

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء اشعاعية

من إعداد: عميار وصال & عقبة فاطمة الزهراء

الموضوع

**تحضير السيليكا النانومترية من رمال منطقة الوادي ودراسة
خصائصها الفيزيوكيميائية**

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

أستاذ محاضر-ب-

علوش امال

مناقشا

أستاذ محاضر-ا-

تيوة بلخير

مؤطرا

أستاذ تعليم عالي

نسيمة مفتاح

الموسم الجامعي: 2025/2026

الاهداء

بسم الذي أحيانا بالإسلام وأنزل هديا رفعنا عن ترهات الزمان وأصلي وأسلم على من حمل رسال

إلى التي تدعوا لي قبل نفسها بين جنبات الغسق ومن كان سندي بعد الليل ، والداي الغاليين.

إلى روح أبي الطاهرة ، ومن ناضلت لأصل إلى هذا المقام أمي الغالية.

إلى الذين رحلوا عن الدنيا ولكن ذكراهم لا تغيب عن قلبي، أهدي هذا العلم تقديرا ووفاء لحبهم الذي لا ينضب

ولدعواتهم التي كانت ولا تزال السند الحقيقي في مسيرتي، رحمكما الله وأسكنكما فسيح جناته جدي وجدتي.

إلى عائلتي الكبيرة التي أفخر بالانتماء إليها، أنتم جذوري وامتدادي وبدعمكم أزهر طموحي.

كما أهدي هذا العلم المتواضع إلى من أسس اللبنة الأولى منه إلى من منحوني وقتهم وجهدهم أساتذتي

الأفاضل على مرّ سنواتي الدراسية.

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين الذي جعل لكل شيء قدرا، وجعل لكل قدر أجلا، وجعل لكل أجل كتابا. اللهم لك الحمد والشكر في الأولى وفي الآخرة ولك الحمد والشكر من قبل ومن بعد. نشكره سبحانه بما منّ علينا من فضله ونعمه لإتمام هذا العمل وعملا بقول رسول الله صلى الله عليه وسلم من لم يشكر الناس لم يشكر الله. أتقدم بالشكر الجزيل إلى من خصتني بقبول إشرافها على هذه المذكرة الأستاذة الدكتورة " مفتاح نسيمة" وصبرها في سبيل إكمال هذا العمل وكذا توجيهاتها الدقيقة ونصائحها الثمينة لإتمامه في أحسن صورة. كما أتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الأستاذة علوش امال والاستاذ تيوه بلخير الذين تشرفت بقراءتهم للبحث وتقييمهم له وأعتز بملاحظاتهم وتصويباتهم. ولا يفوتني أن أشكر مسؤولات مخبر قسم الفيزياء على عملهم الدؤوب معنا وكل أساتذة القسم الذين لم ييخلوا علينا بمعلوماتهم، وكذا الشكر لإدارة القسم على دعمهم وحرصهم على توفير بيئة علمية محفزة وللوالدين الكريمين الذين لم يتوانوا على تشجيعنا ودعمنا للاستمرار في طريق العلم والتحصيل.

الفهرس

الصفحة	العنوان
1	مقدمة عامة
3	مراجع المقدمة
	الفصل الأول: عموميات حول الرمل والسيليكا النانوية
6	مقدمة
6	1-1 الرمل
6	1-1-1 الخصائص الفيزيائية للرمل
7	2-1-1 قياس الحبات
7	3-1-1 تصنيف الرمال
7	4-1-1 المكونات الكيميائية للرمل
8	5-1-1 أهمية الرمل في الصناعة
9	2-1 الجسيمات النانوية
9	1-2-1 تعريفها
9	2-2-1 تصنيف المواد النانوية
11	3-1 السيليكا
11	1-3-1 تعريفها و بنيتها
11	2-3-1 مصادر السيليكا
12	3-3-1 أنواع السيليكا
14	4-3-1 الخصائص الفيزيوكيميائية للسيليكا
16	5-3-1 هلام السيليكا
16	6-3-1 السيليكا النانوية
17	7-3-1 طرق استخلاص السيليكا النانوية
18	8-3-1 تطبيقات السيليكا النانوية
21	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: المواد و الطرق المستعملة
23	مقدمة
23	1-2 المواد والأجهزة المستعملة
23	1-1-2 المواد الكيميائية
23	2-1-2 الأجهزة المستعملة
24	2-2 جمع وتحضير العينات
24	1-2-2 جمع عينة الدراسة

24	معالجة الرمل	2-2-2	
24	تصنيع سيليكات الصوديوم	3-2-2	
25	تشكل هلام السيليكا	4-2-2	
26	طرق التحليل الطيفي		3-2
26	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	1-3-2	
29	تقنية حيود الأشعة السينية	2-3-2	
32	المجهر الالكتروني الماسح	3-3-2	
36	مراجع الفصل الثاني		
الفصل الثالث: النتائج و المناقشة			
39	مقدمة		
39	حساب مردود النانو-سيليكات ومناقشته		1-3
39	دراسة خصائص العينات		2-3
39	توصيف العينات بواسطة أشعة تحت الحمراء	1-2-3	
42	توصيف العينات بواسطة حيود الأشعة السينية	2-2-3	
50	توصيف العينات بواسطة المجهر الالكتروني الماسح	3-3-3	
51	مراجع الفصل الثالث		
55	خاتمة		
56	ملخص		

فهرس الجداول

الرقم	محتوى الجداول	الصفحة
الفصل الأول		
1-1	التحليل الكيمائية لرمال الكثبان لمناطق مختلفة من العالم.	8
2-1	الخصائص الفيزيائية للسيليكا.	15
3-1	الخصائص الكيمائية للسيليكا.	15
الفصل الثاني		
1-2	المواد الكيمائية المستعملة في العمل التجريبي.	22
2-2	الأجهزة المستعملة في العمل التجريبي.	22
الفصل الثالث		
1-3	قمم الامتصاص والروابط الرئيسية للرمل والرمل المعالج والسيليكا.	42
2-3	المؤشرات البلورية لعينة الرمل الطبيعي.	44
3-3	البنية البلورية ل $(\alpha\text{-SiO}_2)$.	45
4-3	المؤشرات البلورية لعينة الرمل الطبيعي.	47
5-3	مقاس بلورات الكوارتز في عينة من الرمل المعالج.	48
6-3	مقاس بلورات الكوارتز في عينة من الرمل المعالج.	47

قائمة الأشكال

الرقم	محتوى الشكل	الصفحة
الفصل الأول		
1-1	الأشكال العينية لحبات الرمال.	6
2-1	أقسام حبيبات الرمل وفقا لأحجامها حسب نظم التقسيم المختلفة.	7
3-1	تصنيف المواد النانوية.	9
4-1	تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد.	10
5-1	بنية جزيء ثاني أكسيد السيليكون.	11
6-1	أهم مصادر السيليكا.	12
7-1	البنية البلورية للسيليكا.	13
8-1	البنية اللابلورية للسيليكا.	14
9-1	هلام السيليكا.	16
10-1	السيليكا النانوية.	17
11-1	تشخيص البكتيريا والفيروسات.	18
الفصل الثاني		
1-2	خطوات توضح مراحل المعالجة الكيميائية للرمل.	23
2-2	تشكل سيليكات الصوديوم بعد عملية الحرق.	24
3-2	إذابة سيليكات الصوديوم في الماء.	24
4-2	تشكل هلام السيليكا.	24
5-2	غسل هلام السيليكا و تشكل السيليكا النانوية.	25
6-2	رسم تخطيطي يوضح أنماط اهتزاز التمدد.	26
7-2	أنماط اهتزاز الانحناء.	26

27	مخطط مطيافية FTIR.	8-2
28	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستعمل في الدراسة.	9-2
28	رسم تخطيطي للشبكة البلورية والخلية الأولية .	10-2
29	انعراج الأشعة السينية حسب نظرية براغ.	11-2
30	مخروط الإنعراج بإستخدام شريط تسجيل حساس.	12-2
31	طيف الإنعراج بإستخدام العداد أو الكاشف.	13-2
31	جهاز حيود الأشعة السينية المستعمل في الدراسة.	14-2
32	تفاعل المادة مع شعاع الالكترونات الساقطة.	15-2
34	عناصر المجهر الإلكتروني الماسح.	16-2
34	جهاز المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل في الدراسة.	17-2
الفصل الثالث		
39	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للرمل والرمل المعالج والسيليكا.	1-3
42	مخطط حيود الأشعة السينية للرمل الطبيعي، الرمل المعالج، السيليكا المستخرجة.	2-3
48	نتائج تحليل المجهر الإلكتروني الماسح لعينة (a) من الرمل وعينة (b) من الرمل المعالج.	3-3
49	نتائج تحليل المجهر الإلكتروني الماسح لعينة السيليكا المستخلصة.	4-3

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تشهد التكنولوجيا المعاصرة قفزة نوعية بفضل تطور علوم المواد، وتحديداً "علم النانو" الذي يركز على دراسة وتعديل خصائص المادة عند مقياس يتراوح بين (1-100 نانومتر). إن صغر المواد النانوية جعلها تتميز بمساحة سطحية فائقة ومسامات دقيقة على سطحها وذلك يكسبها خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة عن نظيرتها ذات الحجم الأكبر. وترجع أهمية المواد النانوية إلى أنها تمثل جسر التواصل بين المواد الضخمة والهياكل الذرية والجزيئية.

تعد السيليكا النانوية من هذه المواد الأكثر تصنيعاً من حيث الكمية نظراً لاستخداماتها الكثيرة والمتنوعة في مختلف المجالات والتي يميزها عن باقي المواد النانوية [1]. فهي تستخدم في مجال النانوتكنولوجيا، في الطب، في مجال نقل الأدوية، تنقية المياه وفي مجال الطاقات المتجددة. لكن يبقى العائق الوحيد هو التكلفة العالية للمواد الأولية لتصنيع هذه المادة وكذلك خطورتها على صحة الإنسان.

من ناحية أخرى تتميز رمال المناطق الصحراوية من الجزائر بتوفر أكسيد السليسيوم أو السيليكا البلورية بنسب عالية جداً، وهذا راجع لعملية الفرز الطبيعية التي تقوم بها الرياح والتي تعمل على فصل حبيبات الكوارتز عن المعادن الأخرى [2].

من الناحية الفيزيائية، تتميز معظم رمال الصحراء الجزائرية بحجم حبيبات متوسط إلى ناعم وشكل دائري إلى شبه دائري مما يجعلها مناسبة جداً للعديد من التطبيقات الصناعية.

على الرغم من هذه الوفرة فإن القيمة الكيميائية والصناعية للرمال الخام تظل محدودة نظراً لخصائصه الخاملة بلورياً وبنوياً. لهذا بدأ التحدي العلمي في كيفية استخلاص مادة السيليكا وتحويلها من حالتها البلورية الخام إلى حالتها غير البلورية النشطة نانويًا لإدماجها في تطبيقات دقيقة. وتحتوي منطقة الوادي على رمل ذات نقاوة عالية وغني بمعدن الكوارتز مما يميزه عن باقي الرمال.

ومن هذا المنطلق يمكن تلخيص إشكالية بحثنا في:

كيف يمكننا استخراج سيليكا نانوية انطلاقاً من رمل منطقة الوادي بطرق كيميائية بسيطة وبأقل تكلفة وصدقة للبيئة أيضاً؟

وماهي الخواص الكيميائية والبنوية للسيليكا المستخرجة؟

للإجابة عن هذا الإشكال قسمنا مذكرتنا إلى مقدمة عامة وثلاثة فصول وفي الأخير خاتمة للدراسة.

الفصل الأول بعنوان عموميات حول الرمل والسيليكا النانوية ويضم الرمل وخصائصه وأهميته بالإضافة إلى الجسيمات النانوية وتصنيفها، والسيليكا من حيث بنيتها ومصادرها وخصائصها وهلام السيليكا وطرق استخلاصه.

الفصل الثاني بعنوان المواد والطرق المستعملة ويضم المواد المستعملة والمراحل التجريبية لتحضير السيليكا النانوية والطرق التجريبية المستعملة والتي تمثلت في تقنية انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه وتقنية المجهر الإلكتروني الماسح.

مركزين على مبدأ عمل هذه الأجهزة وكيفية استخدامها.

الفصل الثالث تناول مناقشة النتائج المتحصل عليها من مطيافية الأشعة تحت الحمراء، انعراج الأشعة السينية والمجهر الماسح الإلكتروني.

مراجع المقدمة

[1]Joseph, T., & Morrison, M, *Nanotechnology in agriculture and food*. Institute of Nanotechnology,(2006).

[2]Hashim, Uda, Abang A. Ehsan, and Ibrahim Ahmad. "High purity polysilicate silicon growth and characterization." *Chiang Mai J Sci* 34.1 47-53,(2007).

الفصل الأول

عموميات حول الرمل والسيليكا
النانوية

مقدمة

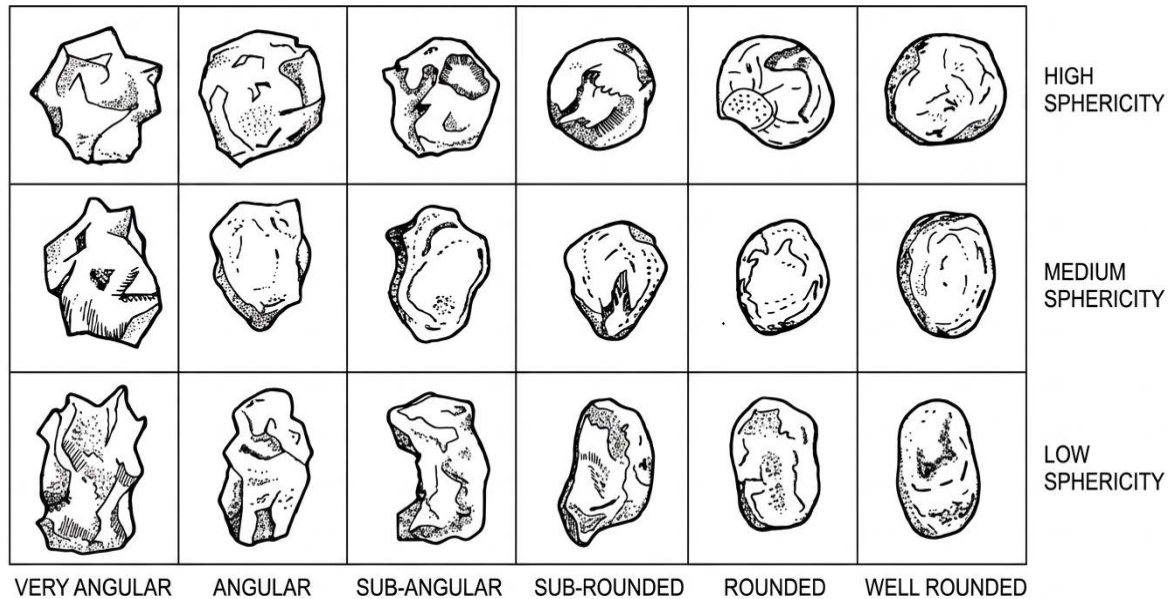
تعتبر مادة ثاني أكسيد السليكون SiO_2 المكون الجوهري للقشرة الأرضية، حيث يمثل الرمل المصدر الطبيعي الأكثر استقراراً ووفرة لها في حالتها البلورية، إلا أن قيمته الكيميائية تظل محدودة نظراً لخصائصه الخاملة. ليصبح التحدي كيفية تحويل هذه المادة الخام إلى المقياس النانوي، فتمتلك بذلك خصائص ثورية، أبرزها اكتساب مساحة سطحية هائلة ونشاط كيميائي سطحي فائق يمكنها من التفاعل والارتباط في تطبيقات تكنولوجية دقيقة ومتقدمة.

1-1- الرمل

هو مادة طبيعية تتكون من خليط من الحبيبات التي يتراوح حجمها بين 0.063 إلى 2 ميليمتر، وتختلف هذه الحبيبات من حيث الحجم ودرجة الاستدارة. يتشكل الرمل نتيجة تفكك وتفتت الصخور بفعل عوامل التعرية الطبيعية مثل الرياح، ويتكون معظمه أساساً من الكوارتز [1].

1-1-1- الخصائص الفيزيائية للرمل

تتميز حبيبات الرمل بأشكال متنوعة تختلف حسب درجة تكورها واستدارتها فقد تكون ناعمة وملساء أو خشنة الملمس، كما تمتلك درجات مختلفة من البريق إذ تبدو معتمة أو شفافة [2].



الشكل (1-1): الأشكال العينية لحبات الرمل [3].

1-1-2- قياس الحبات

تصنف الرمل إلى عدة مجموعات وفقاً لأحجام وأبعادها المختلفة، ويعتمد هذا التصنيف على الهدف من استعمال الرمل، فقد يكون لأغراض هندسية أو جيولوجية أو لأهداف أخرى متنوعة [4].

0.1 μm	1	2 μm	10	20	50	100	200 μm	500	1 mm	2 mm	20 mm	75 mm	250 mm	
		0.002			0.02	0.1	0.2	0.5						
طين ناعم	طين خشن	طين ناعم	طين خشن	طين ناعم	طين خشن	رمل ناعم جداً	رمل متوسط	رمل خشن	رمل خشن جداً	حصى	حجر			CSSC
طين		رمل	رمل ناعم جداً	رمل متوسط	رمل خشن	رمل خشن جداً	حصى ناعم	حصى خشن	حجر					USDA
طين (I)	طين (II)	رمل ناعم (III)	رمل خشن (III)	رمل ناعم (IV)	رمل خشن (IV)	رمل ناعم (IV)	رمل خشن (IV)	رمل ناعم (IV)	رمل خشن (IV)	حصى	حجر			ISSS
طين و طمي		رمل ناعم	رمل متوسط	رمل خشن	رمل خشن جداً	حصى	حصى	حصى	حصى	حصى	حصى	حصى	حصى	ASTM

الشكل (2-1): أقسام حبيبات الرمل وفقاً لأحجامها حسب نظم التقسيم المختلفة [4].

