



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: الهندسة الكيميائية

من اعداد الطلبة:

1- نورالدين نيد

2- محمد مصباحي

3- رياض ديوان

الموضوع

تحضير الجسيمات النانوية لأوكسيد الزنك (ZnO) بتقنية البلازما الباردة في وجود الطين كمادة حاملة

نوقشت في: 2025/05/28

أمام لجنة المناقشة:

جامعة الوادي.

رئيسا

أ. صلاح الدين العويني

جامعة الوادي.

مناقشا

د. جميلة برة

جامعة الوادي.

مشرفا

د. عبد الغني سروي

الموسم الجامعي: 2025/2024

الملخص:

تناول هذا البحث تخليق وتوصيف مادة مركبة نانوية قائمة على جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) المدعمة على الطين الطبيعي كمادة حاملة. تم توظيف تقنية البلازما الباردة كنهج تصنيعي مبتكر وصديق للبيئة، بهدف دراسة تأثيرها على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمنصة الطين، وتقييم كفاءتها في إنتاج جسيمات ZnO نانوية ذات ثباتية عالية وتوزيع حجمي منتظم.

تضمنت المنهجية التجريبية معالجة مزيج من الطين وسليفة الزنك بالبلازما الباردة، تلتها عمليات تجفيف ومعالجة حرارية. تم توصيف الخصائص البنيوية والوظيفية للمواد المحضرة باستخدام تقنيات متقدمة شملت مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) وحيود الأشعة السينية (XRD).

أظهرت النتائج تحسناً ملموساً في الخواص الامتزازية لسطح الطين بعد المعالجة بالبلازما. كما أكدت نتائج حيود الأشعة السينية التكوين الناجح لجسيمات ZnO النانوية ذات درجة تبلور محسنة وتوزيع متجانس على سطح الطين. تستنتج هذه الدراسة أن تقنية البلازما الباردة تمثل مساراً فعالاً لتصنيع مواد مركبة من (Clay/ZnO) ذات أداء وظيفي معزز، مما يجعلها مرشحاً واعداً للتطبيقات البيئية المتقدمة، وبشكل خاص في مجال معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: تكنولوجيا النانو، أكسيد الزنك، الجسيمات النانوية، البلازما الباردة، الطين، التطبيقات البيئية.

Abstract:

This study focuses on the synthesis and characterization of a nanocomposite material based on zinc oxide (ZnO) nanoparticles supported on natural clay as a carrier. Cold plasma technology was employed as an innovative and environmentally friendly fabrication approach, aiming to investigate its effect on the physical and chemical properties of the clay matrix and to evaluate its efficiency in producing ZnO nanoparticles with high stability and uniform size distribution.

The experimental methodology involved treating a mixture of clay and a zinc precursor with cold plasma, followed by drying and thermal processing steps. The structural and functional properties of the synthesized materials were characterized using advanced techniques, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD).

The results revealed a significant improvement in the adsorption properties of the clay surface after plasma treatment. Furthermore, XRD analysis confirmed the successful formation of ZnO nanoparticles with enhanced crystallinity and homogeneous distribution on the clay surface. This study concludes that cold plasma technology represents an effective route for fabricating (Clay/ZnO) nanocomposites with enhanced functional performance, making them promising candidates for advanced environmental applications, particularly in the field of water treatment.

Keywords: Nanotechnology, Zinc Oxide, Nanoparticles, Cold Plasma, Clay, Environmental Applications.

إهداء

إلى من كان لهم الفضل بعد الله في وصولي إلى هذه المكانة،
إلى من سهرت أعينهم لأجل راحتي، وضحووا بالكثير من أجلي،
إلى والديّ العزيزين، وسبب نجاحي بعد توفيق الله،
إلى أساتذتي الكرام، منارات العلم والنور،
إلى أصدقائي وزملائي الذين ساندوني في كل خطوة،
إلى كل من زرع في قلبي الأمل، وشجّعني على الاستمرار،
أهدي ثمرة جهدي هذه عربون محبة وامتنان إلى

(...أمي...)

نور الدين

إهداء

بسم الله، وبحمده، وبتوفيقه، أهدي هذا العمل إلى:

إلى أمي

يا من كنتِ الدعاء الذي لا يغيب، والنبض الذي لا ينكسر...

لولاك بعد الله، ما وصلتُ إلى هذا اليوم.

إلى والدي

سندي في الحياة، ومصدر حكمتي وصبري...

شكرًا على كل لحظة كنتَ فيها قريبًا من روحي.

إلى أساتذتي الكرام

أنتم مشاعل العلم والنور، فلکم كل الاحترام والامتنان على دعمكم وتوجيهكم.

إلى زملائي وأصدقائي

شركاء الدرب، ورفقاء التعب، لكل من وقف إلى جانبي بكلمة أو ابتسامة، أنتم جزء

من هذا النجاح.

مصباحي محمد

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى
من سمعني في الأمل، ورباني على طريق الصواب...

إلى والدي العزيز

الذي رافقني بدعمه وأبًا على مدى سنوات الدراسة،

وظل نموذجًا للعطاء حتى آخر لحظة.

تغمده الله برحمته الواسعة.

شكرًا والدي...

وإلى من علمتني الصبر والأمل،

وأعطت وأعطت بإخلاص،

إلى أمي الحبيبة، أطال الله في عمرها.

شكرًا أمي...

وإلى أحبائي الغاليين،

ديوان رياض

شكر وعرّفان

نتقدم بجزيل الشكر والعرّفان لكل من ساهم في إنجاز هذا العمل، فلولاً دعمهم وتوجيهاتهم لما كان لهذا الجهد أن يرى النور.

كما نعرب عن خالص الامتنان لأساتذتنا الكرام الذين أناروا لنا درب العلم والمعرفة، وزودونا بالإرشاد والنصح طوال مسيرتنا التعليمية. ولا يفوتنا أن نشكر زملاءنا وأصدقاءنا الذين وقفوا إلى جانبنا وقدموا لنا العون والمساندة في كل خطوة.

ونخص بالشكر والتقدير الأستاذ المشرف الفاضل عبد الغني سروي، الذي كان لدعمه وتوجيهاته العلمية القيمة، ودوره البناء، بالغ الأثر في إنجاز هذا العمل، إذ لم يدخر جهداً في تقديم النصح والإرشاد طيلة فترة إعداد هذه المذكرة.

كما نعبر عن بالغ تقديرنا وامتناننا للسادة أعضاء لجنة المناقشة المحترمين، لما بذلوه من جهد في قراءة ومناقشة هذا العمل، وتقديم ملاحظاتهم وتوجيهاتهم السديدة التي أثرت مضمون البحث وساهمت في الارتقاء به.

ولا يسعنا أيضاً إلا أن نعبر عن عميق تقديرنا لعائلتنا الغالية، التي كانت مصدر قوتنا وإلهامنا، ووفرت لنا الدعم المعنوي والمادي دون كلل أو ملل. فبفضل صبرهم وتضحياتهم تمكّننا من الوصول إلى هذه المرحلة. كما نشكر كل من قدم لنا يد العون، سواء بالمشورة أو المراجعة أو التشجيع، أو حتى بكلمة طيبة أو دعاء صادق.

وأخيراً، نحمد الله سبحانه وتعالى الذي وفقنا لإتمام هذا العمل، ونسأله التوفيق والسداد في المستقبل.

والله ولي التوفيق.

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان	الملخص
		الشكر والعرفان
I		الفهرس
III		فهرس الاشكال
IV		فهرس الجداول
V		فهرس الرموز
1	مقدمة عامة
الفصل الأول: الإطار النظري والدراسات السابقة		
4	1.1 مدخل إلى تكنولوجيا النانو والجسيمات النانوية
4	1.1.1 تعريف الجسيمات النانوية وخصائصها المميزة
4	1.1.2 الخصائص الفريدة للمواد النانوية
9	1.1.3 تصنيف الجسيمات النانوية
11	1.1.4 طرق توليد الجسيمات النانوية
15	1.1.5 تطبيقات الجسيمات النانوية
18	1.2 أكسيد الزنك (ZnO) النانوي: الخصائص والتطبيقات
18	1.2.1 التركيب البلوري والخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزنك
21	1.2.2 أهمية أكسيد الزنك النانوي كمادة شبه موصلة
22	1.2.3 تطبيقات أكسيد الزنك النانوي
24	1.3 تقنية البلازما الباردة
24	1.3.1 مفهوم البلازما
24	1.3.2 أنواع البلازما

26	1.3.3. المبادئ الفيزيائية والكيميائية للبلازما الباردة
29	1.3.4. طرق توليد البلازما الباردة
32	1.3.5. مزايا وتطبيقات البلازما الباردة
33	1.4. الطين كمادة ممتزة
33	1.4.1. أنواع الطين وتركيبه الكيميائي
35	1.4.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين
36	1.4.3. آليات المتراز في الطين
37	1.4.4. استخدامات الطين في تكنولوجيا النانو
39	1.4.5. تداخل تقنية البلازما الباردة مع آليات المتراز
40	خاتمة الفصل الأول

الفصل الثاني: المواد والطرائق التجريبية

45	2.1. المواد الكيميائية والأجهزة المستخدمة
45	2.1.1. المواد الكيميائية المستخدمة
49	2.1.2. منظومة مفاعل البلازما الباردة
51	2.1.3. أجهزة التوصيف والتحليل
52	2.2. الطرائق التجريبية
52	2.2.1. تحضير وتنقية الطين
54	2.2.2. تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) المدعمة على الطين
56	2.2.3. تحضير الطين كمادة حاملة لأوكسيد الزنك النانوي
63	خاتمة الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

66	3.1. نتائج ومناقشة طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
66	3.1.1. الطين قبل وبعد المعالجة بالبلازما
68	3.1.2. أكسيد الزنك النانوي المنتج بالبلازما
69	3.1.3. امتزاز الطين لأوكسيد الزنك النانوي بنسب مختلفة

74	3.2. نتائج ومناقشة حيود الأشعة السينية (XRD)
74	3.2.1. الطين قبل وبعد المعالجة بالبلازما
75	3.2.2. عينات (Clay/ZnO) بنسب مختلفة
77	3.2.3. أكسيد الزنك النانوي المنتج بالبلازما
77	3.3. الاستنتاج العام
79	خاتمة الفصل الثالث
81	الخاتمة العامة

فهرس الاشكال

الصفحة	الشكل
5	الشكل (1-1): الخصائص البصرية للجزيئات النانوية من الذهب الغوراني والفضة.
6	الشكل (2-1): تأثير الحصر الكمي على تجزئة مستوى الطاقة وتوسع فجوة النطاق في أشباه الموصلات.
7	الشكل (3-1): قانون الاختلاف للصلابة العادية وصلابة الخدش مع زيادة درجة حرارة التصليد.
8	الشكل (4-1): الخصائص المغناطيسية للجسيمات النانوية.
12	الشكل (5-1): طرق توليف مختلفة لتحضير الجسيمات النانوية المعدنية.
13	الشكل (6-1): تحضير الجسيمات النانوية بالليزر في المحلول.
14	الشكل (7-1): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة من عملية sol-gel من السلائف الى الهلام.
16	الشكل (8-1): بعض تطبيقات الجسيمات النانوية.
17	الشكل (9-1): بعض تطبيقات النانو في الطب.
18	الشكل (10-1): تمثيل للتركيب البلوري لـ ZnO بأنواعه الثلاثة (a): هيكل (B1) NaCl ، (b) هيكل (B3) Zinc Blende ، (c) هيكل (B4) Wurtzite
19	الشكل (11-1): هيكل سداسي (B4) Wurtzite لـ ZnO .
20	الشكل (12-1): بنية الخلية الأولية Wurtzite Zn
25	الشكل (13-1): درجات حرارة الإلكترونات (Te) والأنواع الثقيلة (Tg) في البلازما كدالة للضغط.
27	الشكل (14-1): رسم تخطيطي للمحلول اثناء البلازما الباردة.
27	الشكل (15-1): (a) تفريغ حاجز عازل مدفوع بنبضات عالية الجهد قصيرة المدة في الأرجون (b). نفاثة بلازما باستخدام الهيليوم، تولد عمودًا من البلازما الباردة بطول ~2.5 سم.
31	الشكل (16-1): تقنيات التفريغ البلازمي مثل التفريغ التاجي، وتفريغ الحاجز العازل، والبلازما النفاثة، والتفريغ الميكرووييف.

- 38 الشكل (17-1): امتزاز الملوثات على المواضع السطحية المختلفة للطين النانوي.
- 38 الشكل (18-1): آلية امتزاز المعادن الثقيلة على سطح الطين النانوي.
- 47 الشكل (II-1) : اسيات الزنك الثنائي المائية
- 49 الشكل (II-2) : المكان الذي اخذت منه عينة الطين الفيضي.
- 51 الشكل (II-3) : جهاز البلازما المستعمل في التجربة
- 53 الشكل (II-3) : جهاز Cary 630 FTIR المستعمل
- 56 الشكل (II-4) : أوكسيد الزنك النانوي بعد التجفيف
- 57 الشكل (II-5) : أوكسيد الزنك النانوي بعد الحرق
- 69 الشكل (III.1) : طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين قبل المعالجة بالبلازما
- 70 الشكل (III.2) : طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين بعد المعالجة بالبلازما
- 71 الشكل (III.3) : طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) لأوكسيد الزنك النانوي
- 73 الشكل (III.4) : طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) ZnO/Clay (0.1/0.9)
- 75 الشكل (III.5) : طيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) ZnO/Clay (0.2/0.8)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
22	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزنك	1-I
55	نسب المواد المستعملة لتحضير ZnO	2-I
58	نسب العينات المحضرة من ZnO والطين	2-II
64	ظروف التحضير للبلازما الباردة للعينات المرجعية والعينات المركبة	3-II
69	نتائج قياسات FTIR للطين قبل وبعد المعالجة بالبلازما	1-III
71	نتائج FTIR لأوكسيد الزنك النانوي	2-III
74	امتزاز أيونات الرصاص على المواد المدروسة	3-III
76	كفاءة الامتزاز ونسبة الإزالة (%) للرصاص	4-III

الترميز والاختصارات

التعريف	الرمز/الاختصار	الفئة
نانومتر، وحدة قياس تساوي 10^{-9} متر	nm	الوحدات والقياسات
إلكترون فولت، وحدة قياس للطاقة الصغيرة جدًا	eV	
ميلي إلكترون فولت، جزء من الألف من الإلكترون فولت (1000/1)	meV	
درجة الحرارة المئوية	$^{\circ}\text{C}$	الجسيمات النانوية
وحدة الغرام لقياس الكتلة	g	
وحدة المليلتر لقياس الحجم	ml	
وحدة لقياس الحموضة والقاعدية	pH	
الجسيمات النانوية (Nanoparticles)	NPs	
الجسيمات النانوية للذهب	AuNPs	
الجسيمات النانوية للفضة	AgNPs	
الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$	
أكسيد الزنك	ZnO	
البلازما الهوائية الباردة (Cold Atmospheric Plasma)	CAP	
تفريغ الحاجز العازل (Dielectric Barrier Discharge)	DBD	الأشعة والإضاءة
نفثة البلازما عند الضغط الجوي غير المستقر	N-APPJ	
الأشعة فوق البنفسجية	UV	
الصمام الثنائي الباعث للضوء	LED	الأصناف التفاعلية
الأصناف التفاعلية للأوكسجين (Reactive Oxygen Species)	ROS	
الأصناف التفاعلية للنيتروجين (Reactive Nitrogen Species)	RNS	
رمز جذر الهيدروكسيل الحر	$\text{OH}\cdot$	
أسيئات الزنك الثنائي المائية	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
صيغة الماء المقطر	H_2O	المركبات الكيميائية
صيغة حمض الهيدروكلوريك	HCl	
صيغة غاز النيتروجين	N_2	
صيغة غاز الأوكسجين	O_2	
صيغة الأوزون	O_3	
صيغة أكاسيد النيتروجين	NO/NO ₂	
بولي أوكسوميثالات، مركبات كيميائية تُستخدم في التحفيز	POMs	
ثلاثي إيثانول أمين، مركب عضوي يُستخدم في الإنتاج الكيميائي	TEA	
تقنية حيود الأشعة السينية	XRD	

مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	FTIR
طريقة كيميائية لتحضير الجسيمات النانوية	Sol-Gel
دالة توزيع طاقة الإلكترونات	EEDF
الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر للشحنة	pH _{pzc}

التقنيات التحليلية

مصطلحات تقنية

مقدمة عامة

يُعد علم النانو ثورة علمية وتكنولوجية معاصرة، فاتحاً آفاقاً غير مسبوقة للتعامل مع المادة على المستوى الذري والجزيئي، مما أتاح تصميم وتطوير مواد جديدة ذات خصائص استثنائية لم تكن معروفة في المواد التقليدية. (Sajid, 2022) وفي قلب هذه الثورة، تبرز الجسيمات النانوية كمجال بحثي حيوي ومتسارع النمو، نظراً لما تتمتع به من سمات فريدة تتبثق من أبعادها المتناهية الصغر، والتي تميزها عن نظيراتها ذات الحجم الأكبر. وقد أثبتت هذه المواد النانوية، وبشكل خاص أكسيد الزنك النانوية، قدرات واعدة في طيف واسع من التطبيقات الحيوية والصناعية، شملت مجالات الطب، والزراعة، والطاقة، ومعالجة المياه، والتحفيز الضوئي، وتطوير المستشعرات، وغيرها من الميادين التي تمس الحياة العصرية بشكل مباشر. (Lebaka et al., 2025; de Lucas-Gil et al., 2020)

في ظل هذا الاهتمام المتزايد، ومع الحاجة المستمرة لابتكار طرق تحضير فعالة وصديقة للبيئة للمواد النانوية، تظهر تقنية البلازما الباردة كأداة واعدة توفر مزايا فريدة في تصنيع ومعالجة هذه المواد. تتميز هذه التقنية بقدرتها على توليد جسيمات نانوية ذات نقاء عالٍ، مع إمكانية التحكم الدقيق في حجمها وشكلها، كل ذلك ضمن ظروف تشغيلية معتدلة وآمنة بيئياً. (Primc et al., 2021) وقد مكّنت تقنيات البلازما من تحضير أكسيد الزنك النانوية عالي البلورة دون الحاجة إلى درجات حرارة مرتفعة أو مذيبات عضوية. (Ali et al., 2025)

من جانب آخر، يمثل الطين، بمكوناته الطبيعية وخصائصه الامتزازية الفريدة، مادة خام واعدة للاستخدام في تكنولوجيا النانو، خصوصاً كداعم أو حامل للجسيمات النانوية. (Fatimah et al., 2022) إن الجمع بين الخصائص المميزة لأوكسيد الزنك النانوية، والإمكانات التي يوفرها الطين كمادة ماصة طبيعية، مع الاستفادة من المزايا التي تقدمها تقنية البلازما الباردة في عمليات التوليف والتعديل السطحي، يفتح الباب نحو تطوير مواد مركبة جديدة ذات كفاءة معززة وتطبيقات مبتكرة، خاصة في مجال المعالجة البيئية والامتزاز. (Ali et al., 2025; de Lucas-Gil et al., 2020)

وعليه، يهدف هذا العمل إلى استكشاف إمكانية تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية المدعمة على الطين باستخدام تقنية البلازما الباردة. تسعى الدراسة إلى فهم تأثير هذه التقنية على خصائص المواد الناتجة، وتقييم مدى فعاليتها في تحقيق تدعيم مستقر وفعال لأوكسيد الزنك على سطح الطين.

ولتحقيق هذه الأهداف، تم تقسيم هذا البحث إلى عدة فصول. يبدأ الفصل الأول بتقديم إطار نظري شامل يغطي المفاهيم الأساسية لتكنولوجيا النانو، الجسيمات النانوية وخصائصها، مع التركيز على أكسيد الزنك النانوية. كما يستعرض هذا الفصل تقنية البلازما الباردة ومبادئها وتطبيقاتها في تصنيع المواد النانوية،

بالإضافة إلى دراسة الطين كمادة ماصة وإمكانية تداخله مع تقنيات البلازما. ويختتم بمراجعة للدراسات السابقة والتحديات البحثية في هذا المجال. أما الفصل الثاني، فيخصص لوصف المواد المستخدمة والطرائق التجريبية المتبعة بالتفصيل، بما في ذلك تصميم منظومة البلازما وتحضير العينات وتوصيفها. وأخيراً، يعرض الفصل الثالث النتائج المتحصل عليها ويناقشها باستفاضة، بهدف استخلاص النتائج العلمية وتقديم التوصيات المناسبة.

المراجع

1. Ali, S., Aljarrah, M. T., Al-Otoom, A., & Abdelaziz, N. (2025). Development and Testing of Robust 3D Printed ZnO/Clay Photocatalysts for Sustainable Wastewater Treatment. *ACS Omega*, *10*(16), 16156–16168.
2. Lucas-Gil, E., Menéndez, J., Pascual, L., Fernández, J. F., & Rubio-Marcos, F. (2020). The benefits of the ZnO/Clay composite formation as a promising antifungal coating for paint applications. *Applied Sciences*, *10*(4), 1322.
3. Fatimah, I., Fadillah, G., Yanti, I., & Doong, R.-A. (2022). Clay-Supported Metal Oxide Nanoparticles in Catalytic Advanced Oxidation Processes: A Review. *Nanomaterials*, *12*(5), 825.
4. Lebaka, V. R., Ravi, P., Reddy, M. C., Thummala, C., & Mandal, T. K. (2025). Zinc Oxide Nanoparticles in Modern Science and Technology: Multifunctional Roles in Healthcare, Environmental Remediation, and Industry. *Nanomaterials*, *15*(10), 754.
5. Primc, G., Brenčič, K., Mozetič, M., & Gorjanc, M. (2021). Recent Advances in the Plasma-Assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials*, *11*(5), 1191.
6. Sajid, M. (2022). Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, *25*, 100319.

الفصل الأول:

الإطار النظري والدراسات السابقة

شهد علم النانو تطورًا متسارعًا خلال العقود الأخيرة، حيث أتاح التفاعل مع المادة على المستويات الذرية والجزيئية إمكانيات غير مسبوقة لتصميم مواد ذات خصائص جديدة واستثنائية. وفي هذا الإطار، حظيت الجسيمات النانوية باهتمام واسع، لما تتمتع به من سلوكيات فيزيائية وكيميائية فريدة تختلف جوهريًا عن نظيراتها في المواد التقليدية كبيرة الحجم. وقد برزت المواد النانوية، ولا سيما جسيمات أكسيد الزنك (ZnO) النانوية، كعناصر فعالة في مجموعة واسعة من التطبيقات تشمل المجالات الطبية، الزراعية، الطاقوية، البيئية، والتحفيزية، بالإضافة إلى استخدامها في تقنيات المستشعرات.

يهدف هذا الفصل إلى بناء أساس نظري متين لفهم الخصائص الجوهرية للجسيمات النانوية، من خلال تعريفها وتوضيح سلوكياتها المميزة مثل الخصائص البصرية، الإلكترونية، الميكانيكية، المغناطيسية، والحرارية. كما يتناول الفصل تصنيفات الجسيمات النانوية وطرق تحضيرها المتنوعة، سواء الفيزيائية أو الكيميائية أو البيولوجية، مع التركيز على التطبيقات العملية التي تتيحها هذه المواد في قطاعات متعددة من الحياة المعاصرة. ينتقل الفصل بعد ذلك إلى دراسة أكسيد الزنك النانوي، من حيث تركيبه البنوي وخصائصه الفيزيائية والكيميائية، مسلطًا الضوء على دوره كمادة شبه موصلة واعدة، وعلى إمكانياته الواسعة في التطبيقات الصناعية والبيئية الحديثة.

كما يتناول الفصل تقنية البلازما الباردة، بوصفها واحدة من أكثر التقنيات حداثة وأمانًا في مجال تصنيع ومعالجة المواد النانوية. ويتم استعراض المبادئ الفيزيائية والكيميائية لتوليد البلازما الباردة، وآليات التحكم بها، بالإضافة إلى مزاياها في إنتاج جسيمات نانوية ذات نقاء عالٍ وتحكم دقيق في الأبعاد والشكل. كما يناقش الفصل تطبيقات هذه التقنية في المجالات الصناعية والبحثية.

علاوة على ذلك، يستعرض الفصل دور الطين الطبيعي كمادة ممتزة ذات خواص فريدة، ويعرض أنواعه وتركيبه وآليات امتزازه، مع التركيز على إمكانيات التكامل بين خصائص الطين وتقنية البلازما الباردة لتطوير حلول مبتكرة في مجال الامتزاز والمعالجة البيئية.

ويُختتم الفصل بمراجعة تحليلية للدراسات السابقة والمفاهيم النظرية ذات الصلة، بالإضافة إلى عرض التحديات البحثية القائمة، وذلك بهدف تهيئة القارئ لفهم الخلفية العلمية والدوافع البحثية التي تستند إليها الدراسة التجريبية المقامة في الفصول اللاحقة.

1.1. مدخل إلى تكنولوجيا النانو والجسيمات النانوية:

تقنية النانو Nanotechnology هو مجال حديث يلعب دورا محوريا يوما بعد يوم في شتى المجالات و يمكن تعريفه على أنه العلم الذي يتعامل مع إنتاج الوحدات و المواد التي تتراوح أحجامها ضمن وحدات النانومتر ومعالجتها هذه الجسيمات ذات البعد الواحد يمكن استثمارها في مجال الطب، الكيمياء والفيزياء الذرية و إلى آخره من الحقول المعرفية، حيث تمتلك الجسيمات النانوية خصائص فريدة في التحفيز الإلكتروني، المغناطيسي و الكيميائي، و كما تتميز بالاستقرار العالي وقلّة التفاعلية وتمتلك التوافقية الحيوية كما تفتر إلى السمية نسبيا و تكون بأشكال متعددة و هذا ما يجعلها واسعة التطبيق في شتى مجالات الطب الحيوي كالتشخيص علاج السرطانات و الأمراض الأخرى و صناعة العقاقير و تمتلك بعض الجسيمات النانوية للفلزات خصائص مضادة للفيروسات و البكتريا و الفطريات [1].

1.1.1. تعريف الجسيمات النانوية وخصائصها المميزة:

أخذ مصطلح النانو أساسا من العبارة اليونانية nanos والتي تعني قزم dwarf أي صغير جدا، تشير وحدة قياس النانومتر إلى جزء واحد من المليار من المتر أي كل 1 نانومتر = 10^{-9} متر أو جزء من المليون من المليمتر أي 1 نانومتر = 10^{-6} متر، وتعرف الجسيمات النانوية (Nanoparticles) بأنها جسيمات دقيقة ذات بعد واحد على الأقل يتراوح حجمها من 1-100 نانومتر، كما تعرف الجسيمات النانوية أيضا على أنها ركام جزيئي (molecular aggregates) أو ركام ذري (atomic aggregates) ذات أبعاد صغيرة أو متناهية الصغر ، تمتلك عدد من الخصائص الفريدة وتتضمن المساحة والطاقة السطحية العالية والتقييد الكمي العالي (quantum confinement) [2].

1.1.2. الخصائص الفريدة للمواد النانوية:

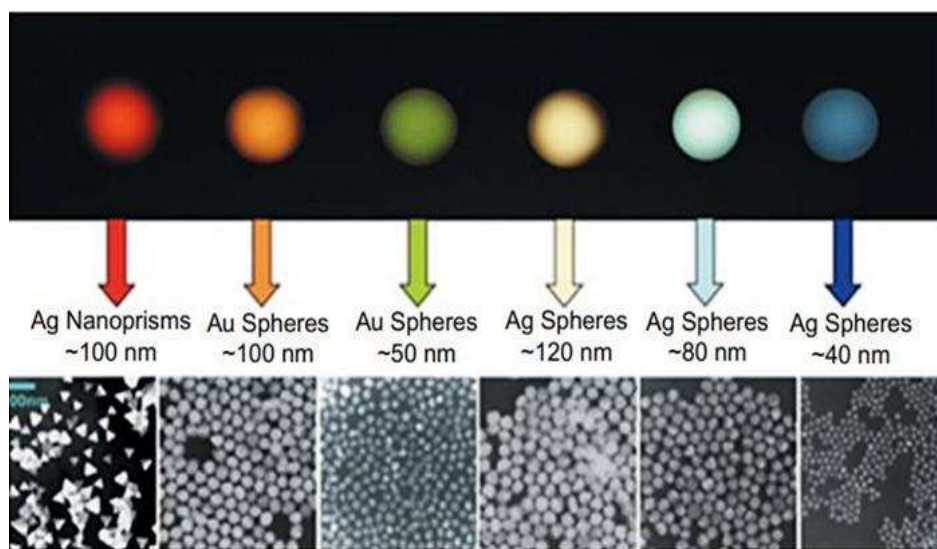
تمت دراسة الخصائص المعتمدة على الحجم والمتعلقة بالجسيمات النانوية والمواد النانوية على نطاق واسع، ومع ذلك، لا يزال هناك حاجة لتوضيح الخصائص التحفيزية المعتمدة على الشكل بطريقة أكثر شمولاً. يتغير تفاعل الجسيمات النانوية ويتحول بسبب التغيرات في حجمها، حيث تصبح نقطة انصهار الطور النانوية أقل بشكل ملحوظ مقارنة بأقسامها الأكبر، وتتغير لونها بسبب التغير في الحجم، يؤثر الحجم المحدد للجسيم على التوزيع الفضائي للإلكترونات، مما يؤدي إلى تشكيل مستويات طاقة كمية نتيجة لتأثير الحجم، يُظهر هذا

التأثير للحبس الكمومي تطبيقات متعددة في المجالات مثل: البصريات غير الخطية وأشباه الموصلات والإلكترونيات الضوئية، تظهر هذه الجسيمات النانوية بعض الظواهر الفريدة التي سيتم مناقشتها بإيجاز أدناه [3].

1.1.2. الخصائص البصرية:

عند تقليل حجم المادة إلى النانومتر، يحدث الحبس الكمومي للشحنات، مما يؤدي إلى تشكيل مستويات طاقة منفصلة، كما ينتج تغيير في لون المادة وظهور ظاهرة رنين البارزون السطحي، حيث يصبح التباعد بين مستويات الطاقة بارزًا للغاية [4]، و تتأثر الخصائص البصرية للمواد النانوية بشكل كبير بحجم الجسيمات وشكلها، فعلى المستوى النانوية تتفاعل الجسيمات بشكل مختلف مع الضوء مقارنة بالمواد السائبة، وتظهر خصائص بصرية مميزة الشكل (1-1).

