

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: الفيزياء الطاقوية
والطاقات المتجددة

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء
رقم: PH/ENR/14/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): بوترةة نسرين

تحت عنوان

المواد النانوية لمعالجة مياه الصرف الصحي
Nanomatériaux pour le traitement des
eaux usées

تمت المناقشة يوم: 2024/05/29 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	أستاذ	البحري دغفل
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	أستاذ محاضر-أ-	عماري الربيع
مناقشا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	أستاذ محاضر-أ-	علالي جمال
مناقشا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	أستاذ محاضر-ب-	بن رزقة الحاج

السنة الجامعية: 2024/2023

شكر و عرفان

قال تعالى: (ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه) لقمان: 11

وقال رسوله الكريم صلى الله عليه وسلم: "من لم يشكر الناس، لم يشكر الله عز وجل"

تتسابق الكلمات وتتزاحم العبارات لتتنظم عقد الشكر الذي يستحقه جميع من ساعدني

في انجاز هذا العمل.

الشكر لله تعالى الذي ألهمني الإرادة والسير والمثابرة لإتمام هذه الدراسة.

اعترافا بالفضل وتقديرا للجميل أتوجه بالشكر وخالص الامتنان الى الأستاذ الفاضل

"عماري الربيع" على حسن توجيهه ونصائحه ودعمه طيلة العمل، فجزاه الله خيرا.

كما أتوجه بجزيل الشكر الى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة "البحري دغفل"، "علالي جمال"

، "بن رزقة الحاج"، لموافقتهم على تقييم هذا العمل.

ولا أنسى والدي وأفراد عائلتي على مساهمتهم ودعمهم وصبرهم

شكرا لكم جميعا

اهداء

وأخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين. فالحمد لله حبا وشكرا وامتنانا على البدء والختام.
ها أنا اليوم أقف على عتبة تخرجني، أقطف ثمار تعبي وارفع قبعتي بكل فخر، فاللهم لك الحمد قبل
أن ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا على نعم التوفيق واتمام هذا النجاح.

وبكل حب أهدي ثمرة نجاحي وتخرجني

الى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل، الى من علمني أن
الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة، داعمي الأول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي بعد الله

فخري واعتزازي، والذي حفظه الله

الى من جعل الله الجنة تحت أقدامها، واختضنتني قلبها قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها
الى القلب الحنون والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات، سر قوتي ونجاحي وجنتي

والدتي أطل الله في عمرها

الى ملائكة رزقني الله بهن لأعرف من خلالهن طعم الحياة الجميلة، تلك الملائكة التي غيرن مفاهيم

الحب والصدقة والسند في حياتي، أخواتي: أحلام، ليلي

إلى من تحمل أعينهم ذكريات طفولتي إلى سندي في الحياة اخوتي: حسام، عبد الرحمان، عبد النور

إلى براعم العائلة شرف الدين، إسراء، سراج، هيثم

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد

الى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني ولم تسعه أسطري وعباراتي اليكم جميعا اهدي عملي

الفهرس:

I

مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الأول: الماء الملوث وطرق معالجته

1
1
2
2
3
5
6
6
7
10
10
11
12
12
16

1-I. المقدمة

2-I. تعريف تلوث المياه

3-I. مصادر تلوث المياه

1.3-I. المصادر المدنية الملوثة للمياه

2.3-I. المصادر الصناعية الملوثة للمياه

3.3-I. المصادر الزراعية الملوثة للمياه

4-I. مياه الصرف الصحي

1.4-I. تركيب مياه الصرف الصحي

2.4-I. تشخيص التلوث وقياسه في المياه المستعملة

3.4-I. المعايير والتراكيز المسموح بها

5-I. طرق معالجة المياه الملوثة

1.5-I. طرق المعالجة الفيزيائية أو الميكانيكية

2.5-I. طرق المعالجة الكيميائية

3.4-I. طرق المعالجة البيولوجية

المراجع

الفصل الثاني: طرق تحضير المواد النانوية وتقنيات التحليل

17
17
17
17
18
19
20
20
21
22
22
23
24
24
25
26
27

II-1. مقدمة

II-2. أنصاف النواقل

II-1.2. أنصاف النواقل الذاتية

II-2.2. أنصاف النواقل غير الذاتية

II-3.2. الأكسيد أنصاف النواقل

II-1.3. الخواص البنيوية

II-2.3. الخواص الالكترونية

II-2.3. الخواص الضوئية

II-3.3. تطعيم أكسيد الزنك

II-5. تطبيقات أكسيد الزنك (ZnO)

II-1.5. الخلايا الشمسية

II-2.5. الثنائيات الباعثة للضوء (LED)

II-6. تصنيف المواد النانوية

II-7. تقنيات تحضير المواد النانوية

II-1.7. تقنية محلول هلام (sol-Gel)

II-2.6. تقنية الترسيب المساعد (Co – précipitation)

II-8. تقنيات التحليل

28	II-1.8. حيود الاشعة السينية (X – ray diffraction)
31	II-2.8. التحليل الطيفي الضوئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
32	المراجع

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: النتائج التجريبية وتقنيات التحليل

33	III-1. مقدمة
33	III-2. تحضير العينات النانو مترية
34	III-1.2. تحضير العينات على شكل مسحوق
37	III-3. دراسة البنيوية
37	III-1.3. دراسة انعراج الاشعة السينية
43	III-4. دراسة الضوئية للعينات
43	III-4-1. أطيايف الامتصاص
44	III-4-2. فجوة النطاق الضوئية
47	III-5. دراسة التحفيز الضوئي
47	III-5-1. الدراسة التجريبية لعملية التطهير
49	III-5-2. دراسة معدل التطهير
53	المراجع
54	الخلاصة العامة
55	الملخص

قائمة الأشكال:

الصفحة	العنوان
02	الشكل I. 1: صورة لتلوث الماء بمدينة الجزائر
02	الشكل I. 2: صورة لتلوث الماء بمياه الصرف الصحي
03	الشكل I. 3: المياه الملوثة الناتجة عن الصناعات النسيجية
04	الشكل I. 4: المياه الملوثة الناتجة عن حوادث ناقلات النفط
05	الشكل I. 5: صورة لماء ملوث ناتج عن عملية التعدين
06	الشكل I. 6: تأثير استخدام المبيدات والأسمدة على جودة المياه
11	الشكل I. 7: أحواض الترسيب الواسعة المركزة عالية الترسيب
13	الشكل I. 8: عملية معالجة المياه الملوثة بالأقراص البيولوجية
14	الشكل I. 9: رسم تخطيطي لعملية معالجة المياه بالحماة المنشطة
18	الشكل II. 1: تمثيل مستوي الطاقة للشوائب بين نطاق التكافؤ ونطاق النقل
20	الشكل II. 2: البنية البلورية Wurtzite لأكسيد الزنك (ZnO)
21	الشكل II. 3: يمثل بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك (ZnO)
22	الشكل II. 4: استخدام أكسيد الزنك في الخلايا الشمسية
23	الشكل II. 5: رسم تخطيطي لمبدأ عمل الثنائيات الباعثة للضوء (LED)
25	الشكل II. 6: رسم تخطيطي مبسط يبين مراحل إنتاج المواد النانوية من خلال تقنية محلول هلام
27	الشكل II. 7: رسم تخطيطي لعملية تحضير العينات بتقنية الترسيب المساعد
28	الشكل II. 8: صورة لجهاز حيود الأشعة السينية.
30	الشكل II. 9: انعكاس براغ على المستويات الذرية
31	الشكل II. 10: صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية
35	الشكل III. 1 - a: مخطط بياني لمرحلة تحضير العينات ZnO - Ag و ZnO - Al، ZnO - Pure
36	الشكل III. 1 - b: الوسائل والمواد المستعملة في تحضير العينات النانومترية
37	الشكل III. 1 - c: العينات المحضرة ZnO - Ag و ZnO - Al، ZnO - Pure
37	الشكل III. 2 - a: انعراج الأشعة السينية للعيينة ZnO - Pure
38	الشكل III. 2 - b: انعراج الأشعة السينية للعيينة ZnO - Al
38	الشكل III. 2 - c: انعراج الأشعة السينية للعيينة ZnO - Ag
40	الشكل III. 3: البطاقة المرجعية (36-1451) لأكسيد الزنك
41	الشكل III. 4: تغيرات المعامل $TC_{(hkl)}$ للعينات
44	الشكل III. 5: أطيف الامتصاص للعينات
47	الشكل III. 6: فجوة النطاق الضوئي
48	الشكل III. 7: نتائج التحفيز الضوئي بعد 90 دقيقة للعينات: ZnO - Ag(c); ZnO - Al(b); ZnO - Pure(a)
50	الشكل III. 8: طيف الامتصاص ل MB قبل إضافة المحفزات وبعدها مع الزمن للعينات: ZnO - Ag(c); ZnO - Al(b); ZnO - Pure(a)
51	الشكل III. 9: تغيرات لو غاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات: ZnO - Ag(c); ZnO - Al(b); ZnO - Pure(a)

قائمة الجداول:

الصفحة	العنوان
06	الجدول (1. I): الناقلية الكهربائية بدلالة ملوحة الماء
08	الجدول (2. I): أهم اللافلزات وتأثير وجودها على جودة وخصائص المياه.
10	الجدول (3. I): قيم الحد الأقصى لمعايير صرف نفايات الوحدات الصناعية
40	الجدول (1. III): معاملات الشبكة c و $a=b$ و متوسط الحجم البلوري بالنسبة للمستوي (002).
42	الجدول (2. III): فجوة النطاق الضوئي E_g (ev)
49	الجدول (3. III): قيم معامل التدهور $k(s^{-1})$ ، نسبة التحليل الضوئي عند 90 دقيقة

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

المياه تعد أهم عامل من عوامل التنمية والتطور للبشرية، ولهذا هناك حاجة ملحة لترشيد استغلال هذه المواد المائية وبخصوص في الجزائر، والتي تعاني بشكل كبير من ندرة الموارد المائية، خاصة بسبب قلة تساقط الأمطار. وبالتالي أصبح معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي وإعادة استغلالها أمراً ملحاً، ويجب التفكير بطرق فعالة ومتكاملة من أجل إعادة استخدام مياه الصرف الصحي بعد أن يتم معالجتها. خلال السنوات الأخيرة تم تطوير العديد من طرق وأساليب معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي، وترجع كفاءة هذه الطرق الى مجموعة من العوامل منها مصدر هذه المياه، المحافظة على البيئة والصحة العامة، الهدف من معالجة هذه المياه، بالإضافة للعامل الاقتصادي.

استخدمت المواد النانوية في العديد من التطبيقات الخاصة بالبيئة. حيث تشير التطورات في علوم النانو الى أن العديد من المشاكل المتعلقة بجودة المياه يمكن حلها باستعمال جسيمات النانو النشطة بيولوجيا او الأغشية والمساحيق التحفيزية النانو مترية. حيث اكتشف مجموعة من الباحثين اليابانيين في سنة 1972 التحفيز الضوئي من خلال ملاحظة الانقسام التحفيزي لجزيئات الماء على أقطاب إحدى المواد النصف ناقلة وهو ثاني أكسيد التيتانيوم. فعندما يسقط الضوء على المحفز الضوئي، فإنه يمتص الطاقة الضوئية وينتج عنه "الإلكترونات" ذات الشحنات السالبة و"الثقوب" ذات الشحنات الموجبة، التي تقوم بعمل التحليل الضوئي المحفز الذي يؤدي إلى تكسير الملوثات. وقد حظي التحفيز الضوئي باهتمام كبير من طرف الباحثين، حيث تم تطوير محفزات ضوئية فعالة في إزالة الملوثات العضوية الخطيرة خاصة الاصباغ [1].

قمنا في هذه الدراسة بتحضير ثلاث مساحيق نانو مترية لكل من أكسيد الزنك النقي، أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم وأكسيد الزنك المطعم بالفضة بطريقة الترسيب المساعد. ثم أجرينا لهذه العينات التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX)، وباستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (Spectroscopie UV – Visble). وفي الأخير استعلمنا هذه المساحيق كمحفزات ضوئية من اجل إزالة صبغة ملونة (أزرق الميثيلين) والتي تستعمل كملوث عضوي، واستخدمنا مصباح للأشعة فوق البنفسجية كمصدر للضوء من اجل التحفيز.

الجانب التنظيمي تم تقسيم المذكرة إلى جزئين نظري وتطبيقي:

- الجزء النظري يحتوي على فصلين، الفصل الاول قدمنا دراسة نظرية عن مصادر تلويث المياه والطرق المستعملة في تنقيتها أما الفصل الثاني تم فيه دراسة ببليوغرافية عن أكسيد الزنك تتضمن أهم خصائصه وتطبيقاته المتعددة في مختلف المجالات، اضافة الى طريقة تحضير المساحيق النانو مترية، ومختلف تقنيات التحليل المستعملة من أجل تحديد خواص هذه العينات.
- الجزء التطبيقي مخصص لعرض النتائج المتحصل ومناقشتها، ودراسة نتائج اختبار النشاط التحفيزي الضوئي لهذه العينات. وفي الأخير يتم تقديم خلاصة عامة عن هذا العمل.

الجزء النظري

الفصل الأول

الماء الملوث وطرق معالجته

I-1. المقدمة:

يعد تلوث الماء من أوائل الموضوعات التي اهتم بها العلماء والمختصون بمجال التلوث وليس من الغريب إذن أن يكون حجم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع أكبر من حجم تلك التي تناولت باقي فروع التلوث ولعل السر في ذلك مرده إلى سببين: السبب الأول أهمية الماء وضروريته، فهو يدخل في كل العمليات البيولوجية والصناعية ولا يمكن لأي كائن حي مهما كان شكله أو نوعه أو حجمه أن يعيش بدونه. والسبب الثاني أن الماء يشغل أكبر حيز في الغلاف الجوي، وهو أكثر مادة منفردة موجودة به، إذ تبلغ مساحة المسطح المائي حوالي 70.8% من مساحة الكرة الأرضية. وفي هذا الإطار يهدف هذا الفصل إلى التعريف بتلوث المياه ومصادر تلوثه، إضافة إلى العمليات والتقنيات المستخدمة لمكافحته.

I-2. تعريف تلوث المياه:

يمكن تعريف تلوث المياه على أنه تغير فيزيائي أو كيميائي أو بيولوجي في نوعية المياه سواء كان بصورة مباشرة أو غير مباشرة. وله تأثير سلبي على الكائنات الحية وجودة المياه حيث تصبح ضارة عند استخدامها.

وعرفت مجموعة الخبراء العالميين للأمم المتحدة GEMSAMP بأنه إحداث فساد وخلل نوعية المياه بطرق عديدة من جانب الإنسان، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي والإيكولوجي فيقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية [2].

أما منظمة الصحة العالمية عام 1961م عرفت تلوث المياه على أنه: أي تغيير يطرأ على الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمياه مما يؤدي إلى تغيير في حالتها بطريقة مباشرة وغير مباشرة بحيث تصبح المياه أقل صلاحية للاستعمالات الطبيعية المخصصة لها، سواء للشرب أو الاستهلاك المنزلي أو الزراعي أو غيره.



الشكل 1.1: صورة لتلوث الماء بمدينة الجزائر.

I-3. مصادر تلوث المياه :

يمكن تقسيم مصادر تلوث المياه الى قسمين رئيسيين هما المصادر النقطية أو المحددة بنقاط وهي المصادر التي يمكن تحديد موقعها بوضوح مثل محطات تصفية مياه المجاري المنزلية، فوهات تصريف المصانع وقنوات التصريف وغيرها، وتنصف عادة بجريان معلوم أو يمكن حسابه وتقدير نسبته الى الحجم التصريف الكلي في المصدر المائي. أما نوع الثاني فهو المصادر غير النقطية أو غير المحددة وهي كما يفهم من التسمية تشمل التلوث الذي لا يمكن تحديد مصادره. بحيث تنقسم المصادر المسببة لتلوث المياه الى المصادر مدنية وصناعية وزراعية [3].

I-1.3. المصادر المدنية الملوثة للمياه:

وتشمل جميع محطات تصفية المجاري التي تطرح مياهها الى الأنهار سواء كانت معالجة أو غير تامة المعالجة، كما تشمل على أي تصريف للمياه العادمة غير المعالجة التي تطرح عن مجمعات مدنية كبيرة، كالفنادق أو المستشفيات أو المعاهد والمدارس التي تقام أحيانا بالقرب من الأنهار لا سيما في دول العالم الثالث، كما إن هناك العديد من السواحل البحرية التي أضحت تعاني من تلوث شديد بسبب كثرة التجمعات السكانية بالقرب منها خصوصا في مواسم السياحة.

تتصف المياه الناتجة عن مثل هذه المجمعات السكانية بزيادة المحتوى العضوي من المواد القابلة الى التحلل الحيوي في المياه مع زيادة للمؤشرات التالية [3] :

- العوالق الصلبة.
- النيتروجين.
- النترات.
- البكتيريا الكتالونية.



الشكل I.2: صورة لتلوث المياه بمياه الصرف الصحي.

I-2.3. المصادر الصناعية الملوثة للمياه:

لا يختلف اثنان في أن الصناعة هي من أهم وأنشط المصادر المسببة للتلوث في المياه، وخصوصا بالمواد الكيميائية (كالحوامض والقواعد والمواد السامة) وتختلف هذه المواد المطروحة بحسب نوع الصناعة [3]:

1. الصناعات الغذائية:

تطرح هذه الصناعات مياه فضلات صناعية محملة بكميات كبيرة من المواد العضوية القابلة على التحلل الحيوي، ولذلك فإن أعلى القيم للاحتياج البايو كيميائي للأوكسجين وكذلك الكيميائي تسجل في هذا القطاع، بالإضافة الى ارتفاع المؤشرات التالية: العكارة أو العوالق الصلبة، كلوريدات، النتروجين، الدهون والشحوم.

