الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الوادي

كلية التكنولوجيا

مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة

أطروحة دكتوراه

مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة الدكتوراه في الطور الثالث (LMD)

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة البيئة

التخليق الأخضر لمركبات نانوية أكسيد معدني /بوليمر: آلية التخليق والوصف وتطبيقاته البيئية

Green synthesis of nanocomposite Metallic oxide/polymer: Synthesis mechanism, characterization and their Environmental application

إعداد الطالبة: كير إيمان

نوقشت بتاريخ[2025/09/30] أمام لجنة المناقشة:

الاسم واللقب	الرتبة	الجامعة	الصفة
بلغيث محمد يزيد	MCA	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	**رئيساً**
لعويني صلاح الدين	Pr	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	**مشرفًا**
منصر سهيلة	MCA	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	**مساعد مشرف**
سروطي عبد الغني	MCA	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	**مناقشًا**
سلامي محمد حسان	Pr	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	**مناقشًا**
شوقي مراد	MCA	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	**مناقشًا**

السنة الجامعية: 2024-2025م / 1446-1447هـ

تشكرات

قـال الله تعالى " لئن شكرتم لأزيدنكم"

قـال رسول الله صلى الله عليه وسلم: " لا يشكر الله من لا يشكر الناس"

الحمد والثناء والشكر الله العلي القدير على نعمه الظاهرة والباطنة وتوفيقي لإنجاز هذا البحث.

واعترافـا بالفضل وتقديرا للجميل ليسعني إتمام إعداد هذا البحث إلا أن أتوجه إلى أستاذي المشرف **أ.د. "لعويني صلاح الدين"** بالشكر على قبوله الاشراف على هذه المذكرة والذي كان حافزا ومنبعا لجهدي ولأستاذتي العزيزة مساعدة المشرف **د. "منصر سهيلة "**على كل مجهوداتها ونصائحها لي.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى:

الأستاذ الدكتور: ***بلغيث محمد يزيد***. على قبوله رئاسة اللجنة، الأستاذ: ***سروطي عبد الغني***، و الأستاذ: ***سلامي محمد حسان*** والأستاذ: ***شوقي مراد*** على قبولهم مناقشة هذه الأطروحة

إلى زملائي في البحث وأخص بالذكر: ***حمدي علي محمد، جميل جمال حسن، عبد حكيم بوطالي وسالمي شيماء*** على كل ما قدموه لي من نصائح ومساعدة وفقهم الله فيما يحب ويرضى.

إلى كافة مهندسي مخابر كلية التكنولوجيا وكلية الدقيقة وأخص بالذكر أستاذاتي: ***جميلة بره، وحيدة دية، قروي رجاء، فناس لويزة، حفيظة ترعة، كريمة بلول.*** على مساعدتهم لي في المخبر.

أتوجه بأسمى عبارات الشكر والعرفان لوالدي الكريمين ***أبي*** رحمه الله وطيب ثراه و***أمي*** حفظها الله، إلى ***زوجي*** وجميع ***أفراد عائلتي*** على دعمهم ومساندتهم لي طوال مشواري الدراسي.

إلى كل طالب علم يبحث ويفكر فيما فيه خير لوطنه وأمته لكل هؤلاء أقول جزاكم الله عنا خيرا

مـعـتذرة لـكـل مـن سـقـط اسـمـه سـهـوا مـن هـذه الـقـائـمـة

الطالبة :كير إيمان.

الإهداء

إلى من سعيت دومًا لنيل رضاهم، دونًا عن الناس، أهدي هذا البحث، إليكما: ***أمي*** حفظك الله ومن تشتاق له الروح ***أبي*** رحمه لله عليه الأعزّ على قلبي. أهدي هذا البحث، وأشكرهم على ثقتهم دومًا بقدراتي.

الي إخوتي {***تقي الدين، طه، الياس***}وأخواتي{***خولة، سناء***}

سندي وعزوتي في هذه الدنيا

الى شريك حياتي زوجي{ ***هشام*** }

الي جميع أفراد ***عائلتي وعائلة زوجي*** وكل ***صديقاتي*** و***زملائي***

إلى من تعجز أقلامي عن التعبير عن الشكر والاحترام الذي أكنه لكم أساتذتي الأفاضل الاستاذ الدكتور{***صلاح الدين لعويني***}والدكتورة{***منصر سهيلة***} وجميع ***استاذة*** قسم هندسة الطرائق بالكلية و***مهندسي*** المخبر كل باسمه

أهدي هذا العمل المتواضع

إيمان

Abstract الملخص

الملخص

التخليق الأخضر لجزيئات أكاسيد المعادن النانوية باستخدام مستخلصات نباتية هو بديل واعد للطريقة التقليدية للتوليف الفيزيائي والكيميائي. في هذا العمل، تم تخليق جسيمات نانوية لمعادن مختلفة باستخدام مستخلص قشور الليمون تمثلت في أولا المركب $ZnO/BaMg_2$ حيث تم توصيف الجسيمات النانوية المصنعة باستخدام مطيافية الضوء المرئي وفوق البنفسجي التي أظهرت ذروات الامتصاص عند حوالي 277 نانومتر. تم تأكيد تكوينات الرابطة الكيميائية لـ $ZnO/BaMg_2$ من خلال تحليلات مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR). كشفت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) عن تكوين بنية بلورية سداسية، وأظهرت تحليلات المجهر الإلكتروني الماسح للجسيمات أشكالاً غير منتظمة عند حوالي 35.89 نانومتر للجسيمات النانوية المصنعة. تمت دراسة النشاط التحفيزي لـ $ZnO/BaMg_2$ المصنّع في تحلل صبغات وردية البنغال (RB) و برتقالي الميثيل (MO) باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية ومقارنتها بالنشاط التحفيزي لجسيمات أكسيد الزنك ZnONPs. كانت نسب إزالة اللون لكلا الصبغتين لمركب $ZnO/BaMg_2$ 90.2% و98.71% من RB وMO على التوالي، بينما كانت لجسيمات أكسيد الزنك ZnO NPs 75.57% من MO و88.69% من RB خلال 120 دقيقة.

وثانيا تمت تصنيع جسيمات أكسيد النحاس CuOوالمركب CuO/PEG وفي هذه الدراسة، تم التحقق من الخصائص البصرية والهيكلية لكل من CuO NPsو CuO/PEGاثبتت النتائج ان لهما شكلاً كرويًا بحجم متوسط34 و45 nm وطاقات فجوة نطاق بصري 1.2 و1.5 ev على التوالي. وتم اختبار نشاط المضاد للأكسدة للجسيمات المصنعة وأظهرت النتائج أن جزيئات المركب CuO/PEG أظهرت نشاط إزالة كبير بقيم IC_{50} تبلغ 104.6 µg/mL لتحليل إزالة بيتا كاروتين و38.12 µg/mL لتحليل إزالة ABTS، بينما أظهرت جزيئات أكسيد النحاس CuO NPs نشاطًا مضادًا للأكسدة أقل يبلغ حوالي 150.54 µg/mL لتحليل تبييض حمض بيتا كاروتين لينوليك و59.63 µg/mL لتحليل إزالة ABTS. وقمنا أيضا بدراسة نشاط التحلل الضوئي لإزالة صبغتي أزرق البروموفينول(BPB) و أزرق التولويدين (TP) تحت أشعة الشمس حيث أظهرت نتائج التحلل الضوئي لجزيئات CuO/PEG نشاطًا أعلى مقارنة بجزيئات أكسيد النحاس وحدها. فقد حققت معدلات تحلل بلغت 99.7% لصبغة أزرق البروموفينول (BPB) و99.5% لصبغة أزرق التولويدين (TP) عند 90 دقيقة، في حين حققت جزيئات أكسيد النحاس معدلات أقل قليلاً. أظهرت جسيمات أكسيد النحاس CuOوالمركب CuO/PEG نشاط تحلل ضوئي كبير ضد الأموكسيسيلين (مضاد حيوي)، بمعدلات تحلل بلغت 91% و98% على التوالي، عند 120 دقيقة. وتبعت حركية تفاعل الجسيمات النانوية المصنعة نموذجًا شبه أولي، حيث أظهرت جسيمات المركب CuO/PEGمعدل ثابت أعلى من جسيمات CuO NPs.

الكلمات المفتاحية :التخليق الأخضر، قشور الليمون، المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$، CuO/PEG، التحفيز الضوئي، مضادات الأكسدة.

Résumé

La synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques à l'aide d'extraits végétaux constitue une alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles de synthèse physique et chimique. Dans ce travail, des nanoparticules de différents métaux ont été synthétisées à partir d'extraits de pelures de citron, notamment le nanocomposite ZnO/$BaMg_2$. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible, révélant des pics d'absorption autour de 277 nm. La formation des liaisons chimiques dans le ZnO/$BaMg_2$ a été confirmée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) ont mis en évidence une structure cristalline hexagonale, tandis que les analyses au microscope électronique à balayage (SEM) ont révélé des morphologies irrégulières avec une taille moyenne d'environ 35,89 nm. L'activité photocatalytique du ZnO/$BaMg_2$ a été étudiée pour la dégradation des colorants Rose Bengal (RB) et Orange de Méthyle (MO) en utilisant la spectroscopie UV-Visible et comparée à celle des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs). Les taux de décoloration obtenus pour le nanocomposite ZnO/$BaMg_2$ étaient de 90,2 % pour le RB et 98,71 % pour le (MO), tandis que ceux des ZnO NPs atteignaient 88,69 % pour le (RB) et 75,57 % pour le (MO) après 120 minutes.

Par ailleurs, des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) et le nanocomposite CuO/PEG ont été synthétisés. Les propriétés optiques et structurales de ces deux matériaux ont été caractérisées, révélant une morphologie sphérique avec des tailles moyennes de 34 nm pour le CuO NPs et de 45 nm pour le CuO/PEG, ainsi que des largeurs de bande optique respectives de 1,2 eV et 1,5 eV. L'activité antioxydante des nanoparticules a également été évaluée : le CuO/PEG a montré une capacité d'élimination notable avec des valeurs d'IC_{50} de 104,6 µg/mL pour le test de

blanchiment du bêta-carotène et de 38,12 µg/mL pour le test ABTS, tandis que le CuO NPs a présenté une activité plus faible avec des valeurs d'environ 150,54 µg/mL et 59,63 µg/mL pour les mêmes tests respectivement.

L'activité photo catalytique pour la dégradation des colorants bleu de bromophénol (BPB) et Bleu de Toluidine (TP) sous irradiation solaire a également été étudiée. Les résultats ont montré une efficacité supérieure du CuO/PEG, atteignant des taux de dégradation de 99,7 % pour le (BPB) et 99,5 % pour le (TP) après 90 minutes, contre des taux légèrement inférieurs pour le CuO NPs. De plus, les deux matériaux ont démontré une activité significative contre l'amoxicilline (antibiotique), avec des taux de dégradation de 91 % pour le CuO NPs et de 98 % pour le CuO/PEG après 120 minutes. La cinétique des réactions de dégradation a suivi un modèle pseudo-premier ordre, le CuO/PEG présentant une constante de vitesse plus élevée que le CuO NPs.

Mots-clés : synthèse verte, pelures de citron, nanocomposite ZnO/$BaMg_2$, CuO/PEG, photocatalyse, antioxydants.

.

Abstract

The green synthesis of metal oxide nanoparticles using plant extracts is a promising alternative to conventional physical and chemical synthesis methods. In this work, nanoparticles of different metals were synthesized using lemon peel extract. The first synthesized compound was ZnO/$BaMg_2$, which was characterized by UV–Vis spectroscopy, showing absorption peaks around 277 nm. The chemical bond formations of ZnO/$BaMg_2$ were confirmed through Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the formation of a hexagonal crystalline structure, while scanning electron microscopy (SEM) indicated irregularly shaped particles with an average size of about 35.89 nm. The catalytic activity of ZnO/$BaMg_2$ was investigated in the degradation of Rose Bengal (RB) and Methyl Orange (MO) dyes using UV–Vis spectroscopy and compared with ZnO nanoparticles (ZnO NPs). The decolorization efficiencies for ZnO/$BaMg_2$ were 90.2% for (RB) and 98.71% for (MO), while for ZnO NPs, the values were 88.69% for (RB) and 75.57% for (MO) after 120 minutes.

Secondly, copper oxide nanoparticles (CuO NPs) and the CuO/PEG composite were synthesized. The optical and structural properties of both were examined, revealing spherical shapes with average particle sizes of 34 nm for CuO NPs and 45 nm for CuO/PEG. The optical bandgap energies were 1.2 eV and 1.5 eV, respectively. Antioxidant activity was also tested, showing that CuO/PEG nanoparticles exhibited higher scavenging activity with IC_{50} values of 104.6 µg/mL for β-carotene bleaching and 38.12 µg/mL for ABTS assay, while CuO NPs showed lower activity with IC_{50} values of 150.54 µg/mL (β-carotene–linoleic acid bleaching) and 59.63 µg/mL (ABTS).

The photocatalytic degradation activity was further studied against Bromophenol Blue (BPB) and toluidine blue (TP) dyes under sunlight irradiation. CuO/PEG nanoparticles demonstrated superior photocatalytic activity compared to CuO NPs, achieving degradation rates of 99.7% for (BPB) and 99.5% for (TP) within 90 minutes, while CuO NPs achieved slightly lower rates. Both CuO and CuO/PEG nanoparticles also showed significant photocatalytic degradation activity against the antibiotic amoxicillin, with degradation rates of 91% and 98%, respectively, after 120 minutes. The kinetic studies indicated that the degradation process followed a pseudo-first-order model, with CuO/PEG nanoparticles exhibiting a higher rate constant compared to CuO NPs.

Keywords: Green synthesis, lemon peel, ZnO/$BaMg_2$ nanocomposite, CuO/PEG, photocatalysis, antioxidants.

الفهرس

تشكرات II
الإهداء III
الملخص V
Résumé VI
Abstract VIII
قائمة الأشكال xiv
قائمة الجداول XVII
قائمة الرموز XVIII
مـــقـــدمـــــة عـــامـــــة 1
المراجع 3

الفصل الأول: ***عموميات حول تكنولوجيا النانو والمواد النانوية***

I.1.المقدمة 5
I.2.**تعريفات** 5
I.2.1. تاريخ تقنية النانو 5
I.2.2. معنى مصطلح نانو 6
I.2.3. علم النانو 6
I.2.4. تكنولوجيا النانو 6
I.2.5. المواد النانوية 7
I.2.6. الجسيمات النانوية 7
I.2.7.ألياف نانوية 8
I.2.8. مركب النانو 8
I.2.9. الهيكل النانوي 8
I.2.10. الجسيمات النانوية المعدنية 8
I.3. تصنيف الجسيمات النانوية 9
I.3.1.الأبعاد 9
I.4. مورفولوجيا الجسيمات النانوية 10
I.5. أنواع وتصنيف المواد النانوية 12
I.5. 1. الجسيمات النانوية العضوية 12
I.5. 2. الجسيمات النانوية غير العضوية 13
I.5. 2. 1. أساس معدني 13

الفهرس

I.5. 2. 2. أكاسيد معدنية 13
I .3.5.أساس الكربون 13
I. 6. تخليق الجسيمات النانوية 15
I. 6. 1.الطريقة من أسفل إلى أعلى 15
I. 6. 1.1. السول-جل 16
I. 6. 2.1. الدوران 16
I. 6. 3.1. الترسيب الكيميائي للبخار (CVD) 17
I. 6. 4.1. الانحلال الحراري 17
I. 6. 5.1. التخليق الحيوي طريقة التخليق الأخضر 18
I. 6. 2.طريقة من أعلى إلى أسفل 19
I. 6. 2.1. الطحن الميكانيكي 19
I. 6. 2.2. الطباعة النانوية" أو "الليثوغرافيا النانوية 19
I. 6. 2.3. الازالة بالليزر 19
I. 6. 2.4. الترسيب بالتبخير المهبطي 19
I. 6. 2.5. التفكك الحراري 19
I. 7. خصائص المواد النانوية 20
I. 7. 1.الخصائص الحفزية 20
I. 7. 2. خصائص مضادة للميكروبات 21
I. 7. 3. الخواص المغناطيسية 22
I. 7. 4. الخصائص البصرية 23
I. 7. 5. خاصية الاهتزاز 24
I. 8. التوصيف 24
I. 8. 1. الحجم 25
I. 8. 2. مساحة السطح 26
I. 8. 3. التركيب 26
I. 8. 4. مورفولوجيا السطح 26
I. 8. 5. الشحنة السطحية 26
I. 9. التطبيقات 27
I. 9. 1.مستحضرات التجميل ومستحضرات الوقاية من الشمس 27
I. 9. 2. الإلكترونيات 27
I. 9. 3. التحفيز 27
I. 9. 4.الطب 27
I. 9. 5.الغذاء 28

الفهرس

I. 10. تقنية النانو لتنقية المياه 28
المراجع 29

الفصل الثاني : توليف وتوصيف المركب ZnO/BaMg2 ودراسة فاعلية التحفيز الضوئي للصبغة

II .1. **مقدمة** 34
II .2. **النباتات والمستخلصات النباتية**..... 35
II .3. **آلية تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية** 35
II .4. **جسيمات أكسيد المعادن النانوية (جسيمات أكسيد الزنك النانوية)** 36
II .5. **الخصائص النانوية الهيكلية لجسيمات ZnO النانوية** 37
II .6. **الجزء العملي** 39
II. 1.6. المواد والطرق..... 39
II.1.1.6المواد..... 39
II.2.1.6. تحضير مستخلص قشور الليمون..... 39
II.3.1.6. توليف المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ 40
II.2.6. تقنيات التوصيف..... 41
II.2.6. 1.الخصائص الهيكلية والمورفولوجية 41
II.2.6. 2.1. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)..... 43
II.2.6. 2. الخصائص البصرية 45
II.6. 2. 2. 1.مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية:..... 45
.6. 2. 2. 2.مطيافية الأشعة تحت الحمراء 47
II.6. 3. النتائج والمناقشة..... 49
II.6. 3 .1. الاختزال النباتي للمركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ وآلية المشاركة..... 49
II.6. 3 .2.توصيف المركب النانوي ZnO/BaMg2..... 49
II.3.6. 3. دراسة فعالية المركب $ZnO/BaMg_2$ في إزالة الأصباغ 55
II.7. **خلاصة الفصل** 61
المراجع 62

الفصل الثالث : ***توليف، توصيف، ودراسة فعالية جسيمات أكاسيد النحاس النانوية المعدلة ب PEG***

III.**1. مقدمة** 66
III.**2. عموميات حول جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs)** 67
III.2. 1. تطبيقات جسيمات أكسيد النحاس النانوية 68
III.2.2 آلية تكوين جزيئات النحاس النانوية من المستخلصات النباتية 68
III.3. **بولي إيثيلين جليكول (PEG)** 69
III.4. **الجزء العملي** 69

الفهرس

III.4. 1.المواد 69
III.4. 2.تحضير مستخلص قشور الليمون 69
III.4. 3.التوليف الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس النانوية 70
III.4. 4.تعديل سطح جسيمات CuO NPs باستخدام PEG 70
III.4. 5. توصيف جسيمات النانو المصنعة 71
III.4. 5. 1. الأجهزة المستخدمة 71
III.4. 5. 2. الخواص البصرية 71
III.4. 5. 3. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية 73
III.4. 6. تطبيقات جسيمات أكسيد النحاس المعدلة باستخدام PEG 77
III.4. 6. 1. اختبار نشاط التحلل الضوئي للصبغة والمضادات الحيوية 77
III.4. 6. 2. اختبار نشاط مضادات الأكسدة باستخدامABTS وβ-Carotene 78
III.4. 6. 2. 5.اختبار تبييض β-Carotene بحمض اللينوليك 81
III.4. 7.مناقشة النتائج 82
III.4. 7. 1. كفاءة التحفيز الضوئي 82
III.4. 7. 2. الأنشطة المضادة للأكسدة 87
III.5. الخلاصة 89
المراجع 90
الخلاصة العامة 93
الملحق 95

قائمة الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول تكنولوجيا النانو والمواد النانوية

الشكل I. 1: نطاق حجم الجسيمات النانوية مقارنة بتلك الموجودة في الهياكل الكيميائية والبيولوجية الرئيسية 8
الشكل I. 2: تصنيف المواد النانوية (NM). 10
الشكل I. 3: الأشكال المختلفة للمواد النانوية: (أ) جسيمات نانوية من البالاديوم غير المسامية، (ب) صفائح نانوية من الجرافين، (ج) قضبان نانوية من الفضة، (د) ألياف نانوية من أكسيد البولي إيثيلين)، (هـ) أسلاك نانوية من أكسيد الزنك تشبه قنافذ البحر، (و) مجموعة أسلاك نانوية من أكسيد الفوسفور الأبيض 11
الشكل I. 4: مختلف أنواع الجسيمات النانوية 11
الشكل I. 5: تشمل هذه الفئة الجسيمات المصنوعة من مواد عضوية مثل البروتينات، الكربوهيدرات، الدهون، البوليمرات، أو غيرها من المركبات العضوية..... 12
الشكل I. 6: الجسيمات النانوية القائمة على الكربون: A- الفوليرينات، B- الجرافين، C- الأنابيب النانوية الكربونية، D- الألياف النانوية الكربونية، E- الكربون الأسود. 14
الشكل I. 7: طرق تصنيع الجسيمات النانوية 15
الشكل I. 8: رسم تخطيطي لمعالجة السول جل 16
الشكل I. 9: رسم تخطيطي تمثيلي للعملية الحرارية المائية 17
الشكل I. 10: رسم تخطيطي للتوليف الأخضر لجزيئات النانو 18
الشكل I. 11: مقارنة الفعالية للمحفزات المتجانسة وغير المتجانسة والنانوية 21
الشكل I. 12: الآليات الرئيسية للنشاط المضاد للميكروبات للجسيمات النانوية المعدنية 22
الشكل I. 13: تأثير المعلمات المختلفة (على سبيل المثال، الشكل والحجم والتركيب والبنية) على الخواص المغناطيسية لجسيمات النانو المعدنية 23
الشكل I. 14: كأس *LYCURGUS* 24

الفصل الثاني: توليف وتوصيف المركب $ZnO/BaMg_2$ ودراسة فاعلية التحفيز الضوئي للصبغة

الشكل II. 1: مخطط يمثل ملخص عام للفصل..... 34
الشكل II. 2: آلية التوليف الأخضر.[8]..... 36
الشكل II. 3: تمثيل هياكل أكسيد الزنك: (أ) كلوريد الصوديوم المكعب، (ب) البليند، (ج) الوورتزيت السداسي..... 37
الشكل II. 4: صور المجهر الإلكتروني الماسح لأشكال مختلفة من جسيمات النانو ZnO 38
الشكل II. 5: تحضير مستخلص قشور الليمون..... 40

قائمة الأشكال

الشكل II. 6: طريقة تحضير المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ باستخدام مستخلص قشور الليمون..... 41

الشكل II. 7: حيود براج مع شاشة XRD[23] 43

الشكل II. 8: أجهزة المجهر الإلكتروني الماسح [23] 44

الشكل II. 9: تمثيل تخطيطي للنطاقات في المادة الصلبة: (A) حالة المعدن، (B) حالة أشباه الموصلات، (C) حالة العازل .. 46

الشكل II. 10: التحول الإلكتروني في حالة أشباه الموصلات (A) مع فجوة غير مباشرة و (B) مع فجوة مباشرة 47

الشكل II. 11: مقياس التداخل لكشف المجموعة الوظيفية 48

الشكل II. 12: تغير اللون أثناء توليف المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$..... 49

الشكل II. 13: الخصائص البصرية للجسيمات النانوية المركبة: (A) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (B) فجوة النطاق الضوئية المباشرة، (C) فجوة النطاق غير المباشرة، (D) طاقة URBACH 50

الشكل II. 14: أطياف FTIR لـ (A) ZnO، (B) النانو مركب $ZnO/BaMg_2$، (C) مستخلص قشر الليمون 52

الشكل II. 15: أنماط XRD لكل من المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ و ZnO NPs..... 53

الشكل II. 16:صور المجهر الإلكتروني الماسح لـ (A) النانو مركب من $ZnO/BaMg_2$ و(B) جسيم نانوي من ZnO، (C،D)

توزيعات حجم الجسيمات للتركيب الحيوي النانو مركب من $ZnO/BaMg2$ وجسيمات النانو من ZnO. 54

الشكل II. 17: EDX لمركب نانوي من $ZnO/BaMg_2$ تم تصنيعه بيولوجيا وجسيمات نانوية من ZnO 55

الشكل II. 18: مخطط لعملية التحفيز الضوئي لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ تحت الإشعاع الشمسي.[49] 57

الشكل II. 19: تفاعل التأثير الزمني لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ على التحلل الضوئي لـ (A, B) MO و (C، D) RB. (E, F) تحلل MO باستخدام ZnO NPs و (G, H) تحلل RB باستخدام ZnO NPs 60

الشكل II. 20: مخطط حركي من الدرجة الأولى لـ $LN(C_0/C_T)$ مقابل وقت التشعيع لتحلل RB و MO باستخدام المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ 61

الفصل الثالث: توليف، توصيف، ودراسة فعالية جسيمات أكاسيد النحاس النانوية المعدلة ب PEG

الشكل III. 1:رسم تخطيطي يمثل ملخص عام للفصل 66

الشكل III. 2: تطبيقات متباينة لجسيمات نانوية من أكسيد النحاس المصنعة حيويا [5] 68

الشكل III. 3: عرض تخطيطي يوضح طريقة تخليق جسيمات CuO NPs من مستخلص قشر الليمون 70

الشكل III. 4: الخصائص البصرية للمواد المحضرة: A- أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وB- فجوة النطاق الغير مباشرة لجسيمات CuO NPs و PEG، والمركب CuO/PEG 72

الشكل III. 5: أطياف FTIR لكل من: مستخلص قشر الليمون، جسيمات أكسيد النحاس النانوية، وجسيمات المركب النانوي CuO/PEG..... 73

الشكل III. 6: أنماط XRD لـ (A) PEG، (B) جسيمات اكسيد النحاس CuO NPs ، و(C) جسيمات المركب CuO/PEG ... 74

قائمة الأشكال

الشكل III. 7: صور المجهر الإلكروني الماسح (SEM) وحجم الجسيمات (A, B) لCuO NPs ، و(B, D) ل CuO/PEG NC s و(E) حجم الجسيمات 77

الشكل III. 8: كفاءة التحلل الضوئي مقابل وقت التفاعل: أطياف الأشعة فوق البنفسجية لتحلل (A, C)صبغة BPB و (B, D) صبغة TBباستخدام CuO NPs وCuO/PEG NCs، على التوالي.(E) معدل التدهور BPB وTB باستخدام CuO NPs, (F) باستخدام CuO/PEG NCs 84

الشكل III. 9: كفاءة تحلل الأموكسيسيلين باستخدام (A)CuO NPsو (D) CuO/PEG NPs تحت إشعاع ضوء الشمس .(C) معدل تحلل الأموكسيسيلين باستخدام CuO/PEG NCsو CuO NPs (D) منحنى الحركية من الدرجة الأولى لـ $ln(C_0/C_T)$مقابل زمن الإشعاع لتحلل الأموكسيسيلين باستخدام CuO NPsو CuO/PEG NPs. 85

الشكل III. 10: الألية المقترحة للتحلل الضوئي للأصباغ والمضادات الحيوية باستخدام جسيمات اكسيد النحاس المصنعة تحت إشعاع ضوء الشمس 86

الشكل III. 11: النشاط المضاد للأكسدة لـ: A- اختبار ABTS B- حمض كاروتين-لينولييك باستخدام جسيمات نانوية من أكسيد النحاس المصنعة بتركيزات مختلفة 89

قائمة الجداول

الجدول I. 1. طرق مختلفة لتوصف الجسيمات النانوية في الطور الصلب والسائل والغازي..... 25

الجدول II. 1: القيم المختلفة لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ 51

الجدول III. 1: الخصائص الرئيسية لـ Cu_2O و CuO [3] 67
الجدول III. 2: مقارنة نتائج نشاط التحلل الضوئي للدراسة الحالية مع بعض الدراسات السابقة..... 82
الجدول III. 3: مقارنة نتائج تحليل ABTS وبيتا كاروتين للدراسة الحالية مع أبحاث سابقة..... 88

قائمة الرموز

الاختصار	المقصد
λ_{max}	الإمتصاصية العضمى
ß	بيتا
θ	زاوية
0D	بعدي صفري
1D	أحادي البعد
2D	ثنائي الأبعاد
3D	ثلاثي الأبعاد
IC_{50}	التركيز المثبط
mM	ملي مول
nm	نانو متر
°A	أنغستروم
NPs	الجسيمات النانوية
e^-	إلكترونات المثارة
eV	الكترون فولط
+h	الثقوب
JCPDS	المركز الدولي لبيانات الحيود
MEB	المجهر الالكتروني الماسح
XRD	طيف حيود الأشعة السينية
FTIR	التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء
UV-Vis	التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية
Zn	الزنك
ZnO	أكسيد الزنك
ZnO NPs	جسميات الزنك النانوية
Cu	النحاس

قائمة الرموز

CuO	أكسيد النحاس
CuO NPs	جسيمات النحاس النانوية
Cu_2O	أكسيد النحاس الأحادي
Ba	الباريوم
Mg	المغنزيوم
Na	الصوديوم
-OH	مجموعة الهيدروكسيل
O	الأكسجين
H_2O_2	بروكسيد الهيدروجي
ABTS	حمض أزينو ثنائي سلفونيك (إيثيل بنزوتيازولين)
MO	برتقالي الميثيل
PEG	بولي إيثيلين جلايكول
RB	وردية البنغال
BPB	أزرق البروموفينول
TB	أزرق التولويدين

مقدمة عامة

مـــقـــدمـــــة عـــامـــــة

تعد تقنية النانو أعظم مجال ديناميكي للاستكشاف في علم المواد الحديث، وقد أثبتت نفسها باعتبارها الابتكار العظيم للأشياء على مقياس النانو من 1 إلى 100 نانومتر [1]. تُظهر الجسيمات النانوية خصائص فيزيائية وكيميائية وبيولوجية فريدة على نطاق النانو مقارنة بجسيماتها على المقاييس الأعلى. ترجع هذه الظاهرة إلى مساحة سطح أكبر نسبيًا للحجم، وزيادة التفاعل أو الاستقرار في عملية كيميائية، وتعزيز القوة الميكانيكية، وما إلى ذلك [2].

تبرز تقنية النانو كمجال بحثي جديد يتعامل مع تركيب الجسيمات النانوية والمواد النانوية لتطبيقاتها في مجالات مختلفة مثل الكيمياء الكهربائية، والتحفيز، وأجهزة الاستشعار، والطب الحيوي، والصيدلة، والرعاية الصحية، ومستحضرات التجميل، وتكنولوجيا الأغذية، وصناعة النسيج، والميكانيكا، والبصريات، والإلكترونيات، وصناعة الفضاء، وعلوم الطاقة، والأجهزة البصرية، وما إلى ذلك [3].

لقد تم استخدام طرق تركيبية مختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية بالشكل والحجم المطلوبين. وعلى الرغم من أن هذه الطرق أسفرت عن جسيمات نانوية متفوقة، إلا أنه لا يزال هناك حاجة إلى فهم أساسي لعملية التصنيع المحسنة التي يمكن الاستفادة منها على المستويين التجاري والصناعي. لتحقيق جسيمات نانوية بالشكل المطلوب، تمت دراسة طريقتين أساسيتين مختلفتين للتركيب (مثل الطرق من الأسفل إلى الأعلى ومن الأعلى إلى الأسفل). تقليديًا، يتم تصنيع الجسيمات النانوية من خلال مجموعة متنوعة من طرق التحضير مثل الطحن الكروي، والرش، وتقنيات الطباعة الحجرية، والحفر [4].

يتضمن استخدام النهج التصاعدي (حيث يتم تحضير الجسيمات النانوية من مواد أبسط) أيضًا بروتوكولات مختلفة مثل عملية السول-جل، والتكثيف الجزيئي/الذري، وترسيب بخار المواد الكيميائية، والتحلل الحراري بالليزر، والتحلل الحراري بالرش،[5]. تحظى المجالات الجديدة، أي الطرق التركيبية الخضراء، باهتمام ملحوظ في التطوير الحالي والبحث في علم المواد. بشكل أساسي، فإن التركيب الأخضر للجسيمات النانوية، المحضرة من خلال عمليات التنظيم والتنظيف والتحكم والإصلاح من شأنه أن يرفع من مستوى صداقتها للبيئة.

وبالتالي يمكن وصف بعض المبادئ الأساسية للتركيب الحيوي من خلال مكونات مختلفة مثل الحد من التلوث، واستخدام المذيبات غير السامة، ومنع النفايات، والمواد الخام المتجددة [6]. يعد التركيب الحيوي ضروريًا لتجنب تكوين منتجات ثانوية ضارة من خلال نهج صديق للبيئة ومستدام. تم اعتماد التخليق الحيوي للجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن لاستيعاب العديد من الكيانات البيولوجية مثل المستخلصات النباتية والبكتيريا والطحالب. من بين الطرق الخضراء الموجودة لإعداد الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن، يعد استخدام النبات عملية سريعة وسهلة وبسيطة لتخليق الجسيمات النانوية على مستوى كبير مقارنة بالجسيمات النانوية المحضرة القائمة على الطحالب والفطريات والبكتيريا. تتمتع المواد النانوية الخضراء المحضرة بتطبيق كبير في صناعة الأدوية مثل تحضير الأدوية الجديدة وإجراءات تجسيد توصيل الأدوية وتوليف الأجهزة النانوية الوظيفية [7].

يسعى تصنيع الجسيمات النانوية إلى اتباع نهج بيئي ومواد خضراء [8]، وقد أدت الحاجة إلى جزيئات صديقة للبيئة توفر حلولاً للتحديات المتزايدة المتعلقة بالمشاكل البيئية إلى ممارسة جديدة تتمثل في استخدام المصدر الأخضر لتخليق الجسيمات النانوية [9].

يعد تلوث المياه مشكلا بيئيًا كبيرًا، ويرجع ذلك في المقام الأول إلى تصريف النفايات الصناعية في المسطحات المائية. تحتوي هذه النفايات على ملوثات مختلفة، بما في ذلك الأصباغ المستخدمة في الصناعات مثل المنسوجات وإنتاج الجلود واللب والورق والدهانات [10]. تتكون هذه الأصباغ من جزيئات عضوية ثابتة يصعب تحللها إلى مركبات غير سامة، مما يساهم في تلوث المياه عندما تصبح متاحة بيولوجيًا. جزيئات الصبغة مقاومة لعوامل الأكسدة الكيميائية والضوء والحرارة والهضم الهوائي والعمليات البيولوجية والتحلل الضوئي. لمعالجة المياه الملوثة بالمعادن والأصباغ السامة، يتم التعرف على الامتصاص والتحفيز الضوئي على نطاق واسع كتقنيات فعالة بسبب بساطتها وملاءمتها للبيئة وإمكانية تطبيقها على مصادر المياه المختلفة. ومع ذلك، فإن نجاح هذه التقنيات يعتمد على الاختيار المناسب لمواد معالجة المياه [11].

الهدف من هذا العمل هو تطوير بروتوكول التوليف وتوصيف جسيمات ومركبات نانوية جديدة ومختلفة من خلال عملية كيميائية خضراء باستخدام مستخلص قشور الليمون ودراسة فعاليتها في إزالة الملوثات العضوية من المحاليل المائية.

تتمحور دراستنا في هذه المذكرة حول ثلاث فصول:

- **الفصل الأول:** دراسة ببليوغرافية للجسيمات النانوية، طرق تركيبها وأنواعها وخصائصها الكيميائية والفيزيائية.
- **الفصل الثاني:** التوليف الحيوي ل مركب $ZnO/Ba\ Mg_2$ وتوصيفه ودراسة كفاءة الامتزاز للأصباغ والملوثات.
- **الفصل الثالث:** التوليف الأخضر لجسيمات النحاس النانوية CuO وتعديلها بإستخدام البولي إيثيلين جليكول (PEG) وتوصيفها ودراسة أنشطة التحفيز الضوئي والمضاد للأكسدة.