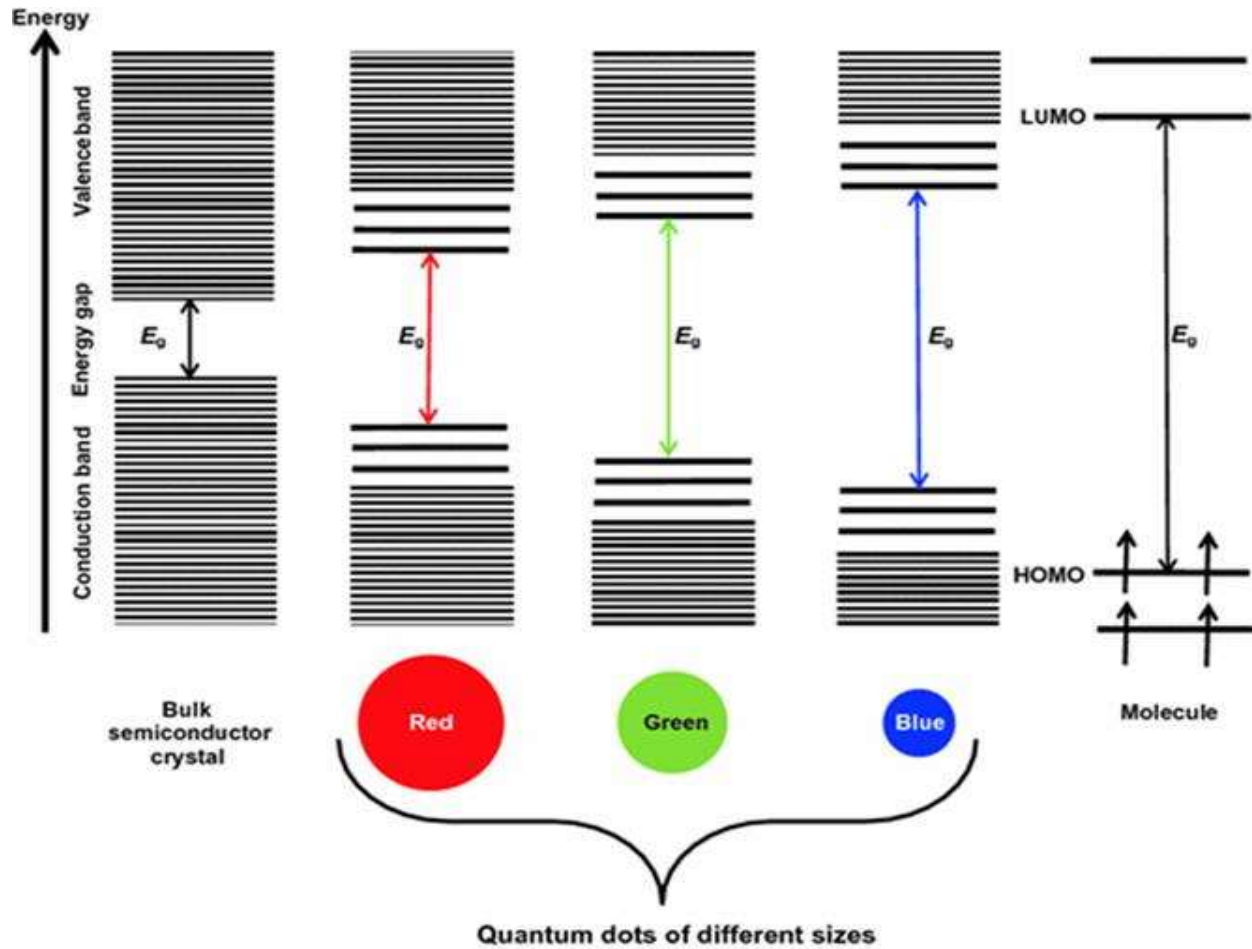
تمثل المواد النانوية فرصة لضبط طول الموجة للإشعاع الضوئي، مما يعزز التطبيقات المحتملة في المجالات مثل: الإلكترونيات الضوئية وأجهزة الاستشعار البصرية، شهدت الأبحاث الحديثة تركيزًا متزايدًا على تحضير وتوصيف الجسيمات النانوية والمواد المركبة النانوية، مما يعزز فهمنا للخصائص البصرية وتوسيع نطاق التطبيقات المحتملة [4].



الشكل (1-1): الخصائص البصرية للجزيئات النانوية من الذهب الغوراني والفضة.

1.1. 2.2 الخصائص الإلكترونية:

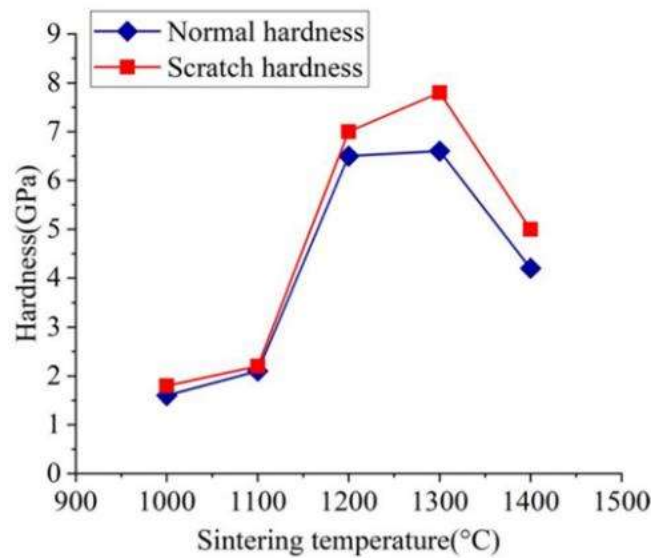
تمتلك المواد النانوية خصائص إلكترونية تعتمد على حجمها وبنيتها، مما يجعلها مثيرة للاهتمام في تصميم الأجهزة الإلكترونية النانوية. تتضمن هذه الخصائص الكهربائية مثل: الموصلية والمقاومة، ويمكن التحكم فيها عن طريق تغيير حجم الجسيمات النانوية، يتأثر التوصيل الكهربائي بالتركيب الإلكتروني للمواد النانوية، ويمكن تحويل بعض المواد الموصلة إلى عوازل عند تقليل حجمها (الشكل (1-2))، هناك عوامل مثل الشوائب وحجم الحبيبات تؤثر أيضاً على الخصائص الكهربائية، و تقدم المواد النانوية مجموعة واسعة من الخصائص الجديدة والتطبيقات المحتملة، ومع ذلك ينبغي مراعاة المخاطر البيئية والصحية المحتملة للاستفادة منها بطريقة مستدامة [5].



الشكل (1-2): تأثير الحصر الكمي على تجزئة مستوى الطاقة وتوسع فجوة النطاق في أشباه الموصلات.

1.1. 3.2 الخصائص الميكانيكية:

تتكون الخصائص الميكانيكية للمواد من عدة جوانب مثل الهشاشة، القوة، اللدونة والصلابة، المتانة وقوة التحمل والمرونة وإجهاد الخضوع (الشكل (3-1))، تمتاز المواد النانوية بخصائص ميكانيكية ممتازة نتيجة تأثير الحجم والتأثيرات السطحية والكمية للجسيمات النانوية، ويمكن أن تحسن الجسيمات النانوية الخصائص الميكانيكية للمواد من خلال تحسين حدود الحبيبات وتشكيل بنية داخل الحبيبات أو بينها. تتأثر الخواص الميكانيكية بعوامل مثل النوع والتوزيع وحالة التكتل والتشتت والبنية البلورية ومساحة السطح وكيمياء السطح، باستخدام التقنيات المبتكرة والمعالجة المناسبة، يمكن تحسين الخواص الميكانيكية للمواد النانوية وخلق منتجات جديدة محسنة لمختلف التطبيقات الصناعية [5].



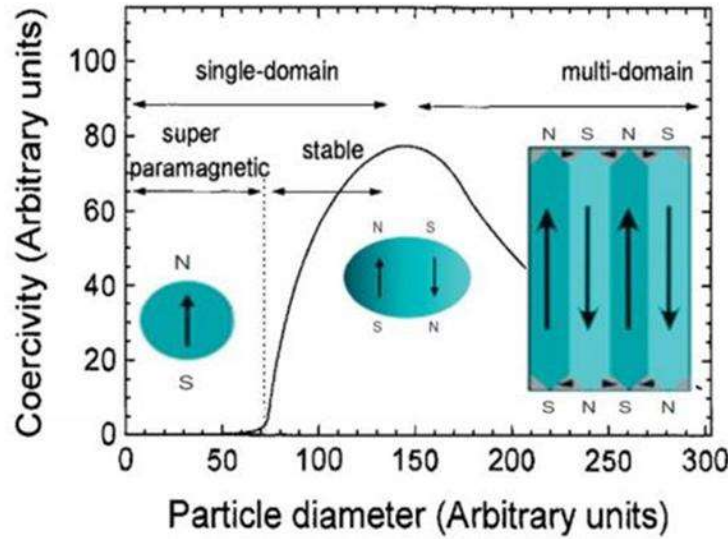
الشكل (3-1): قانون الاختلاف للصلابة العادية وصلابة الخدش مع زيادة درجة حرارة التصليد.

4.2.1.1 الخصائص المغناطيسية:

تتميز المواد المغناطيسية على المقياس النانوي بسلوك فريد يختلف عن الحالة الطبيعية الكبيرة، حيث يتغير سلوك الخواص المغناطيسية مثل التمغنط والخاصية الاتجاهية نتيجة لتقليص حجم الجسيمات وحركة الإلكترونات المحصورة.

يعزى التغير في الخواص المغناطيسية للمواد النانوية إلى كسر التناظر، والتأثيرات السطحية، وزيادة الإلكترونات على السطح، ويستخدم المواد المغناطيسية النانوية على نطاق واسع في التطبيقات الطبية والتخزين الإلكتروني وعزل الخلايا والتشخيص الطبي، تتفاوت خصائص المواد المغناطيسية النانوية بسبب تأثيرات السطح والبيئة الإلكترونية ونقل الشحنة والتفاعل المغناطيسي، مما يجعلها تظهر مجموعة متنوعة من السلوك

غير المألوف مقارنة بالمواد السائبة، و تعتمد الخواص المغناطيسية للمواد النانوية على بنية المجال المغناطيسي للمواد المغناطيسية (الشكل (4-1))، حيث تظهر الجسيمات ذات المجال الفردي سلوكًا مغناطيسيًا موحدًا بينما تظهر الجسيمات ذات المجالات المتعددة سلوكًا غير منتظم، قد تصبح المواد النانوية مغناطيسية فائقة، حيث تعكس جزيئات النانو سلوكًا فائقًا بفعل التأثيرات السطحية والتأثير المغناطيسي الحرج [5].



الشكل (4-1): الخصائص المغناطيسية للجسيمات النانوية [5].

1.2.1.5. الخصائص الحرارية:

المواد النانوية تظهر موصلية حرارية أعلى بكثير من السوائل العادية في حالتها الصلبة، حيث تكون موصلية الحرارة للنحاس في درجة حرارة الغرفة أكبر بنحو 700 مرة من تلك للماء وحوالي 3000 مرة أكبر من تلك لزيت المحرك، حتى الأكاسيد مثل ألومينا (Al_2O_3) تظهر موصلية حرارية أعلى من الماء. الموائع النانوية، التي تتكون من تشتيت جسيمات صلبة بحجم نانوي في سوائل مثل الماء أو زيت الديزل، يمكن أن تعرض خواص موصلية حرارية متقدمة بشكل كبير مقارنة بالسوائل العادية، تظهر الموائع النانوية خواص موصلية حرارية فائقة بفضل انتقال الحرارة على سطح الجزيئات، ويفضل استخدام جسيمات ذات مساحة سطح كبيرة لزيادة كفاءة انتقال الحرارة [6].

تتميز الجسيمات النانوية بخصائص فريدة تجعلها مواد مثيرة للاهتمام في مجالات متعددة، متفوقة بفضل حجمها الصغير وتأثيرات السطح، تلعب هذه الخصائص دورًا مهمًا في تطبيقات متنوعة مثل الطب، والصناعة، والإلكترونيات، والطاقة، ومع ذلك يتطلب استخدام الجسيمات النانوية فهمًا دقيقًا لخصائصها وتأثيراتها على

البيئة والصحة العامة، مما يتطلب بحثاً ودراسات إضافية لضمان استخدامها بشكل آمن وفعال في المستقبل [6].

1.1.3. تصنيف الجسيمات النانوية:

إن التراكيب والجسيمات النانوية ليست مواداً جديدة بما تعنيه الكلمة، بل هي مواد اعتيادية قد أُعيد ترتيب ذراتها بأحد طرائق تصنيع المواد النانوية المذكورة في الفصل السابق. وتُصنف التراكيب النانوية إلى ثلاث أصناف طبقاً لأبعادها (الطول والعرض والارتفاع)، لكل نوع من أنواع التراكيب النانوية صفات خاصة بها تميزها عن غيرها من التراكيب النانوية الأخرى فضلاً عن التراكيب الاعتيادية، كما توجد هنالك صفات عامة للتراكيب النانوية ككل [7].

التراكيب النانوية يقصد بها التراكيب التي تكون أبعادها أو أبعاد مكوناتها بمدى اقل من 100 نانوميتر، فقد يكون التركيب النانوي ككل أبعاده أكبر بكثير من 100 نانوميتر لكن مكوناته يجب أن تكون كل منها ببعد اقل من 100 نانوميتر، فمثلاً قد يكون التركيب النانوي عبارة عن حزمة أسلاك نانوية وبعد هذه الحزمة ككل أكبر بكثير من 100 نانوميتر لكن بعد أي سلك منها يكون ضمن الأبعاد النانوية المتعارف عليها. يمكن تصنيف التراكيب النانوية إلى ثلاث أصناف كالآتي:

1.1.3.1. الرقائق أو الصفائح النانوية:

أو المواد النانوية أحادية البعد وهي المواد التي يكون أحد أبعادها فقط في مدى النانوميتر، والبعدان الآخران في المقياس الاعتيادي. أي سمكها لا يتعدى 100 نانوميتر لكن طولها وعرضها أكثر من ذلك. يمكن صنع الرقائق النانوية باستخدام مواداً وعناصر مختلفة لكن أشهرها المواد شبة الموصلة، التي لها تطبيقات إلكترونية كثيرة، وعند صناعتها بأبعاد نانوية سترتفع سماتها وكفاءاتها. ولهذا الصنف من المواد النانوية استخدامات واسعة مثلاً: تستخدم في طلاء المواد الفلزية لحمايتها من التآكل والصدأ، كما يصنع منها أغشية رقيقة السمك لغرض تغليف المواد الغذائية لحمايتها من التلوث، كما لها استخدامات كثيرة في الصناعات الإلكترونية والبصرية مثل صناعة الليزر والثنائيات الضوئية والخلايا الشمسية الذين يعتمدون في مبدأ عملهم على الرقائق النانوية كمناطق فعالة والتي تمتاز بكفاءتها العالية وصغر حجمها وقلة استهلاكها للطاقة، ومن بين الصفائح النانوية الأكثر أهمية الكرافين، الذي يلاقي في الوقت الحاضر اهتمام بحثي عالمي كبير، والكرافين عبارة عن صفيحة

منفردة من الكربون سمكها ذرة واحدة بحيث إذا تكدس عدد من الصفائح فوق بعضها البعض لحصلنا على الكرافيت [8].

1.1.3.1. الأسلاك النانوية:

أو التراكيب النانوية ثنائية البعد، وهي تلك المواد التي يكون بعددين من أبعادها كلاً منهما بمقياس اقل من 100 نانوميتر. أي أن كلاً من طولها وعرضها يكونان بمقياس اقل من 100 نانوميتر والمواد النانوية ببعدين متعددة الأشكال والأصناف منها الأعمدة والأنابيب والألياف النانوية، أشهرها أنابيب الكربون النانوية التي تمتاز بقلّة وزنها ومتانتها ومرونتها العاليتين. فهذه الأنابيب أخف من الحديد بست مرات وبنفس الوقت أقوى منه واصلب ب 100 مرة، ومرونتها عالية بحيث تستطيع العودة إلى وضعها الطبيعي بعد إزالة الإجهاد عنها، ولها توصيلية حرارية وكهربائية تفوق ما لأفضل المواد توصيلية للكهرباء والحرارة مثل الألمنيوم والنحاس بمئات المرات. كما تمتاز أنابيب الكربون النانوية بكونها مستقرة جداً كيميائياً وحرارياً. أنابيب الكربون النانوية قد تكون أحادية الطبقة وقد يصل نصف قطرها من الصغر إلى 0,5 نانوميتر أو متعددة الطبقات على شكل اسطوانات مجوفة متحدة المركز وقد يصل قطرها إلى 20 نانوميتر، كما قد تصل أطوال أنابيب الكربون النانوية إلى عدة مليمترات، وكل صنف منها قد تكون نهايته مغلقة أو مفتوحة، كما أن لأنابيب الكربون النانوية عدة أشكال، فقد تكون مستقيمة، لولبية، مخروطية أو بأشكال أخرى و يستفاد من الأسلاك النانوية في صناعة المتحسسات على اختلاف أنواعها، مثل متحسسات الغازات ومتحسسات الفيروسات والبكتيريا، كما يستفاد منها في صناعة شاشات العرض المسطحة وفي آلية توصيل الأدوية داخل الجسم وغيرها [9].

1.1.3.3. الجسيمات والنقط النانوية:

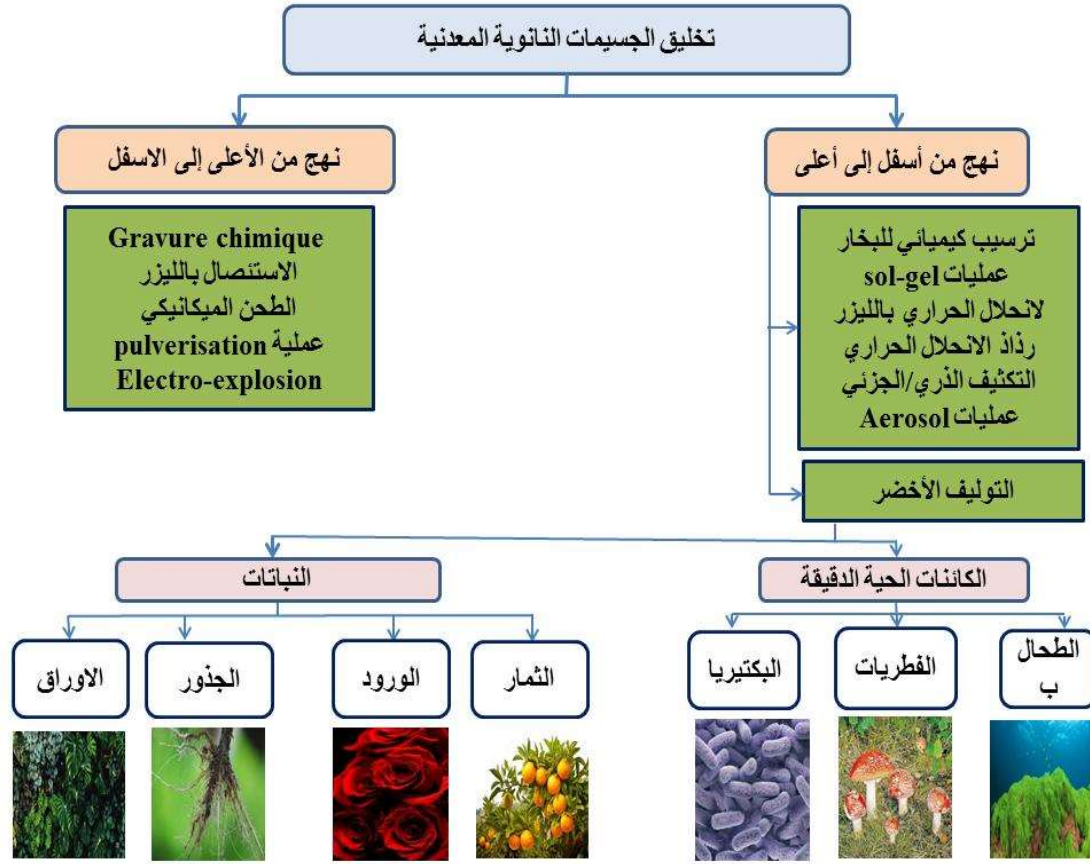
وهي الجسيمات النانوية ثلاثية الأبعاد، أي يكون كلاً من الطول والعرض والارتفاع لها بمدى النانوميتر. ومن أمثلتها مساحيق وحبيبات الفضة والذهب وأكاسيد بعض المعادن كالحديد والتيتانيوم والفوليرينات، والأخيرة هي عبارة عن تركيب نانوي للكربون يحتوي على 60 ذرة كربون تكون على شكل شبيه بكرة القدم ومجوفة وتحتوي على 12 شكلاً خماسياً و 20 شكلاً سداسياً، وهذا التركيب له صيغ أخرى عديدة وهو الآن يصنع بكميات تجارية كبيرة، وهناك الآن ما يسمى بكيمااء الفوليرين لأهمية هذا التركيب النانوي الكربوني الأصل، كما لوحظ أن الفوليرين يمكن أن يأخذ شكلاً مخروطياً أو أنبوبياً أو كروياً والنقط النانوية والتي تسمى بالنقط الكمية أيضاً

هي نوع من الجسيمات النانوية في ثلاث أبعاد والتي تكون عادةً تراكيب من مواد شبه موصلة تتراوح أقطارها بين 2 و 10 نانوميتر، وهناك من الجسيمات النانوية ما يكون مجوف وما يكون على شكل كرات مثل قشر البصل.

إن هذا الصنف من التراكيب النانوية متعدد وواسع الانتشار والاستخدام. لذلك فهو أكثر أصناف المواد النانوية إنتاجاً ووفرةً واستخداماً. فتستخدم مثلاً في صناعات مواد البناء والبويا والطلاء، كما تدخل بعض أنواع الجسيمات النانوية مثل الفضة في صناعة الملابس لقتل البكتيريا، وفي الصناعات الالكترونية والطاقة للمساعدة في صنع خلايا كهربائية تستهلك اقل قدرة وفي الصناعات الدوائية والطب، في مكافحة السرطان خصوصاً ، كما استخدمت هذه الجسيمات أيضاً في تحديد سلاسل الحامض النووي لبعض أنواع الفيروسات التي تغزو الجسم البشري ، كما تدخل في صنع مساحيق التجميل والصابون والشامبو وفي كثير من الصناعات الأخرى [10].

1.1. 4. طرق توليف الجسيمات النانوية:

عموماً يتم توليف الجسيمات النانوية باستخدام نهجين رئيسيين، إما من الأعلى إلى الأسفل أو من الأسفل إلى الأعلى، هناك عدة طرق لتخليق الجسيمات النانوية، منها الطرق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية الطرق الفيزيائية والكيميائية كما هو موضح في الشكل (1-5)، تستخدم إشعاعات عالية وعوامل اختزال واستقرار شديدة التركيز التي قد تكون ضارة بالبيئة وصحة الإنسان بالمقابل، يُعتبر التوليف البيولوجي للجسيمات النانوية طريقة حيوية صديقة للبيئة، حيث يتم استخدام المستخلصات النباتية والبكتيريا والفطريات والطحالب في عملية التخليق [11-13].

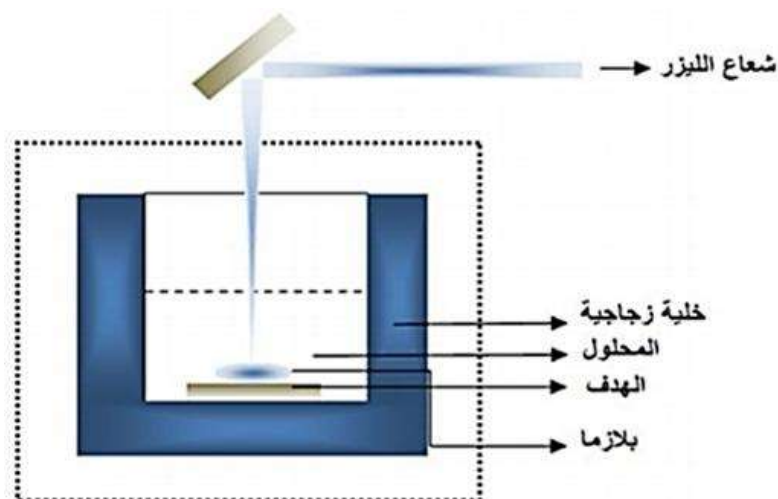


الشكل (1-5): طرق توليف مختلفة لتحضير الجسيمات النانوية المعدنية [11].

1.1.4. الطرق الفيزيائية:

أ) الاستئصال بالليزر:

يشير الاستئصال بالليزر إلى عملية إزالة المواد النانوية من السطوح الصلبة أو السائلة باستخدام شعاع الليزر، عند خفض تدفق الليزر يسخن المادة بفعل الطاقة الممتصة من الليزر وتتبخر أو تتصاعد، في الحالات ذات التدفق العالي، يتحول المادة إلى بلازما يمكن استخدام الليزر النبضي عادة في عملية الاستئصال بالليزر، ولكن يمكن أيضاً استخدام شعاع ليزر متواصل إذا كانت كثافة الليزر كافية^[14] كما يوضحه الشكل (1-6)



الشكل (1-6): تحضير الجسيمات النانوية بالليزر في المحلول [14].

ب) تخليق البلازما (Synthèse plasmatique):

في عملية تخليق البلازما في التخليق النانوي، يتم تسخين المادة أولاً حتى التبخر في بلازما، ثم تخضع الأبخرة لإخماد سريع في منطقة الإخماد يتم عادة جمع المساحيق النانومترية الناتجة باستخدام مرشحات مسامية بعيداً عن منطقة مفاعل البلازما، و يتراوح حجم الجسيمات الثانوية المنتجة بين 20 و 1000 نانومتر وتتراوح الإنتاجية من بضع مئات من الجرامات في الساعة إلى 3 كيلوغرامات في الساعة، وذلك حسب الخصائص الفيزيائية للمواد المختلفة [15].

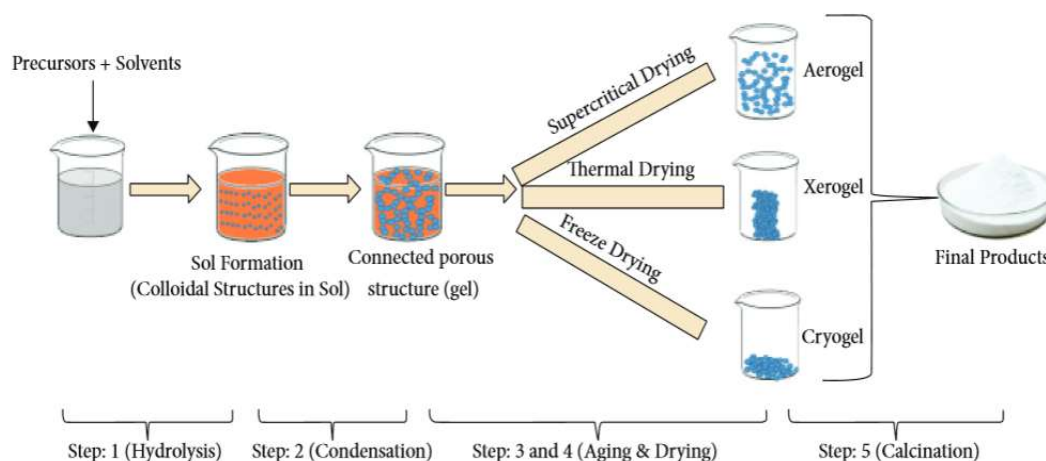
2.4.1.1. الطرق الكيميائية:

حيث تعتبر الطرق الكيميائية لإنتاج الجسيمات النانوية واضحة في طبيعتها وغالبا ما تسمح بتركيب الجسيمات النانوية بكميات كبيرة، وتشمل هذه الطرق كل من:

أ) طريقة (Sol-Gel):

طريقة sol - gel هي عملية كيميائية رطبة لصنع مواد أساسها الأكسيد بدءاً من السلائف القابلة للتحلل بالماء [16]، في طريقة معالجة sol-gel هناك نوعان من المكونات، "sol" وهو معلق غرواني للجسيمات الصلبة في سائل و "gel" وهو عبارة عن بوليمرات تحتوي على سائل، حيث التحلل المائي والتكثيف هما خطوات نموذجية لعملية "sol-gel"، بحيث تحتوي المواد الأولية عادة على روابط أضعف مقارنة بالماء مثل الهاليدات أو النترات أو الكبريتات أو الألكوكسيدات أو الكربوكسيل فتتحلل هذه المواد ثم تتكثف مع بعضها

لتشكل جزيئات نانوية غروانية صغيرة معلقة في سائل يسمى sol ، يؤدي المزيد من التكتيف المتعدد الجسيمات محلول غرواني إلى شبكة ممتدة من مادة أكسيد البوليمر ذات الجسر المؤكسد يتم بعدها إزالة الماء الزائد لتحديد الهيكل النهائي للمادة ، على سبيل المثال تم تصنيع ZnO بهذه الطريقة باستخدام أسيتات الزنك المجففة وثلاثي إيثانول أمين (TEA) كسلائف [16] ، كما يبينه الشكل (7-1) و نظرا لخصائصها الفريدة، فإن هذه الطريقة قادرة على إنتاج جسيمات نانوية عالية الجودة من نفس الحجم على نطاق صناعي وكذلك قادرة على إنتاج نوعين أو أكثر من الجسيمات النانوية في وقت واحد مما يعني أن منتجات السبائك يتم تصنيعها في خطوة واحدة عن طريق خلط اثنين أو أكثر من المعادن (أو أكسيد الفلز) في نسب معينة [16].



الشكل (7-1): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة من عملية sol-gel من السلائف الى الهلام [16] .

(ب) الطريقة الحرارية المائية:

في الآونة الأخيرة تم تحضير مساحيق دقيقة من الجسيمات النانوية باستخدام التقنيات الحرارية المائية، وهي تقنية أنشأها العالم رودريك مورشيسون (1792-1871)، تعرف على أنها تفاعل غير متجانس في ظل ظروف ارتفاع الضغط ودرجة الحرارة، وتتمثل آليتها الأساسية في انحلال وترسيب السلائف (des précurseurs) غير القابلة للذوبان في الظروف العادية وقد حظيت الطريقة الحرارية المائية باهتمام كبير مؤخرا، حيث تجمع بين مزايا كل من طرق الطاقة الحرارية المائية وطرق الميكروويف وتتميز هذه العملية بالعديد من المزايا مقارنة بالطرق الأخرى مثل: استخدام المعدات البسيطة، وتسهيل التحكم في حجم الجسيمات، ولا تتطلب محفزات والتكلفة المنخفضة، وأقل خطورة على البيئة [17].

1.1. 3.4. الطرق البيولوجية:**أ) التخليق الحيوي (باستخدام الكائنات الحية الدقيقة):**

في هذه الطريقة يتم استخدام البكتيريا بدائية النواة أو حقيقية النواة، الفطريات والطحالب والخميرة كمتفاعلات حيوية لتصنيع الجسيمات النانوية (NPs) [18] ، حيث تقوم الكائنات الحية الدقيقة باستهداف الأيونات من بيئتها ثم تحويل الأيون المعدني إلى عنصر المعدني من خلال الأنزيمات الناتجة عن الأنشطة الخلوية وبه نوعان.

✚ تصنيع داخل خلوي: يتضمن نقل أيونات المعادن إلى خلية ميكروبية لتشكيل الجسيمات النانوية في وجود الأنزيمات.

✚ تصنيع خارج خلوي : يتضمن محاصرة أيونات المعادن على سطح الخلايا وتقليل الأيونات في وجود الإنزيمات [19, 20].