2. الصناعات النسيجية:

وهي صناعات منتشرة في كل مكان، من الدول الفقيرة الى الدول المتقدمة وتعتمد العمليات الإنتاجية على الماء بدرجة كبيرة لا سيما في عمليات غسل المواد الأولية، وتنشأ الملوثات من الشوائب والأوساخ العالقة بالألياف الصوفية ومن بقايا الغسل للألياف المصبوغة، والكيميائيات المستخدمة في الإنتاج من المواد القاصرة والملونة. وهذه الصناعات ملوثة للمياه بدرجة استثنائية، ليس لها مثيل إذ أن إنتاج 1000 كغ من الصوف يتسبب في تخلف 1500 كغ من الشوائب والأوساخ والملوثات الأخرى، وتكون على شكل ألياف صوفية تالفة، ودقائق رملية وترابية، ودهون ومعادن ثقيلة، يرافق ذلك ارتفاع في قيمة الاحتياج البايو كيميائي للأوكسجين الى حدود 200-250 ملغم/لتر، وتؤدي الصناعات القطنية الى تلوث مشابه ولكن بدرجة أدنى.



الشكل I.3: المياه الملوثة الناتجة عن الصناعات النسيجية

3. الصناعات الكيماوية:

وهذا القطاع متعدد الأنواع أيضا فمنها صناعات الحوامض والقواعد، المبيدات وصناعة المنظفات الخ. تكون المياه الناتجة عن هذه الصناعات ذات دالة هيدروجينية (PH) مختلفة ما بين حمضية أو قاعدية، ويعتمد ذلك على طبيعة الإنتاج، ارتفاع قيمة الاحتياج الكيماوي للأوكسجين والفوسفات أو النترات أو الكبريتات بالإضافة الى المواد الملونة وارتفاع درجة الحرارة أحيانا.

4. الصناعات النفطية ومصافيها:

وتتميز هذه الصناعات بطاقتها الإنتاجية العالية جدا فضلا عن خطورة الملوثات الناتجة في حالة انطلاقها، والصناعة النفطية ملوثة للبيئة ابتداء من مراحل التنقيب عن النفط. تختلف الملوثات الناتجة عن كل مرحلة، وهي في الغالب تشترك في ارتفاع قيم الهيدروكربونات النفطية والعوالق وأملاح الصوديوم والمركبات الفينولية، مركبات الكبريت العضوية والهيدروكربونات الكلورية أو النيتروجينية.



الشكل 4.1: المياه الملوثة الناتجة عن حوادث ناقلات النفط

5. الصناعات المطاطية والبلاستيكية:

تحتوي مياه الفضلات الصناعية لهذه الصناعات على مواد عضوية قابلة للتحلل العضوي وبذلك تكون قيمة الاحتياج البايو كيميائي للأوكسجين عالية بالإضافة الى مواد ذات رائحة (مواد قابلة للتطاير) يلاحظ وجودها على مسار المصدر المائي لعدة كيلومترات.

6. الصناعات المعدنية والتعدين:

وتشمل استخراج الخامات المعدنية والفحم ومصادر الخامات، وينتج عنها مياه ملوثة بالعوالق الصلبة بشكل كبير أو بحوامض قوية مثل الكبريتيك فضلا عن المعادن ومنها الثقيلة وحسب نوع النشاط،

وتكثر هذه الصناعات في مواقع معينة دون غيرها، بالإضافة لذلك هناك معامل الطلاء الكهربائي للمعادن التي تصرف مياه غنية بأملاح معدنية جميعها من العناصر الثقيلة السامة.



الشكل 5.1: صورة لماء ملوث ناتج عن عملية التعدين.

7. الصناعات الورقية:

يطرح هذا القطاع من الصناعة آلاف الأمتار المكعبة من مياه الفضلات مقابل إنتاج الورق والعجينة الورقية. يعتمد نوع الملوثات وتركيزها على طريقة الإنتاج وهي غالبا ما تكون متألفة من خليط معقد من الكيماويات السامة بالإضافة الى نسبة ما يقارب من 50% من الفضلات السيليلوزية التي تكون معتمة بدرجة كبيرة. لذلك فأنها تسبب تأثيرات خطيرة على البيئة المائية لدى طرحها. ومن هذه التأثيرات حرمان النباتات من ضوء الشمس مما يخفض من الإنتاجية النباتية، كما ان ميلها للتحلل الحيوي يحرم البيئة المائية من الأكسجين اللازم لها.

I-3.3. المصادر الزراعية الملوثة للمياه:

إن المسطحات المائية وخاصة منها الأنهار والبحيرات أكثر عرضة للتلوث من مصادر المياه الأخرى لأنها على تماس مباشر مع النشاطات المختلفة للإنسان تحديدا منها الزراعية، فالقطاع الزراعي يعد من أكثر القطاعات الأخرى استهلاكاً للماء وبالتالي فإن مياه صرفها تكون أكبر، إذ لا تقتصر ملوثاتها على الأملاح المنحلة من التربة، وإنما على ما تحمله من ملوثات ناتجة عن استخدام الأسمدة والمبيدات ونظراً لسميتها العالية فإنها تسبب أمراض خطيرة للإنسان، وتعمل على التدهور في مواصفات مياه الأنهار والمسطحات المائية الأخرى [3].



الشكل 6.I: تأثير استخدام المبيدات والأسمدة على جودة المياه

I-4. مياه الصرف الصحي:

هي المياه العادمة (الملوثة) التي استخدمت من طرف الإنسان في مختلف المجالات تكون هذه المياه ملوثة بواسطة مواد تغير من خصائصها الكيميائية أو تغير من طبيعتها مما يجعلها غير صالحة للإنسان، الحيوانات، النباتات أو الكائنات التي تعيش في البحار والمحيطات [4].

I-1.4. تركيب مياه الصرف الصحي:

تحتوي مياه الصرف عن ما يزيد عن 99% ماء والباقي عبارة عن خليط مواد ذائبة وغروية وجسيمات عضوية، وغير عضوية بالإضافة الى كائنات حية صغيرة (ميكروبات، فيروسات، بكتيريا، فطريات) هذا الخليط هو الذي يحدد نوعية الماء الطبيعية والكيميائية [5].
- تتحدد نوعية مياه الصرف الطبيعية باللون، الرائحة، العكارة، درجة الحرارة التي تكون عادة أعلى من حرارة الجو.

- تتحدد نوعية مياه الصرف الكيميائية بمحتواها من المواد العضوية وغير العضوية، حيث يعتبر المحتوى العضوي العامل الأساسي في تلوث مياه الصرف. تمثل المواد البروتينية المجموعة الرئيسية للمحتوى العضوي وتقدر بحوالي 50%، تليها المواد الكربوهيدراتية بنسبة 45%، ثم الدهون والزيوت التي تكون حوالي 5%، تتحلل المواد البروتينية والكربوهيدراتية تحلل سريع في حين أن الدهون والزيوت تكون أكثر ثبات ويكون تحللها بطيء [6].

I-2.4. تشخيص التلوث وقياسه في المياه المستعملة:

• درجة الحرارة (T):

تعمل درجة الحرارة كعامل فيزيولوجي على استقلاب نمو الكائنات الحية الدقيقة في الماء حيث تلعب دورا مهما في قابلية ذوبان الأملاح وخاصة الغازات وعلى وجه الخصوص (O₂) وكذلك تحديد الأس الهيدروجيني وسرعة التفاعلات الكيميائي [6].

• دليل الهيدروجين (PH):

وهو قياس لتركيز شوارد الهيدروجين (H⁺) الواردة في الماء وبالتالي فهو مهم جدا لكونه ناتجا عن عدد كبير من التوازنات الكيميائية في الوسط المائي وتتعلق قيمة (PH) الماء الطبيعي بمصدره وبالطبيعة الجيولوجية لمجره ويعطى بالعلاقة التالية [6]:

$$PH = -\log[H^+]$$

• العكارة:

تعرف العكارة، العكورة أو العكرة بوجود سحابة أو شوائب داخل أي سائل، ويكون السبب فيها أجسام معلقة بالماء، وغالبا لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة، وتقاس بجهاز العكارة بتسليط الأشعة الضوئية عبر وحدة العكارة (NTU) حيث توضع العينة في الأنبوب الخاص بالجهاز ثم نقرأ النتيجة مباشرة [6].

• الناقلية الكهربائية:

تحتوي المياه الطبيعية على تراكيز خفيفة من الأملاح المعدنية المتشردة وبالتالي فجميعها تشارك في الناقلية الكهربائية، وتنتج الناقلية العالية في الوسط المائي عن فعل طبيعي (طبيعة صخور الأرض) أو بفعل بشري نتيجة مياه الصرف المطروحة ضمن المجرى المائي [6].

الجدول (1.I): الناقلية الكهربائية بدلالة ملوحة الماء [7].

نوعية المياه	مجال الناقلية (Ms/cm)
ممتازة للشرب	400-50
جيدة للشرب	750-400
متوسطة الجودة للشرب	1500-750
ذات معدنية عالية	أكثر من 1500

• الأكسجين المنحل (O_{2diss}):

يعد الأكسجين المنحل في الماء عاملاً أساسياً في استمرار الحياة في الوسط المائي إضافة إلى دوره في عملية التنقية الذاتية للوسط المائي وينحل في الماء نتيجة عملية التبادل بين الهواء والماء ويتأثر هذا التبادل بعدة عوامل كالضغط الجوي وضغط البخار ودرجة الحرارة وملوحة المياه. يحسب الانحلال لأعظمي للأكسجين تحت الضغط الجوي العادي من علاقة تروس دال و داوونينغ:

$$C_s = 14,61 - 0,3943T + 0,007714T^2 - 0,0000656T^3 - S(0,0841 - 0,00256T + 0,0000374tT^3)$$

حيث:

C_s : الانحلال الاشباعي.

T: درجة الحرارة.

S: الملوحة الكلية مقاسة بالغرام في 1000 غرام من الماء.

يجب أن يتمتع ماء الشرب بدرجة من الإشباع لا تقل عن 40% من الأكسجين [7].

• المواد العالقة (MES):

هي المواد العالقة للمياه والتي يمكن رؤيتها بالعين المجردة وتشمل المواد الطافية والرمل والحصى ومفرغات الجسم البشري الصلبة والأوراق وقطع الأخشاب ومخلفات الطعام والنفايات الصلبة وخلافه، وهذه المواد سهلة الإزالة من مياه الصرف بطرق فيزيائية أو كيميائية كالترسيب أو الترشيح [6].

• الطلب البيوكيميائي للأكسجين (DBO):

وهو عبارة عن كمية الأكسجين الضرورية لتحلل المركبات العضوية المنحلة في الماء بواسطة الأجسام الحية الدقيقة المتواجدة في الوسط المائي، الواقع أن كمية الأكسجين المستهلكة لا تعود فقط إلى عملية أكسدة المركبات العضوية بل أيضاً إلى أكسدة المركبات المعدنية مثل النتريت وأملاح الأمونيوم، إضافة إلى حاجة الخلايا الحية للأكسجين من أجل عملية التكاثر، وبالرغم من ذلك يبقى (DBO) قياساً سائداً ومعبراً بشكل أو بآخر عن درجة التلوث العضوي للمياه. ويحدد الطلب البيوكيميائي للأكسجين وفق المبدأ التالي: استهلاك الأكسجين من البكتيريا الموجودة في العينة المائية يؤدي إلى خفض الضغط في الوعاء المغلق بإحكام مما يؤدي إلى تغيير الارتفاع المقاس في مقياس ضغط البخار (مانومتر)، حيث أن ثاني أكسيد الكربون المنطلق يمتص باستعمال قاعدة قوية (KOH) ويتم تحديد الطلب الكيميائي للأكسجين من خلال تغيير الضغط خلال خمسة أيام [6].

• الكائنات الدقيقة المجهرية:

وهي ما تحتويه مياه الصرف الصحي من المواد العالقة كما تحتوي هذه المياه على الكثير من الكائنات الميكروسكوبية الدقيقة والتي يوجد منها الآلاف وربما الملايين في كل ميلي لتر في مياه الصرف الصحي إلا أن غالبية أنواع هذه الكائنات غير ضار بل على العكس بعضها ضروري وله دور مهم في عمليات المعالجة المختلفة وذلك فيما يتعلق بتثبيت المواد الصلبة العضوية وأكسدتها وتحويلها إلى مواد صلبة غير عضوية [6].

• الأيونات:

وهي شوارد سالبة الشحنة، مثل الفلويات، والكبريتات، النترات، النتريت. حيث لكل منهما تأثير على خواص المياه وجودتها كما هو مبين في الجدول الموالي [8]:

الجدول (2. I): أهم اللافلزات وتأثير وجودها على جودة وخصائص المياه.

التأثير على جودة وخصائص المياه	الأيون
- يتشكل أيون النتريت من تحول النترات إلى نتريت، يتفاعل مع الأمينات الموجودة في أجسام الكائنات الحية ليعطي مركبات النتروزامين وهي مركبات شديدة السمية [6].	النتريت (NO_2^-)
يعد الصرف الصناعي لصناعات الأسمدة والكيماويات من المصادر الهامة لتلوث المياه بالنترات، وهي نواتج أكسدة النيتروجين العضوي بالجراثيم الموجودة في التربة والمياه [8].	النترات (NO_3^-)
يتواجد الفوسفات في المياه كنتيجة لبعض النشاطات الزراعية واستخدام المنظفات الصناعية، أو تلوث ناتج من عمليات الصرف الصناعي لبعض الصناعات. يعتبر الفوسفات المنحل في مياه الري مادة مغذية للنباتات غير أن ارتفاع نسبته أكثر من المسموح به يؤدي إلى تغير في بنية بعض النباتات [8].	أرتوفوسفات (PO_4^{3-})

• الكاتيونات:

وهي أيونات موجبة الشحنة أهمها شوارد الأمونيوم (NH_4^+)، حيث تمثل إحدى المراحل الأساسية ضمن دورة الآزوت، ويعد وجود الأمونيوم بكميات كبيرة في المياه السطحية دليلاً على التلوث الناتج عن مياه الصرف المطروحة في المجرى المائي [6-8].

I-3.4. المعايير و التراكيز المسموح بها :

في إطار المحافظة على البيئة والصحة العامة قامت منظمة الصحة العالمية (OMS) بفرض معايير من خلالها تحديد قيم الحد الأقصى لمعايير الصرف نفايات الوحدات الصناعية السائلة (مرسوم تنفيذي رقم 160-93 مؤرخ في 20 محرم عام 1414 الموافق 10 جويلية 1993 ينظم النفايات الصناعية السائلة) الموضحة في الجدول أدناه:

الجدول (3.I): قيم الحد الأقصى لمعايير صرف نفايات الوحدات الصناعية.

المقاييس	القيمة
درجة الحرارة	30°C
PH	6.5-8.5
المواد العالقة	30 ملغ/ل
الطلب الحيوي للأوكسجين	30 ملغ/ل
الطلب الكيميائي للأوكسجين	90 ملغ/ل
الأزوت	50 ملغ/ل
الفوسفات	02 ملغ/ل
الزنك	02 ملغ/ل
الكروم	0.1 ملغ/ل
المنظفات	01 ملغ/ل
الزيوت والدهون	20 ملغ/ل
الأكسجين المنحل	5-2 ملغ/ل
النترت	0.1 ملغ/ل

I-5. طرق معالجة المياه الملوثة:

يتم معالجة مياه الصرف الصحي وفق عمليات فيزيائية، كيميائية وبيولوجية يتم فيها إزالة المواد الصلبة والعضوية وغير العضوية العالقة والمنحلة في الماء بالإضافة إلى عدد معين من الفيروسات والميكروبات والنفايات المختلفة للحصول على مياه نقية وفقا لمعايير التصريف.

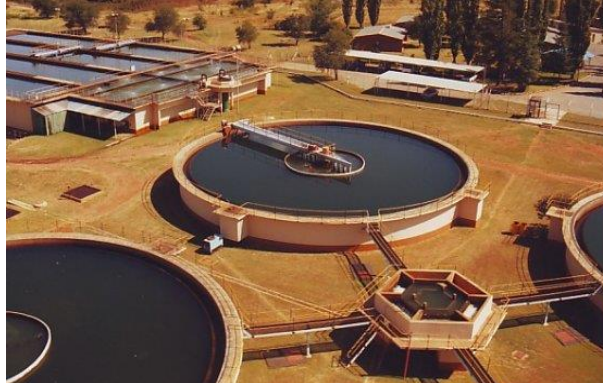
تعالج المياه العادمة ليعاد استخدامها والمحافظة على احتياطي المياه حيث أن استعمالها في الزراعة أو أي استعمالات أخرى بدلا عن المياه الصالحة للشرب يؤدي الى توفير المياه. كما تهدف المعالجة لتوفير بيئة صحية للمجتمعات. وتصنف طرق المعالجة كالتالي:

1.5-1. طرق فيزيائية أو ميكانيكية:

هي طرق المعالجة التي تعتمد على القوى الطبيعية والفيزيائية، وكانت هذه الطرق هي أول الطرق المستخدمة في معالجة مياه الصرف ومازالت، وتشمل العديد من العمليات، أهمها عمليات الفصل والتنقية، الفلترة (الترشيح)، الترسيب و عملية التهوية اللازمة للمعالجة البيولوجية [8].

• عملية الترسيب:

هي إحدى طرق معالجة المياه عن طريق الاعتماد على الجاذبية، وتتم بواسطة ترك المياه تحت ظروف هادئة (ساكنة)، إلى أن تستقر الجسيمات ذات الكثافة العالية (أكثر كثافة من الماء) تدريجياً في قاع الحوض أو الخزان، وتسمى هذه العملية بالترسيب العادي. وتتم هذه محطات المعالجة عن طريق بناء صهاريج الترسيب المستقرة التي تتدفق المياه عبرها ببطء وبشكل منتظم، وتكون هذه الصهاريج مستطيلة الشكل أو دائرية بعمق 3 أمتار، وتمر المياه أثناء معالجتها بما يسمى بالسدود التي تعمل على إزالة الشوائب الكبيرة، وتسمى طبقة المواد الصلبة المترسبة في قاع الخزان بالحماة، وتم تجهيز صهاريج الترسيب الحديثة مع كاشطات ميكانيكية لدفع الرواسب في قاع الخزان باستمرار نحو خزان تجميع آخر [9].



الشكل 7.1: أحواض الترسيب الواسعة المركزة عالية الترسيب.