وأخيرا، يلخص الاستنتاج العام النتائج الأساسية التي تم الحصول عليها ووجهات النظر التي ينبغي استكشافها بمزيد من التعمق لإجراء دراسة أكثر تعمقا.

المراجع

1. Gnanasangeetha, D., M.J.N.E. Suresh, and P. Technology, *A review on green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles.* 2020. **19**(5): p. 1789-1800.
2. Nowack, B. and T.D.J.E.p. Bucheli, *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment.* 2007. **150**(1): p. 5-22.
3. Ahmed, S., et al., *A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: a prospect towards green chemistry.* 2017. **166**: p. 272-284.
4. Cao, G., *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. 2004: Imperial college press.
5. Fazal-ur-Rehman, M., I. Qayyum, and M.J.C.S. Ibrahim, *Nanotechnology: An innovation in scientific research and technology.* 2019. **5**: p. 48-59.
6. Tshoko, S., *Spectroelectrochemical graphene-silver/zinc oxide nanoparticulate phenotype biosensors for ethambutol and pyrazinamide.* 2019.
7. Shafey, A.M.E.J.G.P. and Synthesis, *Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review.* 2020. **9**(1): p. 304-339.
8. Rajakumar, G., et al., *Evaluation of anti-cholinesterase, antibacterial and cytotoxic activities of green synthesized silver nanoparticles using from Millettia pinnata flower extract.* 2017. **103**: p. 123-128.
9. Ahmed, S., et al., *A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise.* 2016. **7**(1): p. 17-28.
10. Carmen, Z. and S. Daniela, *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview*. Vol. 3. 2012: IntechOpen Rijeka.
11. Mu, B., et al., *A water/cottonseed oil bath with controllable dye sorption for high dyeing quality and minimum discharges.* 2019. **236**: p. 117566.

الفصل الأول

عموميات حول تكنولوجيا النانو والمواد النانوية

I.1.المقدمة

تمثل علوم النانو وتقنيات النانو اليوم أحد أكثر مجالات البحث الواعدة في علوم المواد. إنها تشكل مجالاً للتطورات التكنولوجية التي تتضمن تصنيع الهياكل والأجهزة والأنظمة من أجسام ذات حجم نانومتري. هذه التطورات العلمية هي التي أدت إلى ظهور علوم النانو. في السنوات الأخيرة حظيت المواد ذات الأحجام النانومترية باهتمام كبير بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، التي تختلف عن خصائص المواد في حالتها الكتلية. هذه الخصائص الجديدة تجعل من عالم الجسيمات النانوية مجالاً للبحث في التطور المستمر من خلال تطوير استراتيجيات جديدة لتخليق هذه المواد النانوية ذات الحجم والشكل المتحكم فيهما.

من خلال هذا الفصل سنتعرف إلى ماهية هذه المواد، طرق تحضيرها، خصائصها، أشكالها وتصنيفها.

I.2.تعريفات

I.2.1. تاريخ تقنية النانو

يعود تاريخ الجسيمات النانوية إلى العصر الروماني، حيث كانت تستخدم بشكل رئيسي في التلوين الزخرفي للزجاج. ومع ذلك، فإن مفهوم الجسيمات النانوية لم يكن معروفًا في ذلك الوقت [1].

في الواقع، عدد قليل جدًا من الناس يعرفون أنه حتى في القرن السادس قبل الميلاد، كانت تكنولوجيا النانو شائعة الاستخدام في منطقة أتيكا[2] . خلال العصرين القديم والكلاسيكي، حوالي 620-300 قبل الميلاد، في منطقة أتيكا، وصل إنتاج المزهريات المزخرفة إلى مستوى فني استثنائي بفضل تطوير تقنية تصنيع أصلية للغاية حققت ثنائية اللون الرائعة باللونين الأسود والأحمر، سر المزهريات اليونانية خلال هذه التقنية، خلال هذه التقنية، تم تشكيل جسيمات الإسبنيل النانوية داخل طبقة زجاجية يبلغ سمكها بضعة ميكرونات.

تحتوي المينا الحمراء السلتية التي يعود تاريخها إلى (400 إلى 100 قبل الميلاد) على جزيئات نانوية من النحاس وأكسيد النحاس بينما كانت معظم الفسيفساء الحمراء المستخدمة في الفسيفساء الرومانية مصنوعة من الزجاج الذي يحتوي على بلورات النحاس النانوية.[3, 4].

حقق الحرفيون الرومان تغيرات غير عادية في اللون عن طريق إضافة المعدن النبيل إلى الزجاج قبل صهره. وشهدت الفترة (1066-1485م) ظهور الخزف المزجج ذو التأثيرات البصرية الملفتة التي تم الحصول عليها من الجسيمات المعدنية النانوية. استخدمت الأدوية الهندية والصينية القديمة الذهب القابل للذوبان، ولأغراض علاجية، تبين أن هذه المواد تحتوي على جزيئات الذهب النانوية الممزوجة بجزيئات أكبر [8]. لكن الحضارات القديمة لم تفهم الخصائص والإمكانات الفريدة لاستعداداتها كما نفهمها الآن [1].

ولم تحدث ثورة في تكنولوجيا النانو إلا بعد عمل فاراداي على الذهب الغروي عام 1857، وهو ما أشعل فكرة الجسيمات النانوية المعدنية[5]. في عام 1959 كانت المرة الأولى التي تم فيها تقديم فكرة تكنولوجيا النانو، عندما ألقى ريتشارد فاينمان،

الفيزيائي في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا محاضرة بعنوان "هناك مساحة كبيرة في القاع". على الرغم من أنه لم يذكر "تقنية النانو" صراحةً مطلقًا، فقد اقترح فاينمان أنه سيكون من الممكن في النهاية التعامل بدقة مع الذرات والجزيئات[6].

تم استخدام مصطلح "تقنية النانو" لأول مرة في عام 1974 من قبل نوريو تانيجوشي، ولكن تم استخدامه دون علم من قبل إريك دريكسلر في كتابه الصادر عام 1986 بعنوان "محركات الخلق: العصر القادم لتقنية النانو"[7] .

إليكم تاريخ تقنيات النانو الذي يسمح لنا بمراقبة التطور:

- 1981: المجهر الإلكتروني النفقي الماسح الذي يمكنه معالجة الذرات الفردية.

- 1985: اكتشاف الفوليرين 60 ذرة كربون في الدائرة (C60).

- 1992: اكتشاف أنابيب الكربون النانوية الأقوى من الفولاذ. ويمكن استخدامها لتوصيل الأدوية وتخزين الطاقة ونقل الطاقة.

- 1993: اكتشاف النقاط الكمومية.

- 2000: بناء الجسيمات النانوية السلبية لتطبيقات مثل خلايا الوقود النانوي وفي المنتجات اليومية، بما في ذلك مستحضرات التجميل.

- 2005: بناء جسيمات نانوية نشطة للأدوية المستهدفة وغيرها من الهياكل التكيفية.

I.2.2. معنى مصطلح نانو

على مدى السنوات القليلة الماضية، أصبح مصطلح "نانو" كلمة رائجة ومرتبطًا ارتباطًا وثيقًا بالبحث العلمي الحديث ومستقبل التكنولوجيا. "نانو" كلمة يونانية تعني القزم، بينما في النظام المتري، تشير الكلمة "نانو" إلى واحد على المليار.[8]

I.3.2. علم النانو

يمكن تعريف علم النانو على أنه فن وعلم معالجة المادة على المستوى النانوي لإنشاء مواد جديدة ولها مميزات فريدة من نوعها.[9] أفضل من نظائرها في أحجامها الكبيرة و هو مجال متعدد التخصصات يتضمن تصميم وهندسة الأنظمة الوظيفية على المستوى الجزيئي. من جهة اخرى علم النانو هو دراسة الهياكل والجزيئات بمقاييس نانومترية تتراوح بين 1 و100 نانومتر[10]

بشكل عام، "علم النانو" هو دراسة الظواهر ومعالجة المواد على المقاييس الذرية والجزيئية، حيث تختلف الخصائص (الفيزيائية والكيميائية) بشكل كبير عن تلك السائدة على نطاق أكبر.

I.4.2. تكنولوجيا النانو

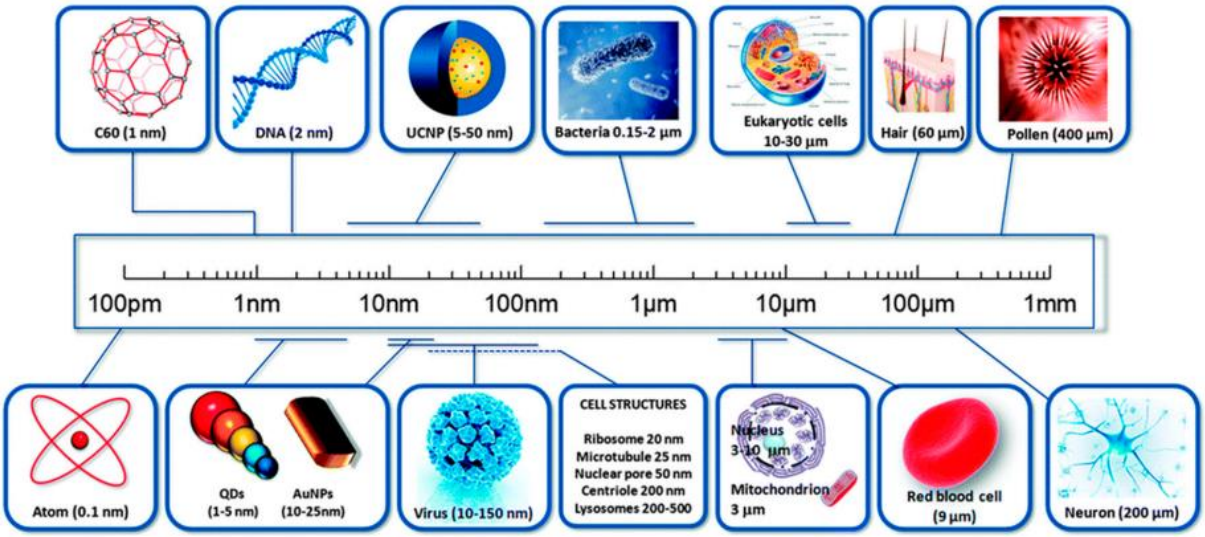
التكنولوجيا النانوية هي قطاع متعدد التخصصات ناشئ في القرن الحادي والعشرين مع مجالات مختلفة من التطبيقات في مجالات علم الطاقة والطب وعلوم المواد والتكنولوجيا الحيوية [12].إن معنى مصطلح تكنولوجيا النانو هو أي تقنية تعمل على مقياس النانو ولها تطبيقات في العالم الحقيقي، أي استخدام الذرات والجزيئات الفردية لتشكيل هياكل وظيفية[13]. يتضمن مجال تكنولوجيا النانو إنشاء واستخدام أنظمة كيميائية وفيزيائية وبيولوجية ذات سمات بنيوية بين الذرات أو الجزيئات الفردية إلى أبعاد دون الميكرون، وكذلك استيعاب البنى النانوية الناتجة في أنظمة أكبر[14, 15]. إن أبسط تعريف لتكنولوجيا النانو هو "تكنولوجيا على مقياس النانو". بعد ذلك، تطورت تعريفات مختلفة لتكنولوجيا النانو. يتطلب هذا التعريف الأصلي مزيدًا من التطوير، مثل تعريف ما يُقصد به مقياس النانو. وبالتالي لا يمكننا تعريف تكنولوجيا النانو بشكل صحيح ما لم نحدد "مقياس النانو"، أي مقياس يغطي 1-100 نانومتر. التعريف الموجز لتكنولوجيا النانو هو "تكنولوجيا دقيقة ذريًا" أو "هندسة بدقة ذرية"[6, 16].

I.2.5. المواد النانوية

المواد النانوية هي مواد مكونة كليًا أو جزئيًا من أجسام نانوية وتتميز، نظرًا لحجمها، بخصائص محددة، وذلك بفضل نسبة عالية جدًا من الذرات الحرة الموجودة في حدود حبيباتها، وكذلك بسبب حجمها وبنيتها النانو مترية. والتي تكون أقل من 100 نانومتر.[17]. تتمتع المواد النانوية بخصائص فريدة بسبب أبعادها الصغيرة (1-100 نانومتر). فهي تتمتع بخصائص كهربائية عالية، واستقرار ميكانيكي وحراري مميز، ومساحة سطح عالية، وخصائص بصرية ومغناطيسية عالية [18].

I.2.6. الجسيمات النانوية

عبارة عن تجمعات ذرية أو جزيئية بأبعاد تتراوح بين 1 نانومتر و100 نانومتر. تشمل الخصائص الفريدة للجسيمات النانوية (مساحة سطحية محددة كبيرة جدًا، وطاقة سطحية عالية واحتجاز كمي) [19] .ولذلك فإن هذا التعريف يستبعد الأجسام التي يتراوح أبعادها الأصغر بين 100 و1000 نانومتر. ويشار إلى هذه الجسيمات، على الرغم من حجمها النانومتري، باسم دون الميكرومترية. للمقارنة مع الهياكل العضوية الطبيعية، تكون الجسيمات النانوية بشكل أساسي في نطاق الحجم المقابل للبروتينات (الشكل I.1).[20].



الشكل I. 1: نطاق حجم الجسيمات النانوية مقارنة بتلك الموجودة في الهياكل الكيميائية والبيولوجية الرئيسية**[21].**

I.2.7.ألياف نانوية

عند وجود بعدين نانومترين خارجيين متشابهين وبعد ثالث أكبر في مادة نانوية، فإنها تسمى ألياف نانوية.[22]

I.2.8. مركب النانو

هو مادة صلبة تتكون من عدة أطوار، بحيث يكون على الأقل أحد هذه الأطوار له بُعد واحد أو اثنان أو ثلاثة في نطاق النانومتر. من خلال عملية تشكيل الأطوار على النطاق النانوي، يتم تحقيق هدف التآزر بين المكونات المختلفة. المواد النانوية المدمجة في المركبات النانوية تشمل: الجسيمات النانوية، والألياف النانوية، والطينات النانوية. تتغير خصائص المادة عندما يكون حجم مكوناتها أقل من مستوى معين يُعرف بـ "الحجم الحرج". خفض أبعاد المادة إلى مستوى النانومتر يؤدي إلى إنشاء واجهات تفاعلية بين الأطوار، وهي ذات أهمية كبيرة لتحسين خصائص المواد. النسبة بين مساحة السطح والحجم للمادة المدعمة المستخدمة أثناء تحضير المركبات النانوية تلعب دورًا مباشرًا في فهم العلاقة بين البنية والخصائص[23].

I.2.9. الهيكل النانوي

تكوين يتألف من مكونات مترابطة ضمن النطاق النانومتري.[22]

I.2.10. الجسيمات النانوية المعدنية

الجسيمات النانوية المعدنية أو الجسيمات النانوية المعدنية، مصطلح جديد نشأ في مجال الجسيمات النانوية في السنوات القليلة الماضية. يتم استخدام المعادن النبيلة مثل الذهب والفضة والبلاتين ذات التأثيرات المفيدة على الصحة في تخليق الجسيمات النانوية وتسمى الجسيمات النانوية المعدنية. يركز الباحثون في الوقت الحاضر على الجسيمات النانوية المعدنية والبنى النانوية وتخليق المواد النانوية بسبب خصائصها الواضحة المفيدة للتحفيز. [24]

I.3. تصنيف الجسيمات النانوية

تصنف الجسيمات النانوية عمومًا على أساس أبعادها وشكلها وتركيبها الكيميائي ومصادرها (طبيعية و/أو بشرية المنشأ) وتجانسها وتكتلها. الشكل (**I. 2**).

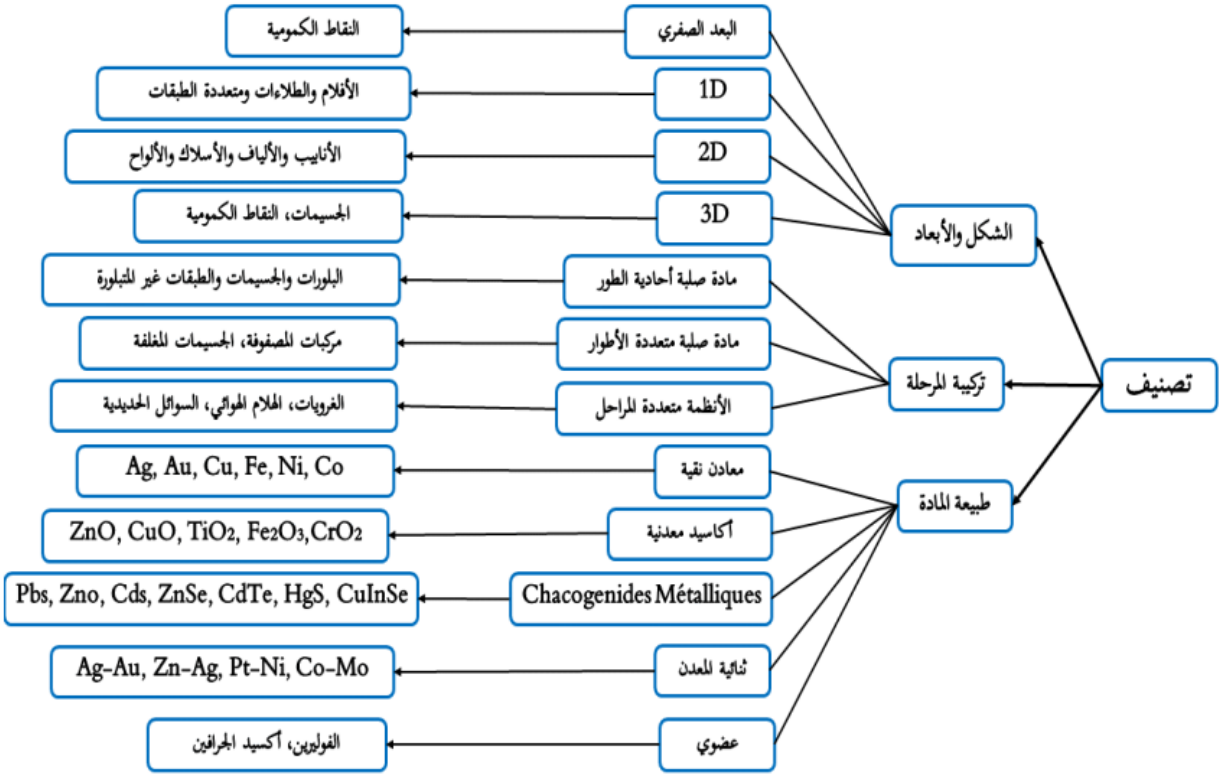
I.3.1.الأبعاد

I.3.1.1.المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية "D0" هي مواد متناثرة أو عشوائية أو منظمة كما هو الحال في البلورات الغروانية للبصريات أو السوائل المغناطيسية .

I.3.1.2.المواد النانوية أحادية البعد "D1" ذات البعد الواحد بمقياس النانومتر هي عادةً أغشية رقيقة أو طلاءات سطحية، وتشمل الدوائر الكهربائية لشرائح الكمبيوتر والطلاءات المضادة للانعكاس والصلبة على النظارات ويمكن زراعتها بشكل يمكن التحكم فيه بحيث تكون بسمك ذرة واحدة فقط، وهو ما يسمى بالطبقة الأحادية.

I.3.1.3.المواد النانوية ثنائية الأبعاد "D2" لها بعدان في مقياس النانومتر. وتشمل هذه الأفلام النانوية ثنائية الأبعاد، مع هياكل نانوية مثبتة بقوة على ركيزة، أو مرشحات النانو المستخدمة لفصل الجسيمات الصغيرة والترشيح. الطلاءات السميكة التي يتم الحصول عليها عن طريق الرش البلازمي أو الكهروكيميائية.

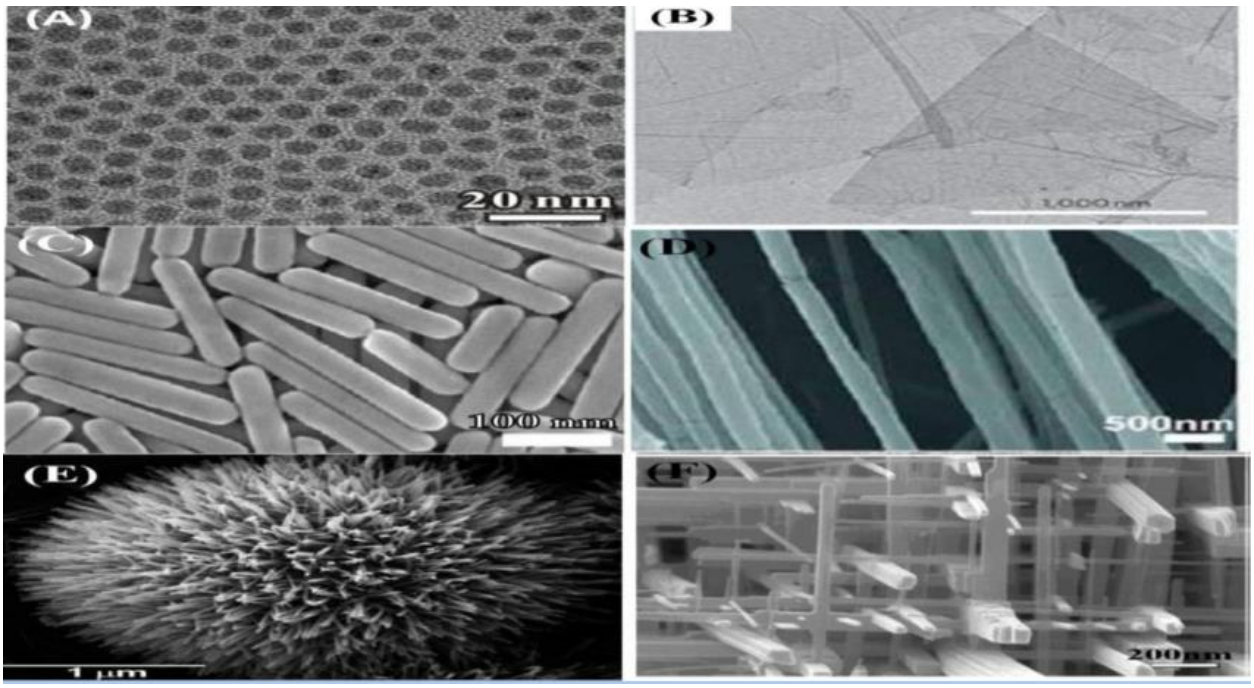
I.3.1.4.المواد النانوية ثلاثية الأبعاد "D3" تعتبر المواد التي يتم قياسها على نطاق النانو في جميع الأبعاد الثلاثة مواد نانوية ثلاثية الأبعاد. وتشمل هذه الأفلام الرقيقة المترسبة في ظل ظروف تولد مسامية على نطاق الذرة، والغرويات ، والجسيمات النانوية في شكل مضغوط كما هو الحال في السيراميك والهياكل النانوية المعدنية .[25]



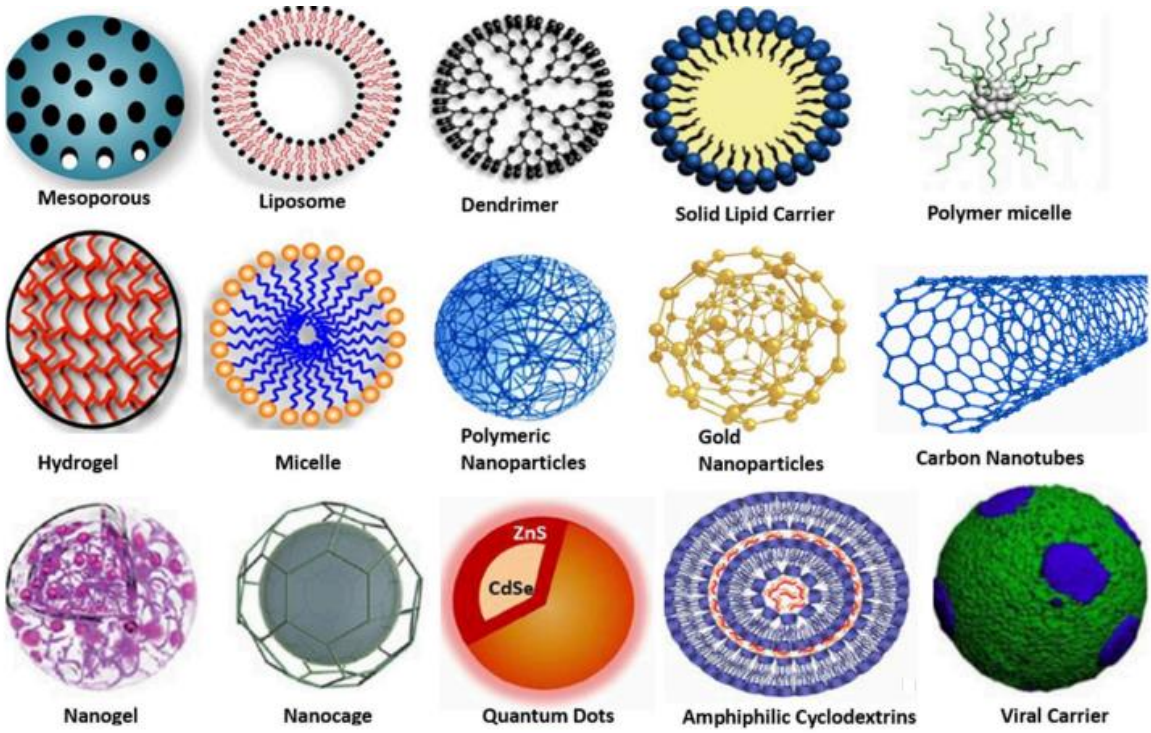
الشكل I. 2: تصنيف المواد النانوية (NM) [22]

I.4. مورفولوجيا الجسيمات النانوية

الخصائص المورفولوجية التي يجب أخذها في الاعتبار هي: التسطيح، والكروية، ونسبة العرض إلى الارتفاع. يوجد تصنيف عام بين الجسيمات ذات نسبة العرض إلى الارتفاع العالية والمنخفضة الشكل **(I. 3)**.[26]. تتضمن الجسيمات النانوية ذات نسبة العرض إلى الارتفاع العالية الأنابيب النانوية والأسلاك النانوية، بأشكال مختلفة، مثل الحلزونات، والمتعرجات، والأحزمة، أو ربما الأسلاك النانوية ذات القطر الذي يختلف باختلاف الطول. تتضمن الأشكال ذات نسبة العرض إلى الارتفاع الصغيرة الشكل الكروي، أو البيضاوي، أو المكعب، أو المنشوري، أو الحلزوني، أو العمودي. توجد مجموعات من العديد من الجسيمات على شكل مساحيق، أو معلقات، أو غرويات [27].



الشكل I. 3: الأشكال المختلفة للمواد النانوية: (أ) جسيمات نانوية من البالاديوم غير المسامية، (ب) صفائح نانوية من الجرافين، (ج) قضبان نانوية من الفضة، (د) ألياف نانوية من أكسيد البولي إيثيلين)، (هـ) أسلاك نانوية من أكسيد الزنك تشبه قنافذ البحر، (و) مجموعة أسلاك نانوية من أكسيد الفوسفور الأبيض[27]



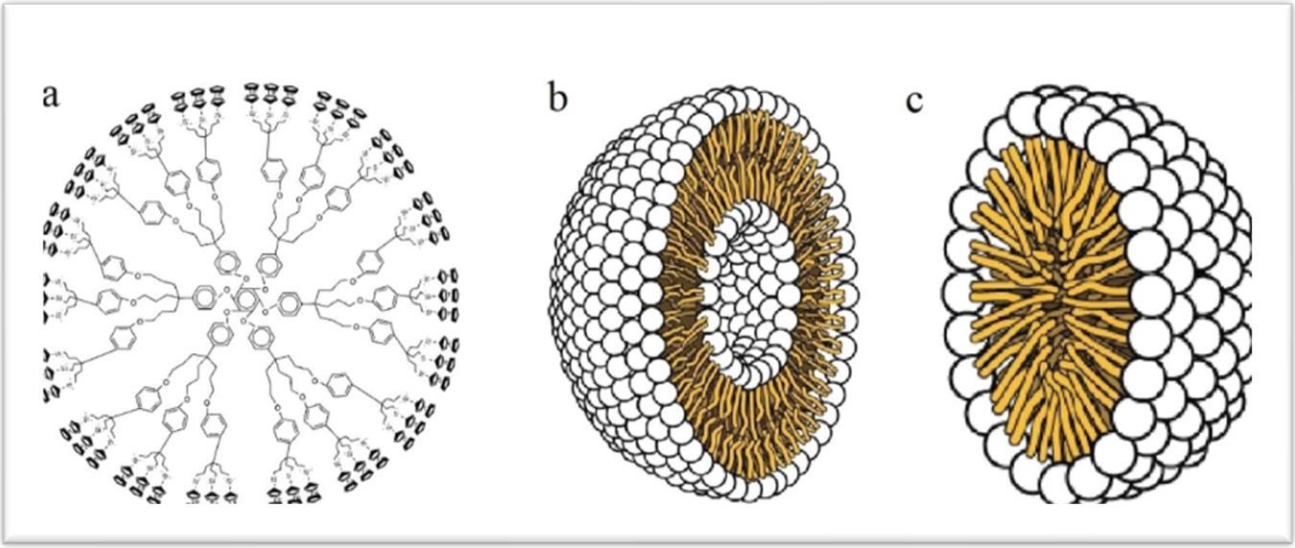
الشكل I. 4: مختلف أنواع الجسيمات النانوية[28]

I.5. أنواع وتصنيف المواد النانوية

تصنف الجسيمات النانوية عمومًا إلى مواد عضوية وغير عضوية وكربونية.

I.5. 1. الجسيمات النانوية العضوية

تعد الدندريميرات، الميكيلات، الليبوزومات، والفريتين، وغيرها من المواد المعروفة عادةً بالجسيمات النانوية العضوية أو البوليمرات. تتميز هذه الجسيمات بقدرتها على التحلل الحيوي، وعدم سمّيتها، وبعض الجسيمات مثل الميكيلات والليبوزومات تحتوي على نواة مجوفة الشكل (**I. 5**)، والمعروفة أيضًا بالنانوكبسولات، وهي حساسة للإشعاع الحراري والكهرومغناطيسي مثل الحرارة والضوء[29]. هذه الخصائص الفريدة تجعلها خيارًا مثاليًا لتوصيل الأدوية. قدرة حمل الدواء، استقراره، وأنظمة التوصيل سواء كانت عن طريق الدواء المحتجز أو النظام الممتص للدواء تحدد مجالات تطبيقاتها وكفاءتها بخلاف خصائصها الطبيعية مثل الحجم، التركيب، المورفولوجيا السطحية، وما إلى ذلك. تُستخدم الجسيمات النانوية العضوية على نطاق واسع في المجال الطبي الحيوي، على سبيل المثال في أنظمة توصيل الأدوية، حيث إنها فعالة ويمكن أيضًا حقنها في أجزاء محددة من الجسم، وهو ما يُعرف أيضًا بتوصيل الأدوية المستهدفة.



الشكل I. 5: تشمل هذه الفئة الجسيمات المصنوعة من مواد عضوية مثل البروتينات، الكربوهيدرات، الدهون، البوليمرات، أو غيرها من المركبات العضوية.[30]

- **البوليمرات العضوية** :تمثل نوعًا جديدًا من الجسيمات النانوية، وهي بوليمرات تتميز ببنية منضبطة وأبعاد نانومتريه. تمتاز هذه الجسيمات بكونها قابلة للتحلل الحيوي، وغير سامة، وحساسة للإشعاع الحراري والكهرومغناطيسي كالإشعاعات الحرارية والضوئية، مما يجعلها خيارًا مثاليًا لتوصيل الأدوية[30, 31].
- **الجسيمات النانوية ذات الأصل البيولوجي** :تتسم هذه الجسيمات بتنوع كبير وتشمل الهياكل التي تحتوي على مادة بيولوجية يتم تغليفها أو احتجازها أو امتصاصها على سطح الجسيم.[31].

I.5. 2. الجسيمات النانوية غير العضوية

الجسيمات النانوية غير العضوية هي جسيمات لا تتكون من الكربون. يتم تصنيف الجسيمات النانوية القائمة على المعادن وأكاسيد المعادن بشكل عام على أنها جسيمات نانوية غير عضوية

I.5. 2. 1. أساس معدني

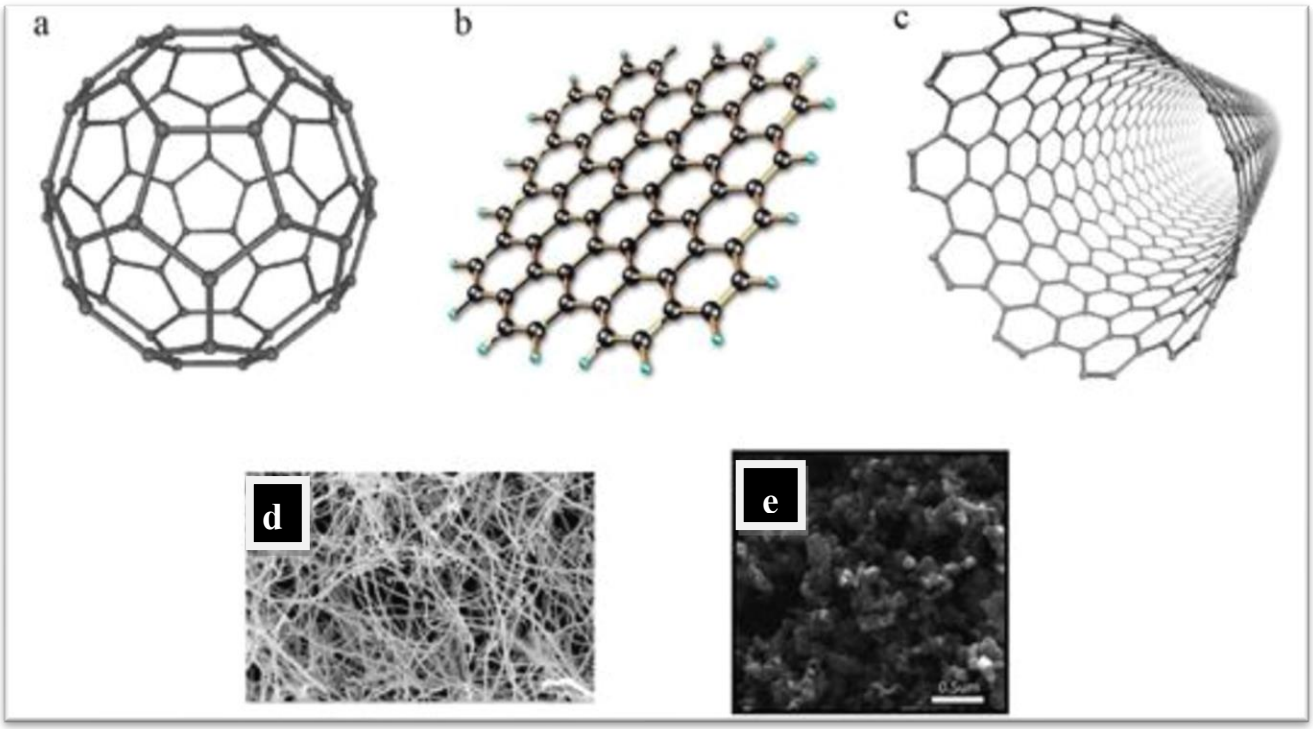
الجسيمات النانوية التي يتم تصنيعها من المعادن إلى أحجام نانومتريه إما بطرق تدميرية أو بناءة هي جسيمات نانوية أساسها معدني. يمكن تصنيع جميع المعادن تقريبًا في جسيماتها النانوية [32]. المعادن المستخدمة بشكل شائع لتصنيع الجسيمات النانوية هي الألومنيوم (Al) والكادميوم (Cd) والكوبالت (Co) والنحاس (Cu) والذهب (Au) والحديد (Fe) والرصاص (Pb) والفضة (Ag) والزنك (Zn). تتمتع الجسيمات النانوية بخصائص مميزة مثل الأحجام المنخفضة التي تصل إلى 10 إلى 100 نانومتر، وخصائص السطح مثل نسبة مساحة السطح إلى الحجم العالية، وحجم المسام، والشحنة السطحية وكثافة الشحنة السطحية، والهياكل البلورية وغير المتبلورة، والأشكال مثل الكروية والأسطوانية واللون، والتفاعلية والحساسية للعوامل البيئية مثل الهواء والرطوبة والحرارة وأشعة الشمس وما إلى ذلك.