ب) التخليق بالمستخلصات النباتية:

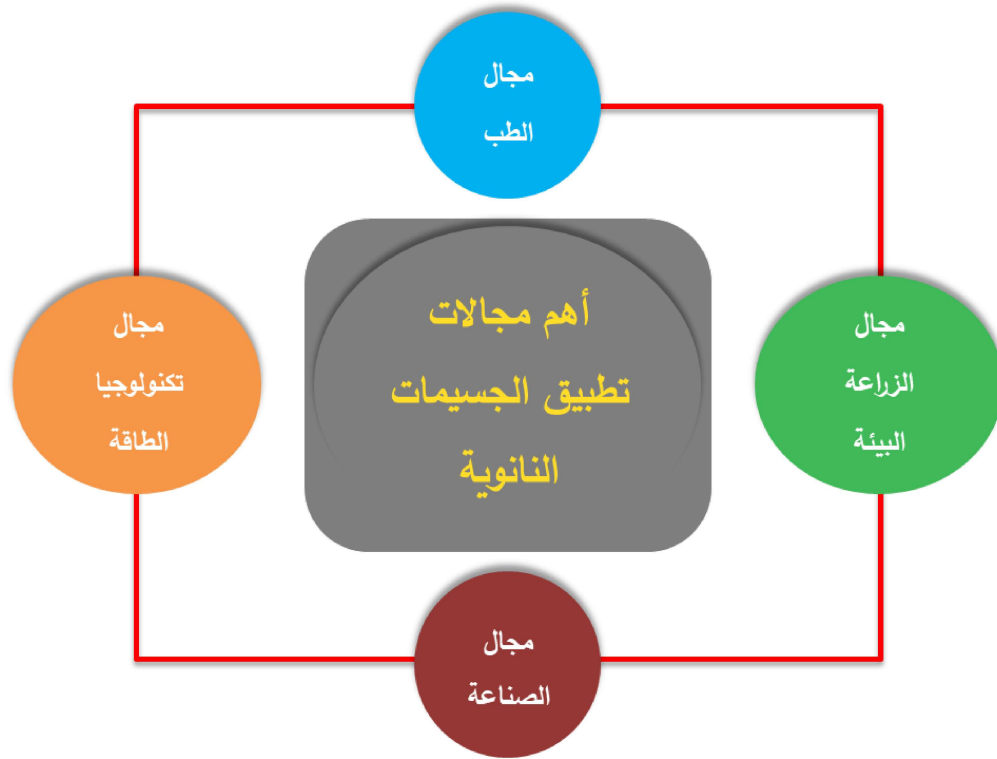
التخليق الحيوي لجسيمات النانو باستخدام المستخلصات النباتية أو الكتلة الحيوية النباتية هي واحدة من الطرق الفعالة جدا وسريعة، فتعتبر طرق نظيفة وغير سامة وصديقة للبيئة، و تحتوي النباتات على مركبات عضوية مثل الفلافونويدات والأحماض الأمينية والكاربوكسيلية، الكيتونات الفينولات والبروتينات حيث تسهم هذه المواد بدور مهم في إرجاع الأملاح المعدنية وإنتاج جسيمات نانوية بطرائق سهلة وسريعة وآمنة بيئيا [12, 21].

ج) تحضير الجزيئات الحيوية كقوالب:

يتم في هذه الطريقة استخدام الجزيئات الحيوية المختلفة مثل الأحماض النووية والأغشية والفيروسات كقوالب لتحضير الجسيمات النانوية [22].

1.1. 5. تطبيقات الجسيمات النانوية:

مع تطور التكنولوجيا النانوية وتميزها بمختلف الخصائص، تم اكتشاف أن تكنولوجيا الجسيمات النانوية تتمتع بإمكانيات كبيرة يمكن الاستفادة منها في العديد من المجالات المختلفة كالفلاحة، الصحة، والصناعة كما هو موضح في الشكل (8-1).



الشكل (8-1): بعض تطبيقات الجسيمات النانوية.

1.1.1.5. تطبيقات الجسيمات النانوية في مجال الطب:

من أهم الميزات التي أدت إلى بروز استخدام الجسيمات النانوية (NPs) في مجال الطب تميزها بخصائص فيزيائية وكيميائية وذلك بفضل حجمها الصغير، فقد تنوع استخدام الجسيمات النانوية في هذا المجال بين أنظمة التشخيص وتصوير الأشعة والخلايا وغيرها [23].

(أ) توصيل الدواء:

استعملت الجسيمات النانوية (NPs) في الأدوية، وذلك في تحديد الجرعات الدقيقة لتقليل الآثار الجانبية.

(ب) التصوير البيولوجي:

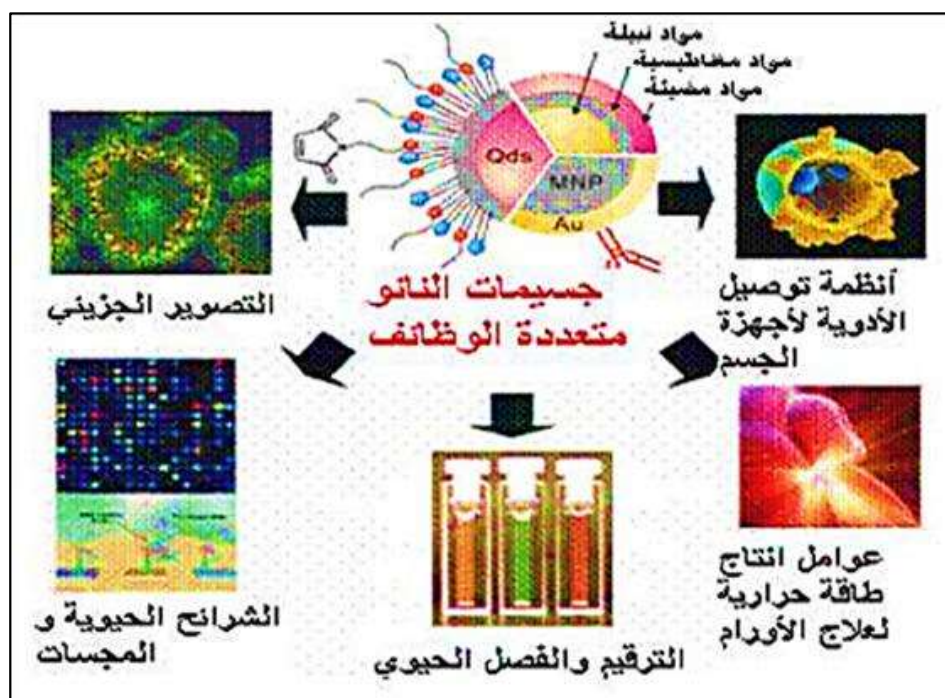
أدت الخصائص البصرية للجسيمات النانوية إلى تطور التصوير البيولوجي، مكنت كذلك من حساب خواص الاحتراض البصري للجسيمات النانوية مثل الجسيمات النانوية للذهب (AuNPs) والفضة (AgNPs)، وبعض الحسابات الأخرى مثل حسابات خواص الامتصاص والتشتت لهذه الأخيرة [23].

ت) علاج السرطان:

استعملت جسيمات الذهب في هذا المجال في الكشف الكيميائي وعلاج السرطان، ولديها القدرة على التحكم في إطلاق الدواء المرتبط بالجسيمات النانوية ويكون ذلك بطريقتين الأولى الإطلاق المستمر والثانية الاستجابة التحفيزية، على سبيل المثال الاستجابة لحساسية الحموضة والأنزيمات.

ث) هندسة الأنسجة:

طبقت الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد (Fe_3O_4 NPs) لتصوير الرنين المغناطيسي للمساعدة على رؤية الأعضاء والأنسجة، في جانب آخر من جوانب الطب تم اكتشاف أن للجسيمات النانوية أهمية في هندسة الأنسجة فهي تساعد على تحفيز وإصلاح الأنسجة والأعضاء (الشكل (9-1)) [24].



الشكل (9-1): بعض تطبيقات النانو في الطب [25].

1.1. 2.5. تطبيقات الجسيمات النانوية في مجال الزراعة:

عند التحدث عن تأثير الجسيمات النانوية في مجال الزراعة، فإننا نجد ذلك الأثر في عدة جوانب متنوعة من هذا المجال.

(أ) تقليل التلوث البيئي:

تساعد الجسيمات النانوية في التقليل من التلوث البيئي، ويتحقق ذلك باستخدام الجسيمات النانوية في توصيل المبيدات الحشرية والعشبية بطريقة مستهدفة وذلك للتقليل من عدد المواد الكيميائية، على سبيل المثال فإن الجسيمات النانوية للفضة (AgNPs) والنحاس (NPs Cu) تمتلك خصائص مضادة للبكتيريا تفيد في التحكم في الآفات والأمراض التي تصيب المحاصيل وتستعمل هذه الأخيرة كأنظمة توصيل للمكونات النشطة.

2.1. أوكسيد الزنك (ZnO) النانوي: الخصائص والتطبيقات:

1.2.1 التركيب البلوري والخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزنك:

يُعد أكسيد الزنك (ZnO) من أشباه الموصلات المركبة من النوع (II - VI)، ويتميز بطبيعته الأيونية التي تضعه في منطقة وسطى بين أشباه الموصلات التساهمية والأيونية.

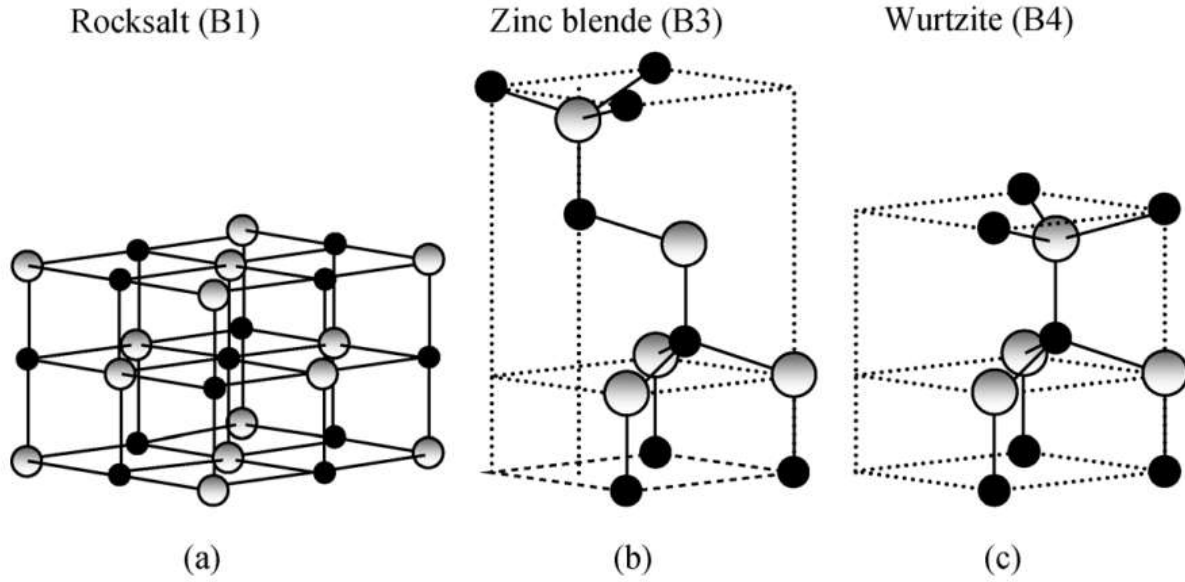
يتبلور ZnO بثلاثة تراكيب بلورية رئيسية كما هو موضح في الشكل:

(a) تركيب **Rocksalt (B1)** أو هيكل كلوريد الصوديوم. (NaCl)

(b) تركيب **Zinc Blende (B3)** أو مزيج الزنك.

(c) تركيب **Wurtzite (B4)**، وهو التركيب الأكثر استقرارًا وشيوعًا لأوكسيد الزنك تحت الظروف

الطبيعية كما هو موضح في الشكل (10-1).



الشكل (10-1): التمثيل العصوي والكروي للتراكيب البلورية لأكسيد الزنك (ZnO): (a) الملح الصخري المكعبي (B1)، (b) خطة الزنك المكعبة (B3)، و (c) الفورتزيت السداسي (B4). الكرات الرمادية المظلمة والسوداء تمثل ذرات الزنك والأكسجين على التوالي [26].

غالبًا ما يتبلور ZnO على شكل هيكل سداسي (Wurtzite (B4)، وذلك نظرًا إلى استقراره الجيد تحت الظروف الطبيعية.

عند درجة حرارة الغرفة (300K)، تكون ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزنك كما يلي:

$$a = 3.2495 \text{ \AA} \text{ —}$$

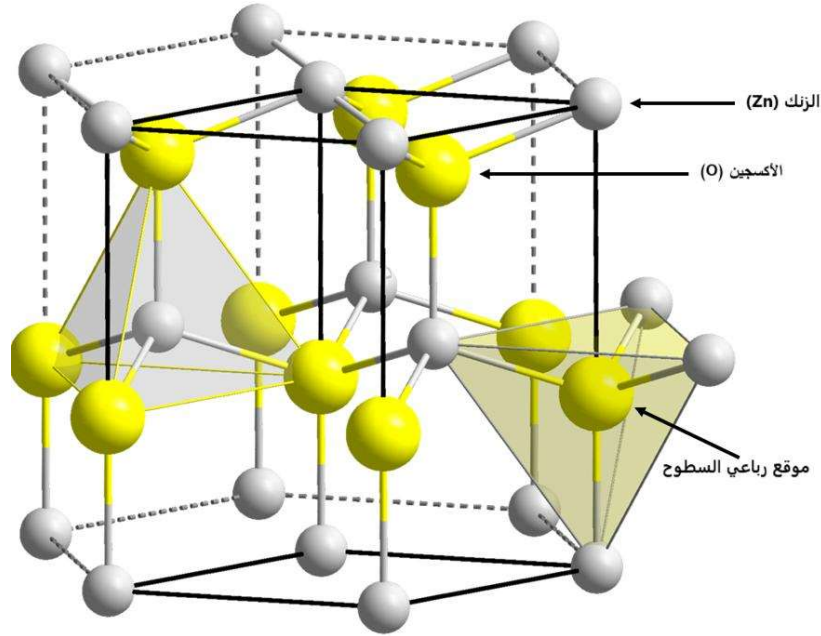
$$c = 5.2069 \text{ \AA} \text{ —}$$

وتبلغ كثافته حوالي:

$$\bullet 4.2 \times 10^{22} \text{ ذرة/سم}^3$$

$$\bullet 5.65 \text{ جم/سم}^3$$

هذه القيم تجعل ZnO مادة مميزة من حيث التركيب البلوري والخواص الفيزيائية، مما يعزز استخدامها في التطبيقات الإلكترونية والبصرية مثل أشباه الموصلات، والحساسات، والخلايا الشمسية [27].



الشكل (11-1): هيكل سداسي Wurtzite (B4) ZnO [27].

يحتوي هيكل Wurtzite على خلية أولية سداسية تمتاز بثوابت شبكية:

- a و c
 - بنسبة مميزة:
 - $\frac{c}{a} = 1.633$
 - ينتمي هذا التركيب إلى مجموعة التناظر: $P6_3mc$
 - تحتوي الشبكة السداسية البدائية على أربع ذرات في مواقعها البلورية كما يلي:
- ذرات الزنك (Zn):

$$(0,0,0) \text{ و } \left(\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$$

ذرات الأكسجين (O):

$$(0,0,u) \text{ و } \left(u + \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$$

حيث إن:

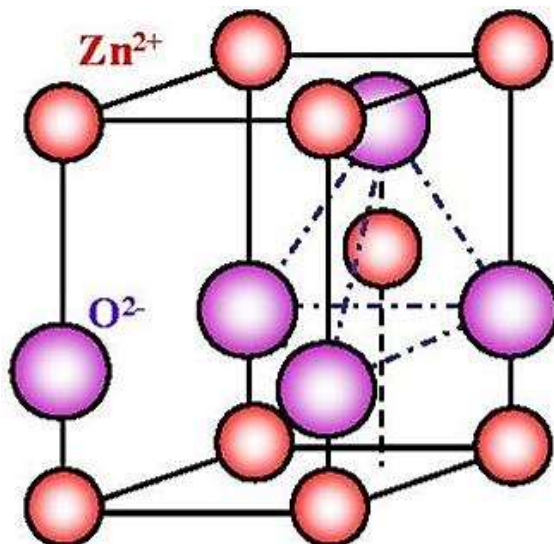
- u هي معلمة بدون أبعاد (dimensionless parameter) تُحدد موقع ذرة الأكسجين على

الاتجاه [0 1 0].

• القيمة النموذجية لـ u تساوي:

$$u = \frac{3}{8} = 0.375$$

هذه المعلومات تعطي فهماً دقيقاً للبنية الذرية لأكسيد الزنك في تركيب Wurtzite ، والذي يُعد أساساً في خواصه الإلكترونية والضوئية [28].



الشكل (1-12): بنية الخلية الأولية Wurtzite Zn [32].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية أكسيد الزنك ZnO تتلخص الخصائص الفيزيائية والكيميائية أكسيد

الزنك في الجدول التالي [29].

الخصائص الفيزيائية والكيميائية أكسيد الزنك.

الوحدة	ZnO	الخاصية
غ/مول	81.37	الكتلة المولية
درجة	1975 °C	درجة الانصهار
درجة	2360 °C	درجة الغليان
غ/سم مكعب	5.67 (g/cm³)	الكثافة
/	سداسي	البنية البلورية
/	مسحوق أبيض	الشكل
/	أبيض	اللون
/	2.008	معامل الانكسار

2.1. 2. أهمية أكسيد الزنك النانوي كمادة شبه موصلة:

أكسيد الزنك هو شبه موصل شفاف في المنطقة المرئية مع فجوة كبيرة مباشرة تبلغ 3.37 eV ، وطاقة إكستون تبلغ 60 meV ، إذا امتص من عصابة التكافؤ طاقة كافية للوصول إلى عصابة النقل يحدث زوج (ثقب - إلكترون) مما يؤدي إعادة تركيب زوج الثقوب الإلكترونية إلى انبعاث فتوحات لها طاقة مقابلة للفجوة الضوئية بالإضافة إلى ذلك فإن الانبعاث المرئي ناتج عن العيوب التي تخلق طور إلكترونات منفصلة في النطاق الممنوع منها ثلاثة انبعاثات رئيسية منها:

→ الانبعاث الأخضر (530-515nm): ينسب إلى إنجازات الأكسجين.

→ الانبعاث الأصفر البرتقالي (750-600nm): ينسب إلى الأكسجين البيني أو إلى مجموعات الهيدروكسيل.

→ الانبعاث الأحمر (660-680nm): ينسب إلى زيادة في الأكسجين.

تعزز هذه الخصائص البصرية تصنيع الخاليا الشمسية ثنائيات LED ، الثنائيات UV-LED وأجهزة

الكشف الضوئية [30].

3.2.1. تطبيقات أكسيد الزنك النانوي

1.3.2.1. التحفيز الضوئي:

وقد تم إجراء عمل علمي مكثف في السنوات الأخيرة على التحفيز الضوئي. في هذه العملية، يتم إنتاج زوج إلكترون-ثقب تحت شدة الضوء عن طريق تفاعلات الأكسدة أو الاختزال التي تحدث على سطح المحفز. في وجود محفز ضوئي، يمكن أكسدة الملوث العضوي مباشرة عن طريق ثقب متولد ضوئياً أو بشكل غير مباشر من خلال تفاعل مع المجموعات التفاعلية المميزة (ROS)، على سبيل المثال الجذر الهيدروكسيل OH^{\bullet} ، المنتج في المحلول. المحفزات الأكثر استخداماً هي TiO_2 و ZnO . يظهر TiO_2 نشاطاً ضوئياً أقل من شدة ضوء الأشعة فوق البنفسجية. يوفر ZnO نشاطاً مشابهاً أو أعلى من نشاط TiO_2 ، ولكنه أقل استقراراً وأقل حساسية للتآكل الضوئي. ومع ذلك، يتم توفير استقرار أفضل بواسطة أكسيد الزنك ذي الأبعاد النانومترية، والذي يوفر تبلوراً أفضل وعيوباً أصغر. يمكن تحسين النشاط الضوئي لـ ZnO بشكل أكبر، ويمكن توسيع نطاق الطيف المرئي لأكسيد الزنك، عن طريق إضافة مكونات أخرى.

تمت دراسة الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك (ZnO) ، وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، والمركب ZnO-TiO_2 بواسطة قواو وزملائه. حيث تم تحضير أكسيد الزنك في محلول مائي باستخدام طريقة منخفضة

الحرارة والتكلفة. جرت دراسة خصائص وتطبيقات التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك الناتج بهذه الطريقة، وذلك بوضع العينة على طبق بتري يحتوي على محلول مائي من برتقالي الميثيل (عند درجة حموضة 6.7). أثناء تعريض العينة للأشعة فوق البنفسجية، تم تحريك المحلول وتحفيزه بضوء الشمس مع أو بدون استخدام مرشحات البولي كربونات. تم قياس الامتصاصية مباشرة قبل التعرض للأشعة فوق البنفسجية وعند فترات زمنية محددة، باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية/المرئية (UV-Vis). أظهرت نتائج التجارب أن قضبان ZnO النانوية أبدت خصائص ضوئية مماثلة (تحت الأشعة فوق البنفسجية) أو خصائص أفضل قليلاً (عند التحفيز بضوء الشمس) مقارنة بأنابيب TiO₂ النانوية. ومع ذلك، تبين أن طلاء سطح أكسيد الزنك بطبقة من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) يؤدي إلى تراجع في خصائصه التحفيزية الضوئية، ويرجع ذلك يعود إلى زيادة عدد العيوب البنيوية. وبشكل عام، خلص Guo وزملاؤه إلى أن الخصائص التحفيزية الضوئية لأكسيد الزنك يمكن أن تتأثر بنوع مادة الطلاء وسمكها.

قام لي وزملاؤه بدراسة الخصائص التحفيزية الضوئية لأكسيد الزنك (ZnO)، حيث تم تحضير كرات نانوية من ZnO باستخدام طريقة كهروكيميائية في وجود مركبات بولي أوكسوميثالات (POMs) عند درجة حرارة الغرفة. أظهرت النتائج أن POMs تلعب دورًا بالغ الأهمية في تكوين الكرات النانوية لـ ZnO. وقد تم تقييم الخصائص التحفيزية الضوئية لهذه المواد باستخدام نموذج تحلل صبغة الرودامين (RhB)، حيث خلصت الدراسة إلى أن ZnO يُظهر نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا مرتفعًا تحت نطاق الأشعة فوق البنفسجية. وتبرز أهمية طريقة التخليق البسيطة أحادية المرحلة المقترحة في الحصول على جسيمات ZnO كروية الشكل مع إمكانية التحكم في بنيتها.

من جهة أخرى، أظهر ما وزملاؤه أداءً تحفيزيًا ضوئيًا متفوقًا لقضبان وزهور أكسيد الزنك النانوية مقارنة بالجسيمات التجارية من ZnO في إزالة صبغة البرتقالي الميثيلي (MO). إضافة إلى الأصباغ العضوية، تم أيضًا دراسة التحلل الضوئي المحفز بالأشعة فوق البنفسجية لحمض الستياريك باستخدام أسلاك ZnO النانوية. وقد لوحظ أن دمج المواد المحفزة أو تكوين مركبات هجينة مع مواد أخرى يساهم في تحسين الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك. فعلى سبيل المثال، أظهر شو وزملاؤه تحسنًا ملحوظًا في التحلل الضوئي لأكسيد الزنك عند تشويبه بالكوبالت، باستخدام مساحيق ZnO المزروعة حراريًا. كما تم الإبلاغ عن أن الهياكل غير المتجانسة أحادية البعد المكونة من أكسيد الزنك وألياف الكربون النانوية عززت بشكل كبير من كفاءة التحلل

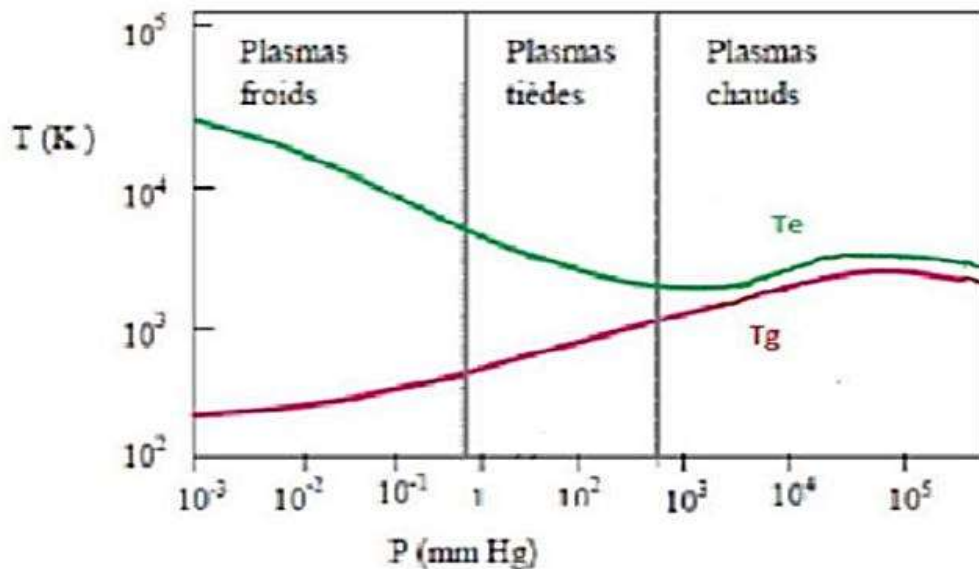
الضوئي للروامين B مقارنةً بـ ZnO النقي. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت دراسات أخرى أن أغشية قضبان ZnO النانوية قادرة على تطهير المياه الملوثة ببكتيريا الإشريكية القولونية (*E. coli*) باستخدام الأشعة فوق البنفسجية.

وتثبت دراسات أخرى أجراها عدد كبير من الباحثين أن أكسيد الزنك يوفر خصائص تحفيزية ضوئية فريدة، مما يجعل من الممكن استخدام هذا الأكسيد كمحفز ضوئي في عملية تحلل المواد المختلفة [31].

2.3.2.1. تقنية البلازما الباردة:

1. مفهوم البلازما:

البلازما: تُوصف البلازما عادةً بأنها الحالة الرابعة للمادة، بعد الصلبة والسائلة والغازية وهي غاز مؤين يحتوي على عدد كبير من الأيونات والإلكترونات والذرات المتعادلة المثارة، و تُولّد البلازما عادةً بتطبيق طاقة كافية على الغاز، مما يؤدي إلى تأين الذرات والجزيئات لتكوين البلازما، و تُستخدم البلازما على نطاق واسع في الصناعة والبحث والطب لما توفره من مزايا فريدة، مثل إنتاج الجسيمات النانوية، ومعالجة الأسطح، والتعقيم، وغيرها [32].



الشكل (1-13): درجات حرارة الإلكترونات (T_e) والأنواع الثقيلة (T_g) في البلازما كدالة للضغط [33]

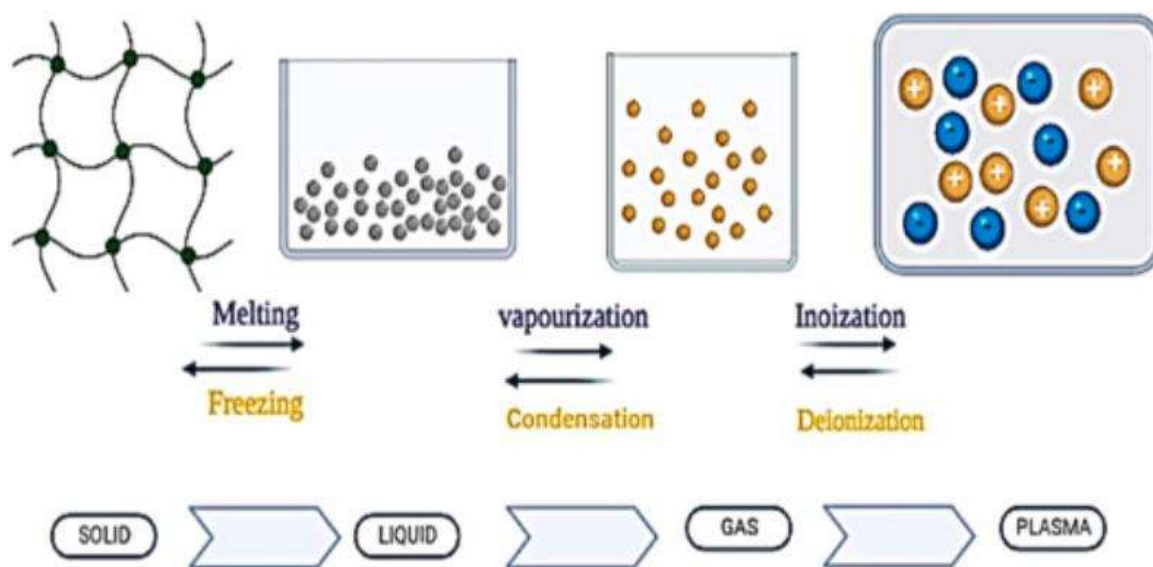
2. أنواع البلازما:

يمكن تصنيف البلازما إلى نوعين بناءً على طريقة تكوينها: بلازما غير متوازنة أو منخفضة الحرارة، وبلازما متوازنة أو حرارية، وعند درجات حرارة حوالي 20,000 كلفن، تتكون البلازما الحرارية من إلكترونات وأيونات وجزيئات غازية، مما يحافظ على التوازن الديناميكي الحراري، و تُستخدم أيضًا بلازما شبه متوازنة (100-150 درجة مئوية) وبلازما غير متوازنة (30-50 درجة مئوية) لتصنيف البلازما منخفضة الحرارة، تكون الأنواع بما في ذلك جزيئات الغاز والإلكترونات، في حالة توازن ديناميكي حراري محلي داخل بلازما شبه متوازنة، و تختلف درجات حرارة جزيئات الغاز والإلكترونات في البلازما غير المتوازنة، و نظرًا لعدم وجود توازن ترموديناميكي محلي، مما يتسبب في انخفاض درجة حرارة النظام الإجمالية، غالبًا ما تُعرف البلازما غير المتوازنة باسم البلازما الباردة الجوية (ACP)، والبلازما الباردة (CP)، والبلازما غير الحرارية (NTP)، والبلازما الجوية الباردة (CAP) بدلاً من تسخين تدفق الغاز بأكمله، يتركز معظم الطاقة المُزوَّدة على الإلكترونات في توليد البلازما غير الحرارية ونتيجةً لذلك، تبقى درجة حرارة الغازات ثابتةً بشكلٍ أساسي ولذلك، تُعرف البلازما الباردة أيضًا باسم "القوس المزلق" أو "النهج غير الحراري" [34].

الفئات الرئيسية الثلاث لنظام البلازما الجوي البارد هي ملامسة القطب والتعرض المباشر والتعرض عن بعد يتضمن نهج التعرض عن بعد وضع الطعام في مكان بعيد قبل تعرضه لمصدر إنتاج البلازما، مما يخلق مركبات كيميائية لاحقة من الغلاف الجوي ويؤثر على المنتج المرغوب عن طريق تعقيمه، و توضع مكونات الطعام المستخدمة مع نهج التعرض المباشر مباشرةً مقابل البلازما النشطة، وهو مصدر لتكوين البلازما يولد أنواعًا كيميائية عابرة ومستمرة، وتوضع المادة الغذائية في مجال القطب الذي ينتج البلازما، مما يؤدي إلى قصف الأيونات وانبعث الأنواع الكيميائية في تقنية ملامسة القطب، و بالإضافة إلى ذلك، يعد تعديل السطح باستخدام بلازما الضغط الجوي البارد أحد التقنيات الفعالة والفعالة من حيث التكلفة لمختلف المواد وذات الاهتمام المتزايد في قطاع الأغذية، حيث يصعب جدًا تكوين منتجات حبيبية ومسحوقة تلبى كل من الاحتياجات وخصائص الكتلة المناسبة والمعالجة الخاصة لتغيير خصائص السطح، إن التأثيرات السطحية، مثل الحفر والرش البلازمي، الناتجة عن تطبيق البلازما ذات الضغط الجوي البارد على المنتجات الغذائية تعمل على تحسين الخصائص التقنية والوظيفية والسطحية بشكل انتقائي بينما تظل خصائص كتلة المادة دون تغيير ونظرًا لإمكاناتها العالية في توفير الطاقة والصدقية للبيئة، فإن قدرتها ومرونتها تؤدي إلى تطوير مصادر بلازما جوية مختلفة لتطبيقات عديدة في الصناعات الغذائية وغير الغذائية [35].

3. البلازما الباردة: المبادئ الفيزيائية والكيميائية

البلازما هي الحالة الرابعة للمادة الموجودة، بعد المواد الصلبة والسائلة والغازية، كما هو موضح في الشكل (11-1) [35] وغالبًا ما تظهر على شكل تفريغ أو قوس ضوئي فلوري لامع وفيزيائيًا، فهي خليط غازي متأين جزئيًا أو كليًا وقد صاغ إيرفينج لانجموير اسم "البلازما" في عام 1928 ووصف هذه الحالة الرابعة للمادة، واكتشف تذبذبات البلازما في الغاز المتأين، وهي حالة متأينة كليًا وجزئيًا للغاز وعندما نرفع مدخلات الطاقة، تتحول المواد الصلبة إلى سوائل، والتي تتحول بدورها إلى غازات ويؤدي زيادة إمداد الطاقة فوق حد معين في الطور الغازي إلى تأين الجزيئات، مما ينتج عنه طور البلازما [35].