• عملية التنقية والترشيح:

وهي عملية فيزيائية يتم عن طريقها إزالة الشوائب من الماء عن طريق رشها للأسفل ومرورها بطبقة من المواد المسامية الحبيبية مثل الرمل، بحيث تصبح الجسيمات العالقة محصورة داخل المسام في وسائل الترشيح، كما أنها تزيل الألوان الطبيعية الضارة. وغالبا ما تتم عملية الترشيح للمياه السطحية الملوثة بعد خطوات التخثر والترسيب، أما بالنسبة للمياه السطحية ذات التعكر المنخفض نسبيا فيمكن استخدام عملية الترشيح المباشر دون الحاجة للمرور بعملية الترسيب. وهناك نوعان من المرشحات الرملية التي تستخدم

في عملية الترشيح، المرشحات البطيئة والمرشحات السريعة، حيث تتطلب المرشحات البطيئة وجود مساحة سطحية أكبر بكثير من المرشحات السريعة، وتتكون المرشحات البطيئة بشكا أساسي من طبقة من فحم الأنتراسايت ويقع أسفلها طبقة أخرى من الرمال الناعمة، حيث تعمل طبقة الفحم على تصفية الكتل الكبيرة، وتعمل طبقة الرمال الناعمة على تصفية الشوائب الأصغر وهذا ما يسمى بالترشيح المتعمق. وفي بعض محطات المعالجة الحديثة يتم إضافة طبقة ثالثة من معدن كثيف محبب يدعى العقيق لزيادة الدقة في التصفية والترشيح. من ناحية أخرى، توجد المرشحات السريعة في هياكل خرسانية تشبه الصندوق، وعادة ما يتم بناء خزان كبير يسمى بئرا تحت المرشحات مباشرة ليتم حفظ الماء مؤقتا بعد الترشيح. كما يوجد طبقة من الحصى الخشنة لاستكمال عملية الترشيح، ويجب تنظيف مجرى المرشح باستمرار عن طريق الغسيل العكسي بدفع المياه النظيفة صعودا، مما يؤدي إلى توسعة طبقة المرشح قليلا وحمل الشوائب في أحواض الغسيل [9].

2.5-1 طرق المعالجة الكيميائية:

تشمل طرق المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصحي على اضافة كيماويات، وتعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية من أجل التخلص من أو تحويل الملوثات الى مواد يسهل فصلها، ومن أكثر الطرق الكيميائية شيوعا: الترسيب والامتزاز [8].

تتم المعالجة بالترسيب الكيميائي من خلال تكوين راسب كيميائي، وفي معظم الأحيان يحتوي هذا الراسب على المكونات التي تفاعلت مع المواد الكيماوية المضافة الى جانب المكونات الأخرى التي قد تفصل أثناء الترسيب.

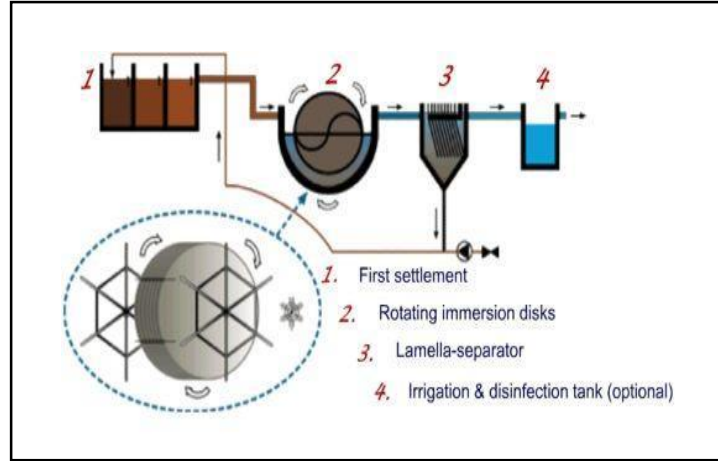
أما الامتزاز فيعتمد على قوة الجذب بين الأجسام للتخلص من مركبات معينة من خلال التصاقها بسطح المواد الصلبة، كما تهدف العمليات الكيميائية الى ضبط قيمة الأس الهيدروجيني، واطافة مواد مانعة لتكون القشور والترسبات والأكسدة، بالإضافة الى طرق معالجة أخرى لإزالة المعادن الثقيلة والمواد السامة وغيرها. يصحب المعالجة الكيميائية طرق معالجة فيزيائية، وقد تتطلب أيضا استخدام بعض طرق المعالجة البيولوجية [8].

3.5-1 طرق المعالجة البيولوجية :

يتم فيها القضاء على المادة العضوية القابلة لتحلل من طرف الكائنات الحية الدقيقة وهذا في وجود الهواء حيث تقوم هذه الأخيرة بامتصاص المواد العضوية الملوثة (التحلل البيولوجي الهوائي يعتمد فيه على النشاط الهوائي للبكتيريا) ، أهمها [8]:

• الأقراص البيولوجية:

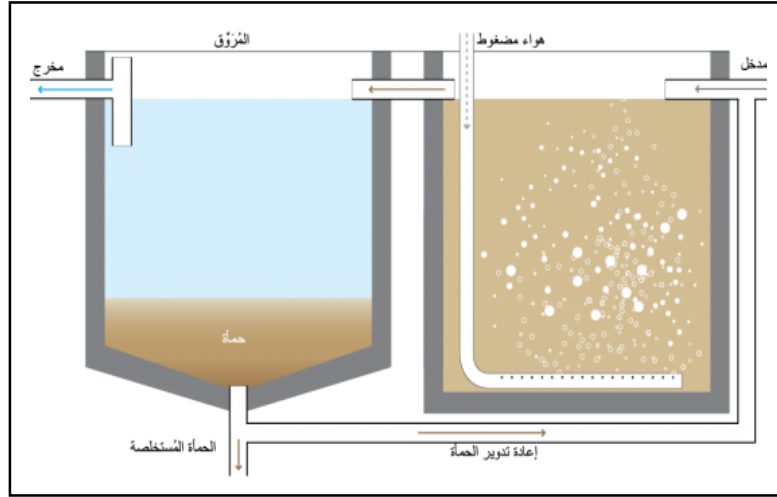
هي أقراص عائمة جزئياً في المياه المستعملة المراد معالجتها هذه الأقراص متصلة فيما بينها بواسطة محور دوار يسمح بمزج الخليط وتهويته، تنمو الكائنات المجهرية المنقية وتشكل مجتمعات حيوية منقية على سطح الأقراص يجب تركيد الملوثات السائلة لمنع انسداد معدن الدعامة الحمأة المنفصلة عن الدعامة يتم التخلص منها بواسطة التوضيح [6].



الشكل 8.I: عملية معالجة المياه الملوثة بالأقراص البيولوجية

• المعالجة بالحمأة المنشطة:

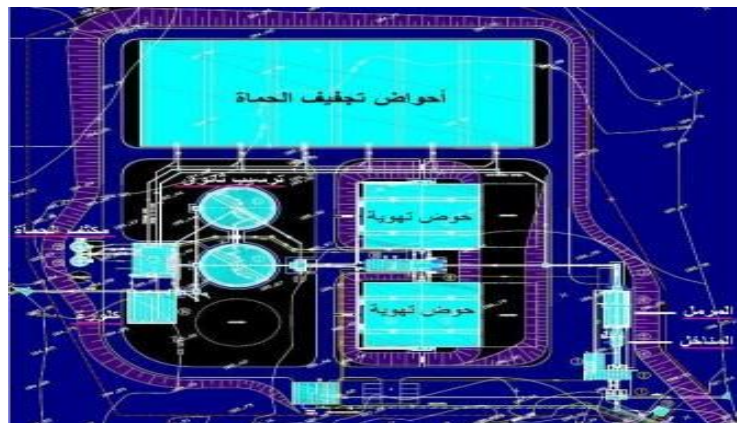
هي العملية الأكثر انتشاراً حالياً لتنقية مياه الصرف الصحي في المجتمعات الصغيرة والكبيرة والمتوسطة وهي نظام مستمر توجد فيه الكائنات الحية الدقيقة ملازمة لمياه الصرف الذي تحتوي على مواد قابلة لتحلل لفترة زمنية كافية يتم الاحتفاظ بهذه المجموعات البيولوجية في حالة احتياج داخل الماء من أجل التأكد من ملازمة الجزء الكامل لنفايات السائلة وتعتمد على مبدأ أن النفايات السائلة المعالجة مسبقاً تبقى في حوض مهوى صناعياً يسمى أيضاً حوض التهوية الذي يحتوي على كتلة حيوية معينة، تمتص البكتيريا المادة العضوية وتشكل كتل تسمى "الحمأة المنشطة" يتم صبها في خزان الترسيب الثانوي أو مصفاة يتم إعادة جزء من الحمأة إلى أعلى في أحواض التهوية لتقوية العمليات البكتريولوجية يتم جمع الحمأة الزائدة ثم معالجتها (حرقها) أو إعادة تدويرها في الزراعة [6].



الشكل I.9: رسم تخطيطي لعملية معالجة المياه بالحمأة المنشطة.

• البحيرات المهواة:

المبدأ الأساسي لهاته الطريقة يعتمد على التدفق والسيلان البطيء للماء وهي عبارة عن أحواض ذات مساحات كبيرة وغالبا ما يستخدم هذا النوع من المحطات كثيرا في الصحراء، تتم المعالجة بطريقة طبيعية تعتمد على نشاط مشترك ومتكامل تقوم به الطحالب و البكتيريا و ذلك بوجود الشمس وبعض العناصر الموجودة في المياه الملوثة يتم فيها التخلص من الشحنة القابلة لتحلل من النفايات السائلة عن طريق البكتيريا وذلك بفضل الأكسجين المذاب في الماء عن طريق التهوية، تتراوح مدة بقاء الماء داخل الأحواض من 2 إلى 6 أيام وأكثر حسب خواص المخلفات السائلة يلعب الأكسجين في هذه المعالجة عاملا مهما حيث يعمل على الأكسدة البيولوجية وهذا عند توفره بشكل كافي كما يوفر الظروف المناسبة للكائنات الحية الدقيقة والطحالب، يمر الماء من بحيرة إلى أخرى ببطء ونفس العملية تحدث من الأحواض الأولى إلى آخر حوض معالج [6].



الشكل I.9: رسم تخطيطي لعملية معالجة المياه بالبحيرات المهواة.

ونتيجة لتقدم العلم في مجال الكيمياء والكيمياء الحيوية وزيادة المعرفة بتأثير الملوثات على البيئة سواء على المدى القريب أو البعيد إضافة إلى التقدم الصناعي وإنتاج مواد جديدة جعل من الضروري تطوير طرق المعالجة لتلك المياه تكون قادرة على إزالة معظم الملوثات التي لم يكن من السهل إزالتها بالطرق المستعملة قديماً مثال على ذلك المواد النانوية.

المراجع:

باللغة العربية:

[2] د. هائل عبد الحفيظ داود، تلويث المياه واستنزافها، المجلة الاردنية في الدراسة الاسلامية، ص 12

[3] محمود دباغ سالم، مجلة علوم الرافدين(2007)، ص 4-12

[4] أبو لبدة زباد، الشرابي نجم الدين، هابيل منير، أساسيات الأحياء الدقيقة-الجزء العملي-المطلعة الجديدة بدمشق.

[6] فاطمة بن جلول، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2022).

[7] الحايك نصر، مدخل الى كيمياء المياه، منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا، 2017.

[8] تقنيات معالجة مياه الصرف الصناعي لمشروعات البتروكيمياويات، منظمة الأقطار العربية المصدرة للبتترول (أوابك)، الكويت، 2019.

باللغة الفرنسية:

[5] Fujishima A, Honda K, Photolyse électrochimique de l'eau à une électrode semi-conductrice(1972), P 37-38

[5] SATIN,M.; SELMI,B. 1995 : Guide technique de l'assainissement : Evacuation des eaux usées et pluviales conception et composant des réseaux, épuration des eaux et protection de l'environnement, exploitation et gestion des systems d'assainissement. ISBN 2-281-1152-0, Edition le moniteur(Paris) pp75.

[9] site web : <https://ar.genesiswatertech.com/blog-post/top-5-advantages-of-advanced-electrocoagulation-wate-treatmen/>

الفصل الثاني

طرق تحضير المواد النانوية وتقنيات
التحليل

II-1. مقدمة:

جذبت البنية النانوية لأكسيد المعادن مثل أكسيد التيتانيوم وأكسيد النحاس...، الانتباه بسبب خصائصها الاستثنائية في مختلف التطبيقات. ومن بين هذه الأكسيدات التي حظيت باهتمام واسع من طرف الباحثين، نجد البنية النانوية القائمة على أكسيد الزنك.

أكسيد الزنك (ZnO) من أنصاف النواقل من النوع $VI - II$ ، وله خصائص ملحوظة. فهو مادة واعدة للغاية، خاصة في مجال الطاقات المتجددة والبيئة. في هذا الفصل، نحاول تقديم نظرة عامة موجزة على الخصائص البنيوية، البصرية عن البنية النانوية لأكسيد الزنك (ZnO)، وأهم تطبيقاتها في مختلف المجالات التكنولوجية [1-2]. بالإضافة دراسة التقنية المستعملة في تحضير المواد النانوية وطرق التحليل.

II-2. أنصاف النواقل (Semi – Conducteurs):

أنصاف النواقل عبارة عن مادة صلبة بلورية يتم تحديد خواص التوصيل الكهربائي الخاصة بها بواسطة نطاقين للطاقة، نطاق التكافؤ، الذي يتوافق مع الإلكترونات المشاركة في الروابط التساهمية، ونطاق النقل، الذي يشتمل على الإلكترونات في حالة الإثارة، والتي يمكن أن تتحرك في البلورة. يفصل بين هذين النطاقين فجوة، وهو نطاق محظور لا يمكن للإلكترونات عبوره إلا بفضل إثارة خارجية مثل امتصاص الفوتون.

II-1.2. أنصاف النواقل الذاتية (Semiconducteurs intrinsèques):

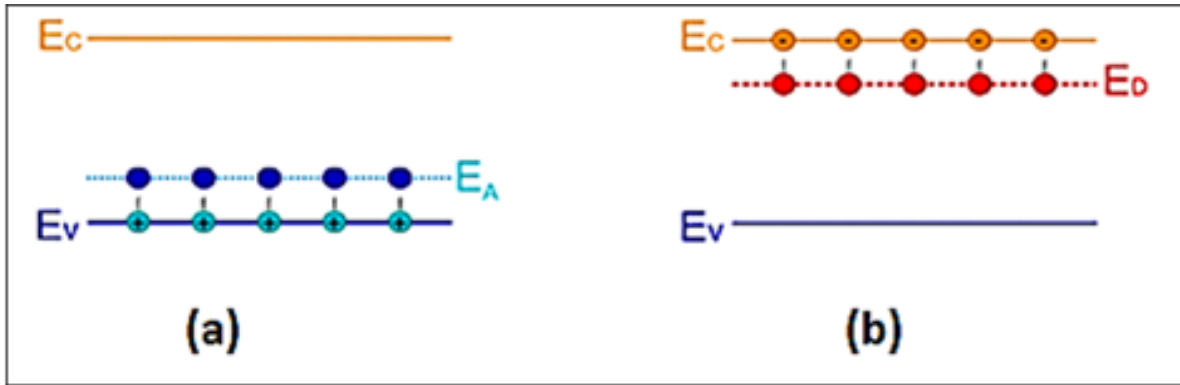
هي بلورات نقية، إذا أخذنا على سبيل المثال السيليكون أو الجرمانيوم، يتم ترتيب جميع الذرات وفقاً لتكوين هندسي متماثل حيث ترتبط كل ذرة بأربع ذرات أخرى. عند درجة حرارة الصفر المطلق، تكون جميع الإلكترونات في نطاق التكافؤ ويكون النطاق الطاقوي المحظور في الحد الأقصى. عندما تزداد درجة الحرارة، ينخفض النطاق الطاقوي المحظور وينتقل عدد من الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. في أشباه الموصلات الذاتية، يكون مستوى فيرمي في منتصف الفجوة الطاقوية المحظورة.

II-2.2. أنصاف النواقل غير الذاتية (Semiconducteurs extrinsèques):

هي أشباه الموصلات المطعمة أو غير الذاتية، عندما يتم استبدال ذرات معينة في البلورة بذرات أخرى (تسمى أيضاً الشوائب) لعنصر آخر. تكون كثافات المنشطات في حدود 10^{15} إلى $10^{17} \text{ atomes/cm}^2$. المنشطات هي طريقة أخرى لزيادة التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات. هناك نوعان من أنصاف النواقل غير الذاتية :

- النوع n ($Type n$): رمز حرف n إلى كلمة $Negative$ ويعني أن حاملات الشحنة في نصف الناقل هي سالبة (الإلكترونات).
- النوع p ($Type p$): يرمز حرف P إلى كلمة $Positive$ ويعني أن حاملات الشحنة في نصف الناقل تعتبر موجبة (الثقوب).

يتسبب استخدام المواد النشطة في ظهور مستويات جديدة من مستقبلات الإلكترون والمانحين في بنية الشريط للمادة المطعمة. تظهر هذه المستويات في الفجوة بين نطاق النقل ونطاق التكافؤ (الشكل (1. II)).



الشكل 1. II: تمثيل مستوي الطاقة للشوائب بين نطاق التكافؤ ونطاق النقل

(a) Type p – (b) Type n

II-3.2. الأكاسيد أنصاف النواقل (Semiconducteurs à base d'Oxydes):

تلعب أكاسيد المعادن دورًا مهمًا للغاية في العديد من مجالات الكيمياء والفيزياء وعلوم المواد. أكاسيد المعادن لها طابع معدني أو شبه موصل أو عازل بسبب الاختلاف في الهيكل الإلكتروني. عادةً ما تكون الأكاسيد التي تشكلها المعادن الموجودة على يسار أو يمين الجدول الدوري ذات طبيعة عازلة بشكل عام مثل (MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2), في حين أن تلك التي تشكلها المعادن الموجودة في منتصف الجدول الدوري هي أنصاف نواقل أو ذات طبيعة معدنية مثل (ZnO , NiO , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). يمكن تصنيفها وفقًا لطبيعة التوصل بواسطة الإلكترونات أو الثقوب، إلى أنصاف نواقل نوع n أو نوع p .