I.5. 2. 2. أكاسيد معدنية

يتم تصنيع الجسيمات النانوية القائمة على أكاسيد معدنية لتعديل خصائص الجسيمات النانوية القائمة على المعادن الخاصة بها، على سبيل المثال، تتأكسد الجسيمات النانوية من الحديد (Fe) على الفور إلى أكسيد الحديد (Fe_2O_3) في وجود الأكسجين في درجة حرارة الغرفة مما يزيد من تفاعلها مقارنة بجسيمات النانو الحديدية. يتم تصنيع جسيمات النانو من أكاسيد المعادن بشكل أساسي بسبب تفاعلها وكفاءتها المتزايدة [33]. والجسيمات النانوية التي يتم تصنيعها بشكل شائع هي أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3)، وأكسيد السيريوم (CeO_2)، وأكسيد الحديد (Fe_2O_3)، والمغنتيت (Fe_3O_4)، وثاني أكسيد السيليكون (SiO_2)، وأكسيد التيتانيوم (TiO_2)، وأكسيد الزنك (ZnO). تمتلك هذه الجسيمات النانوية خصائص استثنائية عند مقارنتها بنظيراتها المعدنية.

I .3.5.أساس الكربون

تُعرف الجسيمات النانوية المصنوعة بالكامل من الكربون بأنها أساس الكربون [34] ويمكن تصنيفها إلى فوليرينات، وجرافين، وأنابيب نانوية كربونية (CNT)، وألياف نانوية كربونية، وأسود الكربون وأحيانًا كربون نشط بحجم النانو، وهي موضحة في الشكل (**I. 6**).



الشكل I. 6: الجسيمات النانوية القائمة على الكربون: a- الفوليرينات، b- الجرافين، c- الأنابيب النانوية الكربونية، d- الألياف النانوية الكربونية، e- الكربون الأسود[30].

I .1.3.5. الفوليرينات. (C60): هي جزيء كربون كروي الشكل ويتكون من ذرات كربون مترابطة عن طريق التهجين sp2. ويتكون الهيكل الكروي من حوالي 28 إلى 1500 ذرة كربون بأقطار تصل إلى 8.2 نانومتر للطبقة الواحدة و4 إلى 36 نانومتر للفوليرينات متعددة الطبقات.

I .2.3.5. الجرافين: هو شكل متآصل للكربون. الجرافين عبارة عن شبكة سداسية من شبكة خلية النحل تتكون من ذرات الكربون في سطح مستو ثنائي الأبعاد. عمومًا يبلغ سمك طبقة الجرافين حوالي 1 نانومتر.

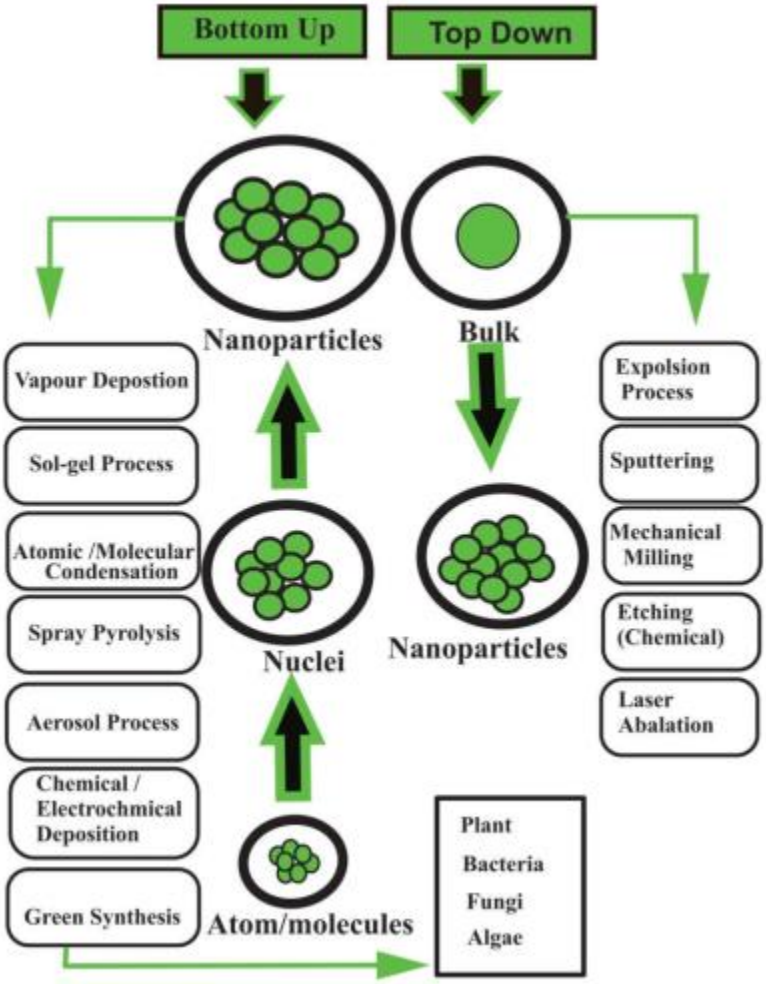
I .3.3.5. أنابيب الكربون النانوية (CNT): وهي رقائق نانوية من الجرافين تأخذ شكل خلية النحل من ذرات الكربون، يتم لفها في أسطوانات مجوفة لتشكيل أنابيب نانوية بأقطار تصل إلى 0.7 نانومتر للطبقة الواحدة و100 نانومتر للطبقة المتعددة وطول يتراوح من بضعة ميكرومترات إلى عدة ملليمترات. يمكن أن تكون الأطراف مجوفة أو مغلقة بجزيء نصف فوليرين.

I .4.3.5.ألياف الكربون النانوية: تُستخدم نفس رقائق الجرافين النانوية لإنتاج ألياف الكربون النانوية مثل أنابيب الكربون النانوية ولكنها ملفوفة في شكل مخروط بدلاً من الأنابيب الأسطوانية العادية.

I .4.3.5. أسود الكربون: مادة غير متبلورة مكونة من الكربون، كروية الشكل عمومًا بأقطار تتراوح من 20 إلى 70 نانومتر. يكون التفاعل بين الجسيمات مرتفعًا لدرجة أنها ترتبط في مجموعات وتكون تكتلات يبلغ قطرها حوالي 500 نانومتر.[30]

I. 6. تخليق الجسيمات النانوية

يتم تخليق الجسيمات النانوية بطرق مختلفة يتم تصنيفها إلى طريقة من أسفل إلى أعلى أو طريقة من أعلى إلى أسفل. يتم تقديم تمثيل مبسط للعملية في الشكل (**I. 7**).



الشكل I. 7: طرق تصنيع الجسيمات النانوية[35]

I. 6. 1.الطريقة من أسفل إلى أعلى

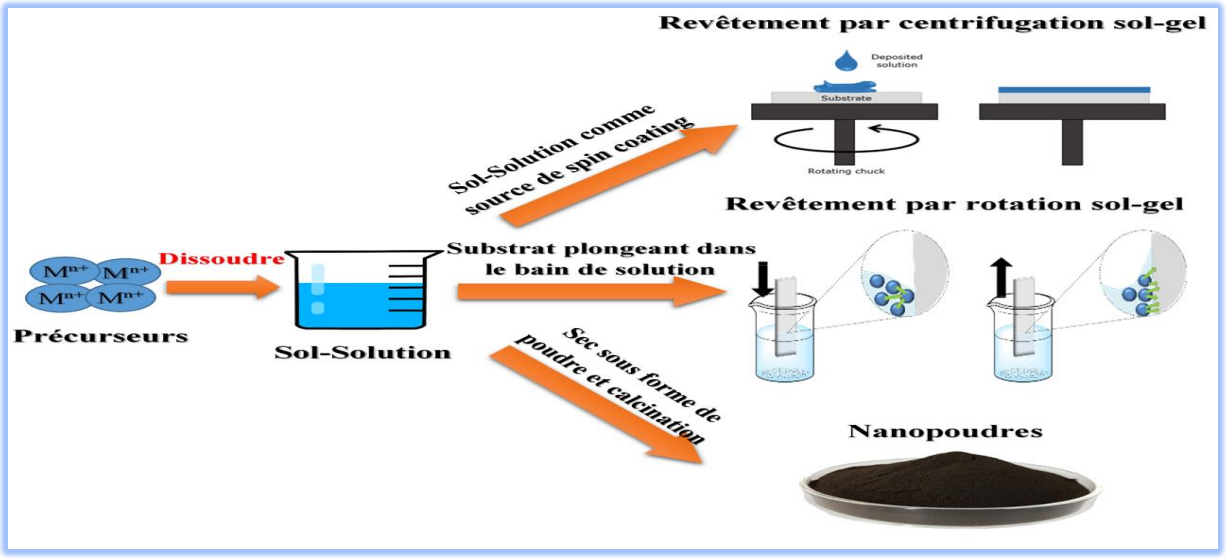
حيث يتم فيه بناء التراكيب النانوية ذرة بعد ذرة وجزيئة بعد جزيئة لتكون ذا حجم أكبر اذ يتم الحصول على جزيئات تتميز بصغر حجمها بحجم 1 nm ومن الطرق المستعملة طريقة البناء الحيويBiosynthesis التي تعتمد على سلسلة تفاعلات

ومن أهمها عمليات الإختزال للمواد الحيوية، ويمتاز هذا المفهوم بالحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة وكذلك قلة هدر المادة الأصلية، اذ تندرج طرق التحضير الكيميائية والاحيائية ضمن هذا المفهوم [9, 36].

السول-جل، والغزل، والترسيب الكيميائي للبخار (CVD)، والتحلل الحراري والتخليق الحيوي هي أكثر الطرق شيوعًا من أسفل إلى أعلى لإنتاج الجسيمات النانوية.

I. 6. 1.1. السول-جل

السول هو محلول غرواني من المواد الصلبة المعلقة في الطور السائل. والهلام هو جزيء صلب كبير مغمور في مذيب. السول-جل هو الطريقة المفضلة من الأسفل إلى الأعلى نظرًا لبساطته ولأن معظم الجسيمات النانوية يمكن تصنيعها من هذه الطريقة. إنها عملية كيميائية رطبة تحتوي على محلول كيميائي يعمل كمقدمة لنظام متكامل من الجسيمات المنفصلة. أكاسيد المعادن والكلوريدات هي المواد الأولية المستخدمة عادةً في عملية السول-جل [37]. ثم يتم تشتيت المادة الأولية في سائل مضيف إما عن طريق الرج أو التحريك أو الموجات فوق الصوتية ويحتوي النظام الناتج على طور سائل وصلب. يتم إجراء فصل طور لاستعادة الجسيمات النانوية بطرق مختلفة مثل الترسيب والترشيح والطرد المركزي ويتم إزالة الرطوبة بشكل أكبر عن طريق التجفيف [38]. الشكل (I. 8) يمثل رسم توضيحي لشرح عملية السول-جل.



الشكل I. 8: رسم تخطيطي لمعالجة السول جل[39].

I. 6. 2.1. الدوران

يتم تصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الدوران بواسطة مفاعل قرص دوار (SDR). يحتوي على قرص دوار داخل غرفة/مفاعل حيث يمكن التحكم في المعلمات الفيزيائية مثل درجة الحرارة. يمتلئ المفاعل عمومًا بالنيتروجين أو الغازات الخاملة الأخرى لإزالة الأكسجين من الداخل وتجنب التفاعلات الكيميائية [33] . يدور القرص بسرعات مختلفة حيث يتم ضخ السائل أي المادة الأولية والماء. يتسبب الدوران في اندماج الذرات أو الجزيئات معًا وترسيبها وجمعها وتجفيفها . تحدد معلمات

التشغيل المختلفة مثل معدل تدفق السائل وسرعة دوران القرص ونسبة السائل/المادة الأولية وموقع التغذية [40]وسطح القرص وما إلى ذلك خصائص الجسيمات النانوية المصنعة من SDR.

I. 6. 3.1. الترسيب الكيميائي للبخار (CVD)

هو ترسيب طبقة رقيقة من المتفاعلات الغازية على ركيزة. يتم الترسيب في غرفة تفاعل عند درجة حرارة الغرفة عن طريق الجمع بين جزيئات الغاز. يحدث التفاعل الكيميائي عندما تتلامس ركيزة ساخنة مع الغاز المدمج [34]. ينتج عن هذا التفاعل طبقة رقيقة من المنتج على سطح الركيزة يتم استعادتها واستخدامها. درجة حرارة الركيزة هي العامل المؤثر في الترسيب الكيميائي للبخار. تتمثل مزايا الترسيب الكيميائي للبخار في الجسيمات النانوية شديدة النقاء والموحدة والصلبة والقوية. تتمثل عيوب الترسيب الكيميائي للبخار في متطلبات المعدات الخاصة والمنتجات الثانوية الغازية شديدة السمية [41].

I. 6. 4.1. الانحلال الحراري

هي العملية الأكثر استخدامًا في الصناعات لإنتاج الجسيمات النانوية على نطاق واسع. وهي تنطوي على حرق مادة أولية باللهب. المادة الأولية هي إما سائل أو بخار يتم تغذيته في الفرن تحت ضغط عالٍ من خلال ثقب صغير حيث يحترق. ثم يتم تصنيف غازات الاحتراق أو المنتج الثانوي في الهواء لاستعادة الجسيمات النانوية. تستخدم بعض الأفران الليزر والبلازما بدلاً من اللهب لإنتاج درجة حرارة عالية للتبخير السهل. مزايا الانحلال الحراري بسيطة وفعالة وفعالة من حيث التكلفة وعملية مستمرة ذات إنتاجية عالية.[42] الشكل (**I. 9**).

الشكل I. 9: رسم تخطيطي تمثيلي للعملية الحرارية المائية [43]

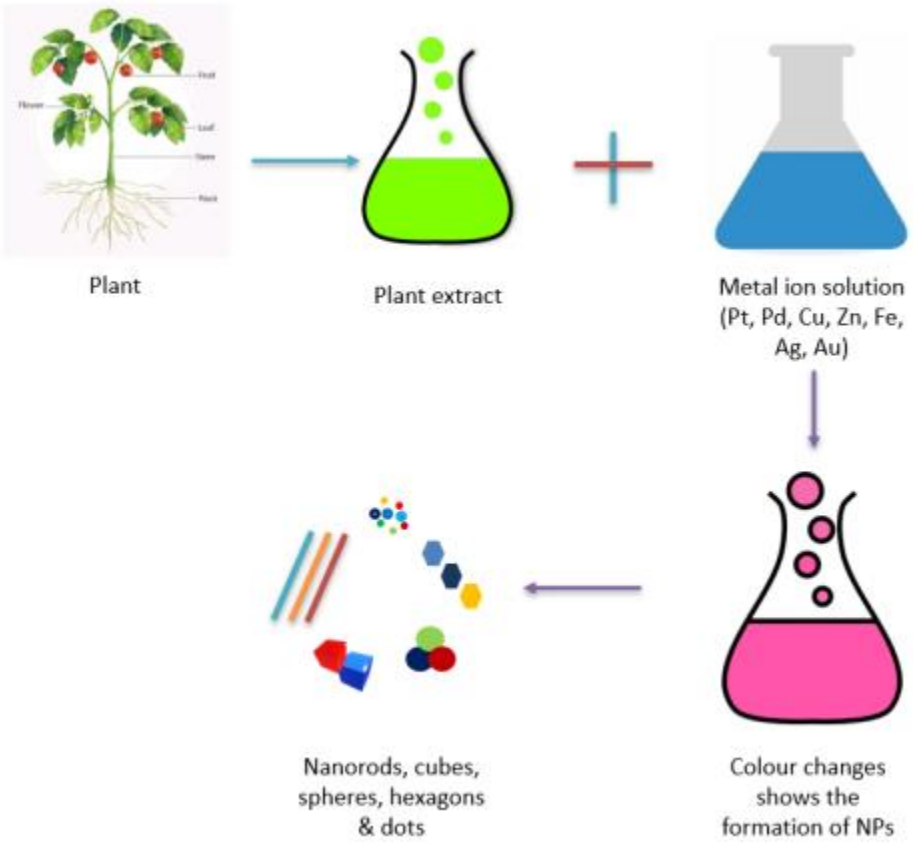
I. 6. 5.1. التخليق الحيوي طريقة التخليق الأخضر

تمثل الطريقة البيولوجية بديلاً صديقًا للبيئة للطرق الكيميائية والفيزيائية في إنتاج الجسيمات النانوية. إضافة إلى ذلك، فإن هذه الطريقة لا تتطلب استخدام مواد كيميائية مكلفة أو ضارة أو سامة. يمكن إنتاج جسيمات نانوية معدنية بأشكال وأحجام وتركيبات وخصائص فيزيائية وكيميائية متنوعة بفضل الطريقة البيولوجية التي أصبحت شائعة الاستخدام في السنوات الأخيرة.

يتم التخليق البيولوجي في خطوة واحدة باستخدام كائنات حية مثل البكتيريا، الخمائر، العفن، الطحالب، النباتات أو منتجاتها. تقوم جزيئات مثل البروتينات، الإنزيمات، المركبات الفينولية، الأمينات، القلويدات والأصباغ الموجودة في النباتات والكائنات الدقيقة بعملية اختزال تُنتج الجسيمات النانوية.

في الطرق الكيميائية والفيزيائية التقليدية، تحمل عوامل الاختزال المستخدمة لاختزال أيونات المعادن وعوامل التثبيت التي تُستخدم لمنع تكتل الجسيمات النانوية المنتجة خطر التسمم على البيئة والخلايا. بالإضافة إلى ذلك، يُعتقد أن محتوى الجسيمات النانوية المنتجة باستخدام هذه الطرق قد يكون سامًا بسبب شكلها وحجمها وكيمياء سطحها.

أما في طريقة التخليق الأخضر الشكل (**I. 10**) التي تُنتج فيها جسيمات نانوية متوافقة حيويًا، فإن عوامل الاختزال والتثبيت تتوافر بشكل طبيعي في الكائنات البيولوجية المستخدمة.[44].



الشكل I. 10: رسم تخطيطي للتوليف الأخضر لجزيئات النانو

I. 6. 2.طريقة من أعلى إلى أسفل

الطريقة من أعلى إلى أسفل أو الطريقة التدميرية هي تقليص مادة كبيرة إلى جزيئات بمقياس نانومتري. تعد الطحن الميكانيكي، والطباعة النانوية، والاستئصال بالليزر، والرش، والتحلل الحراري من أكثر طرق تخليق الجسيمات النانوية استخدامًا. حيث يتم تحول المواد ذات الحجم الكبير إلى حجم أصغر وصولا إلى الحجم النانوي المطلوب فأصغر حجم أمكن الوصول إليه هو 100 nm إذ تندرج طرق التحضير الفيزيائية والميكانيكية تحت هذا المفهوم[6, 9, 36].

I. 6. 2.1. الطحن الميكانيكي

الطحن الميكانيكي من بين الطرق المختلفة من أعلى إلى أسفل، يعد الطحن الميكانيكي هو الأكثر استخدامًا على نطاق واسع لإنتاج جسيمات نانوية مختلفة. تُستخدم الطحن الميكانيكي لطحن الجسيمات النانوية بعد التلدين أثناء التخليق حيث يتم طحن عناصر مختلفة في جو خامل [45]. العوامل المؤثرة في الطحن الميكانيكي هي التشوه البلاستيكي الذي يؤدي إلى شكل الجسيمات، ويؤدي الكسر إلى انخفاض حجم الجسيمات، ويؤدي اللحام البارد إلى زيادة حجم الجسيمات.

I. 6. 2.2. الطباعة النانوية" أو "الليثوغرافيا النانوية

بشكل عام، الطباعة النانوية هي عملية طباعة الشكل أو البنية المطلوبة على مادة حساسة للضوء والتي تزيل بشكل انتقائي جزءًا من المادة لإنشاء الشكل والبنية المطلوبة. تتمثل المزايا الرئيسية للطباعة النانوية في إنتاج جسيم نانوي واحد إلى مجموعة ذات الشكل والحجم المطلوبين. العيوب هي متطلبات المعدات المعقدة والتكلفة المرتبطة بها [46].

I. 6. 2.3. الازالة بالليزر

تعتبر طريقة الإزالة بالليزر في المحلول (LASiS) طريقة شائعة لإنتاج الجسيمات النانوية من مذيبات مختلفة. يؤدي تشعيع المعدن المغمور في محلول سائل بواسطة شعاع الليزر إلى تكثيف عمود البلازما الذي ينتج جسيمات نانوية [47] . إنها طريقة موثوقة من أعلى إلى أسفل توفر حلاً بديلاً للاختزال الكيميائي التقليدي للمعادن لتخليق جسيمات نانوية قائمة على المعادن. نظرًا لأن LASiS يوفر تخليقًا مستقرًا للجسيمات النانوية في المذيبات العضوية والماء لا يتطلب أي عامل تثبيت أو مواد كيميائية، فهي عملية "خضراء".

I. 6. 2.4. الترسيب بالتبخير المهبطي

هو ترسيب الجسيمات النانوية على سطح ما عن طريق إخراج الجسيمات منه عن طريق الاصطدام بالأيونات [48]. عادةً ما يتضمن الترسيب المهبطي تشكيل طبقة رقيقة من الجسيمات النانوية يليها التلدين .(Annealing) تُحدد سمك الطبقة، ودرجة حرارة التلدين، ومدة التلدين، ونوع الركيزة الخصائص النهائية للجسيمات النانوية من حيث الشكل والحجم.[49].

I. 6. 2.5. التفكك الحراري

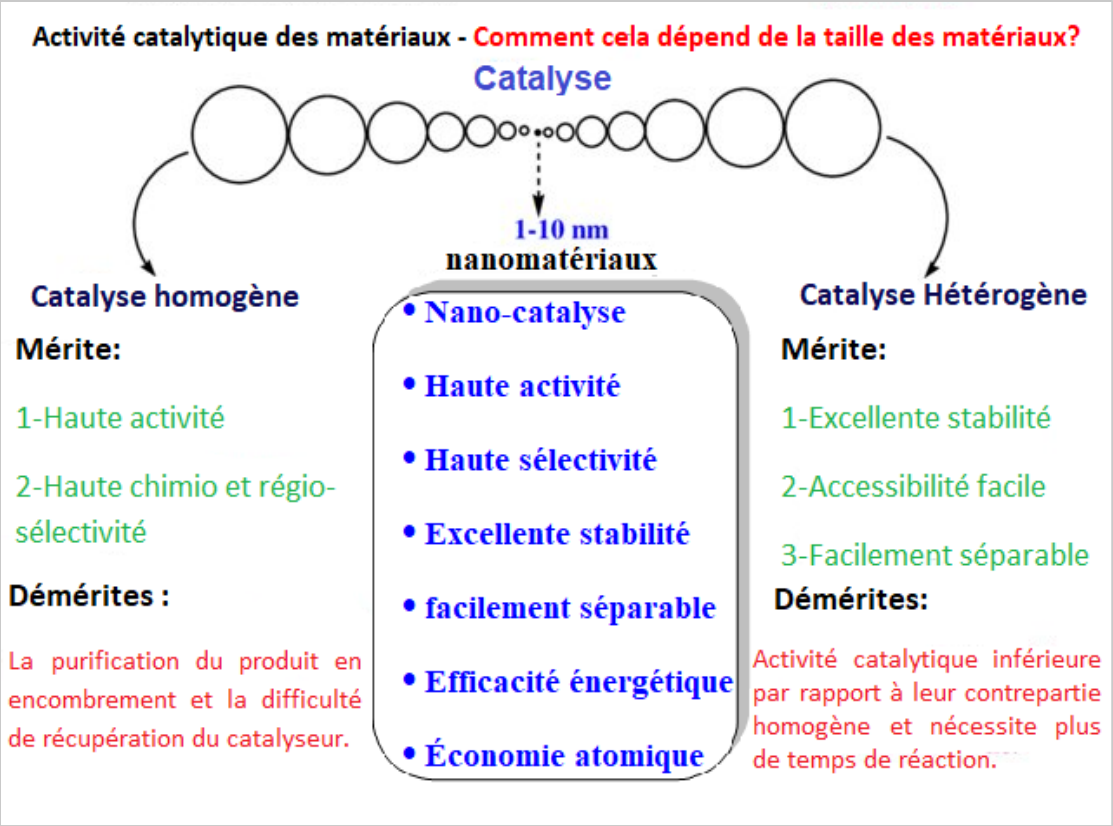
هو تفاعل كيميائي ماص للحرارة ينتج عن الحرارة التي تكسر الروابط الكيميائية في المركب [32]. درجة الحرارة المحددة التي يتحلل عندها العنصر كيميائيًا هي درجة حرارة التحلل. يتم إنتاج الجسيمات النانوية عن طريق تحلل المعدن عند درجات حرارة محددة من خلال الخضوع لتفاعل كيميائي ينتج عنه منتجات ثانوية.

I. 7. خصائص المواد النانوية

يؤدي الانتقال من الحالة الكبيرة للأكسيد إلى جسيم الأكسيد النانو إلى ظهور خصائص جديدة، فيما يلي سيتم تقديم عرض سريع للخصائص التحفيزية والمضادة للميكروبات والمغناطيسية والضوئية والاهتزازية للجسيمات النانوية من خلال توضيحها ببعض النتائج لدراسات سابقة[50].

I. 7. 1.الخصائص الحفزية

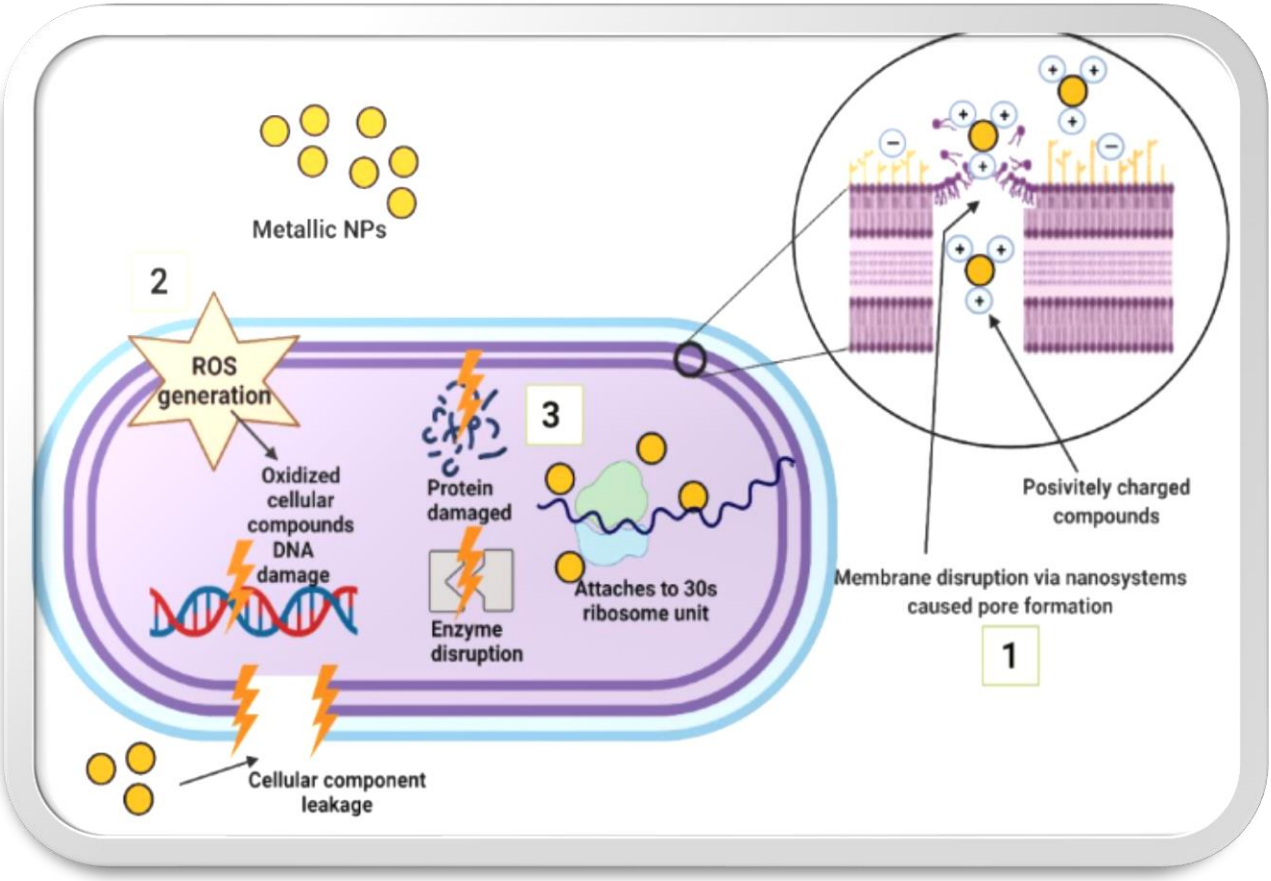
التحفيز هو أحد التطبيقات الرائدة للجسيمات النانوية. تم استخدام عناصر ومواد مختلفة مثل الألومنيوم والحديد وثاني أكسيد التيتانيوم والطين والسيليكا كمحفزات نانوية لسنوات عديدة. لكن التفسير الصحيح لسلوكها التحفيزي الهائل الذي أظهرته NPs لا يزال غير مفهوم تمامًا. إن المساحة السطحية الكبيرة للجسيمات النانوية لها تأثير إيجابي مباشر على معدل التفاعل وقد توفر أيضًا تفسيرًا معقولاً لنشاطها التحفيزي. يمكن أن تؤثر أيضًا خصائص البنية والشكل لجميع المواد على المستوى النانوي على النشاط التحفيزي للمادة. إن الضبط الدقيق للمحفزات النانوية، من حيث التركيب (ثنائي المعدن، أو النوع ذو الغلاف الأساسي، أو استخدام الدعامات)، والشكل والحجم قد سمح بقدر أكبر من الانتقائية. وبالتالي فإن السؤال كيف تؤثر الخصائص الفيزيائية للجسيمات النانوية على خصائصها التحفيزية؟ وكيف يمكن أن تؤثر معلمات التصنيع أيضا على هذه الخصائص الفيزيائية؟ . ومن خلال فهمها بشكل أفضل، يمكن للعلماء تصميم محفزات نانوية نشطة للغاية، وانتقائية للغاية، ومرونة للغاية. كل هذه المزايا ستسمح للتفاعلات الكيميائية الصناعية باستخدام الموارد بشكل أكثر كفاءة، واستهلاك طاقة أقل وإنتاج نفايات أقل، مما سيساعد في مواجهة تأثير عمليتنا الكيميائية على البيئة [27, 51]. تُعرف الجسيمات النانوية بأنها المحفز الصناعي الأكثر أهمية ولها تطبيق أوسع يتراوح من التصنيع الكيميائي إلى تحويل الطاقة وتخزينها. يرجع النشاط التحفيزي المتغير والخاص بالجسيمات النانوية إلى عدم تجانسها واختلافاتها الفردية في الحجم والشكل. يمثل الشكل **(I. 11)** الفرق الأساسي بين الحفز السائب والحفز الموضح بالمواد النانوية.



الشكل I. 11: مقارنة الفعالية للمحفزات المتجانسة وغير المتجانسة والنانوية [52]

I. 7. 2. خصائص مضادة للميكروبات

عرفت المعادن وأكاسيد المعادن منذ قرون بآليتها المضادة للبكتيريا، حيث تم استخدام الأواني الفضية لمياه الشرب منذ 4000م [53] وقد سمحت الأبحاث الحديثة في فيزياء النانو بدراسة الخصائص المضادة للبكتيريا لمختلف المعادن النانوية [54] و تتضمن آلية عمل الجسيمات النانوية المعدنية كما هو موضح في **الشكل (I. 12)** كالتلي: آلية (1) تعطيل جدران الخلايا، وبالتالي زيادة نفاذيتها نتيجة للتفاعل الكهرو ستاتيكي بين الجزيئات سالبة الشحنة من جدار الخلية للكائن الحي الدقيق والجسيمات النانوية المشحونة إيجابيا مما يؤدي إلى تسرب محتويات السيتوبلازم [55] والتسبب في اضطراب محتمل في الغشاء[56] ؛ آلية (2) تتكون من توليد أنواع الأكسجين التفاعلية السامة(ROS) و يؤدي الإجهاد التأكسدي إلى أكسدة الجلوتاثيون(glutathione), مما يعطل آليات الدفاع المضادة للأكسدة للبكتيريا ضد أنواع الأكسجين التفاعلية، و يسبب الإنتاج المفرط لـROS اضطرابات في توازن الأكسدة و الاختزال، مما يؤدي إلى الإجهاد التأكسدي، وبالتالي يؤثر على الدهون الغشائية ويعدل الحمض النووي وكذلك بنية البروتين [57, 58] ؛ آلية (3) تتضمن الارتباط بالمكونات داخل الخلايا من بين أشياء أخرى، مما يتسبب في تلف الحمض النووي والبروتينات وتثبيط النشاط الأنزيمي [59]و يمكن لتفاعل الجسيمات النانوية المعدنية مع الحمض النووي أن يفسد أو يقطع الحمض النووي ويعطل انقسام الخلايا، و يوضح الشكل **(I. 12)**.تمثيل تخطيطي للآليات المختلفة لعمل الجسيمات النانوية.