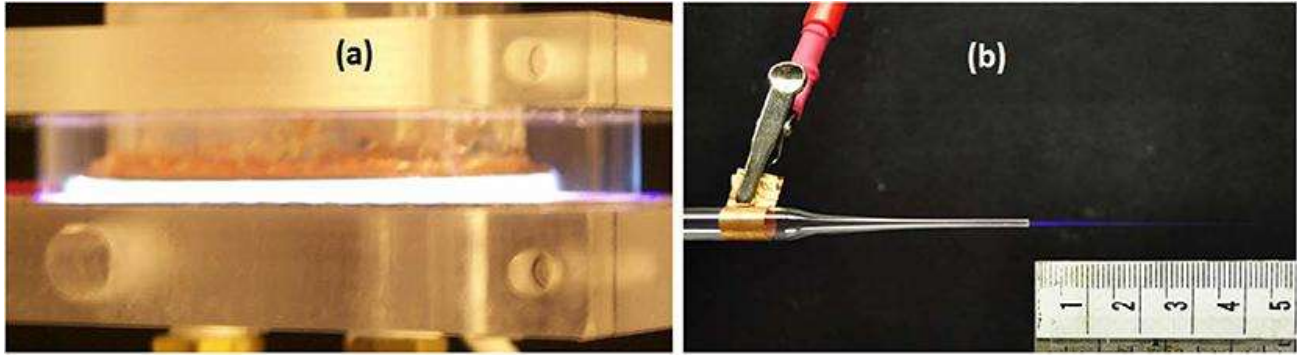
الشكل (11-1): رسم تخطيطي للمحول اثناء البلازما الباردة [36].

أ) أجهزة توليد البلازما الباردة:

مصدران للبلازما منخفضة الحرارة والضغط الجوي:

- مصادر البلازما ذات الضغط الجوي البارد

استخدم نوعان من تفريغات البلازما على نطاق واسع في التطبيقات الطبية الحيوية: تفريغ الحاجز العازل (DBD) ونفث البلازما عند الضغط الجوي غير المتوازن (N-APPJ) يوضح الشكل (15-1) صورتين تُظهران تفريغ الحاجز العازل (DBD) مشتعلًا في غاز الأرجون (الصورة اليسرى) ونفث البلازما المنبعث من نفث البلازما عند الضغط الجوي غير المتوازن (N-APPJ) المُشغَّل بالهيليوم (الصورة اليمنى) [37].



الشكل (1-15): (a) تفريغ حاجز عازل مدفوع بنبضات عالية الجهد قصيرة المدة في الأرجون. (b) نفثة بلازما باستخدام الهيليوم، تولد عمودًا من البلازما الباردة بطول ~2.5 سم [38].

• تفريغ الحاجز العازل (DBD):

تُعد تفريغات الحاجز العازل مثالية لتوليد بلازما منتشرة ذات ضغط جوي غير متوازن وكبير الحجم. وقد أتاحت التحقيقات المكثفة فهمًا جيدًا وتحسينًا لعملها و تستخدم أجهزة التفريغ الحاجز العازل مادة عازلة، مثل الزجاج أو الألومينا، لتغطية قطب كهربائي واحد على الأقل، و يتم تشغيل الأقطاب الكهربائية بجهد تيار متردد عالي في نطاق كيلو فولت وبترددات في كيلو هرتز وقد استُخدمت البلازما التي تولدها أجهزة التفريغ الحاجز العازل لتوليد الأوزون، وتعديل سطح المادة، وكمشغلات للتحكم في التدفق، وما إلى ذلك وكان أحدث مجال لتطبيق أجهزة التفريغ الحاجز العازل في الطب الحيوي بعد استخدامها المبكر الناجح في منتصف التسعينيات لتعطيل البكتيريا واليوم تُستخدم في تطبيقات طبية حيوية مختلفة بما في ذلك التئام الجروح وتدمير الخلايا السرطانية والأورام [39].

استُخدمت في الأصل جهود جيبيية بسعات في نطاق كيلو فولت وترددات قليلة من كيلوهرتز لتشغيل مركبات ثنائيات الطور (DBDs) ومع ذلك، منذ أوائل القرن الحادي والعشرين، وُجد أن النبضات القصيرة المتكررة عالية الجهد ($\mu\text{s} - \text{ns}$) تُقدم طريقة أكثر فعالية لتحسين كيمياء هذه التفريغات وتحافظ مركبات ثنائيات الطور على حالة عدم التوازن للبلازما بسبب تراكم الشحنات السطحية على السطح العازل بمجرد اشتعال التفريغ. وهذا يُؤلّد جهدًا كهربائيًا يُعكس الجهد المطبق خارجيًا، وينتج عنه شكل موجة تيار نبضي محدود ذاتيًا [40].

تُحدد دالة توزيع طاقة الإلكترون (EEDF) التفاعلات الكيميائية في البلازما وتتحكم بها، و تسمح النبضات القصيرة المتكررة عالية الجهد بتسخين تفضيلي لتجمع الإلكترونات، وبالتالي زيادة التأين والإثارة

وتحافظ النبضات ذات العرض الأقل من الزمن المميز لبدء انتقال التوهج إلى القوس على بلازما مستقرة منخفضة الحرارة وغير متوازنة و لتوسيع نطاق تردد التشغيل إلى ما دون كيلوهرتز، تم اقتراح بعض الطرق، على سبيل المثال، استخدم أوكازاكي وزملاؤه قطبًا شبكيًا من الأسلاك العازلة لتوليد تفريغ بتردد 50 هرتز، واستخدم لاروسي وزملاؤه طبقة/فيلمًا عالي المقاومة لتغطية أحد الأقطاب الكهربائية في جهاز أطلقوا عليه اسم تفريغ الحاجز المقاوم (RBD)، يمكن تشغيل RBD بترددات منخفضة تمتد حتى التيار المستمر، عادةً ما يكون للحاجز الفيلمي مقاومة قليلة من $M\Omega.cm$ يلعب الفيلم عالي المقاومة دور الصابورة المقاومة الموزعة التي تمنع التفريغ من التوطين والتيار من الوصول إلى قيم عالية [39].

• نفاثات البلازما ذات الضغط الجوي غير المتوازن (N-APPJ)

على الرغم من أن نفاثات البلازما كانت تستخدم سابقًا في تطبيقات معالجة المواد، إلا أن نفاثات البلازما المتسامحة بيولوجيًا والمطورة خصيصًا لطب البلازما كانت قيد الاستخدام منذ منتصف العقد الأول من القرن الحادي والعشرين فقط، و يمكن لهذه النفاثات أن تنبعث منها أعمدة بلازما منخفضة الحرارة في الهواء المحيط ونظرًا لقدرتها على الحفاظ على درجات حرارة أقل من 40 درجة مئوية، فيمكنها ملامسة المواد اللينة، بما في ذلك الأنسجة البيولوجية، دون التسبب في أضرار حرارية وقد أثبتت مصادر البلازما هذه أنها مفيدة للغاية في تطبيقات مختلفة بما في ذلك التطبيقات الطبية الحيوية ونظرًا لأن البلازما تنتشر بعيدًا عن أقطاب الجهد العالي وإلى منطقة خالية من الجهد العالي، فإن البلازما لا تسبب صدمة كهربائية/ضررًا للخلايا أو الأنسجة المستهدفة ومع ذلك، فإن عمود البلازما يُظهر مجالًا كهربائيًا محليًا ولحظيًا عاليًا للغاية عند طرفه، و يلعب هذا المجال دورًا في انتشار عمود البلازما ويمكن أن يؤثر أيضًا على الهدف المعالج [41].

اكتشف الباحثون أن أعمدة البلازما التي تولدها N-APPJs ليست أحجامًا متصلة من البلازما ولكنها حزم/رصافات بلازما منفصلة تنتشر بسرعات عالية تصل إلى 10^5 م/ث، وتنتج مصادر البلازما منخفضة الحرارة الموصوفة أعلاه أنواعًا تفاعلية كيميائيًا بما في ذلك أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) وأنواع النيتروجين التفاعلية (RNS)، والمعروفة من علم الأحياء الأكسدة والاختزال بأنها تلعب أدوارًا بيولوجية مهمة ويُشتبه أيضًا في أن العوامل الأخرى التي تولدها مصادر البلازما هذه تلعب أدوارًا نشطة في التطبيقات البيولوجية وتشمل هذه الجسيمات المشحونة (الإلكترونات والأيونات) والأشعة فوق البنفسجية والأشعة فوق البنفسجية المتغيرة والمجالات الكهربائية، على سبيل المثال يمكن أن يتسبب المجال الكهربائي في حدوث كهرو-اختراق لأغشية

الخلايا، مما يسمح للجزيئات بما في ذلك ROS و RNS بدخول الخلايا والتسبب في تلف للعضيات الداخلية للخلية (بما في ذلك الميتوكوندريا) والجزيئات الكبيرة مثل الدهون والبروتينات والحمض النووي [42].

3.1.4. طرق توليد البلازما الباردة:

يتميز توزيع الطاقة بين الجسيمات المكونة في معالجة البلازما الباردة بعدم تجانسه (عدم التوازن)، حيث تكون الإلكترونات أكثر عرضة لنقل الحرارة من خلال الاصطدام بجسيمات أثقل، مما يُحدد المكون الإلكتروني للمصفوفة، علاوة على ذلك لا تتغير درجة حرارة الوسط (35 درجة مئوية)، وهي ميزة مميزة مناسبة للمنتجات الحساسة للحرارة، وتُستخدم العديد من تقنيات تفريغ البلازما غير الحرارية، وذلك حسب الآلية واستجابة الهدف المطلوبة [43].

3.1.4.1. طريقة تفريغ الحاجز العازل:

يستخدم هذا النهج مادة عازلة ملفوفة حول قطبين معدنيين مسطحين يحجبان التيارات الكهربائية ويمنعان الشرر من التكون، في حجرة هدف مغلقة، تنتقل أي مجموعة غاز خامل أو غاز محايد تتضمن قطبين ويتم تأينها لإنتاج منتجات البلازما، ويتم توصيل دائرة عالية الجهد بقطب واحد، بينما يتم توصيل الأرض بالآخر، إنه تفريغ تيار متردد أو مستمر غير متوازن يعمل عادةً عبر مجموعة واسعة من ضغوط الغاز (غالبًا حوالي 10⁻⁴ إلى 10⁻⁶ باسكال)، حوالي 0.05-500 كيلو هرتز، وتتراوح متطلبات الطاقة التشغيلية من 10 إلى 100 وات، وتؤثر معلمات مختلفة على كفاءة تفريغ الحاجز العازل، بما في ذلك جهد التشغيل والغاز المستخدم والتباعد بين الأقطاب، أما بالنسبة للأسطح الكبيرة، يعد تفريغ الحاجز العازل أفضل مصدر للبلازما [44].

3.1.4.2. بلازما تفريغ الهالة:

تُنتج قوة المجال الكهربائي المتغيرة عند الضغط الجوي بلازما في هذه العملية، ويمكن رؤية تفريغ الهالة على الحواف الحادة وعلى طول الأسلاك الرفيعة، وعندما تتجاوز الغازات قوة انهيارها في مجال كهربائي غير متجانس للغاية، فإنها تولد بلازما ضعيفة التأين مع بعض السطوع، ويمكن إنشاء نظام الهالة في جهاز بسيط ولا يحتاج إلى جهاز معقد، مما يوفر المال على تكاليف الإعداد والصيانة، إن عيبه الرئيسي هو أنه

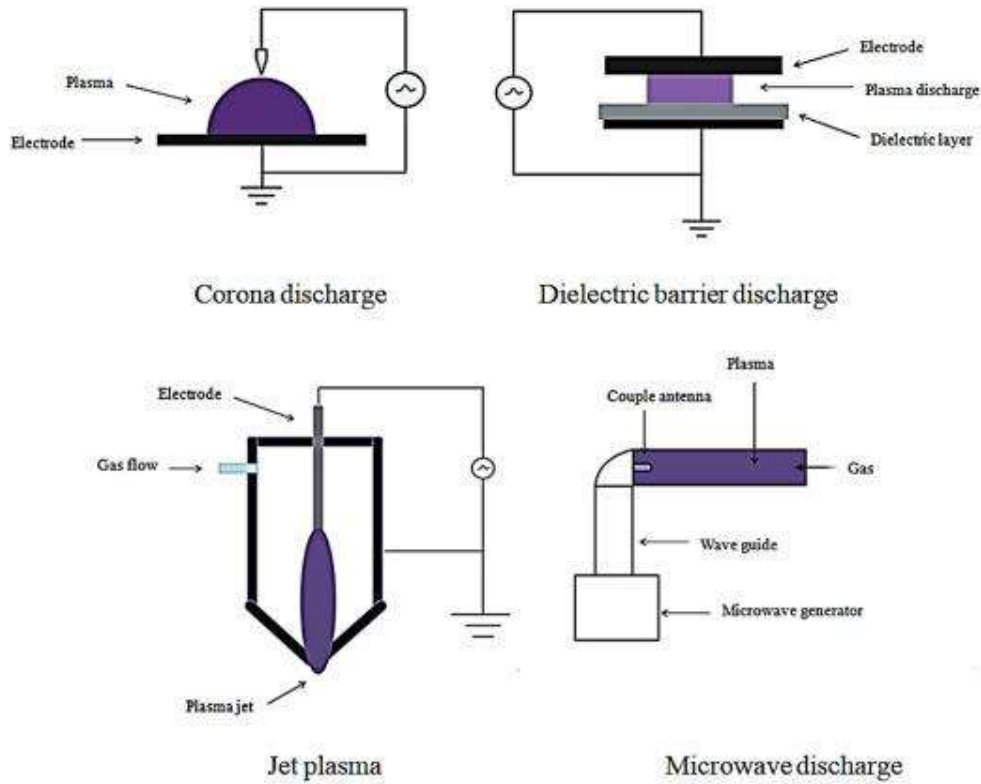
يؤثر فقط على منطقة صغيرة ويفعل ذلك بشكل غير متساوٍ ومع ذلك، لا تزال تفريغات الهالة تعتبر الخيار الأفضل لتطبيقات تعقيم الأغذية [45].

3.1.3.4. تفريغ نفث البلازما:

يوجد قطبان متوازيان في أنظمة نفث البلازما يتدفق عبرهما الغاز الحامل بسرعات مختلفة، و تُستخدم الترددات الراديوية عادةً لإنتاج نفثات البلازما أو اللهب عند الضغوط الجوية، و تخرج الأنواع المثارة من خلال صمام صغير أو ثقب يقترب من طرف القطب بمساعدة غاز حامل، و تُستخدم الغازات النبيلة مثل الهيليوم أو الأرجون بمعدل تدفق متزايد (<10 ثانية/متر) بشكل متكرر في هذه العملية، و تتميز نفثات البلازما بكونها قابلة للتطبيق المباشر ويمكن استخدامها بين مساحات صغيرة، و على الرغم من أنها مناسبة لبعض التطبيقات البيولوجية، إلا أنه لا يمكن استخدامها في معالجة الأغذية نظرًا للتكلفة العالية المرتبطة بتدفق الغاز [45].

3.1.4.4. تفريغ البلازما بالميكروويف:

بدلاً من استخدام أقطاب كهربائية ذات إمكانات متفاوتة، يدفع المجال الكهرومغناطيسي عالي التردد تفريغات بلازما الميكروويف التي يولدها المغنطرون (عادةً ما تحدث عند 2.45 جيجا هرتز، يهتز إشعاع الميكروويف الإلكترونيات، التي تشكل أيونات من خلال التفاعل مع الذرات والجزيئات الغازية، مما يؤدي إلى مستوى تأين مرتفع في بلازما الميكروويف، إن الإعداد الخالي من الأقطاب الكهربائية للتفريغات التي تعمل بالميكروويف هو ميزتها الرئيسية لأنها سهلة الاستخدام ومع ذلك، فإن العيب هو قيد المساحة، و يجب تطهير المناطق الكبيرة مباشرة باستخدام مجموعة متنوعة من التفريغات، و يستخدم هذا النهج عادةً في المعالجة عالية الحرارة، و تظهر تقنيات تفريغ البلازما في الشكل (1-13) [35].



الشكل (1-16): تقنيات التفريغ البلازمي مثل التفريغ التاجي، وتفريغ الحاجز العازل، والبلازما النفائثة، والتفريغ الميكرووييف [45].

1.3.4. آليات التفاعل في البلازما الباردة:

يمكن توليد البلازما الباردة باستخدام تقنيات متنوعة، لكل منها مزاياها وعيوبها. التقنيات الرئيسية المستخدمة هي:

- التفريغ الكهربائي: تتضمن هذه التقنية تطبيق جهد كهربائي عالي على غاز منخفض الضغط لتأين الغاز وتكوين بلازما. هناك عدة أنواع من التفريغات الكهربائية، بما في ذلك تفريغ الحاجز العازل، وتفريغ التيار المستمر، وتفريغ الموجات الدقيقة [46].
- التأين الضوئي: تستخدم هذه التقنية الفوتونات لتأين الغاز وتكوين بلازما. يمكن إجراؤها باستخدام مصباح تفريغ بدون أقطاب كهربائية أو ليزر [47].
- حقن البلازما: تتكون هذه التقنية من حقن بلازما موجودة مسبقاً في غاز محيط للحفاظ عليها في حالة البلازما [48].

- **تفريغ القوس المنزلق:** عملية إنتاج البلازما المسماة تفريغ القوس الانزلاقي، والمعروفة أيضًا باسم تفريغ القوس المنزلق، هي طريقة ميسورة التكلفة وبسيطة

3.1.5. مزايا استخدام البلازما الباردة في تخليق الجسيمات النانوية:

استخدام البلازما الباردة في تخليق الجسيمات النانوية يوفر العديد من المزايا، لا سيما من حيث النقاء، التحكم في الحجم والشكل، والبيئة الآمنة. فيما يلي أبرز الفوائد مدعومة بالدراسات العلمية:

1. نقاء عالٍ للجسيمات

تقنية البلازما الباردة تنتج جسيمات نانوية ذات نقاء أعلى مقارنة بالطرق الكيميائية التقليدية، حيث لا تتطلب مواد كيميائية ضارة ويمكنها تقليل الشوائب بشكل كبير [49].

2. تحكم دقيق في الحجم والشكل

تتيح البلازما الباردة التحكم في الحجم والشكل من خلال تعديل وقت التعرض والمعاملات الفيزيائية، ما يؤدي إلى جسيمات بأحجام صغيرة وشكل شبه كروي أو موجه حسب الحاجة [50].

3. طريقة صديقة للبيئة

تتميز بأنها لا تحتاج إلى مذيبات أو كواشف كيميائية ضارة، وتستخدم ظروف تشغيل معتدلة، ما يجعلها تقنية نظيفة ومستدامة وملائمة للبيئة [50].

3.1.6. تطبيقات البلازما الباردة:

للبلازما الباردة تطبيقات عديدة في مجالات متنوعة، تشمل الصناعة، الطب، البيئة، والطاقة. فيما يلي بعض الأمثلة على هذه التطبيقات:

أ. **معالجة الأسطح:** تُستخدم البلازما الباردة لتعديل خصائص أسطح المواد، مثل قابلية البلل، والالتصاق، والتوصيل، ومقاومة التآكل، وغيرها. تُستخدم هذه التقنية على نطاق واسع في صناعات أشباه الموصلات، والبصريات، والفضاء، والسيارات [51].

ب. **التعقيم:** يمكن استخدام البلازما الباردة للقضاء على البكتيريا والفيروسات والفطريات على أسطح الأدوات الطبية، والغرسات، وأغلفة الأطعمة، والمنسوجات، وغيرها. تُعد هذه الطريقة في التعقيم صديقة للبيئة واقتصادية وفعالة [52].

ت. **مكافحة التلوث:** يمكن استخدام البلازما الباردة لتحليل الملوثات الغازية، مثل غازات الاحتباس الحراري، والمركبات العضوية المتطايرة، وأكاسيد النيتروجين، وأكاسيد الكبريت، وغيرها. تُعد هذه الطريقة في مكافحة التلوث صديقة للبيئة وغير مكلفة مقارنةً بتقنيات معالجة الهواء الأخرى. غالبًا ما تحتوي مياه الصرف الصحي من مرافق الرعاية الصحية على مواد صيدلانية ومواد كيميائية ومسببات أمراض قد تكون ضارة. يمكن أن تساعد معالجة البلازما الباردة في تحليل هذه الملوثات وإزالتها [53].

ث. **تخليق الجسيمات النانوية:** يمكن استخدام البلازما الباردة لتخليق جسيمات نانوية من مواد مختلفة، مثل المعادن والأكاسيد والكربيدات والنتريدات، إلخ. تتيح طريقة التخليق هذه إنتاج جسيمات عالية النقاء وموحدة الحجم، مع تحكم دقيق في مورفولوجيتها [54]. تشتهر جسيمات الفضة النانوية بخصائصها المضادة للميكروبات، بينما تُقدّر جسيمات السيليكا النانوية لتطبيقاتها البصرية والطبية الحيوية. تُستخدم جسيمات التيتانيوم النانوية في التحفيز الضوئي والطلاءات، بينما تُقدّر جسيمات الكربون النانوية لموصليتها العالية وخفة وزنها [55].

4.1. الطين كمادة ممتزة:

1.4.1 أنواع الطين وتركيبه الكيميائي:

• تعريف الطين:

كلمة الطين تأتي من اللاتينية أرجيال (Argilla)، و تستمد هذه الكلمة من اللغة اليونانية والتي تعني أرجيلوز (argillos) يعرف الطين كمادة طبيعية ترابية بالغة الدقة، تصبح لدنة عند خلطها بالماء ويعرف بأنه حجم الجسيمات الناتجة عن التحليل الميكانيكي للصخور الرسوبية، عند الجيولوجيين حجم الجسيمات هي الحبيبات الأقل من 4 ميكرومتر، وفي دراسة التربة هي الجسيمات ذات قطر أقل أو يساوي 2 ميكرومتر [56]، يتميز الطين بقدرة إمتزاز عالية وهذا راجع إلى مساحة سطحه النوعي وقدرة التبادل الكاتيوني و تتفاوت على حسب نوع معدن الطين المشكل له، واستغلت خاصية الامتزاز له في العديد من المجالات [57].

- مصدر الطين:

المصدر الرئيسي للطين هو الصخور السيليكاتية المعرضة للفساد والسيما الصخور النارية الحمضية المفتقرة لفلزات الحديد، ويمكن للمواد الطينية الناتجة للفساد أن تنتقل لتتوضع في أماكن بعيدة عن الموقع الأصلي، وتصنف في ترسبات أو أن تتراكم في مكانها الأصلي، وتسمى عندئذ بترسبات متبقية [58].

- أنواع الطين:

إن الطين يتكون من الكثير من المواد الدقيقة، والتي تساعده على تكوين الكثير من أنواع التربة المختلفة، حيث يتكون الطين من الآتي: مادة الإيليت: تحتوي هذه المادة على السيليكون، البوتاسيوم، الحديد، والمغنيسيوم، مادة طينية غير قابلة لتمدد، و تحتوي مادة الإيليت على جزيئات صغيرة من عنصر الكروم وعنصر الصوديوم، و معدن الكاولين: يعتبر معدن الكاولين من أهم العناصر التي تكون المادة الطينية، وإن أهم ما يميز هذا المعدن بأنه ترابي وطيني، وذات لون أبيض، و يُعد معدن أساسي في تكوين الطين، ومن مميزات هذا المعدن أنه مرن. عُثر على معدن الكاولين في مناطق عديدة متفرقة في كافة أنحاء العالم، ولكن عندما تم العثور عليه كان مخلوط بلون يشبه الصداً [59].

مركب الكلوريت: يُعد مركب الكلوريت من المركبات المعدنية، والتي تحتوي على العديد من المعادن مثل المنجنيز، الحديد، المغنيسيوم، الليثيوم، والزنك، و إن مركب الكلوريت ليس مركب طيني، ولكن على الرغم من ذلك فإنه موجود في أغلب أنواع الطين، ومركب السيمكتايت: يحتوي مركب السيمكتايت على الكثير من المعادن الطينية التي يدخل في تركيبها العديد من الفلزات، و يحتوي الطين أيضاً على العديد من المعادن التي تساعد على امتصاص الماء وقدرة هذ المعادن على التمدد تكون كبيرة، و يتم تمييز أنواع الطين عن بعضها البعض بالصيغة الكيميائية العامة وبالبنية البلورية وبالخواص الفيزيائية والكيميائية [59].

أما الأصناف الرئيسية الثلاثة لأنواع الطين فهي كما يلي:

- مونتموريلونيت (Montmorillonite):

الصيغة الكيميائية العامة $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$:

يُعد من المعادن الطينية ذات البنية الطبقيّة القابلة للتمدد، ويتميز بقدرته العالية على الامتصاص والتبادل الأيوني، مما يجعله شائع الاستخدام في التطبيقات البيئية والصناعية.

• إيليت (Illite):

الصيغة الكيميائية العامة $KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$:

يُصنف ضمن المعادن الطينية غير المتمددة، ويحتوي على نسبة مرتفعة من البوتاسيوم، ويُستخدم عادةً في الصناعات السيراميكية والزراعية.

• كاولينيت (Kaolinite):

الصيغة الكيميائية العامة $Al_2Si_2O_5(OH)_4$:

يتميز ببنية طبقيّة غير قابلة للتمدد، ويُعرف بنقاوته العالية واستخدامه الواسع في صناعة الورق والسيراميك والمستحضرات التجميلية.

وتجدر الإشارة إلى أن العديد من أنواع الطين تحتوي على كميات متفاوتة من الصوديوم، والبوتاسيوم، والمغنيسيوم، والكالسيوم، والحديد، بالإضافة إلى آثار من معادن أخرى [48].

4.1.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين:

المعادن الطينية لها نوع مختلف من الخصائص الفيزيائية مثل الانكماش والتجفيف بالهواء في وجود النار، اللدونة، الصلابة، المسامية والقدرة على الامتزاز، المعادن الطينية ذات الحجم الجزيئي الصغير جدًا والممتلكات المسامية العالية مع مساحة السطح الكبيرة خلقت تفاعلات فيزيائية وكيميائية جيدة على سطح المعادن الطينية وحدثت هذه التفاعلات على سطح الطين في ظل ظروف مواتية مثل الأشمئزاز الكهروستاتيكي العالي، وتبادل الكاتيون النوعي مع التبلور بسبب عملية الامتزاز، ويطور السطح المسامي الفعال للطين النانوي قوة ربط أعلى على السطح مع الاحتواء، و يتكون هيكل الطين من أكاسيد المعادن والألومينوسيليكات المائية ذات الخاصية الأوسع للاستقرار و صُنفت هذه الصفات للمعادن الطينية الطين في بعض المجموعات ولكن الفئة الرئيسية من الطين هي الكاولينيت والمونتموريلونيت والإليت والمجموعات المرتبطة بها وفقًا لتصنيف جريم، وتحتوي هذه الأنواع من المعادن الطينية على أنواع مختلفة من الوحدات الهيكلية [60].

تعتمد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعادن الطين على بنيتها وتركيبها، وتختلف بنية وتركيب أنواع الطين الصناعية الرئيسية، مثل الكاولين والسميكتايت والبالغورسكايت-السيبيولايت، اختلافًا كبيرًا، على الرغم

من أن كلاً منها يتكون من صفائح ثماني السطوح ورباعية السطوح كوحداث بناء أساسية ومع ذلك، فإن ترتيب وتركيب الصفائح ثماني السطوح ورباعية السطوح هو المسؤول عن معظم الاختلافات في خصائصها الفيزيائية والكيميائية [61].

4.1.3. آليات الامتزاز في الطين:

الطين مادة ممتزة متعددة الاستخدامات يمكن استخدامها في تطبيقات مختلفة لإزالة الملوثات والشوائب من السوائل والغازات، وتتضمن عملية الامتزاز جذب جزيئات المادة (الملوث) والاحتفاظ بها على سطح المادة (الطين)، و هناك أنواع مختلفة من الطين، ولكل نوع خصائص امتزاز فريدة، إن بعض الأنواع الشائعة من الطين المستخدمة كـممتازات هي [62]: طين الكاولين المعروف أيضًا باسم طين الصين، وهو طين أبيض أو فاتح اللون يتمتع بقدرة امتصاص عالية للمركبات العضوية و يستخدم عادة في عمليات تنقية المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي لإزالة الملوثات مثل المعادن الثقيلة والأصبغ العضوية والزيوت [62] والبنطونيت هو نوع من الطين يتكون بشكل أساسي من المونتموريلونيت و يتميز بمساحة سطح عالية وتقارب قوي للمركبات العضوية وبعض المعادن الثقيلة ويستخدم طين البنطونيت على نطاق واسع في إزالة الملوثات من الماء وفي تنقية الزيوت الصالحة للأكل، والمونتموريلونيت هو نوع من الطين ذو خصائص انتفاخ ممتازة ومساحة سطح كبيرة و يتم استخدامه كمادة ماصة في تطبيقات مختلفة، بما في ذلك إزالة المعادن الثقيلة والمركبات العضوية والمواد المشعة من الماء والتر، إن هذه مجرد أمثلة قليلة على العديد من أنواع الطين التي يمكن أن تعمل كمواد ماصة فعالة و يعتمد اختيار الطين على التطبيق المحدد ونوع الملوثات المراد إزالتها، وكل نوع من الطين له خصائص امتزاز فريدة وقد يتطلب طرق تحضير وتنشيط محددة لتحسين قدرته على الامتزاز [63].

الإليت هو المعدن الشائع الوحيد، وتعتبر الكلوريتات أحياناً مجموعة مميزة من مواد السيليكات الرقائقية. يوجد ما يقرب من ثلاثين نوعاً مختلفاً من الطين في هذه المجموعات، ولكن الطين الطبيعي هو في الواقع خليط من هذه الأنواع من الطين والمعادن المتآكلة، وتحدد مجموعات السيليكات المشحونة سلباً سعة امتصاص معادن الطين وترتبط هذه الشحنات السالبة بالأصبغ الكاتيونية وتعادلها [63].

المونتموريلونيت هو نوع الطين ذو أعلى سعة امتصاص ويمكن تعديل الطين لتحسين كفاءة امتصاصه، ويتكون هيكل الطبقة 1:1 من صفيحة رباعية السطوح وصفيحة ثماني السطوح، وتتصل كل صفيحة ثماني السطوح بصفائح رباعية السطوح من خلال أيونات O^{2-} القمية الخاصة بها ويتكون هيكل الطبقة 2:1 من

صفيحتين رباعيتي السطوح وصفيحة ثماني السطوح، ترتبط إحدى الصفيحة رباعية السطوح بالصفيحة ثماني السطوح على كل جانب [59].