حظيت أشباه الموصلات القائمة على أكسيد المعادن باهتمام كبير في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الضوئية والكهربائية وتطبيقاتها المتنوعة. خاصة الأغشية الرقيقة النقية والمطعمة بالأكسيد التي التطبيقات واسعة، كمادة مهمة لأشباه الموصلات، مثل الخلايا الشمسية والأجهزة الكهربائية، بالإضافة إلى أجهزة استشعار الغاز وأجهزة الاستشعار الكيميائية. من المعروف أن المنشطات الكيميائية تؤثر بشكل كبير على الخصائص الإلكترونية والبصرية للأغشية الرقيقة للأكسيد.

II-3. أكسيد الزنك (ZnO):

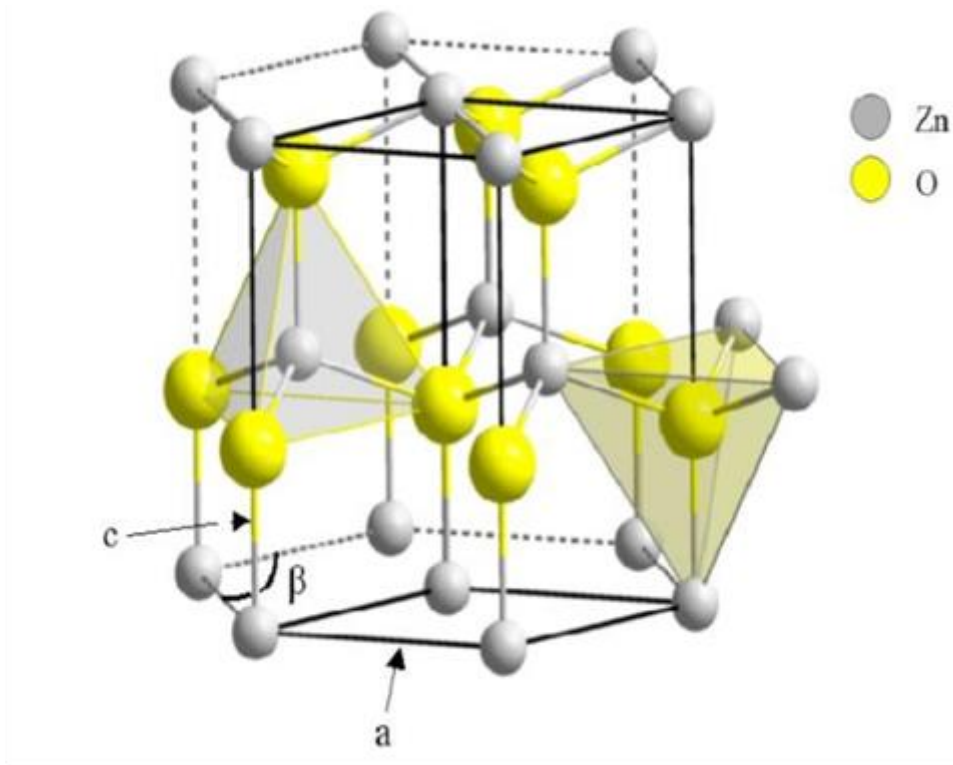
II-1.3. الخواص البنيوية:

يمكن أن يأتي أكسيد الزنك (ZnO) في ثلاثة أشكال بنيوية مختلفة:

- البنية السداسية المتراسة (*Wurtzite hexagonale*).
- البنية المكعبة (*cubique zinc blende*).
- البنية المكعبة للملح الصخري (نفس هيكل كلوريد الصوديوم) الذي يتشكل عند ضغط مرتفع

(10 – 15 GPa)

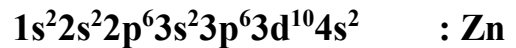
أما البنية البلورية الأكثر استقراراً في الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط الجوي، هي البنية البلورية السداسية *Wurtzite* وهي على شكل شبكة سداسية، تنتمي إلى المجموعة الفضاء P63mc، هذه البنية عبارة عن تكرار من الطبقات المزدوجة المدمجة (O و Zn)، في الاتجاه [002] يسمى أيضاً المحور c ، معاملات الشبكة الأولية هي: $\beta = 120^\circ$ و $c = 5.2042\text{\AA}$ ، $a = 3.2496\text{\AA}$ [5-3]، كل ذرة زنك (في موقع رباعي السطوح) محاطة بأربع ذرات أكسجين والعكس صحيح كما يوضح الشكل (II.2).



الشكل 2. II: البنية البلورية *Wurtzite* لأكسيد الزنك (*ZnO*)

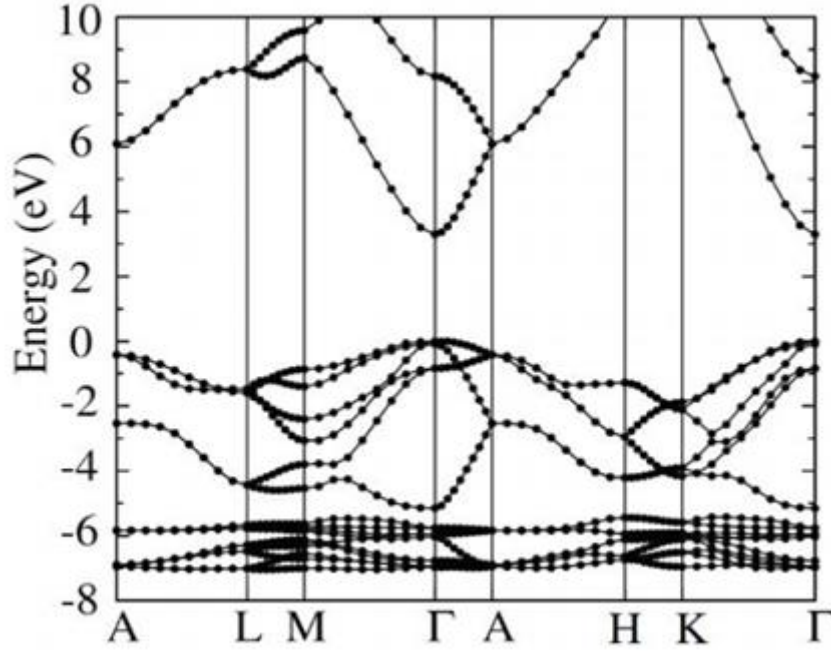
II-2.3. الخواص الالكترونية:

أكسيد الزنك هو من أنصاف النواقل له فجوة طاوقية (*Band – gap*) مباشرة تساوي 3.37ev في درجة حرارة الغرفة [6]. وهي الطاقة التي تحتاجها الإلكترونات للمرور من عصابة التكافؤ (*BV*) إلى عصابة النقل (*BC*). تعطي البنية الإلكترونية لكل من الأكسجين والزنك كما يلي:



ترتبط بنية عصابة الطاقة لأكسيد الزنك من ناحية ببنيته البلورية ومن ناحية أخرى بالتكوينات الإلكترونية للأكسجين والزنك، حيث تشكل حالات الأكسجين $2p$ الأكثر مساهمة في عصابة التكافؤ (*BV*) وحالات الزنك $4s$ هي المساهم الأكبر في عصابة النقل (*BC*) لنصف الناقل *ZnO*. الشكل (3. II) يمثل بنية عصابات الطاقة لـ *ZnO*. حيث تظهر الفجوة الطاوقية المباشرة لأكسيد الزنك في الفضاء المعكوس لمنطقة بريليون عند النقطة عالية التناظر (Γ). وبالتالي فإن أكسيد الزنك هو نصف ناقل ذو فجوة طاوقية مباشرة

(الفرق الطاقي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة النقل). تبلغ قيمة الفجوة الطاوية هذه حوالي 3.37eV [6]، وهي مقابلة لعتبة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية القريبة من حوالي 380nm .



الشكل II.3 : يمثل بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك (ZnO).

II-2.3. الخواص الضوئية:

أكسيد الزنك مادة شفافة، لها معامل انكسار يساوي 2.0 في شكله الصلب. يحتوي ZnO على فجوة نطاق مباشر واسعة تبلغ 3.37eV في درجة حرارة الغرفة. كل هذه الخصائص تسمح لها بأن تكون منافساً مباشراً لتنريد الجاليوم (GNa)، والمستخدم على نطاق واسع في العديد من التطبيقات الإلكترونية الدقيقة والضوئية، والذي يملك العديد من الخواص البنيوية، الإلكترونية والضوئية المشابهة لتلك التي يملكها ZnO .

II-3.3. تطعيم أكسيد الزنك:

بالنسبة للعديد من التطبيقات في المجالات الضوئية الإلكترونية والمغناطيسية، يتم عادةً تحسين خواص أكسيد الزنك من خلال التطعيم. يجب أن يكون المنشطات الأفضل ذا قابلية ذوبان عالية، وأن يكون مستقرًا نسبيًا داخل الشبكة البلورية ولديه طاقة تأين منخفضة بما فيه الكفاية. لهذا الغرض، هناك العديد من الدراسات والابحاث التي توضح أنه من الممكن تطعيم مصفوفة أكسيد الزنك مع العناصر المعدنية بشكل عام وفقًا للخواص الفيزيائية المطلوبة، على سبيل المثال بالنسبة للخصائص الضوئية الإلكترونية، يمكننا أن

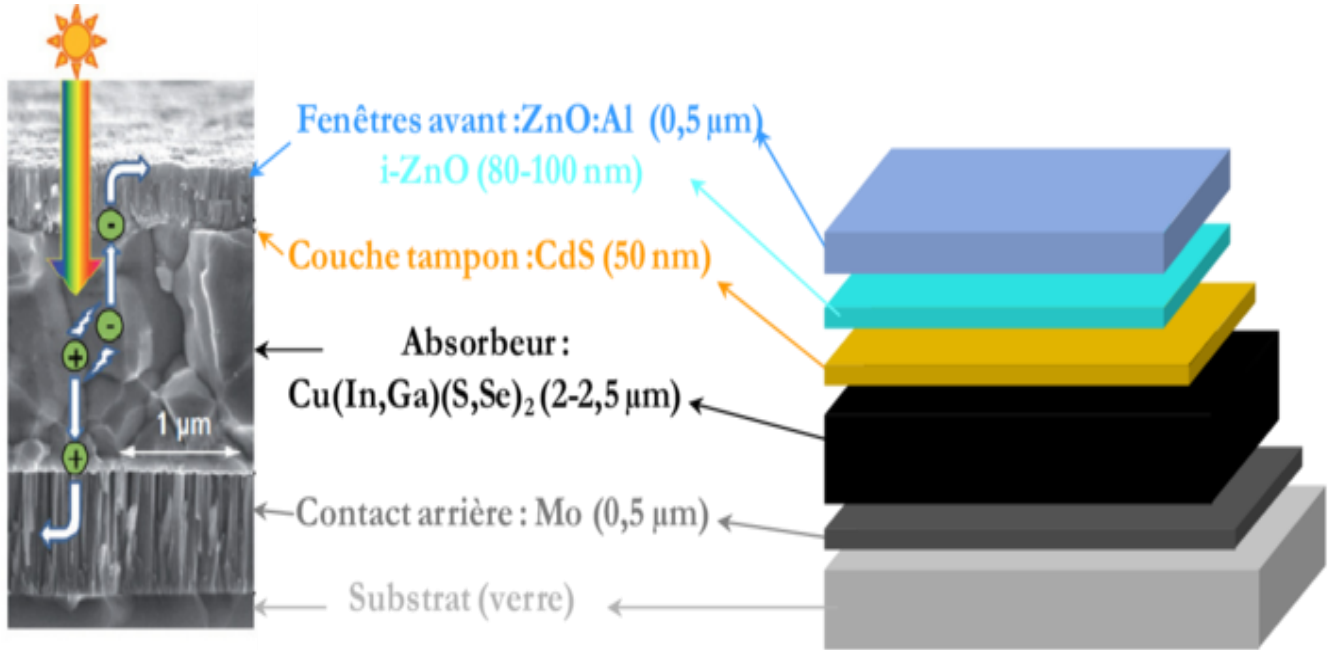
نذكر الألومنيوم (Al) والإنديوم (In)، وبالنسبة للخواص المغناطيسية الكوبالت (Co) والمنغنيز (Mn)... إلخ.

II-5. تطبيقات أكسيد الزنك (ZnO) :

هناك العديد من التطبيقات التي تستخدم أكسيد الزنك في العديد من المجالات، ولكن في مجال الضوئي والإلكتروني تبدو خصائص أكسيد الزنك واعدة للغاية. نذكر بعض هذه التطبيقات:

II-1.5 الخلايا الشمسية:

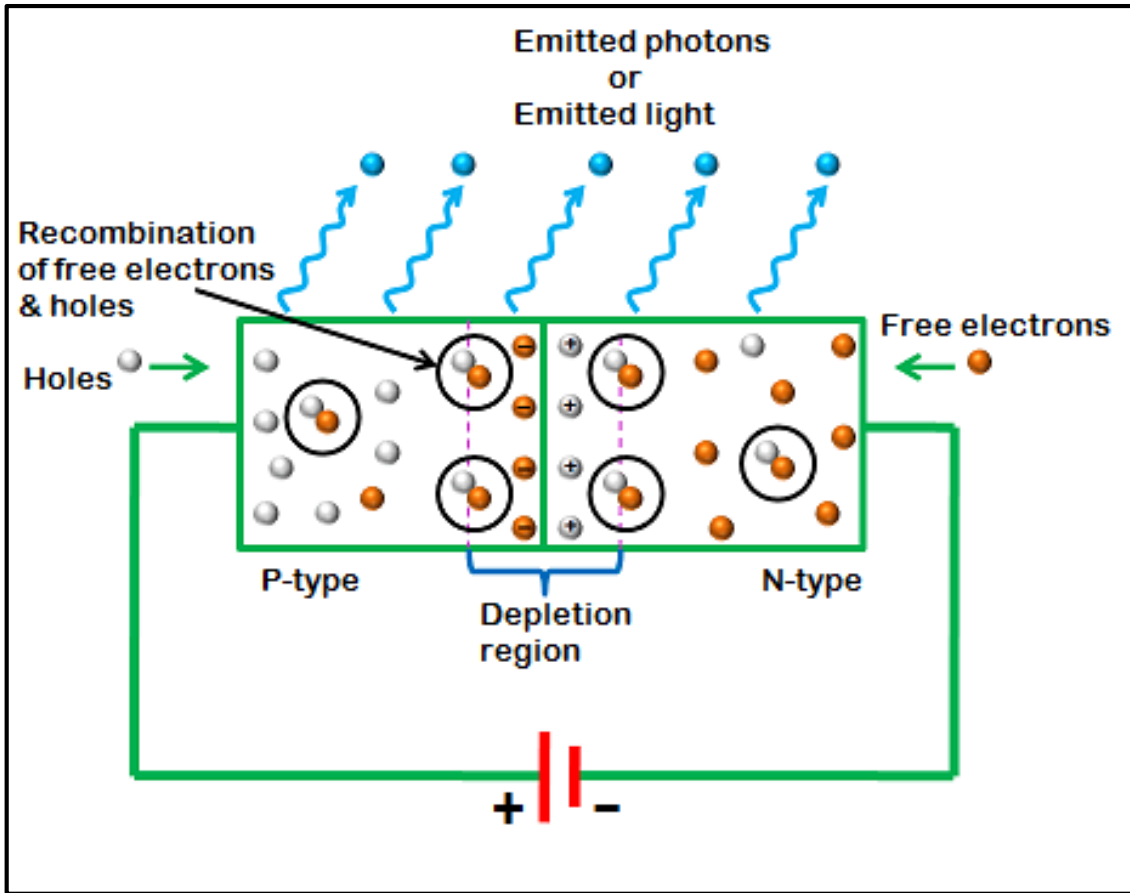
تعمل الخلايا الشمسية على تحويل الضوء الصادر عن الشمس إلى طاقة كهربائية، يرجع ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد. يملك أكسيد الزنك فجوة طاقوية حدود 337nm (3.37eV) والتي تقع في مجال طيف الأشعة فوق البنفسجية، بالإضافة إلى أن أكسيد الزنك شفاف في الطيف المرئي. مع إمكانية تطعيمه حتى يمكن الحصول على توصيلات كهربائية عالية تصل $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. تعد خصائص الشفافية للضوء المرئي والتوصيل الكهربائي الجيد مثيرة للاهتمام للغاية للتطبيقات التي تتطلب أقطاباً كهربائية شفافة. في الخلية الكهروضوئية، استخدام طبقة رقيقة من أكسيد الزنك كطبقة اتصال شفافة أو طبقة عاكسة أو حتى تعمل على منع أي تسرب تيار بين الطبقة الممتصة وملامسة الخلية [7].



الشكل II.4: استخدام أكسيد الزنك في الخلايا الشمسية [7].

II-2.5 الثنائيات الباعثة للضوء (LED):

يتمثل دور الثنائيات الباعثة للضوء (LED) في تحويل الطاقة الكهربائية إلى ضوء، تتكون من عدة طبقات لأنصاف نواقل من النوع n والنوع p لأكاسيد شفافة. مبدأ انبعاث الضوء في LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والثقوب من الطبقة p فيحدث تراكب بينها في المنطقة النشطة بفعل الجهد الكهربائي، فيتولد عن ذلك طاقة على شكل فوتونات تشع لوناً وحيداً من الضوء الشكل (5.II). تم استخدام أكسيد الزنك في تصنيع الثنائيات الباعثة للضوء، وذلك بفضل فجوة الطاقة العريضة ($3.37eV$)، كما يتميز بطاقة اثارة عالية ($60 meV$) في درجة حرارة الغرفة، بالقدرة على إصدار الضوء الأزرق بشكل خاص.



الشكل 5.II: رسم تخطيطي لمبدأ عمل الثنائيات الباعثة للضوء (LED) [8].

II-6. تصنيف المواد النانوية:

المواد النانوية تعرف على انها تلك المواد التي لها بعدا خارجيا واحدا على الأقل بمقياس محصور بين $1nm$ و $100nm$. هناك عدة تطبيقات للمواد النانوية تمتد التطبيقات الصناعية، لاستخدامات الطبية ومستحضرات التجميل الى الحفاظ على البيئة. وبالتالي ننفها حسب اشكالها الى:

- المواد النانوية أحادية الابعاد ($D1$): والتي يكون أحد ابعادها أقل من $100nm$ ومن الأمثلة على ذلك الاغشية الرقيقة.
- المواد النانوية ثنائية الابعاد ($D2$): وهي التي تملك بعدين اقل من $100nm$ ، مثل الأنابيب الكربون النانوية والألياف النانوية.
- المواد النانوية ثلاثية الابعاد ($D3$): وهي التي يقل قياسات ابعادها عن $100nm$ ، مثل المساحيق ومواد السراميك فائقة النعومة.