3-1-1- تصنيف الرمال

تصنف الرمال بناءً على تركيبها المعدني إلى:

- **رمال الكوارتز:** وهي الرمال الأكثر شيوعاً، تتكون من ثاني أكسيد السليسيوم SiO_2 بنسبة 95%. وتصنف علمياً كرمال نقية وتتواجد بكثرة في رمال صحراء الجزائر.
- **الرمال الجيرية:** تتكون من كربونات الكالسيوم الناتجة عن تآكل الأصداف والمرجان والصخور الجيرية تتواجد في الشواطئ والمناطق البحرية.
- **الرمال البركانية السوداء:** رمال غنية بمعادن ثقيلة وقائمة مثل البازلت والمنغنيز والحديد تتواجد قرب المناطق البركانية وتتميز بوزن نوعي مرتفع وقدرة على تحمل درجات حرارة عالية [5].

4-1-1- المكونات الكيميائية للرمل

يتكون الرمل من تراكبات غير منتظمة لقطع صغيرة من الصخور، والتي تتشكل غالباً من معدن واحد أو خليط من المعادن المكونة للقشرة الأرضية، كما تحتوي حبيبات الرمل على كمية قليلة من المواد العضوية. وتنقسم المعادن الموجودة في الرمال إلى نوعين رئيسيين:

(أ) المعادن الأولية

وهي معادن تنتج عن التفتت الفيزيائي للصخور الأصلية، ومن أكثرها انتشاراً معدن الكوارتز (SiO_2) ومعدن الفلدسبار ($KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$, $CaAlSi_3O_8$).

ب) المعادن الثانوية

وهي معادن تتكون نتيجة التجوية الكيميائية للمعادن الأولية، وتؤدي دوراً مهماً في التفاعلات الكيميائية داخل الرمال ومن أبرز هذه المعادن:

الكالسيت ($CaCO_3$) - الدولوميت ($CaMg(CO_3)_2$) - الجبس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)، إضافة إلى أكاسيد الحديد (Fe_2O_3, FeO) وأكاسيد الألمنيوم (Al_2O_3) [6].
الجدول التالي يلخص التحليل الكيميائي أو نسبة الأكاسيد التي تحتويها رمال الكتبان عبر مختلف مناطق في العالم.

الجدول (1-1): التحاليل الكيميائية لرمال الكتبان لمناطق مختلفة من العالم [7].

الأكاسيد	النسبة الوزنية (%)				
المنطقة	الصحراء الكبرى الإفريقية (بكرة الجزائر)	رمال صحراء تار (الهند)	شبه الجزيرة العربية	أستراليا	صحراء (Vizcaino) شبه جزيرة كاليفورنيا المكسيك
SiO ₂	74.61	80.37	83.42	88.37	71.38
Al ₂ O ₃	1.35	5.53	5.12	6.46	14.24
Fe ₂ O ₃	0.86	2.10	0.64	3.09	1.92
CaO	17.3	4.60	4.06	0.15	4.74
Na ₂ O	/	1.20	/	0.11	3.52
MgO	0.29	0.97	2.4	0.22	0.94

1-1-5- أهمية الرمل في الصناعة

يُعد الرمل، وخاصة الرمل السيليسي الذي يحتوي على نسبة عالية من الكوارتز، مكوناً أساسياً في العديد من الصناعات الحديثة. حيث يلعب دوراً حيوياً في عديد من المجالات منها:

- ✓ **صناعة الزجاج:** يتم استخدام السيليكا المستخرجة من رمل الكوارتز كمكون رئيسي في إنتاج أنواع مختلفة من الزجاج، بما في ذلك الزجاج المسطح، والقوارير، والزجاج عالي النقاء. هذه السيليكا تعزز من شفافية الزجاج وصلابته، وتمنحه مقاومة للعوامل الكيميائية.
- ✓ **صناعة الخرسانة والبناء:** يُستخدم الرمل كعنصر أساسي في خلطات الخرسانة والملاط، حيث يعمل على توفير الدعم الهيكلي والمقاومة الميكانيكية اللازمة للأبنية والمنشآت.
- ✓ **صناعة السيراميك والخزف:** حيث يتميز بخصائصه الحرارية العالية وقدرته على تحمل درجات الحرارة المرتفعة أثناء عمليات الحرق.
- ✓ **تنقية ومعالجة المياه:** يُستخدم كوسط ترشيح طبيعي في محطات معالجة مياه الشرب، حيث يساعد في فصل الشوائب والعوالق والمواد الملوثة.

- ✓ صناعة رقائق السيليكون والألياف الضوئية: يُعد رمل الكوارتز عالي النقاء مصدرًا رئيسيًا لاستخلاص عنصر السيليكون، الذي يُشكل عصب صناعة أشباه الموصلات والرقائق الإلكترونية والخلايا الشمسية والألياف الزجاجية المستخدمة في الاتصالات والتقنيات الرقمية.
- ✓ الصناعات الكيميائية والمنظفات: حيث يدخل في تصنيع بعض المركبات الكيميائية مثل سيليكات الصوديوم وتصنيع المواد الكاشطة والمنظفات الصناعية.
- حيث تعتمد القيمة الصناعية للرمل بشكل أساسي على نسبة السيليكا ونقاؤها ومصدرها الطبيعي حيث تتطلب الصناعات الدقيقة، مثل الإلكترونيات والنانو تكنولوجيا، عمليات معالجة متقدمة تشمل الغسيل والفصل المغناطيسي والغربلة والترشيح الحمضي، وذلك لرفع درجة نقاوة الكوارتز وتوافقه مع المعايير القياسية العالية للتطبيقات الدقيقة [8].

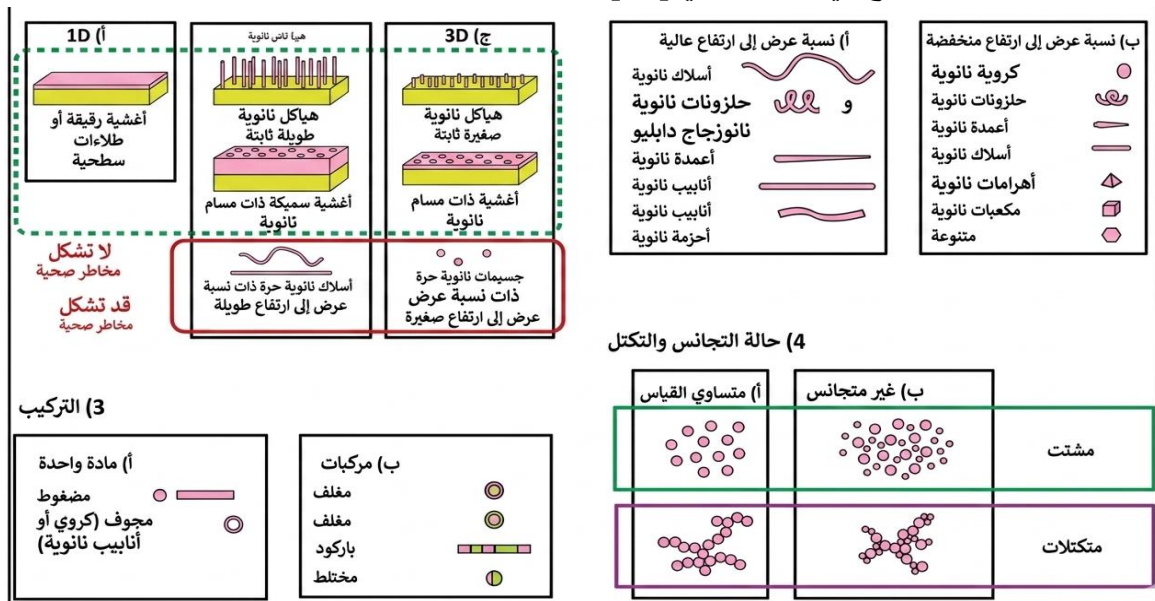
2-1- الجسيمات النانوية

1-2-1- تعريفها

هي جسيمات صغيرة يتراوح حجمها بين 1 إلى 100 نانومتر. فعند تقليل حجم الجسيمات النانوية يزداد معدل المساحة السطحية إلى الحجم، مما يسمح بزيادة عدد الذرات أو الجزيئات لكل وحدة الحجم، الأمر الذي يعني الحاجة إلى كمية أقل من المادة لتحقيق نفس النشاط إلى جانب اكتساب خصائص جديدة [9]. لهذا اكتسبت هذه المواد اهتماما متزايدا في السنوات الأخيرة نظرا لتعدد تطبيقاتها، حيث أن المادة عند هذا المقياس تتميز بترتيب أكثر احكاما للذرات والجزيئات، مما يؤدي إلى ظهور ظواهر جديدة واكتساب أو تعزيز خواص ميكانيكية وكهربائية، مغناطيسية، وبصرية تختلف تماما عن نظيراتها ذات الأحجام الكبيرة.

2-2-1- تصنيف المواد النانوية

يمكن تصنيف المواد النانوية بناءً على أبعادها، شكلها، تركيبها، تجانسها، وحالة تكتلها وغيرها من العوامل كما هو موضح في الشكل التالي [10].



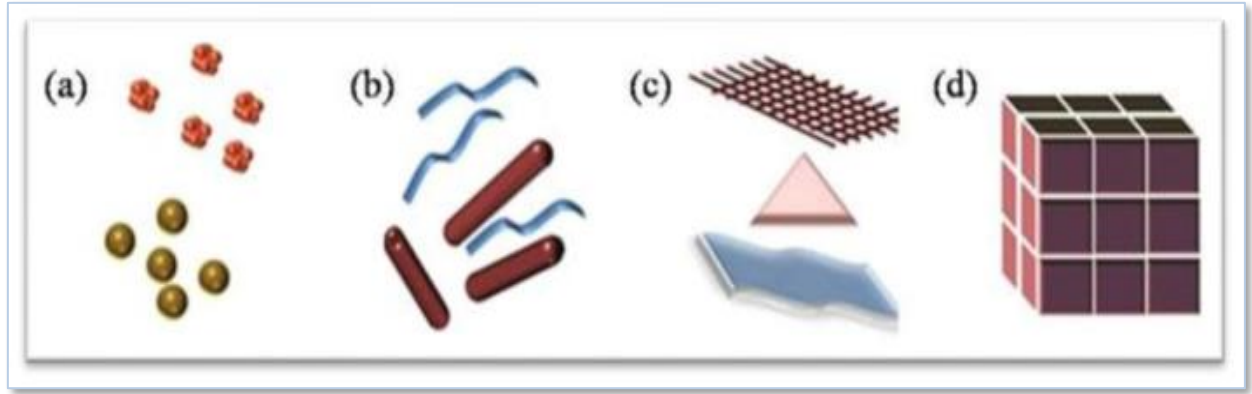
الشكل (3-1): تصنيف المواد النانوية [10].

(أ) تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد

من بين الطرق الأكثر شيوعاً لتصنيف المواد النانوية هي تصنيفها وفقاً لأبعادها حيث تصنف:

- مواد نانوية صفيرية الأبعاد (0D)
- مواد نانوية أحادية الأبعاد (1D)
- مواد نانوية ثنائية الأبعاد (2D)
- مواد نانوية ثلاثية الأبعاد (3D)

حيث يعتمد هذا التصنيف على عدد الأبعاد غير المحصورة بالضرورة ضمن النطاق النانوي 100nm < وتمتد هذه الفئات من المواد النانوية عبر الطيف البعدي من (0D) إلى (3D) كما يوضحه الشكل (4-1) [11].



الشكل (4-1): تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد [11].

(ب) تصنيف المواد النانوية حسب الشكل

من منظور البنية المورفولوجية، تُصنّف المواد النانوية بناءً على نسبة البُعد الجانبي — وهي نسبة الطول إلى العرض — إلى فئتين رئيسيتين: مواد ذات نسبة بُعد عالية، وأخرى ذات نسبة بُعد منخفضة. ويعتمد هذا التمييز الأساسي على النسبة بين أطول أبعاد الجسم النانوي وأقصرها، وهو ما يحدد سلوكها الفيزيائي وتصنيفها الهيكلي.

وتتميز المواد النانوية ذات نسبة البُعد المنخفضة بأن النسبة بين أطول أبعادها وأقصرها تتراوح في الحدود الدنيا في حدود (1:1) إلى (1:2). ويمكن أن تتواجد هذه المواد في طبيعة متعددة البلورات أو على هيئة بلورة أحادية. ويشتمل هذا التصنيف المورفولوجي على تشكيلة واسعة من الهندسيات الفراغية كما يوضحه الشكل (3-1). ومن أبرزها نذكر:

- ✓ الأشكال الدورانية والمنتظمة: تشمل الجسيمات الكروية، والبيضاوية، والمكعبات النانوية.
- ✓ الأشكال الهرمية والعمودية: تشمل الأهرامات النانوية، والأعمدة والحلزونات النانوية القصيرة.
- ✓ الأشكال الصفائحية والأقراص: تشمل الصفائح السداسية، والصفائح ثمانية الأوجه، بالإضافة إلى الأقراص النانوية [12].

ج) تصنيف المواد النانوية حسب التجانس

يمكن أن تتكون المواد النانوية من مادة واحدة أو من عدة مواد، حيث يطلق على هذه الأخيرة اسم المواد المركبة. تشمل هذه المواد مجموعة من المواد العضوية وغير العضوية، بالإضافة إلى المواد الهجينة. يمكن أن تمتد من المعادن وأكاسيدها، والمركبات المعدنية والمواد الكربونية مثل الأنابيب النانوية الكربونية والمواد الخزفية إلى البوليميرات.

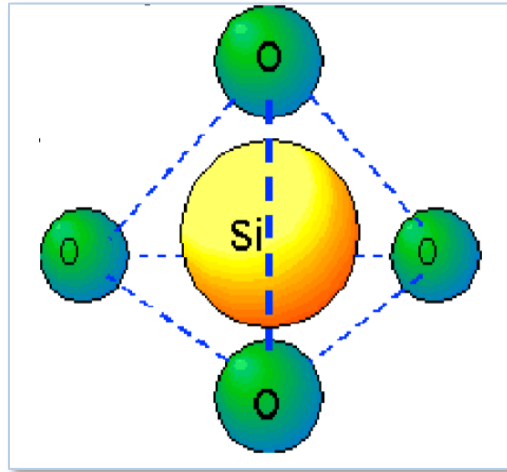
من حيث التجانس، قد تكون الجسيمات النانوية ذات أحجام متطابقة، وفي هذه الحالة تسمى متساوية القياس، أما إذا كانت ذات أحجام مختلفة، فتعرف باسم غير متجانسة وعندما تتجمع هذه الجسيمات معاً، فإنها تصنف على أنها متكتلة، بينما إذا كانت منتشرة ولم تتجمع مع بعضها البعض فإنها توصف بأنها مبعثرة [13].

1-3-1 مادة السيليكا

1-3-1-1 تعريفها وبنيتها

تُعد السيليكا، أو ثاني أكسيد السليسيوم SiO_2 مركباً كيميائياً غير عضوي يتكون من العنصرين الأكثر وفرة في القشرة الأرضية: السيليكون بنسبة 46.75% والأكسجين بنسبة 53.26% [14]. بوزن جزيئي قدره 60.1 غ/مول، وتتميز باستقرار كيميائي وحراري عالٍ نتيجة لروابطها التساهمية القوية [15].

أما من الناحية البنوية، فتعتبر وحدة رباعي الأوجه هي اللبنة الهيكلية الأساسية للمادة؛ حيث ترتبط ذرة سيليكون مركزية بأربع ذرات أكسجين تحيط بها في شكل هندسي منتظم، لتشكل شبكة فراغية ممتدة متعددة الأوجه [16]، كما يوضحه الشكل (1-7) وتتخذ السيليكا في الطبيعة عدة أشكال فيزيائية تتطابق في تركيبها الكيميائي وتختلف في ترتيبها الذري، حيث تُصنف أساساً إلى: سيليكا بلورية (بيضاء أو عديمة اللون) وسيليكا لا بلورية أو هلامية، وهي الشكل الشائع في السيليكا النانومترية المحضرة مخبرياً.



الشكل (1-5): بنية جزيئ ثاني أكسيد السليسيوم [16].

1-3-2 مصادر السيليكا

السيليكا موجودة في كل مكان في الطبيعة، حيث تشكل 26% من قشرة الأرض بالوزن. كما هو موضح في الشكل (1-8) توجد السيليكا في جميع المعادن والصخور والطين والرمل بنسبة تصل إلى 99% في بعض المناطق [17]. كذلك تتواجد في المخلفات الزراعية مثل: قش الأرز ورماد النخيل التي تحتوي على

90-98% و 45-50% على التوالي. بالإضافة إلى قصب السكر ولب جوز الهند وساق الخيزران وأوراقه وقشور الفواكه (التفاح، الموز، البرتقال) والبن والقمح، كذلك الطحالب ونواة الزيتون والجوز والفول السوداني [18].



الشكل (1-6): أهم مصادر السيليكا.

1-3-3-أنواع السيليكا

إن تصنيف السيليكا إلى بنيتين؛ بلورية و لا بلورية، لا يقتصر على الاختلاف الشكلي فحسب، بل هو عامل حاسم في تحديد خصائصها الفيزيائية وسلوكها الكيميائي. وبناءً على هذا التباين البنيوي، يتفرد كل نوع بتطبيقات نوعية محددة، ومن أبرز هذه التطبيقات:

1-3-3-1-السيليكا البلورية

تتميز بترتيب ذري طويل المدى ومنتظم، وعلى الرغم من امتلاكها جميعاً لنفس الصيغة الكيميائية، إلا أنها تختلف في ترتيبها البلوري. وهي الأشكال الأكثر شيوعاً في المواد الخام مثل الرمل. وتشمل:

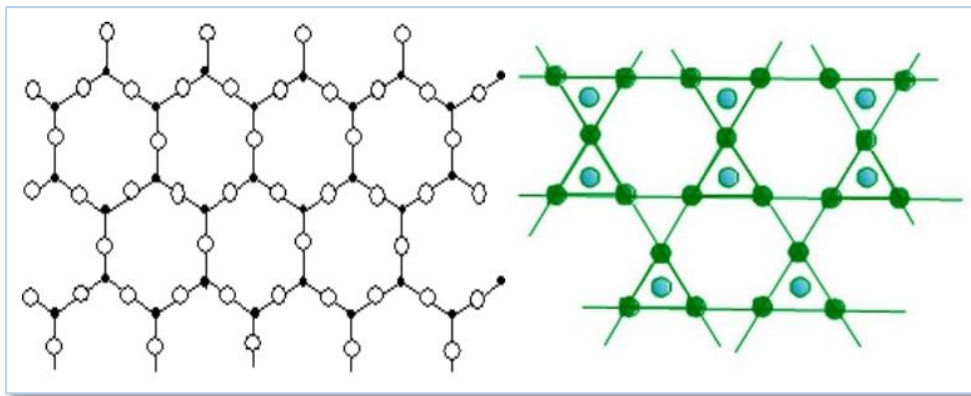
أ- الكوارتز: وهو الشكل الأكثر استقراراً وتواجداً في الطبيعة في درجات الحرارة العادية وينقسم إلى نوعين:

- كوارتز-ألفا (α -Quartz): يُعرف بالكوارتز المنخفض، وهو مستقر في درجات الحرارة العادية وبلوراته تتبع النظام البلوري الثلاثي.