يوجد نوعان من الشحنتات في معادن الطين، وهما الشحنة الهيكلية والشحنة السطحية و ترجع الشحنة الهيكلية على معدن الطين إلى استبدال الأيونات وهي شحنة دائمة تنشأ داخل الطبقات بينما تستمر الشحنة السطحية في التغير اعتماداً على الرقم الهيدروجيني وفي معادن الطين ذات نوع الطبقة 1:1 تساهم كل من الصفائح رباعية السطوح وثمانية السطوح في الشحنة السطحية بينما في نوع الطبقة 2:1 تظهر الشحنتات السطحية على الصفيحة رباعية السطوح عند سطحها القاعدي، و في كلا نوعي الطبقة، أي 1:1 و 2:1، تظهر الشحنتات السطحية على حواف الصفيحة و يتم إنتاج الشحنة السطحية عن طريق التحلل المائي لروابط Si-OH أو Al-OH الموجودة في جميع أنحاء الشبكات الطينية وبالتالي، تعتمد الشحنة السطحية الصافية على بنية السيليكات ودرجة حموضة المحلول و تتطور سعة تبادل الأنيون في الطين عندما يكون الرقم الهيدروجيني أقل من الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر للشحنة أو الرقم الهيدروجيني (pZC) بينما تتطور قدرة تبادل الكاتيون في الطين عندما يكون الرقم الهيدروجيني أكبر من الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر للشحنة أو الرقم الهيدروجيني (pZC) و تشير شحنة نقطة الصفر (pHpzc) إلى قيمة الرقم الهيدروجيني التي تكون عندها الشحنة الصافية الكلية صفراً [62].

4.4.1. استخدامات الطين في تكنولوجيا النانو:

أظهرت الدراسات الحديثة أن الطين النانوي كمادة ممتازة حظي بمزيد من الاهتمام لامتصاص الملوثات المختلفة من الماء بسبب آلية عملية الامتصاص السطحي وقد نوقش سابقاً أن الطين النانوي مادة غير سامة ومنخفضة التكلفة ذات إمكانات عالية للتبادل الأيوني وموجودة بكثرة في الطبيعة، وفقد تم الإبلاغ عن أن أنواعاً مختلفة من الطين مثل البنتونيت والكاولينيت والإليت والسبيبوليت والمونتموريلونيت والبيروفيلايت فعالة في

إزالة الملوثات من الماء، و تتمتع معادن الطين النانوي بمساحة سطحية عالية وقدرة امتصاص عالية توفر استقرارًا هيكليًا وكيميائيًا عاليًا تجاه امتصاص الملوثات العضوية وغير العضوية [60].

ترتبط عملية الامتزاز على سطح الطين ارتباطًا مباشرًا بكيمياء الشحنة الموجودة على السطح وقد تم

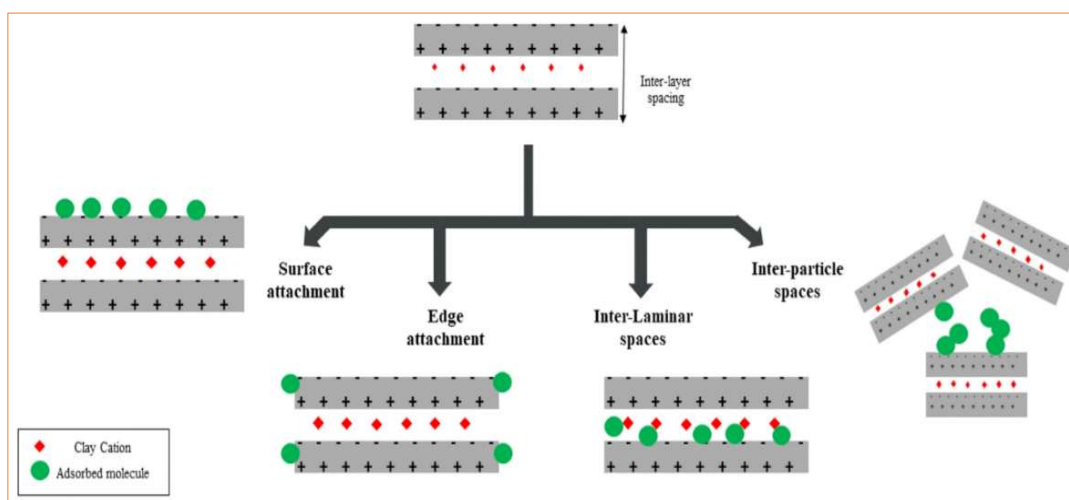
الإبلاغ عن عدد مختلف من الآليات لامتصاص أيونات المعادن بواسطة معادن الطين النانوية مثل الامتزاز

الفيزيائي والترسيب الدقيق (ينطوي على تبادل الأيونات في المواقع المشحونة الدائمة وتطوير المركبات

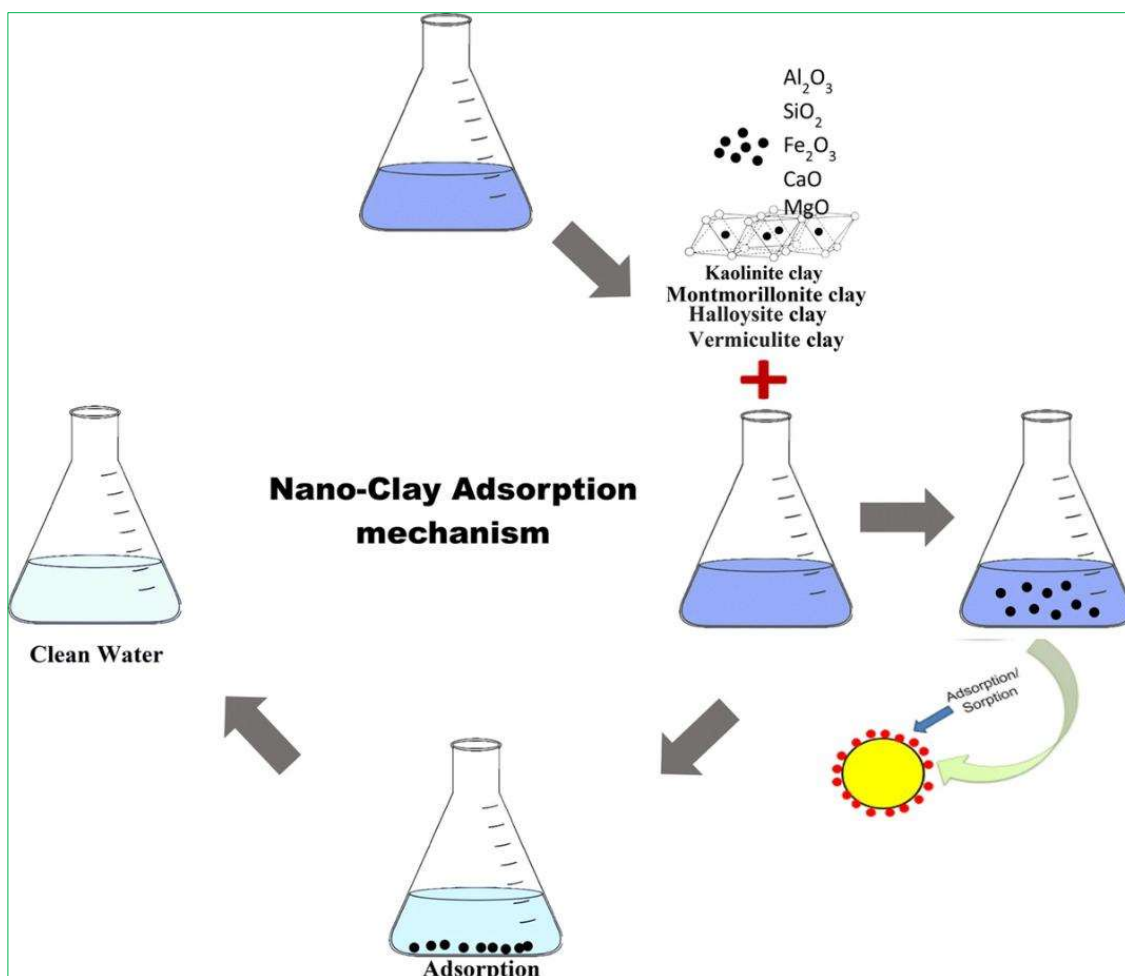
(المجمعات) في مواقع الحافة مع مجموعات الهيدروكسيل والامتزاز الكيميائي (الشكل (17-1))

والشكل (18-1))، ويمكن تحقيق تكوين الطين العضوي عن طريق تبادل الكاتيونات مع الجزيئات العضوية

[60].



الشكل (17-1): امتزاز الملوثات على المواقع السطحية المختلفة للطين النانوي [64].



الشكل (18-1): آلية امتزاز المعادن الثقيلة على سطح الطين النانوي [64].

4.1. 5. تداخل تقنية البلازما الباردة مع آليات الامتزاز:

4.1. 1.5 النظريات الحالية:

تُعد تقنية البلازما الباردة من الأساليب الحديثة المستخدمة في تعديل خصائص المواد السطحية لتحسين كفاءتها في عمليات الامتزاز، وتعمل هذه التقنية على إدخال مجموعات وظيفية مثل الهيدروكسيل ($-OH$) والكربوكسيل ($-COOH$) على سطح المواد، مما يزيد من مواقع الارتباط الممكنة مع الملوثات، وبالإضافة إلى ذلك، تُسهم البلازما الباردة في زيادة المساحة السطحية وتعديل الشحنة السطحية، مما يُعزز من قدرة المواد على امتزاز الملوثات المختلفة [65] [66].

1. 4. 2.5. الدراسات السابقة:

أظهرت العديد من الدراسات أن معالجة المواد بالبلازما الباردة تُحسن من خصائصها الامتزازية، وعلى سبيل المثال، أظهرت دراسة أن معالجة أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران بالبلازما الباردة زادت من قدرتها على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية، كما أظهرت دراسة أخرى أن معالجة الفحم الحيوي بالبلازما الباردة حسّنت من قدرته على امتزاز الملوثات العضوية من المياه [65, 67].

1. 4. 3.5. التحديات والإشكاليات:

على الرغم من الفوائد العديدة لتقنية البلازما الباردة في تحسين الامتزاز، إلا أن هناك تحديات تواجه تطبيقها على نطاق واسع، ومن بين هذه التحديات:

- التحكم في المعالجة: يتطلب تحقيق التعديل المطلوب على سطح المادة دقة في ضبط معاملات البلازما مثل الجهد والزمن.
- التكلفة: قد تكون تكلفة إنشاء وتشغيل أنظمة البلازما الباردة مرتفعة مقارنة بالطرق التقليدية.
- الاستقرار: قد تتغير الخصائص المحسنة للمادة مع مرور الوقت، مما يستدعي دراسة استقرارها على المدى الطويل.
- السلامة: يتطلب استخدام البلازما الباردة اتخاذ احتياطات خاصة لضمان سلامة العاملين والمعدات [68, 69].

خاتمة:

من خلال هذا الفصل، تم استعراض الأسس النظرية والمفاهيم العلمية المتعلقة بتكنولوجيا النانو والجسيمات النانوية، مع التركيز على خصائصها الفريدة وطرق تصنيفها وتوليفها. كما تطرقنا بتفصيل إلى أكسيد الزنك النانوي، مبرزين بنيته وخصائصه الفيزيائية والكيميائية وأهميته المتزايدة كمادة فعالة في العديد من التطبيقات الحديثة.

تم أيضًا تسليط الضوء على تقنية البلازما الباردة، باعتبارها أداة مبتكرة وفعالة في تصنيع المواد النانوية وتعديل خصائصها بطريقة صديقة للبيئة وذات تحكم عالٍ في جودة المنتجات النهائية. كما تم تناول الطين

كمادة طبيعية متعددة الوظائف، مع بيان إمكانياته الكبيرة في دعم وتثبيت الجسيمات النانوية، خصوصًا عند دمج خصائصه مع تقنيات المعالجة الحديثة مثل البلازما الباردة. واستنادًا إلى مراجعة الدراسات السابقة والتحديات البحثية الراهنة، يتضح أن هناك إمكانيات واسعة لتطوير مواد نانوية هجينة أكثر كفاءة واستدامة، من خلال دمج أكسيد الزنك مع الطين ومعالجتهما بتقنيات متقدمة. يوفر هذا الإطار النظري قاعدة معرفية صلبة للانتقال إلى العمل التجريبي في الفصول التالية، ويساعد في فهم منطلقات وأهداف الدراسة الحالية، ويبرز أهمية الابتكار في مجال المواد النانوية المدعمة في مواجهة تحديات العصر وتطوير التطبيقات البيئية والصناعية الحديثة.

المراجع الأجنبية:

- [1] E. A. Loshchinina, E. P. Vetchinkina, M. A. Kupryashina, V. F. Kursky, and V. E. Nikitina, "Nanoparticles synthesis by Agaricus soil basidiomycetes," *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 126, pp. 44-52, 2018.
- [2] J. Olchowik, R. M. Bzdyk, M. Studnicki, M. Bederska-Błaszczuk, A. Urban, and M. Aleksandrowicz-Trzcńska, "The effect of silver and copper nanoparticles on the condition of english oak (*Quercus robur* L.) seedlings in a container nursery experiment," *Forests*, vol. 8, p. 310, 2017.
- [3] D. Guo, G. Xie, and J. Luo, "Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications," *Journal of physics D: applied physics*, vol. 47, p. 013001, 2013.
- [4] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," vol. 107, ed: ACS Publications, 2003, pp. 668-677.
- [5] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian journal of chemistry*, vol. 12, pp. 908-931, 2019.
- [6] O. Oktaviani, "Nanoparticles: properties, applications and toxicities," *Jurnal Latihan*, vol. 1, pp. 11-20, 2021.
- [7] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, "Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Materials advances*, vol. 2, pp. 1821-1871, 2021.
- [8] T. Nakato, J. Kawamata, and S. Takagi, *Inorganic nanosheets and nanosheet-based materials: fundamentals and applications of two-dimensional systems*: Springer, 2017.
- [9] M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Kong, and G. Dresselhaus, "Nanowires," *Springer handbook of nanotechnology*, pp. 119-167, 2010.
- [10] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, and S.-T. Lee, "Carbon nanodots: synthesis, properties and applications," *Journal of materials chemistry*, vol. 22, pp. 24230-24253, 2012.
- [11] P. G. Jamkhane, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, "Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications," *Journal of drug delivery science and technology*, vol. 53, p. 101174, 2019.
- [12] S. Zeghoud, H. Hemmami, B. B. Seghir, I. B. Amor, I. Kouadri, A. Rebiai, *et al.*, "A review on biogenic green synthesis of ZnO nanoparticles by plant biomass and their applications," *Materials Today Communications*, vol. 33, p. 104747, 2022.

- [13] H. Hemmami, I. B. Amor, S. Zeghoud, S. E. Laouini, E. Nleonu, P. Pohl, *et al.*, "A Systematic Review of Synthesis MgO Nanoparticles and Their Applications," *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, vol. 11, pp. 731-750, 2024.
- [14] H. K. Ghazi, "An Investigation Linear and Nonlinear Optical Properties of PVA Doped with Ag NPs Created by Nd-YAG Pulse Laser," *Ministry of Higher Education*, 2018.
- [15] P. C. Kong and A. W. Kawczak, "Plasma synthesis of nanoparticles for nanocomposite energy applications," Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States)2008.
- [16] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I. H. Shewael, *et al.*, "Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, pp. 1-21, 2021.
- [17] G. Yang and S.-J. Park, "Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review," *Materials*, vol. 12, p. 1177, 2019.
- [18] I. B. Amor, S. Zeghoud, and H. Hemmami, "Biosynthesis of silver Nanoparticles and Their Applications: Short review," *Algerian journal of Biosciences*, vol. 4, pp. 052-063, 2023.
- [19] Z. Li, Y. Gao, H. Nakanishi, X. Gao, and L. Cai, "Biosynthesis of rare hexoses using microorganisms and related enzymes," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 9, pp. 2434-2445, 2013.
- [20] N. I. Hulkoti and T. Taranath, "Biosynthesis of nanoparticles using microbes—a review," *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, vol. 121, pp. 474-483, 2014.
- [21] S. Jadoun, R. Arif, N. K. Jangid, and R. K. Meena, "Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, pp. 355-374, 2021.
- [22] C. M. Niemeyer, "Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, pp. 4128-4158, 2001.
- [23] A. A. Patil, "Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities," ed: IJISSET, 2020.
- [24] M. Rahman, "Magnetic resonance imaging and iron-oxide nanoparticles in the era of personalized medicine," *Nanotheranostics*, vol. 7, p. 424, 2023.
- [25] A. Haleem, M. Javaid, R. P. Singh, S. Rab, and R. Suman, "Applications of nanotechnology in medical field: a brief review," *Global Health Journal*, vol. 7, pp. 70-77, 2023.
- [26] U. Ozgur, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 1-103, 2005.
- [27] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, *et al.*, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2745, 2002.
- [28] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, vol. 57, p. 1169, 1940.
- [29] Z. Wu and R. E. Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, p. 235116, 2006.
- [30] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems," *Physical review B*, vol. 53, p. R10441, 1996.
- [31] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide—from synthesis to application: a review," *Materials* 7 (2014) 2833–2881," ed: DOI.
- [32] F. F. Chen, *Introduction to plasma physics and controlled fusion* vol. 1: Springer, 1984.
- [33] K. Lin, W. J. Cooper, M. G. Nickelsen, C. N. Kurucz, and T. D. Waite, "Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation—a large scale study," *Applied radiation and isotopes*, vol. 46, pp. 1307-1316, 1995.
- [34] M. Laroussi, "Low temperature plasma-based sterilization: overview and state-of-the-art," *Plasma processes and polymers*, vol. 2, pp. 391-400, 2005.
- [35] S. Harikrishna, P. P. Anil, R. Shams, and K. K. Dash, "Cold plasma as an emerging nonthermal technology for food processing: A comprehensive review," *Journal of Agriculture and Food Research*, vol. 14, p. 100747, 2023.
- [36] F. L. Tabares and I. Junkar, "Cold plasma systems and their application in surface treatments for medicine," *Molecules*, vol. 26, p. 1903, 2021.

- [37] D. P. Subedi, U. M. Joshi, and C. S. Wong, "Dielectric barrier discharge (DBD) plasmas and their applications," *Plasma science and technology for emerging economies: an AAAPT experience*, pp. 693-737, 2017.
- [38] Z. Chen, R. Obenchain, and R. E. Wirz, "Tiny cold atmospheric plasma jet for biomedical applications," *Processes*, vol. 9, p. 249, 2021.
- [39] M. Laroussi, "The resistive barrier discharge: a brief review of the device and its Biomedical Applications," *Plasma*, vol. 4, pp. 75-80, 2021.
- [40] R. Brandenburg, "Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 26, p. 053001, 2017.
- [41] M. Laroussi, "Low temperature plasma jets: Characterization and biomedical applications," vol. 3, ed: MDPI, 2020, pp. 54-58.
- [42] M. Laroussi, "Cold plasma in medicine and healthcare: The new frontier in low temperature plasma applications," *Frontiers in Physics*, vol. 8, p. 74, 2020.
- [43] R. Thirumdas, C. Sarangapani, and U. S. Annapure, "Cold plasma: a novel non-thermal technology for food processing," *Food biophysics*, vol. 10, pp. 1-11, 2015.
- [44] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 23, pp. 1-46, 2003.
- [45] A. Fridman, *Plasma chemistry*: Cambridge university press, 2008.
- [46] L. Bárdos and H. Baránková, "Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications," *Thin solid films*, vol. 518, pp. 6705-6713, 2010.
- [47] Z. Honarvar, M. Farhoodi, M. R. Khani, A. Mohammadi, B. Shokri, R. Ferdowsi, *et al.*, "Application of cold plasma to develop carboxymethyl cellulose-coated polypropylene films containing essential oil," *Carbohydrate polymers*, vol. 176, pp. 1-10, 2017.
- [48] F. Niazi, M. Naseem, Z. Khurshid, M. S. Zafar, and K. Almas, "Role of *Salvadora persica* chewing stick (miswak): A natural toothbrush for holistic oral health," *European journal of dentistry*, vol. 10, pp. 301-308, 2016.
- [49] E. Stoffels, Y. Sakiyama, and D. B. Graves, "Cold atmospheric plasma: charged species and their interactions with cells and tissues," *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 36, pp. 1441-1457, 2008.
- [50] P. Bruggeman and C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 053001, 2009.
- [51] C. Xiouras, A. Fytopoulos, J. Jordens, A. G. Boudouvis, T. Van Gerven, and G. D. Stefanidis, "Applications of ultrasound to chiral crystallization, resolution and deracemization," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 43, pp. 184-192, 2018.
- [52] T. G. Klämpfl, G. Isbary, T. Shimizu, Y.-F. Li, J. L. Zimmermann, W. Stolz, *et al.*, "Cold atmospheric air plasma sterilization against spores and other microorganisms of clinical interest," *Applied and environmental microbiology*, vol. 78, pp. 5077-5082, 2012.
- [53] R. Hailili, Z.-Q. Wang, Y. Li, Y. Wang, V. K. Sharma, X.-Q. Gong, *et al.*, "Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of CaCu₃Ti₄O₁₂ with controllable morphologies for antibiotic degradation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 221, pp. 422-432, 2018.
- [54] U. M. Ekanayake, D. H. Seo, K. Faershteyn, A. P. O'Mullane, H. Shon, J. MacLeod, *et al.*, "Atmospheric-pressure plasma seawater desalination: Clean energy, agriculture, and resource recovery nexus for a blue planet," *Sustainable materials and technologies*, vol. 25, p. e00181, 2020.
- [55] R. Dadi, "Synthèse de nanoparticules d 'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne," Université Paris-Nord-Paris XIII, 2019.
- [56] W. Keller, "Diagenesis in clay minerals—a review," in *Clays and Clay Minerals (National Conference on Clays and Clay Minerals)*, 1962, pp. 136-157.
- [57] مبروك, "استخدام الطين المحلي من منطقة تقرت في تنقية مياه الصرف الصحي. أداء التنقية والظروف المثلى." and سراوي جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [58] بوليفة, "بسمة," "نمذجة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية and بالخرفي, نجوى, بوليفة ورقله.

- [59] R. Grim, "Clay mineralogy McGraw Hill Book Company," *JOUR GEOL SOC INDIA*, vol. 66, pp. 179-1, 2005.
- [60] A. Awasthi, P. Jadhao, and K. Kumari, "Clay Nano-Adsorbent: Structures, Applications and Mechanism for Water Treatment. SN Applied Sciences, 1 (9), 1076," ed, 2019.
- [61] H. H. Murray, "Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties," *Developments in clay science*, vol. 2, pp. 7-31, 2006.
- [62] S. Khan, S. Ajmal, T. Hussain, and M. U. Rahman, "Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions," *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, pp. 1-16, 2023.
- [63] H. H. Murray, "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview," *Applied clay science*, vol. 17, pp. 207-221, 2000.
- [64] F. Bergaya and G. Lagaly, *Handbook of clay science* vol. 5: Newnes, 2013.
- [65] A. Skourti, S. Giannoulia, M. K. Daletou, and C. A. Aggelopoulos, "Enhanced Dye Adsorption on Cold Plasma-Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes: A Comparative Study," *Nanomaterials*, vol. 14, p. 1298, 2024.
- [66] E. Bormashenko, G. Whyman, V. Multanen, E. Shulzinger, and G. Chaniel, "Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 448, pp. 175-179, 2015.
- [67] D. R. Kandel, H.-J. Kim, J.-M. Lim, M. B. Poudel, M. Cho, H.-W. Kim, *et al.*, "Cold plasma-assisted regeneration of biochar for dye adsorption," *Chemosphere*, vol. 309, p. 136638, 2022.
- [68] F. Hashempour-Baltork, A. M. Alizadeh, M. Taghizadeh, and H. Hosseini, "Cold plasma technology: A cutting-edge approach for enhancing shrimp preservation," *Heliyon*, vol. 10, 2024.
- [69] C. A. Aggelopoulos, "Recent advances of cold plasma technology for water and soil remediation: A critical review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, p. 131657, 2022.

الفصل الثاني:

المواد والطرائق التجريبية

في البحث العلمي، يعدُّ التوثيق الدقيق للمواد الكيميائية والطبيعية المستخدمة أمرًا أساسيًا لضمان موثوقية النتائج وقابليتها للتكرار. فلكي يتمكن العلماء من إعادة إنتاج عملٍ منشور، لا بدَّ من إتاحة البيانات الأصلية والبروتوكولات والمواد البحثية الرئيسية المستخدمة [1]؛ وبدون هذه المعلومات تصبح إعادة الإنتاج صعبة للغاية مما قد يضطر الباحثين إلى "إعادة اختراع العجلة" عند محاولة تكرار التجارب السابقة. لذلك، يُعتبر تقديم وصف واضح ومفصّل للمواد (بما في ذلك الهوية الكيميائية، الصيغة، درجة النقاوة والمصدر) جزءًا جوهريًا من منهجية أي دراسة علمية، وذلك بهدف تمكين الآخرين من اتباع نفس الخطوات التجريبية والحصول على نتائج مماثلة.

II. 1. المواد الكيميائية المستخدمة:

تم استخدام المواد الكيميائية التالية في التجارب، مع تحديد صيغها الكيميائية ودرجة نقاوتها واستخداماتها المحددة:

- أسيتات الزنك الثنائي المائية (Zinc acetate dihydrate) صيغتها الكيميائية $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ، درجة النقاوة $\leq 99\%$ (درجة تحليلية) [2]. استُخدمت هذه المادة كمادة أولية (سلائف) لتحضير أكسيد الزنك (ZnO) في التجارب المخبرية نظرًا لقدرتها على التحلل الحراري لتكوين ZnO عالي النقاوة (99% درجة النقاوة وشركة Loba Chemie).



الشكل (II-1): أسيتات الزنك الثنائي المائية.

- الماء المقطر (Distilled water) الصيغة الكيميائية H_2O ، ماء نقي خالٍ من الأملاح والشوائب. استُخدم الماء المقطر في تحضير المحاليل وغسل الأدوات والعينات لضمان عدم إدخال أية شوائب أو أيونات غير مرغوبة قد تؤثر على التفاعلات الكيميائية [3].
- حمض الهيدروكلوريك (Hydrochloric acid) صيغته الكيميائية HCl (استخدم في التجارب كمحلول مائي مركز تركيزه ~33%). يُعد حمض الهيدروكلوريك كاشفًا قويًا وشديد التآكل؛ وقد استخدم في عمليات غسل العينات الطينية ومعالجتها بهدف إزالة الشوائب والمواد غير المرغوب فيها (مثل كربونات الكالسيوم والمعادن القابلة للذوبان) وذلك لتنقية الطين قبل استخدامه [2]، يُساعد الغسل بحمض الهيدروكلوريك على التخلص من الشوائب المعدنية وتحسين نقاء المواد الطبيعية المستخدمة.

1.1.1. سلائف أكسيد الزنك: أسيتات الزنك المائية

أسيتات الزنك الثنائي المائية (المعروفة أيضًا باسم خلات الزنك المائية) هي مركب كيميائي صلب ذو لون أبيض بلوري، يحمل الصيغة الكيميائية العامة $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ، والتي يمكن أيضًا كتابتها على النحو التالي: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. تبلغ الكتلة المولية لهذا المركب حوالي 219.5 غرام/مول. ينصهر البلور المائي عند درجة حرارة تقارب $100^\circ C$ ، حيث يفقد ماء التبلور. تم اقتناء أسيتات الزنك من مورد تجاري متخصص في المواد الكيميائية العلمية) مثل شركة Sigma-Aldrich أو ما يعادلها، بدرجة نقاوة لا تقل عن 99% [4]، وذلك لضمان جودة ودقة التفاعل الكيميائي.

تُستخدم أسيتات الزنك على نطاق واسع في المختبرات كمادة بادئة لتحضير مركبات أكسيد الزنك النانوية والمايكروية؛ فهي تُعدّ سلائف رئيسية لتصنيع أشباه الموصلات من ZnO عبر طرائق مثل التحلل الحراري أو الترسيب الكيميائي (99% درجة النقاوة وشركة Loba Chemie). فعلى سبيل المثال، يمكن بالحرق الحراري لهذا المركب عند حوالي $500^\circ C$ في الهواء الحصول على أكسيد الزنك عالي النقاوة بشكل بلورات نانوية. إلى جانب ذلك، يُعرف عن أسيتات الزنك استخدامها في مجالات أخرى؛ فهي تُستخدم كمكمل غذائي لعلاج نقص الزنك، وتدخل في تركيب بعض الأدوية (مثل مستحلبات معالجة أعراض الزكام) وكعامل قابض في مراهم الجلد. هذا التنوع في الاستخدامات يؤكد أهمية تحديد هوية هذه المادة بدقة في سياق الدراسة، سواء من حيث تركيبها الكيميائي أو درجة نقاوتها، لضمان فهم دورها في التجارب بشكل صحيح.

II. 2.1. أنواع الطين المستخدمة:

تشمل المواد الطبيعية المستخدمة في هذه الدراسة عينات من الطين الفيضي (Floodplain clay) الذي جُمع من وادي هلال وفق الإحداثيات الجغرافية التالية: 34.33644، 7.25453 وكما هو موضح في صورة (II-2) كما يُعرف الطين الفيضي بأنه رسوبيات دقيقة الحبيبات تترسب في سهول الأودية أثناء فترات الفيضان النهري؛ فعندما يفيض النهر على ضفافه تنتشر المياه المحملة بالرواسب على الأراضي المجاورة (السهل الفيضي)، وحين يهدأ تيار الفيضان تبدأ المكونات الثقيلة والخشنة (مثل الرمل) بالترسيب قرب مجرى النهر بينما تستمر المعلقات الأخف وزناً والأدق حجماً (كالطين) في الانتقال لمسافات أبعد قبل أن تترسب عند انخفاض سرعة الماء. ينتج عن ذلك تكوين طبقات أفقية من الرواسب الدقيقة الغنية بالمعادن والطيني والمواد العضوية على امتداد السهل الفيضي، مما يساهم في خصوبة التربة في تلك المناطق. هذه الطبقات الترسبية المتعاقبة تشكل ما يُعرف بالطين الفيضي، الذي يتميز بنعومة ملمسه وارتفاع محتواه من المادة الناعمة (الطينية والغرين) مقارنةً بالرمل.



الشكل (II-2): المكان الذي اخذت منه عينة الطين الفيضي.

جيولوجيًا، يُصنّف الطين الفيضي عادةً ضمن الرواسب الحديثة نسبيًا. فعلى سبيل المثال، تغطي الرواسب الطينية والغرينية من عصر الهولوسين (العصر الرباعي الحديث) الطبقات الأقدم المكوّنة من

رمال وحصى البلايستوسين في سهول الفيضان للعديد من الأودية [5]. وعليه فإن الطين الفيضي في وادي هلال يُمثل ترسبات حديثة تراكمت فوق الأساس الجيولوجي الأقدم للمنطقة. لقد تم جمع العينة المستخدمة من وادي هلال، وهو وادٍ يمتاز بأنه يجري بالمياه أثناء فترات الأمطار الغزيرة مكوّنًا سيولاً وفيضانات تترسّب منها المواد الدقيقة على جوانب مجراه وفي سهله الفيضي المجاور. وبذلك فإن طين وادي هلال هو نتاج عمليات الترسيب خلال أحداث فيضانية متعاقبة، مما يجعله غنيًا بالمعادن الطينية والمكونات الدقيقة التي جلبتها مياه السيول من الصخور والتربة في حوض تصريف الوادي.

من ناحية التركيب المعدني، تحتوي رواسب الطين الفيضي عمومًا على مزيج من المعادن السيليكاتية وغيرها تبعًا لمصادر الرواسب ونوعية التجوية الكيميائية. فالمكونات غير الطينية قد تشمل الكوارتز ومعادن أخرى مثل الكربونات (مثال: الكالسيت) وفتات الفلسبار التي تأتي مع الحمولة الرسوبية للنهر، في حين أنّ المعادن الطينية الأساسية تكون من عائلة الفيلوسيليكات مثل الكاولينيت والإيليت ومعادن طينية مُختلطة الطبقات [6]. أظهرت التحليلات المعدنية في دراسات سابقة أن الكاولينيت يُعد أحد المعادن الطينية الشائعة في العديد من رواسب الطين النهري [7]، يليه الإيليت ومعادن السميكتايت بنسب متفاوتة. وجود هذه المعادن يؤثر على خصائص الطين (مثل قدرة التبادل الأيوني واللدونة)، لكنه في المجمل يؤكد أن طين وادي هلال هو طين رسوبي نهري، تكوّن نتيجة العمليات الفيضية ويحمل بصمة التركيب المعدني لمصادر الرواسب في حوض الوادي.