II-7. تقنيات تحضير المواد النانوية:

تقنيات تحضير المواد النانوية تعد عملا مهما في تحديد خواصها. لذا فإن اختيار طريقة تحضير هذه المواد والتحكم في العوامل المؤثرة عليها يقود الى الحصول على مواد ذات تراكيب ومورفولوجيا معينة تجعلها صالحة لتطبيقات محددة. يمكن تقسيم هذه الطرق الى قسمين:

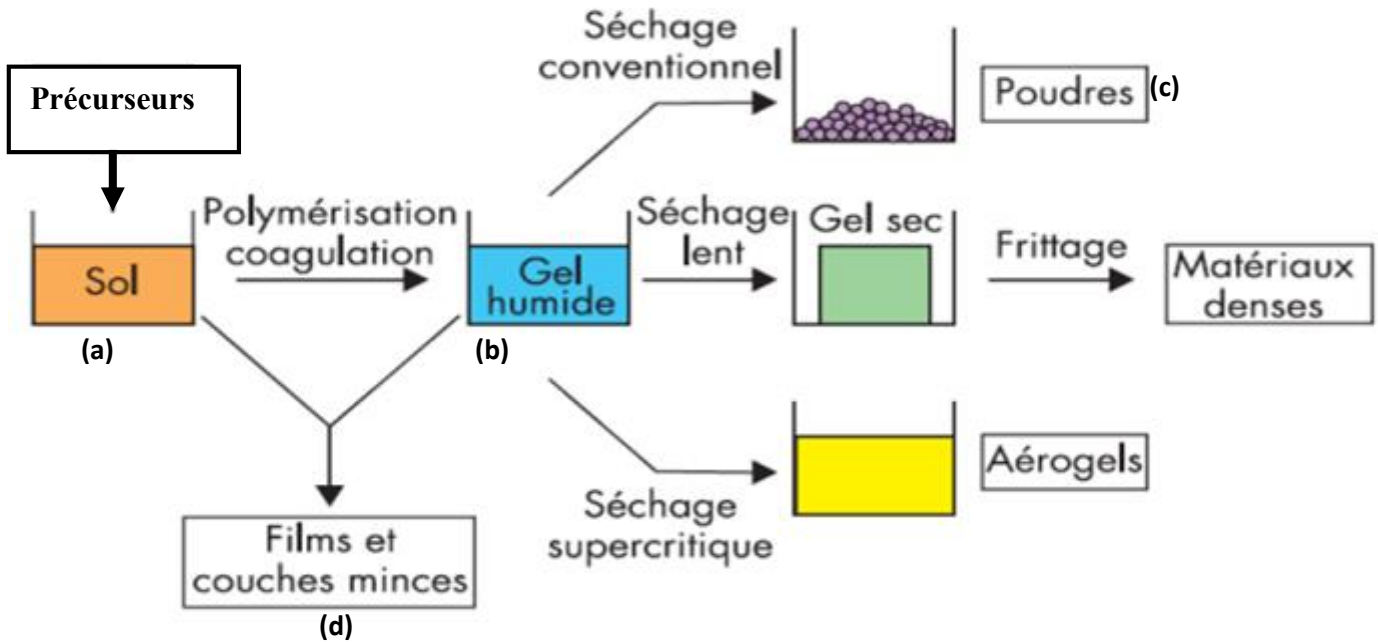
- الطرق فيزيائية وتعتمد في إنتاج الجسيمات النانوية باستعمال التقنية المعروفة تبخير-تكثيف، ومن الطرق الأكثر استعمال نجد تقنية الرش المهبطي، تقنية التبخير تحت الفراغ والاقتراع بالليزر [9].
- الطرق الكيميائية وهي تعتمد على التفاعلات الكيميائية، وهي تقنيات غير مكلفة ومتحكم فيها بشكل جيد. مما يجعل من الممكن تصنيع العينات ذات جودة جيدة وغير مكلفة في درجات حرارة منخفضة نسبياً بتقنيات بسيطة. من بين هذه التقنيات نجد طريقة سول-جال وتقنية الترسيب المساعد [10].

II-7.1. تقنية محلول-هلام ($Sol - Gel$):

تقنية $Sol - Gel$ هي إحدى الطرق الكيميائية لتحضير المواد النانوية، التي تستخدم السوائل خلال التحضير. توظف هذه الطريقة بشكل كبير في تحضير المواد الهلامية (هي المحاليل التي تتجزأ دقائق المادة

المذابة الى دقائق لا تذوب في المذيب بل تنتشر فيه) العضوية وغير العضوية، وعلى الأخص أكاسيد المعادن.

الرسم التوضيحي في الشكل (6. II)، يصف المراحل المختلفة من خطوات تحضير بنى المواد النانوية. حيث نبدأ في هذه الطريقة بإذابة مساحيق حبيبات المواد الأولية و التي يطلق عليها سلائف (Precursors) الشكل (6. II (a))، وهي في الغالب تكون من الأكسيد الكحولية للمواد (Alkoxides). ونتيجة للتفاعلات الناتجة عن إذابة السلائف في المحلول، يتكون ما يعرف ب Gel اول المحلول الهلامي الشكل (6. II (b)). نستطيع استخدام Gel الناتج عن عمایة الإذابة هذه، لترسيب جزيئات هذه المادة على ركائز في صورة أغشية رقيقة (Couches mince) بأبعاد نانو مترية، يمكن التحكم في سمكها من خلال عدد طبقات المادة على هذه الركائز وهذا حسب تطبيقات الأغشية الرقيقة المختلفة الشكل (6. II (d)). ويستخدم Gel الناتج أيضا في تغطية أسطح المعدات المختلفة لحمايتها من التآكل و الصدأ. بالإضافة الى ذلك، يمكن استعمال Gel لتحضير المساحيق النانوية من مواد مختلفة الشكل (6. II (c))، يمكن تجميع الحبيبات وتشكيلها بواسطة المكابس، حيث نحصل على اجسام صلبة عالية الكثافة، يمكن استخدامها كمكونات للأجهزة صناعية.



الشكل II. 6: رسم تخطيطي مبسط يبين مراحل إنتاج المواد النانوية من خلال تقنية.

محلول -هلام (Sol - Gel) [11].

يمكن بهذه الطريقة الحصول على مواد معينة بخواص متجانسة ومطلوبة تطبيقياً، مثل القساوة الميكانيكية، النفوذية الضوئية، الاستقرار الكيميائي، المسامية بالأبعاد المطلوبة (يمكن التحكم بها حسب الطلب) وغيرها. وقد تطورت طريقة محلول - هلام (*Sol - Gel*) تطورا كبيرا خلال السنوات الأخيرة، وذلك نظرا إلى الأسباب التالية:

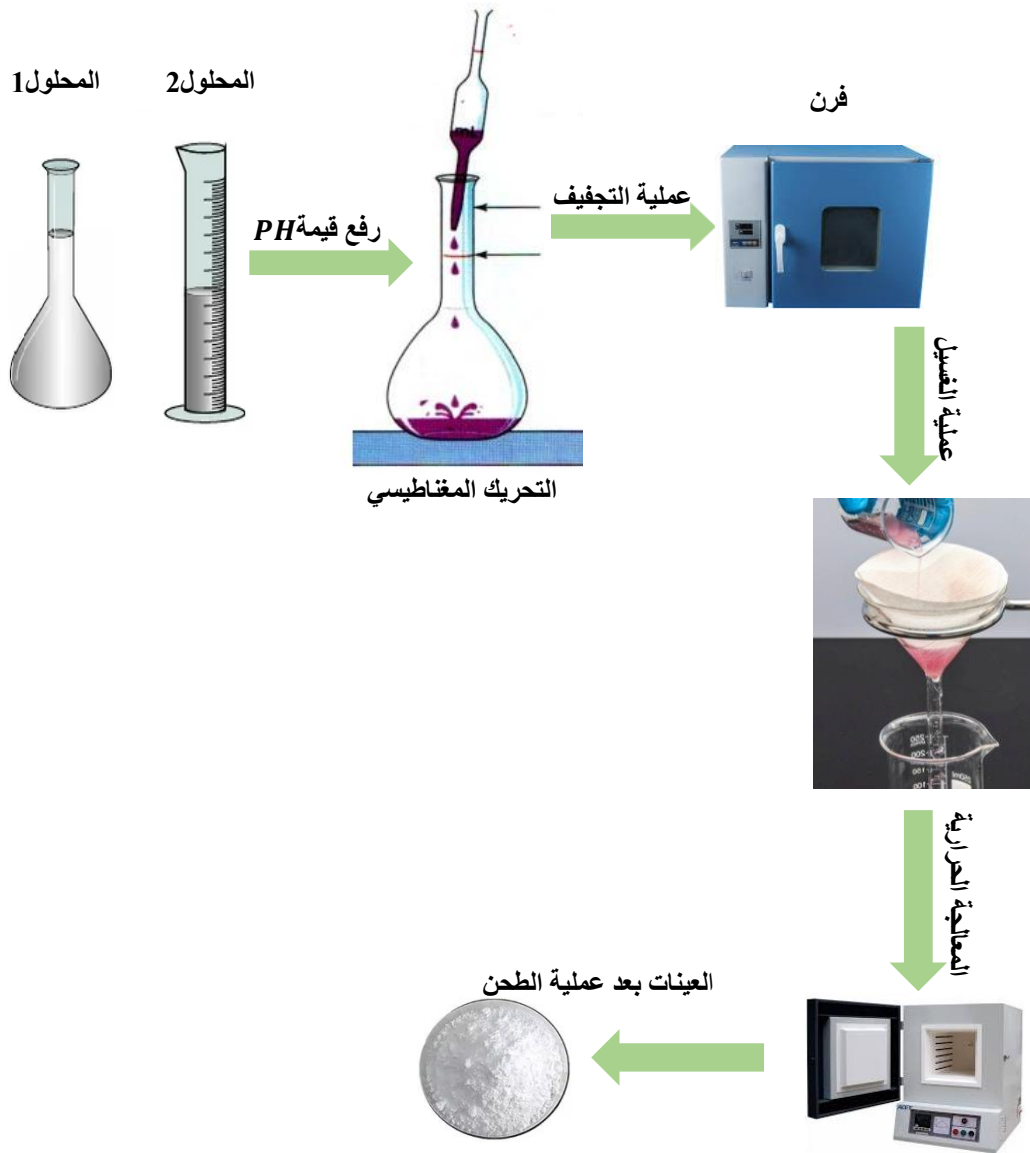
- سهولة خطواتها في تحضير أنواع مختلفة من المواد النانوية.
- قدرتها على تحضير كبيرة من المواد النانوية متجانسة التركيب والبنية تتمتع بنقاوة عالية.
- التقنية الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير.
- توظيف سلائف (*Precursors*) ومنخفضة التكلفة لتحضير المواد النانوية، عند درجات حرارة منخفضة.

II- 6.2. تقنية الترسيب المساعد (*Co - précipitation*) :

تقنية الترسيب المساعد من الطرق الكيميائية الشائعة الاستعمال للحصول على مساحيق ذات أبعاد نانو مترية، بسبب سهولتها وقلة تكلفتها كما انها تسمح بالحصول على الجسيمات النانوية بكميات كبيرة. من أجل الحصول على العينات نتبع الخطوات التالية:

- نحضر المحلول الأول من المادة المراد ترسيبها (نقية أو مطعمة).
- نحضر المحلول ثاني يحتوي على عامل الترسيب ($KOH, NaOH$).
- يتم إضافة محلول عامل الترسيب الى المحلول الأول من اجل رفع قيمة PH .
- يترك المحلول على جهاز التحريك المغناطيسي (*Agitation magnétique*).
- عملية التجفيف والغسل.
- المعالجة الحرارية.

الشكل (7.1) يمثل رسم تخطيطي لمختلف المراحل المتبعة من الحصول على الجسيمات النانوية، في الفصل الأخير نعطي اهم الخطوات التي اتبعناها وكذا المواد والتركيز المستعملة حتى تتم عملية التحضير بنجاح.



الشكل II.7: رسم تخطيطي لعملية تحضير العينات بتقنية الترسيب المساعد.

II-8. تقنيات التحليل:

II-1.8. حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction):

حيود الأشعة السينية (XRD) من أهم طرق التوصيف عند الباحثين، حيث يسمح بالتحقق من البنية الداخلية للمواد. من خلال تحليل نمط الحيود الناتج عن التفاعل بين الأشعة السينية والبلورات المشكّلة للمواد،

حيث يمكننا من تحديد ترتيب الذرات داخل الشبكات البلورية، حيث يتم استخدام هذه البيانات من اجل فهم مجموعة واسعة من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد. الاستعمال الواسع لتطبيقات حيود الاشعة السينية ساهم بشكل كبير في تقدم المجال التكنولوجي. من الأمثلة حول كيفية استخدام حيود الاشعة السينية في علوم المواد:

- من أهم تطبيقات حيود الأشعة السينية هو تحديد الطور. من خلال مقارنة نمط الحيود الناتج عن دراسة عينة مع قاعدة بيانات لمجموع الأنماط المعروفة، وهذا ما يمكن من تحديد الأطوار الموجودة في المادة. كما ان هذه البيانات تمكن من تحديد العينات الغير معروفة والتحكم في تغير الطور عند معالجة المواد.
- يستخدم حيود الأشعة السينية في تحليل نسيج المواد، حيث يشير الى الاتجاه المفضل للحبيبات داخل المواد متعددة البلورات.
- يسمح حيود الأشعة السينية من تحليل حالة الإجهاد في المادة. وهذا أمر في دراسة وفهم الخواص الميكانيكية.



الشكل II. 8 : صورة لجهاز حيود الأشعة السينية.

1.1.8-II . قانون براغ (Bragg):

وجد براغ أنه يمكن وضع شروط هندسية حتى تتحقق حيود الأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط الشكل (9.II). حيث افترض أن الأشعة السينية تنعكس بشكل منتظم من مستويات مختلفة للذرات في البلورة، ووجد أن حيود الأشعة يكون عندما تتداخل الأشعة المنعكسة مع المستويات المتوازية تداخلا بنائيا كما في الشكل (9.II). وحتى يتحقق شرط التداخل البناء يجب أن يساوي فرق المسار بين الشعاعين 1 و 2 إلى $BC + CD$ ، وهو عبارة عن مضاعف صحيح للطول الموجي للأشعة الواردة. نعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$BC + CD = n\lambda$$

$$\text{حيث أن: } BC = CD, \sin\theta = \frac{BC}{d_{hkl}}$$

نقوم بالتعويض في المعادلة السابقة:

$$d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \Rightarrow 2 d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

حيث:

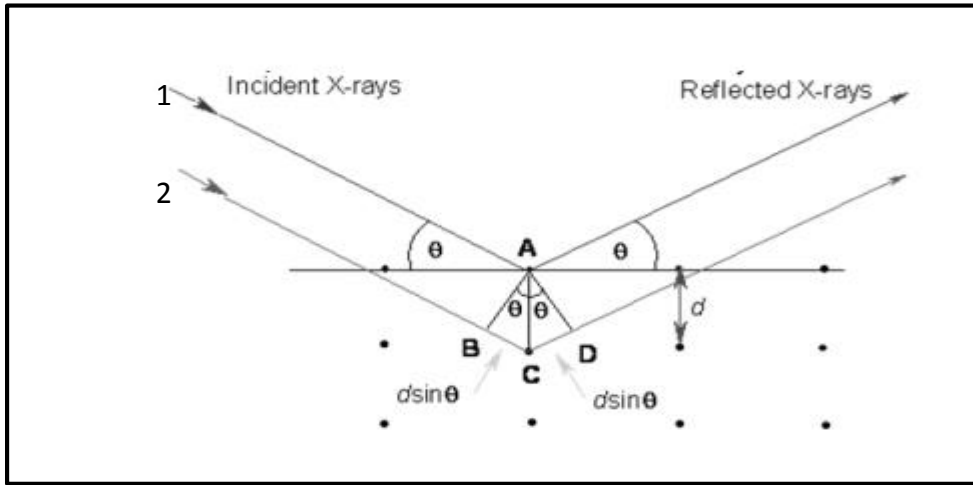
λ : هو الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية.

θ : زاوية براغ.

في معظم الحالات نهتم فقط بالرتبة الأولى للتشتت، حيث $n = 1$ ومنه يمكن كتابة قانون براغ على الشكل التالي:

$$2 d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$



الشكل II.9 : انعكاس براغ على المستويات الذرية.

II-2.8. التحليل الطيفي الضوئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (*Spectroscopie UV – Visble*)، هو أحد تقنيات التوصيف المستخدمة لدراسة الخصائص الضوئية للمواد. تعطي طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي وتحديد فجوة النطاق الضوئي (E_g).

يعتمد قياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية على ظاهرة التحولات الإلكترونية. يعتمد المبدأ على انبعاث الإشعاع في نطاق الطول الموجي للضوء المرئي وبالقرب من الأشعة فوق البنفسجية، مما يحفز امتصاص الفوتونات من قبل المادة وفقاً للطول الموجي المنبعث. هذا الامتصاص هو سمة من سمات الانتقال الإلكتروني بين مستويين مختلفين من الطاقة.