● **كوارتز-بيتا (β -Quartz):** يُعرف بالكوارتز المرتفع، ويتشكل عند تسخين الكوارتز فوق 573 درجة مئوية، حيث تتحول البنية إلى النظام السداسي [19].

ب- **التريديميت:** شكل بلوري يتكون عند درجات حرارة مرتفعة تتراوح بين 867 و1470 درجة مئوية. يتبلور عادة في النظام السداسي عند درجات الحرارة المرتفعة، لكنه عند التبريد السريع قد يتحول إلى بنية ذات نظام معيني قائم أو أحادي الميل مع الحفاظ على ترتيبه العام كـ "شبه مستقر" [20].

ج- **الكريستوباليت:** يتشكل في درجات حرارة عالية جداً تتجاوز 1470 درجة مئوية ويمتاز ببنية بلورية مكعبة (Cubic) عند درجات الحرارة المرتفعة (β -Cristobalite). وتتميز هذه البنية بأنها أكثر انفتاحاً وأقل كثافة مقارنة بالكوارتز. عند تبريده تحت 250 درجة مئوية، يتحول إلى النظام الرباعي (α -Cristobalite) [21].



الشكل (7-1): البنية البلورية للسيليكا [16].

1-3-3-2-السيليكا اللابلورية

مع غياب الترتيب البلوري المنتظم فهي تنقسم إلى عدة تصنيفات بناء على مصدرها وطريقة تشكيلها:

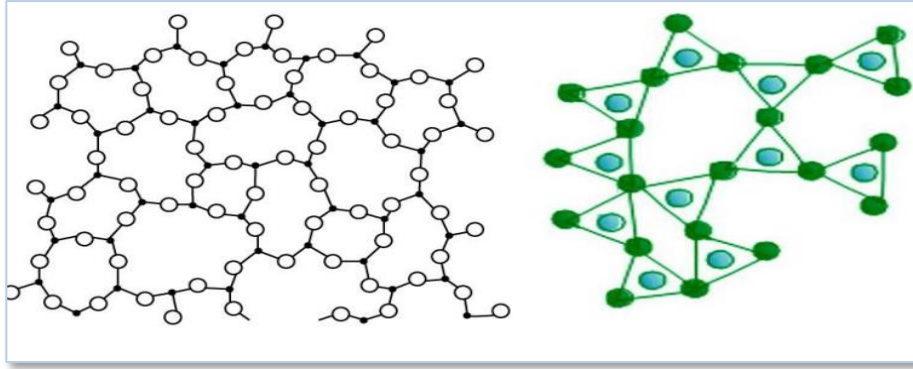
أ- السيليكا اللابلورية الاصطناعية

وهي الأنواع التي يتم تحضيرها مخبرياً أو صناعياً، وتعتبر الأكثر أهمية في البحوث العلمية:

- **السيليكا المترسبة:** تنتج عن تفاعل محلول سيليكات الصوديوم مع حمض الكبريتيك في ظروف تسمح بتكون جزيئات منفصلة تترسب في القاع [22].
- **هلام السيليكا:** يتكون من شبكة ثلاثية الأبعاد مترابطة من جزيئات السيليكا، ويُعرف بقدرته العالية على الامتصاص [22].
- **السيليكا المدخنة:** تُحضر بواسطة التحلل الحراري لمركبات السيليكون (مثل SiCl_4) في لهب من الأكسجين والهيدروجين، وتكون على شكل مسحوق خفيف جداً [22].
- **السيليكا الغروية:** عبارة عن جزيئات نانوية من السيليكا مستقرة ومعلقة في وسط سائل (غالباً الماء) [22].
- **الأيروجيل (الهلام الهوائي):** مادة صلبة فائقة الخفة يتم إنتاجها عن طريق استبدال السائل الموجود في الهلام بغاز، مما يحافظ على هيكل المسام النانوية [22].

ب- السيليكا اللابلورية الطبيعية

- الأوبال: حجر كريم يتكون من كرات صغيرة جداً من السيليكا اللابلورية المرتبة بشكل يسمح بنشيت الضوء، ويحتوي على نسبة من الماء [22].
- الزجاج البركاني: زجاج طبيعي يتكون عندما تبرد الحمم البركانية الغنية بالسيليكا بسرعة كبيرة تمنع تشكل البلورات.
- السيليكا المصهورة: زجاج ينتج عن صهر الكوارتز النقي وتبريده، ويمتاز بمقاومة حرارية عالية جداً [22].
- الدياتومات: طحالب مجهرية تبني هياكلها الخارجية من السيليكا اللابلورية، وعندما تموت تشكل ما يعرف بـ "التراب الدياتومي" [22].
- الفيتوليت: جزيئات سيليكا مجهرية تتشكل داخل أنسجة العديد من النباتات (مثل القمح والأعشاب) لتوفر لها الدعم والحماية [22].



الشكل (8-1): البنية اللابلورية للسيليكا [16].

1-3-4- الخصائص الفيزيوكيميائية للسيليكا

1-4-3-1- الخصائص الفيزيائية

يتطلب انصهار السيليكا درجة حرارة عالية جداً، حيث تصل إلى حوالي 1700 درجة مئوية. يعود هذا إلى هيكليها الرباعي، الذي يتميز برابطة قوية تساهمية بين ذرات السيليكون والأكسجين (Si-O) مما يجعلها صعبة الكسر. بالإضافة إلى ذلك، فإن غياب الإلكترونات الحرة في التركيبة الجزيئية للسيليكا يجعل منها مادة رديئة في التوصيل الكهربائي، مما يؤدي إلى سلوكها كمادة عازلة. كما أن السيليكا لا تنحل في الماء أو في المذيبات العضوية، ولكنها تنحل في القواعد وحمض الهيدروكلوريك HF [23]. الجدول التالي يلخص أهم الخصائص الفيزيائية للسيليكا البلورية والغير بلورية.

الجدول (2-1): الخصائص الفيزيائية للسيليكا [23].

الخاصية	الوحدة	السيليكا البلورية	السيليكا اللابلورية
درجة الانصهار	°C	حوالي 1700	حوالي 1700
الكثافة	g/cm ³	2.6	2.2
معامل الانكسار	----	1.46	1.46
المقاومة النوعية	cm.Ω	10 ¹² -10 ¹⁶	< 10 ¹⁸
التوصيلية الحرارية	W.m/k°	1.3	1.4
نسبة بواسون	----	0.17	0.165
معامل التمدد الحراري	K ⁻¹	7.64×10 ⁻⁷	5.4×10 ⁻⁷

1-3-4-2- الخصائص الكيميائية

تتميز السيليكا البلورية بنشاط كيميائي سطحي أقل من السيليكا اللابلورية إذ تعتبر مستقرة كيميائياً في الظروف العادية و لا تتفاعل مع معظم المواد، ويبين الجدول أدناه بعض التفاعلات للسيليكا و الظروف اللازمة لها.

الجدول (3-1): الخصائص الكيميائية للسيليكا [23].

مادة التفاعل	ظروف التفاعل	الناتج من التفاعل	المعادلة الكيميائية
قاعدة قوية (KOH,NaOH)	SiO ₂ البلورية: تذوب ببطء في محلول قاعدي ساخن.	سيليكاات الصوديوم	SiO ₂ + NaOH → Na ₂ SiO ₃ + H ₂ O
	SiO ₂ اللابلورية: تذوب فيه عند درجة حرارة الغرفة.	سيليكاات البوتاسيوم	SiO ₂ + KOH → K ₂ SiO ₃ + H ₂ O
كربونات الصوديوم والبوتاسيوم (K ₂ CO ₃ ,Na ₂ CO ₃)	يتفاعل مع مصهور كربونات الصوديوم والبوتاسيوم	سيليكاات الصوديوم	SiO ₂ +Na ₂ CO ₃ →Na ₂ SiO ₃ +CO ₂
			SiO ₂ +K ₂ CO ₃ →K ₂ SiO ₃ +CO ₂

سيليكاات البوتاسيوم			
SiO ₂ +H ₂ O→Si(OH) ₄	هيدروكسيد السيليكون	في درجات الحرارة العالية والضغط، السيليكاات تهدرج لتكوين هيدروكسيد السيليكون وهو غير ثابت.	مع الماء H ₂ O

1-3-5- هلام السيليكا

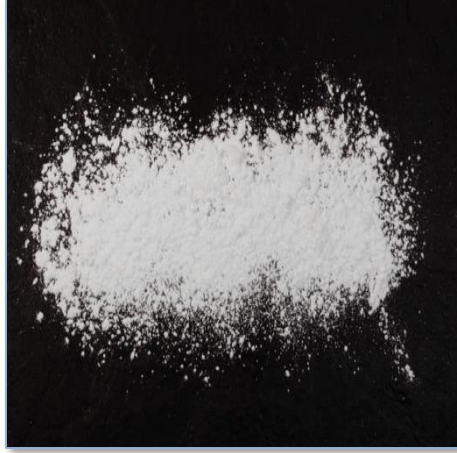
هلام السيليكا هو مادة مسامية صلبة على شكل حبيبات ذات بريق زجاجي، تتكون من ثاني أكسيد السيليكون غير المتبلور. تتميز ببنية مجهرية من المسام المتصلة التي تمنحها مساحة سطحية هائلة (تصل إلى 800 م²/غ)، مما يجعلها مادة ذات كفاءة عالية في الامتزاز الفيزيائي للرطوبة والغازات. وبسبب خمولها الكيميائي تُصنف كأحد أفضل المواد المجففة صناعياً [24].



الشكل (1-9): هلام السيليكا [25].

1-3-6- السيليكا النانوية

تُعرف السيليكا النانوية بأنها جزيئات من ثاني أكسيد السيليكون تقع أقطارها ضمن مقياس النانو (غالباً بين 10 إلى 500 نانومتر)، وتتميز ببنية غير متبلورة ومساحة سطحية نوعية هائلة تمنحها قدرة امتزاز فائقة. وتكمن أهميتها العلمية في غنى سطحها بمجموعات السيلانول النشطة كيميائياً، مما يسمح بتعديل خصائصها السطحية لتطبيقات متنوعة [26].



الشكل (10-1): السيليكا النانوية [27].

1-3-7- طرق استخلاص السيليكا النانوية

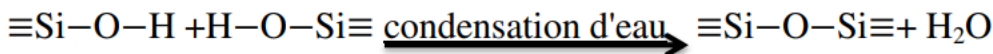
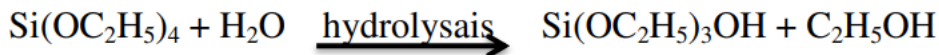
لتحضير جزيئات السيليكا النانوية من الرمل يتم اتباع عدة طرق نذكر أشهرها والمتبعة في هذه الدراسة:

1-7-3-1- طريقة السول-جل

تُعد طريقة السول-جل (هلام-سائل) من أبرز التقنيات وأكثرها شيوعاً لإنتاج السيليكا النانوية، نظراً لقدرتها على توليد منتجات نقية ومتجانسة كيميائياً في ظروف تفاعل معتدلة. وتعتمد هذه العملية أساساً على تفاعلين كيميائيين متتاليين للمادة الأولية (مثل ألكوكسيدات السيليكون كمركب رباعي إيثيل أورثو سيليكات TEOS، أو سيليكات الصوديوم Na_2CO_3 ، وذلك في وجود محفز حمضي مثل حمض الهيدروكلوريك HCl أو قاعدي مثل الأمونيا NH_3) على النحو التالي:

✓ أولاً: التحلل المائي: حيث تتفاعل المادة الأولية مع الماء لتتشكل مجموعات السيلانول (Si-OH).

✓ ثانياً: التكاثف والبلمرة: في هذه المرحلة، تتفاعل مجموعات السيلانول فيما بينها، أو مع المجموعات الوظيفية المتبقية، مما يؤدي إلى نشوء روابط السيلوكسان الجسرية (Si-O-Si) التي تشكل الهيكل ثلاثي الأبعاد لبنية السيليكا، مع خروج جزيئات الماء أو الكحول كفواضل من التفاعل [28].



1-3-8- تطبيقات السيليكا النانوية

تُحدث تقنية النانو ثورة حقيقية في مختلف المجالات العلمية والصناعية، وتأتي السيليكا النانوية كأحد أبرز المواد النانوية كفاءةً نظراً لخصائصها البنيوية الفريدة. ومن بين هذه التطبيقات:

أ- الطب والمجالات الحيوية

شهد المجال الطبي تطوراً هائلاً بفضل تقنية النانو التي أتاحت تصميم آلات دقيقة وروبوتات مجهرية بحجم كريات الدم، قادرة على التنقل داخل الأوعية الدموية لعلاج الأورام والجلطات وانسداد الشرايين بدقة فائقة. وفي هذا السياق، تؤدي السيليكا النانوية دوراً محورياً بفضل توافقها الحيوي العالي:

✓ **أنظمة توصيل الأدوية الذكية:** تُستخدم الأنابيب والمواد النانوية القائمة على السيليكا لحمل العقاقير والأدوية (التي لا يتجاوز قطرها 100nm) وإيصالها مباشرة إلى الخلايا المصابة، مما يرفع من فعالية العلاج ويقلل الأعراض الجانبية [29].

✓ **التشخيص والتصوير الطبي:** تُستعمل السيليكا النانوية في التصوير الطبي متعدد الوسائط، وتصنيع المستشعرات الحيوية الدقيقة، بالإضافة إلى تطوير تطبيقات الطب النانوي لتشخيص البكتيريا والفيروسات كما يوضحه الشكل (13-1) [29].



الشكل (11-1): تشخيص البكتيريا والفيروسات [29].

✓ **منتجات العناية والاستهلاك:** تدخل في صناعة مستحضرات العناية الشخصية، الأغذية المتقدمة، والمبيدات الحشرية الصديقة للبيئة [30].

ب- البيئة ومعالجة المياه

توظف تقنية النانو لإنتاج مواد متطورة قادرة على تنقية ومعالجة مختلف مصادر المياه (السطحية، الجوفية، ومياه الصرف الصحي). وتبرز السيليكا النانوية كحجر زاوية في عمليات الحفز الكيميائي بفضل قدرتها العالية على:

✓ **إزالة الملوثات بدقة متناهية:** رصد وإزالة كافة أنواع السموم، والمواد العضوية، والمعادن الثقيلة السامة من المياه الملوثة [29].

✓ **دعم المحفزات:** توفير مساحة سطحية هائلة تزيد من كفاءة التفاعلات الكيميائية البيئية.

ج- الأجهزة الإلكترونية والتطبيقات الطاقوية

أحدثت تكنولوجيا النانو ثورة في صناعة الإلكترونيات خلال القرن العشرين عبر تطوير الترانزستورات والمعالجات والشرائح الصغيرة، مما أدى إلى ابتكار الشاشات الملونة، والشاشات ثلاثية الأبعاد التي تتميز بالشفافية والمرونة والقابلية للانتشاء.

✓ **أشباه الموصلات والخلايا الشمسية:** يُعد عنصر السليسيوم (Silicon) المادة الأساسية النصف ناقلة التي تقوم بالعملية الإلكترونية وتُبنى منها الترانزستورات والرقائق بفضل قدرته العالية على التحكم في التيار الكهربائي عند أبعاد نانوية. بالمقابل، تُستخدم السيليكا النانوية كطبقة عازلة وحماية فائقة الدقة داخل هذه الدوائر المتكاملة وفوق ركائز السليسيوم، بالإضافة إلى دورها في تطوير خلايا شمسية عالية الكفاءة [31].

✓ **ترشيد وتخزين الطاقة:** تساهم المواد النانوية في إنتاج بطاريات تخزين ذات سعة طاقة عالية وفترات احتفاظ طويلة جداً مما يدعم صناعة السيارات النظيفة بأقل تكلفة بدلاً من النفط، بالإضافة إلى تطوير مصابيح الثنائي الباعث للضوء (LED) التي تساهم بشكل كبير في ترشيد استهلاك الكهرباء مقارنة بالمصابيح التقليدية [31].

د- البناء وتكنولوجيا الأسطح والطلاءات

تتفرد السيليكا النانوية بتطبيقات هندسية متميزة تحسن من خواص المواد التقليدية:

✓ **الهندسة المدنية والبناء:** تُستخدم كمادة مضافة عالية الكفاءة في الخرسانة لملء الفراغات المجهرية وتحسين التراص الحبيبي، مما يرفع المقاومة الميكانيكية للملاط ويزيد من متانة المنشآت ومقاومتها للعوامل البيئية القاسية [30].

✓ **الطلاءات الذكية:** تدخل في صناعة طلاءات متطورة مضادة للانعكاس، وأسطح ذاتية التنظيف، بالإضافة إلى الطلاءات الطاردة للمياه والمضادة لتشكل الجليد، والطبقات العازلة للحرارة [30].