3.1.1. الغاز المستخدم في نظام البلازما:

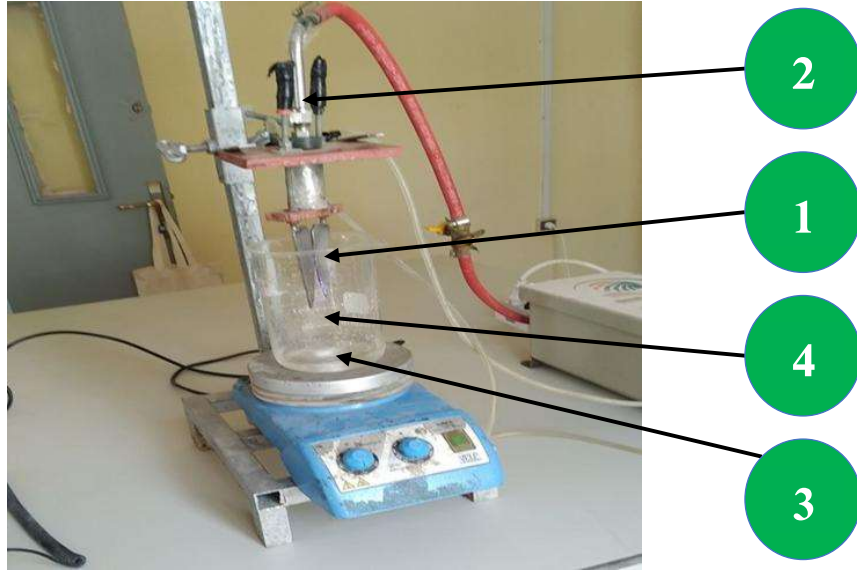
يستخدم في توليد البلازما الهواء المحيط مباشرة كمصدر للغاز، وذلك بواسطة ضاغط هوائي لضخ الهواء إلى منطقة التفريغ. يتميّز الهواء الجوي بتكوينه الغازي المعروف: حوالي 78% من النيتروجين (N_2) و21% من الأكسجين (O_2)، بالإضافة إلى نسب ضئيلة من الأرجون (~0.93%) وثنائي أكسيد الكربون وغيرها من الغازات الخاملة والشوائب. وجود الأكسجين والنيتروجين كمكوّنين أساسيين يجعل الهواء وسطًا نشطًا لتوليد البلازما؛ إذ تنتج تفرّجات البلازما عند الضغط الجوي ما يُعرف بالأنواع الكيميائية التفاعلية من الأكسجين والنيتروجين (ROS وRNS) الناتجة عن تأيّن جزيئات O_2 و N_2 . على سبيل المثال، يؤدي استخدام الهواء المحيط كغاز عامل إلى توليد جذور حرة وأصناف نشطة عديدة مثل الذرات والأيونات (O وN)، والأوزون (O_3)، ومجموعات أكسجين-نيتروجين نشطة (NO و NO_2) مثل، إضافةً إلى جذور الهيدروكسيل ($OH\cdot$) [8]. من الجانب التطبيقي، يُعتبر استخدام الهواء العادي بدلًا من غازات

عالية النقاوة خيارًا اقتصاديًا وبسيطًا، فهو يغني عن تعقيدات أنظمة الإمداد بالغازات الخاصة ويقلل التكلفة [9]. وقد أشارت دراسات إلى أن تشغيل البلازما في الهواء الجوي يوّلد مستويات عالية من الأنواع التفاعلية القائمة على الأكسجين مع استهلاك منخفض للطاقة نسبيًا، مما يجعل النظام أكثر كفاءة وسهولة في التشغيل [10]. يجدر بالذكر أن استخدام الهواء المحيط قد يحتوي على رطوبة وشوائب طفيفة في الغاز، مما يستدعي مراعاة تأثيرها على خصائص البلازما عند تصميم وتشغيل المنظومة التجريبية. عمومًا، أثبت الهواء فعاليته كغاز عامل في بلازما الضغط الجوي الباردة لتحقيق التفريغ دون الحاجة إلى غازات خاصة أو تفريغ منخفض الضغط.

2. الأجهزة والمعدات:

2.1. منظومة مفاعل البلازما الباردة (الوصف والتصميم):

تم استخدام مفاعل بلازما باردة مصنع مخبريًا تم تصميمه خصيصًا لإنتاج التفريغ البلازمي عند الضغط الجوي. يتألف هذا المفاعل من مصدر قدرة عالي التردد ومجموعة قطبين كهربائيين بالإضافة إلى غرفة تفاعل مزودة بنظام إدخال للغاز والسلائف. يقوم مزود الطاقة الكهربائي بتوليد تيار متردد عالي التردد (في نطاق 20-100 كيلوهرتز) ذو جهد عالٍ (عدة كيلوفولط) وتطبيقه على القطبين داخل غرفة التفريغ [11]. يُنَبَّه أحد القطبين كقطب عالي الجهد بينما القطب الآخر قابل لتحريك، وتفصل بينهما مسافة معينة (وفاصل عازل إذا لزم الأمر) بحيث يمر الهواء المضغوط و/أو السلائف عبر هذه المنطقة. عند تشغيل المصدر الكهربائي، ينشأ مجال كهربائي متناوب قوي يعمل على تأيين جزيئات الغاز (الهواء) بين القطبين، مما يؤدي إلى نشوء تفريغ بلازمي غير حراري (بلازما باردة). يتميز هذا التفريغ بارتفاع درجة حرارة الإلكترونات مع بقاء حرارة الغاز الكلية قريبة من درجة حرارة الغرفة، وذلك بفضل التردد العالي الذي يحذ من انتقال الطاقة الحرارية إلى الجسيمات الثقيلة [11]. بهذا الأسلوب يمكن الحفاظ على بلازما ذات درجة حرارة منخفضة وكثافة إلكترونية عالية دون إتلاف العينات أو تسخين الوسط المحيط بشكل كبير.



الشكل (II-3): جهاز البلازما المستعمل في التجربة

توضّح الصورة المكونات الأساسية للمفاعل: (1) قطب عالي الجهد، (2) قطب آخر (المتحرك)، (3) العينة أو المادة المُعالَجة الموضوعَة في مجال البلازما، و(4) منطقة البلازما الباردة المتولّدة بين القطبين. في هذا التصميم يُغلّف أحد القطبين بمادة عازلة كهربائياً (حاجز عازل) لضبط التفريغ ومنع حدوث شرارة مستمرة، حيث يؤدي وجود الحاجز العازل إلى انتشار التفريغ على شكل تفريغات ميكروية متعددة وسريعة بدل انطلاق قوس كهربائي مباشر. هذا يضمن بقاء البلازما في الطور البارد (غير حرارية) ويمنح استقراراً للتفريغ أثناء التشغيل. يتم ضخ الهواء المضغوط (الغاز العامل) إلى منطقة التفريغ عبر منافذ مخصصة، ويمكن أيضاً إدخال السلائف (المواد الأولية المراد تفكيكها أو ترسيبها). يجري التحكم بمعدل تدفق الغاز والسلائف لتحقيق ظروف التفريغ المثلى وتجنب إطفاء البلازما. يُذكر أن التفريغ الناتج في هذه المنظومة هو من نوع التفريغ الكهربائي الحاجزي (Dielectric Barrier Discharge, DBD) عند الضغط الجوي، وهو تكوين شائع لتحقيق بلازما باردة مستقرة في الهواء [32]. يمتاز هذا التصميم بإمكانية تشغيله في الهواء المفتوح دون حاجة إلى نظام تفريغ هوائي (تفريغ فراغي)، مما يعزز من ملاءمته للتطبيقات العملية. لقد تم اختبار المفاعل والتأكد من قدرته على توليد البلازما الباردة بشكل مستقر ضمن مدى التردد المعياري (حوالي 13.56 كيلوهرتز) وبقدرة كهربائية ملائمة لتحقيق التفريغ المطلوب دون إحداث ارتفاع حراري ملموس في المنظومة.

II.2.2. أجهزة التوصيف والتحليل المستخدمة:

تم الاعتماد على مجموعة من الأجهزة التحليلية لتوصيف المواد الناتجة ودراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية، وقد شملت ما يلي:

- **حيود الأشعة السينية – (XRD)** استخدم جهاز حيود الأشعة السينية (مثل جهاز Panalytical X'Pert أو Bruker D8 المزود بأنبوب أشعة $\text{Cu K}\alpha$ بطول موجي 1.5406 \AA) لتحليل البنية البلورية لعينات أكسيد الزنك الناتجة. تعمل تقنية XRD على قياس الأنماط الحيودية الناتجة عن تشتت الأشعة السينية بفعل الذرات في الشبكة البلورية للمادة، وبذلك يمكن تحديد الطور البلوري وهيكल المادة بدقة [12]. في هذه الدراسة، ساعد حيود الأشعة السينية في التأكد من تكوّن أكسيد الزنك البلوري (ZnO) والتحقق من نقاء الطور وقياس حجم البلورات. تمت مقارنة المخططات الحيودية بالبيانات المرجعية (بطاقة JCPDS الخاصة بهيكل الوزريت لـ ZnO لتأكيد تطابق القمم مع المستويات البلورية المميزة لأكسيد الزنك.
- **مطيافية الأشعة تحت الحمراء – (FTIR)** تم إجراء التحليل باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (جهاز Cary 630 FTIR وشركة Agilent Technologies) ضمن المدى $4000-400 \text{ سم}^{-1}$ بهدف تحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية في العينات المركبة. تعتمد تقنية FTIR على قياس امتصاص المادة للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق واسع من الأطوال الموجية، ومن ثم تحليل طيف الاهتزازات الناتج للتعرف على البصمات المميزة للروابط الكيميائية في المركب [13]. هذه التقنية مفيدة لتأكيد وجود روابط معينة أو مكونات جزئية في المادة المنتجة. فعلى سبيل المثال، في حالة أكسيد الزنك يمكن ملاحظة ظهور حزمة امتصاص عند حوالي 440 سم^{-1} تُعزى إلى اهتزازات رابطة Zn-O، مما يعد دليلاً واضحاً على تكون أكاسيد الزنك في العينة [14]. كما تُمكن مطيافية تحت الحمراء من رصد أي بقايا عضوية أو شوائب قد تكون موجودة من عملية التحضير من خلال تحديد نطاقات الامتصاص الخاصة بالمجموعات الوظيفية لتلك الشوائب إن وجدت.



الشكل (II-3): جهاز Cary 630 FTIR المستعمل.

II.3. الطرائق التجريبية:

II.3.1 تحضير وتنقية الطين :

تم اعتماد بروتوكول دقيق لتحضير وتنقية الطين الفيضي قبل استخدامه في التجارب، وذلك لضمان إزالة الشوائب وتحسين خواصه السطحية والمسامية، على النحو التالي:

أولاً: التحضير الأولي وغسل الطين

1. وزن وتعليق الطين:

تم وزن 20 غراماً من الطين الفيضي الخام، ثم أُضيفت إلى 7000 مل من الماء المقطر في وعاء مناسب. يُستخدم الماء المقطر لتجنب إدخال شوائب أو أيونات غريبة قد تؤثر على نتائج التحضير [15].

2. الخلط المغناطيسي:

خُط المزيج باستخدام الخلاط المغناطيسي تحت التحريك المستمر لمدة ساعتين لضمان تشتت الجسيمات وفصل المواد الذائبة والملوثات العضوية أو غير العضوية المرتبطة بسطح الحبيبات [16].

3. إعادة الغسل:

بعد ترسيب الطين وفصل المحلول، أُعيدت عملية الغسل مرتين إضافيتين بنفس الطريقة السابقة وذلك لضمان إزالة أكبر قدر من الشوائب الملتصقة [17].

ثانيًا: التجفيف والطحن:

4. التجفيف الحراري:

جُفف الطين الناتج في فرن عند درجة حرارة 110 °C حتى تمام الجفاف (عادةً لمدة 12-24 ساعة). تساهم هذه المرحلة في إزالة الرطوبة المرتبطة سطحياً وبنويًا بجسيمات الطين [18].

5. الطحن الميكانيكي:

بعد إخراج الطين المجفف من الفرن وتبريده إلى درجة حرارة الغرفة، تم طحنه جيدًا باستخدام مطحنة ميكانيكية بهدف الحصول على حبيبات دقيقة الحجم وذات مساحة سطحية عالية [19].

ثالثًا: تنقية وتنشيط الطين بحمض HCl:

1. الغسل الحمضي (تنشيط الطين):

وُزن 10 غرامات من الطين المطحون بدقة، ووُضعت في كأس زجاجي (بيشر) يحتوي على 300 مل من حمض الهيدروكلوريك (HCl) الممدد بتركيز 0.33 مول/لتر. ثم وُضع المزيج على الخلاط المغناطيسي مع التحريك المستمر لمدة ساعتين ونصف عند درجة حرارة 70 °م. تهدف هذه المعالجة الحمضية إلى إزالة الشوائب القلوية والمعادن القابلة للذوبان، بالإضافة إلى تفكيك بعض الروابط السيليكاتية السطحية وتنشيط مواقع الامتصاص على الطي [20].

2. الغسل بالماء المقطر:

بعد انتهاء عملية الغسل الحمضي، تم غسل الطين مرارًا بالماء المقطر لإزالة بقايا الحمض والأيونات خاصة شوارد الكلوريد (Cl^-)، حيث يُكرر الغسل حتى يصبح الراشح شبه متعادل [21].

3. الفصل والتعديل (ضبط الحموضة والفصل بالطرد المركزي):

استُخدم جهاز الطرد المركزي لفصل الطين عن السائل في كل دورة غسل، وتم تكرار العملية حتى تم التأكد من وصول قيمة الأس الهيدروجيني (pH) للمعلق إلى 7 (وسط متعادل)، ما يؤكد إزالة بقايا الحمض والأيونات غير المرغوبة [22].

4. التجفيف النهائي والطحن:

جُفِّف الطين المُنقى في فرن عند درجة حرارة 80 °C لمدة 12 ساعة. بعد ذلك، طُحن الطين المجفف مرة أخرى للحصول على الطين المنشط ذو الخصائص السطحية المحسنة والجهاز للاستخدام في التطبيقات اللاحقة [17].

ملاحظات علمية:

تُعد معالجة الطين بالماء ثم الحموض من الطرق القياسية لتحضيره للاستخدام في التطبيقات الصناعية أو المختبرية، حيث أظهرت الدراسات أن الغسل الحمضي يُحسِّن من مساحة السطح ونشاط مواقع الامتصاص للطين، كما يُساهم في إزالة شوائب المعادن الثقيلة والشوائب القاعدية [22].

II.3.2. خطوات تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) المدعمة على الطين

باستخدام تقنية البلازما الباردة:

تعتمد طريقة التحضير المعتمدة في هذه الدراسة على دمج تقنيات التحضير الرطب بالبلازما مع خطوات ما بعد المعالجة الحرارية، بهدف الحصول على جسيمات أكسيد الزنك النانوية بدعم من الطين المنشط، كما يلي:

II.3.2.1. تحضير محلول سلائف أكسيد الزنك:

1. وزن وتحضير المحلول:

تم وزن 1 غرام من أسيتات الزنك الثنائي المائية ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$)، ذات كتلة مولية تبلغ 219.53 غ/مول [23]. أُذيبت الكمية في 500 مل من الماء المقطر داخل بيشر زجاجي بسعة 1000 مل، مع الخلط المستمر باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (25 °م) تقريباً. تساعد هذه الخطوة على التحلل الكامل للمادة وتكوين محلول متجانس [22].

2. تقسيم المحلول:

بعد تمام الذوبان، قُسم المحلول الناتج بالتساوي إلى خمسة بيشرات منفصلة، بحيث يحتوي كل منها على 100 مل من محلول أسيتات الزنك، تحضيراً للمعالجة المتوازنة بالبلازما الباردة [24].

II.2.2.3. المعالجة بالبلازما الباردة:

1. معالجة كل بيشر بالبلازما:

تم تعريض كل بيشر (100 مل) بشكل منفصل لتفريغ البلازما الباردة (المولدة من الهواء المحيط) لمدة 10 دقائق. تسمح هذه الخطوة بتفكيك السلائف وتسريع التفاعلات الكيميائية المؤدية إلى تكوين النوى النانوية لأكسيد الزنك، حيث توفر البلازما الباردة أنواعاً تفاعلية قوية (كالأيونات والجذور الحرة) تعزز من تكسير الروابط وتكوين جزيئات ZnO النانوية [25]. يعتمد توقيت ومدة المعالجة على التصميم التجريبي للوصول إلى حجم نانوي متجانس للجسيمات المدعمة.

II.3.2.3. التجفيف والمعالجة الحرارية:

1. تجفيف المحلول:

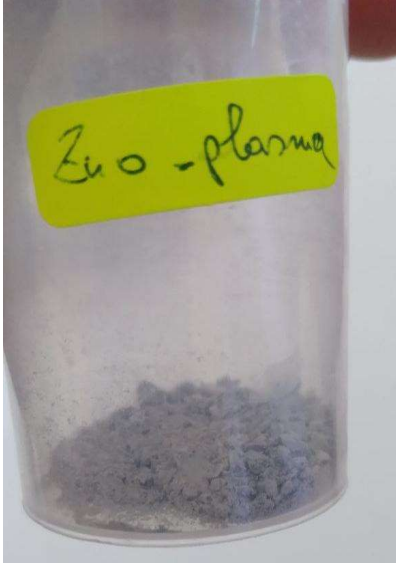
بعد الانتهاء من المعالجة بالبلازما، تم وضع كل بيشر على مسخن مغناطيسي بدرجة حرارة 80°C حتى يجف المحلول بالكامل ويترسب محتواه الصلب في القاع. يسهم التجفيف البطيء والمنظم في الحصول على ترسيب متجانس وتقليل التكتلات للجسيمات [26].



الشكل (II-4): أكسيد الزنك النانوي بعد التجفيف.

2. الحرق (التكلس):

جُمعت الرواسب الصلبة من جميع البيشرات، ونُقلت إلى فرن حراري عند درجة حرارة 500 °C لمدة 5 ساعات. تهدف هذه المعالجة الحرارية (التكلس) إلى إزالة البقايا العضوية، استكمال تبلور أكسيد الزنك وتحسين البنية البلورية للجسيمات النانوية [27]. بعد اكتمال الحرق والتبريد التدريجي، تم طحن الناتج للحصول على مسحوق أكسيد الزنك النانوي المدعم على الطين، والذي يتميز بانتشار جسيمات ZnO على سطح الطين الداعم.



الشكل (5-II): أكسيد الزنك النانوي بعد الحرق

ملاحظات منهجية:

- تعتبر المعالجة بالبلازما الباردة من التقنيات الحديثة التي تعزز من كفاءة التفاعل وتقلل من الحاجة إلى كواشف خطيرة أو درجات حرارة عالية [25].

3.3. II. تحضير الطين كمادة حاملة لأكسيد الزنك النانوي

لتحضير مركب الطين الداعم لجسيمات أكسيد الزنك النانوية ودراسة تأثير نسب الإضافة على الخواص النهائية، تم اعتماد بروتوكول مخبري دقيق وفق الخطوات التالية:

3.3. I. الأدوات والمواد:

- ثلاثة بيشرات زجاجية (سعة 100 مل لكل بيشر)
- ميزان إلكتروني دقيق

- ماء مقطر
- محرك مغناطيسي (مخلط مغناطيسي)
- جهاز بلازما باردة
- سخان كهربائي (مع تقليب مغناطيسي)
- مطحنة ميكانيكية لتحويل الناتج إلى مسحوق ناعم

II.3.3.2. تحضير العينة المرجعية (100% طين):

1. وزن وإذابة الطين:
يُوزن 1 غرام من الطين المنشط بدقة، ثم يُذاب في 50 مل من الماء المقطر داخل بيشر نظيف.
2. الخلط الأولي:
يُخلط المزيج على محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة لضمان تشتت الطين وتجانس المحلول و تُضاف 50 مل إضافية من الماء المقطر للوصول إلى حجم نهائي مقداره 100 مل، ثم يُعاد الخلط بالمحرك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة إضافية.
3. المعالجة بالبلازما:
يُعرض المعلق الناتج لتفريغ البلازما الباردة لمدة 15 دقيقة لتعزيز النشاط السطحي للطين وتهيئة السطح لاستقبال الجسيمات النانوية [25].
4. التجفيف:
يُجفف المعلق تدريجياً على سخان مغناطيسي حتى يتبخر الماء بالكامل ويُحصَل على عينة صلبة.
5. الطحن:
بعد التجفيف والتبريد، يُطحن الناتج ميكانيكياً للحصول على مسحوق ناعم متجانس يُمثل العينة المرجعية للطين.

II.4.3.4. تحضير الطين كمادة حاملة لأكسيد الزنك:

II.4.3.4.1. الأدوات والمعدات المستخدمة:

- بيشرات زجاجية: عدد 3 بيشرات (كؤوس مخبرية) لاستخدامها في تحضير العينات الثلاث.
- ميزان دقيق إلكتروني: ميزان حساس لوزن المواد الصلبة بدقة عالية (خطأ ± 0.01 غرام).

- ماء مقطر: لاستخدامه كمذيب لتحضير المعلقات وضمان عدم إدخال شوائب أو أيونات غير مرغوبة.
- خلاط مغناطيسي: جهاز تحريك مغناطيسي مزود بشريحة تقليب، لضمان خلط وتجفيف متجانس للمعلقات.
- جهاز بلازما: مولد بلازما يعمل عند الضغط الجوي (تفريغ كهربائي في هواء أو أكسجين)، يُستخدم لمعالجة العينات بالبلازما.
- سخان حراري: صفيحة تسخين (أو حمام مائي/فرن تجفيف) لتجفيف العينات بعد خلطها.
- مطحنة: جهاز طحن ميكانيكي (مطحنة كروية أو هاون ومدقة) لطحن العينات المجففة للحصول على مسحوق ناعم متجانس.

II.4.3.2. تحضير العينة المرجعية (100% طين):

1. وزن الطين: تم وزن مقدار 1 غرام من مسحوق الطين باستخدام الميزان الدقيق. تم اختيار هذه الكمية كأساس للمقارنة مع العينات المدعمة بأكسيد الزنك.
2. تحضير المعلق المائي: أضيفت عينة الطين إلى 50 مل من الماء المقطر في بيشر زجاجي. تم تقليب الخليط باستخدام الخلاط المغناطيسي لمدة 30 دقيقة لضمان توزيع الطين بشكل متجانس في الماء. يهدف التحريك المستمر إلى الحصول على معلق متجانس وخالٍ من التكتلات، مما يحسّن من تلامس جزيئات الطين مع بعضها البعض ومع وسط التفاعل.
3. المعالجة بالبلازما: عُرض المعلق (الطين المعلق في الماء) إلى البلازما بواسطة جهاز البلازما لمدة 5 دقائق. تم توجيه شعاع البلازما إلى سطح المعلق مع التحريك الخفيف. تهدف هذه الخطوة إلى تنظيف سطح الطين وتنشيطه، حيث تقوم البلازما بإزالة الملوثات والمواد العضوية من على السطح [28]، مما يزيد من طاقة سطح الحبيبات ويحسن قابليتها للتفاعل والالتصاق بالمواد الأخرى. على الرغم من عدم وجود ZnO في هذه العينة، فإن المعالجة بالبلازما تساعد في ضبط ظروف التحضير المرجعية بحيث تكون مماثلة لبقية العينات.
4. التجفيف: بعد الانتهاء من الخلط ومعالجة البلازما، تم تسخين المعلق على صفيحة التسخين عند درجة حرارة تقارب 100°م حتى تبخر الماء كلياً. أدى ذلك إلى الحصول على عجينة رطبة من الطين ثم تتحول تدريجياً إلى مادة صلبة جافة. استمر التجفيف حتى الوصول إلى وزن ثابت

للعينة، مما يدل على إزالة كل الماء. يهدف التجفيف إلى تثبيت البنية الناتجة وترسيخ أي تغيرات طرأت على السطح أثناء المعالجة بالبلازما.

5. الطحن: أخيراً، تم جمع كتلة الطين الجافة وطحنها باستخدام المطحنة الميكانيكية إلى أن تحوّل كامل الناتج إلى مسحوق ناعم ومتجانس. هذه الخطوة ضرورية لتفتيت التكتلات الكبيرة وزيادة مساحة السطح النوعية للمادة، مما يجعلها جاهزة للاستخدام في الاختبارات اللاحقة (مثل التحليل البنيوي أو النشاط التحفيزي) بفاعلية وانتظام.

II.4.3. 3. تحضير العينة 1 (90% طين + 10% ZnO):

1. وزن المكونات الصلبة: تم وزن 0.9 غراماً من الطين المنشّط و 0.1 غرامات من ZnO النانوي (وهي تعادل 10% من إجمالي كتلة العينة) باستخدام الميزان الدقيق. حرصنا على دقة الوزن لضمان تحقيق النسبة الوزنية المطلوبة (90:10) بدقة ضمن حدود الخطأ المسموح بها.
2. الخلط في وسط مائي: خلط الطين في 50 مل ماء مقطّر داخل بيشر. استُخدم جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة لضمان انتشار الطين في الماء جيداً. كذلك بالنسبة ZnO النانوي خلط في 50 مل ماء مقطّر داخل بيشر. استُخدم جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة لضمان انتشار ZnO النانوي في الماء جيداً. بعد ذلك تم خلط محلول الطين مع محلول أكسيد الزنك النانوي داخل بيشر. استُخدم جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة أخرى لضمان مزج المكونات جيداً. خلال هذه المدة، يضمن التحريك المستمر نشوء معلق متجانس حيث تتوزع جسيمات ZnO بين صفائح الطين وفي المساحة البينية للماء بشكل متساوٍ. استخدام الماء كمذيب يسهّل عملية المزج عن طريق خفض لزوجة النظام والسماح لجسيمات ZnO بالانتشار والتغلغل داخل بنية الطين. إن المزج الجيد ضروري للحصول على مادة مركبة ذات توزيع منتظم لـ ZnO على سطح وحببيات الطين.
3. المعالجة بالبلازما: عُرض معلق الطين/أكسيد الزنك الناتج إلى شعاع البلازما في الهواء لمدة 15 دقيقة (تحت نفس ظروف الجهاز المستخدم للعينة المرجعية). أثناء التعريض، يتم تحريك المعلق ببطء لضمان تعرّض جميع أجزائه للبلازما بصورة متساوية. تعمل البلازما على تنشيط السطح لكل من الطين وجزيئات ZnO عبر إزالة أي غشاء من الشوائب أو المواد العضوية، كما تزيد من مواقع الارتباط الفعّالة على السطح. نتيجةً لذلك، يتحسن التلاصق بين ZnO والطين وتتشكل

روابط أقوى بينهما [29]. هذه الخطوة مهمة لضمان تثبيت أكسيد الزنك على حامل الطين بشكل متين ومتجانس.

4. التجفيف: بعد الانتهاء من خطوة البلازما، خضع المزيج لعملية تجفيف حراري. تم تسخين البيشر المحتوي على المعلق المعالج بالبلازما على السخان عند حوالي 100°C حتى تبخرت كل كمية الماء المضافة. خلال التجفيف، تبدأ المادة الصلبة (الطين مع ZnO) بالترسب والترابط فيما بينها. يؤدي التجفيف البطيء إلى ترسيب أكسيد الزنك بشكل منتظم على أسطح وجزيئات الطين عند انحسار الماء. النتيجة هي الحصول على كتلة صلبة تحتوي ZnO المترسب والمدعوم على حبيبات الطين.

الطحن: تم طحن الكتلة الصلبة الجافة باستخدام المطحنة الميكانيكية للحصول على مسحوق مركب ناعم ومتجانس من طين/أكسيد الزنك. المسحوق النهائي للعينة 1 يحتوي على 10% وزناً من ZnO موزعة بانتظام على حامل الطين، وهو جاهز لعمليات التوصيف أو الاختبارات التطبيقية.

II.4.3.4. تحضير العينة 2 (80% طين + 20% ZnO):

وزن المكونات الصلبة: تم وزن 0.8 غراماً من الطين المنشط و 0.2 غرامات من ZnO النانوي (أي بنسبة 20% من الكتلة الكلية 1 غرام) باستخدام الميزان الإلكتروني. هذه النسبة الأعلى من ZnO تهدف لدراسة تأثير زيادة محتوى أكسيد الزنك على خصائص ودور الحامل الطيني. تم التأكد من دقة الوزن للحصول على النسبة المرغوبة دون انحراف.

1. الخلط في الوسط المائي: خُط الطين في 50 مل ماء مقطر داخل بيشر. استُخدم جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة لضمان انتشار الطين في الماء جيداً. كذلك بالنسبة ZnO النانوي خُط في 50 مل ماء مقطر داخل بيشر. استُخدم جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة لضمان انتشار ZnO النانوي في الماء جيداً. بعد ذلك تم خلط محلول الطين مع محلول أكسيد الزنك النانوي داخل بيشر. استُخدم جهاز التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة أخرى لضمان مزج المكونات جيداً. مع ارتفاع نسبة ZnO في هذه العينة، يكون التحريك الفعال أكثر أهمية لمنع تراكم جسيمات ZnO مع بعضها البعض. يساعد الوسط المائي على انتشار ZnO ضمن خليط الطين، ولكن بسبب الكمية الأكبر من ZnO فهناك قابلية أكبر لتكون تكتلات. لذا تم استخدام نفس زمن الخلط (أو أطول قليلاً إذا لزم الأمر) لتحقيق أفضل تجانس ممكن للمعلق قبل الخطوة التالية.

2. **المعالجة بالبلازما:** تم تعريض المعلق (المكون من الطين و ZnO) للبلازما لمدة خمس عشرة دقيقة، مع الحفاظ على نفس ظروف المعالجة المطبقة على العينتين السابقتين. أثناء عملية التعريض، جرى تحريك المعلق بلطف لضمان تعريض جميع أجزاء الخليط للبلازما بشكل متساوٍ. تسهم هذه العملية في تنظيف أسطح الطين وزيادة الطاقة السطحية لجسيمات كلا المكونين، مما يعزز من توزيع جسيمات ZnO على سطح الطين ويثبت الجسيمات بشكل أفضل. وعلى الرغم من زيادة نسبة ZnO في الخليط، فإن المعالجة بالبلازما تقلل من احتمالية تجمع الجسيمات عن طريق تحسين قدرتها على الالتصاق والانتشار على السطح الطيني [30]. وبالتالي، فإن المعالجة بالبلازما تسهم في تعزيز تجانس الخليط إلى أقصى حد ممكن، حتى عند ارتفاع محتوى ZnO.
3. **التجفيف:** جُفف الخليط بعد البلازما بتسخينه عند حوالي 100°م حتى تبخر كل الماء. رُوِيَ أن تتم عملية التجفيف تدريجياً قدر الإمكان لتفادي التوزع غير المنتظم لـ ZnO أثناء ترسبه. مع تبخر الماء، تترسب نسبة الـ 20% من ZnO على جسيمات الطين بكثافة أعلى من العينة السابقة. ينتج عن ذلك كتلة صلبة ذات محتوى ZnO أعلى على السطح وبين حبيبات الطين.
4. **الطحن:** طُحنت العينة الجافة جيداً في المطحنة للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس من المركب الطيني-أكسيد الزنك بنسبة ZnO مرتفعة. الطحن ضروري بشكل خاص لهذه العينة لكسر أي تكتلات محتملة.

ملاحظات منهجية:

- تم تطبيق نفس ظروف الخلط، المعالجة بالبلازما والتجفيف في جميع العينات لضمان اتساق النتائج وإمكانية المقارنة الدقيقة بين تأثير نسب ZnO المختلفة.
- تلعب المعالجة بالبلازما دوراً مهماً في تعزيز التماسك بين جسيمات أكسيد الزنك وسطح الطين وزيادة الفعالية السطحية للمركب الناتج [24].
- جميع الخطوات نُفذت في شروط معملية دقيقة للحفاظ على النقاوة وتكرارية النتائج.