تم تنفيذ أطيف الامتصاص الضوئية للعينات في سياق عملنا في درجة حرارة الغرفة بواسطة مقياس طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، والذي يمتد نطاقه الطيفي على مجال يتراوح من $200nm$ إلى $800nm$. يتكون مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية من الأجزاء التالية:

- مصدر الضوء: يوفر مصدر الضوء الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية التي يتم تمريرها عبر لعينة.
- حامل العينة: أو خلية العينة وهي تحتوي عن العينة التي يتم تحليلها.
- مقسم الشعاع الضوئي: حيث يقسم الشعاع الضوئي إلى قسمين، أحدهما يمر عبر العينة والآخر يمر عبر العينة المرجعية

- المستقبل: يستقبل الضوء الذي يمر عبر العينة او العينة المرجعية



الشكل II.10 : صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

المراجع :

- [1] E. Benrezgua et al, Experimental and theoretical studies on structural, morphological, electronic, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xO$ thin films ($0 \leq x \leq 0.125$), Materials Science in Semiconductor Processing, 134 (2021), p.106012.
- [2] A. Boukhari et al, Thickness effect on the properties of Mn-doped ZnO thin films synthesis by sol-gel and comparison to first-principles calculations, Ceramics International, 47 (2021), p. 17276–17285. [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87 (1927) 457.
- [3] A. Mosbah, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2009).
- [4] I. Soumahoro, thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL- Rabat, Maroc, (2012).
- [5] R. Amari et al, Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration, Chinese Physics Letters, 35 (2018), p. 016801.
- [6] A. Taufik et al, Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nano-composites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 344 (2017) 149–162
- [7] N. Naghavi et al, Moins de matière, plus de watts , l'actualité chimique. 397-398 (2015) 1.
- [8] site web : <https://lucasled.ie/blog/post/what-does-led-stand-for>
- [9] H. Mahdhi et al, Effect of sputtering power on the electrical and optical properties of Ca-doped ZnO thin films sputtered from Nanopowders compacted target, Optical Materials. 45 (2015) 97–103.
- [10] S. Yang et al, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, J. Magn. Mater. 334 (2013) 52–58.
- [11] P. Belleville et al, Use of sol-gel hybrids for laser optical thin films, Mater. Res. Soc. Symp. - Proc. 726 (2002) 369–380.

الجزء التطبيقى

الفصل الثالث

النتائج التجريبية والمناقشة

1-III. مقدمة:

نقوم في هذا الفصل بعرض الخطوات المتبعة في تحضير العينات على شكل مسحوق وعرض نتائج التحاليل التي أجريتها على العينات ومناقشتها. وأجراء تطبيقات على هذه العينات من أجل محاولة تطهير ماء ملوث بأحد الملونات العضوية المستعملة في المجال الصناعي والمجال الطبي.

2-III. تحضير العينات النانو مترية:

تنقسم طرق تحضير المواد النانو مترية الى نوعين طرق فيزيائية وطرق الكيميائية مثل طريقة محلول - هلام (*Sol - Gel Process*) وطريقة الترسيب المساعد (*Co - Precipitation*). في هذه الدراسة نعتمد طريقة الترسيب المساعد للحصول على عينات لها ابعاد نانو مترية على شكل مسحوق، وهذا بسبب بساطتها وانخفاض تكلفتها بالإضافة الى التحكم في نتائجها.

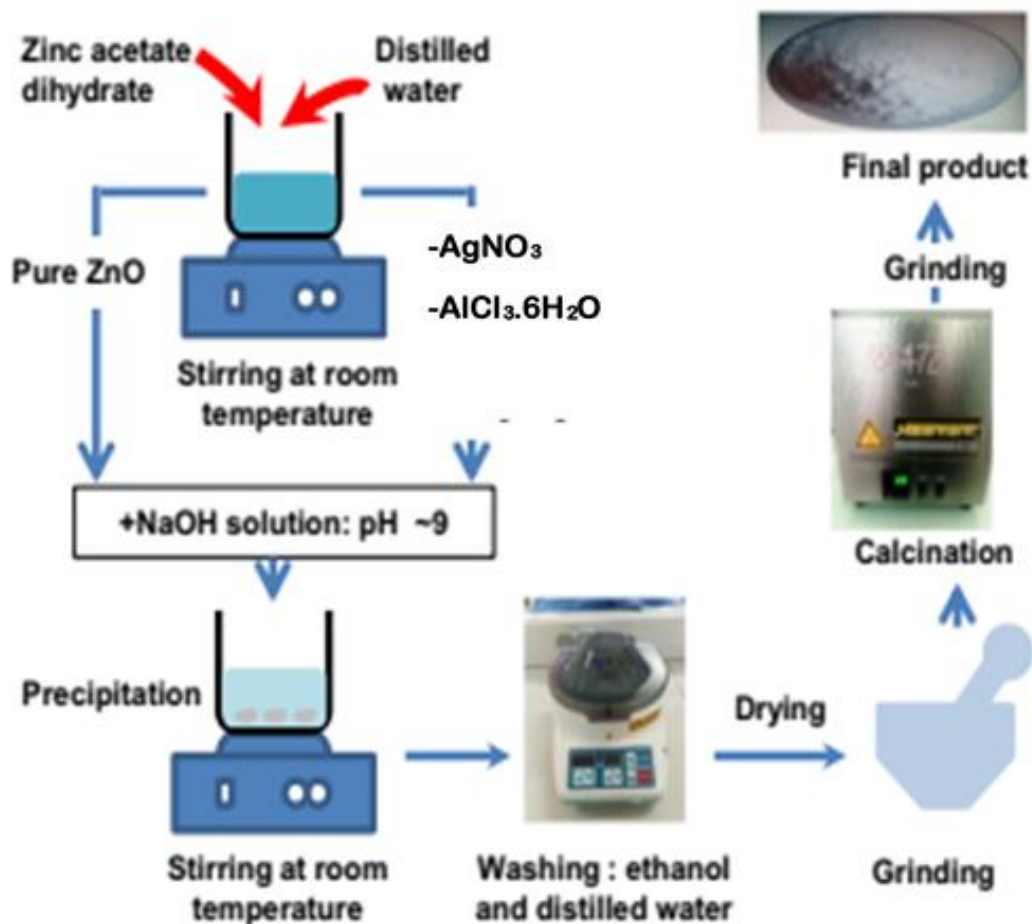
المواد المستعملة في التحضير:

السلانف	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	الكتلة الحجمية (g/cm ³)
خلات الزنك	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	219.5	1.735
كلوريد الألومنيوم	AlCl ₃ .6H ₂ O	241.43	2.398
نترات الفضة	AgNO ₃	169,87	4,35
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	39.997	2.13

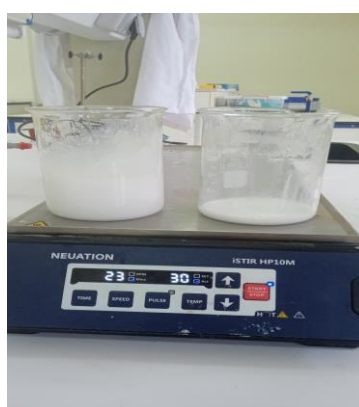
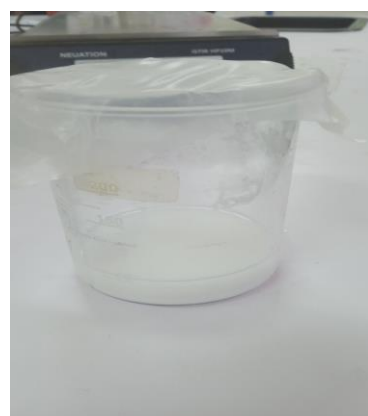
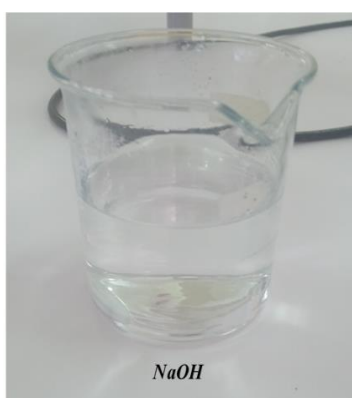
III-12. تحضير العينات على شكل مسحوق:

في هذا العمل، نقوم تحضير مجموعة من العينات على شكل مسحوق بأبعاد نانو مترية، العينة الأولى عبارة عن أكسيد الزنك النقي (**ZnO – Pure**) والثانية أكسيد الزنك مطعم بالألمنيوم (**ZnO – Al**) والثالثة عينة أكسيد الزنك مطعم بالفضة (**ZnO – Ag**).

تم تحضير أكسيد الزنك النقي وأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (**Zn_{0.97}Al_{0.03}O**) والفضة (**Zn_{0.97}Ag_{0.03}O**) بطريقة الترسيب المساعد. استخدمنا خلاصات الزنك و نترات الفضة وكلوريد الألومنيوم كسلائف، حيث قمنا بإذابة ثلاث عينات من خلاصات الزنك في 200 مل من الماء المقطر وتحريكها بشكل مستمر لمدة ساعة واحدة بواسطة محرك مغناطيسي عند درجة حرارة 60 مئوية. تم إضافة كميات متكافئة من سلائف التطعيم في المحلول الخاص بكل عينة. كما استعملنا الماء المقطر لإذابة هيدروكسيد الصوديوم، والذي تمت إضافته بعد ذلك بالتنقيط لرفع الرقم الهيدروجيني (PH) للمحلول إلى 9. تظهر الرواسب بعد التحريك لمدة ساعة عند درجة حرارة 60 مئوية. يتم غسل العينات عدة مرات في جهاز للتردد المركزي باستخدام الإيثانول وتقطيرها لإزالة الشوائب. بعدها، تم تجفيف العينات في الفرن عند درجة حرارة 150 مئوية. ثم تطحن العينات التي تم الحصول عليها إلى مسحوق ناعم. تم بعد ذلك تعالج هذه العينات في فرن عند درجة حرارة 450 مئوية لمدة ساعتين. الشكل III-1 (a, b, c) يمثل مخطط لمختلف المراحل من أجل الحصول على عينات في شكل مسحوق مع العمل التجريبي.



الشكل III.1 - a: مخطط بياني لمراحل تحضير العينات ZnO - Ag و ZnO - Al، ZnO - Pure



الشكل III.1 – **b**: الوسائل والمواد المستعملة في تحضير العينات

ZnO – Ag و ZnO – Al، ZnO – Pure

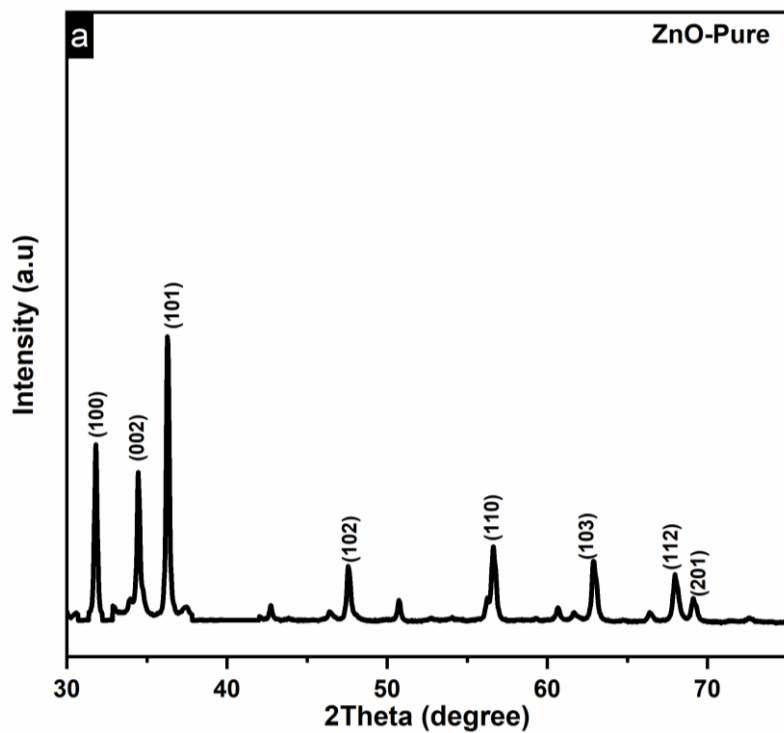


الشكل III.1 - c: العينات المحضرة ZnO - Pure، ZnO - Al، و ZnO - Ag

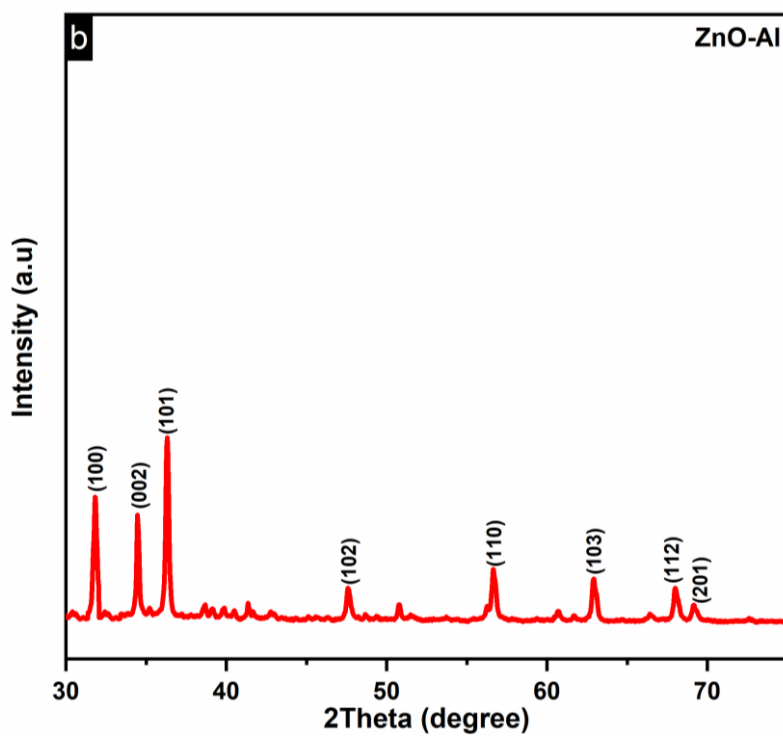
III-3. الدراسة البنيوية:

III-1.3. دراسة انعراج الاشعة السينية:

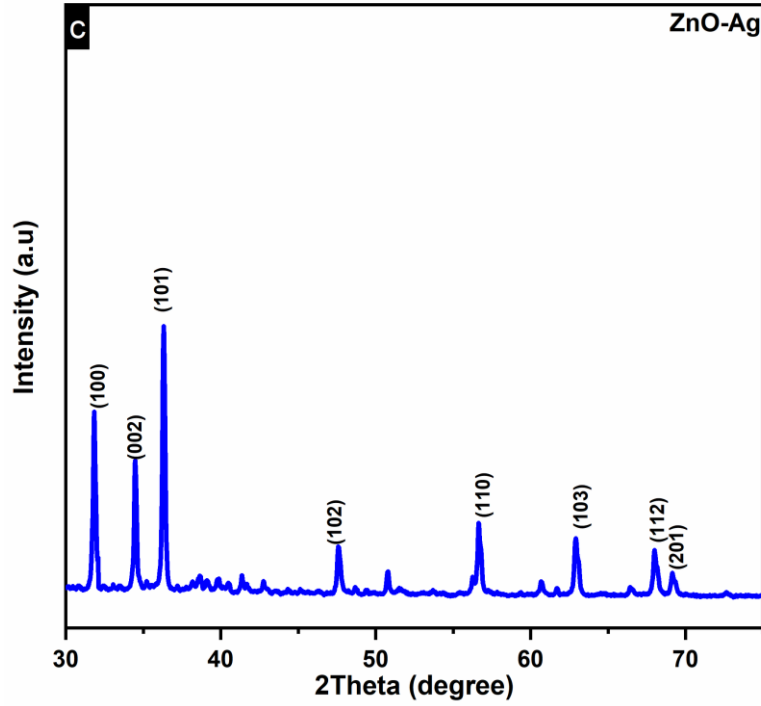
يُظهر التوصيف بواسطة انعراج الاشعة السينية لجميع العينات الشكل III.2 - (a, b, c) قمم حيود مختلفة عند الزوايا 2θ: 31.68، 34.37، 36.32، 47.52، 56.64، 62.91، 68.01، 69.19 والتي تتطابق مواقعها جيدا مع المستويات البلورية (hkl): (100)، (002)، (101)، (102)، (110)، (103)، (112)، (201)، المدرجة في البطاقة المرجعية المدرجة في البطاقة المرجعة (36-1451) [1] لأكسيد الزنك الشكل (III.3). وبالتالي جميع العينات لها البنية البلورية *Wurtzite*. وعلاوة على ذلك، لم يتم ملاحظة أي قمم إضافية، مما يشير إلى عدم ظهور بنى بلورية ثانوية.



الشكل III.2 - *a*: انعراج الاشعة السينية للعينة ZnO – Pure .



الشكل III.2 - *b*: انعراج الاشعة السينية للعينة ZnO – Al .



الشكل III.2 - c: انعراج الاشعة السينية للعينة ZnO - Ag.

لمعرفة الاتجاه التفضيلي يمكن حساب معامل النمو (Texture Coefficient: $TC_{(hkl)}$) المعروف بالعلاقة [2]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left[\frac{1}{N} \sum_1^N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]^{-1}$$

حيث:

$I_{(hkl)}$: شدة القمة للمستوي البلوري المعروف بمعاملات ميلر (hkl) للعينات

$I_{0(hkl)}$: شدة القمة للمستوي البلوري المعروف بمعاملات ميلر (hkl) في البطاقة المرجعية (1451-

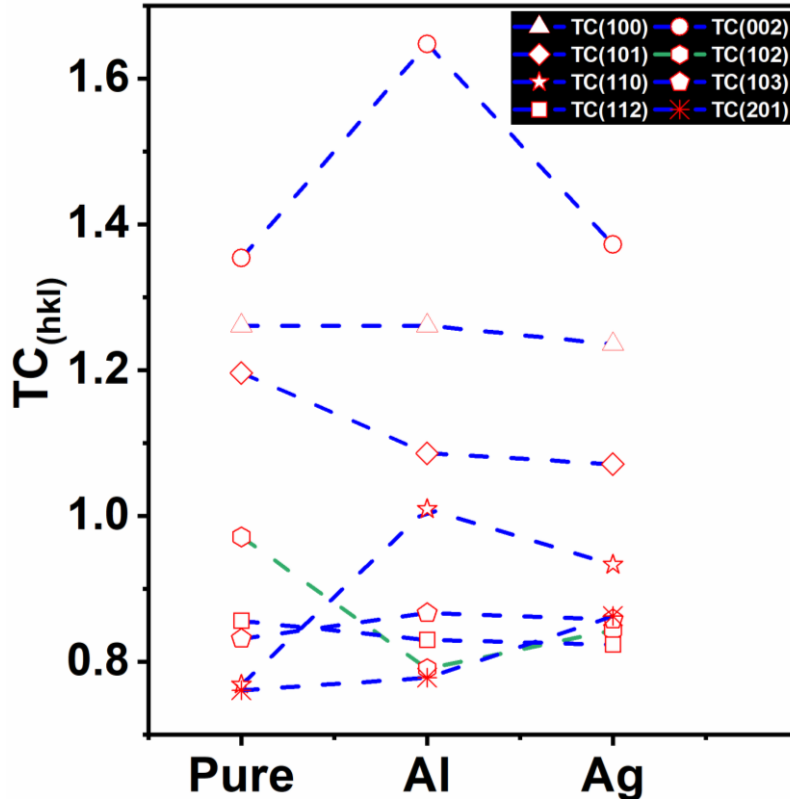
(36)

N : عدد القمم في طيف الاشعة السينية

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/Corr.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1966)	66.441	4	2	0	0
	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α : β : γ : 2: 2 mp:	92.681	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FCM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
ω : $\eta\beta$: 2.013 ω : 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $a(l_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schichl (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white PSC: hP4, To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

الشكل III.3 : البطاقة المرجعية (36-1451) لأكسيد الزنك [1].