مراجع الفصل الأول

- [1] Pye.K , "Aeolian Sand and Sand Dunes", Springer, p.397, (2009).
- [2] Lorenz RD, Zimbelman JR, "*Dune Worlds: How Windblown Sand Shapes Planetary Land Scapes*", Springer-Verlag, (2014).
- [3] Marc, P., and Jacques, G. "*Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*". Springer-Verlag, (2006).
- [4] الصحالوي، رجائي محمود. "المعادن والصخور الضارة بالبيئة". مجلة أسيوط للدراسات البيئية، مج. 1، 2، ص. 202-222، (2001).
- [5] F.J.Pettijohn and all, Sand and Sandstone, Spring-Verlag, (1987).
- [6] دايع بن عبد الله، سالي نعمة مسلم. "تنقية رمال السيليكا لصناعة الزجاج العلمي". المجلة الجيولوجية والتعدينية العراقية، مج. 3، ع. 1، ص 47-60، (2007).
- [7] محمادي نجم الدين، أطروحة دكتوراه، "تحديد تركيب الأصناف اللونية الرئيسية لرمل كثنان منطقة ورقلة وتحديد سبب تلونها باستخدام الطرق الطيفية"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2022).
- [8] M.Cerda Ramon, " *Understanding quartz crystals and oscillators* " , Artech House, Boston,(2014).
- [9] P.Christian, F. Vonder Kammer, M. Baalousha, Th. Hofmanm, "*Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media, Ecotoxicology*", vol.17, p.324-343, (2008).
- [10] Ashby, Michael F., Paulo J. Ferreira, and Daniel L. Schodek. "*Material classes, structure, and properties*" Nanomaterials, Nanotechnologies and Design, Elsevier, p.113-116, (2007).
- [11] Buzea, Cristina, Ivan I. Pacheco, and Kevin Robbie. "*Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity*" Biointerphases, vol. 2, no. 4, (2007).
- [12] Ashby, Michael F., Paulo J. Ferreira, and Daniel L. Schodek. "*Nanomaterials: Classes and Fundamentals*" Nanomaterials, Nanotechnologies and Design, Elsevier, p.177-197, (2009).
- [13] Xia, Younan, et al. "*Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics*" Angewandte Chemie International Edition, vol. 48, no. 1, p. 60-103, (2009).
- [14] M. J. O'Neil, A. Smith, and P. E. Heckelman, "*The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*", Merck & Co., Whitehouse Station (NJ), p. 1458 , (2006).

- [15] B. S. Todkar, O. A. Deorukhkar, and S. M. Deshmukh, "Extraction of silica from rice husk", Int. J. Eng. Res. Dev., 12, N° 3, 69-74 (2016).
- [16] R. Abdelfettah, et A. Aksas, "Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel", Mémoire de fin d'études, Univ. Béjaïa, Algérie, p.5-6 , (2016).
- [17] K. R. Martin, "THE CHEMISTRY OF SILICA AND ITS POTENTIAL HEALTH BENEFITS", J. Nutr. Health Aging, 11, N° 2, 94-97 (2007).
- [18] ع. أحمد، ع. صبح، و ر. بلقيس ، استخلاص جسيمات السيليكا النانوية من المخلفات الزراعية لقوالب الذرة الصفراء"، مجلة جامعة طرطوس للبحوث و الدراسات العلمية - سلسلة العلوم الهندسية، مج.9، ع13، ص 69،(2025).
- [19] J. Götze, and R. Möckel, "Quartz: Deposits, mineralogy and analytics", Springer, Berlin, p. 15-23, (2012).
- [20] C-S. Shi, "Electrical conductivity of silica in the presence of water and methanol vapor", Thèse doctorat, Stanford University, USA, p. 12-13, (1972).
- [21] R. B. Sosman, "The properties of silica: An introduction to the properties of substances in the solid non-conducting state", The Chemical Catalog Company, New York, p. 54-61, (1927).
- [22] H. E. Bergna, "Colloid chemistry of silica: an overview", American Chemical Society, Washington, DC, p. 1-47, (1984).
- [23] N. S. Bsheena, "Physical Properties of Silicon Dioxide", Journal of Faculty of Science, University of Zawia, Libya, p.197-198, (2014).
- [24] S. Weintraub, "Demystifying silica gel", in Objects Specialty Group Postprints, American Institute for Conservation, Washington, DC, vol. 9, p. 172, (2002).
- [25] <https://gel-de-silice.com/>
- [26] V. Selvarajan, S. Obuobi and P. L. R. Ee, "Silica nanoparticles—A versatile tool for the treatment of bacterial infections", Frontiers in Chemistry, vol. 8, p. 2, (2020).
- [27] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3398>
- [28] I. A. Rahman and V. Padavettan, "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review", Journal of Nanomaterials, vol. 2012, p. 2, (2012).

[29] الشحنة محمد أحمد. "تكنولوجيا النانو، اكتشافها، فوائدها، تطبيقاتها" مجلة جامعة المنارة، مج. 3، ع. 2، 2023.

[30] Y. A. Hasanien, M. A. Mosleh, A. S. Abdel-Razek, G. S. El-Sayyad, E. H. El-Hakim and E. H. Borai, "*Green synthesis of SiO₂ nanoparticles from Egyptian white sand using submerged and solid-state culture of fungi*", Biomass Conversion and Biorefinery, p.1, (2023).

[31] A. A. Mirghni, S. U. Almulla, Y. P. Hardianto, A. Hussain, N. Islam, B. A. Johan and M. A. Aziz, "*Eco-friendly silicon extraction from sand for enhanced anode materials in high-performance zinc-ion batteries*", Journal of Energy Storage, p.1, (2024).

الفصل الثاني

المواد والطرق المستعملة

مقدمة

ينطلق هذا العمل التجريبي من رؤية بيداغوجية واقتصادية مفادها تثمين الموارد الطبيعية المحلية، حيث تحظى منطقتنا (ولاية الوادي) بثروة هائلة من الرمال الغنية بالسيليكا. وعلى ضوء هذا سنتطرق الى كيفية تحويل السيليكا من حالتها البلورية الطبيعية (الخام) إلى الحالة اللابلورية (النشطة نانويا) بالاعتماد على طريقة الصول-جل وذلك لمنحها قيمة عالية في التطبيقات التكنولوجية والصناعية، حيث سنعالج في هذا الفصل بالتفصيل المواد، الطرق التجريبية، وتقنيات التحليل المستعملة لتحقيق هذا التحول البنيوي مخبرياً.

1-2-المواد والأجهزة المستعملة

1-1-2-المواد الكيميائية

نلخص مجمل المواد الكيميائية المستعملة في الجدول التالي:

الجدول (1-2): المواد الكيميائية المستعملة في العمل التجريبي.

المواد	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	النقاوة %	الشركة المصنعة
حمض كلور الماء	HCl	36.46	37	BIOCHEM Chemopharm
كربونات الصوديوم	Na ₂ CO ₃	105.98	99.9	VWR Chemicals

2-1-2- الاجهزة المستعملة

الجدول (2-2): الاجهزة المستعملة في العمل التجريبي.

الأجهزة	نوعها
مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)	Agilent Technologies Cary360(FT-IR)
حيود الاشعة السينية (XRD)	PROTO Manufacturing
المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)	Phenom Pro/Prox Desktop SEM
الطررد المركزي	SCIOLOGEX SCI 412
قياس PH	OHAUS(START ER 50000)

OHAUS(EXPLORER)	ميزان حساس
Nabertherm	الفرن
ELds heat	فرن تجفيف

2-2- جمع وتحضير العينة

1-2-2- جمع عينة الدراسة

تم جمع العينة من منطقة القداشي بولاية الوادي ذات الإحداثيات الجغرافية $33^{\circ}10'29.1''$ شمالاً و $6^{\circ}52'00.8''$ جنوباً. ولأجل الحصول على عينة رمل متجانسة تمّ جمع العينات من الأوجه الثلاث للكتيب ومن الأسفل نحو الأعلى وكذا من أعماق مختلفة من سطح الكتيب، حيث تم مزج كميات متساوية من هذه العينات للحصول على عينة واحدة متجانسة تمثل الكتيب بأكمله.

2-2-2- معالجة الرمل

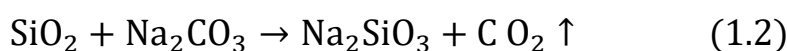
بعد غسل عينة من الرمل الخام قدرها 60 غ بالماء المقطر وتحضيرها للمعالجة الكيميائية، تمّ غمرها في محلول حمض الهيدروكلوريك 0.3M لمدة 24 سا. وكما هو موضح في الشكل (1-2)، تمّ غسل العينة بالماء المقطر جيداً وتجفيفها. حيث اكتسبت العينة اللون الأبيض وهذا دليل على نقاوتها من الشوائب المعدنية.



الشكل (1-2): خطوات توضح مراحل المعالجة الكيميائية للرمل.

3-2-2- تصنيع سيليكات الصوديوم

تمّ خلط الرمل النقي مع كربونات الصوديوم بنسبة كتلية $(\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2)$ ومن ثمّ صهر الخليط في فرن عند درجة حرارة 1050°C لمدة ساعتين لتشكيل سيليكات الصوديوم كما يوضحه الشكل (2-2)، وذلك وفقاً للتفاعل التالي:

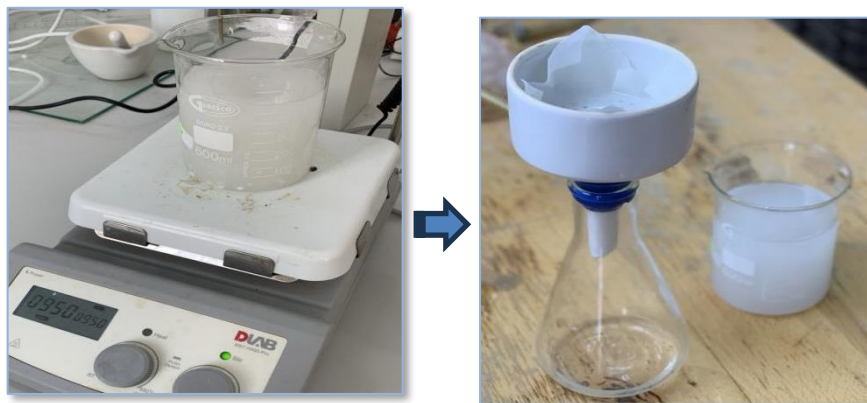




الشكل (2-2): تشكل سيليكات الصوديوم بعد عملية الحرق.

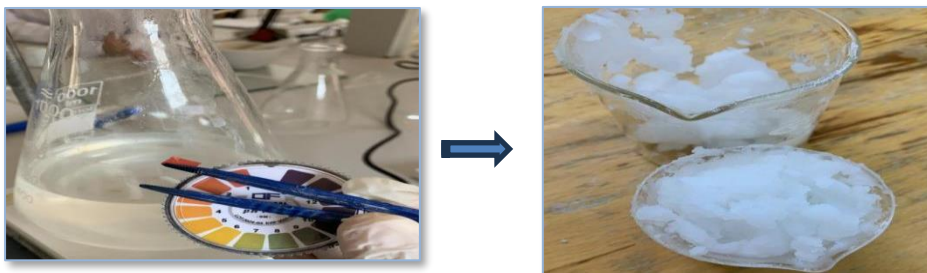
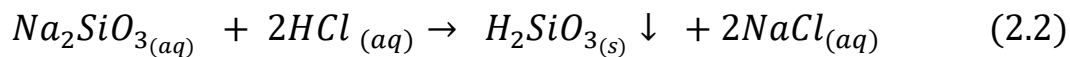
4-2-2- تشكل هلام السيليكا

تم إذابة سيليكات الصوديوم المصنعة في 500 مل من الماء المقطر وتركها لمدة من الزمن فوق جهاز الهزاز المغناطيسي، ومن ثم ترشيح الخليط المتحصل عليه كما هو موضح في الشكل (3-2).



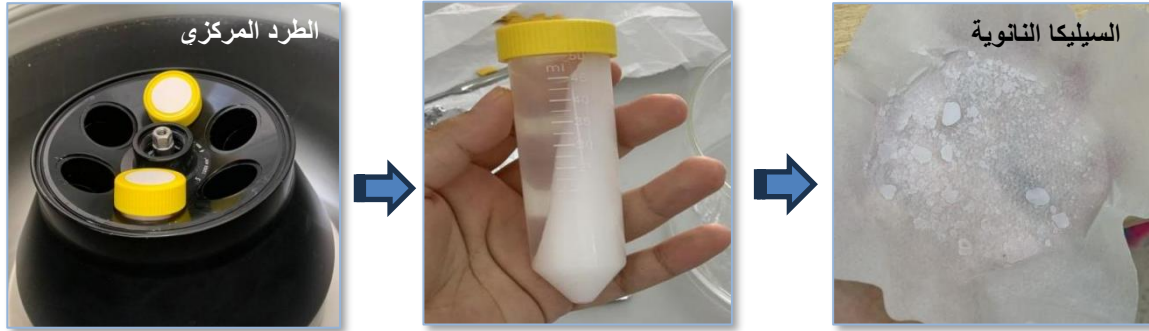
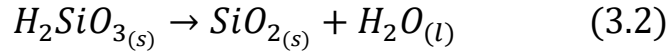
الشكل (3-2): إذابة سيليكات الصوديوم في الماء.

أضيف إلى محلول سيليكات الصوديوم المميّه والمرشّح محلول حمض الهيدروكلوريك HCl بقطرة قطرة تحت التحريك المستمر، وفي كل مرة قيس الرقم الهيدروجيني حتى الوصول إلى pH=2. فلو حظ تغير لون المزيج وتشكل هلام في أسفل الحويلة. وكما هو موضح في الشكل (4-2) تم ترك المزيج 24 ساعة ومن ثم ترشيحه فأعطى هلام السيليكا.



الشكل (4-2): تشكل هلام السيليكا.

تمّ غسل هلام السيليكا الناتج بواسطة الماء المقطر عدة مرات بالاستعانة بجهاز الطرد المركزي وذلك لنزع أيونات الكلوريد Cl^- منه. ومن ثمّ تجفيفه عند درجة حرارة $100^\circ C$ لمدة 24 ساعة وطحنه بواسطة هاون ليتمّ تشكل السيليكا النانومترية كما هو موضح في الشكل (5-2).



الشكل (5-2): غسل هلام السيليكا وتشكل السيليكا النانوية.

3-2- طرق التحليل الطيفي

لدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للسيليكا المستخلصة والتحقق من كفاءة عملية الاستخلاص ونقاء العينة المحضرة، تم اخضاعها لمجموعة من تقنيات التحليل الطيفي والمجهرية نذكر منها مطيافية الأشعة تحت حمراء بتحليل فورية (FTIR) وباستخدام الإنعكاس الكلي (ATR) وذلك لتحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية.

كذلك نذكر جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) لفحص البنية البلورية وطبيعة الاطوار المتشكلة لمادة الرمل والسيليكا المتشكلة.

في حين تم الاعتماد على المجهر الإلكتروني الماسح SEM/EDX لدراسة مورفولوجيا السطح وتضاريسه وكذلك تحديد شبه كمي للتركيب الكيميائي للعينات المدروسة.

3-2-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء باستخدام الانعكاس الكلي (ATR)

يطلق عليها توهن الإنعكاس الكلي أو الإنعكاس الداخلي وهي تقنية أخذ العينات المرتبطة بطيف الأشعة تحت الحمراء حيث تمكن الكيميائي من فحص العينات مباشرة في الحالة الصلبة والسائلة دون مزيد من التحضير، تستخدم في التحليل النوعي والكمي للمركبات وفي تحديد المجموعات الوظيفية المتواجدة في المركبات [1].

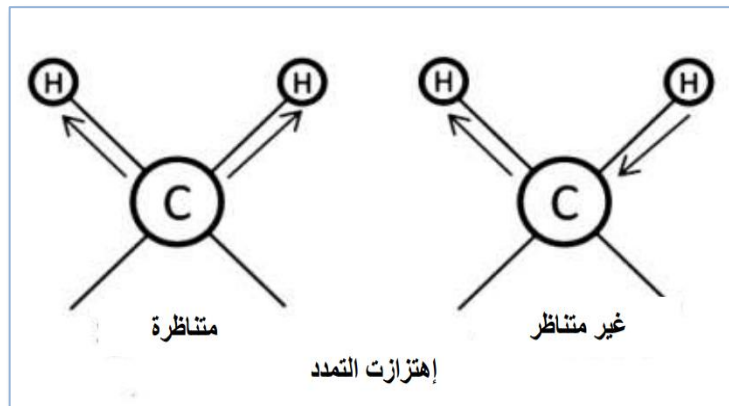
3-2-1-1- أساسيات مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء

يمكن اعتبار طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بمثابة بصمة مميزة للجزيء؛ فعند امتصاص المادة لهذه الأشعة، تحدث انتقالات اهتزازية بين ذراتها تؤدي إلى تغيير دوري في أطوال الروابط الكيميائية أو الزوايا المحصورة بينها [2]. وتعتمد طاقة الأشعة الممتصة وطول موجتها بشكل مباشر على كتلة الذرات المهتزة، قوة الروابط المكونة للجزيء، وشكله الهندسي [3]. ويمكن تقسيم هذه الحركات الاهتزازية إلى:

أ- اهتزاز التمدد:

يحدث نتيجة تغير المسافة بين الذرات في اتجاه محور الرابط دون تغير المحاور أو الزوايا بين الروابط [5,4]، الشكل (2-6) يوضح أنماط اهتزاز التمدد والتي تقسم إلى:

- **تمدد متماثل:** وفيه تتحرك الذرات بالتزامن معاً، بحيث تتمدد الروابط أو تنكمش في نفس الوقت.
- **تمدد غير متماثل:** وفيه تتحرك الذرات بشكل متعاكس، بحيث تتمدد إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في آن واحد.

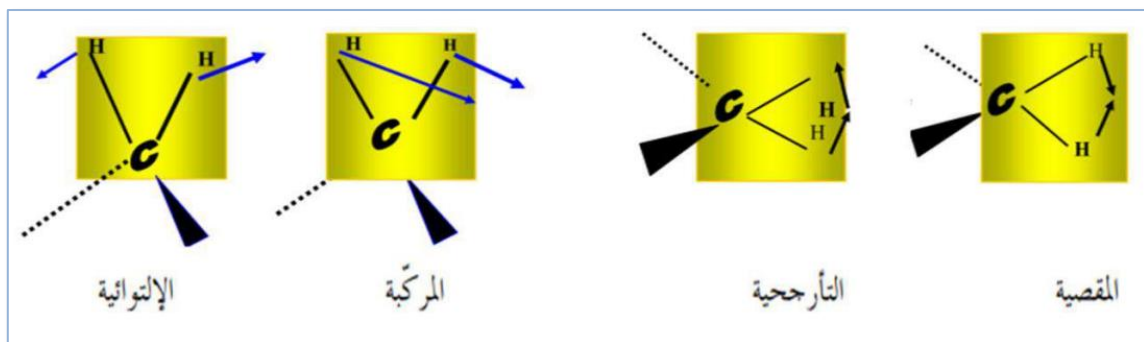


الشكل (2-6): رسم تخطيطي يوضح أنماط اهتزاز التمدد [4].

ب- اهتزاز الانحناء:

يحدث نتيجة تغير الزاوية بين الرابطتين، مما يؤدي الى تغيير اتجاه محور الرابطة بحيث يمكن أن تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارجه [3].