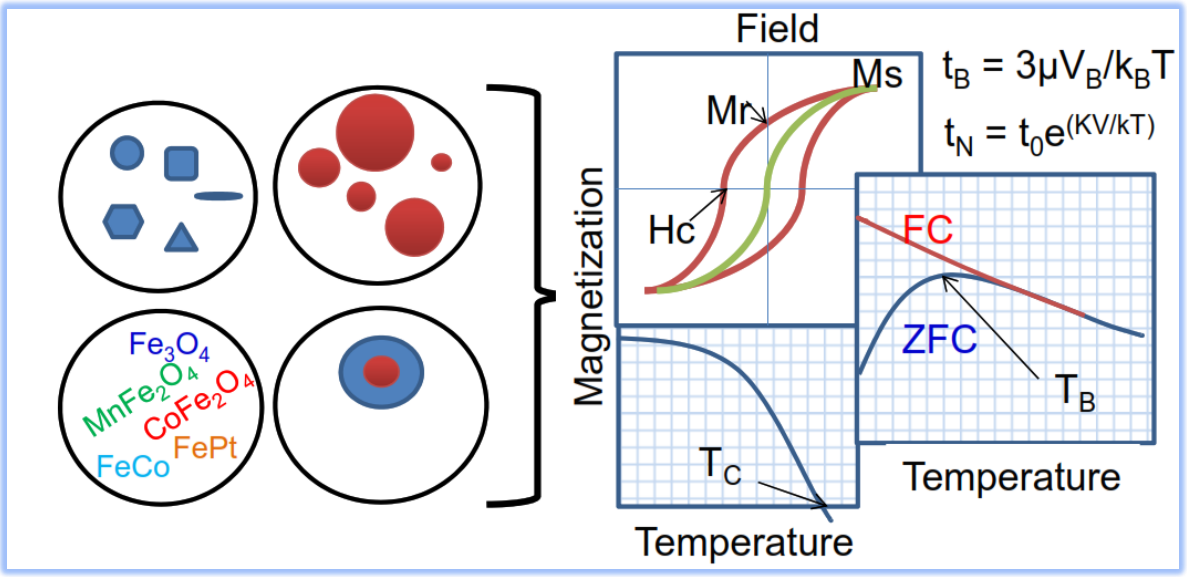


الشكل I. 12: الآليات الرئيسية للنشاط المضاد للميكروبات للجسيمات النانوية المعدنية **[60]**

I. 7. 3. الخواص المغناطيسية

كانت الجسيمات النانوية المغناطيسية (MNPs) موضوعًا للعديد من الدراسات على مدار الخمسين عامًا الماضية وما زالت تجلب الاهتمام نظرًا لاستخدامها المحتمل في مجالات تتراوح من تخزين البيانات عالية الكثافة إلى التطبيقات الطبية الحيوية، تنشأ الخصائص الفريدة للـ MNPsمن حقيقة أن هذه المغناطيسات النانوية تختلف عن أملاحها بسبب نسب السطح إلى الحجم. لتوضيح كيفية الارتباط الوثيق بين بنية MNPs والخصائص الناتجة، يمكننا استخدام تطبيق محدد لتحديد المعلمات التي تضبط الخصائص المغناطيسية الفعالة ; في سياق الاستشعار الحيوي على سبيل المثال، تُفضل الجسيمات النانوية ذات المغنطة العالية عند التشبع لأنها توفر حساسية وكفاءة فائقة ، و أثبتت العديد من الدراسات أن مغنطة التشبع تزداد خطيًا مع الحجم حتى تصل إلى القيمة الإجمالية، و على الرغم من أن العلاقة بين المغنطة والشكل ليست مباشرة، إلا أن تأثير الهندسة على الخواص المغناطيسية لا يزال يتم تقييمه لتطبيقات الاستشعار الحيوي، و يلعب التركيب أيضا دورًا مه ًما في التأثير على الخواص المغناطيسية، ومع ذلك بسبب المخاوف بشأن سمية العناصر أو المركبات المعنية، فقد تم فحص تأثير الاختلاف التركيبي بشكل عام فقط للتطبيقات خارج الجسم الحي؛ ولذلك، فإن البيانات الخاصة بالتطبيقات التي تنطوي على الاتصال البيولوجي تعكس هذه القيود بالنسبة لأجهزة الاستشعار الحيوية القابلة للزرع مثل أنظمة مراقبة نسبة الجلوكوز في الدم، حيث

يمثل التوافق الحيوي تحديًا كبيرًا، و تتعلق هذه المخاوف أيضا بالمواد المغناطيسية المختلفة المستخدمة، وغالبًا ما يتم معالجتها عن طريق تغليف MNPs بطلاء مناسب ، و تعد طبيعة الطلاء أحد الاعتبارات المهمة في تصميمات MNP الشكل **(I. 13)** ذات القشرة الأساسية لأن الطلاء يمكن أن يعزز أو يقلل بشكل كبير الخواص المغناطيسية للنواة اعتمادا على التفاعل بين سطح الجسيمات النانوية ، والسمك النسبي للنواة المغلفة وحجم الجسيمات النانوية المطلية.[22, 61]



الشكل I. 13: تأثير المعلمات المختلفة (على سبيل المثال، الشكل والحجم والتركيب والبنية) على الخواص المغناطيسية لجسيمات النانو المعدنية [61]

I. 7. 4. الخصائص البصرية

تتمتع الجسيمات النانوية بخصائص بصرية مثيرة للغاية. وكانت أولى الخصائص التي تم اكتشافها، وأشهر مثال يعكس هذه الميزة هو الكأس الخضراء Lycurgus التي تعود إلى القرن الرابع الميلادي. هذا الكائن، عندما يتعرض لضوء النهار، يعطي انعكاسات حمراء بفضل الجسيمات النانوية من الذهب) الشكل **(I.14)**[62] .الذهب الصلب لونه أصفر لأنه يمتص الضوء الأزرق، في حين أن الذهب في الحالة النانوية قد يظهر بلون أحمر. علاوة على ذلك، بما أن الجسيمات النانوية أصغر من طول موجة الضوء المرئي، فإن تشتت الضوء بواسطة الجسيمات يصبح ضئيلاً. وعند وجود المجال الكهرومغناطيسي للضوء، يتم تحفيز الإلكترونات الحرة في الجسيمات النانوية المعدنية. يحدث هذا الظاهرة من الرنين عند طول موجي معين حسب الوسط: يعتمد لون التعليق على حجم وشكل الجسيمات النانوية (كروية، أنابيب نانوية) [63].

الشكل I. 14: كأس *Lycurgus* [62, 64]

I. 7. 5. خاصية الاهتزاز

تعد دراسة الخواص الفيزيائية للجسيمات النانوية من المواضيع المهمة في البحث العلمي الحالي، حيث أن هذه الجسيمات تُشكل العناصر الأساسية للمواد المجمعة العنقودية. وبالتالي، يُعد الفهم العميق لخصائص الجسيمات النانوية خطوة مهمة على الطريق نحو التصنيع الخاضع للرقابة للمواد ذات البنية النانوية. تُعد كثافة حالات الاهتزاز (VDOS) من العناصر الأساسية لفهم العديد من الخصائص الفيزيائية لأنظمة الحالة الصلبة، إذ لا تقتصر وظيفتها على وصف ديناميكيات الشبكة، بل تساهم في تحديد خصائص أخرى مثل سرعة الصوت والسعة الحرارية وعامل Debye-Waller. كما أن كثافة حالات الاهتزاز تلعب دورًا في تحديد التحولات الهيكلية للجسيمات النانوية المعدنية من خلال المساهمات الأنتروبية. في حين أن VDOS للمواد النانوية البلورية ذات أحجام الجسيمات الأقل من 100 نانومتر قد تم دراستها بشكل واسع تجريبيًا ونظريًا.[65]

I. 8. التوصيف

يتم توصيف الجسيمات النانوية من خلال تقنيات قياس مختلفة تم تلخيصها في الجدول **(I.1)**.

الجدول I. 1. طرق مختلفة لتوصف الجسيمات النانوية في الطور الصلب والسائل والغازي

الخصائص	صلب	سائل	غازي
الحجم	المجهر الإلكتروني والحيود بالليزر للعينات السائبة	مطيافية ارتباط الفوتونات والطرد المركزي.	جهاز قياس حجم الجسيمات بالمرشح الكهربائي (SMPS)وعداد الجسيمات البصرية.
المساحة السطحية	BET متساوي الحرارة	المعايرة البسيطة وتجارب الرنين المغناطيسي النووي (NMR).	جهاز قياس حجم الجسيمات بالمرشح الكهربائي (SMPS)وجهاز تحليل الحركية الديناميكية للأحجام (DMA).
التركيب	التحليل باستخدام **XPS** (مطيافية الأشعة السينية للإلكترونات) وهضم كيميائي يليه تحليل كيميائي رطب للعينات الكلية.	الهضم الكيميائي من أجل قياس الطيف الكتلي، والتحليل الطيفي للانبعاث الذري، وكروماتوغرافيا الأيونات.	يتم جمع الجسيمات للتحليل باستخدام التقنيات الطيفية أو الكيميائية الرطبة.
شكل السطح	تحليل الصور المجهرية الإلكترونية.	الترسيب على سطح من أجل الفحص باستخدام المجهر الإلكتروني.	جمع الجسيمات كهربائيًا أو عن طريق الترشيح من أجل التصوير باستخدام المجهر الإلكتروني.
الشحنة السطحية	(Zeta الجهد زيتا Potential)	(Zeta الجهد زيتا Potential)	Differential) DMA Mobility Analyzer)
دراسة البلورات	حيود الأشعة السينية أو النيوترونات للمساحيق.	/	/

I. 8. 1. الحجم

يعتبر الجسيم أحد أكثر القياسات الأساسية والمهمة لتوصيف الجسيمات النانوية. فهو يحدد حجم الجسيم وتوزيعه وما إذا كان يقع ضمن نطاق النانو أو الميكرو. يتم قياس حجم الجسيم وتوزيعه عادةً باستخدام المجهر الإلكتروني. تُستخدم صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) لقياس الجسيمات والتجمعات بينما تُستخدم طرق حيود الليزر لقياس العينات السائبة في الطور الصلب [66]. يتم قياس الجسيمات في الطور السائل باستخدام مطيافية ارتباط الفوتون

والطرد المركزي. يصعب استخدام تقنيات التصوير الخاصة بالجسيمات في الطور الغازي ولا يُنصح باستخدامها، وبالتالي يتم استخدام مقياس الجسيمات بالحركة الماسحة (SMPS) الذي يوفر قياسات سريعة ودقيقة مقارنة بالطرق الأخرى.

I. 8. 2. مساحة السطح

تعتبر مساحة السطح أيضًا عاملاً مهمًا في توصيف الجسيمات النانوية. تؤثر نسبة مساحة السطح إلى الحجم للجسيم النانوي بشكل كبير على أدائه وخصائصه. يتم قياس مساحة السطح عادةً باستخدام تحليل BET. تكفي المعايرة البسيطة لتحليل مساحة سطح الجسيمات في الطور السائل، لكنها عملية تتطلب الكثير من العمل. وبالتالي يتم استخدام مطيافية الرنين المغناطيسي النووي (NMR). يتم استخدام SMPS المعدل ومحلل الحركة التفاضلية (DMA) لقياس مساحة سطح الجسيمات النانوية في الطور الغازي.[30]

I. 8. 3. التركيب

يحدد التركيب الكيميائي أو العنصري نقاء وأداء الجسيمات النانوية. قد يؤدي وجود عناصر ثانوية أعلى أو غير مرغوب فيها في الجسيمات النانوية إلى تقليل كفاءتها ويؤدي أيضًا إلى تفاعل ثانوي وتلوث في العملية. يتم إجراء قياس التركيب عادةً بواسطة مطيافية الأشعة السينية الضوئية الإلكترونية (XPS) [67]. تتضمن بعض التقنيات الهضم الكيميائي للجسيمات متبوعًا بالتحليل الكيميائي الرطب مثل مطيافية الكتلة ومطيافية الانبعاث الذري وكروماتوغرافيا الأيونات. يتم جمع الجسيمات في الطور الغازي إما عن طريق الترشيح أو الكهروستاتيكي ويتم استخدام تقنيات التحليل الطيفي أو الكيميائي الرطب للتحليل [68].

I. 8. 4. مورفولوجيا السطح

تتمتع الجسيمات النانوية بأشكال وهياكل سطحية مختلفة تلعب دورًا رئيسيًا في استغلال خصائصها. تشمل بعض الأشكال أشكالاً كروية ومسطحة وأسطوانية وأنبوبية ومخروطية وغير منتظمة مع سطح يشبه البلورات أو غير المتبلور مع وجود تناسق أو عدم انتظام على السطح. يتم تحديد السطح بشكل عام من خلال تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني مثل SEM و TEM [69]. يتم ترسيب الجسيمات في الطور السائل على السطح وتحليلها بينما يتم التقاط الجسيمات في الطور الغازي كهربائيًا أو عن طريق الترشيح للتصوير باستخدام المجهر الإلكتروني.

I. 8. 5. الشحنة السطحية

تحدد الشحنة السطحية أو شحنة الجسيمات النانوية تفاعلاتها مع الهدف. بشكل عام، يتم استخدام مقياس الجهد زيتا لقياس الشحنات السطحية واستقرار انتشارها في المحلول [66]. يتم استخدام محلل الحركة التفاضلية (DMA) لتحديد شحنة الجسيمات النانوية في الطور الغازي.

I. 9. التطبيقات

فيما يلي بعض التطبيقات المهمة للجسيمات النانوية.

I. 9. 1.مستحضرات التجميل ومستحضرات الوقاية من الشمس

تفتقر واقيات الشمس التقليدية للحماية من الأشعة فوق البنفسجية إلى الاستقرار طويل الأمد أثناء الاستخدام. توفر واقيات الشمس التي تحتوي على جسيمات نانوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم العديد من المزايا. وجدت خاصية الحماية من الأشعة فوق البنفسجية لجسيمات أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك النانوية لأنها شفافة للضوء المرئي بالإضافة إلى امتصاص وعكس الأشعة فوق البنفسجية طريقها لاستخدامها في بعض واقيات الشمس. تستخدم بعض أحمر الشفاه جسيمات أكسيد الحديد النانوية كصبغة [70].

I. 9. 2. الإلكترونيات

إن الحاجة المتزايدة للشاشات الكبيرة الحجم وعالية السطوع في الأيام الأخيرة والتي تستخدم في شاشات الكمبيوتر والتلفزيون تشجع على استخدام الجسيمات النانوية في تكنولوجيا العرض. على سبيل المثال، يتم استخدام تيلورايد الرصاص النانوية وكبريتيد الكادميوم وسيلينيد الزنك والكبريتيد في الثنائيات الباعثة للضوء (LED) للشاشات الحديثة [71]. أدى التطور في الإلكترونيات الاستهلاكية المحمولة مثل الهواتف المحمولة وأجهزة الكمبيوتر المحمولة إلى الطلب الهائل على بطاريات مدمجة وخفيفة الوزن وعالية السعة. تعد الجسيمات النانوية الخيار الأمثل لألواح الفصل في البطاريات. يمكن تخزين قدر أكبر بكثير من الطاقة مقارنة بالبطاريات التقليدية بسبب بنيتها الشبيهة بالرغوة (الهلام الهوائي). تتطلب البطاريات المصنوعة من النيكل النانوية وهيدريدات المعادن، بسبب مساحتها السطحية الكبيرة، إعادة شحن أقل وتدوم لفترة أطول[72]. تُستخدم الزيادة في التوصيل الكهربائي للجسيمات النانوية للكشف عن الغازات مثل NO_2 وNH_3 [73]. ويرجع هذا إلى زيادة مسام الجسيمات النانوية بسبب انتقال الشحنة من الجسيمات النانوية إلى NO_2 حيث تربطها جزيئات الغاز معًا مما يجعلها مستشعرات غاز أفضل.

I. 9. 3. التحفيز

تحتوي الجسيمات النانوية على مساحة سطح عالية توفر نشاطًا تحفيزيًا أعلى. نظرًا لنسبة سطحها إلى حجمها الكبيرة للغاية، تعمل الجسيمات النانوية كمحفز فعال في إنتاج المواد الكيميائية [74]. أحد التطبيقات المهمة هو استخدام جسيمات النانو البلاتينية في المحولات المحفزة للسيارات لأنها تقلل من كمية البلاتين المطلوبة بسبب المساحة السطحية العالية جدًا للجسيمات النانوية وبالتالي تقليل التكلفة بشكل كبير وتحسين الأداء. يتم إجراء بعض التفاعلات الكيميائية على سبيل المثال، اختزال أكسيد النيكل إلى نيكل معدني (Ni) باستخدام الجسيمات النانوية.

I. 9. 4.الطب

لقد حسنت تقنية النانو المجال الطبي من خلال استخدام الجسيمات النانوية في توصيل الأدوية. يمكن توصيل الدواء إلى خلايا محددة باستخدام الجسيمات النانوية [75]. يتم تقليل إجمالي استهلاك الدواء والآثار الجانبية بشكل كبير عن طريق وضع الدواء في المنطقة المطلوبة بالجرعة المطلوبة. تقلل هذه الطريقة من التكلفة والآثار الجانبية. يمكن إجراء إعادة إنتاج وإصلاح الأنسجة التالفة (هندسة الأنسجة) بمساعدة تقنية النانو. يمكن استبدال العلاجات التقليدية مثل الغرسات الاصطناعية وزرع الأعضاء بهندسة الأنسجة. أحد الأمثلة على ذلك هو نمو هياكل أنابيب الكربون النانوية للعظام [76]. استخدام الذهب في الطب ليس جديدًا. في الأيورفيدا، وهو نظام طبي هندي، يستخدم الذهب في العديد من الممارسات. ومن بين الوصفات الطبية الشائعة استخدام الذهب لتحسين الذاكرة. ولتعزيز اللياقة العقلية للطفل، يتم تضمين الذهب في بعض المستحضرات الطبية [77].

I. 9. 5.الغذاء

يتم تحقيق التحسن في إنتاج ومعالجة وحماية وتعبئة الأغذية من خلال دمج تكنولوجيا النانو. على سبيل المثال، يمكن لطلاء النانو المركب في عملية تعبئة الأغذية أن يقدم بشكل مباشر المواد المضادة للميكروبات على سطح الفيلم المطلي [78]. أحد الأمثلة على ذلك هو أن صناعة إنتاج زيت الكانولا تتضمن قطرات النانو، وهي مادة مضافة مصممة لنقل الفيتامينات والمعادن في الغذاء.

I. 10. تقنية النانو لتنقية المياه

توفر تقنية النانو حلاً مبتكرًا وفعالاً لمعالجة قضايا تلوث المياه المتعلقة بالكمية والجودة. تساهم المواد في تطوير عمليات معالجة أكثر إنتاجية بشكل تدريجي بين أنظمة المياه المتقدمة [79]. منذ اختراع تقنية النانو في تنقية المياه وحتى الآن، تُظهر هذه التقنية فعاليتها في معالجة المياه[80].

تم استخدام المواد النانوية في تنقية المياه وأُجريت تجارب معملية على هذه المواد لإزالة الملوثات من الماء، وقد أعطت نتائج ناجحة مثل أكسيد الجرافين لإزالة الملوثات الأيونية السامة [81]، والمواد القائمة على الجرافين المستخدمة لإزالة النويدات المشعة للمعادن الثقيلة [82] ، وأنابيب الكربون النانوية المستخدمة لإزالة المعادن الثقيلة والملوثات العضوية [83]، والجسيمات النانوية النشطة بيولوجيًا لإزالة البكتيريا، والأغشية المحاكية للحيوية لإزالة الأملاح من الماء وما إلى ذلك. أعلاه، تم ذكر تقنيات الأغشية كطريقة لمعالجة المياه.

ساهمت المواد النانوية في تطوير عمليات الترشيح هذه وجعلتها أكثر كفاءة ومن ناحية أخرى جعلتها ميسورة التكلفة [84]. تم استخدام الجسيمات النانوية قدر الإمكان في تصنيع الأغشية إما عن طريق مزج الجسيمات النانوية المجمعة في غشاء مسامي للسماح بالتحكم في نفاذية ومقاومة التلوث في هياكل مختلفة ووظائف مهمة [85]. أخيرًا، تم استخدام الوسائط النانوية الليفية أيضًا لتحسين أنظمة الترشيح نظرًا لنفاذيتها العالية وخصائص حجم المسام الصغيرة. يتم تصنيعها من خلال عملية تصنيع جديدة وفعالة، وهي الغزل الكهربائي وقد تظهر خصائص مختلفة اعتمادًا على البوليمرات المختارة[86].

المراجع

1. Giljohann, D.A., et al., *Gold nanoparticles for biology and medicine.* 2020: p. 55-90.
2. Altavilla, C., et al., *Inorganic nanoparticles: synthesis, applications and perspectives—an overview.* 2011: p. 1-17.
3. Brun, N., L. Mazerolles, and M.J.J.o.M.S.L. Pernot, *Microstructure of opaque red glass containing copper.* 1991. **10**(23): p. 1418-1420.
4. Colomban, P., et al., *Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya.* 2003. **34**(3): p. 205-213.
5. Faraday, M.J.P.t.o.t.R.S.o.L., *X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light.* 1857(147): p. 145-181.
6. Nasrollahzadeh, M., et al., *An introduction to nanotechnology*, in *Interface science and technology*. 2019, Elsevier. p. 1-27.
7. Pokrajac, L., et al., *Nanotechnology for a sustainable future: Addressing global challenges with the international network4sustainable nanotechnology*. 2021, ACS Publications.
8. Manou, L., et al., *What does "Nanoscience–Nanotechnology" mean to primary school teachers?* 2022. **20**(6): p. 1269-1290.
9. Vijayaraghavan, K. and T.J.J.o.e.c.e. Ashokkumar, *Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications.* 2017. **5**(5): p. 4866-4883.
10. Bayda, S., et al., *The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine.* 2019. **25**(1): p. 112.
11. Sepeur, S., *Nanotechnology: technical basics and applications*. 2008: Vincentz Network GmbH & Co KG.
12. Kumar, P.P., et al., *Synthesis of magnesium oxide nanoparticle by eco friendly method (green synthesis)–A review.* 2021. **37**: p. 3028-3030.
13. Kaehler, T.J.C.c., *Nanotechnology: basic concepts and definitions.* 1994. **40**(9): p. 1797-1797.
14. Daniel, M.-C. and D.J.C.r. Astruc, *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.* 2004. **104**(1): p. 293-346.
15. Rao, C. and A.J.J.o.M.C. Cheetham, *Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects.* 2001. **11**(12): p. 2887-2894.
16. Roco, M.C.J.J.o.N.R., *The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years*. 2011, Springer. p. 427-445.
17. Berra, D., *Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques*. 2020, Thèse de doctorat. Université El Oued.
18. Yaqoob, A.A., et al., *Recent advances in metal decorated nanomaterials and their various biological applications: a review.* 2020. **8**: p. 341.
19. Olchowik, J., et al., *The effect of silver and copper nanoparticles on the condition of english oak (Quercus robur L.) seedlings in a container nursery experiment.* 2017. **8**(9): p. 310.
20. Goutayer, M., *Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques: étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*. 2008, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
21. Gnach, A., et al., *Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity.* 2015. **44**(6): p. 1561-1584.
22. Abderrhmane, B., *Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par l'utilisation de différents extraits des plantes et évaluation de leur activité biologique*. 2022, Université d'El-Oued.

23. Omanović-Mikličanin, E., et al., *Nanocomposites: A brief review.* 2020. **10**(1): p. 51-59.
24. Jamkhande, P.G., et al., *Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications.* Journal of drug delivery science and technology, 2019. **53**: p. 101174.
25. NANOMATERIAUX, L., *Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. 2006, Afsset July.
26. TEREA, H., *Application of cellulose/ZnO nanocomposite on the removal of toxic pollutants from aqueous solutions*. 2023, Universityof Kasdi Merbah–Ouergla.
27. Yan, K., T. Lafleur, and J.J.J.o.n.r. Liao, *Facile synthesis of palladium nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotube for efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid.* 2013. **15**: p. 1-7.
28. Yaqoob, A.A., et al., *Recent advances in metal decorated nanomaterials and their various biological applications: a review.* Frontiers in chemistry, 2020. **8**: p. 341.
29. Tiwari, D.K., J. Behari, and P.S. Prasenjit Sen, *Application of nanoparticles in waste water treatment.* 2008.
30. Ealia, S.A.M. and M.P. Saravanakumar. *A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application*. in *IOP conference series: materials science and engineering*. 2017. IOP Publishing.
31. Ostiguy, C., et al., *Les nanoparticules de synthèse: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST.* 2010.
32. Salavati-Niasari, M., F. Davar, and N.J.P. Mir, *Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition.* 2008. **27**(17): p. 3514-3518.
33. Tai, C.Y., et al., *Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor.* 2007. **46**(17): p. 5536-5541.
34. Bhaviripudi, S., et al., *CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts.* 2007. **129**(6): p. 1516-1517.
35. Bukhari, A., et al., *Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using different plants' parts for antimicrobial activity and anticancer activity: a review article.* 2021. **11**(11): p. 1374.
36. Iravani, S., et al., *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods.* 2014. **9**(6): p. 385-406.
37. Ramesh, S.J.J.o.N., *Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag3 (2+ x) AlxTi4− xO11+ δ (0.0≤ x≤ 1.0) Nanoparticles.* 2013. **2013**(1): p. 929321.
38. Mann, S., et al., *Sol− gel synthesis of organized matter.* 1997. **9**(11): p. 2300-2310.
39. Thiagarajan, S., A. Sanmugam, and D.J.R.a.i.s.-g.s. Vikraman, *Facile methodology of sol-gel synthesis for metal oxide nanostructures.* 2017: p. 1-17.
40. Mohammadi, S., A. Harvey, and K.V.J.C.E.J. Boodhoo, *Synthesis of TiO2 nanoparticles in a spinning disc reactor.* 2014. **258**: p. 171-184.
41. Adachi, M., S. Tsukui, and K.J.J.j.o.a.p. Okuyama, *Nanoparticle synthesis by ionizing source gas in chemical vapor deposition.* 2003. **42**(1A): p. L77.
42. D'Amato, R., et al., *Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: from research to applications.* Journal of analytical and applied pyrolysis, 2013. **104**: p. 461-469.
43. Singh, S.K., A. Dhar, and M.C.J.J.o.M.S.M.i.E. Paul, *Hydrothermal synthesis, characterization, and the influence of Bi+ 3 doping over nanocomposite thin films.* 2021. **32**: p. 5504-5519.
44. Nadaroglu, H., et al., *Synthesis of nanoparticles by green synthesis method.* 2017. **1**(1): p. 6-9.
45. Yadav, T.P., et al., *Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites.* 2012. **2**(3): p. 22-48.
46. Hulteen, J.C., et al., *Nanosphere lithography: size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays.* 1999. **103**(19): p. 3854-3863.

47. Amendola, V. and M.J.P.c.c.p. Meneghetti, *Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles.* 2009. **11**(20): p. 3805-3821.
48. Shah, P., A.J.J.o.m. Gavrin, and m. materials, *Synthesis of nanoparticles using high-pressure sputtering for magnetic domain imaging.* 2006. **301**(1): p. 118-123.
49. Lugscheider, E., et al., *Magnetron-sputtered hard material coatings on thermoplastic polymers for clean room applications.* 1998. **108**: p. 398-402.
50. Alhalili, Z.J.M., *Metal oxides nanoparticles: general structural description, chemical, physical, and biological synthesis methods, role in pesticides and heavy metal removal through wastewater treatment.* 2023. **28**(7): p. 3086.
51. Yan, K., et al., *Highly selective production of value-added γ-valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles.* 2013. **468**: p. 52-58.
52. Singh, S.B. and P.K.J.J.E.C.E. Tandon, *Catalysis: a brief review on nano-catalyst.* 2014. **2**(3): p. 106-115.
53. Gómez-Núñez, M.F., et al., *Nanoparticle-based devices in the control of antibiotic resistant bacteria.* 2020. **11**: p. 563821.
54. Fahmy, H.M., et al., *Advances in nanotechnology and antibacterial properties of biodegradable food packaging materials.* 2020. **10**(35): p. 20467-20484.
55. Joshi, A.S., P. Singh, and I.J.I.J.o.M.S. Mijakovic, *Interactions of gold and silver nanoparticles with bacterial biofilms: Molecular interactions behind inhibition and resistance.* 2020. **21**(20): p. 7658.
56. Warren, E.A. and C.K.J.R.a. Payne, *Cellular binding of nanoparticles disrupts the membrane potential.* 2015. **5**(18): p. 13660-13666.
57. Dwivedi, S., et al., *Reactive oxygen species mediated bacterial biofilm inhibition via zinc oxide nanoparticles and their statistical determination.* 2014. **9**(11): p. e111289.
58. Feynman, R., *There's plenty of room at the bottom*, in *Feynman and computation*. 2018, CRC Press. p. 63-76.
59. Makabenta, J.M.V., et al., *Nanomaterial-based therapeutics for antibiotic-resistant bacterial infections.* 2021. **19**(1): p. 23-36.
60. Skłodowski, K., et al., *Metallic nanosystems in the development of antimicrobial strategies with high antimicrobial activity and high biocompatibility.* 2023. **24**(3): p. 2104.
61. Kolhatkar, A.G., et al., *Tuning the magnetic properties of nanoparticles.* 2013. **14**(8): p. 15977-16009.
62. Freestone, I., et al., *The Lycurgus cup—a roman nanotechnology.* 2007. **40**: p. 270-277.
63. Ayadi, S., *Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer. Synthèse, caractérisation et application à la catalyse chimique et électrochimique*. 2015, Evry-Val d'Essonne.
64. G'ulomjonovna, N.D. and A.F.J.J.o.n.c.i. Jamoldin o'g'li, *NANOTEXNOLOGIYALAR UCHINCHI MING YILLIKNING KASHFIYOTI.* 2022. **19**(6): p. 337-341.
65. Joudeh, N. and D.J.J.o.N. Linke, *Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists.* 2022. **20**(1): p. 262.
66. Marsalek, R.J.A.p., *Particle size and zeta potential of ZnO.* 2014. **9**: p. 13-17.
67. Sharma, V., L.J.M.J.C.r.i.f.s. Rao, and nutrition, *An overview on chemical composition, bioactivity and processing of leaves of Cinnamomum tamala.* 2014. **54**(4): p. 433-448.
68. Bzdek, B.R., et al., *Nanoparticle chemical composition during new particle formation.* 2011. **45**(8): p. 1041-1048.
69. Hodoroaba, V.D., et al., *Inspection of morphology and elemental imaging of single nanoparticles by high-resolution SEM/EDX in transmission mode.* 2014. **46**(10-11): p. 945-948.
70. Wiechers, J.W. and N.J.J.o.b.n. Musee, *Engineered inorganic nanoparticles and cosmetics: facts, issues, knowledge gaps and challenges.* 2010. **6**(5): p. 408-431.

71. Teng, W.-Y., et al., *Nanoparticles-doped guest-host liquid crystal displays.* 2008. **33**(15): p. 1663-1665.
72. Lu, Y.-C., et al., *Platinum− gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium− air batteries.* 2010. **132**(35): p. 12170-12171.
73. Liu, X., et al., *3D hierarchically porous ZnO structures and their functionalization by Au nanoparticles for gas sensors.* 2011. **21**(2): p. 349-356.
74. Crooks, R.M., et al., *Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis.* 2001. **34**(3): p. 181-190.
75. Ganesh, K., D. Archana, and K.J.A.J.A.D.D. Preeti, *Review article on targeted polymeric nanoparticles: an overview.* 2013. **3**(3): p. 196-215.
76. Mudshinge, S.R., et al., *Nanoparticles: Emerging carriers for drug delivery.* 2011. **19**(3): p. 129-141.
77. Shinde, N.C., N.J. Keskar, and P.D.J.R.J.P.B.C.S. Argade, *Nanoparticles: Advances in drug delivery systems.* 2012. **3**(1): p. 922-929.
78. Laad, M. and V.K.S.J.J.o.K.S.U.-E.S. Jatti, *Titanium oxide nanoparticles as additives in engine oil.* 2018. **30**(2): p. 116-122.
79. Bodzek, M., et al., *Nanotechnology in water and wastewater treatment. Graphene–the nanomaterial for next generation of semipermeable membranes.* 2020. **50**(15): p. 1515-1579.
80. Abdelbasir, S.M. and A.E.J.K.J.o.C.E. Shalan, *An overview of nanomaterials for industrial wastewater treatment.* 2019. **36**: p. 1209-1225.
81. Jiang, T., et al., *Fabrication of a novel graphene oxide/β-FeOOH composite and its adsorption behavior for copper ions from aqueous solution.* 2015. **44**(22): p. 10448-10456.
82. Xu, L., J.J.C.R.i.E.S. Wang, and Technology, *The application of graphene-based materials for the removal of heavy metals and radionuclides from water and wastewater.* 2017. **47**(12): p. 1042-1105.
83. Abbas, A., et al., *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications.* 2016. **157**: p. 141-161.
84. Obotey Ezugbe, E. and S.J.M. Rathilal, *Membrane technologies in wastewater treatment: a review.* 2020. **10**(5): p. 89.
85. Kayvani Fard, A., et al., *Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination.* 2018. **11**(1): p. 74.
86. AL-Azawi, K.F., et al., *Application of Nanomaterials in Water Purification: A review.* 2021. **3**(2).

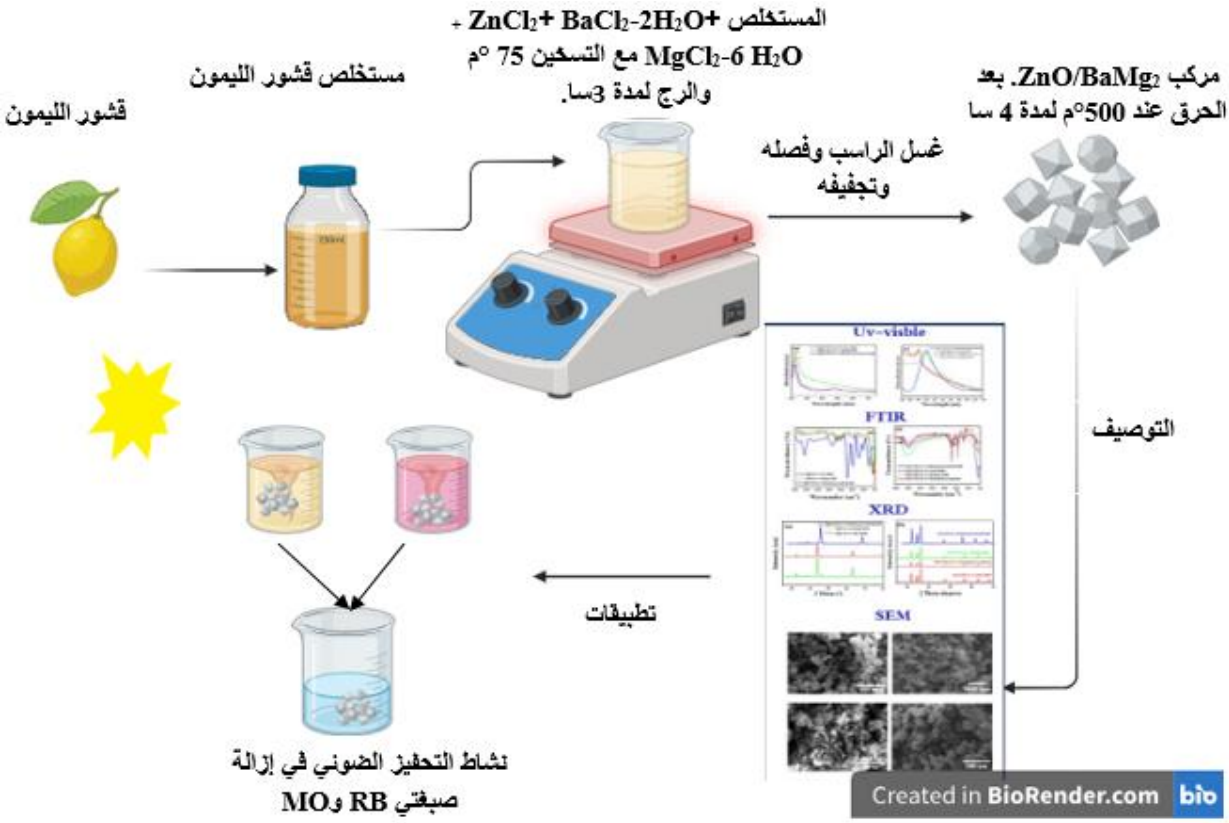
الفصل الثاني

تولیف وتوصیف المرکب $ZnO/BaMg_2$ ودراسة فاعلیة التحفیز الضوئي للصبغة

II .1. مقدمة

في السنوات الأخيرة، جذبت الطريقة الخضراء لتوليف الجسيمات النانوية المعدنية اهتمامًا كبيرًا بين الباحثين. ويرجع ذلك إلى أن بروتوكولاتها منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة مقارنة بالطرق التقليدية للتوليف. من بين هذه البروتوكولات، تبرز طريقة توليف الجسيمات النانوية المعدنية باستخدام الكائنات الحية. ومن بين هذه الكائنات تعد النباتات أفضل الخيارات وأكثرها ملاءمة لتوليف الجسيمات النانوية على نطاق واسع.

يهدف هذا الفصل إلى تقديم طريقة بسيطة لتوليف المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ باستخدام مستخلص قشور الليمون، بالإضافة إلى توضيح الظروف التجريبية المستخدمة في هذه الدراسة. كما يتم عرض تقنيات التوصيف المستخدمة لتأكيد طبيعة العينات الناتجة عن التوليف الأخضر ودراسة فعاليته ضد إزالة الصبغة.