لتحديد الاتجاه التفضيلي يكفي معرفة قيمة $TC_{(hkl)}$ ، إذا كان $TC_{(hkl)} = 1$ يعني ان نمو بلورات يكون عشوائي، وإذا كانت $TC_{(hkl)} > 1$ فان الاتجاه (hkl) هو المفضل لنمو البلورات، اما إذا كانت القيمة محصورة بين 0.0 و 1.0 فإنه لا توجد بلورات في هذا الاتجاه [2]. من خلال الشكل (4. III) نلاحظ أن قيمة $TC_{(hkl)}$ الأكبر من 1.00 لجميع العينات تكون للمستويات (100)، (002) و (101) وبالتالي هي الاتجاهات المفضلة، كما نلاحظ ان $TC_{(002)}$ هو الأكبر، وبالتالي الاتجاه (002) هو الاتجاه التفضيلي للبلورات في كل العينات.



الشكل III.4 : تغيرات المعامل $TC_{(hkl)}$ للعينات.

بالإضافة الى ذلك، يمكن حساب معاملات الشبكة c و $a=b$ من خلال علاقة براغ [2]:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

θ_{hkl} : زاوية حيود الأشعة للمستوي (hkl)

تعطى العلاقة بين الأبعاد البلورية والفاصلة بين المستويات البلورية d_{hkl} في الأكسيد ZnO السداسي بالشكل [3]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

- يتم حساب $a=b$ من الانعكاس على المستوي (100) بالعلاقة:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta_{100}}$$

- يتم حساب c من الانعكاس على المستوى (002) بالعلاقة:

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{002}}$$

- يمكننا أيضا حساب متوسط الحجم البلوري للعينات نانومترية الأبعاد من أكسيد الزنك وأكسيد الزنك المطعم بكل من الألمنيوم والفضة من خلال علاقة ديبيي شيرير [4] (Debye Scherrer):

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \sin\theta_{hkl}}$$

حيث:

K : ثابت يعبر عن شكل البلوري يساوي 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

θ_{hkl} : زاوية براغ عند (hkl).

β_{hkl} : عرض القمة الموافقة للشدة العظمى للانعراج في منتصفها.

تعرض كل معاملات الشبكة ومتوسط الحجم البلوري للعينات ذات الأبعاد النانو مترية في الجدول (2. III). حيث نلاحظ توافق كبير بين معاملات الشبكة المحسوبة في دراستنا وتلك المعروضة في البطاقة المرجعية الشكل (3. III)، كما لا نلاحظ تغيير كبير بين معاملات فيما بينها ويرجع هذا للتقارب بين انصاف الأقطار الذرية لكل من الزنك والألمنيوم والفضة. تتوافق هذه النتائج مع دراسات سابقة [5-7].

الجدول (1. III) : معاملات الشبكة c و $a=b$ و متوسط الحجم البلوري بالنسبة للمستوي (002).

D (nm)	c (Å)	$a = b$ (Å)	
44.15	5.205	3.338	ZnO – Pure
38.83	5.203	3.175	ZnO – Al
44.68	5.206	3.249	ZnO – Ag

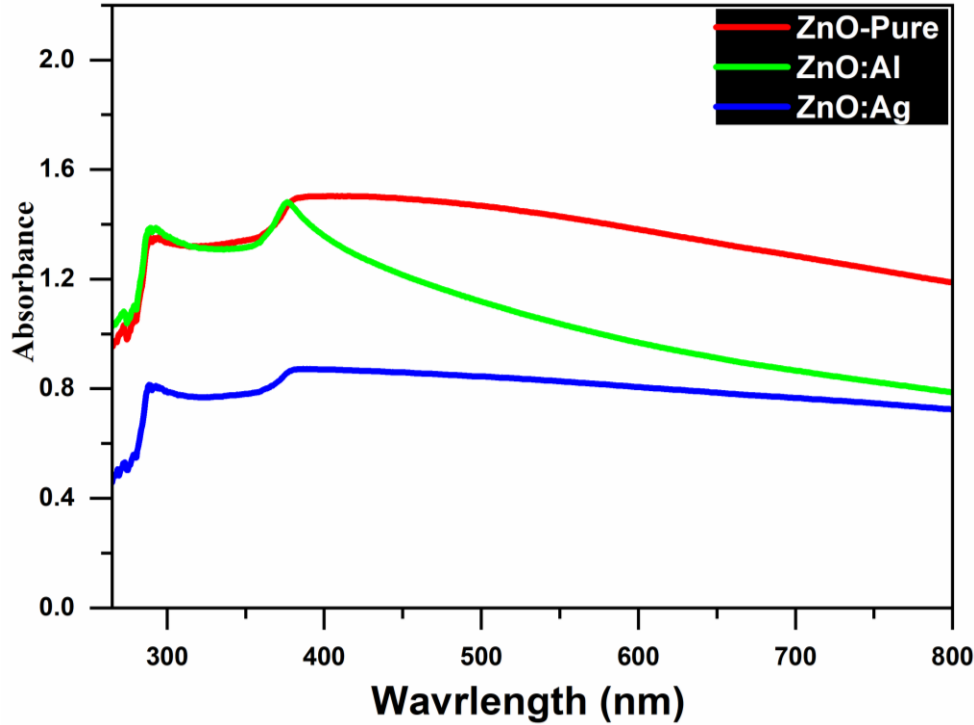
4-III. الدراسة الضوئية للعينات:

الدراسة الضوئية للعينات تمت باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (Spectroscopie UV – Visible) حتى نتمكن أولاً من توضيح أطيف الامتصاص وثنانياً من أجل تحديد فجوة النطاق الضوئية للعينات، في المجال الضوئي من 200nm الى 800nm.

1-4-III. أطيف الامتصاص:

قمنا بحساب طيف الامتصاص من بيان تغير الامتصاص كدالة للطول الموجي لمساحيق أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم والفضة في المجال الضوئي من 200nm الي 800nm كما هو مبين في الشكل (5. III).

حيث أوضحت هذه النتائج ان أكسيد الزنك النقي (ZnO – Pure) يملك امتصاص أعلى من أكسيد الزنك المطعم.



الشكل III.5: أطياف الامتصاص للعينات.

III-4-2. فجوة النطاق الضوئية:

تعرف فجوة نطاق الضوئية على الفرق الطاقي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة التوصيل، من خلال هذا النطاق يمكن تحديد الطبيعة الفيزيائية للعينات من حيث هي عوازل او نواقل او انصاف نواقل. لحساب فجوة النطاق الضوئي لكلا من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم والفضة استخدمنا علاقة توك (Tauc)[8]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

حيث:

E_g : فجوة النطاق الضوئي ب (eV)

$h\nu$: طاقة الفوتونات ب (eV)

C : ثابت

أما معامل الامتصاص α فيحدد من خلال العلاقة [8]:

$$\alpha = (2.303 A/d)$$

حيث:

A : الامتصاص

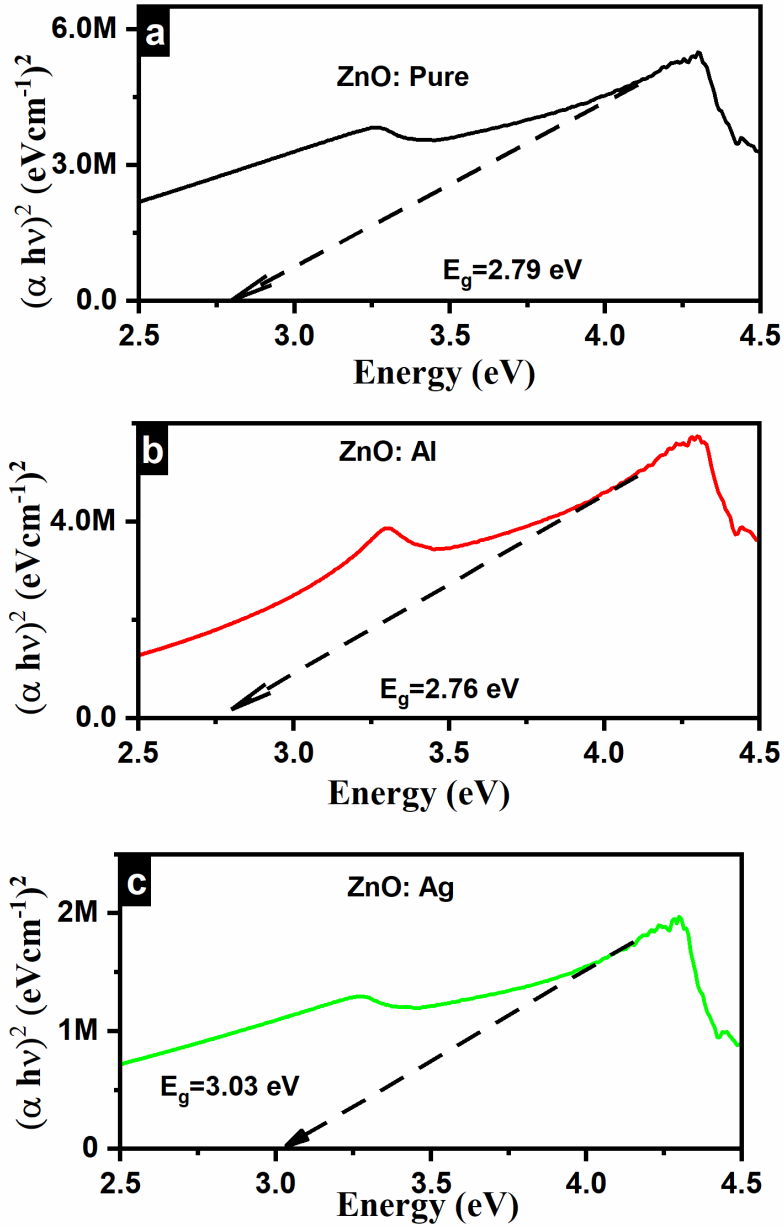
d : عرض حامل العينة في جهاز الاطيف $Uv - Visble$

وهذا برسم بيان المقدار $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) ، ثم رسم مماس للجزء الخطي للبيان يقطع هذا المماس محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha hv)^2 = 0$ ، نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة النطاق الضوئية المباشرة.

الشكل (5.III) – (a, b, c) يبين قيمة فجوة النطاق الضوئي للعينات المدروسة، نلاحظ تغيير في قيمة فجوة النطاق الضوئي مما يعني تأثير حافة الامتصاص بالعيوب الناتجة عن التطعيم. يبين الجدول 2.III قيمة فجوة النطاق الضوئية للعينات المدروسة وبعض الدراسات السابقة حيث نلاحظ التوافق الجيد بين دراستنا وأبحاث قام بها باحثين آخرين.

الجدول (2.III): فجوة النطاق الضوئي E_g (eV)

Other	Present	
2.79; [9]	2.79	ZnO – Pure
3.18; [10]	2.76	ZnO – Al
2.97; [11]	3.03	ZnO – Ag



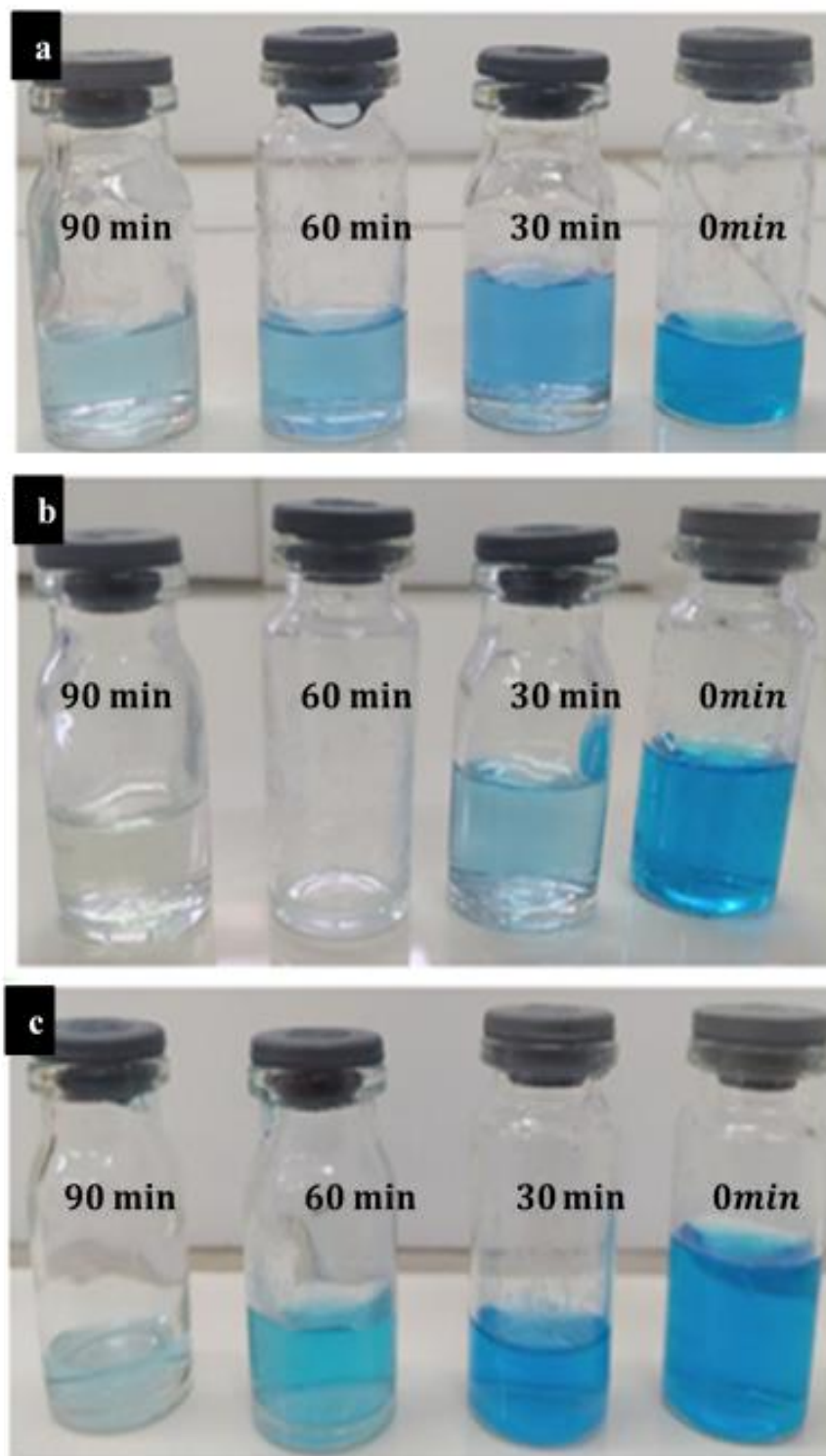
الشكل III.6: فجوة النطاق الضوئي.

III-5. دراسة التحفيز الضوئي:

استخدمنا في هذه الدراسة جسيمات أكسيد الزنك النقي ($ZnO - Pure$)، أكسيد الزنك مطعم بالألمنيوم ($ZnO - Al$) وأكسيد الزنك مطعم بالفضة ($ZnO - Ag$) على شكل مسحوق النانوية، في تنقية المياه الملوثة بالمواد العضوية. تمت الدراسة على أزرق الميثيلين (MB)، والذي يستعمل في المجال الصناعي (صبغة)، من خلال تقنية التحفيز الضوئي. وهي تقنية تهدف الى تحفيز الجسيمات النانو متريية باستخدام أشعة ضوئية تساوي الى فجوة النطاق الضوئي للعينات حيث تنتقل الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة التوصيل، تلتقط هذه الالكترونات من المواد العضوية، وهكذا تبدأ عملية أكسدة هذه الجزيئات الى أن يتخلص منها نهائيا.

III-5-1. الدراسة التجريبية لعملية التطهير:

تمت عملية التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم والفضة في درجة حرارة والضغط الجوي للغرفة، استعمالنا أزرق الميثيلين (MB) كأحد الملوثات العضوية من اجل الدراسة، ومصباح الاشعة فوق البنفسجية خلال فترات زمنية 30 دقيقة، 60 دقيقة و90 دقيقة. أخذنا $10mg$ من المحفزات الضوئية في محلول $10ml$ من MB بتركيز $10 mg/L$ الشكل (III.6) يوضح نتائج التحفيز الضوئي التي تحصلنا عليها. من خلال الشكل يمكن ملاحظ الاختفاء التدريج للون الأزرق حتى يصبح المحلول شفاف وبالتالي نجاح عملية التحفيز الضوئي. نلاحظ الاختفاء الكلي للملوث المستعمل من اجل الدراسة في زمن 90 دقيقة، وهذا ما يسمح باستعمال هذه المواد ذات الابعاد النانو متريية لإزالة المواد العضوية الملوثة للماء.