و يبين الشكل (2-7) أنماط اهتزاز الانحناء الأربعة وهي:

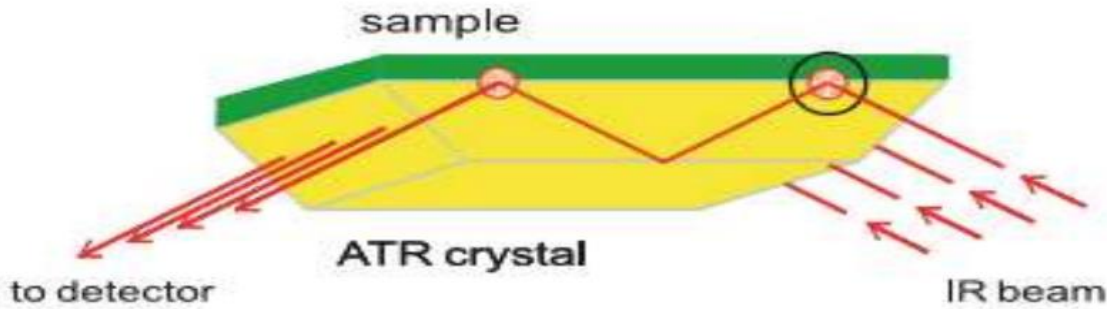


الشكل (2-7): أنماط اهتزاز الانحناء [3,6].

2-1-3-2- مبدأ عمل مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء

يتم تسليط حزمة ضوئية على شريحة أو موشور فإنها تنعكس داخليا إذا كانت زاوية السقوط عند سطح الإتصال بين الشريحة والعينة أكبر من الزاوية الحرجة (التي هي دالة في معامل الإنكسار). والانعكاس الداخلي يعني أن كل الطاقة يحدث لها انعكاس ومع ذلك فإن حزمة الأشعة تنفذ بنسبة ضئيلة (تتراوح بين جزء من الطول

الموجي إلى عدة أطوال موجية) خارج نطاق السطح الفاصل بين الشريحة والعينة وتعود مرة ثانية، فعند وجود العينة ملاصقة لسطح الإنعكاس، فإن حزمة الأشعة تفقد جزءاً من طاقتها عند الطول الموجي الذي يمتص بواسطة العينة نتيجة لتفاعلها مع حزمة الأشعة النافذة إلى العينة، وهذه الأشعة المنعكسة والمنخفضة في التكلفة عند تقديرها ورسمها كدالة في الطول الموجي سوف تعطي طيف امتصاص مماثل لذلك المتحصل عليه بالطريقة العادية.



الشكل (8-2): مبدأ عمل تقنية (ATR).

ويتم التقدير بطريقة التوهين للإنعكاس الكلي (ATR) وذلك باستخدام وحدة إضافية يمكن إدخالها وإزالتها في الفراغ المخصص للعينة في أجهزة الأشعة تحت الحمراء العادية.

تتكون الوحدة الإضافية من نظام المرايا العاكسة، ترسل أشعة المصدر إلى العينة ونظام آخر من المرايا يوجه الأشعة المنعكسة إلى وحدة فصل الأطوال الموجية، والعمق الظاهر لنفاذ الأشعة داخل يكون فقط حوالي بضعة ميكرومتر ولا يتوقف على سمك العينة [1].

2-3-1-3- تحضير العينة للتحليل

هذا الجهاز لا يتطلب تحضير مسبق للعينة. حيث تم وضع كمية صغيرة جداً من العينة مباشرة في الجهاز.

خلال دراستنا تم استعمال جهاز تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتقنية الإنعكاس الكلي (ATR) كما هو موضح في الشكل (9-2) ادناه. وهو واحد من أدق وأصغر أجهزة تحليل الأشعة تحت الحمراء. فهو مصمم ليتحمل العمل الشاق والظروف البيئية المختلفة (الرطوبة والحرارة)، مما يضمن لنا نتائج مستقرة. ويشغل في النطاق الطيفي من 400 سم⁻¹ إلى غاية 4000 سم⁻¹.



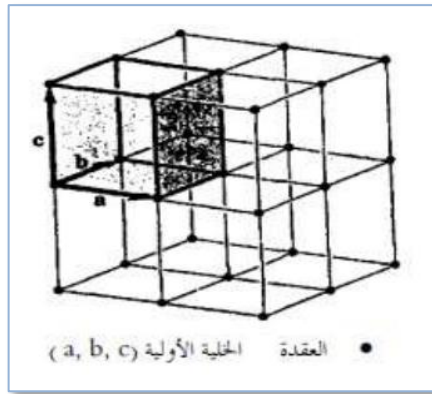
الشكل (9-2): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستعمل في الدراسة.

2-3-2- تقنية حيود الأشعة السينية

تشغل الأشعة السينية المنطقة الواقعة بين أشعة غاما والأشعة فوق البنفسجية ضمن الطيف الكهرومغناطيسي، وتُعدّ هذه التقنية من أهم تقنيات التحليل غير الهدامة في علم المواد حيث تستعمل بشكل أساسي للتمييز بين المواد المتبلورة والغير متبلورة، بالإضافة الى تحديد الأطوار البلورية المتشكلة و حساب أبعاد الخلية البلورية وحجم الحبيبات.

2-3-2-1- أساسيات حيود الأشعة السينية

ترتبط الخواص الفيزيائية و الكيميائية للأجسام الصلبة المتبلورة ارتباطاً وثيقاً بترتيب ذراتها؛ حيث يمكن تمثيل البنية البلورية على شكل شبكة فراغية منتظمة تتكرر في جميع الاتجاهات، وتُدعى أصغر وحدة بنائية تكرارية تحمل خواص البلورة بالخلية الأولية [7] (الشكل 10-2).



الشكل (10-2): رسم تخطيطي للشبكة البلورية والخلية الأولية [8].

ويمكن تصور البلورة كمجموعات مختلفة من المستويات الذرية المتوازية، يُشار إلى كل منها بثلاثة أرقام صحيحة (h,k,l) تُدعى بقرائن ميلر. وترتبط المسافة البينية (d) الفاصلة بين مستويين متتاليين بطول ضلع الخلية البلورية (a) وقرائن ميلر، حيث تعطى في حالة البلورة المكعبة بالعلاقة التالية:

$$d = \frac{a^2}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4-2)$$

وبناء على هذا الترتيب الشبكي، عند تسليط حزمة من الأشعة السينية على سطح بلوري فإن زاوية سقوط الأشعة على هذا السطح تساوي زاوية تشتت وانتشار الأشعة من السطح البلوري.

وعندما يكون هناك فرق في طول المسار بين الأشعة المنعكسة عن طبقات الذرات المكوّنة للمادة مساوي تقريبا الطول الموجي للأشعة المنعكسة، فإنه يحدث تداخل بناء للموجات مع بعضها البعض ويُسمّى هذا التداخل بحيود براغ [5,4] ويحقّق القانون التالي:

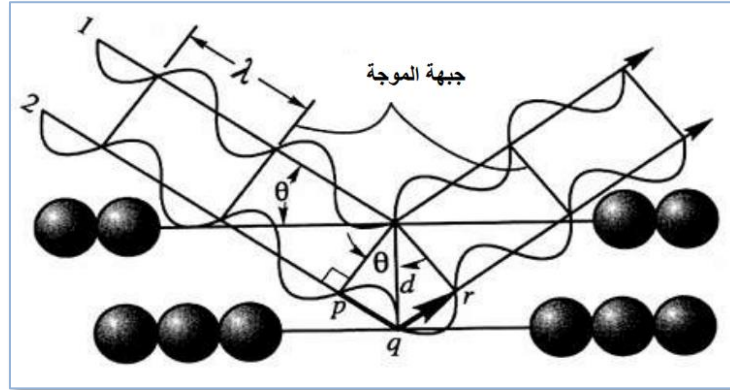
$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (5.2)$$

حيث:

d : يمثل المسافة بين المستويات البلورية.

λ : يمثل الطول الموجي للشعاع الساقط.

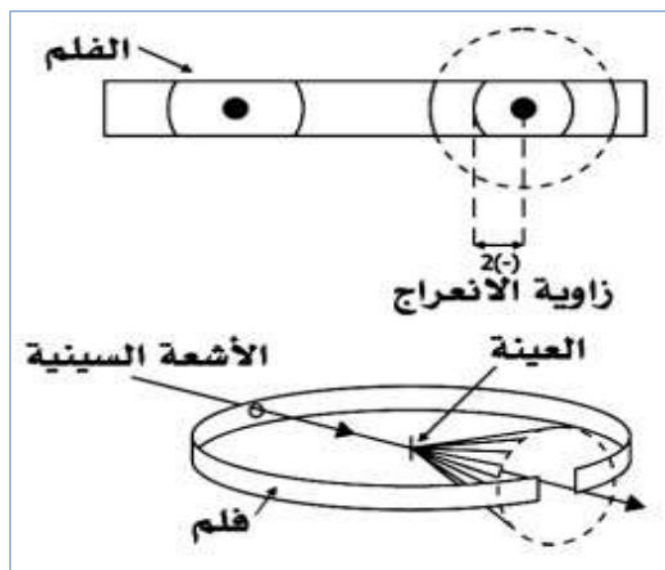
θ : يمثل زاوية سقوط الأشعة على السطح البلوري.



الشكل (2-11): انعراج الأشعة السينية حسب نظرية براغ.[3]

2-2-3-2- مبدأ عملها

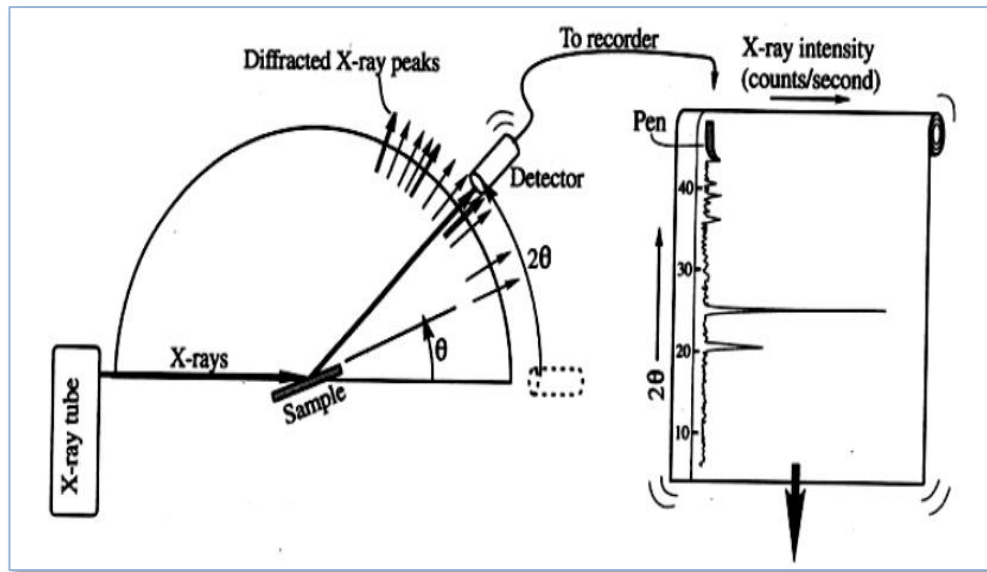
عند سقوط حزمة الأشعة السينية أحادية اللون على عينة مسحوق عشوائي التوجيه تحتوي على عدد هائل من البلورات الدقيقة، يتحقق شرط براغ للمستويات المتوازية ذات التوجه المناسب. وبسبب هذا التوزيع العشوائي، فإن الأشعة المنعرجة بزاوية براغ (θ) تشكل مع الحزمة الواردة زاوية مقدارها (2θ) في جميع الاتجاهات الممكنة [7]، مما يؤدي إلى ظهور حزمة انحراف على شكل مخروط دوراني، محوره الحزمة الواردة ورأسه عند العينة كما هو موضح في الشكل ادناه.



الشكل (2-12): مخروط الانعراج باستخدام شريط تسجيل حساس (فيلم) [3، 7].

يحدث الأمر نفسه مع المستويات البلورية الأخرى بزوايا مختلفة، مما ينتج عنه مخاريط حيود متعددة تتقاطع مع كاشف الجهاز مشكّلة سلسلة من الحلقات المتحدة المركز والمتفاوتة في الشدة؛ والتي يمكن من خلالها تحديد قيم (θ) و (d) بدقة، للحصول على معلومات تفصيلية عن الخلية الأولية والبنية البلورية للمادة [3].

وفي الأجهزة الحديثة، يُستخدم عداد رقمي (مثل عداد جيجر) مثبت على ذراع آلية تدور حول العينة لتسجيل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة الزاوية. ولضمان الاستمرارية، تُدار العينة والعداد معًا تلقائيًا بحيث تكون سرعة دوران العينة مساوية لنصف سرعة دوران العداد $(\theta/2\theta)$ ، مما يسمح للكاشف باستقبال الأشعة المنعرجة عن المستويات البلورية الموازية لسطح العينة باستمرار.



الشكل (2-13): طيف الانعراج باستخدام العداد أو الكاشف [3،9].

2-3-2-3- تحضير العينة للتحليل

لإجراء تحليل حيود الأشعة السينية وتحديد التركيب البلوري، تم سحق العينة المدروسة جيداً لضمان التوزيع العشوائي للمستويات البلورية والحصول على نتائج دقيقة. بعد ذلك، وُزِع مسحوق العينة داخل الحامل المخصص الدائري، وضُغِط يدوياً باستخدام أسطوانة معدنية للحصول على سطح مستوٍ تماماً؛ وتعتبر هذه الخطوة بالغة الأهمية لتجنب حدوث أي إزاحة في زوايا قمم مخطط الانعراج.

عقب ذلك، تم تسوية السطح وتثبيتته باستخدام شريحة زجاجية ناعمة؛ ونظراً لأن الزجاج ذو بنية عشوائية غير بلورية، فإنه لا يؤثر على مخططات الانعراج.

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز من النوع PROTO Bencktop كما هو موضح في الشكل ادناه وتحت الظروف التالية:

✓ تصدر الأشعة السينية الواردة من أنبوب مهبطه من النحاس ويعمل تحت جهد قدره 30KV و 20mA.

✓ طول موجة الإشعاع المستعمل هو $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$.

✓ مجال تغير الزاوية (2θ) هو $[80^\circ-10^\circ]$ بخطوة 0.1° لكل ثانية.



الشكل (2-14): جهاز حيود الأشعة السينية المستعمل في الدراسة.

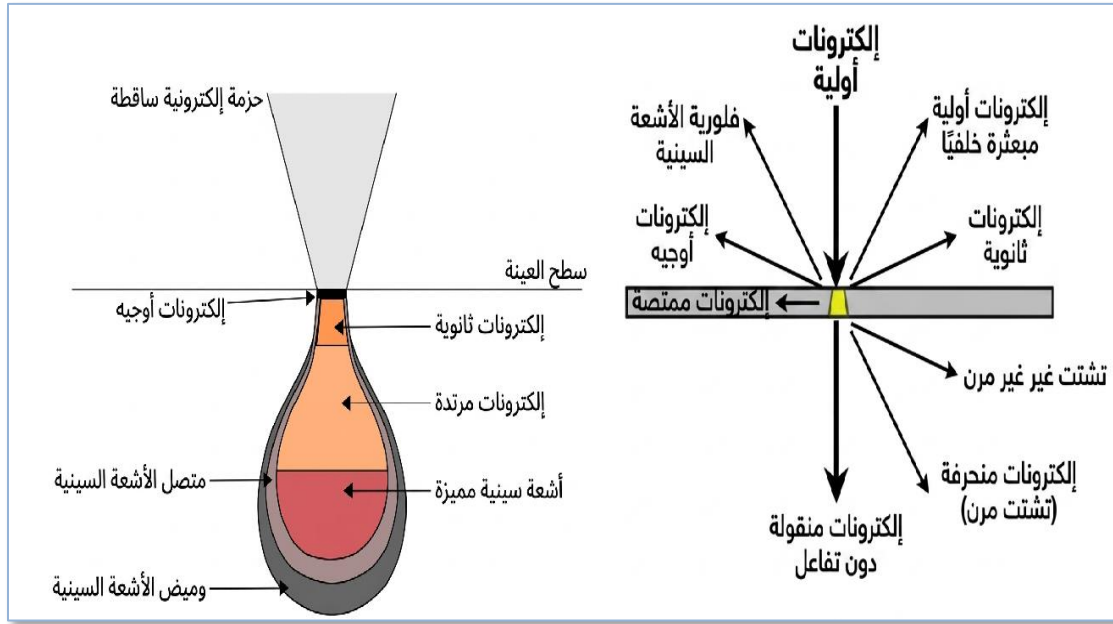
2-3-3- المجهر الإلكتروني الماسح SEM

التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هي تقنية مجهرية متطورة توفر صوراً عالية الدقة وثلاثية الأبعاد لتضاريس أسطح المواد. حيث تتيح هذه التقنية الحصول على معلومات مفصلة حول بنية العينة، ملمسها السطحي، شكلها الهيكلي، وحجم حبيباتها اعتماداً على مدى التكبير المختار [10].

2-3-3-1- أساسيات المجهر الإلكتروني الماسح

يعتمد المجهر الإلكتروني الماسح على إنتاج صور عالية الدقة لأسطح العينات من خلال مسح السطح باستخدام حزمة من الإلكترونات بحيث تتفاعل هذه الأخيرة مع ذرات العينة، مما يولد إشارات متنوعة تحمل معلومات دقيقة حول تضاريس السطح وتكوينه الكيميائي. وتتم عملية المسح وفق طريقة المسح النقطي، حيث يتم دمج موقع الشعاع الإلكتروني مع الإشارة المرتدة لإنتاج الصورة النهائية.

ويمكن من خلال هذه التقنية مشاهدة تضاريس أسطح العينات بدقة عالية تحت ظروف تشغيلية مختلفة، مثل الفراغ العالي، الفراغ المنخفض، أو ضمن مدى واسع من درجات الحرارة. ويُعد أسلوب تجميع الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات العينة هو الأكثر استخداماً لتشكيل صور تظهر أدق التفاصيل الطبوغرافية للسطح. حيث تنقسم الإلكترونات والإشارات الناتجة عن هذه التفاعلات إلى ثلاثة أنواع رئيسية كما هو موضح في الشكل (2-15).



الشكل (2-15): تفاعل المادة مع شعاع الإلكترونات الساقطة [13].