الشكل II. 1: مخطط يمثل ملخص عام للفصل

II .2. النباتات والمستخلصات النباتية

يمكن القول أن الشكل الأكثر إثارة للاهتمام والأكثر ملاءمة للبيئة من أشكال التوليف الأخضر هو الاستفادة من بقايا النباتات أو الأطعمة لإنشاء مواد نانوية. وعادة ما تخضع بقايا النباتات أو الأطعمة لعملية استخلاص مركبات كيميائية معينة منها .وبشكل عام، يتم تجفيف بقايا النباتات أو الأطعمة و طحنها و تقطيعها، ثم وضعها في ماء ساخن لفترة من الوقت بغية استخلاص مركباتها، ثم يصفى الماء الذي يحتوي على هذه المركبات المستخلصة (المحلول المستخلص) من جميع البقايا و الشوائب ويخزن في النهاية عند درجة حرارة 4C° [1] .

يمكن أن يحتوي هذا المحلول المستخلص على عدد من الجزيئات النشطة بيولوجيًا المختلفة اعتمادًا على النبات أو المادة النباتية المحددة التي تم الإستخلاص منها. وعادةً ما توجد الفلافونويدات والتربينويدات والفينولات في المستخلصات النباتية [2, 3]، على الرغم من أن البروتينات والجلوكوزيدات والسكريات المتعددة متورطة أيضًا في توليف الجسيمات النانوية. تحتوي هذه الجزيئات النشطة بيولوجيًا على أجزاء وظيفية تعمل كعوامل اختزال وتثبيت لسلائف الجسيمات النانوية. علاوة على ذلك، تعمل طريقة تصنيع الجسيمات النانوية هذه على التخلص من الحاجة إلى المواد الكيميائية القاسية التي تشكل مخاطر على كل من المستخدم والبيئة. [4].

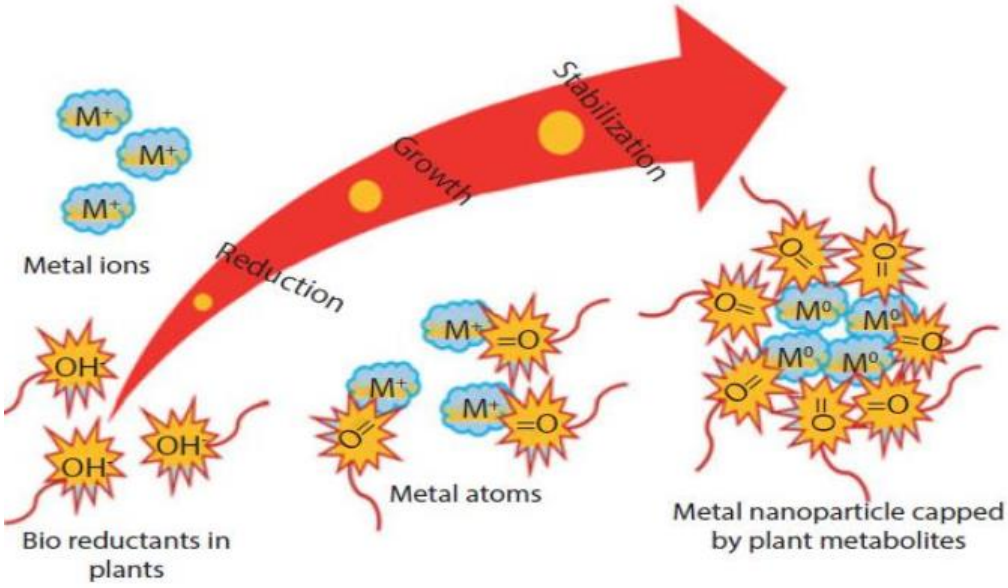
II .3. آلية تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية

بشكل عام، تشتمل آلية الإرجاع الحيوي للمعادن في المستخلصات النباتية على ثلاث مراحل رئيسية: مرحلة التنشيط، مرحلة النمو، ومرحلة الإنهاء.

- المرحلة الأولية هي مرحلة التنشيط التي يتم فيها استعادة الأيونات المعدنية من سلائفها الملحية عن طريق عمل المستقبلات النباتية، والجزيئات الحيوية اللتي لديها القدرة على الإرجاع. بالإضافة إلى ذلك، تنتقل أيونات المعادن من حالة الأكسدة الأحادية أو الثنائية التكافؤ إلى حالة التكافؤ الصفري ويحدث نواة ذرات المعدن المُرجعة [5].

- مرحلة النمو، وتشير إلى الاندماج التلقائي للجسيمات النانوية حيث تتحد الجسيمات النانوية الصغيرة المتجاورة تلقائيًا لتكوين جزيئات أكبر، والتي يصاحبها زيادة في الاستقرار الديناميكي الحراري للجسيمات النانوية [6].

- الخطوة الأخيرة في التركيب هي مرحلة الإنهاء التي تصل فيها الجسيمات النانوية أخيرًا إلى أقصى نشاط ممكن، وتتأثر هذه العملية بشدة بقدرة المستخلص النباتي على تثبيت الجسيمات النانوية المعدنية [7].هذه الآلية المذكورة أعلاه موضحة في الشكل (1.II)



الشكل II. 2: آلية التوليف الأخضر [8]

II .4. جسيمات أكسيد المعادن النانوية (جسيمات أكسيد الزنك النانوية)

تلعب أكاسيد المعادن دورًا مهمًا في مختلف مجالات الكيمياء والفيزياء وعلوم المواد. يمكن للعناصر المعدنية أن تشكل مجموعة كبيرة ومتنوعة من مركبات الأكسيد، والتي يمكن أن تتبنى عددًا كبيرًا من الأشكال الهندسية البنيوية مع الهياكل الإلكترونية التي يمكن أن تظهر طابعًا معدنيًا أو شبه موصل أو عازلاً[9] .

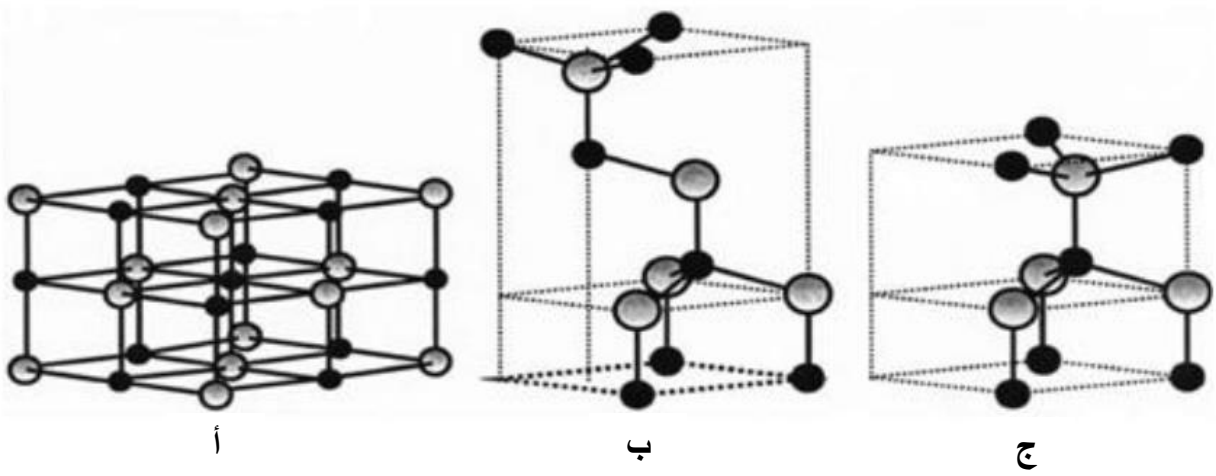
أكاسيد المعادن هي فئة مثيرة للاهتمام من المواد التي تتشكل من المعادن والأكسجين. وقد تم اعتبار بعضها محفزات صلبة مهمة ومتميزة على نطاق واسع، ويتم تعزيز خصائصها الحفزية بشكل أكبر عندما يتم تقليص هذه المواد إلى مقاييس النانومتر. تصبح جسيمات أكسيد المعادن النانوية أكثر فائدة من المواد النانوية عندما يتم إدخال فراغات أو مسام فارغة في هياكلها لتعزيز مساحة سطحها. يمكن تصنيف مسامية أكاسيد المعادن على أنها مسامية دقيقة أو متوسطة أو كبيرة إذا كانت أحجام المسام <2 نانومتر، 2-50 نانومتر و> 50 نانومتر، على التوالي [10, 11].

أكسيد الزنك هو مادة غير عضوية ومادة واعدة جدًا في تطوير مواد جديدة للطاقة المتجددة والبيئة. وقد أثبت نفسه في السنوات الأخيرة في التقنيات المستوية كأكسيد موصل شفاف (TCO) للخلايا الشمسية والخلايا الكهروكيميائية الضوئية، ويستخدم على نطاق واسع كمادة مضافة في العديد من المواد والمنتجات الطبية الحيوية [12, 13].

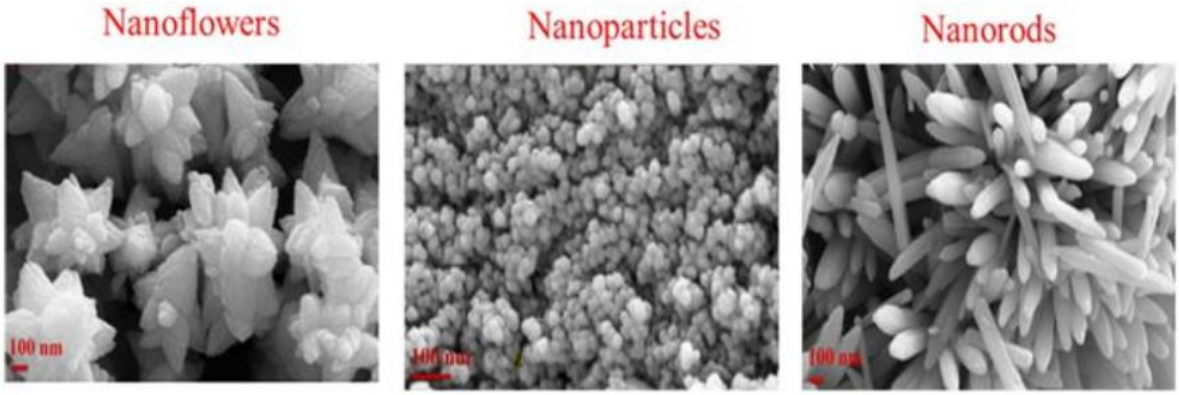
II .5. الخصائص النانوية الهيكلية لجسيمات ZnO النانوية

أ. الخصائص الهيكلية

تتبلور جسيمات أكسيد الزنك النانوية بشكل تفضيلي في البنية السداسية المدمجة من نوع Würtzite [14, 15] وتنتمي إلى فئة بلورات 6 مم، ومع ذلك، فهي موجودة في ثلاثة أشكال بلورية مختلفة. الأول هو البنية المكعبة (ملح الصخور)، والتي تظهر تحت ضغوط عالية جدًا، والثاني هو بنية blende وهي غير مستقرة وتظهر تحت ضغوط عالية، والثالث هو البنية السداسية المستقرة في ظل الظروف العادية. هذه الهياكل مبينة بوضوح في الشكل (2.II) [16]. يتمتع أكسيد الزنك أيضًا بخاصية وجود ذرات بينية، في ظل ظروف معينة، تولدها المساحة الفارغة بين ذرات الزنك والأكسجين والتي تملأ 40٪ فقط من مساحة البلورة [17].كما يبن الشكل (3.II) صور مختلفة لجسيمات اكسيد الزنك ZnO بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM.



الشكل II. 3: تمثيل هياكل أكسيد الزنك: (أ) كلوريد الصوديوم المكعب، (ب) البليند، (ج) الوورتزيت السداسي



الشكل II. 4: صور المجهر الإلكتروني الماسح لأشكال مختلفة من جسيمات النانو ZnO

ب. الخصائص الفيزيائية والكيميائية

الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك هي كما يلي [18, 19]:

- أكسيد الزنك عبارة عن مسحوق أبيض، ولكنه يوجد في الطبيعة كمعادن نادرة مثل الزنكيت، الذي يحتوي عادةً على المنجنيز والشوائب الأخرى التي تمنحه لونًا أصفر إلى أحمر.
- أكسيد الزنك البلوري هو متبلور حراريًا، حيث يتغير من الأبيض إلى الأصفر عند تسخينه في الهواء ويعود إلى اللون الأبيض عند التبريد. يحدث هذا التغير في اللون بسبب فقدان بسيط للأكسجين في البيئة عند درجات حرارة عالية.
- كيميائيًا، أكسيد الزنك متذبذب، أي أنه يمكن أن يتفاعل كحمض وقاعدة. ويمكنه التفاعل مع كل من الأحماض مثل حمض الهيدروكلوريك والقلويات لتكوين أملاح الزنك، وهذه الخاصية تجعله مفيدًا في العديد من العمليات والتطبيقات الكيميائية.

$$ZnO + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O \qquad 1.\text{II}$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2\,[Zn(OH)] \qquad 2.\text{II}$$

- يتفاعل أكسيد الزنك ببطء مع الأحماض الدهنية في الزيوت لإنتاج الكربوكسيلات المقابلة، مثل الأوليت أو الستيرات. يشكل أكسيد الزنك أيضًا مادة تشبه الأسمنت عند معالجته بحمض الفوسفوريك؛ تُستخدم المواد ذات الصلة في طب الأسنان. أحد المكونات الرئيسية لأسمنت فوسفات الزنك، الناتج عن هذا التفاعل هو الأملاح، $Zn_3(PO_4)_2{\cdot}4H_2O$
- يتحلل أكسيد الزنك إلى بخار الزنك والأكسجين عند حوالي 1975 درجة مئوية مع ضغط الأكسجين القياسي. في تفاعل كربوثيرميكي (carbothermal)، يحول التسخين بالكربون الأكسيد إلى بخار الزنك عند درجة حرارة أقل بكثير (حوالي°C 950).

$$ZnO + C \longrightarrow Zn_{(vapor)} + CO \qquad 3.\text{II}$$

- من الخصائص الفيزيائية البارزة لأكسيد الزنك قدرته على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. وهذه الخاصية تجعله مكونًا شائعًا في مستحضرات الوقاية من الشمس ومنتجات العناية بالبشرة الأخرى.

بالإضافة إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO، فهو يتمتع بـ:

الكتلة المولية: 81.406 غ\مول ، الكثافة: 5.606 غ\سم^3 ، غير قابل للذوبان في الماء (0.0004% عند 17.8 °م)، فجوة النطاق: 3.3 الكترون فولط ، درجة حرارة الانصهار: 1975 °م ، وقوة الرابطة الكيميائية *Zn: 66 O-كيلوكالوري*\مول.

II .6. الجزء العملي

تم انجاز هذا العمل في مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر بولاية الوادي.

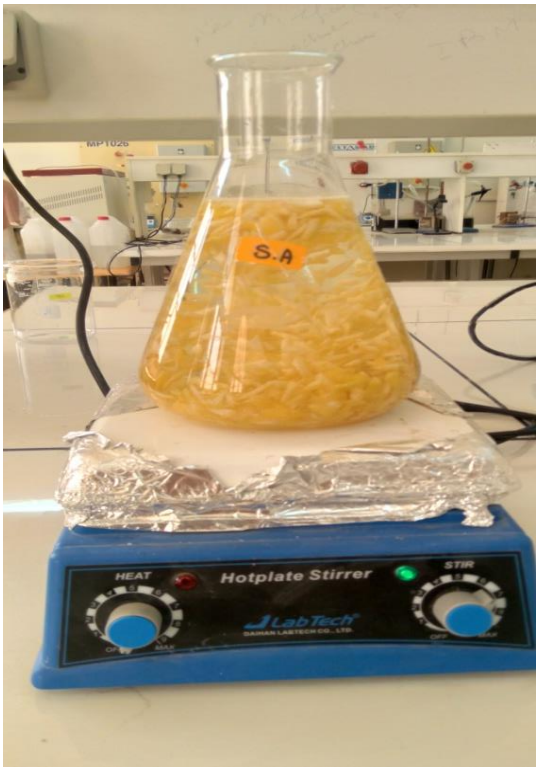
II .1.6. المواد والطرق

II.1.1.6المواد

قشور الليمون، كلوريد الباريوم ($BaCl_2$-$2H_2O$,98%)، كلوريد الزنك ($ZnCl_2$,98%)، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH,98%)، كلوريد المغنيسيوم ($MgCl_2$-$6H_2O$,98%) جميع هذه المواد تم الحصول عليها من المخبر البيداغوجي بكلية التكنولوجيا (من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharm)).

II.2.1.6. تحضير مستخلص قشور الليمون

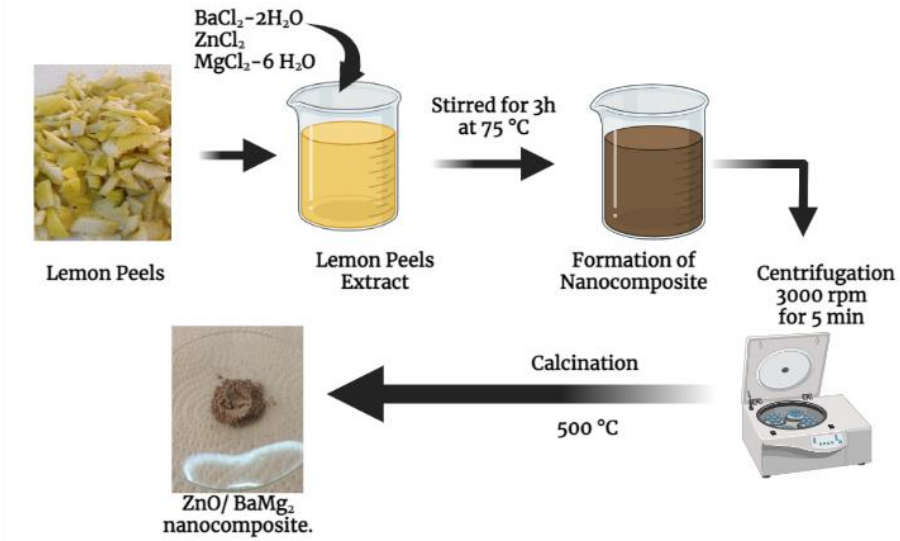
تم جمع قشور الليمون وتنظيفها بماء الحنفية لإزالة الشوائب، ثم نقوم بغسلها بالماء المقطر، نقوم بوزن 100 غ منها ووضعها في دورق زجاجي وإضافة 1000 مل من الماء المقطر إليها وتركها مدة 10 سا وبعد ذلك يتم تصفيته وتخزينه في زجاجة وحفظه في درجة حرارة منخفضة[4] (الشكل II. 5).



الشكل II. 6: تحضير مستخلص قشور الليمون

II.3.1.6. تأليف المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$

لتحضير مركب النانو $ZnO/BaMg_2$ قمنا بإضافة 12.2 غ من $BaCl_2$-$2H_2O$ و6.8 غ من $ZnCl_2$ و10.2 غ من $MgCl_2$-6 H_2O إلى مستخلص قشر الليمون المحضر سابقا. تم تسخين الخليط عند درجة حرارة 75 °م مع التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات مع إضافة قطرات من NaOH (2 مولاري) لضبط الوظيفة الحمضية، نترك الخليط على التسخين حتى يتغير لونه ويتشكل راسبًا. تم استخدام جهاز الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة في الدقيقة لمدة 5 د لفصل الراسب الناتج، وغسله عدة مرات بالماء المقطر، ثم تجفيفه في فرن عند درجة حرارة 80 °م لمدة 24 سا بعدها نقوم بحرق العينة في فرن تحت درجة حرارة 500 °م لمدة 4 سا لإزالة جميع المخلفات العضوية، في الأخير تم الحصول على مسحوق $ZnO/BaMg_2$. الشكل (II.6) يبرز عملية تأليف المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$:



الشكل II. 7: طريقة تحضير المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ باستخدام مستخلص قشور الليمون

II.2.6. تقنيات التوصيف

تم استخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (نموذج SECOMAM 9600) لتقييم الخصائص البصرية في نطاق 200 إلى 800 نانومتر، وتم إجراء ذلك لحساب فجوة النطاق لـ $ZnO/BaMg_2$. وباستخدام حيود الأشعة السينية تم التحقيق من الطبيعة البلورية لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ من خلال تحليل XRD (AXRD) (نموذج Benchtop) من صنع شركة Proto Manufacturing تم تحليل أنماط XRD باستخدام برنامج X'Pert High Score Plus وأطياف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) (نموذج Nicolet iS5) للعينات في نطاق 400 إلى 4000 سم$^{-1}$ وتم فحص حجم الجسيمات وشكلها باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح نوع (SEM, TESCAN VEGA 3).

II.2.6. 1.الخصائص الهيكلية والمورفولوجية

II.2.6. 1.1 حيود الأشعة السينية (XRD)

تُستخدم تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة المعلومات البنيوية حول الجسيمات النانوية المعدنية البلورية. يمكن للأشعة السينية النشطة أن تخترق عميقًا في المواد وتوفر معلومات حول البنية السائبة. إذا تم إنتاج الجسيمات النانوية في بنية غير متبلورة، فلا يتم ملاحظة ذروة الحيود ولا يمكن لهذه التقنية أن تساعد في تحديد العينة, يؤكد توسيع القمم في XRD تكوين الجسيمات بحجم النانو. تم استخدام معادلة ديباي-شيرير (4. II)لاستنتاج حجم الجسيم من بيانات حيود الأشعة السينية وفقًا للمعادلة التالية:[20]:

$$D_{DRX} = \frac{K\,\lambda}{\beta\,\cos\theta} \qquad 4.\,\mathrm{II}$$

حيث: D هو متوسط الحجم البلوري (نانومتر).

λ :هو الطول الموجي للأشعة السينية (0.15406 نانومتر)

α: هو الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية بالنانومتر.

θ : هي زاوية الحيود (Bragg) بالراديان.

B : هو العرض الكامل بنصف الحد الأقصى للقمة معبرًا عنه بالراديان.

المبدأ:

تعتمد هذه التقنية على تفاعلات البنية البلورية للعينة مع إشعاع أحادي اللون قصير الموجة. عندما تصل الأشعة السينية إلى المستويات الشبكية للشبكات البلورية، فإنها إما تتلامس مع السحب الإلكترونية للذرات التي تشكل هذا المستوى، وفي هذه الحالة تكون العائق ويمكن أن تستمر إلى المستوى الثاني لتنعكس جزئيًا مرة أخرى. وتفصل بين هذه المستويات مسافات مميزة تعتمد على طبيعة المادة التي تم تحليلها (المسافات الشبكية). سيكون تداخل الأشعة بناءًا أو مدمرًا بالتناوب. الاتجاهات التي يكون فيها التداخل بناء تسمى قمم الحيود ، يمكن تحديدها بواسطة قانون Bragg.[21, 22] الشكل (7.II).

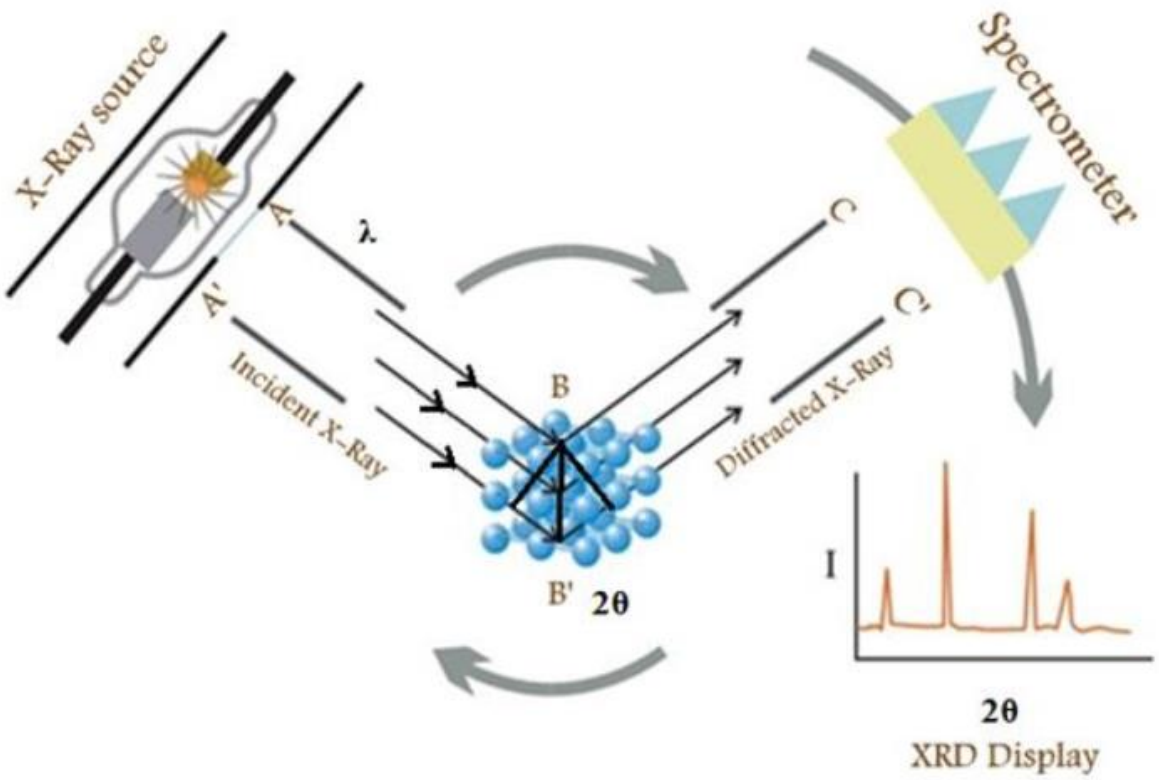
$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad 5.\text{II}$$

مع: n هو عدد صحيح يمثل ترتيب الانعكاس.

α: هو الطول الموجي للأشعة السينية.

d : هي المسافة البينية.

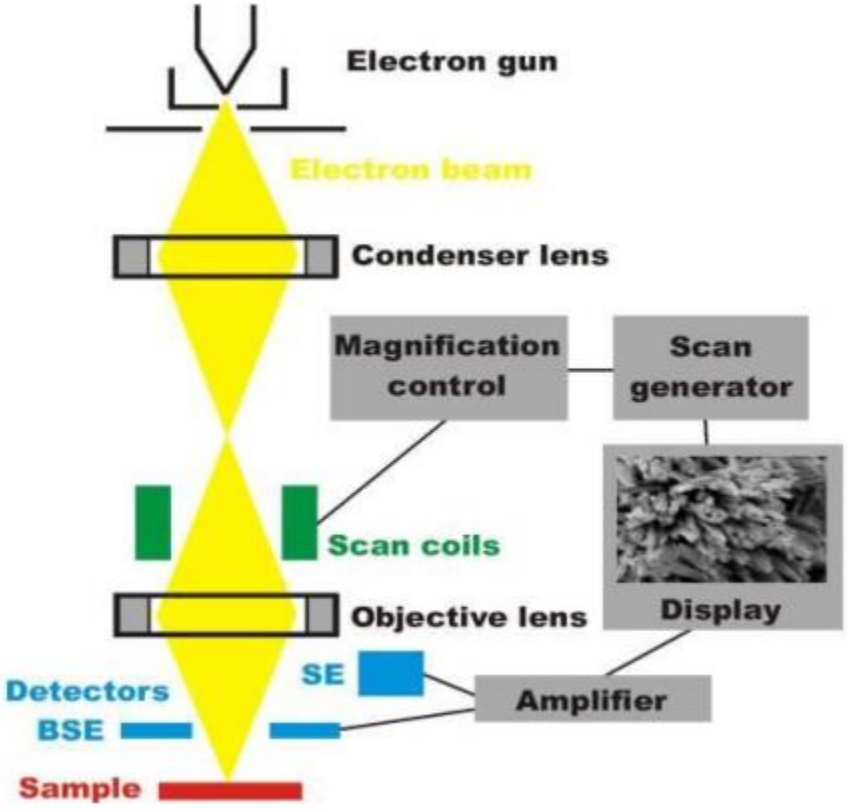
θ : هي زاوية سقوط الأشعة السينية.



الشكل II. 8: حيود براج مع شاشة XRD[23].

II.2.6. 2.1. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

يوفر المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) الشكل **(8.II)** معلومات حول تضاريس ومورفولوجيا الجسيمات النانوية. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أيضًا استخدام تقنيات المجهر الإلكتروني لقياس الحجم المتوسط للجسيمات النانوية باستخدام برامج إحصائية[22].



الشكل II. 9: جهاز المجهر الإلكتروني الماسح [23].

المبدأ

المجهر الإلكتروني الماسح هو تقنية تستخدم تفاعلات الإلكترون والمادة. يوفر المجهر الإلكتروني الماسح SEM صورًا للسطح فيما يتعلق بطريقة انتشار الإلكترون بواسطة العينة. يتم تشكيل هذه الصور بشكل رئيسي باستخدام الانبعاثات الإلكترونية السطحية (الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المرتدة).

يؤدي التفاعل بين حزمة الإلكترونات ذات الطاقة E_0 (الإلكترونات الأولية) والعينة إلى توليد إلكترونات منخفضة الطاقة تسمى "الإلكترونات الثانوية". يتم بعد ذلك تسريعها نحو كاشف يتمثل دوره في تضخيم الإشارة الكهربائية المستقبلة (في كل نقطة، يتم تحويل الكثافة إلى إشارة كهربائية). يتم تحليل الجسيمات المختلفة بواسطة أجهزة كشف مختلفة تسمح بإعادة بناء صورة ثلاثية الأبعاد للسطح.

ويستخدم أيضًا تفاعلات أخرى للإلكترونات الأولية مع العينة: ظهور الإلكترونات المرتدة، وامتصاص الإلكترونات الأولية، بالإضافة إلى انبعاث فوتونات الأشعة السينية. غالبًا ما يكون لكل من هذه التفاعلات أهمية بالنسبة لتضاريس و/أو تكوين السطح [24, 25].

II.6.2. 2. الخصائص البصرية

II.6. 2. 2. 1.مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية:

تستخدم تقنية مطيافية الأشعة فوق البنفسجي-المرئي (UV-vis) لدراسة أطياف الامتصاص الخاصة بالمركبات سواء كانت في المحلول أو في الحالة الصلبة. يعتمد التحليل الطيفي على قياس امتصاص الطاقة الضوئية أو الإشعاع الكهرومغناطيسي، الذي يؤدي إلى انتقال الإلكترونات من الحالة الأساسية إلى الحالة المفردة المثارة الأولى للمركب أو المادة. يغطي نطاق الطاقة في منطقة UV-vis من الطيف الكهرومغناطيسي بين 1.5 ev و6.2 ، ما يعادل أطوال موجية تتراوح بين 200 و 800نانومتر [26].

المبدأ:

يعتمد قياس طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية المرئية على انتقال إلكترونات التكافؤ التي تمر من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة بعد امتصاص الفوتون في الأشعة فوق البنفسجية المرئية.[27]

يتبع مبدأ مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية قانون Beer-lambert.(6. II) ينص هذا القانون على أنه عندما يمر شعاع ضوء أحادي اللون عبر محلول يحتوي على مادة ماصة، فإن انخفاض معدل شدة الإشعاع وكذلك سمك المحلول الممتص يتناسب فعليًا مع تركيز المادة الممتصة والإشعاع الساقط.

ويتم التعبير عن قانون Beer-lambertمن خلال العلاقة التالية:

$$log\ (I_0/I) = \varepsilon cl \qquad 6.\text{II}$$

حيث:I_0 شدة الضوء الساقط.

I: شدة الضوء المنقول بواسطة محلول العينة.

C: يمثل تركيز المذاب.

l: يمثل طول مسار العينة.

ε: يمثل معامل الامتصاص المولي.

تُعرف النسبة (I/I_0) بالنفاذية (T) ويُعرف لوغاريتم النسبة العكسية (I_0/I) بالامتصاص (A). ومنه

$$A = -log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \varepsilon cl \qquad 7.\text{II}$$

$$A = -\log T \qquad 8.\text{II}$$ أو

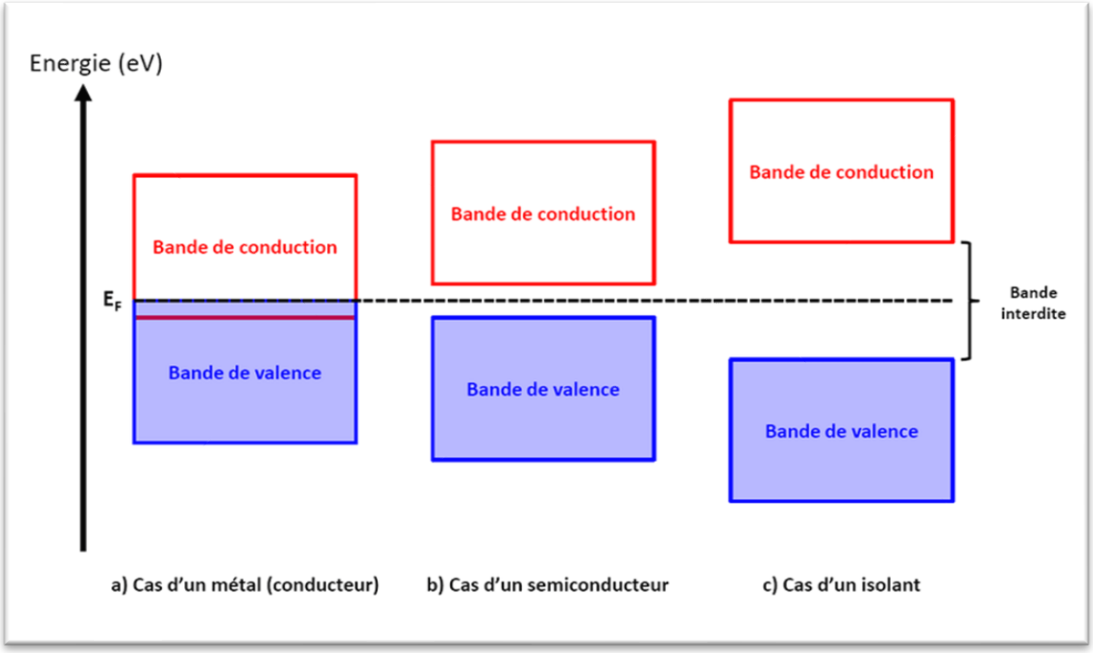
$$A = \log(1/T) \qquad 9.\text{II}$$ إذن

- **حساب فجوة النطاق المباشرة وغير المباشرة**

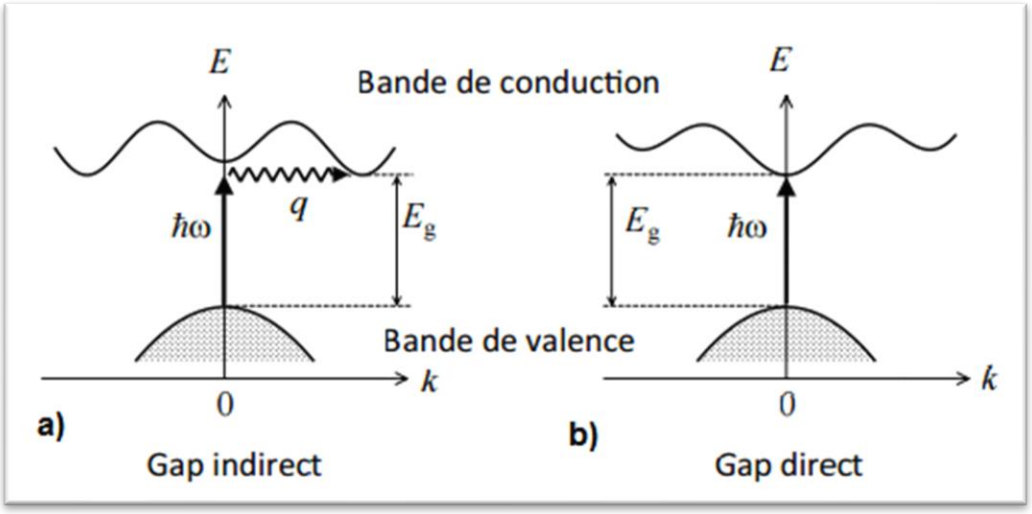
لتحديد نطاق الطاقة الانتقالية (Eg) الشكل (9.II) للجسيمات النانوية عن طريق مطياف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية باستخدام علاقة Tauc(10. II) : [29 ,28].

$$(\alpha hv) = A\left(hv - E_g^{opt}\right)^n \qquad 10.\text{II}$$

حيث α هو معامل الامتصاص، A ثابت، hv هي طاقة الضوء وn ثابت اعتمادًا على طبيعة التحول الإلكتروني، E_g^{opt}هي طاقة فجوة النطاق (gap) والأس n = 1 /2 للانتقال المباشر المسموح به, بينما n=2 للانتقال المسموح به غير المباشر. لقد حصلنا على فجوة الطاقة من تقاطع حافة جزء الامتصاص الخطي مع محور الطاقة.