II.4.3.6. تلخيص ظروف ونسب التحضير:

يوضح الجدول التالي ملخصاً لنسب المكونات وكمياتها المستخدمة في كل عينة، إضافةً إلى حجم الماء ومدة المعالجة بالبلازما المستخدمة لكل منها:

الجدول II.1: يوضح نسب المكونات وكمياتها المستخدمة في كل عينة.

العينة	نسبة الطين (%)	نسبة ZnO (%)	كتلة الطين (غ)	كتلة ZnO (غ)	حجم الماء المقطر (مل)	زمن التعريض للبلازما (دقائق)
مرجعية (ZnO %0)	100	0	1	0	50	15
(عينة 1) ZnO 10%	90	10	0.9	0.1	100	15
(عينة 2) ZnO 20%	80	20	0.8	0.2	100	15

تم الحفاظ على ثبات حجم الماء ووقت التعريض للبلازما عبر جميع العينات لضمان أن الاختلاف الوحيد الرئيسي بين العينات هو نسبة وتركيز ZnO. هذا يمنح قابلية مقارنة عادلة لتأثير نسبة أكسيد الزنك على خواص المادة المركبة. يلاحظ أنه بزيادة نسبة ZnO من 10% إلى 20% يزداد الوزن المطلق لأكسيد الزنك المضاف (من 5 غ إلى 10 غ في الجدول أعلاه) بينما يقل وزن الطين وفقاً لذلك للحفاظ على المجموع الكلي ثابتاً (50 غ تقريباً لكل عينة).

II.4.3.7. ملاحظات منهجية حول النسب ومعالجة البلازما:

إن اختيار نسب مختلفة من أكسيد الزنك (0%، 10%، 20%) يهدف إلى دراسة تأثير تركيز ZnO على توزيع الجسيمات وفعالية الدعم الطيني. تشير الدراسات إلى أن إضافة ZnO بنسبة معتدلة (حوالي 10% وزناً أو أقل) تتيح توزيعاً منتظماً للجسيمات النانوية على سطح الطين دون تكتل كبير، مما يعطي أداءً وظيفياً ممتازاً [31]. في المقابل، زيادة النسبة إلى قيم أعلى (مثل 20% وزناً) قد تؤدي إلى تشكّل تكتلات من جسيمات ZnO على السطح نظراً لتقارب الجسيمات الزائد، الأمر الذي قد يقلل من التجانس ويؤثر سلباً على الأداء [31]. من هذا المنطلق، تم إعداد العينتين 1 و 2 بنسب 10% و 20% لتقييم هذا التأثير عملياً ضمن إطار البحث.

أما دور المعالجة بالبلازما في هذه المنهجية فهو عامل ابتكاري لتعزيز جودة المادة المركبة. تُسهم البلازما في تنظيف وتنشيط الأسطح كما تم توضيحه، مما يعزز تجانس وانتشار أكسيد الزنك على حامل الطين عبر تحسين قابلية البلل والالتصاق [30]. كذلك تساعد البلازما على تثبيت ZnO على السطح ومنع انفصال أو تجمع الجسيمات بعد التجفيف. وبشكل عام، يُتوقع أن تؤدي المعالجة بالبلازما إلى تكوين روابط أقوى بين ZnO والطين وتوفير مواقع فعالة أكثر نتيجة إزالة الشوائب وزيادة الطاقة السطحية [30]. وهكذا، فإن الجمع بين نسبة التحميل المناسبة لـ ZnO ومعالجة البلازما يهدف إلى الحصول على مادة حاملة ذات تجانس واستقرار عاليين، مما يحسّن من أداء أكسيد الزنك المدعوم على الطين في التطبيقات المستهدفة (مثل التحفيز الضوئي أو الامتزاز).

خاتمة:

يمثل هذا البروتوكول التجريبي إطاراً منهجياً دقيقاً لتحضير مواد مركبة نانوية قائمة على دعم أكسيد الزنك النانوي على الطين الفيضي، مع اعتماد تقنية البلازما الباردة كوسيلة فعالة لمعالجة وتفعيل الأسطح. تم في هذا العمل توثيق جميع الخطوات بدقة، بدءاً من اختيار المواد الكيميائية وتحضير ودعم الطين، مروراً بمعالجة المعلقات ودمج المكونات وفق نسب مدروسة، وصولاً إلى التجفيف والطحن للحصول على مساحيق متجانسة. كما تضمن البروتوكول توحيد ظروف التشغيل (زمن المعالجة، حجم المذيب، نسبة كل مكون) مما يعزز تكرارية التجربة ويسهل تطبيقها في أبحاث لاحقة أو ضمن نطاق صناعي.

يتيح هذا النهج التجريبي إمكانية تحضير عينات مرجعية وأخرى مدعمة بنسب متفاوتة من ZnO على دعامة الطين مع تحكم جيد في الظروف، مما يوفر أرضية صلبة لإجراء توصيف دقيق للمواد ودراسة تأثير المعالجة بالبلازما. ويعد البروتوكول المعتمد قابلاً للتطوير ليشمل مواد داعمة أو نسب تحميل أخرى حسب متطلبات التطبيقات المستقبلية.

المراجع العربية:

- [1] ش. زكريا, "إتاحة البيانات البحثية الأولية في قطاعي العلوم البحتة والتطبيقية: دراسة تحليلية على عينة من الدوريات (vol. 2, المجلة العلمية للمكتبات و الوثائق و المعلومات, ISI Web of Science المصرية المكشّفة في قاعدة بيانات) , pp. 131-169, 2020.

المراجع الأجنبية:

- [2] S. Samsuri, M. Rahman, A. Umar, and M. Salleh, "Effect of zinc acetate dihydrate precursor concentration on the properties of TiO₂-ZnO core-shell nanograss hetero-structure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 623, pp. 460-465, 2015.
- [3] B. M. Stewart, "The production of high-purity water in the clinical laboratory," *Laboratory Medicine*, vol. 31, pp. 605-612, 2000.
- [4] J. Van Niekerk, F. Schoening, and J. Talbot, "The crystal structure of zinc acetate dihydrate, Zn (CH₃COO) 2.2 H₂O," *Acta Crystallographica*, vol. 6, pp. 720-723, 1953.
- [5] M. Lghamour, L. Karrat, V. Picotti, I. Hajdas, N. Haghypour, G. Guidobaldi, *et al.*, "Late Pleistocene to Holocene alluvial deposits of the Inaouène Valley and their paleoenvironmental significance (north Morocco)," *Quaternary Science Reviews*, vol. 344, p. 108941, 2024.
- [6] S. Shoval, "Characterization of the clayey sediments in the exposed mudflats of the western Dead Sea shore," *Clay Minerals*, vol. 58, pp. 364-377, 2023.
- [7] J.-L. Guyot, J. Jouanneau, L. Soares, G. Boaventura, N. Maillet, and C. Lagane, "Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin," *Catena*, vol. 71, pp. 340-356, 2007.
- [8] H. Sirén, "Current research on determination of medically valued stilbenes and stilbenoids from spruce and pine with chromatographic and spectrometric methods—A Review," *Journal of Chromatography Open*, p. 100169, 2024.
- [9] S. II, "M. Sc. Chemistry (SEM I & II) Syllabus (80 Credit course) as per NEP 2020 for AY 2022-23 SEM I".
- [10] X. Lu, G. V. Naidis, M. Laroussi, S. Reuter, D. B. Graves, and K. Ostrikov, "Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects," *Physics Reports*, vol. 630, pp. 1-84, 2016.
- [11] A. Fridman, *Plasma chemistry*: Cambridge university press, 2008.
- [12] F. Zahedi, R. Dariani, and S. Rozati, "Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: effect of precursor concentration," *Bulletin of Materials Science*, vol. 37, pp. 433-439, 2014.
- [13] N. D. Smith, "Fourier transform infrared spectroscopy," *Analyst*, vol. 121, p. 83N, 1996.
- [14] A. Azam, A. S. Ahmed, M. Oves, M. S. Khan, S. S. Habib, and A. Memic, "Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study," *International journal of nanomedicine*, pp. 6003-6009, 2012.
- [15] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, and E. Mentasti, "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances," *Water research*, vol. 37, pp. 1619-1627, 2003.
- [16] M. Isoyama and S.-I. Wada, "Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil," *Journal of hazardous materials*, vol. 143, pp. 642-636, 2007.
- [17] J. Madejová, "FTIR techniques in clay mineral studies," *Vibrational spectroscopy*, vol. 31, pp. 1-10, 2003.
- [18] M. Önal and Y. Sarıkaya, "Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders," *Powder Technology*, vol. 1, pp. 14-18, 2007.
- [19] Q. Sun, W. Zhang, and H. Qian, "Effects of high temperature thermal treatment on the physical properties of clay," *Environmental Earth Sciences*, vol. 75, pp. 1-8, 2016.
- [20] S. Wang and H. Wu, "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents," *Journal of hazardous materials*, vol. 136, pp. 482-501, 2006.

- [21] L. Bouna, Y. Ettahiri, A. Elimbi, A. Benhachemi, and M. Cyr, "Role of washing process in the improvement of surface properties of porous geopolymers," *Journal of Porous Materials*, vol. 31, pp. 569-576, 2024.
- [22] K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review," *Advances in colloid and interface science*, vol. 140, pp. 11-2008, 131-4
- [23] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Progress in crystal growth and characterization of materials*, vol. 53, pp. 117-166, 2007.
- [24] G. Primec, K. Brenčič, M. Mozetič, and M. Gorjanc, "Recent advances in the plasma-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles," *Nanomaterials*, vol. 11, p. 1191, 2021.
- [25] A. Subrahmanyam, "Cold Plasma-Assisted Nano-Matter Synthesis: Basic Principles and Techniques," in *Cold Plasma in Nano-Matter Synthesis*, ed: Springer, 2024, pp. 181-249.
- [26] R. Kumar, S. Mushtaq, H. Kumar, S. Kulshrestha, S. Teotia, J. Singh, *et al.*, "Synthesis and characterization of ZnO Nanoparticles and its application by Sol-Gel Method," 2023.
- [27] Z. N. Kayani, F. Saleemi, and I. Batool, "Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles," *Applied Physics A*, vol. 119, pp. 713-720, 2015.
- [28] S. Hsieh, W. Chen, and T. Yeh, "Effect of various amounts of graphene oxide on the degradation characteristics of the ZnSe/graphene nanocomposites," *Applied Surface Science*, vol. 358, pp. 63-69, 2015.
- [29] M. Yusuf and A. Haji, *Handbook of nanofibers and nanocomposites: Characteristics, synthesis, and applications in textiles*: Jenny Stanford Publishing, 2023.
- [30] O. U. Akakuru, Z. M. Iqbal, and A. Wu, "TiO₂ nanoparticles: properties and applications," *TiO₂ Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine*, pp. 1-66, 2020.
- [31] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Akkari, N. Khaorapapong, and M. Ogawa, "Photoactive nanoarchitectures based on clays incorporating TiO₂ and ZnO nanoparticles," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 10, pp. 1140-1156, 2019.
- [32] Messai, R. (2024). Study of the Characteristics and Photocatalytic Application of ZnO Nanoparticles Synthesized by Cold Plasma (Ph.D. dissertation, Department of Process and Petrochemical Engineering, University of Echahid Hamma Lakhdar - El Oued).

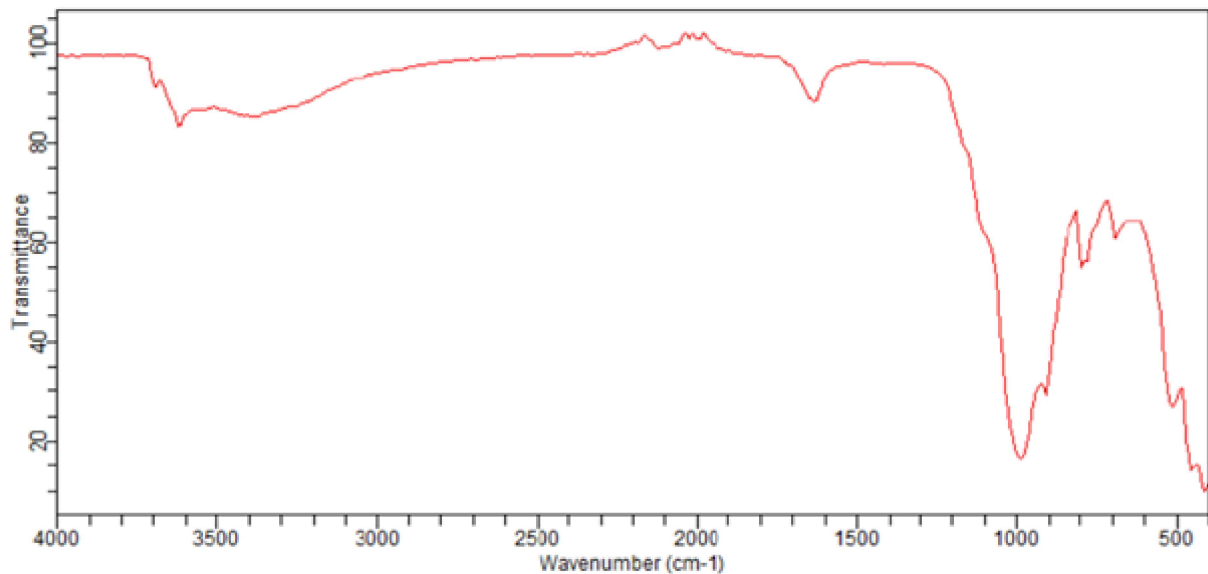
الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

1.1.1. النتائج والمناقشة طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

1.1.1. الطين قبل المعالجة بالبلازما

تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين قبل المعالجة بالبلازما كما جاء في الشكل التالي:



الشكل (1.1.1): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين قبل المعالجة بالبلازما

يمثل الشكل (1.1.1) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين الخام قبل أي معالجة. يُظهر الطيف

ظهور جميع النطاقات المميزة لتركيب معادن الطين الطبيعية دون حدوث أي تغييرات هيكلية أو كيميائية. تلاحظ قمة واضحة في المجال 3690-3620 سم⁻¹، تعود لاهتزازات الامتداد لمجموعات الهيدروكسيل (OH) البنيوية، وهي سمة مميزة لمعادن الطين مثل الكاولينيت والمونتموريلونيت. كذلك تظهر قمة عريضة عند 3400 cm⁻¹ تعود إلى اهتزازات الماء الممتص أو الهيدروكسيل، ما يعكس وجود ماء مرتبط على السطح أو بين الطبقات، وهو أمر شائع في الطين الطبيعي [1, 2].

أما القمة عند 1630 cm⁻¹، فترتبط بانثناء جزيئات الماء (H-O-H bending)، مما يؤكد وجود

ماء ممتص في بنية الطين.

ويُلاحظ أيضًا نطاق قوي بين 1100-1000 سم⁻¹ يُعزى إلى اهتزازات روابط Si-O-Si أو Si-

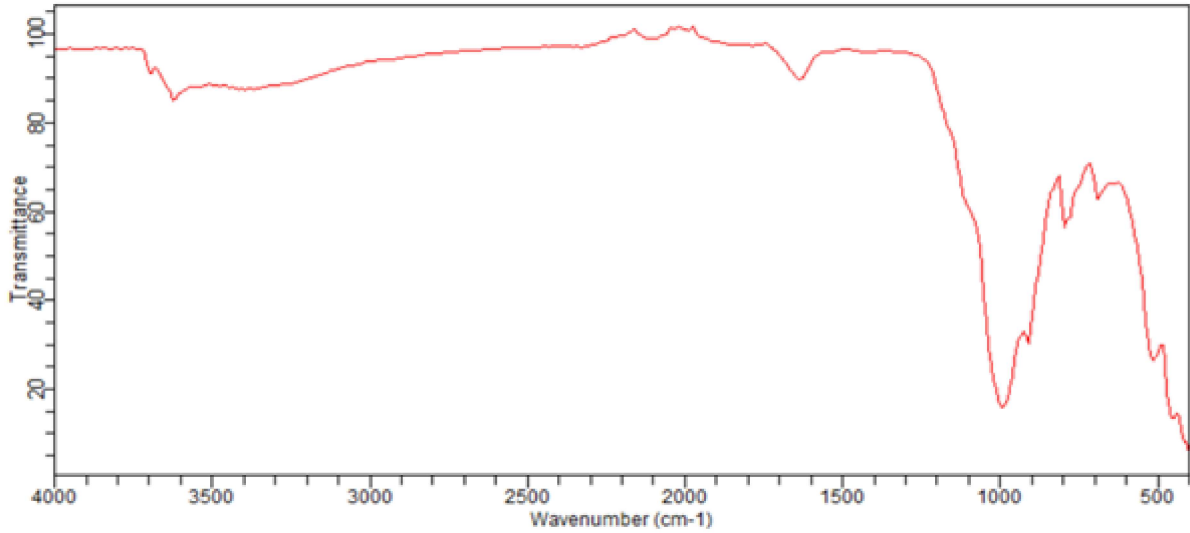
O-Al، والتي تمثل البنية الأساسية للسيليكات في معادن الطين، وخاصة الكاولينيت والكوارتز [2].

تظهر قمة عند 920-915 سم⁻¹، وهي مرتبطة بانتشاء مجموعة Al-OH، مما يدعم وجود الكاولينيت كمكون أساسي. بينما القمم بين 800-790 سم⁻¹ تعكس وجود الكوارتز (Si-O)، وتُعد مؤشراً على شوائب رملية طبيعية في الطين الخام.

كذلك تُلاحظ قمم في المجال 470-530 سم⁻¹ ترتبط بانتشاء الروابط Si-O-Al أو Si-O-Mg، وجميعها تتفق مع بصمة معادن الطين التقليدية.

2.1.111. الطين بعد المعالجة بالبلازما

تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين بعد المعالجة بالبلازما كما جاء في الشكل التالي:



الشكل (111.2): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين بعد المعالجة بالبلازما

يمثل الشكل (111.2) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين بعد تعريضه للبلازما. يُظهر الطيف عدة تغيرات مميزة مقارنةً بالطين الخام، وتنعكس هذه التغيرات أساساً في شدة ومواقع بعض النطاقات الطيفية، مما يدل على تأثير البلازما في البنية السطحية والكيميائية للطين.

لوحظ انخفاض واضح في شدة نطاق الهيدروكسيل (3620-3690 cm⁻¹)، والذي يُعزى إلى المجموعات OH- البنيوية في معادن الطين. يشير هذا الانخفاض إلى إزالة أو تعديل جزء من هذه الروابط نتيجة التأثير الفيزيائي والكيميائي للبلازما، وهو ما يتفق مع التقارير التي تفيد بأن المعالجة بالبلازما قادرة على تفكيك الروابط السطحية وإزالة مجموعات الهيدروكسيل [3].

كما يظهر نطاق عريض وضعيف عند 3400 cm^{-1} مرتبط باهتزازات الماء الممتص أو الهيدروكسيل، وتناقص شدته يؤكد فقدان جزء من الماء السطحي أو بين الطبقات أثناء المعالجة. استمرار وجود قمة عند $1650\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ انثناء H-O-H يدل على بقاء بعض الماء المرتبط بشكل قوي في البنية الطبقية.

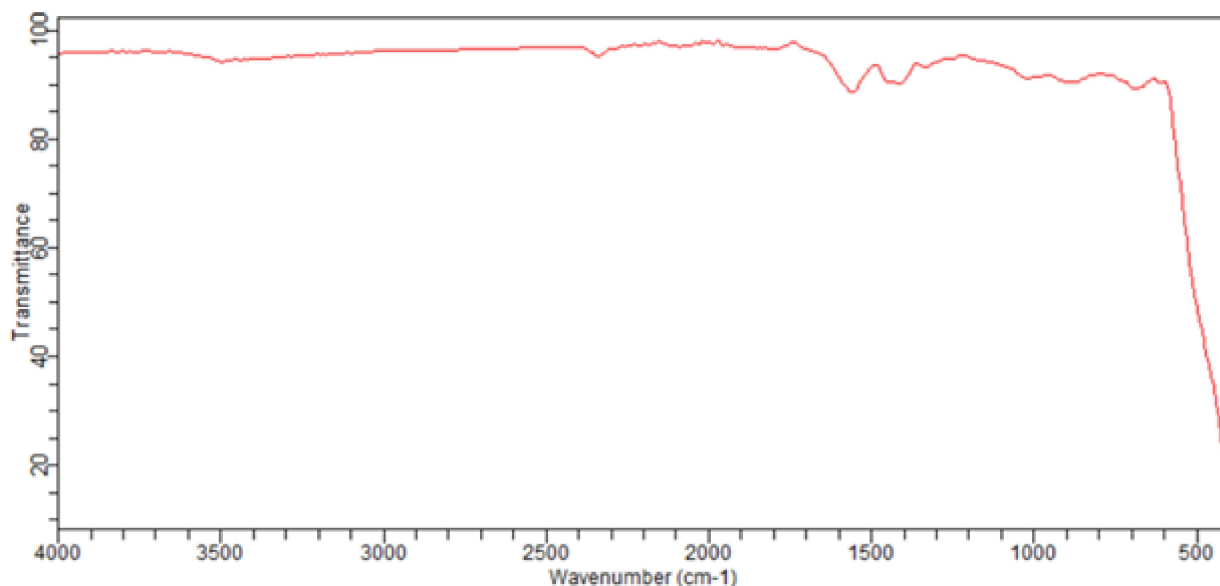
في المقابل، تبرز قمة قوية بين $1080\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ تعود لاهتزازات روابط Si-O-Si/Al، حيث يلاحظ ازدياد شدتها وبروزها، مما يشير إلى إعادة ترتيب البنية السيليكاتية أو تعزيز انتظامها نتيجة المعالجة بالبلازما [3].

تستمر القمم المرتبطة بانثناء Al-OH عند $(910\text{--}920\text{ cm}^{-1})$ ، وقيم السيليكات عند $(790\text{--}800\text{ cm}^{-1})$ و $(530\text{--}470\text{ cm}^{-1})$ دون تغييرات جوهرية، ما يؤكد محافظة التركيب المعدني الأساسي (كاولينيت، مونت موريلونيت، كوارتز) على طابعه الأصلي دون تكوين أطوار جديدة [4].

3.1.111. أكسيد الزنك النانوي المنتج بالبلازما

تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لأكسيد الزنك النانوي المنتج بالبلازما كما جاء في الشكل

التالي:



الشكل (3.111): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لأكسيد الزنك النانوي

يمثل الشكل (III.3) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة أكسيد الزنك النانوي الناتج عن المعالجة بالبلازما. يتميز هذا الطيف بخصائص واضحة تميز ZnO النانوي وتؤكد نقاوة العينة وغياب ملوثات أو معقدات عضوية ملحوظة.

أهم المجالات الطيفية:

• نطاق $600-500 \text{ cm}^{-1}$:

يظهر نطاق امتصاص قوي وواسع في هذا المجال، يُعزى إلى الاهتزازات التمديدية لرابطة Zn-O، ويعد هذا النطاق بصمة مميزة لمادة أكسيد الزنك النانوي [5]. كما يظهر أحياناً امتصاص عند $(470-450 \text{ cm}^{-1})$ يؤكد وجود ZnO في الحالة النانوية

• نطاق $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$:

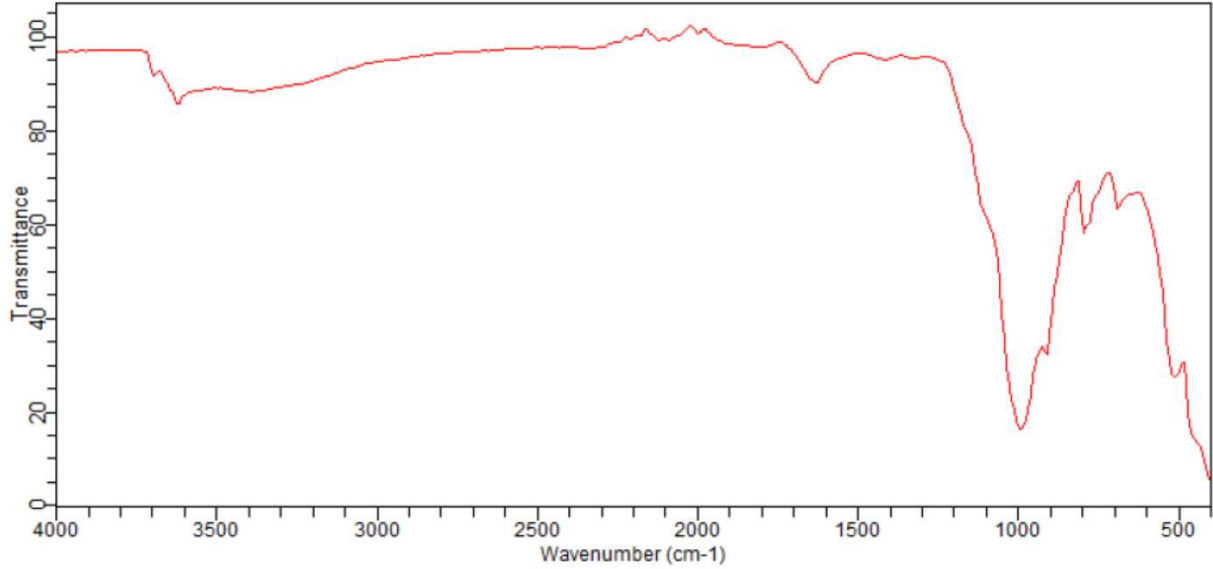
يظهر امتصاص خفيف في هذا المجال، مرتبط باهتزازات O-H، مما يشير إلى وجود كمية ضئيلة من الماء السطحي أو الرطوبة المرتبطة بجسيمات ZnO، وهو أمر شائع في المواد النانوية نتيجة المساحة السطحية العالية وامتصاص الرطوبة من الجو [6].

• نطاق $1600 \sim \text{cm}^{-1}$:

تظهر قمة ضعيفة في هذا المجال، تعود إلى انثناء جزيئات الماء (H-O-H bending)، ما يدل على وجود ماء فيزيائي ممتص أو ماء بيني على السطح. أما بقية الطيف، فهو مسطح نسبياً في المناطق العليا) فوق 2000 cm^{-1} ، ما يؤكد غياب القمم المرتبطة بالمركبات أو المعقدات العضوية (C-H، C=O، C-N)، ويدل على نقاوة المنتج النانوي [6].

III.1.4. امتزاز الطين لأوكسيد الزنك النانوي عن طريق البلازما

(أ) تحليل طيف FTIR لعينة ZnO/Clay (0.1/0.9): تم تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين الماز لأوكسيد الزنك النانوي بالنسب التالية ZnO/Clay (0.1/0.9) عن طريق البلازما كما جاء في الشكل التالي:



الشكل (III.4): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ZnO/Clay (0.1/0.9)

يمثل الشكل (III.4) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة طين محمل بأوكسيد الزنك النانوي بنسبة (ZnO/Clay = 0.1/0.9) المحضّر بتقنية البلازما. يُظهر الطيف ملامح مشتركة بين الطيف النموذجي للطين الخالص وطيف ZnO النانوي، ما يعكس التداخل بين البنية الطينية التقليدية والإضافات النانوية لأوكسيد الزنك.

* أهم المجالات الطيفية:

• النطاق $3400-3700 \text{ cm}^{-1}$ ذروة عريضة:

تظهر قمة واسعة تُعزى إلى اهتزازات O-H التمددية، ما يدل على وجود ماء بنيوي أو مجموعات هيدروكسيل مرتبطة بالسطح أو بين الطبقات، وهي ميزة معتادة في معادن الطين الهيدروكسوكوبية [1].

• النطاق $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$:

ظهور إشارات ضعيفة جداً أو غير بارزة لاهتزازات C-H يشير إلى غياب شبه تام للمواد العضوية أو وجودها بنسب ضئيلة جداً [7].

• النطاق 1630 cm^{-1} قمة واضحة:

قمة متوسطة إلى واضحة، ناتجة عن انثناء H-O-H للماء الجزيئي، ما يؤكد وجود ماء بيني أو ممتص ضمن البنية الطباقية للطين [2].

• النطاق $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ قمة سيليكات:

قمة سيليكات مميزة تعود لاهتزاز تمدد Si-O في البنية الشبكية للسيليكات، وهو ما يؤكد استمرار التركيب الأساسي لمعادن الطين مثل الكاولينيت أو السميكيتايت [1].

• النطاق $500-600\text{ cm}^{-1}$ قمة ZnO :

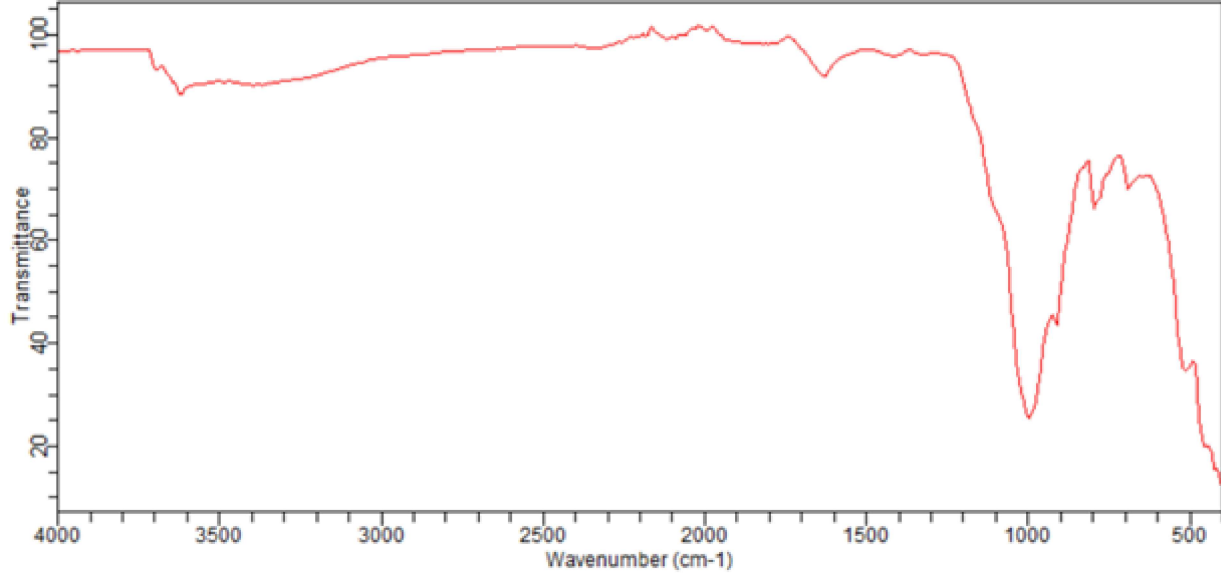
تظهر قمة ضعيفة نسبياً تعود لاهتزازات Zn-O ، ما يشير إلى وجود أكسيد الزنك النانوي في صورة بلورية، رغم أن شدة هذه القمة أقل من الطيف النموذجي ل ZnO النقي بسبب تركيزه المنخفض في العينة المختلطة [5].

• النطاق $450-470\text{ cm}^{-1}$:

قمة إضافية يُحتمل أن تكون ناتجة عن انثناء روابط Zn-O أو Si-O ، مما يدعم وجود كل من وحدات ZnO وجزء من التركيب السيليكاتي للطين معاً [5].

يُلاحظ أن طيف العينة المختلطة يُمثل "طيفاً انتقاليًا" بين الطين الخالص و ZnO النانوي. إذ لا تزال قمم الطين الأساسية أكثر بروزاً، في حين يظهر نطاق Zn-O بشكل ضعيف فقط، ويعود ذلك إلى انخفاض نسبة ZnO النانوي في العينة. هذا يدل على أن وجود ZnO أضاف تداخلاً طيفياً خفيفاً ولم يحدث تغييرات جذرية في البنية الطيفية للطين، وهو ما يتوافق مع الأدبيات العلمية حول مثل هذه التركيبات الهجينة [7].