أ) الإلكترونات الأولية:

هي إلكترونات عالية الطاقة تنبعث مباشرة من قاذف الإلكترونات أو المصدر داخل المجهر وتتجه نحو العينة حيث تمتلك هذه الإلكترونات طاقة حركية كافية لتعجيلها واختراق المادة، وهي المسؤولة الأساسية عن التفاعل مع ذرات العينة، مما يؤدي إلى تحفيز انبعاث إشارات أخرى مثل الإلكترونات الثانوية، الإلكترونات المرتدة، والأشعة السينية المميزة (X-Rays). وتستخدم المعلومات المستخلصة من هذه التفاعلات لتوليد صور وتحليلات تفصيلية للبنية الهيكلية [11].

ب) الإلكترونات الثانوية:

تنتج الإلكترونات الثانوية نتيجة التفاعل غير المرئي لحزمة الإلكترونات الأولية مع ذرات العينة. وتُعرف علمياً بأنها إلكترونات منخفضة الطاقة (عادةً ما تكون طاقتها أقل من 50 eV) تنبعث من الطبقات السطحية القريبة جداً للعينة عند إزاحتها بواسطة الإلكترونات الأولية؛ حيث يمكن لكل إلكترون أولي أن يحرر عدة إلكترونات ثانوية. وتعتبر هذه الإلكترونات بالغة الأهمية في عملية التصوير، كونها توفر تفاصيل سطحية عالية الدقة ومعلومات طبوغرافية (تضاريسية) دقيقة حول العينة [11].

ج) الإلكترونات المرتدة / المشتتة:

ينتج هذا النوع عن التصادم المرئي بين الإلكترونات الأولية والنواة الذرية لعناصر العينة. فالإلكترونات المرتدة هي في الأصل إلكترونات أولية انعكست وارتدت إلى الخلف بعد اقترابها من الأنوية الثقيلة بذرات المادة وتمتلك هذه الإلكترونات طاقة عالية جداً مقارنة بالإلكترونات الثانوية، كونها تنبعث من طبقات أكثر عمقاً في العينة. وتُستعمل هذه الإشارة بشكل أساسي لتحديد التركيب العنصري للعينة؛ حيث تعتمد قدرة الذرات على ارتداد الإلكترونات على عددها الذري (Z)، فكلما كان العدد الذري للعنصر كبيراً، زادت كمية الإلكترونات المرتدة، وتظهر المناطق الغنية به أكثر إضاءة (بيضاء) في الصورة [11].

2-3-3-2- مبدأ عمله

يعد المجهر الإلكتروني الماسح أداة متطورة للغاية، وتتلخص آلية عمله وإنتاجه لصور العينات في الخطوات المتتابعة التالية كما هو موضح في (الشكل 2-16) [12].

1- يتم إنتاج حزمة من الإلكترونات في مصدر مخصص يُدعى قاذف الإلكترونات، والذي قد يكون عبارة عن فتيل معدني من التنغستن أو مصدر انبعاث ميداني.

2- تُسرّع الإلكترونات الناتجة إلى طاقات عالية (تتراوح عادة بين 1eV و 30eV) باستخدام جهد كهربائي عالٍ، مما يمنح الإلكترونات الطاقة الحركية اللازمة لاختراق السطح الخارجي للعينات والتفاعل مع ذراتها.

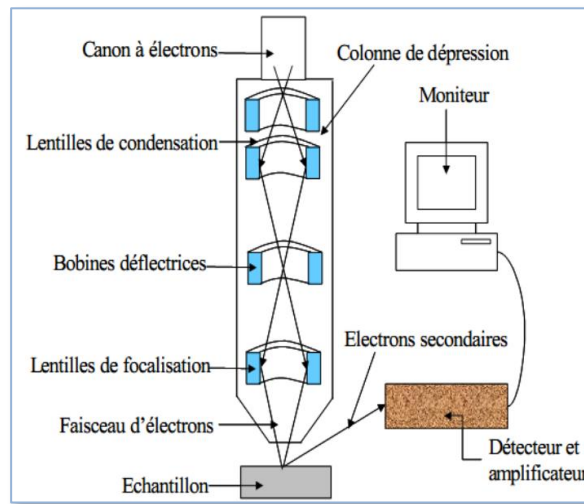
3- تُركّز حزمة الإلكترونات العشوائية باستخدام سلسلة من العدسات الكهرومغناطيسية لتشكيل شعاع رفيع جداً ودقيق الحجم قادر على مسح السطح.

4- يتم توجيه حزمة الإلكترونات المركزة لتكتسح سطح العينة بواسطة ملفات المسح التي تحرك الشعاع بدقة على نمط شبكة منتظمة.

5- عند اصطدام الحزمة الإلكترونية بـ سطح العينة، تتفاعل الإلكترونات المقذوفة مع الذرات المكونة للمادة، مما ينتج عنه انبعاث عدة أنواع من الإشارات (إلكترونات ثانوية، إلكترونات مرتدة، وأشعة سينية مميزة).

6- تُجمع الإشارات الناتجة وتُفرز بواسطة كواشف متخصصة وضعت داخل غرفة العينة.

7- تُحوّل الإشارات المجمعة من الكواشف إلى إشارات رقمية تخضع لعمليات معالجة إلكترونية سريعة لتكوين الصورة النهائية وعرضها على شاشة الحاسوب، حيث يمكن للمستخدم تعديل درجة التباين والتكبير لتحليل أدق تفاصيل العينة النانوية.



الشكل (2-16): عناصر المجهر الإلكتروني الماسح [13].

3-3-3-2- تحضير العينة للتحليل

تم ايداع هذه العينات على دعامات من الكربون في حالتها الطبيعية أي بدون طحن.

خلال دراستنا استعملنا جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الموضح في الشكل (2-17) من نوع Phenom Pro/ProX Desktop SEM. حيث تم تثبيت العينة بإحكام على حامل العينات، اين يجب أن تكون العينات جافة تمامًا والسطح يكون نظيفًا من أي شوائب.

التحليل كان تحت الظروف التالية:

- 1- يستخدم الجهاز مصدر إلكترونات من سداسي بوريد السيريوم Hexaboride Cerium (CeB_6) ويعمل تحت جهد يتراوح من 5 الى 15 كيلوفولط.
- 2- تم استعمال التكبيرين: X300-1050 X
- 3- تم استعمال الكاشفين: SED و BSD .



الشكل (2-17): جهاز المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل في الدراسة.

مراجع الفصل الثاني

- [1] براهيمية فاطمة، مذكرة ماستر اكايمي، تشخيص وتصنيف حبوب اللقاح بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء والكروماتوغرافيا السائلة، جامعة حمه لخضر الوادي، 2018.
- [2] O. Razva, "Calculation of quartzite crystallinity index by infrared absorption spectrum", IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol. 21, p. 012014, (2014).
- [3] م. م. العيد مشري دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثنان ورقلة وعلى ناقليتها الكهربائية باستخدام الطرق الطيفية أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، (2016).
- [4] N. C. Polfer and P. Dugourd (Eds.), "Laser photodissociation and spectroscopy of mass-separated biomolecular ions", Springer, vol. 83, p 115-130, (2013).
- [5] B. H. Stuart, "Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications", Wiley, p 15-18, (2004).
- [6] J. Hlavay, K. Foldi-Polyak and J. Inczedy, "Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods—I. Investigations on clay minerals", Clays and Clay Minerals, vol. 25, no. 6, p. 451–456, (1977).
- [7] م. عتقي و ب. معاصرني، الكيمياء والفيزياء، الموسوعة العربية، مج. 5، هيئة الموسوعة العربية، دمشق، (2005).
- [8] ن. ع. القادر أحمد و م. أ. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، القاهرة، ص 11، (2005).
- [9] F. A. Andersen, L. Brečević and A. E. Nielsen, "Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate", Acta Chemica Scandinavica, vol. 45, p. 1018–1024, (1991).
- [10] Y. Leng, "Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods", Wiley, (2013).
- [11] R. Barir, "Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par spray", Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, p.42, (2018).
- [12] H. Ben Oumra, "L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, p.49-50, (2013).

[13] A. Chennoufi, "*L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique*", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, p.35, (2012).

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

مقدمة

خُصّص هذا الفصل لتقديم وعرض النتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها، بداية بتقييم و حساب المردود الكمي لعملية استخلاص السيليكا النانوية من رمل كثنان منطقة الوادي باستخدام طريقة سائل-هلام (Sol-Gel)، ثمّ التوصيف البنيوي والمجهري لكل من الرمال الطبيعية، الرمال المعالجة بواسطة و سيليكا المستخلصة، حيث سيتم استعراض وتفسير بيانات التحاليل الطيفية والمجهريّة، وعلى رأسها مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، حيود الأشعة السينية (XRD)، بالإضافة إلى المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وهو ما يتيح لنا في النهاية تقييم مدى نقاوة وجودة السيليكا المستخلصة وتثمينها.

1-3- حساب مردود السيليكا المستخلصة

تمّ حساب مردود السيليكا المستخرجة من الرمل الطبيعي من خلال المعادلة (1-3) كالآتي:

$$\% Yield = \frac{m_{silica}(g)}{m_{sand}(g)} * 100 \quad (1-3)$$

$$\% Yield = \frac{12.12}{16} * 100 = 75.75\% \quad \text{فأعطت النتائج}$$

من خلال هذه النتائج، تبين أن استخدام كتلة ابتدائية قدرها 16g من رمل الكثنان المعالج قد سمح بالحصول على كتلة نهائية من السيليكا النانوية تقدر بـ 12.12g. وبحساب المردود المئوي للعملية، سُجّلت نسبة بلغت 75.75%. وتعتبر هذه النسبة ممتازة جداً مقارنة بالعديد من الأبحاث المماثلة التي تعتمد على مصادر طبيعية، مما يمنح هذه الطريقة التجريبية جدوى اقتصادية ومخبرية واعدة لتثمين رمل الصحراء في إنتاج مواد نانوية ذات قيمة عالية. إن هذه القيمة المرتفعة والمشجعة علمياً ترجع إلى عاملين رئيسيين:

✓ النقاوة العالية والنسبة المرتفعة لعنصر الكوارتز SiO_2 المتواجد طبيعياً في رمل الكثنان لمنطقة الوادي (الصحراء الجزائرية) بعد إخضاعه لعملية الغسيل والتصفية الحمضية الأولية التي تساهم في التخلص من الشوائب الكربونية والمعدنية.

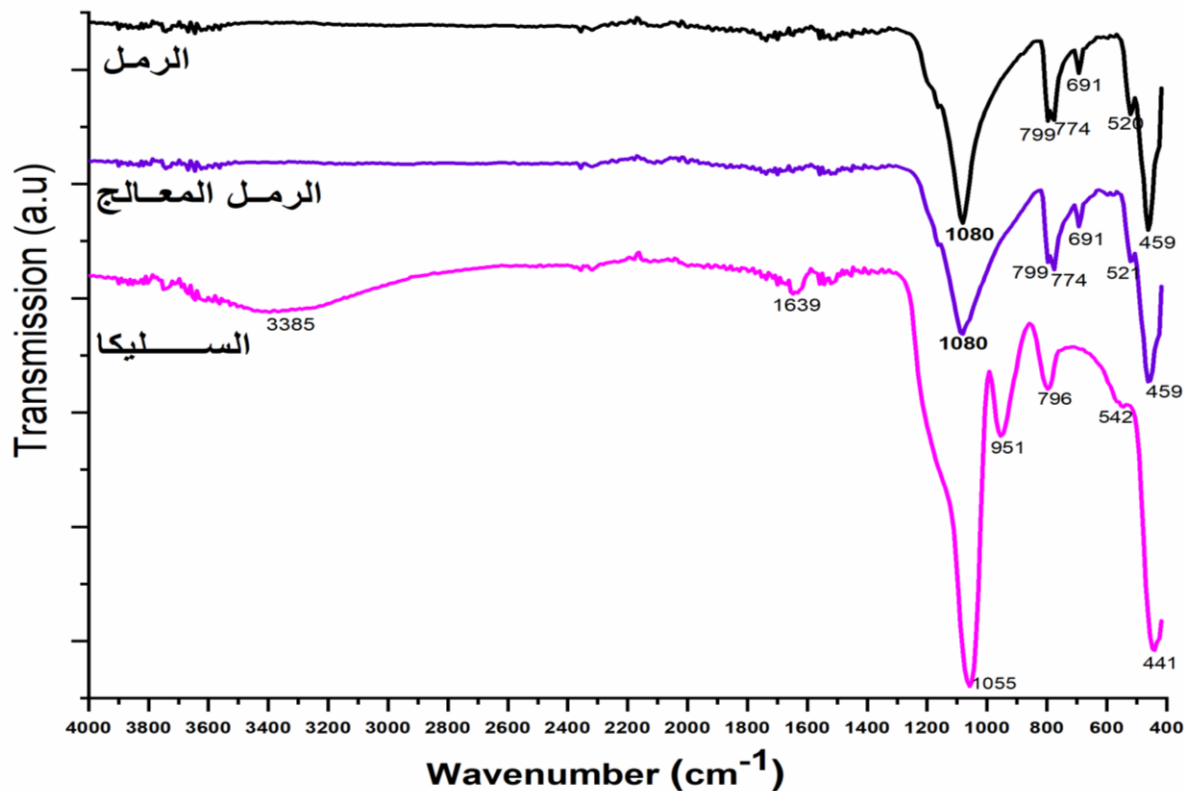
✓ كفاءة عملية الصهر القلوي بواسطة كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، والتي تضمن إذابة شبه كاملة لشبكة الكوارتز البلورية وتحويلها إلى سيليكات الصوديوم الذائبة، بالإضافة إلى التحكم الدقيق في ظروف الترسيب وحموضة الوسط pH أثناء تشكل الهلام، مما قلل من ضياع المادة أثناء مراحل الترشيح والغسيل المتكرر.

2-3- دراسة الخصائص الفيز و كيميائية للعينات المدروسة

1-2-3- توصيف العينات بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

تُعتمد تقنية التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحديد الروابط الكيميائية ثم استنتاج التركيب الجزيئي للمادة بهدف إجراء تحليل نوعي للمادة المدروسة. يكفي أن ننسب الأطوال الموجية إلى مجموعات وظيفية

موجودة في المادة الموافقة لها بالاستعانة بمراجع دراسة مواد مشابهة لها. الشكل (1-3) يلخص اطياف الأشعة تحت الحمراء الخاصة لمادة الرمل الطبيعي، الرمل المعالج بحمض كلوريد الهيدروجين و مادة السليكا المستخلصة.



الشكل (1-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للرمل والرمل المعالج والسليكا.

1. منحني الرمل الطبيعي

المنحني المعلم باللون الأسود في الشكل (1-3) يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الرمل الطبيعي، حيث يظهر هذا الأخير ماييلي:

- ✓ وجود قمة امتصاص حادة وعميقة جدا عند 1080 cm^{-1} و هو المجال المميز لاهتزاز التمدد غير المتماثل لروابط Si-O-Si [8].
- ✓ وجود قمة مزدوجة عند المجال $744-792\text{ cm}^{-1}$ تعود إلى اهتزاز التمدد المتماثل للرابطة Si-O ، وهي مميزة جداً لبلورات الكوارتز والسليكا [9].
- ✓ وجود قمة واضحة عند 459 cm^{-1} والتي تعود لاهتزاز الانحناء للرابطة Si-O-Si [10].

هذه القمم مجتمعة تمثل "البصمة الوراثية" لمعدن الكوارتز (SiO_2) والذي يعتبر المكون الأساسي لمادة الرمل [8].

✓ وجود انخفاضات وتعرجات طفيفة في المجال $2400-1400\text{cm}^{-1}$ والتي يمكن أن تنسب إلى إنحناء المستوى $(\text{CO}_3)^{2-}$ والتي تظهر عادة عند 1429cm^{-1} ووضع تركيبة التمدد المتماثل ل CaCO_3 [8].

✓ المنحنى شبه مستو في المجال $3600-3200\text{cm}^{-1}$ مما يشير إلى جفاف العينة وخلوها من الماء الممتص.

2. منحنى الرمل المعالج

المنحنى المعلم باللون البنفسجي في الشكل (1-3) يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الرمل المعالج بعد الغسل بالماء المقطر والحمض بهدف رفع درجة نقاوة السيليكا البلورية، حيث يظهر المنحنى ماييلي:

✓ إختفاء التعرجات والقمم الثانوية الموجودة في الرمل الخام في المجال $1500-1400\text{cm}^{-1}$ وهذا يعكس كفاءة عملية المعالجة في إزالة الشوائب المعدنية والكاربونات [11].

✓ حافظت القمم الأساسية للكوارتز على مواقعها وشكلها مثل القمة الحادة للتمدد غير المتماثل عند cm^{-1} 1080 والقمة المزدوجة عند المجال $744-792\text{cm}^{-1}$ ، والقمة عند 459cm^{-1} [8].

✓ قمة الامتصاص عند 1080cm^{-1} أصبحت أكثر تحديدا وتماثلا مقارنة بالرمل الطبيعي، وهو دليل مباشر على زيادة تركيز وطور الكوارتز SiO_2 في العينة بعد التخلص من الشوائب.

✓ بقاء المنحنى مستقر في المجال $3600-3200\text{cm}^{-1}$ مما يعني المحافظة على جفاف العينة وخلوها من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو الماء الممتص [8].

3. منحنى السيليكا المستخرجة

المنحنى المعلم باللون الوردي في الشكل (1-3) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للسيليكا الناتجة، حيث تظهر خصائص طيفية مختلفة بوضوح نذكر منها:

✓ القمة عند 1055cm^{-1} أكثر عمقا، وهو سلوك طيفي نموذجي للسيليكا المحضرة غير المتبلورة مقارنة بالكوارتز الطبيعي الحاد، وتظل القمم عند 796cm^{-1} ، 542cm^{-1} ، 796cm^{-1} و 441cm^{-1} مؤكدة لروابط شبكة السيليكا [12].

✓ ظهور حزمة امتصاص عريضة ممتدة في المجال $3600-3400\text{cm}^{-1}$ تتمركز حول 3385cm^{-1} حيث تعود إلى اهتزاز التمدد لروابط مجموعة الهيدروكسيل (OH-) الخاصة بجزيئات الماء الممتصة فيزيائياً [13].

✓ ظهور قمة واضحة عند 1639cm^{-1} تعود إلى وضع الانحناء لجزيئات الماء (H-O-H) المحتبسة داخل البنية المسامية للسيليكا [14].