الشكل II. 10: مخطط للنطاقات في المادة الصلبة: (a) حالة المعدن، (b) حالة أشباه الموصلات، (c) حالة العازل.



الشكل II. 11: التحول الإلكتروني في حالة أشباه الموصلات (a) مع فجوة غير مباشرة و (b) مع فجوة مباشرة.

حساب طاقة Urbach (Eu):

تحدد طاقة Urbach مدى الذيل الأسي لحافة الامتصاص وتعتمد على درجة الحرارة، والاهتزازات الحرارية في الشبكة، والاضطراب المستحث، والاضطراب الساكن، والروابط الأيونية القوية، ومتوسط طاقات الفوتون. العامل الرئيسي الذي يساهم في توسيع الحافة في المواد البلورية هو اقتران الإكسيتون والفونون (اضطراب ديناميكي) [30]. تم حساب طاقة Urbach وفقا لقانون Urbach ، يتم التعبير عن معامل الامتصاص (α) بالصيغة[31]:

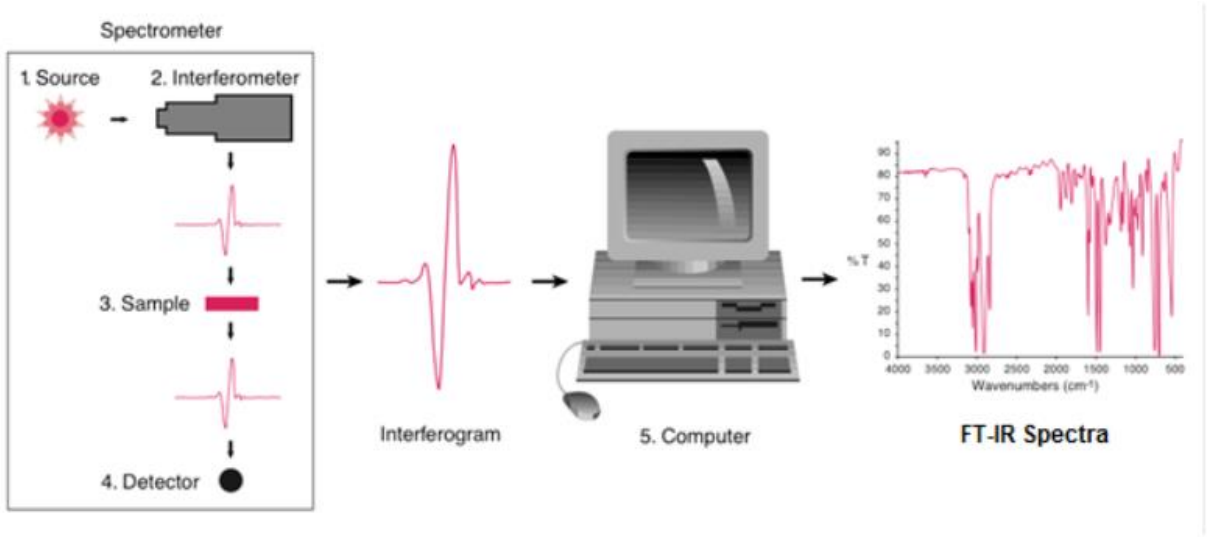
$$\alpha(\nu) = \beta \exp(h\nu/E_u) \qquad 11.\,II$$

$$\mathrm{Ln}(\alpha) = \mathrm{Ln}(\alpha_0) + h\nu/E_u \qquad 12.\,II$$

حيث β ثابت، E_u هي طاقة Urbach، والتي تشير إلى عرض النطاق الترددي للحالة المحلية وhv طاقة الفوتون بوحدة eV.

6. 2. 2. 2.مطيافية الأشعة تحت الحمراء

FTIR هو اختصار لـ Fourier Transform Infrared، وهي الطريقة المفضلة للتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. عندما يمر الأشعة تحت الحمراء عبر عينة، تمتص العينة جزءًا من الإشعاع ويمر الجزء الآخر (ينتقل). والإشارة الناتجة عند الكاشف عبارة عن طيف يمثل "البصمة" الجزيئية للعينة. تأتي فائدة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من حقيقة أن الهياكل الكيميائية المختلفة (الجزيئات) تنتج بصمات طيفية مختلفة..[32] . الشكل (11.II) يوضح مخطط توضيحي لجهاز الأشعة تحت الحمراء (IR).



الشكل II. 12: مقياس التداخل لكشف المجموعة الوظيفية.

مبدأ:

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء هو دراسة الضوء تحت الأحمر وتفاعله مع الجزيئات. الجزء الأكثر فائدة من المنطقة تحت الحمراء لتحليل المركبات العضوية يشمل مدى أطوال موجية بين 2500إلى 16000 نانومتر، مع مدى ترددات مكافئ يتراوح بين 1.9×10^{13} إلى 1.2×10^{14} هرتز.

الطاقات المرتبطة بالفوتونات في هذا الجزء من الأشعة تحت الحمراء من (1 الى 15 kcal/mol) ليست كافية لإثارة الإلكترونات، لكنها قادرة على تحفيز الاهتزازات الذرية والمجموعات المرتبطة بروابط تساهمية.

من المعروف أنه بالإضافة إلى الدوران السهل للمجموعات حول الروابط البسيطة، تخضع الجزيئات لمجموعة متنوعة من الحركات الاهتزازية التي تعكس طبيعة الذرات المكونة لها. وبالتالي، فإن جميع المركبات العضوية تقريبًا تمتص الإشعاع تحت الأحمر الذي يتوافق طاقته مع هذه الاهتزازات.

الأجهزة الطيفية تحت الحمراء، التي تعمل بمبدأ مشابه لأجهزة التحليل الطيفي الأخرى، تمكن الكيميائيين من الحصول على أطياف امتصاص للمركبات تعكس بشكل فريد هيكلها الجزيئي.

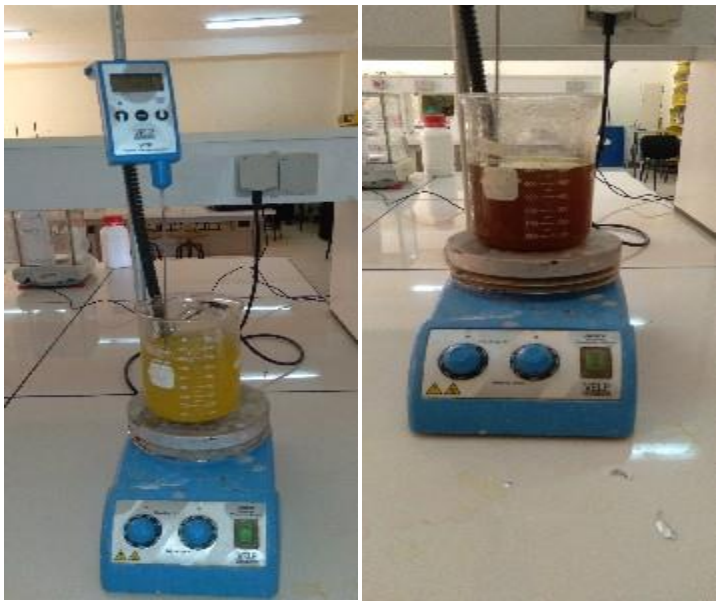
القياس الأساسي الذي يتم الحصول عليه في التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء هو طيف الأشعة تحت الحمراء، وهو رسم بياني يمثل شدة الإشعاع تحت الأحمر كدالة للطول الموجي (أو التردد) للضوء.

يقيس التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء اهتزازات الذرات، وعلى هذا الأساس يمكن تحديد المجموعات الوظيفية . بشكل عام، تهتز الروابط الأقوى والذرات الأخف عند تردد تمدد أعلى (عدد موجي مرتفع) [33].

II.6. 3. النتائج والمناقشة

II.6. 3 .1. الاختزال النباتي للمركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ وآلية المشاركة

في هذا العمل تمت دراسة التوليف الأخضر لجزيئات $ZnO/BaMg_2$ النانوية باستخدام مستخلص قشور الليمون كعامل ارجاع حيوي أثناء المتابعة البصرية لعملية التوليف، يُلاحظ تغير لون المزيج بعد مدة زمنية من الاصفر إلى البني الداكن (II.12). حيث يدل تغير اللون مؤشرا واضحا على بداية تكوين جسيمات $ZnO/BaMg_2$ النانوية.



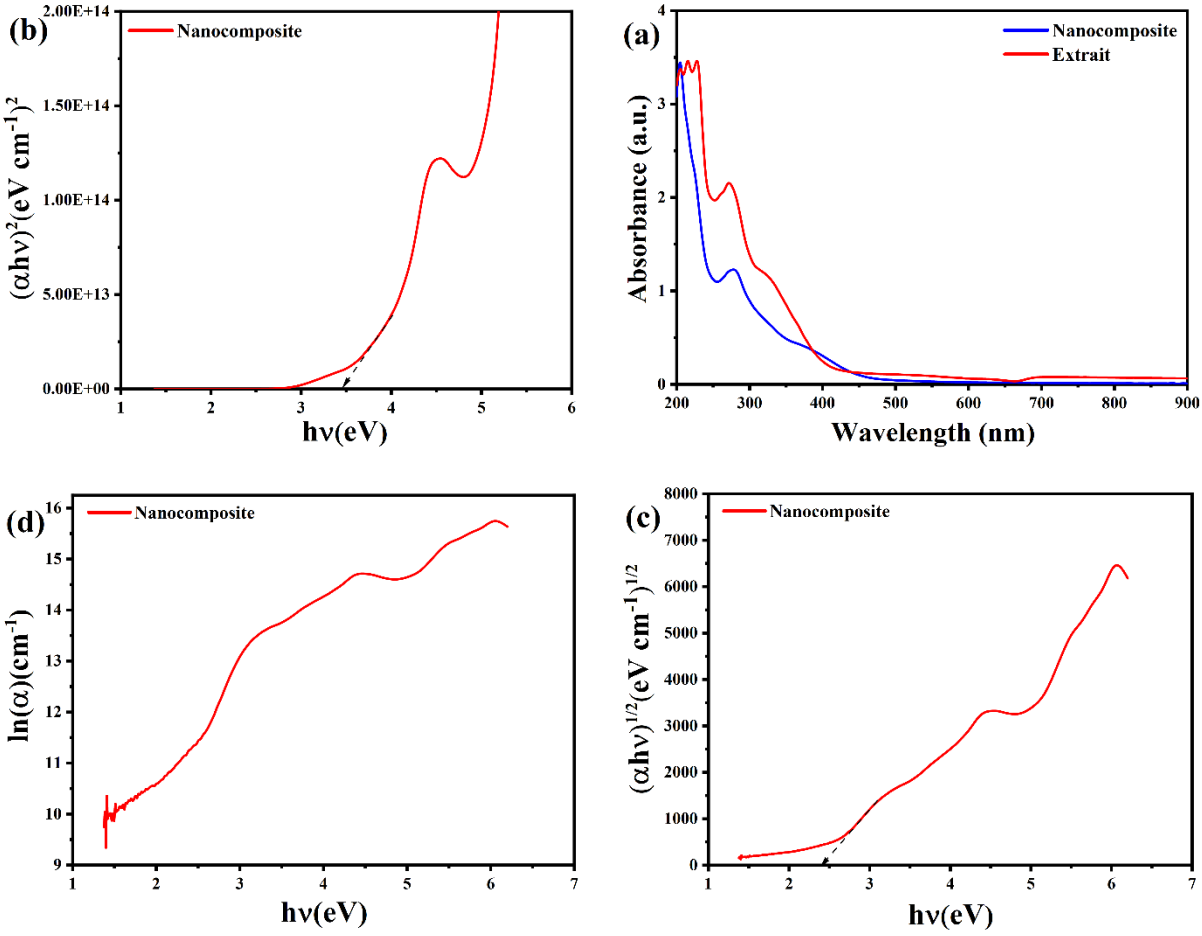
الشكل II. 13: تغير اللون أثناء توليف المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$

II.6. 3 .2.توصيف المركب النانوي ZnO/BaMg2

- **مطياف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية**

تم تحليل الخاصية البصرية للمركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ بواسطة الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية (نموذج SECOMAM 9600) الذي يعمل في نطاق الطول الموجي (200-900 نانومتر). تم استخدام خلية الكوارتز باستخدام الماء المقطر كمذيب مرجعي.

يوضح الشكل (a.13.II) أطياف الامتصاص فوق البنفسجية المرئية لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$. ووفقًا لهذا الشكل، فإن جسيمات النانو ZnO المزينة بـ $BaMg_2$ لها طيف امتصاص مرئي يبلغ λ_{max} = 277 nm. وقد أظهر التحليل الطيفي للامتصاص أنه مع انخفاض حجم الجسيمات، تزداد فجوة النطاق (الشكل b.c.13.II). تم حساب طاقة الفجوة النطاق لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ من خلال رسم معامل الامتصاص مقابل طاقة الفوتون حيث تم استخدام صيغة Tauc في هذا الحساب (المعادلة 10. II)[34]:



الشكل II. 14: الخصائص البصرية للجسيمات النانوية المركبة: (a) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (b) فجوة النطاق الضوئية المباشرة، (c) فجوة النطاق غير المباشرة، (d)، طاقة Urbach

طاقة Urbach (Eu) هي عرض ذيول النطاق للحالات الموضعية، كما هو موضح في الشكل(II=13=d). يتم استخدام منحدر الجزء الخطي من رسم (ln) مقابل طاقة الفوتون لتقدير طاقة Urbach (Eu)، المعادلة 13. II.و يبن الجدول (1.II) نتائج فجوات النطاق المباشرة وغير المباشرة، بالإضافة إلى طاقة Urbach.

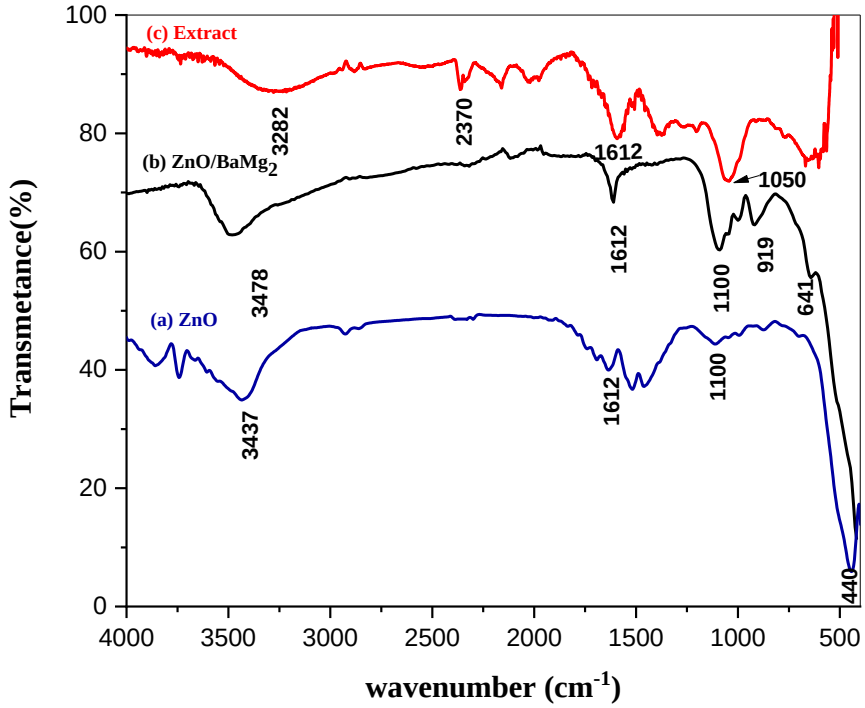
$$ln\, a = \frac{hv}{E_u} + constant\ (ln\, a_0) \qquad 13.\text{II}$$

الجدول II. 1: القيم المختلفة لمركب النانو$ZnO/BaMg_2$

العينة	فجوة النطاق الضوئية المباشرة *(eV)*	فجوة النطاق الضوئية الغير المباشرة *(eV)*	طاقة*Urbach(eV)*
$ZnO/BaMg_2$	3.44	2.40	0.275

- **التحليل الطيفي FTIR**

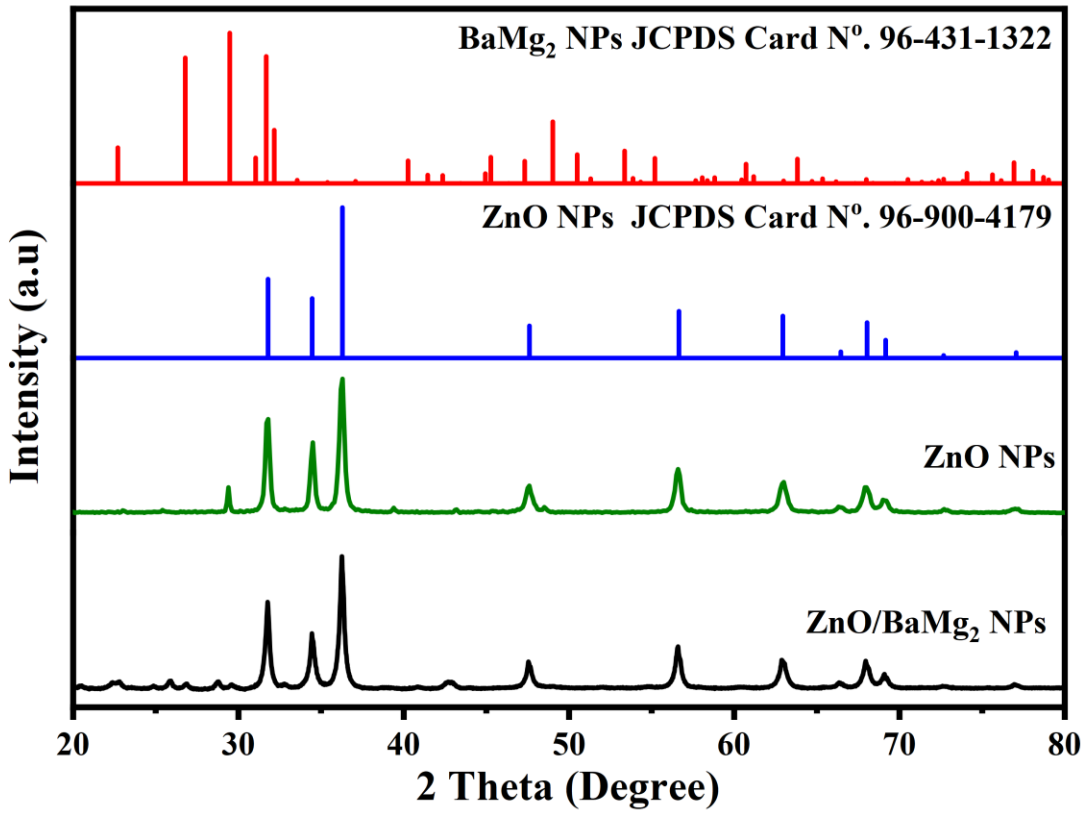
يوضح الشكل (14.II) أطيافFTIR (المجموعات الوظيفية) لمستخلص أوراق قشر الليمون وجسيمات النانو ZnO المصنعة ومركب النانو $ZnO/BaMg_2$. تم إجراء تحليل FTIR لتحديد نقاء وطبيعة الجسيمات النانوية، بالإضافة إلى وجود المواد الكيميائية النباتية في المستخلص. يمكن أن يُعزى طيف FTIR عند حوالي 3200-3700 سم$^{-1}$ لمستخلص قشر الليمون إلى هيدروكسيل (O-H) وضع تمدد الفينولات. تزامن هذا أيضًا مع N-H للأمينات، والتي يمكن أن تُعزى إلى المواد الكيميائية الحيوية المختلفة في الليمون [35, 36]. تُظهر النطاقات عند 1050 و 1387 سم$^{-1}$، على التوالي، التمدد المتماثل C-O للكحول واهتزاز انحناء C-H لمجموعة الألكان [37]. تمثل القمم عند 2370 سم$^{-1}$ اهتزاز H-O-H لمجموعة من جزيئات الماء المتبلورة [38]. يُظهر طيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية ذروة عند 440 سم$^{-1}$ والتي تُنسب إلى جسيمات أكسيد الزنك النانوية. يشار إلى الذروة التي لوحظت عند 1612 سم$^{-1}$ في الشكل (a ,b 14.II) باسم اهتزاز تمدد مجموعة الكربونيل (-C = O). وبالمثل، بالنسبة لـ FTIR لمركبات نانوية من $BaMg_2$/ZnO، ظهر نطاق اهتزاز التمدد لأكسيد الزنك عند 641 سم$^{-1}$[39]. يمكن أن يعزى النطاق عند 1100 سم$^{-1}$ إلى C-N في عينات ZnO و$ZnO/BaMg_2$. تشير القمم العريضة التي لوحظت عند حوالي 3437 و3478 و3282 سم$^{-1}$ إلى اهتزازات تمدد O-H كما هو موضح في الشكل (a ,b 14. II) [40]. وقد تم التأكيد على أن المواد الكيميائية النباتية في قشور الليمون تعمل كعوامل ارجاع وطلاء بالإضافة إلى عوامل ربط.



الشكل II. 15: أطياف FTIR لـ (a) ZnO، (b) مركب النانو $ZnO/BaMg_2$، (c) مستخلص قشر الليمون.

- **حيود الأشعة السينية (XRD):**

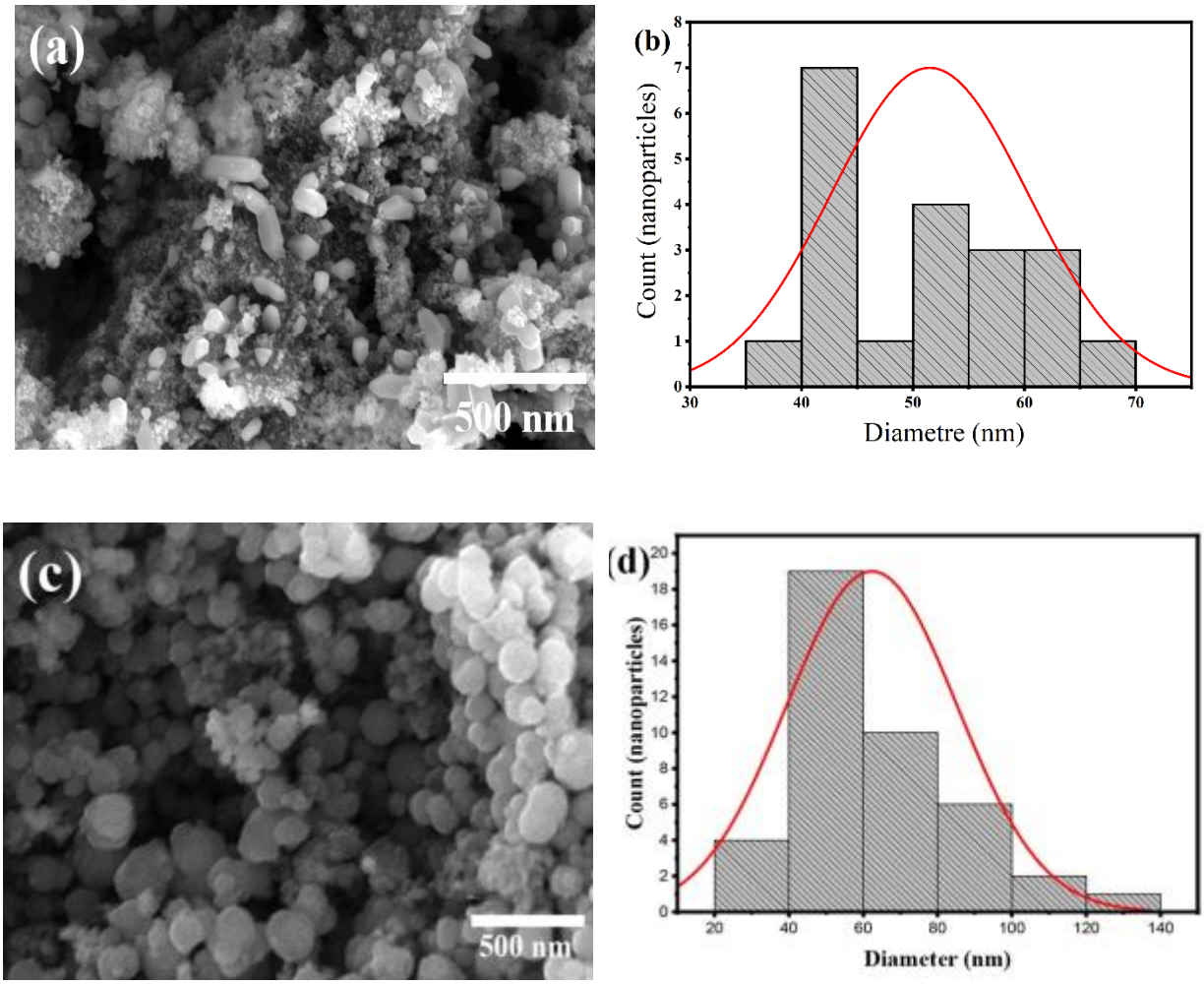
كشف نمط XRD عن عدة قمم لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنَّعة، كما هو موضح في (15.II) وتكشف القمم العريضة أن المادة المُصنَّعة تحتوي على جسيمات في نطاق المقياس النانوي [41]. كانت قمم زوايا 2θ تساوي 31.772° ، 34.42°، 36.256° ، 47.541°، 56.602° ، 62.858 ° ، 66.384° ، 67.953° ، 69.094 ° و 72.563° والتي تتوافق مع المستويات البلورية (102)، (100)، (010)، (102)، (110)، (103)، (200)، (112)، (201)، و(040) على التوالي، حيث كان لجسيمات أكسيد الزنك النانوية بنية بلورية سداسية هذا يتوافق مع رقم بطاقة JCDPS (01–089-7102)[42]. علاوة على ذلك، كشف طيف XRD عن قمم غير قمم ZnO النموذجية، مما يؤكد وجود مركب $BaMg_2$ عندθ = 15.3762° ، 16.594° ، 17.485° ، 22.697° ، 26.795° ، 29.483° ، 31.037° 31.682° ، 32.175° ، 40.259° ، 45.259° ، 47.322° ، 49.023° ، 50.488° ، 53.378° ، 55.214° ، 60.714° ، و63.832° والتي تتفق مع (100)، (002)، (101)، (102)، (110)، (103)، (200)، (112)، (201)، (203)، (105)، (300)، (213)، (302)، (205) و(220)، (215)، و(313)، على التوالي، حيث كان لجسيمات $BaMg_2$ بنية بلورية سداسية بطاقة JCDPS رقم (96–431-1322) [43].وفقا لصيغة Debye-Scherer $(3.II)$ تم حساب الحجم البلوري ل $ZnO/BaMg_2$ و ZnO NPs بلغ متوسط الحجم البلوري 35.89 و 45.19 نانومتر، على التوالي .



الشكل II. 16: أنماط XRD لكل من المركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ و ZnO NPs

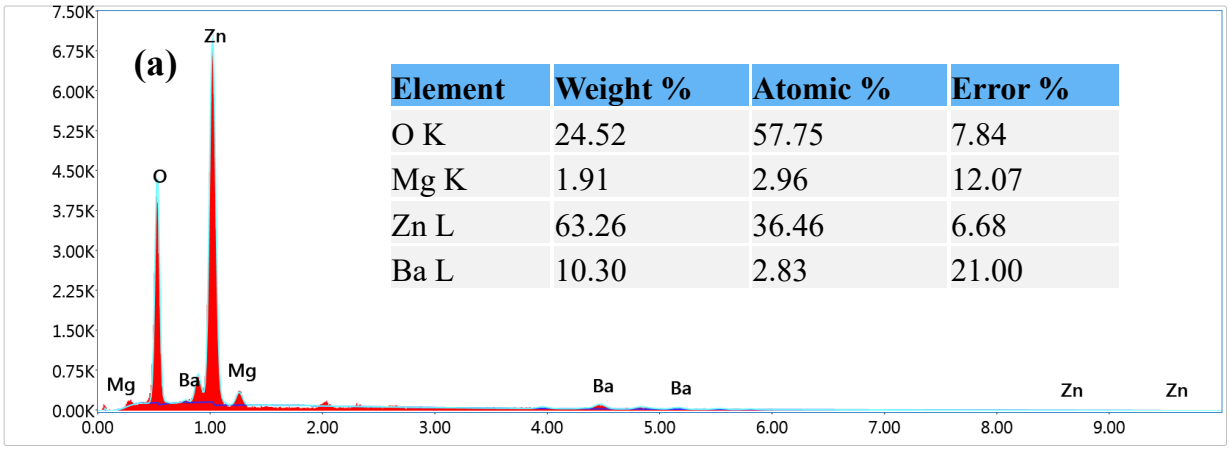
- **المجهر الإلكتروني الماسح**

تمت الدراسة المورفولوجية باستخدام SEM للمركب $ZnO/BaMg_2$ وجسيمات ZnO النانوية وأبعادها للجسيمات المحضرة بمستخلص قشور الليمون المائي الشكل (II.16 a. c) ، وفقًا لمخططات توزيع حجم الجسيمات المعروضة في (II.16 b. d) ، فإن متوسط توزيع الحجم للمركبات النانوية المصنعة من $ZnO/BaMg_2$ وجسيمات ZnO النانوية هو حوالي 45 و50 نانومتر على التوالي، وهو ما يتوافق مع نتائج حيود الأشعة السينية. وكما رأينا، فإن جسيمات المركبات النانوية المصنعة من $ZnO/BaMg_2$ لها أشكال غير منتظمة وأحجام مختلفة، في حين أن جسيمات ZnO النانوية لها شكل كروي. يمكن أن يكون لشكل سطح المواد تأثير كبير على الأداء التحفيزي الضوئي.

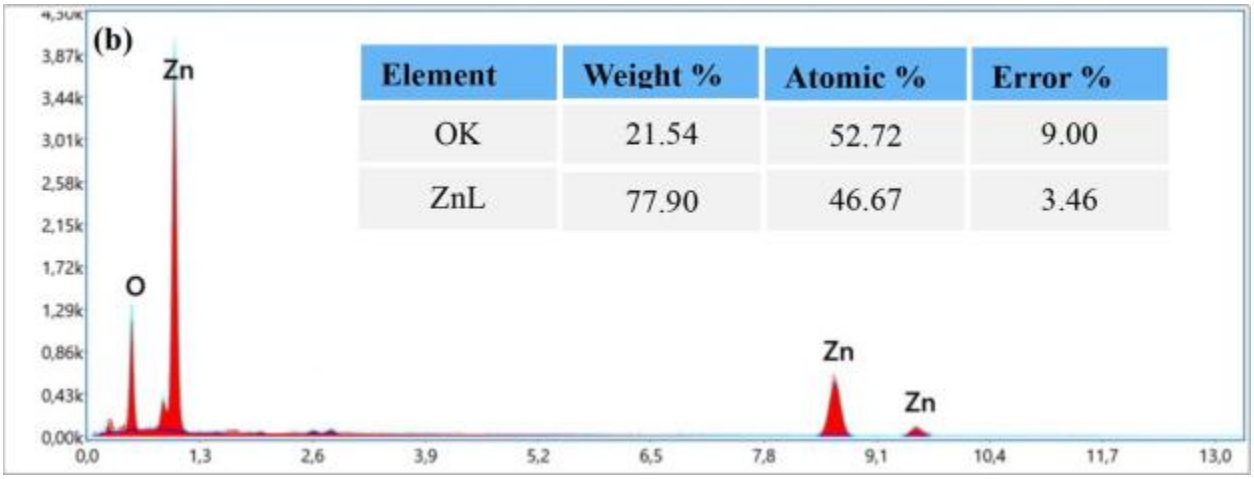


الشكل II. 17: صور المجهر الإلكتروني الماسح لـ (a) مركب النانو $ZnO/BaMg_2$ و(c) جسيم نانوي من ZnO، (d،b) توزيعات حجم الجسيمات للتركيب الحيوي ل $ZnO/BaMg_2$ وجسيمات من ZnO.

أثبت تحليل حيود الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) (17.II) , وجود العناصر المعدنية المشاركة في تكوين المركب النانوي، وذلك من خلال ملاحظة القمم المميزة لها في الطيف، مما يؤكد نجاح عملية التخليق. وقد بلغت نسب محتوى الزنك والأكسجين 77.9% و21.54% (17.II. b) على التوالي .ويشير غياب أي قمم إضافية في طيف EDX إلى أن المركب خالٍ من الشوائب. كما أن القمم الناتجة اقتصرت على عناصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) والمغنيسيوم (Mg) والباريوم (Ba) (17.II. a)، وهو ما يؤكد التكوين الناجح للمركب النانوي $ZnO/BaMg_2$.



Element	Weight %	Atomic %	Error %
O K	24.52	57.75	7.84
Mg K	1.91	2.96	12.07
Zn L	63.26	36.46	6.68
Ba L	10.30	2.83	21.00



Element	Weight %	Atomic %	Error %
OK	21.54	52.72	9.00
ZnL	77.90	46.67	3.46

الشكل II. 18: EDX للمركب النانوي $ZnO/BaMg_2$ تم تصنيعه بيولوجيًا ولجسيمات ZnO NPs.

II.6.3. 3. دراسة فعالية المركب $ZnO/BaMg_2$ في إزالة الأصباغ

المواد:

في هذه الدراسة تم إستخدم نوعين من الصبغة وهما صبغة برتقالي الميثيل (MO) methyl orange ($C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$) و وردية البنغال (RB) rose bengal ($C_{20}H_4Cl_4I_4Na_2O_5$) والماء المقطر. جميع هذه المواد من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharm).