(ب) تحليل طيف FTIR لعينة ZnO/Clay (0.2/0.8): تم تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للطين الماز لأوكسيد الزنك النانوي بالنسب التالية ZnO/Clay (0.2/0.8) عن طريق البلازما كما جاء في الشكل التالي:



الشكل (III.5): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ZnO/Clay (0.2/0.8)

يمثل الشكل (III.4) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة الطين المازّ لأوكسيد الزنك النانوي بنسبة (ZnO/Clay = 0.2/0.8) بعد المعالجة بالبلازما. يُظهر الطيف مزيجًا واضحًا بين السمات الطيفية للطين الطبيعي والخصائص الطيفية لـ ZnO النانوي، مما يعكس تداخلًا بنيويًا وكيميائيًا بين المكونين.

*أهم المجالات الطيفية:

• النطاق ($3620-3700 \text{ cm}^{-1}$):

تظهر قمة ضعيفة إلى متوسطة تعود إلى اهتزازات O-H المرتبطة بروابط هيدروكسيلية في الطين (الماء/الهيدروكسيل)، ما يدل على استمرار وجود المجموعات البنيوية للمعادن الطينية [1].

• النطاق ($3400 \sim \text{cm}^{-1}$):

قمة متوسطة الشدة، ناتجة عن اهتزازات O-H للماء المرتبط، تعكس وجود ماء سطحي أو بين الطبقات في الطين [2].

• النطاق ($1630 \sim \text{cm}^{-1}$):

قمة متوسطة تعود لانشاء H-O-H ، ما يدل على وجود ماء ممتص داخل البنية الطبقيّة للطين [1].

• النطاق ($1000-1100 \text{ cm}^{-1}$):

قمة قوية ناتجة عن اهتزازات Si-O أو Al-O-Si في الشبكة السيليكاتية. ويلاحظ تغير في شكل هذه القمة مقارنةً بالطين الخام، ما يشير إلى تداخل وتأثير ZnO على ترتيب السيليكات [1].

• النطاق ($900 \sim \text{cm}^{-1}$):

قمة ضعيفة إلى متوسطة، تعود إلى اهتزازات Al-Al-O أو Al-OH، وهي من السمات المميزة للطين [1].

• النطاق ($500-700 \text{ cm}^{-1}$):

قمة قوية وواضحة، تعود إلى اهتزازات Zn-O، وتدل على وجود أكسيد الزنك النانوي ضمن العينة. ويلاحظ تعزيز في شدة القمة حول (450 cm^{-1}) مع زيادة نسبة ZnO. [10][2]

تدل النتائج على استمرار وجود القمم الرئيسية للطين (OH)، (Si-O) مع بروز قوي لنطاق Zn-O، ما يعكس نجاح دمج أكسيد الزنك النانوي في البنية الطينية. كما أن تغير شكل قمة السيليكات عند (1000 cm^{-1}) يدل على تداخل بنيوي وتفاعل بين ZnO والشبكة السيليكاتية للطين، مما قد يؤثر على الخصائص الوظيفية للمادة الهجينة [4]. يشير هذا السلوك إلى تكوين مادة مركبة متداخلة تجمع بين خواص الطين و ZnO النانوي، مع احتفاظ البنية العامة للطين وعدم حدوث تغيير جذري في بنيته البلورية [3].

*المقارنة بين عيني ZnO/Clay (0.1/0.9) و (0.2/0.8):

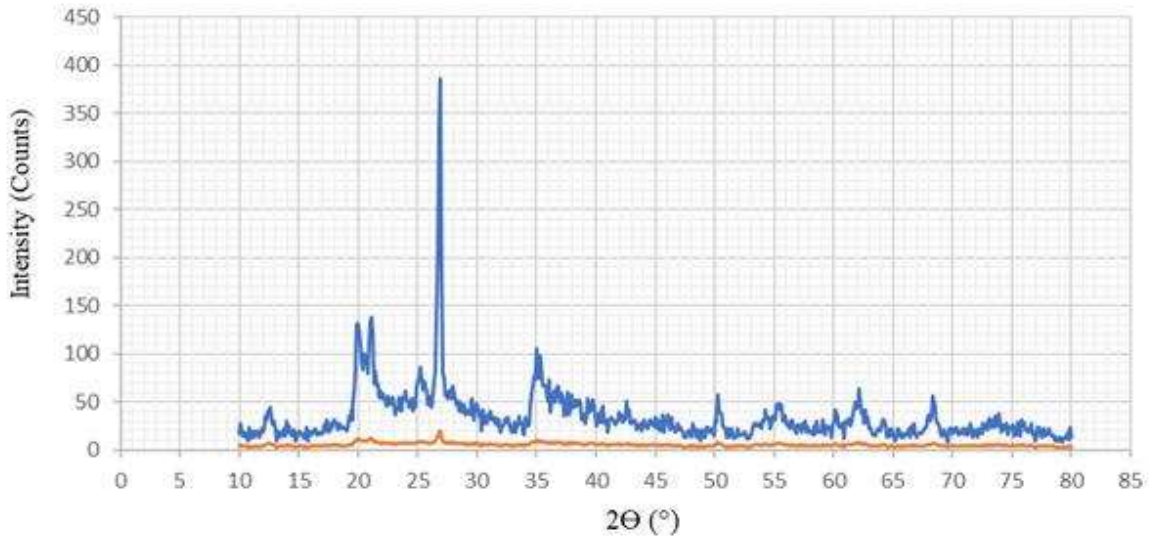
عند مقارنة أطياف FTIR للعينتين المدروستين (ZnO/Clay بنسبة 0.9/0.1 و 0.8/0.2)، يُلاحظ تطور تدريجي في البنية الطيفية يتماشى مع زيادة محتوى ZnO النانوي في النظام المركب. في العينة ذات النسبة المنخفضة (0.9/0.1)، تظل القمم الخاصة بالطين (Al-OH، Si-O، O-H) هي الأكثر بروزاً، بينما تظهر إشارات Zn-O في المجال ($500-700 \text{ cm}^{-1}$) بشكل ضعيف نسبياً، ما يعكس تداخلاً طفيفاً فقط لأوكسيد الزنك النانوي داخل البنية الطينية. يُظهر هذا الطيف خصائص انتقالية بين الطين النقي و ZnO، ويدل على أن الطين لا يزال يحتفظ بغالبية خصائصه الطيفية مع ظهور تأثير محدود لـ ZnO.

أما مع زيادة نسبة ZnO إلى (0.8/0.2)، تبرز قمة Zn-O بشكل أقوى وواضح، ويحدث تغيير في شكل قمة السيليكات ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$)، ما يشير إلى تفاعل أو اندماج أكسيد الزنك بشكل أعمق مع الشبكة السيليكاتية للطين. كما أن شدة نطاق Zn-O تصبح أكثر وضوحًا، مما يؤكد أن ZnO النانوي لم يعد فقط كمكون سطحي، بل بدأ يندمج في البنية البنوية للطين، محدثًا تأثيرًا على ترتيب السيليكات وخصائص المادة الكلية.

هذا التطور الطيفي يعكس تحوّل النظام المركب من طيف يغلب عليه الطين) مع تداخل طيفي بسيط لـ (ZnO إلى نظام أكثر اندماجًا وتداخلًا بنيويًا، حيث يمكن الاستفادة من الخواص الوظيفية للطين و ZnO معًا. وهو أمر بالغ الأهمية لتصميم مواد هجينة بوظائف بيئية أو تحفيزية مطوّرة.

2. III. نتائج ومناقشة حيود الأشعة السينية (DRX)

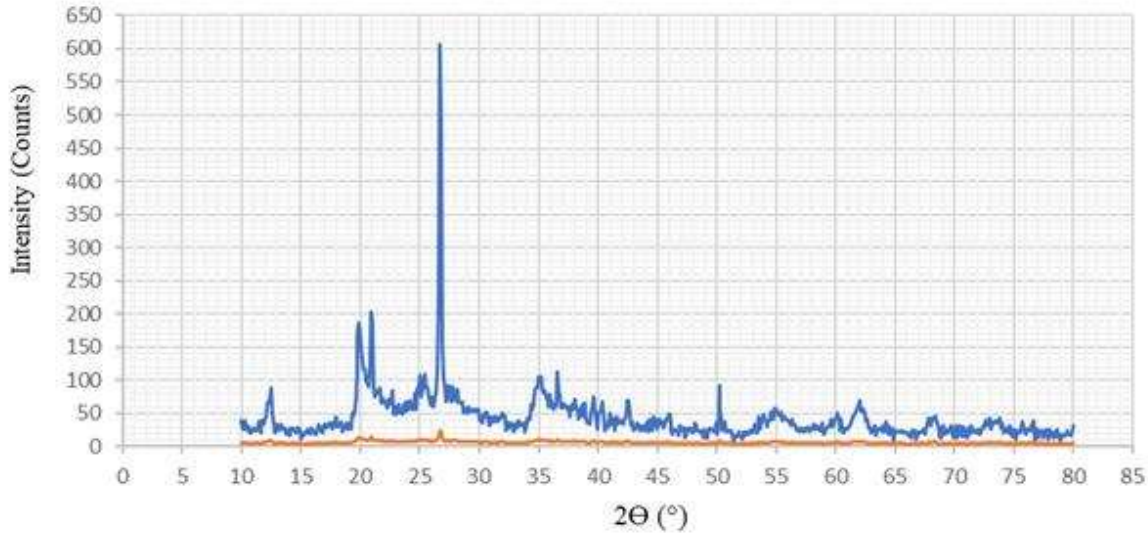
1.2.3. حيود الأشعة السينية (DRX) لعينة الطين قبل المعالجة بالبلازما



شكل 6.3: حيود الأشعة السينية (DRX) لعينة الطين قبل المعالجة بالبلازما

يُظهر نمط XRD لعينة الطين الخام قممًا مميزة لمكونات الطين الطبيعية مثل الكاولينيت والمونتوريلونيت والكوارتز، وتتمركز هذه القمم في مواضع مألوفة عند زوايا 2θ مثل 20° ، 25° ، و 35° ، ما يدل على استقرار البنية البلورية للطين وغياب أطوار غريبة أو شوائب بلورية. يشير ذلك إلى نقاوة الطين الخام وعدم تعرضه لأي تغييرات بنيوية أو تفاعلات كيميائية قبل المعالجة.

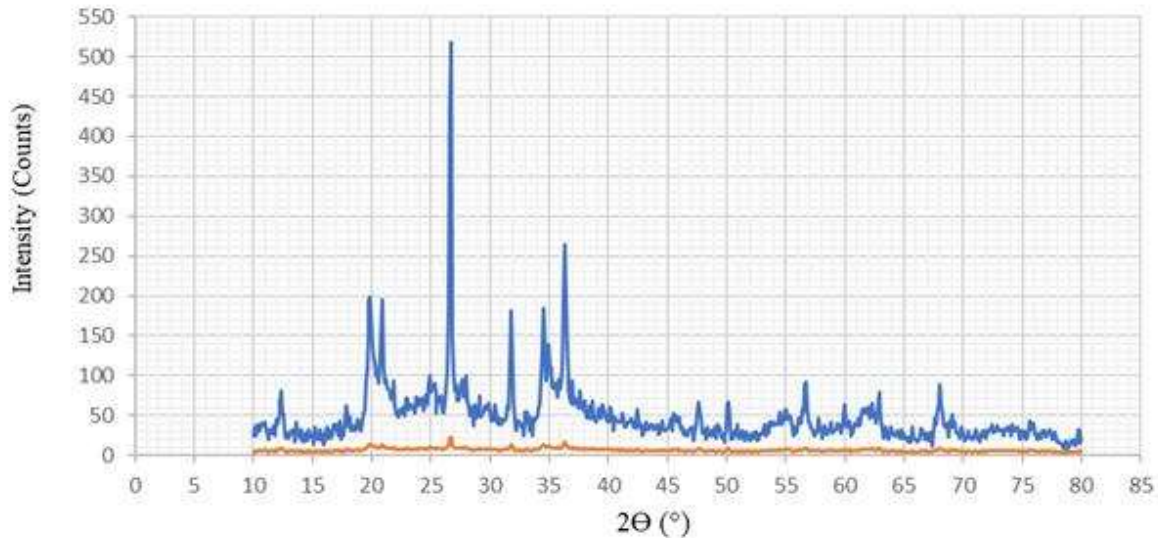
2.2.3. حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة الطين بعد المعالجة بالبلازما



شكل 7.3: حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة الطين بعد المعالجة بالبلازما

يُظهر طيف XRD للطين المعالج بالبلازما استمرار القمم البلورية الخاصة بالكاولينيت والكوارتز، مع تغير طفيف في شدة بعض القمم مقارنة بالعينة الخام. هذا التغير يعكس تأثير البلازما على السطح البلوري دون أن يصل إلى تغيير في البنية الداخلية للطين. عدم تغير مواقع القمم يدل على عدم تشكل أطوار جديدة، مما يؤكد أن البلازما أثرت فقط على التركيب السطحي للطين دون التسبب في تحوله بنيويًا.

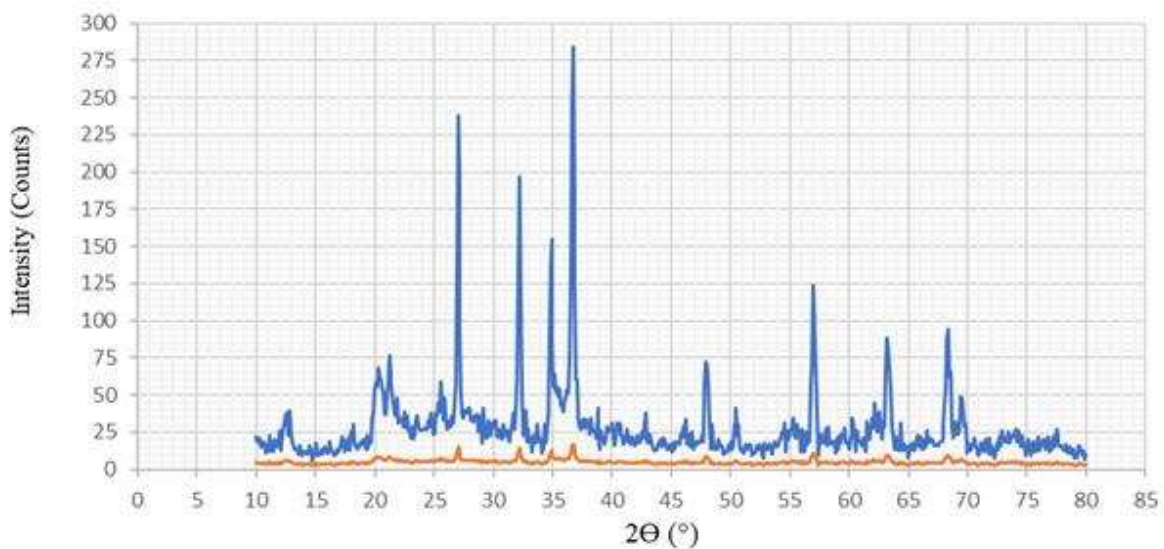
3.2.3. حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة ZnO/Clay (0.1/0.9)



شكل 8.3: حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة ZnO/Clay (0.1/0.9)

في هذه العينة ذات النسبة المنخفضة من ZnO ، تستمر قمم الطين بالظهور بوضوح، بينما تظهر قمم ZnO ضعيفة أو شبه غير واضحة، وهو أمر متوقع بسبب النسبة المنخفضة للـ ZnO. يدل ذلك على أن ZnO موجود على شكل جسيمات نانوية موزعة على سطح الطين، لكن نسبة تركيزه المنخفضة لا تكفي لإعطاء قمم حيود قوية ضمن نمط XRD.

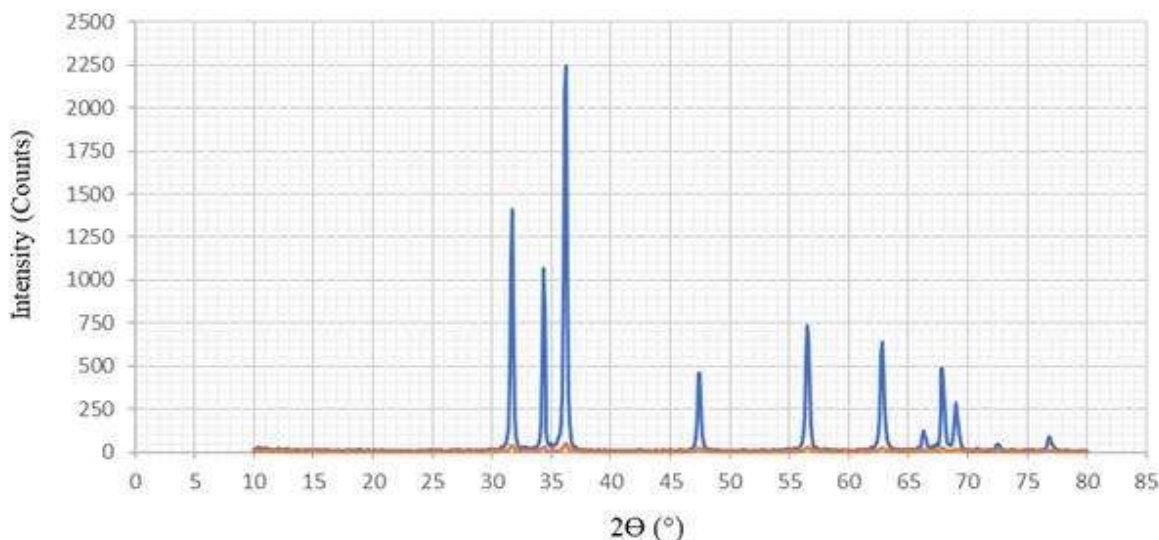
4.2.3. حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة ZnO/Clay (0.2/0.8)



شكل 9.3: حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة ZnO/Clay (0.2/0.8)

مع ارتفاع نسبة ZnO، تظهر قمم مميزة لأوكسيد الزنك عند زوايا 2θ مثل 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، وهي زوايا تطابق المستويات البلورية (100)، (002)، و(101) لأوكسيد الزنك سداسي الشكل (wurtzite). هذا يؤكد أن ZnO بدأ يتبلور بكفاءة أعلى، ويثبت نجاح تثبيته على سطح الطين. كما أن القمم البلورية للطين تبقى واضحة، مما يدل على وجود طورين بلوريين مستقرين (الطين و ZnO) دون اندماج بنيوي تام بينهما.

5.2.3. حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة أكسيد الزنك النانوية المنتجة بالبلازما ZnO



شكل 9.3: حيود الاشعة السينية (DRX) لعينة أكسيد الزنك النانوية ZnO

يعرض هذا النمط قممًا واضحة وحادة عند زوايا ZnO النموذجية، مما يدل على تبلور جيد ونقاوة عالية للمادة المنتجة. كما أن غياب القمم غير المرغوب فيها أو الشوائب يؤكد أن تقنية البلازما الباردة كانت فعالة في تحضير ZnO نانوي نقي ببلورية واضحة، دون الحاجة لمذيبات أو حرارة عالية.

3.3. الاستنتاج العام:

1. ثبات الطور البلوري للطين:

أظهرت جميع أنماط XRD الخاصة بعينات الطين، سواء الخام أو بعد المعالجة بالبلازما أو بعد تحميل أكسيد الزنك، أن القمم المميزة لمعدن الطين (مثل الكاولينيت، المونتوريلونيت، الكوارتز) بقيت ثابتة من حيث الموقع والشكل. يدل ذلك على أن العمليات الفيزيائية والكيميائية المستخدمة (البلازما وتحميل ZnO) لم تؤد إلى أي تحول أو تدهور في البنية البلورية للطين، وهو أمر مهم لضمان استقرار وديمومة المادة الداعمة في التطبيقات العملية.

2. تشكل وتبلور ZnO النانوي:

مع زيادة تركيز أكسيد الزنك في العينات المركبة، بدأت تظهر قمم حيود حادة وواضحة عند الزوايا المميزة لبلورة ZnO سداسي الشكل (مثل 31.7°، 34.4°، 36.2°)، ما يدل على تشكل جسيمات نانوية متبلورة بنقاوة عالية. في العينات ذات النسبة المنخفضة (0.1 ZnO)، كانت القمم ضعيفة أو شبه غير مرئية، ما يعكس وجود ZnO على شكل جسيمات دقيقة مشتتة على سطح الطين، بينما في العينات ذات النسبة الأعلى، أصبح ZnO واضحاً ومسيطرًا على جزء من الطيف.

3. استقلالية الطورين البلوريين (الطين و ZnO):

لم تُلاحظ أي ظواهر لتداخل أو اندماج قمم الطين مع قمم ZnO، ولم تتغير مواضع القمم الرئيسية لأي من المكونين. وهذا يؤكد أن المادة المركبة الناتجة عبارة عن مزيج من طورين بلوريين مستقلين؛ ZnO كطور بلوري نانوي يثبت على سطح أو بين طبقات الطين، والطين يحتفظ بهيكله البلوري دون تغير. هذه الخاصية مهمة في التطبيقات البيئية والصناعية حيث يراد أن يحتفظ كل مكون بخصائصه البنيوية والكيميائية.

4. فعالية تقنية البلازما الباردة:

أثبتت النتائج أن تقنية البلازما الباردة أداة فعالة لتحضير مواد نانوية نقية وبلورية دون استخدام مذيبات أو درجات حرارة عالية. فهي تتيح تثبيت ZnO النانوية مباشرة على مصفوفة الطين بطريقة منتظمة وقابلة للتحكم، كما تدعم الحفاظ على استقرار وديمومة كل طور على حدة.

5. القابلية للتعديل والتوظيف حسب الحاجة:

إمكانية التحكم في نسبة ZnO المضاف للطين ووضوح التغير في شدة القمم البلورية يجعل من الممكن تصميم مواد مركبة بخصائص سطحية وبنوية مختلفة حسب متطلبات التطبيق (مثلاً، تحفيز ضوئي، معالجة مياه، دعم حفازات، إلخ). يمكن زيادة نسبة ZnO للحصول على نشاط أعلى أو خفضها لضمان استقرار أعلى للطين حسب الاستخدام المرغوب.

6. تكامل النتائج مع تحاليل أخرى (مثل FTIR):

تتكامل نتائج XRD مع تحاليل FTIR لتقديم صورة شاملة عن طبيعة المواد المنتجة. حيث يدعم ثبات قمم الطين في XRD بقاء البنية التركيبية، بينما يشير تغير بعض القمم في FTIR إلى حدوث تفاعلات سطحية دون تغير جوهري في البنية البلورية.

خاتمة:

أظهرت نتائج هذا الفصل، من خلال الدمج بين تحاليل حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، صورة متكاملة حول التطور البنيوي والكيميائي للمواد المركبة ZnO/Clay المحضرة بتقنية البلازما الباردة. أكدت أن الطين الفيضي يحافظ على بنيته البلورية الأصلية بعد المعالجة أو تحميل أكسيد الزنك النانوية، كما لم تُلاحظ أي تحولات بلورية أو اندماجات غير مرغوبة، وهو ما ظهر بوضوح في ثبات مواقع قمم XRD وغياب أطوار جديدة.

في المقابل، بينت نتائج FTIR حدوث تعديلات سطحية واضحة، خاصةً في نطاقات الهيدروكسيل والماء الممتص، مع ظهور وازدياد شدة القمم الخاصة بـ Zn-O مع ارتفاع نسبة ZnO في المادة المركبة. هذا التغير الطيفي يعكس تفاعلات سطحية محددة وتداخلًا فيزيائيًا بين الطين وZnO، دون المساس بالهيكل البلوري للطين نفسه.

تكامل هذه النتائج يؤكد نجاح استراتيجية التحضير بالبلازما الباردة في إنتاج مواد مركبة ثنائية الطور تجمع بين ثبات البنية البلورية للطين وفعالية أكسيد الزنك النانوية. تفتح هذه النتائج آفاقًا واسعة لتطبيق هذه المواد في المجالات البيئية والصناعية، حيث يمكن التحكم في الخصائص البنيوية والسطحية حسب متطلبات كل تطبيق، مع ضمان الاستقرار والفعالية على المدى البعيد.

المراجع:

- [1] C. T. Johnston, J. E. Kogel, D. L. Bish, T. Kogure, and H. H. Murray, "Low-temperature FTIR study of kaolin-group minerals," *Clays and Clay Minerals*, vol. 56, pp. 470-485, 2008.
- [2] J. Madejová, "FTIR techniques in clay mineral studies," *Vibrational spectroscopy*, vol. 31, pp. 1-10, 2003.
- [3] C. H. Zhou, L. Z. Zhao, A. Q. Wang, T. H. Chen, and H. P. He, "Current fundamental and applied research into clay minerals in China," *Applied Clay Science*, vol. 119, pp. 3-7, 2016.

- [4] E. Kabir, V. Kumar, K.-H. Kim, A. C. Yip, and J. Sohn, "Environmental impacts of nanomaterials," *Journal of Environmental Management*, vol. 225, pp. 261-271, 2018.
- [5] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*: John Wiley & Sons, 2009.
- [6] D. M. Utami, M. Ikhsan, T. Dartanto, and R. Mallarangeng, "The role of the 30% threshold for Islamic parties: A fast-growing middle class and religion-based political preferences in Indonesia," *Heliyon*, vol. 10, 2024.
- [7] M. Pratiwi, N. Afifah, and R. Saleh, "Fe-doped ZnO supported with montmorillonite: synthesis, characterization, and photocatalytic activity," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, p.012038 .

الخلاصة

الخاتمة العامة

في نهاية هذا البحث، الذي سعى إلى استكشاف وتطبيق تقنية البلازما الباردة في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية المدعمة على الطين الفيضي، تم التوصل إلى مجموعة من الاستنتاجات الهامة التي تعكس تحقيق الأهداف المرسومة.

استهل العمل بإرساء إطار نظري متين في الفصل الأول، حيث تم استعراض المفاهيم الأساسية المتعلقة بتكنولوجيا النانو والجسيمات النانوية، مع التركيز على خصائصها الفريدة، طرق تصنيفها، وأساليب توليفها المتنوعة. وخصص اهتمام بارز لأوكسيد الزنك النانوية، من حيث بنيته، خصائصه الفيزيائية والكيميائية، وأهميته المتزايدة في التطبيقات الحديثة. كما تم تسليط الضوء بشكل مفصل على تقنية البلازما الباردة، باعتبارها أداة مبتكرة وفعالة في تصنيع المواد النانوية وتعديل خصائصها بكفاءة عالية وبطريقة صديقة للبيئة. ولم يغفل هذا الفصل دور الطين كمادة طبيعية متعددة الوظائف، مبيناً إمكاناته في دعم وتثبيت الجسيمات النانوية، لا سيما عند دمج خصائصه مع تقنيات المعالجة الحديثة كالبلازما الباردة. وقد مهدت مراجعة الدراسات السابقة والتحديات البحثية الراهنة الطريق لفهم أهمية تطوير مواد نانوية هجينة أكثر كفاءة واستدامة، مثل دمج أكسيد الزنك مع الطين ومعالجتهما بتقنيات متقدمة.

أما الفصل الثاني، فقد كُرس لعرض المواد والطرائق التجريبية بشكل دقيق وممنهج. تم فيه توثيق جميع الخطوات التجريبية، بدءاً من اختيار المواد الكيميائية المناسبة، مروراً بتحضير الطين الفيضي وتنقيته، ووصولاً إلى خطوات تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية المدعمة على الطين باستخدام تقنية البلازما الباردة. وقد شمل البروتوكول التجريبي المتبع تحضير محلول سلائف أكسيد الزنك، المعالجة الفعلية بالبلازما الباردة، ومن ثم عمليات التجفيف والمعالجة الحرارية (التكلس) لضمان الحصول على المنتج النهائي بالمواصفات المطلوبة. كما تم توضيح منهجية تحضير عينات مرجعية وأخرى مدعمة بنسب متفاوتة من ZnO (صفر %، 10%، و 20%) مع توحيد ظروف التشغيل مثل زمن المعالجة وحجم المذيب، لضمان تكافؤ الفرص للمقارنة ودراسة تأثير هذه النسب على خصائص المادة المركبة.

وقد تكفل العمل التجريبي بالنتائج والمناقشات التي وردت في الفصل الثالث، حيث أظهرت التحاليل، وخصوصاً حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، صورة متكاملة حول التطور البنيوي والكيميائي للمواد المركبة Clay/ZnO المحضرة بتقنية البلازما الباردة. وأكدت النتائج بشكل قاطع أن الطين الفيضي المستخدم قد حافظ على بنيته البلورية الأصلية بعد مختلف مراحل المعالجة، بما في ذلك تحميل أكسيد الزنك النانوية، حيث لم تلاحظ أي تحولات طورية غير مرغوبة أو اندماجات بين الأطوار المكونة، وهو ما تجلّى في ثبات مواقع قمم حيود الأشعة السينية الخاصة بالطين. في المقابل،

كشفت تحاليل FTIR عن حدوث تعديلات سطحية واضحة، لا سيما في نطاقات مجموعات الهيدروكسيل والماء الممتص، بالتزامن مع ظهور وازدياد شدة القمم الخاصة برابطة Zn-O كلما ارتفعت نسبة ZnO في المادة المركبة. هذا التغير الطيفي عكس حدوث تفاعلات سطحية وتداخل فيزيائي وكيميائي بين الطين وجسيمات ZnO النانوية، دون المساس بالهيكل البلوري الأساسي للطين.

إن تكامل هذه النتائج يؤكد نجاح استراتيجية التحضير المعتمدة على البلازما الباردة في إنتاج مواد مركبة ثنائية الطور، تجمع بفعالية بين ثبات البنية البلورية للطين والخصائص المميزة لأوكسيد الزنك النانوي. وتفتح هذه النتائج آفاقاً واعدة لتطبيق هذه المواد الهجينة في مجالات بيئية وصناعية متنوعة، حيث يمكن التحكم الدقيق في الخصائص البنيوية والسطحية للمادة المركبة بما يتناسب مع متطلبات كل تطبيق، مع ضمان درجة عالية من الاستقرار والفعالية على المدى الطويل.

التوصيات والمقترحات المستقبلية:

انطلاقاً من النتائج المتحصل عليها، يمكن اقتراح التوجهات البحثية التالية:

1. دراسة تأثير متغيرات عملية البلازما الباردة (مثل قدرة البلازما، زمن التعرض، نوع الغاز المستخدم، وتصميم المفاعل) بشكل أعمق على خصائص جسيمات ZnO النانوية (الحجم، الشكل، التوزيع) وعلى درجة تدعيمها بالطين.
2. توسيع نطاق البحث ليشمل أنواعاً أخرى من الطين أو مواد حاملة بديلة، وكذلك استكشاف إمكانية تحضير جسيمات نانوية أخرى غير ZnO باستخدام نفس التقنية.
3. تقييم الأداء الفعلي للمواد المركبة المحضرة (Clay/ZnO) في تطبيقات محددة، مثل التحفيز الضوئي لإزالة الملوثات العضوية من المياه، أو كمواد مضادة للبكتيريا، أو في صناعة المستشعرات البيئية.
4. إجراء دراسات متقدمة لفهم آليات التفاعل الدقيقة على المستوى الذري والجزيئي بين البلازما، سطح الطين، وجسيمات أوكسيد الزنك النانوية، بهدف تحسين التحكم في عملية التصنيع.
5. بحث الجدوى الاقتصادية والبيئية لتوسيع نطاق إنتاج هذه المواد المركبة باستخدام تقنية البلازما الباردة، تمهيداً لتطبيقاتها الصناعية المحتملة.