✓ ظهور قمة جديدة عند 951cm^{-1} ولم تكن موجودة في الرمل وهي تعود للاهتزاز الروابط في مجموعة السيلانول (Si-OH) وظهورها يثبت النشاط الكيميائي والسطحي للسيليكا المستخلصة.

والجدول التالي يلخص مجمل الروابط والعدد الموجي الموافق لها التي تتكون منها العينات الثلاث.

الجدول (1-3): قمم الامتصاص والروابط الرئيسية للرمل والرمل المعالج والسيليكا.

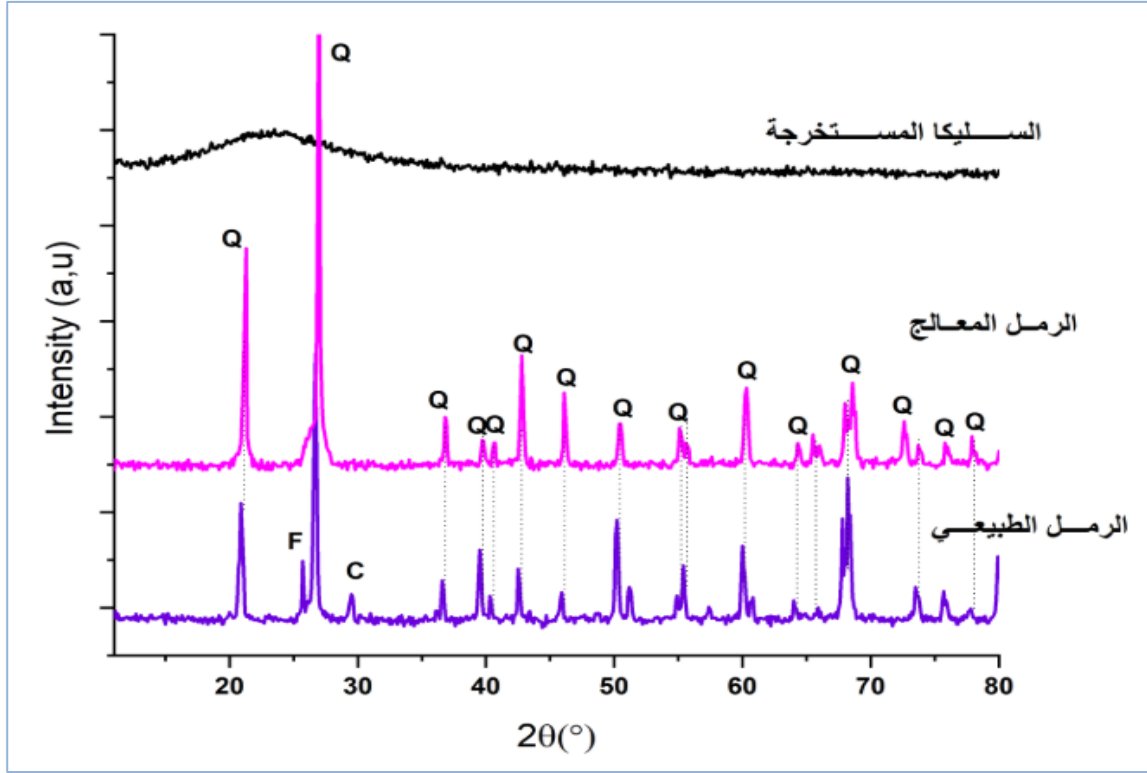
المركب	الرابط الجزيئية	القيمة ب cm^{-1}
كوارتز	Si—O—Si	459
كوارتز	Si—O	796
كوارتز	Si—O—Si	1080
كالسيت	$(CO_3)^{-2}$	1429
ماء	H—O—H	1616
ماء	H—OH	3385
سيلانيول	Si—OH	951

❖ مقارنة مع دراسات سابقة

تؤكد نتائج التحليل الطيفي (FTIR) نجاح عملية استخلاص السيليكا وحدوث تحول بنيوي كامل للمادة؛ حيث أظهر الرمل (الطبيعي والمعالج) توافقاً تاماً مع الدراسات السابقة [9،8،1] في الحفاظ على طور ألفا-كوارتز (α -Quartz) عالي البلورية، حيث يمتلك نظاماً بلورياً بعيد المدى يظهر في حدة قمم الامتصاص عند 1080 cm^{-1} والقيمة المزدوجة المميزة عند $800 - 792\text{ cm}^{-1}$. وفي المقابل، أدى استخلاص السيليكا إلى تدمير هذا النظام البلوري الشبكي وتحوله إلى طور نانوي غير متبلور (Amorphous Nanosilica)، وهو ما أثبتته الاتساع الدقيق والانزياح الطيفي للقيمة الرئيسية إلى 1055 cm^{-1} ، مع الحفاظ على الروابط الاهتزازية الأساسية للهيكل (Si-O-Si) عند 796 cm^{-1} و 441 cm^{-1} ، وهي النتيجة النموذجية التي تتطابق بدقة مع ما رصدته الدراسات السابقة [9،8،1] في هذا المجال.

2-2-3- توصيف العينات بواسطة حيود الأشعة السينية

مخططات حيود الأشعة السينية للرمل الطبيعي، الرمل المعالج، السيليكا المستخرجة المستخرجة عليها تم رسمها في الشكل (2-3).



الشكل (2-3): مخططات حيود الأشعة السينية للرمل الطبيعي، الرمل المعالج، السيليكا المستخرجة.

1. منحني الرمل الطبيعي

المنحني المعلم باللون البنفسجي في الشكل (2-3) يظهر طيف انعراج الأشعة السينية لعينة الرمل الطبيعي. المنحني يظهر ثلاثة أطوار أساسية: معدن الكوارتز SiO_2 والذي يُميز من خلال انعراجه البارز، معدن الكالسيت CaCO_3 ، ومعدن الفلسبار (الألبايت) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ، إذ أن معظم خطوط الانعراج تعود الى هذه المركبات.

يشير الارتفاع البارز في شدة الذروات مباشرة إلى الحالة البلورية العالية للمكونات الأرضية المكونة للرمل، حيث ترتبط شدة الحزمة المنعكسة بمدى انتظام وكثافة الذرات داخل المستويات البلورية المتوازية المكونة للبنية الأساسية لبلورات المعادن المتواجدة.

● الطور الرئيسي: معدن الكوارتز- ألفا ($\text{SiO}_2-\alpha$)

يمثل المكون الأساسي والأغلب في عينة الرمل الطبيعي، وتميز بزوايا الانعراج التالية:

✓ الذروة الرئيسية (القمة الأعلى في المنحني): تظهر بوضوح عند الزاوية $2\theta = 26.63^\circ$ ، وهي البصمة الهيكلية الأساسية للكوارتز.

✓ القمم الثانوية المرافقة للكوارتز: تتوزع على طول المحور الأفقي عند الزوايا الدقيقة التالية:

$2\theta = 20.86^\circ, 36.57^\circ, 39.49^\circ, 40.31^\circ, 42.51^\circ, 45.85^\circ, 50.18^\circ, 54.90^\circ, 60.02^\circ, 64.10^\circ, 68.39^\circ, 75.73^\circ$

والتي كلها تعود لمعدن الكوارتز ألفا ($\text{SiO}_2-\alpha$) وفقاً للمرجع رقم (00-46-1045)[1].

● الأطوار الثانوية (الشوائب الطبيعية في الرمل):

تظهر في المنحنى البنفسجي قمم لبعض المعادن المصاحبة للرمل في طبيعته قبل المعالجة، وهي:

✓ معدن الألبايت (الفلسبار) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: وتعود له قمة الحيود الحادة والمميزة المرموز لها بالرمز (F) على المنحنى عند الزاوية الدقيقة $2\theta = 27.51^\circ$ ، وذلك توافقاً مع المرجع القياسي رقم (00-041-1480)[2].

✓ معدن الكالسيت CaCO_3 : وممثل في قمة الانعراج الصغيرة المرموز لها بالرمز (C) على المنحنى عند الزاوية الدقيقة $2\theta = 29.45^\circ$ ، وذلك وفقاً للمرجع القياسي رقم (00-047-1743)[3].

وبهذا نستنتج أن الرمل الطبيعي المستخدم هو رمل سليسي بالدرجة الأولى يتميز ببنية بلورية عالية، ولكنه يحتوي على نسب من الشوائب المعدنية الطبيعية (الألبايت والكالسيت) والتي تظهر قممها بشكل صريح في هذه المرحلة قبل خضوع الرمل لعمليات الغسل والمعالجة الكيميائية.

لإجراء دراسة بنيوية عميقة وتأكيده الهوية البلورية للأطوار المكتشفة، تم حساب المسافات البينية البلورية (d) تجريبياً اعتماداً على قانون براغ، وتحديد قرائن ميلر (hkl) الموافقة لكل زاوية حيود (2θ) بالاستعانة بالبطاقات المرجعية العالمية القياسية (ICDD). يُلخص الجدول (2-3) المؤشرات البلورية الدقيقة للقمم الرئيسية الظاهرة في مخططات حيود الأشعة السينية (DRX) لعينة الرمل الطبيعي؛ حيث يوضح العلاقة المباشرة بين زاوية الانعراج، المسافة الميكروسكوبية البينية، والأطوار البلورية.

الجدول (2-3): المؤشرات البلورية لعينة الرمل الطبيعي.

العينة	الطور البلوري	زاوية الحيود (2θ)	المسافة البينية البلورية (Å)	قرائن ميلر (hkl)
الرمل الطبيعي	كوارتز ألفا $\text{SiO}_2-\alpha$	20.86	4.27	100
	كوارتز ألفا $\text{SiO}_2-\alpha$	26.63	3.34	101
	كوارتز ألفا $\text{SiO}_2-\alpha$	36.57	2.49	110
	كوارتز ألفا $\text{SiO}_2-\alpha$	39.49	2.32	102
	كوارتز ألفا $\text{SiO}_2-\alpha$	40.31	2.27	110
	كوارتز ألفا $\text{SiO}_2-\alpha$	42.51	2.17	200

201	2.02	45.85	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
112	1.87	50.18	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
202	1.73	54.90	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
211	1.6	60.02	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
113	1.52	64.10	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
301	1.44	68.39	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
302	1.33	75.73	كوارتز الفا $\text{SiO}_2-\alpha$
002	3.24	27.51	الباييت (فلسبار) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
104	3.03	29.45	الكالسيت CaCO_3

من خلال المطابقة المباشرة لأطياف حيود الأشعة السينية المحصل عليها مع البطاقة المرجعية العالمية (ICDD 00-046-1045) [4]، تم تحديد الخصائص البنيوية والبلورية التفصيلية لشبكة الكوارتز ألفا المهيمن في رمل الوادي في الجدول (3-3).

الجدول (3-3): البنية البلورية لـ $(\alpha\text{-SiO}_2)$.

الخاصية	القيمة
النظام البلوري	سداسي
الزمرة الفراغية	$P3_121$ أو $P3_221$
ثوابت الشبكة البلورية (Å)	$a=b=4.913$, $c=5.405$
الزوايا الهندسية للمحاور	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
حجم الخلية الأساسية	$V \approx 113 \text{ Å}^3$

2. منحني الرمل المعالج

المنحنى المعلم باللون الوردي في الشكل (2-3) يظهر طيف انعراج الأشعة السينية لعينة الرمل المعالج. مخطط الانعراج يؤكد استمرار وجود قمم حيود حادة وضيقة ذات شدة متميزة وعالية جداً على طول المدى

الزاوي 2θ ، مما يؤكد احتفاظ المادة ببنيتها البلورية العالية ونظامها الهندسي المنتظم بعد خضوعها لمراحل المعالجة الأولية. حيث لوحظت التغيرات التالية:

● **النقاء التام لطور الكوارتز-ألفا ($\text{SiO}_2\text{-}\alpha$)**

معدن الكوارتز ألفا السداسي هو الطور البلوري الوحيد المتواجد في العينة وفقاً للمرجع القياسي (1045-00-046). وتتوزع قمم حيوده بدقة عند الزوايا التالية:

✓ **الذروة الرئيسية:** تظهر بوضوح تام عند الزاوية $2\theta = 26.63^\circ$ حيث حافظت هذه القمة على شدتها العالية كمؤشر على الوفرة العالية لأكسيد السيليكون المتبلور.

✓ **سلسلة قمم الكوارتز النقي المرافقة:** تظهر متطابقة مع المرجع القياسي عند الزوايا الدقيقة التالية:

$2\theta = 20.86^\circ, 36.57^\circ, 39.49^\circ, 40.31^\circ, 42.51^\circ, 45.85^\circ, 50.18^\circ, 54.90^\circ, 60.02^\circ, 64.10^\circ, 68.39^\circ, 75.73^\circ$

● **الاختفاء التام لقمم الأطوار الثانوية (الشوائب)**

✓ اختفاء قمة معدن الألبيت "الفلسبار" (F): عند الزاوية $2\theta = 27.51^\circ$.

✓ اختفاء قمة معدن الكالسيت (C): عند الزاوية $2\theta = 29.45^\circ$.

وبهذا تكون نستنتج أن عملية المعالجة الكيميائية (الغسل بالحمض والماء المقطر) نجحت في إزالة جميع الشوائب المعدنية المرافقة من كربونات (كالسيت) وسيليكات (ألبيت/فلسبار). هذه التنقية البنيوية نتجت عنها مسحوق من الكوارتز النقي جداً عالي التبلور، وهو ما يمثل طور أولي نقي لاستخراج النانو-السيليكا.

3. **منحنى السيليكا المستخرجة**

المنحنى المعلم باللون الأسود في الشكل (3-2) يظهر طيف انعراج الأشعة السينية لعينة السيليكا المستخرجة و هو بمثابة الحجر الأساس في إثبات نجاح الدراسة؛ حيث يسجل تحولاً جذرياً ونوعياً في بنية المادة.

✓ لوحظ الاختفاء التام والكامل لجميع قمم الحيود الحادة والضيقة التي كانت تميز الطور البلوري للكوارتز ألفا والشوائب المرافقة له (كالالسيت والألبيت) في الرمل الخام.

✓ بدلاً من تلك القمم الحادة، ظهرت هالة عريضة ومنبسطة مميزة ممتدة على المدى الزاوي بين الزاويتين 15° و 30° على محور 2θ ، وتتمركز قممها بدقة حول الزاوية النموذجية $2\theta = 22^\circ$. وهذا يُعد دليلاً تجريبياً قاطعاً على حدوث تدمير كلي للشبكة البلورية طويلة المدى، وحبس المادة الناتجة في حالة عشوائية الترتيب قصيرة المدى، وهي السمة الفيزيائية الحتمية لتشكل طور السيليكا النانوية غير المتبلورة (Amorphous Silica).

❖ **مقارنة مع دراسات سابقة**

لإعطاء مصداقية علمية للنتائج البلورية المستخرجة، تمت مقارنة طيف الحيود (DRX) للسيليكا النانوية المستخلصة من رمل الوادي مع أحدث الأبحاث العالمية في هذا المجال؛ كدراسة (Munasir et al., 2025) [5]، ودراسة (Andolsi & Chaari, 2026) [6] على الرمال التونسية، ودراسة (Daulay et al., 2024) [7] على رمال الشواطئ الإندونيسية. حيث أجمعت هذه الدراسات المرجعية على الاختفاء التام لقمم

الكوارتز الحادة والشوائب المرافقة، وظهور الهالة العريضة والمنبسطة النموذجية المميزة للطور غير المتبلور والتي تتمركز ذروتها بدقة حول الزاوية $2\theta = 22^\circ$.

هذا التوافق البنيوي النموذجي مع أحدث أبحاث سنتي 2024 و 2026 يُثبت بشكل قاطع نجاح المسار الكيميائي المتبع في مخبرنا، ويؤكد الفعالية العالية لطريقة الترسيب (Sol-Gel) في تدمير النظام البلوري طويل المدى لرمل الوادي وحبسه في حالة عشوائية الترتيب، نانوية ومتجانسة ذات نقاوة ومواصفات مطابقة للمقاييس العلمية العالمية.

3-2-2-1- حساب الحجم البلوري للرمل والرمل المعالج:

تم حساب الحجم البلوري D لمعدن الكوارتز في العينات باستخدام معادلة ديبي-شير [8]. وذلك بالاعتماد على زاوية الانعراج وخط العرض لقمم الانعراج ويتم التعبير عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

D : حجم البلورة ب (nm)

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة (nm)

θ : زاوية ورود الأشعة السينية.

K : عامل الشكل وهو مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات النانوية يقدر بحوالي 0.96.

β : عرض خط الإنعراج عند منتصف الشدة العظمى (FWHM)

بواسطة برنامج Origin تم تحديد قيم زوايا الانعراج 2θ في مخطط الإنعراج الخاص بالرمل والرمل المعالج. اين نقوم بتحديد الخطوط المراد معرفة قيم تعريضاتها. فيقوم البرنامج بحساب قيم التعريض عند منتصف ارتفاع ذروة الخطوط المحددة، ثم يعرض جدولاً يتضمن قيم زوايا الانعراج وتعريضات الخطوط الموافقة لها. بعد ذلك أدخلنا المعطيات سابقة الذكر في برنامج Excel وقمنا بحساب قيم الحجم البلوري D . ثم قمنا بحساب الحجم المتوسط للبلورات لكل من الرمل والرمل المعالج. النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول (3-4) والجدول (3-5).

الجدول (3-4): مقاس بلورات الكوارتز في عينة من الرمل الطبيعي.

العينة	زاوية الانعراج 2θ	FWHM($^\circ$)	D(nm)	D_{avg} (nm)
رمل طبيعي	21.23382	0.26165	30.89	31.84
	36.84573	0.20907	40.05	
	39.75886	0.26126	32.33	
	42.79897	0.26898	31.72	
	46.13914	0.21949	39.34	

	50.45632	0.33436	26.26	
	50.9664	21.08704		
	55.29619	0.76545	11.72	

الجدول (5-3): مقاس بلورات الكوارتز في عينة من الرمل المعالج.