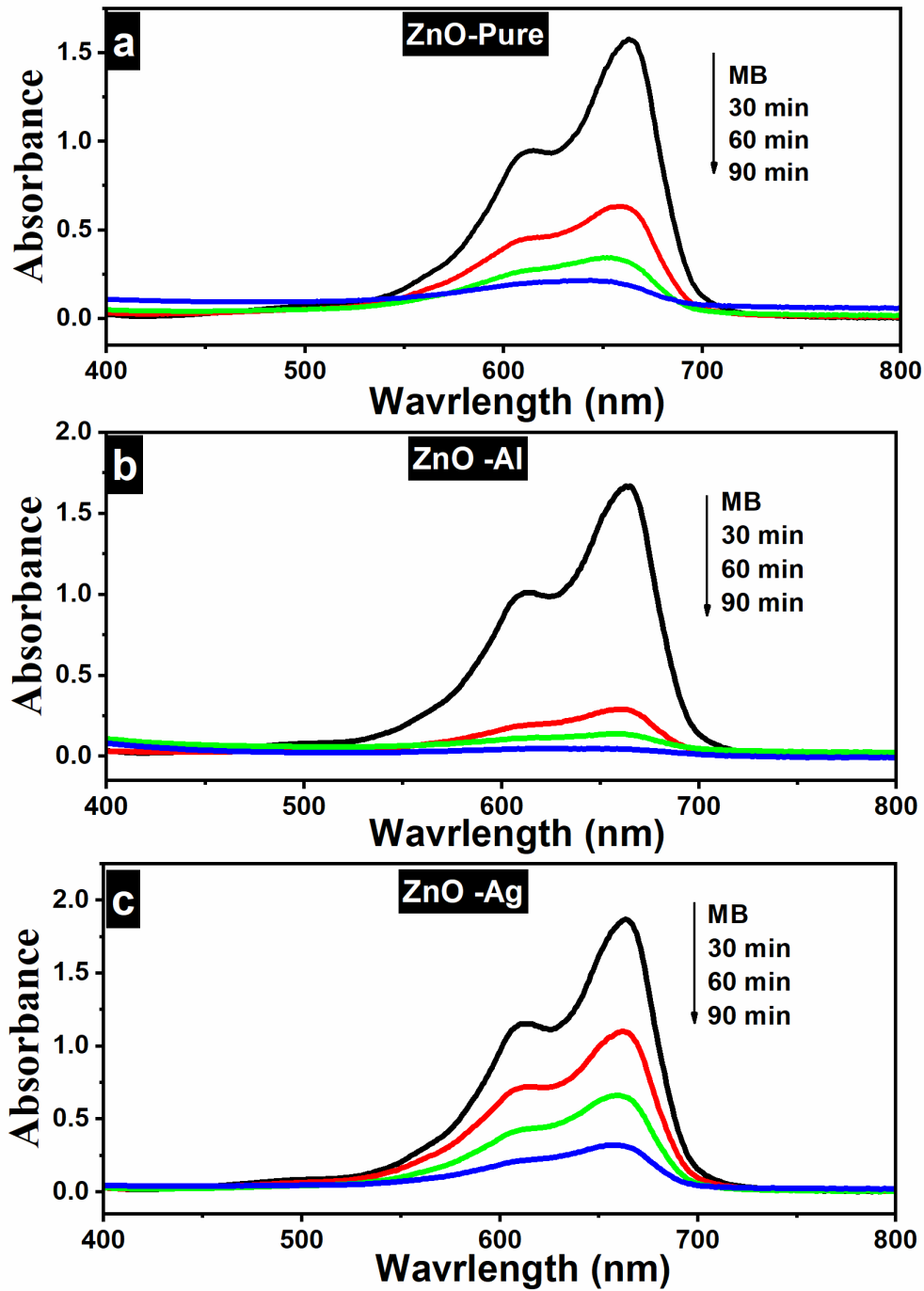
الشكل III.7: نتائج التحفيز الضوئي بعد 90 دقيقة للعينات:

ZnO - Ag(c); ZnO - Al(b) ; ZnO - Pure(a)

III-5-2. دراسة معدل التطهير:

لدراسة معدل التطهير قمنا بتسجيل امتصاص أزرق الميثيلين (MB) قبل إضافة المحفزات ثم بعد اضافتها في فترات زمنية متساوية قدر ب 30 دقيقة للعينات الثلاث، بعد تعريض هذه العينات الى اشعة فوق بنفسجية. من خلال الشكل (III.8) نلاحظ التناقص في طيف الامتصاص عند إضافة المحفزات الثلاث (ZnO – Pur ، ZnO – Al ، ZnO – Ag) مقارنة بامتصاص أزرق المثلين قبل إضافة هذه المحفزات، كما يستمر هذا التناقص في طيف الامتصاص مع زيادة المدة الزمنية التي تتعرض لها كل عينة للأشعة فوق البنفسجية بالنسبة لكل العينات. هذا التناقص في طيف الامتصاص يبين التراجع الحاصل في تركيز أزرق الميثيلين وبالتالي إزالة هذا الملوث وتطهير الماء منه خلال 90 دقيقة فقط.

كما يمكن ملاحظة أن التدهور في تركيز أزرق الميثيلين يختلف من محفز لآخر، حيث ان تناقص طيف الامتصاص يكون بشكل كبير عند استعمال أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (ZnO – Al) كمحفز، وتراجع حدة هذا التناقص عند استعمال أكسيد الزنك النقي (ZnO – Pure)، ثم تتراجع أكثر عند استعمال أكسيد الزنك مطعم بالفضة (ZnO – Ag) ، قد يعود هذا الاختلاف في حدة تناقص طيف الامتصاص الى فجوة النطاق الضوئي E_g للعينات، وهذا ما يبينه الجدول III.2 ، حيث نلاحظ ان فجوة النطاق الضوئي لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم هي الأقل (2.76 eV) ، تليها فجوة النطاق الضوئي لأكسيد الزنك النقي ب (2.79 eV) وفي الأخير نجد فجوة النطاق الضوئي لأكسيد الزنك المطعم بالفضة (3.03 eV).



الشكل III 8: طيف الامتصاص ل *MB* قبل إضافة المحفزات وبعدها مع الزمن للعينات:

ZnO – Ag(c); ZnO – Al(b) ; ZnO – Pure(a)

لتحديد معامل التدهور في تركيز ازرق الميثيلين، نقوم بتمثيل المنحنيات البيانية للوغاريتم النسبة بين امتصاص ازرق الميثيلين بعد اضافة المحفز خلال الفترة زمنية المدروسة A_t امتصاص ازرق الميثيلين قبل إضافة المحفزات A_0 كدالة في الزمن للعينات قيد الدراسة:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = f(t)$$

الشكل (III.9) - (a, b, c) يوضح هذه العلاقة والتي تظهر انها خطية ويمكن كتابتها على النحو التالي:

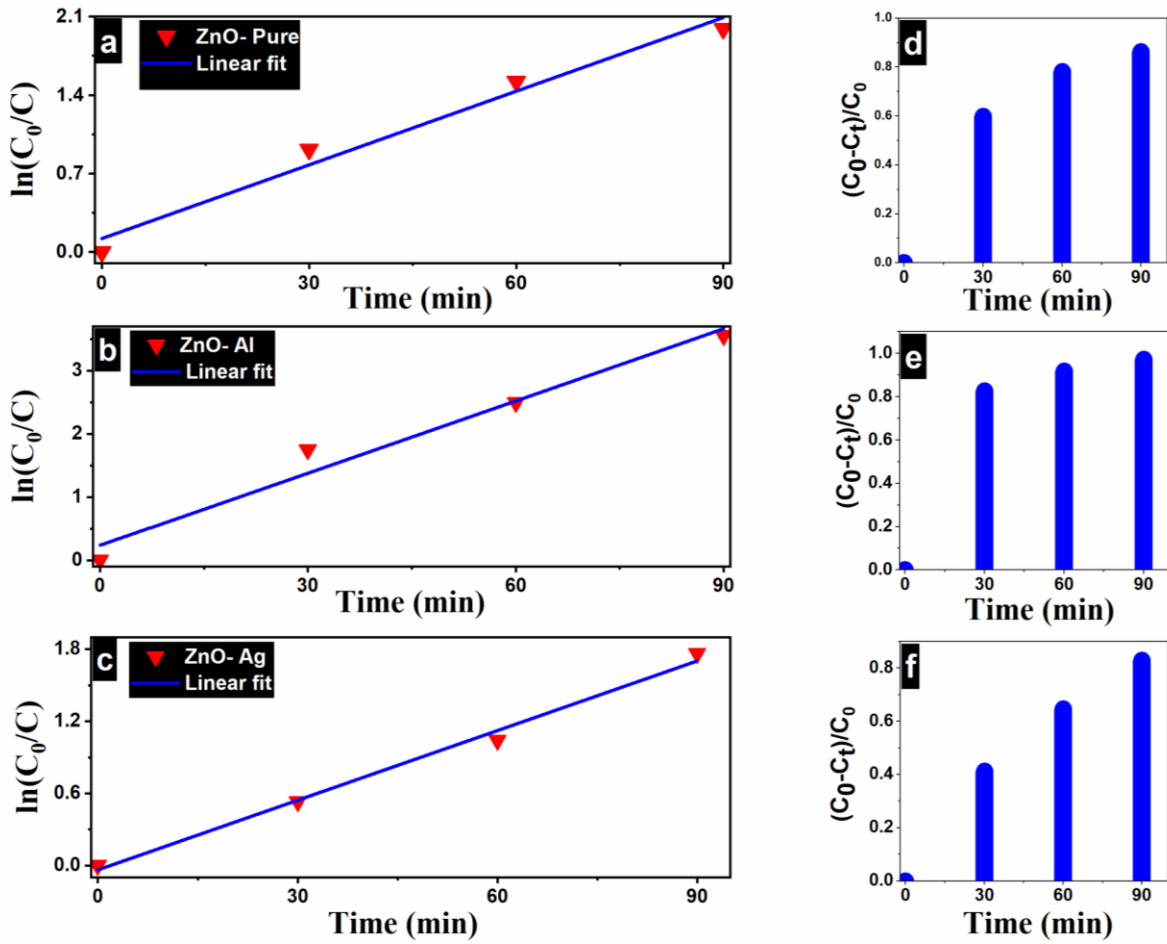
$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = k \cdot t$$

نعرف k الذي يمثل ميل هذا الخط، على انه معامل التدهور في تركيز ازرق الميثيلين. الجدول III.3 يبين قيم معامل التدهور، ويمكن ملاحظة ان معامل التدهور بالنسبة للعينات المحفزة بأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم هو الأكبر، تلية العينات المحفزة بأكسيد النقي ثم المحفزة بأكسيد الزنك المطعم بالفضة، وهو ما يؤكد النتائج التي تم الحصول عليها.

لمعرفة نسبة التحليل الضوئي للمحفزات المستعملة خلال الفترات الزمنية، قمنا برسم النسبة $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right)$ خلال هذه الفترات الشكل III.9 (d, e, f). لتحديد نسبة تقدم هذه المحفزات خلال زمن معين وبالتالي التحكم فيها بطريقه أفضل. في الجدول III.3 نذكر نسبة التقدم عند 90 دقيقة.

الجدول (III.3): قيم معامل التدهور $k(s^{-1})$ ، نسبة التحليل الضوئي عند 90 دقيقة.

نسبة التحليل الضوئي عند 90 دقيقة	$k(s^{-1})$	
86.3%	0.0219	ZnO – Pure
97.1%	0.0380	ZnO – Al
82.8%	0.0193	ZnO – Ag



الشكل III 9: تغيرات لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات:

ZnO – Ag(c); ZnO – Al(b) ; ZnO – Pure(a)

المراجع:

- [1] A. Mahroug, thèse de doctorat, Physique, Université Freres Mentouri- Constantine 2015.
- [2] R. Amari et al, Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration, Chinese Physics Letters, 35 (2018), p. 016801.
- [3] A. Mahroug et al, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 12 (2017), p. 1-10.
- [4] E. Benrezgua et al, Experimental and theoretical studies on structural, morphological, electronic, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xO$ thin films ($0 \leq x \leq 0.125$), Materials Science in Semiconductor Processing, 134 (2021), p.106012.
- [5] A. Boukhari et al, Thickness effect on the properties of Mn-doped ZnO thin films synthesis by sol-gel and comparison to first-principles calculations, Ceramics International, 47 (2021), p. 17276–17285.
- [6] A. Boukhari et al, Thickness Effect on the Properties of 4% Mn-Doped ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Spin Coating Deposition, Macromolecular Symposia, 397 (2021), p. 2000235.
- [7] E. Benrezgua et al, Synthesis and properties of copper doped zinc oxide thin films by sol-gel, spin coating and dipping: A characterization review, Journal of Molecular Structure, 1267 (2022), p. 133639.
- [8] R. Amari et al, Ni doping effect on the electronic, structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by Co-precipitation route, Optical Materials, 128 (2022), p. 112398.
- [9] Q. Gao et al, Effects of Mn dopant on tuning carrier concentration in Mn doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, (2018), p.3568–3575.
- [10] H.J. Lee et al, Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 25, (2015), p.199–206.
- [11] A. Bhosale et al, Efficient photodegradation of methyl orange and bactericidal activity of Ag doped ZnO nanoparticles, Journal of the Indian Chemical Society, 100, (2023), p. 100920.

الخلاصة العامة

حضرنا في هذا العمل بنجاح مجموعة من العينات، وهي عبارة عن مسحوق بأبعاد نانو مترية من أكسيد الزنك النقي، وأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم والمطعم بالفضة باستعمال تقنية الترسيب المساعد. قمنا بعدها بتحليل هذه العينات بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX)، وباستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (Spectroscopie UV – Visble)، ومن خلال هذه الدراسة يمكن ان نلخص مجموعة من النتائج:

- يُظهر التوصيف بواسطة انعراج الأشعة السينية ان جميع العينات لها بنية البلورية *Wurtzite*، مع عدم ظهور اي طور بلوري ثانوي.
- من خلال حساب معامل النمو (Texture Coefficient: $TC_{(hkl)}$) تبين أن الاتجاه (002) هو الاتجاه التفضيلي لنمو البلورات بالنسبة لجميع العينات.
- من خلال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية تبين ان طيف الامتصاص بالنسبة لأكسيد الزنك النقي أكبر من طيف الامتصاص بالنسبة لأكسيد الزنك المطعم بكل من الألمنيوم والفضة.
- تم حساب فجوة النطاق الضوئية للعينات.
- الدراسة الاختبارية للتحفيز الضوئي للعينات على أزرق الميثيلين (BM)، وباستعمال مصباح ضوئي للأشعة فوق البنفسجية. بينت النتائج التالية:
- العينات تعتبر محفزا جيدا حيث تدهورت حالة الملون أزرق الميثيلين بنسبة تصل حتى 97% بالنسبة لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم بعد تسعين (90) دقيقة فقط من التعرض للمصدر الضوئي.
- معامل التدهور بالنسبة للعينات المحفزة بأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم هو الأكبر، تليه العينات المحفزة بأكسيد الزنك النقي ثم المحفزة بأكسيد الزنك المطعم بالفضة.

الملخص:

شمل هذا العمل تحضير مسحوق أكسيد الزنك النانو متري النقي والمطعم بالفضة والألمنيوم، بطريقة الترسيب المساعد وتم ذلك في درجة حرارة الغرفة انطلاقاً من خلات الزنك كمصدر للزنك.

طرق التحليل التي اتبعناها في فحص العينات المحضرة وبنجاح هي: انعراج الأشعة السينية (DRX) والتي من خلالها تبين لنا أن لجميع العينات البنية البلورية *Wurtzite* مع عدم ظهور أي طور بلوري ثانوي. تبين لنا أيضاً أن الاتجاه (002) هو الاتجاه التفضيلي لنمو البلورات بالنسبة لجميع العينات، وذلك من خلال حساب معامل النمو.

التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visble) أظهر لنا أن طيف الامتصاص بالنسبة لأكسيد الزنك النقي أكبر من طيف الامتصاص بالنسبة لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم والفضة، إضافة إلى ذلك تم حساب فجوة النطاق الضوئية للعينات، أين لاحظنا تغير في قيمتها بالنسبة للعينات المحضرة.

تقنية التحفيز الضوئي التي سمحت لنا بدراسة تدهور حالة الأزرق الميثيلين بواسطة عيناتنا المحضرة والتي من خلالها تبين أن النشاط التحفيزي عالي حيث تدهورت حالة الصبغة للأزرق الميثيلين تماماً خاصة في العينة المطعمة بالألمنيوم تليها العينات المحفزة بأكسيد الزنك النقي ثم المحفزة بأكسيد الزنك المطعم بالفضة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، مساحيق نانومترية، الترسيب المساعد، التطعيم، انعراج الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، فجوة النطاق الضوئية، التحفيز الضوئي.

Abstract :

This work involved the preparation of pure and silver- and Aluminum-doped Zinc Oxide nanopowders. The method used in the preparation was the co-precipitation method at room temperature and using Zinc acetate as the Zinc source.

The analysis methods that we followed in examining the prepared samples successfully are X-ray diffraction (DRX), through which we found that all samples have a wurtzite crystalline structure with no secondary crystalline phase appearing. We also found that the (002) direction is the preferential direction of crystal growth for all samples, by calculating the growth coefficient.

Ultraviolet-visible spectroscopy showed us that the absorption spectrum for pure Zinc oxide is greater than the absorption spectrum for Zinc oxide doped with Aluminum and silver. In addition, the optical band gap of the samples was calculated, and we noticed a change in its value for the prepared samples.

The photo catalytic technique allowed us to study the deterioration of the state of methylene blue with our prepared samples, through which it was found that catalytic activity is high, as the state of the dye for methylene blue deteriorated completely, especially in the sample doped with Aluminum, followed by the samples catalyzed with pure Zinc Oxide, then catalyzed with Zinc Oxide doped with silver.

Keywords: Zinc Oxide, Nano powders, Co-precipitation, doping, X-ray diffraction, UV-Visible spectroscopy, band-gap, photo catalysis.

شهادة المشاركة في الملتقى الوطني الثاني للكيمياء - جامعة المسيلة -

2024 6-7 ماي

Université Mohamed Boudiaf - M'sila
Faculté des sciences
Département de Chimie



Le 2^{ème} colloque national de chimie (CNC2@2024)
6 - 7 mai 2024



ATTESTATION DE PARTICIPATION

Le comité d'organisation du séminaire atteste que :

NESRIN BOUTERAA

A participé activement au séminaire et a présenté une communication **Affiche (Poster)**

Intitulée: morphological and optical properties of Al/Ag doped ZnO nanostructures prepared by Co-precipitation method

Co-auteurs : Amari rabie

Le Président du Séminaire
Dr. Abdelhakim KHENICHE



Le Doyen de la Faculté des Sciences
Pr. Ettayib BENSACI