طريقة العمل

تمت دراسة النشاط التحفيزي الضوئي لجسيمات المركب$ZnO/BaMg_2$=تحت أشعة الشمس على تحلل صبغتي RB وMO كنموذج ملوث. لبدء عملية التحفيز الضوئي وتحلل هذه الصبغة، قمنا أولا بتحضير محلولي الصبغة بتركيز $2,5.10^{-5}$ M لصبغة RB وبتركيز 2.10^{-5} M لصبغة MO. ثانيا يتم مزج 5 مل من محلول الصبغة مع 5 ملغ من النانو اثناء التجربة تم استخدام مطياف Vis-UV لمراقبة تطور التفاعل في نقاط زمنية مختلفة(5, 15,30,.60, 90 و 120دقيقة) ،تحت أشعة الشمس، حيث استخدم الطرد المركزي لعينات المحلول لترسيب مركب النانو وإيقاف العملية، و باستخدام مطياف ، UV-Vis= تم تقييم نسبة تدهور الصبغتين عندλ_{max}=542 و λ_{max}= 462 نانومتر لـ RB وMO على التوالي ، وهو مؤشر على كفاءة إزالة صبغة، يتم الحصول على كفاءة الإزالة الصبغة (%) باستخدام المعادلة التالية[44]:

$$\% \, degradation = \frac{A_0 - A_{(t)}}{A_0} * 100 \qquad 14.II$$

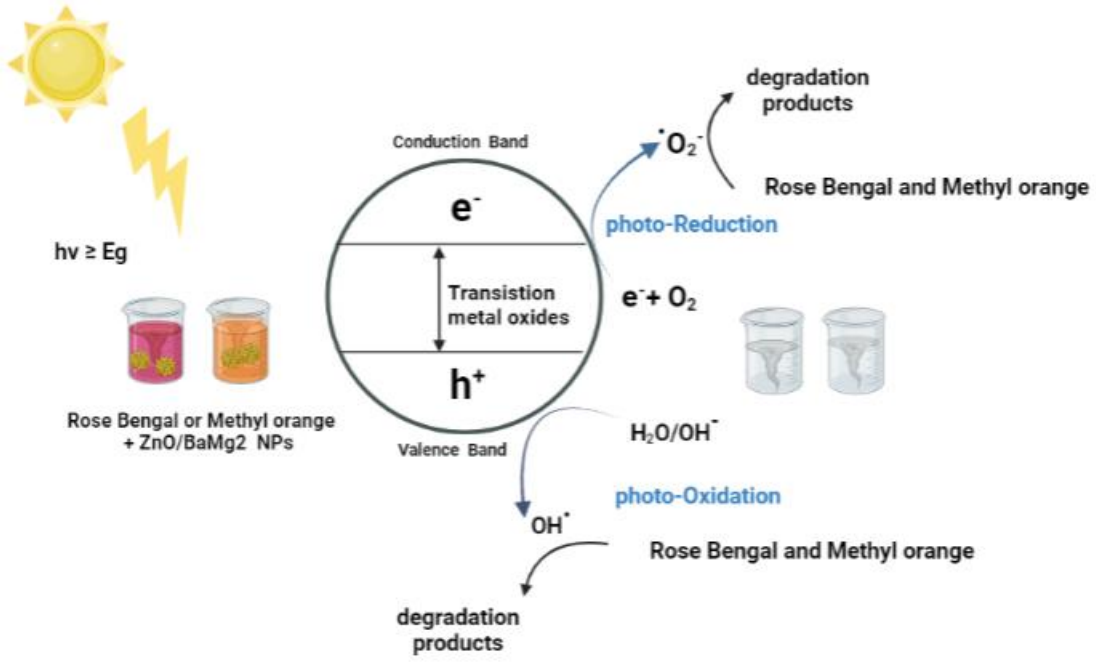
حيث

A_0 : الامتصاص الأولي للمحلول

$A_{(t)}$: الامتصاص النهائي للمحلول

II.6.3. 3. 1.آلية التفاعل وإزالة الصبغة

يوضح الشكل (18.II) عملية التحفيز الضوئي لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ تحت الإشعاع الشمسي. تم تشكيل زوج الإلكترون-الثقب عند استخدامه تحت الإشعاع الشمسي، مما حفز الإلكترونات الموجودة بالفعل في نطاق التكافؤ وتسبب في إنشاء فجوات في نطاق التكافؤ نتيجة لذلك [45, 46]. تؤدي عملية فصل الشحنة بعد ذلك إلى تفاعلات الأكسدة والإرجاع بالإضافة إلى حركة الشحنة الناتجة على مستوى المحفز[47] . يمكن أن يؤدي إذابة H_2O أيضًا إلى إنتاج جذور هيدروكسيل شديدة التفاعل [48]. بدلاً من ذلك، تتطلب هذه العملية وجود $\bar{e}$ في O_2 لإنتاج O_2 وH_2O_2 عند البروتون ثم جذور OH النشطة الإضافية. تم الكشف عن آلية محتملة من خلال المعادلات التالية (المعادلات 15.II-21.II)[49] .



الشكل II. 19: مخطط لعملية التحفيز الضوئي لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ تحت الإشعاع الشمسي [49]

$$ZnO/BaMg2 \xrightarrow{h\upsilon} e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)} \quad 15.II$$

$$e^-_{(CB)} + O_2 \xrightarrow{ZnO/BaMg_2} O_2^{\cdot -} \quad 16.II$$

$$h^+_{(VB)} + H_2O \xrightarrow{ZnO/BaMg_2} H^+ + OH^- \quad 17.II$$

$$H^+ + O_2^{\cdot -} \longrightarrow HO_2^{\cdot} \quad 18.II$$

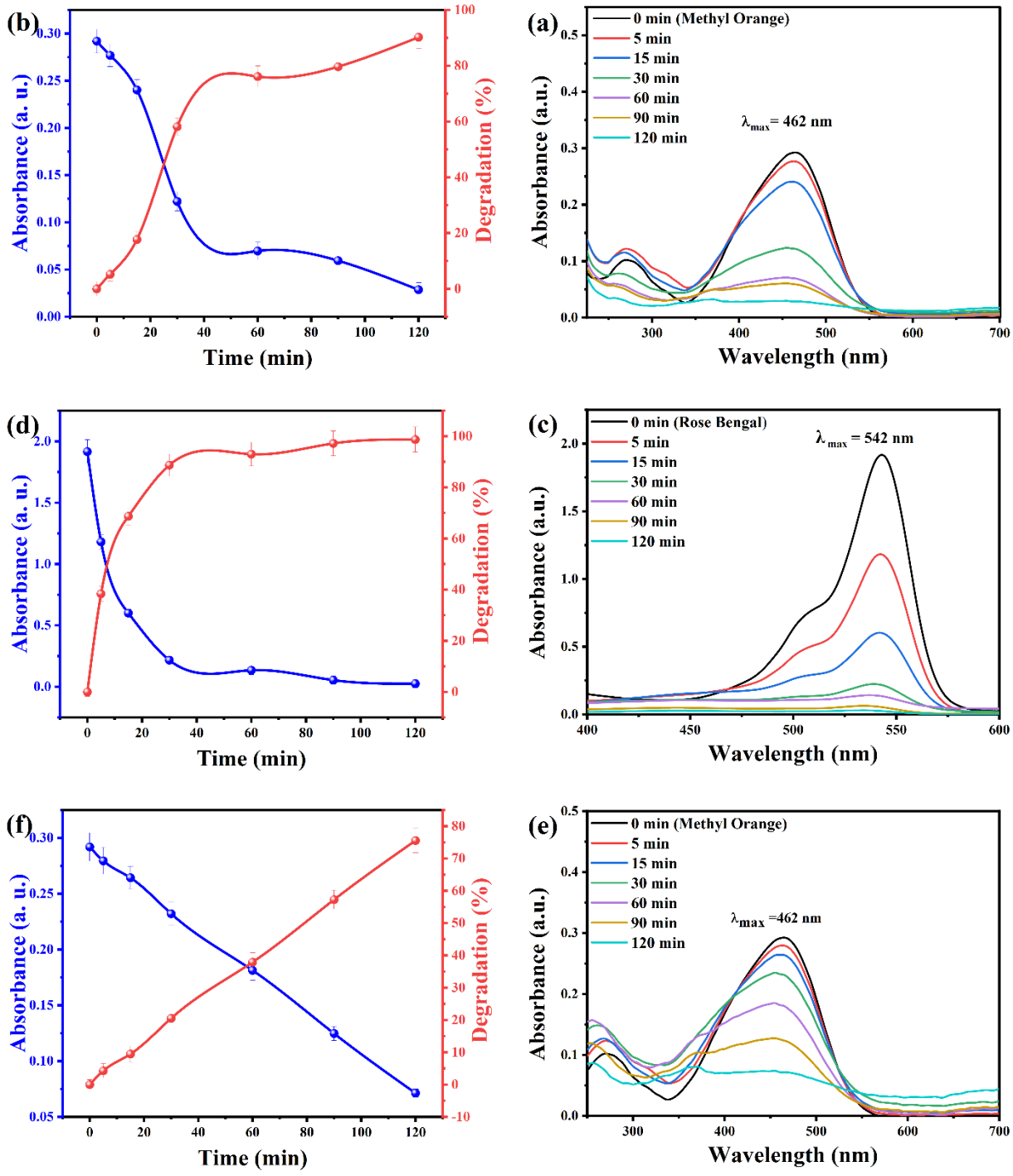
$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad 19.II$$

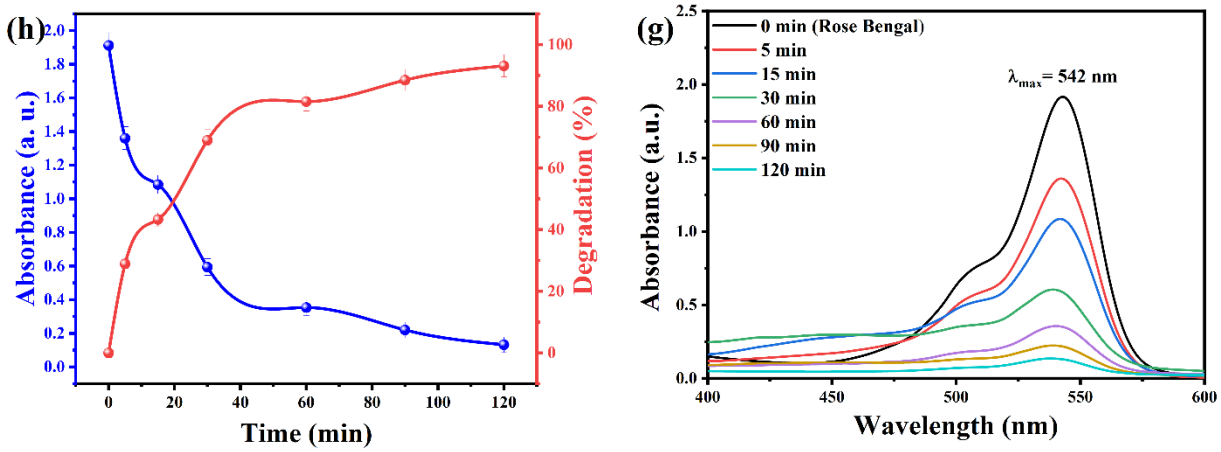
$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^{\cdot} \quad 20.II$$

$$\text{Rose Bengal and Methyl orange} + OH^{\cdot} \xrightarrow{h^+} CO_2 + H_2O \quad 21.II$$

6.II .3.3. 2. مناقشة نتائج نشاط التحفيز الضوئي لـ $ZnO/BaMg_2$ و ZnO NPs

تم فحص عملية التحلل الضوئي للأصباغ تحت أشعة الشمس على فترات زمنية مختلفة لكل من صبغتي MO=وRB. بالنسبة لـ $ZnO/BaMg_2$، أظهرت النتائج أن غالبية أصباغ RB (الشكل II.19 .c .d). وMO (الشكل II.19. a .d). تمت إزالتها في غضون 120 دقيقة، بنسبة 99.01% و90.2% على التوالي وفي الوقت نفسه، كانت نسب التحلل باستخدام ZnO حوالي 75.57% لـ MO (الشكل II.19. e .f) و88.69% لـ RB (الشكل II.19. g .h). بناءً على النتائج التي تم الوصول إليها، من الواضح أن مركب النانو $ZnO/BaMg_2$ أعطى كفاءة أكبر في تحلل كلا الصبغتين مقارنة بجسيمات ZnO NPs. ترجع كفاءة التحلل المتزايدة إلى زيادة عدد المواقع النشطة بالإضافة إلى أن عدد الفوتونات التي يمتصها المحفز أكثر ملاءمة للتحفيز الضوئي [50]. وقد اكتُشف أن تحلل صبغة MO يتم في مرحلتين بفضل الأنشطة التحفيزية الضوئية لجسيمات ZnO و$ZnO/BaMg_2$ النانوية. بعد البدء بسرعة، تباطأت عملية التحلل الضوئي. قد تكون صعوبة أكسدة ذرات النيتروجين للصبغة بالإضافة إلى الوسائط المتراكمة في المرحلة الأولى، والتي قللت من وتيرة عملية التحفيز الضوئي التأكسدي، سببًا في التدهور المتأخر في المرحلة الثانية [51].


(b)
Absorbance (a. u.)
Degradation (%)
Time (min)
(a)
0 min (Methyl Orange)
5 min
15 min
30 min
60 min
90 min
120 min
λ_{max}= 462 nm
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(d)
Absorbance (a. u.)
Degradation (%)
Time (min)
(c)
0 min (Rose Bengal)
5 min
15 min
30 min
60 min
90 min
120 min
λ_{max} = 542 nm
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(f)
Absorbance (a. u.)
Degradation (%)
Time (min)
(e)
0 min (Methyl Orange)
5 min
15 min
30 min
60 min
90 min
120 min
λ_{max} =462 nm
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)



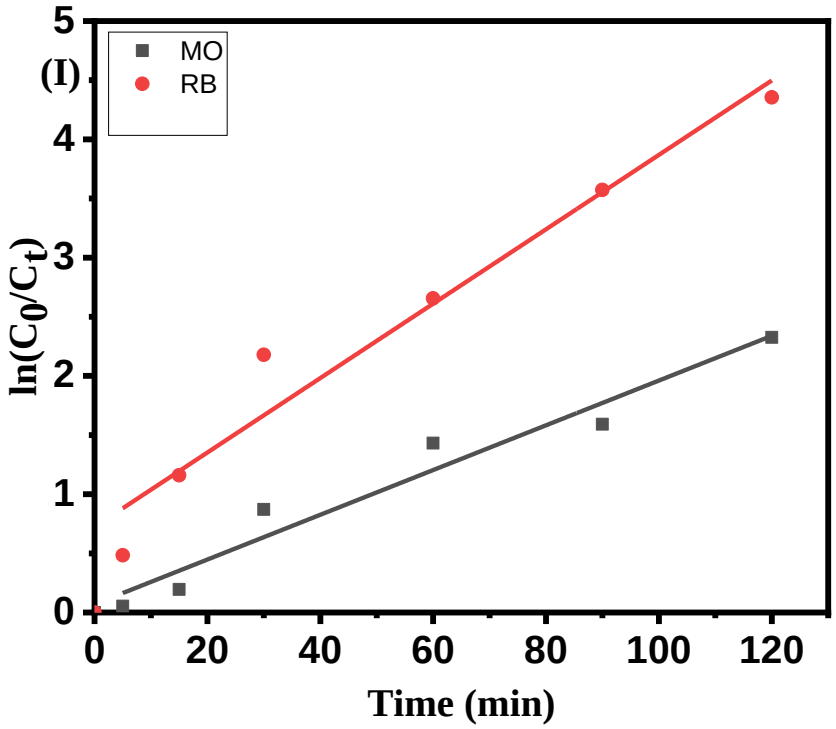
الشكل II. 20: تفاعل التأثير الزمني لمركب النانو $ZnO/BaMg_2$ على التحلل الضوئي لـ MO (a, b) و RB (c، d). تحلل MO باستخدام ZnO NPs و (g, h) تحلل RB باستخدام ZnO NPs.

توضح الدراسات الحركية، باستخدام نموذج حركي من الدرجة الأولى الزائفة، الأداء الضوئي التحفيزي للمحفزات الضوئية المحضرة العلاقة (22. II) [52]. كما هو موضح في الشكل (20.II). وعلاوة على ذلك، تم تقدير ثابت سرعة تفاعل إزالة RB وMO، باستعمال $ZnO/BaMg_2$ بنحو 0.0314 و0.0189 $د^{-1}$ على التوالي.

لذلك، تشير هذه القيم إلى أن تفاعل إزالة صبغة RB كان أسرع من تفاعل إزالة صبغة MO.

$$\ln\left({}^{C_T}/_{C_0}\right) = t \times k \quad [44] \qquad 22.\,\text{II}$$

حيث أن K هو ثابت السرعة من الدرجة الأولى و t هو زمن التشعيع.



الشكل II. 21: مخطط حركي من الدرجة الأولى لـ $\ln(C_0/C_t)$ مقابل وقت التشعيع لتحلل RB و MO باستخدام المركب النانوي ZnO/BaMg 2=

II.7. خلاصة الفصل

في هذه الدراسة قمنا بتوليف مركب نانوي جديد ZnO/BaMg2=باستخدام مستخلص قشور الليمون حيث تميز بخصاص فيزيائية وكيميائية فعالة. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة للتحقيق في الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمركب النانو ZnO/BaMg2=مثل SEM , XRD , UV , FTIR=و EDX.=أظهرت نتائج التوصيف للجسيمات النانوية ZnO/BaMg2=أنها تتمتع بحجم بلوري 35.89 نانومتر وفجوة نطاق 2.40 (eV)=كما أظهرت نتائج النشاط التحفيزي الضوئي نتيجة فعالة في إزالة الأصباغ العضوية، حيث تمت إزالة الصبغيين تحت أشعة الشمس باستخدام المركب النانوي ZnO/BaMg2 كمحفز ضوئي بنسبة 99.1 ٪ و90.2٪ من RB وMO، على التوالي. و75.57 ٪ من MO و88.69 ٪ من RB=باستخدام ZnO NPs=في غضون 120 دقيقة، مما يشير إلى أن مركب ZnO/BaMg2=النانوي أكثر فعالية في تحلل الصبغة مقارنة مع جسيمات اكسيد الزنك ZnO NPs لوحدها.

المراجع

1. Yap, Y.H., et al., *Green synthesis of silver nanoparticle using water extract of onion peel and application in the acetylation reaction.* 2020. **45**: p. 4797-4807.
2. Saravanakumar, K., et al., *Green synthesis and characterization of biologically active nanosilver from seed extract of Gardenia jasminoides Ellis.* 2018. **185**: p. 126-135.
3. Stozhko, N.Y., et al., *The effect of the antioxidant activity of plant extracts on the properties of gold nanoparticles.* 2019. **9**(12): p. 1655.
4. Huston, M., et al., *Green synthesis of nanomaterials.* 2021. **11**(8): p. 2130.
5. Song, J.Y. and B.S. Kim, *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts.* Bioprocess and biosystems engineering, 2009. **32**: p. 79-84.
6. Keat, C.L., et al., *Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles.* Bioresources and Bioprocessing, 2015. **2**: p. 1-11.
7. Makarov, V., et al., *"Green" nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants.* Acta Naturae (англоязычная версия), 2014. **6**(1 (20)): p. 35-44.
8. Chokkareddy, R. and G.G. Redhi, *Green synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms.* Green metal nanoparticles: synthesis, characterization and their applications, 2018: p. 113-139.
9. Fernández-García, M. and J. Rodriguez, *Metal Oxide Nanoparticles, Encycl. Inorg.* Bioinorg. Chem, 2011: p. 1-11.
10. Ivanova, A., *Nanoporous metal oxides templated by nanocrystalline cellulose*. 2015, lmu.
11. Xie, Y., et al., *Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against Campylobacter jejuni.* Applied and environmental microbiology, 2011. **77**(7): p. 2325-2331.
12. Martin, P.M., et al., *Piezoelectric films for 100-MHz ultrasonic transducers.* Thin solid films, 2000. **379**(1-2): p. 253-258.
13. Brown, H.E., *Zinc oxide rediscovered* :1957 .New Jersey Zinc Company.
14. Wyckoff, R., *Crystal Structures, Vol. 1, Interscience Publ.* Inc., New York, 1963.
15. Kim, N.H. and H.W. Kim, *Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering.* Materials Letters, 2004. **58**(6): p. 938-943.
16. Desgreniers, S., *High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters.* Physical Review B, 1998. **58**(21): p. 14102.
17. Muthukumar, P., et al., *Structural and optical properties of zno nano particles grown on copper substrate by electrodeposition method.* Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 2013. **8**.(4)
18. Król, A., et al., *Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism.* Advances in colloid and interface science :249 .2017 ,p. 37-52.
19. Mahamuni, P.P., et al., *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity.* Biochemistry and biophysics reports, 2019. **17**: p. 71-80.

20. Ghidan ,A.Y., et al., *Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum peels extract: Effect on green peach Aphid.* 2016. **6**: p. 95-98.
21. Serna, F., J. Lagneau, and J.-M.J.C.N. Carpentier, *La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques.* 2014: p. 1-12.
22. Vijayaraghavan, K. and T.J.J.o.e.c.e. Ashokkumar, *Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications.* 2017. **5**(5): p. 4866-4883.
23. Gnanasangeetha, D. and M. Suresh, *A review on green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles.* Nature Environment and Pollution Technology, 2020. **19**(5): p. 1789-1800.
24. PAQUETON, H. and J.J.T.d.l.i.A.e.c. RUSTE, *Microscopie électronique à balayage Principe et équipement.* 2006(P865v2).
25. Mohammed, A. and A. Abdullah. *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018.
26. Schmid, F.X.J.e.L., *Biological macromolecules: UV-visible spectrophotometry.* 2001.
27. Vitha, M.F., *Spectroscopy: Principles and instrumentation*. 2018: John Wiley & Sons.
28. Tauc, J. and A.J.J.o.n.-c.s. Menth, *States in the gap.* 1972. **8**: p. 569-585.
29. Chen, Z. and T.F.J.D.o.C.E. Jaramillo, Stanford University Edited by Bruce Brunschwig, *The use of UV-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor.* 2017. **9**: p. 19.
30. Abdel-Baki, M., F. El-Diasty, and F.A.A.J.O.c. Wahab, *Optical characterization of xTiO2–(60− x) SiO2–40Na2O glasses: II. Absorption edge, Fermi level, electronic polarizability and optical basicity.* 2006. **261**(1): p. 65-70.
31. Urbach, F.J.P.r., *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids.* 1953. **92**(5): p. 1324.
32. Lo, S. and M.B.J.P. Fauzi, *Current update of collagen nanomaterials—fabrication, characterisation and its applications: A review.* 2021. **13**(3): p. 316.
33. Gueye, M ,.*Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy of chemical reactions between post-discharge and organosilicons precursors: case of 3-aminopropyltriethoxysilane.* 2016.
34. Tauc, J. and A. Menth, *States in the gap.* Journal of non-crystalline solids, 1972. **8**: p. 569-585.
35. Suresh, J., et al., *Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (Costus pictus D. Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities.* 2018. **9**(1): p. 015008.
36. Zheng, Y., et al., *Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property.* 2007. **46**(16): p. 6675-6682.
37. Santhoshkumar, J., S.V. Kumar, and S.J.R.-E.T. Rajeshkumar, *Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen.* 2017. **3**(4): p. 459-465.

38. Muhammad, W., et al., *Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using Papaver somniferum L.* 2019. **9**(51): p. 2954=1 =29548
39. Lateef, A., et al., *Paper wasp nest-mediated biosynthesis of silver nanoparticles for antimicrobial, catalytic, anticoagulant, and thrombolytic applications.* 2016. **6**: p. 1-10=
40. Suresh, S., et al., *Star fruit extract-mediated green synthesis of metal oxide nanoparticles.* 2022. **52**(2): p. 173-180=
41. Ghaderi, A., S. Abbasi, and F. Farahbod, *Synthesis of SnO2 and ZnO nanoparticles and SnO2-ZnO hybrid for the photocatalytic oxidation of methyl orange.* Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE), 2015. **12**(3): p. 96-105=
42. Heller, R., J. McGannon, and A.J.J.o.A.P. Weber, *Precision determination of the lattice constants of zinc oxide.* 1950. **21**(12): p. 1283-1284=
43. Zhao, J.-Y., W. Liu, and X.-G.J.C. Lu, *Assessments of molar volume of the binary C14 Laves phase.* 2015. **50**: p. 82-91=
44. Ghazal, S., et al., *Green synthesis of copper-doped nickel oxide nanoparticles using okra plant extract for the evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic properties.* Ceramics International, 2021. **47** :(19)p. 27165-27176=
45. Kumar, C.R., et al., *Photocatalytic, nitrite sensing and antibacterial studies of facile bio-synthesized nickel oxide nanoparticles.* Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2020. **5**(1): p. 48-55=
46. Kumar, C.R., et al ,.*One-pot green synthesis of ZnO–CuO nanocomposite and their enhanced photocatalytic and antibacterial activity.* Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2020. **11**(1): p. 015009=
47. Hu, H., et al., *Satellite-like CdS nanoparticles anchoring onto porous NiO nanoplates for enhanced visible-light photocatalytic properties.* Materials Letters, 2018. **224**: p. 75-77=
48. Ramesh, M., et al., *Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process.* Journal of Materials Research, 2018. **33**(5): p. 601-610=
49. Kannadasan, N., et al., *The effect of Ce4+ incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles.* Materials characterization, 2014. **97**: p. 37-46=
50. Gawade, V., et al., *Green synthesis of ZnO nanoparticles by using Calotropis procera leaves for the photodegradation of methyl orange.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**: p. 14033-14039=
51. Blaskov, V., et al., *The pho-todegradation of Methylene Blue and Methyl Orange dyes and their mixture by ZnO obtained by hydrothermally activated precipitates.* Bulg. Chem. Commun, 2017. **49**: p. 183-187=
52. Chachvalvutikul, A., et al., *Novel FeVO4/Bi7O9I3 nanocomposite with enhanced photocatalytic dye degradation and photoelectrochemical properties.* Applied Surface Science, 2019. **475**: p. 175-184=

الفصل الثالث

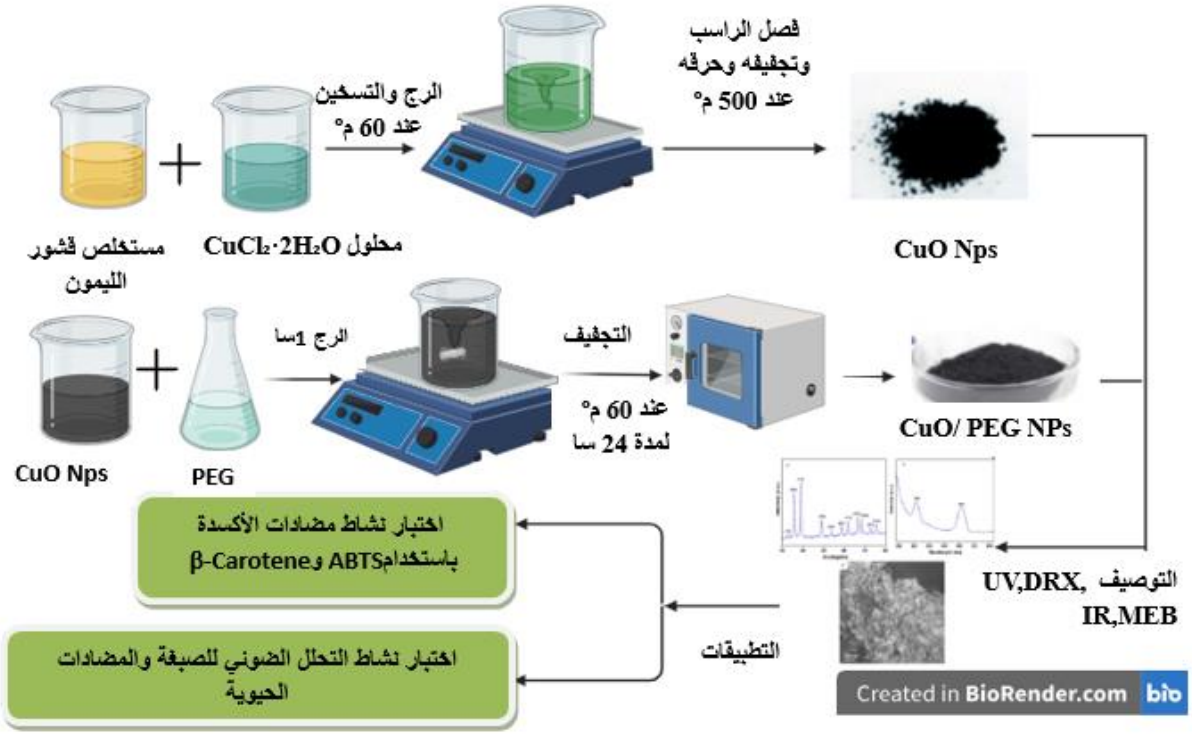
توليف، توصيف، ودراسة فعالية جسيمات أكاسيد النحاس النانوية المعدلة ب PEG

III.1. مقدمة

مؤخرا زاد الاهتمام بشكل خاص بجسيمات أكسيد المعادن النانوية، لأن هذه الجسيمات تستخدم على نطاق واسع كمحفزات صناعية، أجهزة استشعار كيميائية، التطبيقات الطبية، التطهير، مضادات الميكروبات، الحشو، المعتمات والمحفزات، وأشباه الموصلات، كما أنها مفيدة أيضًا في تطوير مستحضرات التجميل والإلكترونيات الدقيقة.

لقد جذبت جسيمات أكسيد المعادن النانوية، مثل أكسيد النحاس (CuO)، الانتباه في الغالب بسبب خصائصها المضادة للميكروبات والمبيدات الحيوية ويمكن استخدامها في العديد من التطبيقات الطبية الحيوية. أكسيد النحاس هو معدن شبه موصل يتمتع بخصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية فريدة من نوعها.

في هذه الدراسة، تم استخدام مستخلص قشر الليمون المائي لتخليق جسيمات نانوية من أكسيد النحاس (NPs) ومن ثم تم تعديل جسيمات أكسيد النحاس الناتجة باستخدام بولي إيثيلين جليكول (PEG). تم التحقيق في خصائص الجسيمات النانوية المصنعة وخواصها البصرية ومضادات الأكسدة والأنشطة التحفيزية الضوئية.



الشكل III. 1: رسم تخطيطي يمثل ملخص عام للفصل.

III.2. عموميات حول جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs)

جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) هي فئة مثيرة للاهتمام من المواد ذات خصائص متعددة الوظائف مع تطبيقات واعدة في مجالات المحفزات وأجهزة استشعار الغاز والبطاريات ووسائط التخزين المغناطيسية والطاقة الشمسية والموصلات الفائقة وما إلى ذلك.[1] أكسيد النحاس هو مركب من عنصرين النحاس والأكسجين، وهما عنصران من الكتلة d والكتلة p في الجدول الدوري على التوالي. في البلورة، يتم تنسيق أيون النحاس بواسطة أربعة أيونات أكسجين.[2].

يحتوي أكسيد النحاس على مرحلتين مستقرتين من الناحية الديناميكية الحرارية. هذه هي أكسيد النحاسوز (Cu_2O كوبريت في حالته الطبيعية) وأكسيد النحاسيك (CuO تينوريت في حالته الطبيعية). يتكون CuO إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة الأكسيد، أو من Cu_2O أثناء تغير الطور، اعتمادًا على عدة عوامل مثل: درجة حرارة الأكسدة ومدتها. تعتبر كلتا المادتين من أشباه الموصلات من النوع "p" بسبب وجود مستويات مقبولة تعزى الشواغر النحاسية. يوضح الجدول التالي الخصائص الرئيسية للأكسيدين.

الجدول III. 1: الخصائص الرئيسية لـ Cu_2O و CuO [3]

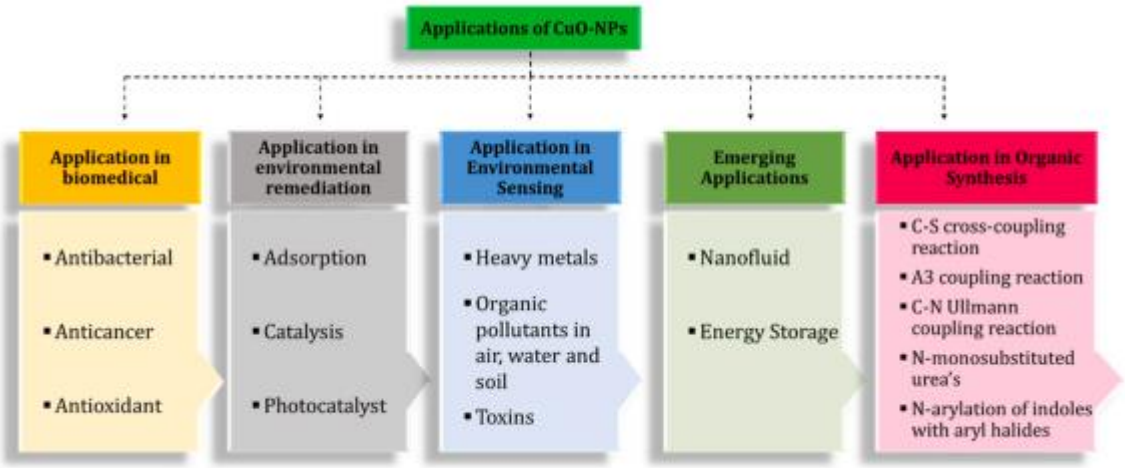
التوصيف	CuO	Cu_2O
الهيكل	أحادي الميل	مكعب
معلمات الشبكة (A°)	a = 4,69, b = 3,42, c = 5,13 $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta = 99,57°$	a = b = c = 4,26°A $\alpha = \gamma = \beta = 90°$
الكثافة (g/cm^3)	6.51	6.09
الكتلة الجزيئية (g/mol)	79.55	143.092
نقطة الانصهار(°C)	1134	1235
طول الرابطة Cu-O (°A)	1.96	1.849
طول الرابطة O-O (°A)	2.62	3.68
طول الرابطة Cu-Cu (°A)	2.90	3.012
عرض فجوة النطاق (eV)	1.2	2.09

III.2. 1. تطبيقات جسيمات أكسيد النحاس النانوية

لقد جذب أكسيد النحاس اهتمام المجتمع العلمي بسبب تطبيقاته العديدة في مجالات تحويل الطاقة وتخزينها، والعلوم البيئية، والإلكترونيات وأجهزة الاستشعار بفضل خموله الكيميائي، وعدم سميته، وانخفاض تكلفة إنتاجه. يعتبر هذا الأكسيد محفزًا فعالاً للتحويل غير المتجانس للهيدروكربونات إلى ثاني أكسيد الكربون والماء، وقد تم استخدام جزيئات النحاس النانوية كمواد مضافة في زيوت التشحيم بسبب خصائصها الاحتكاكية الجيدة. وقد تم استخدامها كعامل مضاد للبكتيريا، وعامل مضاد للأكسدة، وعامل توصيل الدواء، وعامل تصوير في مجال الطب الحيوي [3].

وفي المجال الصناعي، تم استخدامها على نطاق واسع كمواد شبه موصلة، والترانزستورات، في بناء البطاريات وأجهزة استشعار الغاز. تعمل الجسيمات النانوية CuO المنتشرة في أكسيد القصدير (SnO_2) على تحسين حساسية المستشعرات المعتمدة على SnO_2 للكشف عن كبريتيد الهيدروجين (H_2S)[4].

وفي مجال توفير الطاقة، فإن استخدام جزيئات أكسيد النحاس النانوية في سوائل نقل الطاقة يجعل من الممكن تحسين لزوجة السوائل وبالتالي زيادة توصيلها الحراري.



الشكل III. 2: تطبيقات متباينة لجسيمات نانوية من أكسيد النحاس المصنعة حيويا [5].

III.2.2 آلية تكوين جزيئات النحاس النانوية من المستخلصات النباتية

يُظهر التخليق الأخضر لـ CuO NPs باستخدام المستخلصات النباتية كمصدر لتوليد الإلكترونات لإرجاع ملح النحاس بعض المزايا مقارنة باستخدام الميكروبات لأنه لا يتطلب صيانة زراعة الخلايا ويمكن توسيع نطاقه للتخليق على نطاق واسع. يحدث تكوين CuO NPs مع تغير ملحوظ في لون المستخلص عند إضافة ملح النحاس. كشفت العديد من الدراسات أن المواد الكيميائية النباتية في المستخلصات النباتية تشكل أولاً معقدات مع أملاح الحديد ثم تقلل الأيونات لتكوين جسيمات

نانوية. تتفاعل الجزيئات الحيوية في المستخلصات النباتية عادةً مع أيون النحاس لتسبب الإرجاع الذي يتحول لاحقًا إلى CuO NPs. يتم تمثيل الآلية المحتملة المشاركة في تخليق CuO NPs بالمعادلات التالية:[6]

$$CU^{+2} + plant\ extract \rightarrow [\,Cu/plant\ extract]^{+2} \qquad 1.III$$

$$[\,Cu/plant\ extract]^{+2} \xrightarrow{heat} \left[{Cu(OH)_2}/{plant\ extract}\right] \qquad 2.III$$

$$\left[{Cu(OH)_2}/{Grass\ Extract}\right] \xrightarrow{incubation} CuO\ NPs \qquad 3.III$$

III.3. بولي إيثيلين جليكول (PEG)

بولي إيثيلين جليكول (PEG) هو مادة فعالة سطحية غير أيونية رخيصة الثمن تستخدم في تصنيع أكاسيد المعادن. كما أنها تستخدم في العديد من التطبيقات الطبية الحيوية، وخاصة توصيل الأدوية، لأنها توفر توافقًا حيويًا جيدًا مع الهيكل الكامل الذي تحتويه. يعد PEG 400 هو البديل الأكثر استخدامًا نظرًا لسميته المنخفضة[7]. كما أثبتت دراسات مختلفة أن PEG له تأثير كبير على حجم جسيمات النانو. CuO

بولي إيثيلين جليكول هو مركب بولي إيثر غير سام قابل للذوبان في الماء وله أيضًا قابلية عالية للذوبان في معظم المذيبات العضوية[8].