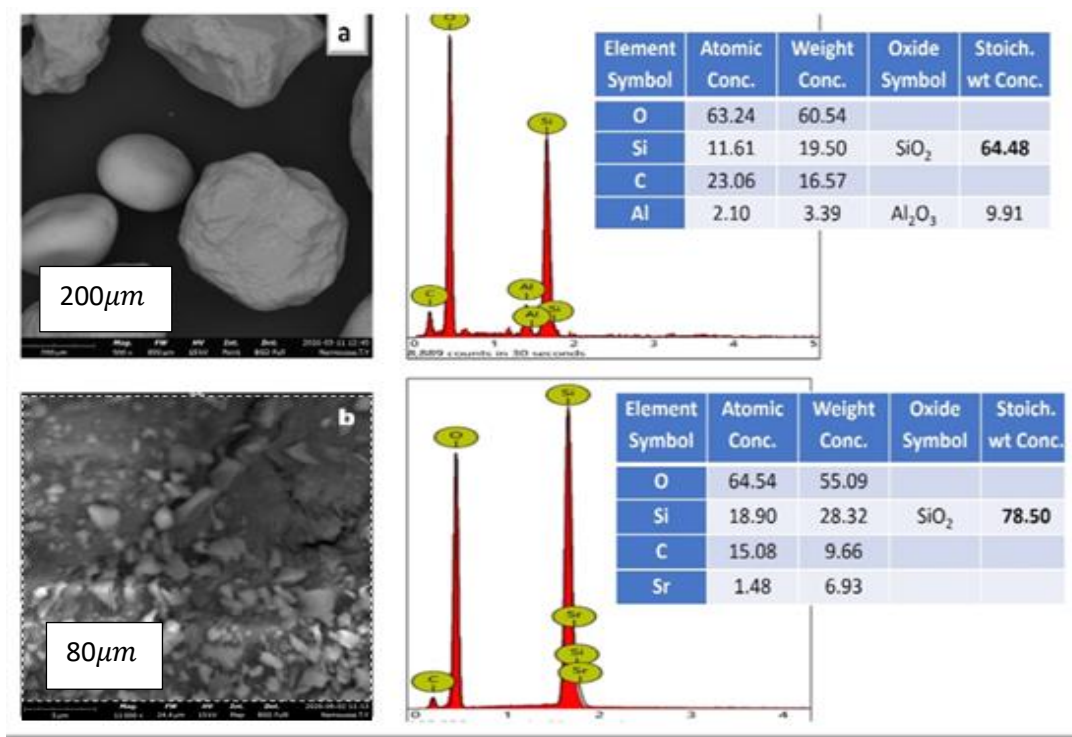
العينة	زاوية الإنعراج 2θ	FWHM($^{\circ}$)	D(nm)	$D_{avg}(nm)$
رمل معالج	21.23176	0.27389	29.51	28.81
	26.97189	0.19002	42.99	
	36.84547	0.22331	37.50	
	39.75941	0.27952	30.22	
	40.63190	0.21195	39.97	
	42.79881	0.26905	31.71	
	46.13843	0.21129	40.87	
	50.45698	0.31413	27.96	
	55.28934	0.70889	12.65	
	60.28827	0.34259	26.82	
	64.36305	0.29664	31.64	
	65.73360	0.76092	12.43	
	68.04183	0.38007	25.22	
	68.60567	0.43800	21.96	
	72.64673	0.40427	24.39	
	73.80505	0.32706	30.38	
	75.94463	0.41693	24.17	

	77.96525	0.36140	28.28	
--	----------	---------	-------	--

نسجل ان الحجم البلوري للرمل بلغ 31.84 نانومتر والحجم البلوري للرمل المعالج بلغ 28.81 نانومتر وهو ما يؤكد ان المعالجة الحمضية بالإضافة انها تخلصنا من الشوائب فهي أيضا تؤثر على الحجم البلوري للكوارتز اين لاحظنا نقصان في هذا الأخير. وهذا حتما سيساعد على تحويل الكوارتز ذو البنية البلورية العالية الى بنية غير بلورية.

3-2-3- توصيف العينات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM/EDX

تظهر الأشكال صور مجهرية دقيقة لعينة من الرمل، الرمل المعالج والسيليكا بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح. ما تزودنا هاته التقنية بالتركيب الكيميائي للعينات.



الشكل (3-3): نتائج تحليل المجهر الإلكتروني الماسح لعينة (a) من الرمل وعينة (b) من الرمل المعالج.

العينة (a) الرمل الطبيعي:

دلت صور المجهر الإلكتروني الماسح في الشكل (3-3a) على وجود حبيبات ذات الأسطح الملساء نسبياً مع أشكال تتراوح بين شبه المستديرة والمستديرة، مع وجود بعض الحبيبات ذات الزوايا غير المنتظمة. و من خلال سلم التكبير كان حجم الحبيبات يتراوح بين 200 الى 500 ميكرومتر.

أما التحليل الكمي باستخدام تقنية EDX المرفقة بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح تظهر وجود عنصر السيليكون (Si) بنسبة وزنية تقدر بـ 19.50% والأكسجين (O) بنسبة 60.54%، مما يشير إلى وجود SiO₂ بنسبة مئوية تبلغ 64.48%. كما نلاحظ وجود شوائب واضحة من الكربون (C) بنسبة (16.57%) والألمنيوم (Al) بنسبة 3.39% أكاسيد الألمنيوم (Al₂O₃) بنسبة 9.91%.

العينة (b) الرمل المعالج:

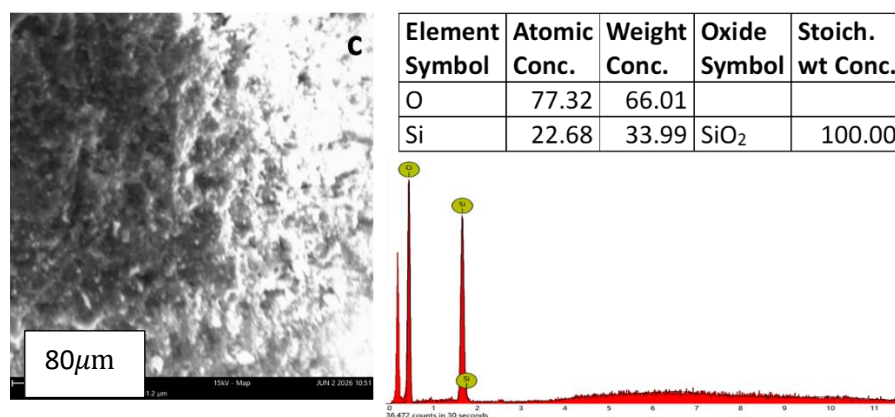
توضح صورة المجهر الإلكتروني الماسح في الشكل (b3-3) تفتت كبير للحبيبات وتحولها إلى مسحوق ناعم جداً بحجم حبيبي صغير جداً وتظهر الحبيبات بأشكال زاوية وحادة وغير منتظمة ناتجة عن عمليات المعالجة بحمض الهيدروكلوريك (HCl) والطحن بإستعمال الهاون.

ارتفعت نسبة السيليكون (Si) إلى (28.32%) وزادت نسبة أكسيد السيليكون لتصل إلى (78.50%) اختفت شوائب الألومنيوم تماماً نتيجة ذوبانها في حمض الهيدروكلوريك (HCl)، بينما ظهرت شوائب طفيفة من السترونشيوم (Sr) بنسبة (6.93%) وانخفضت نسبة الكربون إلى (9.66%).

تؤكد هذه النتيجة كفاءة المعالجة الحمضية في إزالة الشوائب المعدنية الطينية القابلة للذوبان (مثل أكاسيد الألومنيوم)، مما ساهم في رفع النقاء الأولي للسيليكا.

العينة (c) للسيليكا المستخرجة:

توضح صورة المجهر الإلكتروني الماسح في الشكل ادناه صور مجهرية للسيليكا المستخرجة.



الشكل (3-4): نتائج تحليل المجهر الإلكتروني الماسح لعينة السيليكا المستخلصة.

يظهر التركيب المورفولوجي على شكل شبكية مسامية دقيقة جداً، وهي البنية المميزة للسيليكا النانوية الناتجة عن عمليات الترسيب الكيميائي المتقدمة (Sol-Gel). كما يمكننا من خلال سلم الصورة استنتاج ان السيليكا المتحصل عليها ذات حجم حبيبي نانومتري.

يُظهر الطيف قمتين رئيسيتين فقط هما الأكسجين (O) بنسبة 66.01% والسيليكون (Si) بنسبة 33.99%. والنسبة الوزنية لأكسيد السيليكون (SiO₂) وصلت إلى (100%). نلاحظ أيضاً اختفاء جميع الشوائب السابقة (Al, C, Sr)، مما يدل على نجاح عملية غسل وتنقية وترسيب عينات الرمال للوصول إلى سيليكا نقية تماماً وبمورفولوجيا ذات مساحة سطحية عالية، وهو الهدف الأساسي من مراحل التنقية الشاملة.

مقارنة النتائج مع دراسات سابقة

تتفق النتائج التجريبية المستخلصة في هذا البحث بشكل وثيق مع ما أورده الدراسة [15]، والتي أشارت إلى أن المعالجة الكيميائية بحمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيزات مدروسة تمتلك فاعلية عالية في إذابة الشوائب المعدنية المصاحبة لمعادن الفلسبار والطين (مثل الألومنيوم والكالسيوم)؛ حيث تؤدي هذه المعالجة إلى تفكك جزئي في بنية الحبيبات السطحية وزيادة ملحوظة في درجة النقاء بنسب تتراوح بين 75% و 82% وهذا

بدوره يُفسّر علمياً اختفاء عنصر الألومنيوم تماماً في العينة (b)، وارتفاع نسبة السيليكا (SiO_2) لتصل إلى 78.50\%

ومن جهة أخرى، تؤكد الدراسات [16, 17] أن التحول المورفولوجي الملاحظ من الحبيبات المستديرة الخشنة (للمل الخام) إلى شبكة مسامية دقيقة جداً في العينة (c)، يُمثل السلوك النمطي المميز للسيليكا غير البلورية (Amorphous Silica) عند ترسيبها كيميائياً. علاوة على ذلك، فإن وصول نسبة نقاء السيليكا (SiO_2) إلى 100\% يُعد دليلاً قطعياً على كفاءة عمليات الترشيح والغسيل المتكرر بالماء المقطر، والتي أدت إلى إزالة بقايا الأملاح الذائبة والشوائب الناتجة عن التفاعل تماماً.

مراجع الفصل الثالث

- [1] Meftah, N., Hani, A., & Merdas, A. "Extraction and physicochemical characterization of highly-pure amorphous silica nanoparticles from locally available dunes sand". *Chemistry Africa*, 6(6), 3039–3048, (2023).
- [2] Oglesbee, T., et al. "A mineralogical and geochemical investigation of modern aeolian sands near Tonopah, Nevada: Sources and environmental implications". *Catena*, 194, 104640,(2020).
- [3] Mesecke, K., Malorny, W., & Warr, L. N. "In situ monitoring of hydrothermal reactions by X-ray diffraction with Bragg-Brentano geometry". *Applied Crystallography*, 53(4), 1163–1166,(2020).
- [4] Meftah, N., & Mahboub, M. S, "Spectroscopic characterizations of sand dunes minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD analyses". *Silicon*, 12(1), 147–153, (2020).
- [5] Munasir, M., Rohmawati, L., Faaizatunnisa, N., Hardianto, Y. P., Hidayat, N., & Taufiq, A. " Facile-route synthesis of SiO₂ nanoparticles (NPs) from natural sands: Quartz and cristobalite crystalline phases". *Journal of Alloys and Compounds*, 1030, 180865.(2025).
- [6] Andolsi, A., & Chaari, I. "Valorization of Tunisian Silica Sand for the Synthesis of Silica Gel and its Application as a Sustainable Adsorbent for Crystal Violet Dye Removal". *Useful Materials Valorization Laboratory, National Center of Research in Materials Sciences, Tunis, Tunisia*. (2026).
- [7] Daulay, S., Yuwono, A. H., Ismail, A., Sofyan, N., & Dhaneswara, D. "Fabrication and Characterization of Silica Nanoparticles from Beach Sand". *Engineering Chemistry*, 6, 53-58. (2024).
- [8] طويل مريم، أطروحة دكتوراه، تشخيص وتنقية رمال كثبان شمال شرق الصحراء الجزائرية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2025.
- [9]Beddiaf, S., Chihi, S., & Leghrieb, Y, "The determination of some crystallographic parameters of quartz in the sand dunes of Ouargla, Algeria". *Journal of African Earth Sciences*, 106, 129-133, (2015).
- [10]Chandrasekaran, A., et al. "Effect of minerals and heavy metals in sand samples of Ponnai river, Tamil Nadu, India". *Scientific Reports*, 11(1), 23199, (2021).
- [11]Maina, J. W, et al , "Purification of silica sand for scientific applications", *Journal of Cleaner Production*, (2017).
- [12]Tan, K. H, "Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic, and Total Chemical Methods". *CRC Press*, (2010).
- [13] Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. "Spectrometric identification of organic compounds (7th ed.)". *John Wiley & Son*, (2005).

- [14] Nasri, H., et al, "*Characterization of sand from Jebel Ad-Darin Sened (GafsaTunisia)*". *Silicon*, 13(11), 3827-3834,(2021).
- [15] Abdelbaki, N., et al, "Purification and characterization of silica sand from dune deposits for industrial applications." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 552, 120450, (2021).
- [16] Sayyed, M. I., et al, "Synthesis of high-purity amorphous silica from natural sand using chemical purification methods." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 281, 125890, (2022).
- [17] Laza, R., et al. "Morphological and chemical evolution of quartz sand during advanced acid leaching processes." *Powder Technology*, Vol. 345, pp. 112-121,(2019).

الخاتمة

الخاتمة العامة

تكتسب السيليكا النانوية أهمية بالغة في العديد من المجالات العلمية والصناعية الحديثة نظراً لخصائصها البنوية

الفريدة، مثل مساحتها السطحية الفائقة، وتوزيعها المسامي المنتظم، ونشاطها الكيميائي العالي.

وتفتح هذه المادة آفاقاً تكنولوجية واسعة تشمل كفاءتها العالية كعامل محفز في الصناعات البتروكيمياوية، وقدرتها الفائقة على امتزاز الملوثات والمعادن الثقيلة في معالجة المياه البيئية، فضلاً عن دورها الحيوي في تدعيم الخواص الميكانيكية للمواد المركبة والخرسانة في الهندسة المدنية، واستخدامها في الأنظمة الطبية الذكية لحمل وتوجيه الأدوية.

وتتويجاً لهذا العمل التجريبي الذي هدف إلى إنتاج هذه المادة الاستراتيجية عبر تثمين الموارد الطبيعية المحلية، نجحت هذه الدراسة في استخلاص السيليكا النانومترية اللابلورية الطور وبدرجة نقاوة فائقة من رمال كثبان منطقة الوادي، وذلك بالاعتماد على مسار كيميائي يدمج بين التطهير الحمضي وطريقة الترسيب السول-جل وقد أسفرت الدراسة عن الاستنتاجات العلمية الأساسية التالية:

✓ حققت عملية الاستخلاص مردوداً مئوياً متميزاً قدر بـ 75.75% وتُعزى هذه النسبة العالية إلى الغنى الطبيعي لرمال المنطقة بمعدن الكوارتز وكفاءة البرتوكول التجريبي المتبع.

✓ أثبت التوصيف الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) نجاح تفكيك الشبكة البلورية الصلبة للكوارتز وتحولها إلى بنية نانوية تفاعلية، نتيجة ظهور حزم الامتصاص الاهتزازية النموذجية للروابط

(Si-O-Si) عند العدد الموجي 1080 cm^{-1} .

✓ أكدت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) الاختفاء الكامل للقمم الحادة البلورية المميزة لألفا-كوارتز والشوائب المعدنية المصاحبة، وظهور هالة عريضة مركزها عند الزاوية $2\theta = 22^\circ$. وهي البصمة الفيزيائية القاطعة لتشكيل السيليكا في طورها اللابلوري (Amorphous Phase).

✓ كشفت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) عن تحول مورفولوجي جذري من الحبيبات الرملية الخشنة والمستديرة إلى شبكة دقيقة جداً ذات بنى مسامية متجانسة تقع ضمن المقياس النانوي.

✓ أثبت التحليل الكيميائي كميّاً (EDX) قفز النسبة الكتليّة لأكسيد السيليسيوم (SiO_2) إلى (100%) في المسحوق النهائي، مع الخلو التام للعينة من أي ملوثات أو عناصر معدنية أجنبية كانت متواجدة في الرمل الخام.

وفي الأخير اثبت النتائج نجاح هاته الدراسة في تثمين مادة الرمل كمصدر طبيعي متوفر في منطقتنا وكذلك اثبتت النتائج كفاءة مبهرة للبرتوكول المتبع في استخلاص السيليكا الغير بلورية عالية النقاوة وذات حجم نانومتري بمردود عالي.

ملخص

تعتبر السيليكا النانوية مادة استراتيجية تحظى باهتمام بالغ في التطبيقات النانوتكنولوجية والبيئية بفضل خصائصها البنيوية الفريدة ومساحتها السطحية الفائقة. تهدف هذه الدراسة إلى تثمين الموارد الطبيعية المحلية من خلال استخلاص السيليكا النانوية الابلورية وبدرجة نقاوة عالية من رمال كثبان منطقة الوادي (الجزائر). أظهرت النتائج التجريبية كفاءة عالية في عملية الاستخلاص بمردود كمي متميز بلغت نسبته 75.75% أكد التوصيف البنيوي باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) التحول التام للشبكة البلورية للكوارتز إلى طور لابلوري نقي، وهو ما عززته نتائج الطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) التي أظهرت الحزم الاهتزازية المميزة لروابط (Si-O-Si). كما كشف المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والتحليل العنصري (EDX) عن بنية مسامية متجانسة في المقياس النانوي ونقاء كيميائي مطلق لأكسيد السيليكون بنسبة 100%.

الكلمات المفتاحية: سيليكا نانوية، طريقة سائل-هلام، طور لابلوري، توصيف بنيوي.

Abstract

Nanosilica Materials is considered a strategic material that receives significant attention in nanotechnology and environmental applications, thanks to its unique structural properties and superb surface area. This study aims to valorize local natural resources by synthesizing high-purity amorphous nanosilica from the dune sands of the El-Oued region (Algeria). The experimental results demonstrated high efficiency in the extraction process, achieving an outstanding quantitative yield of 75.75%. Structural characterization using X-ray diffraction (XRD) confirmed the complete transformation of the quartz crystalline lattice into a pure amorphous phase, which was further supported by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) results showing the characteristic vibrational bands of (Si-O-Si) bonds. Furthermore, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) revealed a homogeneous porous structure at the nanoscale and an absolute chemical purity of silicon dioxide at 100%.

Keywords: Nanosilica, Sol-Gel method, Amorphous phase, Structural characterization.