III.4. الجزء العملي

تم انجاز هذا العمل في مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي.

III.4. 1.المواد

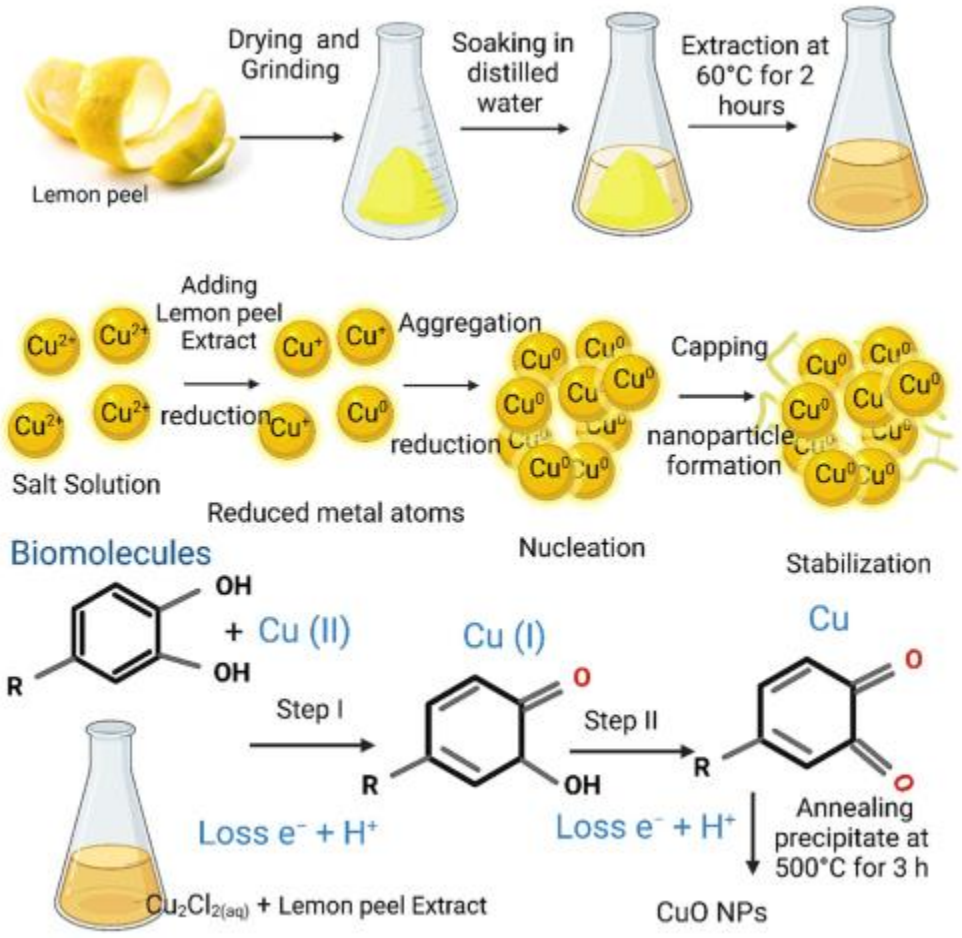
تم جمع قشور الليمون من منطقة الوادي في جنوب شرق الجزائر. تم استخدام كل من كلوريد النحاس الثنائي ($CuCl_2{\cdot}2H_2O$, 98%)، البولي إيثيلين غليكول 6000($H(OCH_2CH_2)nOH$) ، هيدروكسيد الصوديوم(NaOH 98%) جميع هذه المواد من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharm) . تم استخدام الماء منزوع الأيونات، الخالي من المعادن، لإجراء جميع التجارب.

III.4. 2.تحضير مستخلص قشور الليمون

لتحضير هذا المستخلص، تم جمع قشور الليمون وغسلها بماء الحنفية أولاً لإزالة الشوائب، ثم إعادة غسلها بالماء المقطر وتقطيعها إلى قطع صغيرة. بعد ذلك، تم وضع 50 غ من قشور الليمون في500 مل من الماء المقطر، وترك المزيج لينقع لمدة 24 سا عند درجة حرارة 40 م°.

III. 4. 3.التوليف الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس النانوية

لتوليف جسيمات أكسيد النحاس النانوية تم إذابة 0.1 مولاري من كلوريد النحاس في 400 مل من الماء المقطر وإضافة 100 مل من مستخلص قشر الليمون. تم تقليب الخليط عند60 م° لمدة ساعتين ثم تم طرده بسرعة 3000 دورة في الدقيقة لمدة 5 د لجمع الراسب المتكون. تم غسل الراسب بالماء المقطر جيدا لإزالة أي شوائب وتجفيفه لمدة 12 سا عند 80 م°=اخيرا يتم حرق العينة في الفرن تحت درجة حرارة 500 م° لمدة 3 سا لإزالة جميع المخلفات العضوية، في الأخير تم الحصول على مسحوق جسيمات أكسيد النحاس النانوية CuO NPs. يوضح الشكل (3.III) مخططًا يبين خطوات تخليق الجسيمات النانوية من أكسيد النحاس باستخدام مستخلص قشر الليمون.



الشكل III. 3: عرض تخطيطي يوضح طريقة تخليق جسيمات CuO NPs من مستخلص قشر الليمون.

III. 4. 4.تعديل سطح جسيمات CuO NPs باستخدام PEG

تمت عملية التعديل بإضافة حوالي 0.5 غ من كل من جسيمات أكسيد النحاس النانوية و6000 PEG بشكل فردي إلى 180 مل من الماء المقطر وتقليبهما في درجة حرارة الغرفة لمدة 20 دقيقة. بعد ذلك نقوم بتعريض محلول CuO NPs للتشتت بالموجات فوق الصوتية عند 45 مº لمدة ساعة واحدة. تم خلط محلول أكسيد النحاس مع محلول PEG ويتم وضع المزيج تحت الرج لمدة ساعة، بعدها يتم إعادة تشتيت المحلول الناتج بالموجات فوق الصوتية عند 45 مº لمدة 15 د، يتم استخدام جهاز الطرد المركزي لفصل الراسب من المزيج وغسله لإزالة أي جزيئات PEG حرة متبقية. ثم يتم بعدها تجفيف جسيمات CuO NPs المعدلة السطح التي تم الحصول عليها في الفرن عند 60 مº لمدة 24 سا.

III.4. 5. توصيف جسيمات النانو المصنعة

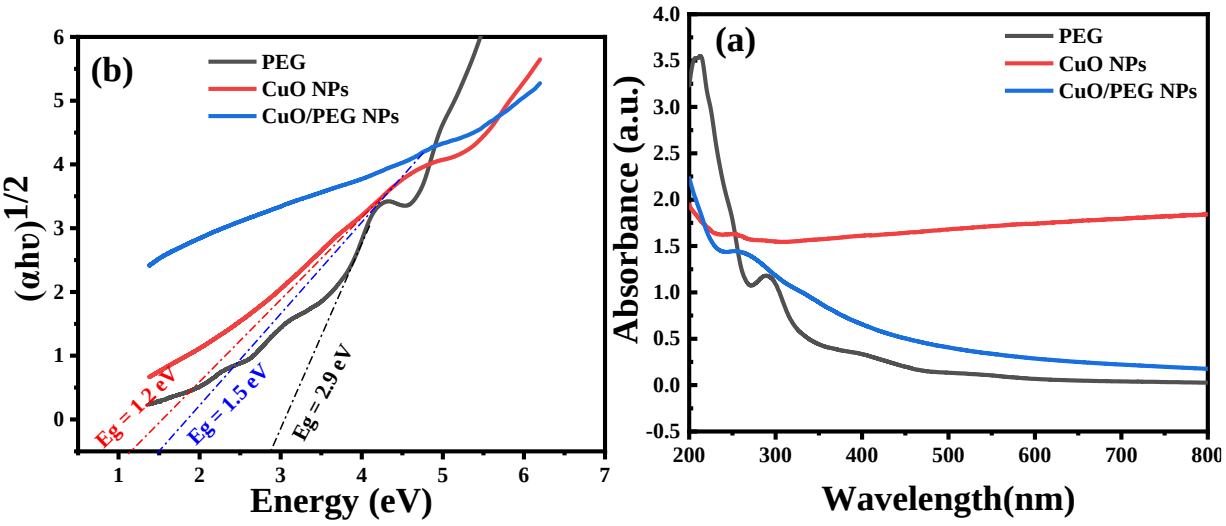
III.4. 5. 1. الأجهزة المستخدمة

تم استخدام تقنيات مختلفة لتقييم خصائص جسيمات CuO NPs وجسيمات CuO/ PEG NCs. كما تم استخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR، نموذج Nicolet iS5) للتحقيق في الخصائص البنيوية والكيميائية لبوليمر بولي إيثيلين جليكول وجسيمات النانو المعدلة. تم استخدام حيود الأشعة السينية (XRD، نموذج Benchtop من شركة Proto Manufacturing Company) لتحديد الخصائص البنيوية بينما تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM، JEOL JSM 840A، اليابان) لدراسة حجم وشكل المواد المخصصة. تم إجراء التحليل بزاوية θ2 في النطاق °80 > 2θ > °05وتم تحديد المراحل باستخدام برنامج X'Pert عالي الدرجات، بينما تم تحليل توزيع حجم الجسيمات النانوية باستخدام برنامج Image J. يمكن استخدام صيغة Debye-Scherer لتحديد حجم البلورة بناءً على العرض الكامل عند نصف الكثافة القصوى (FWHM). تم استخدام مطيافية تشتت الطاقة (EDX) لتحديد المكونات الذرية وكمياتها في جسيمات النانو CuO وجسيمات النانو CuO/PEG المعدلة على السطح. تم تحليل الخصائص البصرية لجسيمات النانو CuO وجسيمات النانو CuO/PEG بشكل أكبر باستخدام أطياف الأشعة فوق البنفسجية (نموذج SECOMAM 9600) في نطاق 200-800 نانومتر.

III.4. 5. 2. الخواص البصرية

- **مطياف الامتصاص المرئي والأشعة فوق البنفسجية (uv)**

تم استخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV) لدراسة أطياف الامتصاص لجسيمات النانو CuO/PEG وCuO في نطاق 200-800 نانومتر. يوضح الشكل (III. 4.a) ذروة امتصاص عند 256 نانومتر لجسيماتCuO NPs ، والتي، عند تعرضها للإشعاع الكهرومغناطيسي، يمكن أن تُنسب إلى التذبذب الجماعي للإلكترونات في نطاق التوصيل الحر[9]. وبالمقارنة، أظهر طيف الامتصاص لجسيمات CuO/PEG شدة أعلى وعدم وجود تحول في أقصى طول موجي للامتصاص مما يشير إلى نجاح توليف المركب النانوي CuO/PEG.



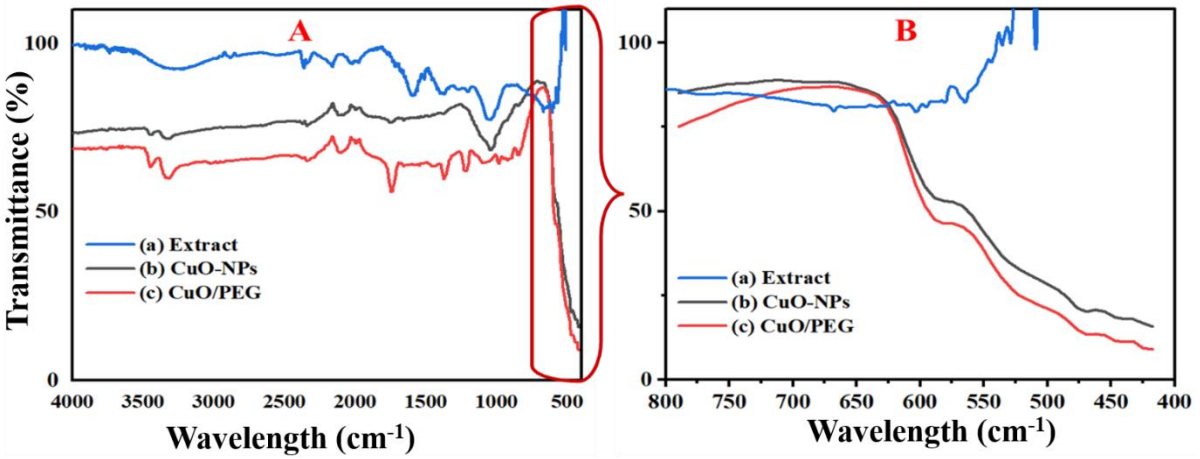
الشكل III. 4: الخصائص البصرية للمواد المحضرة: a- أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وb- فجوة النطاق الغير مباشرة لجسيمات CuO NPsو PEG، والمركب CuO/PEG

من خلال رسم $(\alpha hv)^{1/2}$ مقابل الطاقة (إلكترون فولت)، تم تحديد طاقة فجوة النطاق الغير مباشرة لأكسيد النحاس لتكون 1.2ev، بينما كانت حوالي 2.9ev لـ PEG الشكل (b.4≠II)، وعندما تم دمج CuO مع PEG، حدث تغيير في قيم فجوة النطاق الأصلية لتكون مساوية الي 1.5ev، مع انخفاض ناتج عن تعديل PEG، مما قد يؤدي إلى توسيع فجوة النطاق بشكل أكبر. علاوة على ذلك، يمكن للتعديل باستخدام PEG تغيير الشحنة السطحية لجسيمات نانوية CuO وإنشاء بيئة مستقرة وقطبية حولها. يمكن أن تؤثر هذه البيئة العازلة المتغيرة على الخصائص الإلكترونية للمادة مما يؤدي إلى تغييرات في فجوة النطاق. الاستقطابات المتزايد الناتج عن تعديل PEG يمكن أن تساهم في الحصول على فجوة نطاق أوسع.

- **تحليل فوريه لتحويل الأشعة تحت الحمراء FTIR**

لتحديد إمكانات الجزيئات الحيوية المشاركة في الإرجاع الحيوي لجسيمات نانوية من كلوريد النحاس($CuCl_2$) إلى أكسيد النحاس (CuO)، تم إجراء تحليل الأشعة تحت الحمراء FTIR لكل من مستخلص قشور الليمون و CuO NPs و CuO/PEG NC (الشكل 5≠II). وكما يمكن رؤيته من أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات، تُنسب القمم في النطاق 3200-3700 سم$^{-1}$ (الشكل a≠5.III) إلى المجموعات الهيدروكسيلية O-H في الفينولات، مما يشير إلى وجود مركبات بوليفينولية في المستخلص[10] . يمكن أن تشير القمم حول 2375 سم$^{-1}$ إلى وجود الألكينات، بينما يمكن أن تُنسب القمم حول 1586 و1406 سم$^{-1}$ إلى اهتزازات الحلقات العطرية وأيونات الكربوكسيل، على التوالي [11]. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تشير الذروة حول 1044 و1375 سم$^{-1}$ إلى وجود اهتزازات تمدد C – O للكحوليات أو الإيثرات وترددات التمدد العطري C = C، على التوالي [12, 13]. أيضاً القمم الظاهرة حول 1409و2349 سم$^{-1}$ تشير إلى أوضاع تمدد C-O- و-C–O–C، في حين يتوافق النطاق المرصود عند 1575 سم$^{-1}$ مع تمدد C–C. نظرًا لوجود هذه المجموعات الوظيفية في بنية البوليفينول،

يشير الطيف إلى وجود الفينولات في مستخلص قشر الليمون [10]. تتوافق ذروة الامتصاص الموجودة عند 450 و592 سم$^{-1}$ مع تمدد Cu–O (الشكل III.5.b) [13, 14]، . علاوة على ذلك، فإن أطياف بصمات جسيمات نانوية CuO/PEG (الشكل III.5.c) تظهر قمم عند أرقام موجية مماثلة لتلك الخاصة بجسيمات أكسيد النحاس النانوية، مما يشير إلى وجود أكسيد النحاس في CuO/PEG NC. ومع ذلك، لوحظت قمم إضافية في أطياف جسيمات نانوية CuO/PEG والتي يمكن أن تُنسب إلى وجود PEG ، كما هو موضح من خلال القمم حول 1100 و2870 سم$^{-1}$ ، والتي تُنسب إلى اهتزازات تمدد C-O وC-H لبولي إيثيلين جليكول، على التوالي [8]. وفي الختام، أظهر تحليل FTIR لمستخلص قشر الليمونCuO NPs و CuO/PEG NC وجود مجموعات وظيفية مثل مجموعات الهيدروكسيل في الفينولات والألكينات واهتزازات الحلقات العطرية وأيونات الكربوكسيل واهتزازات تمدد C-O للكحوليات أو الإيثرات، مما يشير إلى وجود العديد من المركبات النشطة بيولوجيًا في مستخلص قشر الليمون. كما أكدت أطياف البصمة الحيوية أيضًا نجاح عملية التخليق الحيوي لجسيمات أكسيد النحاس النانوية CuO NPs وكذلك نجاح الدمج بين بولي إيثيلين جليكول PEG و جسيمات أكسيد النحاس النانوية CuO NPs لتشكيل جسيمات CuO/PEG NC. توفر هذه النتائج رؤى قيمة حول إمكانيات الجزيئات الحيوية المشاركة في عملية الإرجاع الحيوي وتكوين CuO NPS و CuO/PEG NC ، والتي قد يكون لها آثار مهمة على مجال المواد النانوية وتطبيقاتها.



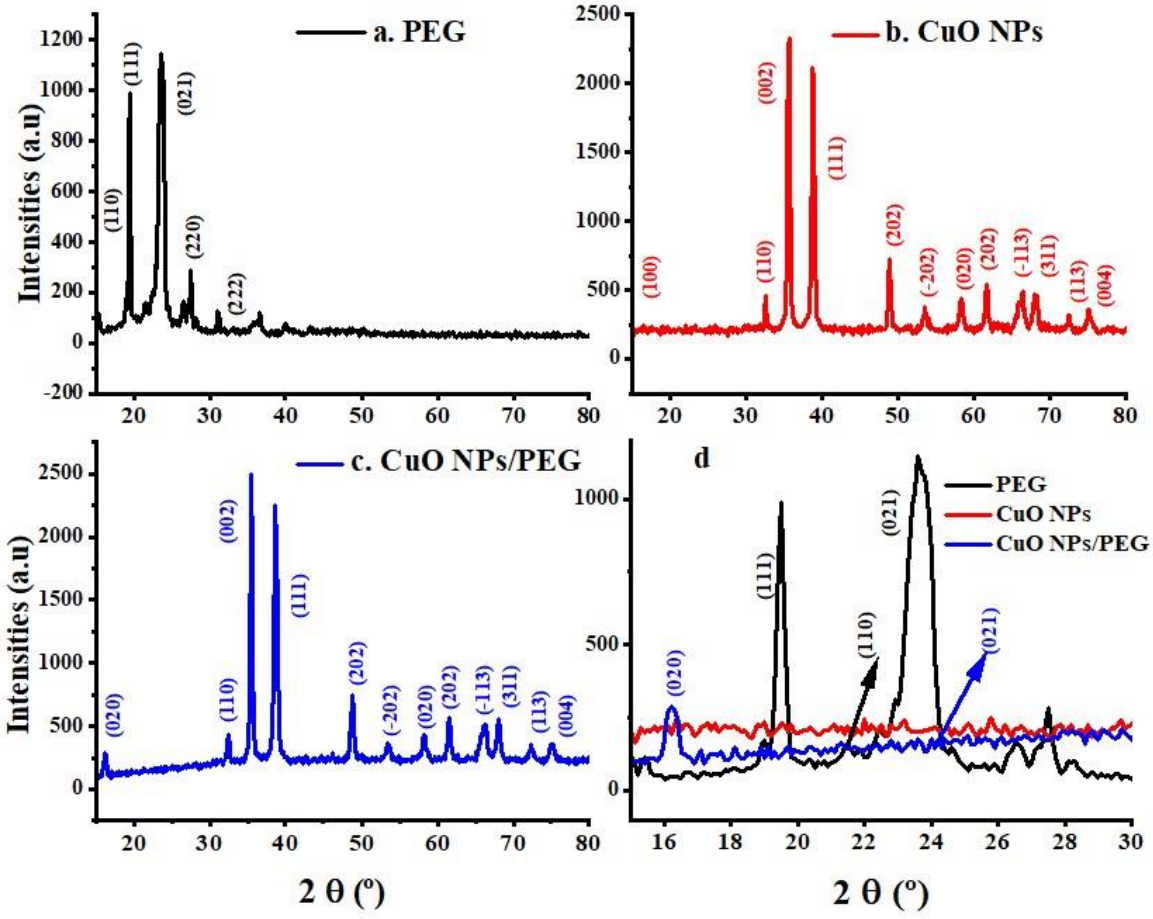
الشكل III. 5: أطياف FTIR لكل من: مستخلص قشر الليمون، جسيمات أكسيد النحاس النانوية، وجسيمات المركب النانوي CuO/PEG.

III.4. 5. 3. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية

- **حيود الأشعة السينية (XRD)**

تم إجراء حيود الأشعة السينية (XRD) الشكل (III.6) لتحليل بنية وبلورة جسيمات اكسيد النحاس النانوية، بالإضافة إلى جسيمات المركب النانوي CuO/PEG وPEG. أظهرت أنماط حيود الأشعة السينية لجسيمات أكسيد النحاس ذروات

حيود عند مواضع 2θ مختلفة، بما في ذلك 32.5 ° , 35.5 ° , 38.7 ° , 48.8 ° , 53.5 ° , 58.3 ° , 61.6 ° , 66.5 ° , 68.1 ° , 72.4 ° و75.1 ° ، الموافقة لمستويات البلورة (110), (002), (111), (202), (020), (202), (113), (310), (220), (311) و(004) للبنية أحادية الميل لجسيمات أكسيد النحاس [15]، كما هو موضح في الشكل (b.6≠II). كانت هذه القمم متوافقة مع بطاقة (JCPDS 01-089-5895). يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعملية التخليق الحيوي لجسيمات المركب النانوي CuO/PEG الشكل (c.6.III) ذروة جديدة عند θ = 16.22° ، مما يشير إلى بلورة بولي إيثيلين جليكول ويثبت تكوين المركب CuO/PEG [8]. تشير قمم الحيود الضيقة والحادة إلى أن المنتج يتمتع بجودة بلورية جيدة، ولم يتم الكشف عن أي قمم شوائب، إلى جانب CuO، مما يشير إلى نقاء طوري عالي.

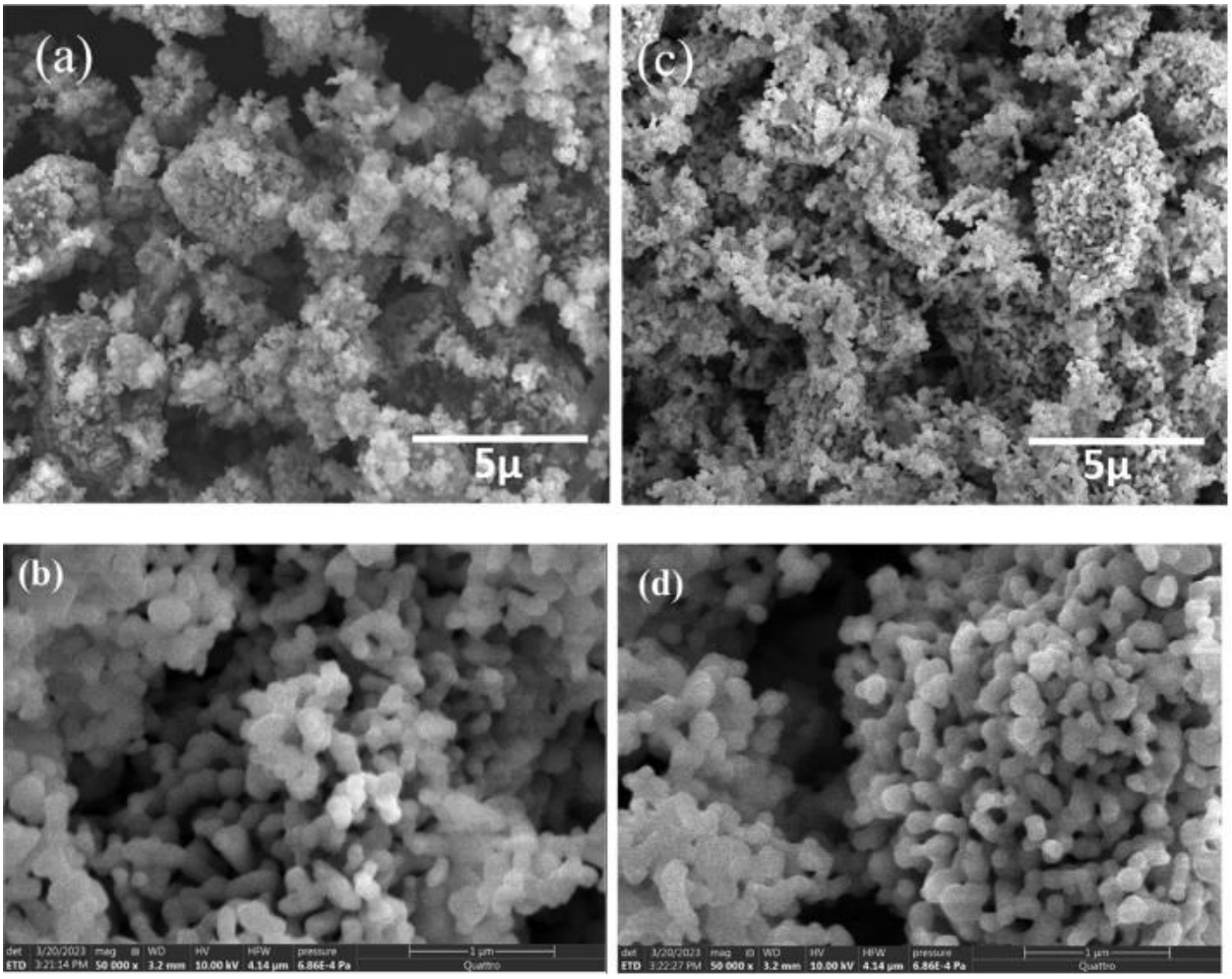


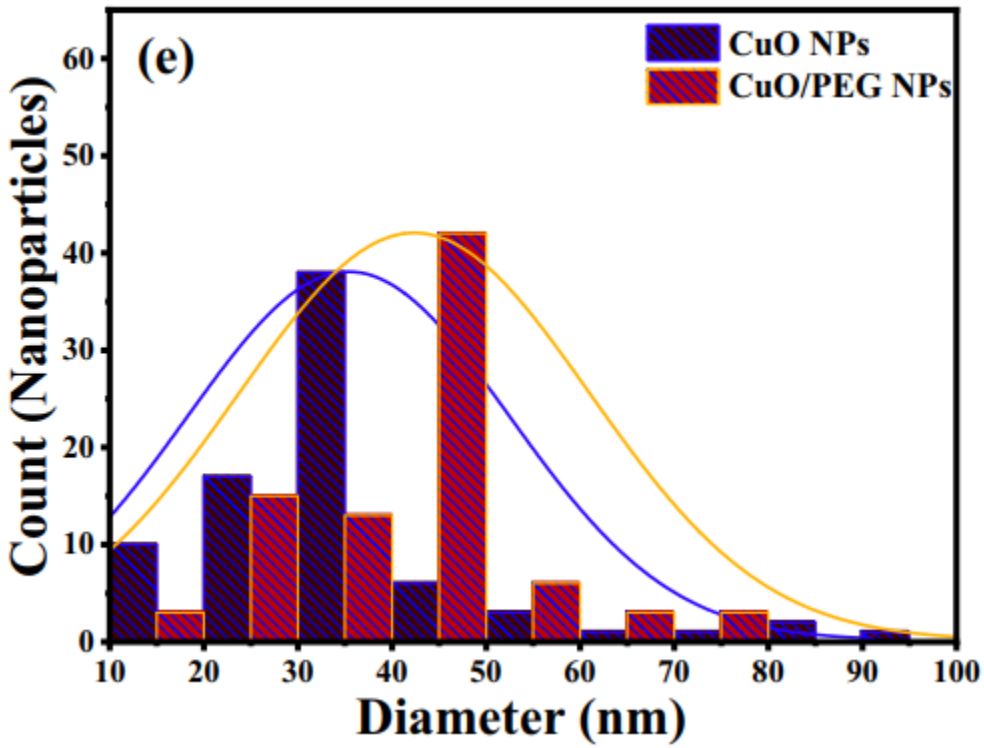
الشكل III. 6: أنماط XRD لـ (a) PEG، (b) جسيمات اكسيد النحاس CuO NPs ، و(c) جسيمات المركب ≠CuO/PEG

تم حساب الحجم البلوري لكل من CuO NPs و CuO/PEG NCs باستخدام معادلة Debye-Scherer الموضحة في المعادلة (4. II)حيث بلغ متوسط الحجم البلوري ل CuO NPs 25 نانومتر و حوالي 31 نانومتر ل CuO/PEG NCs.

- **المجهر الإلكتروني الماسح**

تم استخدام تحليل المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة مورفولوجيا وحجم توزيع الجسيمات النانوية لكل من جسيمات أكسيد النحاس النانوية وجسيمات أكسيد النحاس المزينة بالبولي إيثيلين جليكول. النتائج موضحة في الشكل (III.7. a.c) لجسيماتCuO NPs وفي الشكل (III.7. d.b) لجسيمات المركب CuO/PEG. تُظهر صور المجهر الإلكتروني الماسح اختلافات كبيرة في مورفولوجيا الجسيمات. أظهرت جسيمات أكسيد النحاس النانوية شكلاً كرويًا مع تكتلات طفيفة، بسبب تفاعلات المجموعات الوظيفية لمستخلص قشر الليمون أثناء عملية التخليق، مما أدى إلى متوسط حجم توزيع يبلغ حوالي 34 نانومتر، وهو ما يتوافق مع نتائج مماثلة في أبحاث سابقة [16] . أدى دمج PEG في جسيمات أكسيد النحاس النانوية إلى مورفولوجيا مميزة تتميز بالتكتل المنخفض. يمكن أن يُنسب ذلك إلى عمل PEG كمواد طلاء، مما يقلل من التفاعلات بين جسيمات أكسيد النحاس النانوية ويعزز حالة أكثر تشتتًا. ونتيجة لذلك، زاد متوسط توزيع القطر لجسيمات النانو CuO/PEG إلى حوالي 45 نانومتر. تلعب كثافة جزيئات PEG على سطح الجسيمات النانوية أيضًا دورًا في تحديد حجم الجسيمات النانوية. يمكن أن تؤدي الكثافات الأعلى لـ PEG إلى أحجام إجمالية أكبر حيث تمتد المزيد من سلاسل PEG من سطح الجسيمات النانوية. تتوافق هذه النتائج مع دراسات سابقة و التي عرضت روئ مماثلة في توزيع حجم الجسيمات عندما تم دمج PEG في الجسيمات النانوية[17]. أكد تحليل المجهر الإلكتروني الماسح تأثير إضافة PEG أثناء عملية تصنيع جسيمات النانو CuO/PEG على مورفولوجيا وتكتل وحجم الجسيمات النانوية المركبة الناتجة. تثبت هذه النتائج نجاح دمج PEG في جسيمات النانو CuO/PEG وتؤكد على التأثير المحتمل لـ PEG على خصائص وتطبيقات هذه الجسيمات النانوية.


(a)
5µ
(c)
5µ
(b)
(d)



الشكل III. 7: صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وحجم الجسيمات (a, b) لـCuO NPs ، و(b, d) لـ CuO/PEG NC s و(e) حجم الجسيمات .

III.4. 6. تطبيقات جسيمات أكسيد النحاس المعدلة باستخدام PEG

III.4. 6. 1. اختبار نشاط التحلل الضوئي للصبغة والمضادات الحيوية

- **المواد**

أزرق البروموفينول(BPB) (BrC_6H_4OH) ، أزرق التولويدين (TB) ($C_{15}H_{16}ClN_3S$) ، الأموكسيسيلين ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$)، الماء المقطر. تم أخذ جميع هذه المواد المستخدمة من المخبر البيداغوجي بكلية التكنولوجيا جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي جميع هذه المواد من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharm) .

- **طريقة العمل**

لدراسة الخصائص التحفيزية الضوئية لجسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) وجسيمات (CuO/PEG)، تم استخدام محلول مائي يحتوي على صبغتي أزرق البروموفينول (BPB) وأزرق التولويدين .(TB) كنموذج ملوث، باختصار، يتم إضافة 5 مل من محاليل الصبغة BPB وTB، كل منها بتركيز10 ppm، بشكل منفصل إلى عدة بياشر، يضاف لها بعد ذلك 5 ملغ من جسيمات CuO NPs و .CuO/PEG NPs، يتم تعريض الخليط الناتج لأشعة الشمس لفترات زمنية مختلفة

تتراوح بين 0 و90 دقيقة. بعد انقضاء كل فترة زمنية، نقوم بفصل جسيمات CuO NPs و CuO/PEG NPs من الخليط باستخدام جهاز الطرد المركزي، ويتم قياس الامتصاصية لمحلولي BPB وTB باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) في نطاق 200-800 نانومتر. تم حساب النسب المئوية لتحلل صبغتي BPB و TBباستخدام المعادلة (4.III)[18,19].

$$\%\ degradation = \frac{A_0 - A_{(t)}}{A_0} * 100 \qquad 4.III$$

حيث تمثل A_0 وAt الامتصاصية لصبغتي BPB وTB قبل بدأ عملية التحلل الضوئي (الزمن 0) وبعد لحظة زمنية معينة. بعد قياس الإمتصاصية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) وُجد أن λ_{max}=590.61nm لمحلولBPB، بينما λ_{max}=630.36nm لمحلول TB.

أثناء دراسة النشاط التحفيزي للمضاد الحيوي للأموكسيسيلين (0.05mg/ml) تم اتباع نفس خطوات العمل المتبعة في تحلل الصبغة في درجة الحرارة العادية للجو .تم قياس الامتصاصية للعينات عند λ_{max} = 228nm باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) عند كل نقطة زمنية .

III.4. 6. 2. اختبار نشاط مضادات الأكسدة باستخدامABTS وβ-Carotene

III.4. 6. 2. 1. الجذور الحرة والإجهاد التأكسدي

أصبحت الجذور الحرة ومضادات الأكسدة مصطلحات مألوفة بشكل متزايد لدى المتخصصين في مجال الصحة وحتى عامة الناس. تتضمن تفاعلات الأكسدة والاختزال وسائط جذرية. تتواجد هذه التفاعلات الجذرية في كل مكان في الكائنات الحية، وتشارك بشكل مباشر أو غير مباشر في التكاثر، وتعديل الجينات، والدفاع ضد الأمراض.

يتم تحقيق الحماية ضد التأثيرات الضارة الناجمة عن الجذور الأكسجينية باستخدام ثلاثة أنواع مختلفة من العوامل: البروتينات غير الأنزيمية، والإنزيمات مثل إنزيمات أكسيد الفائق ديسميوتاز وبيروكسيديز الجلوتاثيون، وأخيرا مضادات الأكسدة. من أصل طبيعي وصناعي.

III.4. 6. 2. 2. الجذور الحرة

الجذور الحرة هي ذرات أو جزيئات تحتوي على إلكترون واحد أو أكثر (إلكترونات غير مقترنة) في غلافها الخارجي. وهذا يمنحهم عدم استقرار كبير وتفاعل كيميائي قوي مع العناصر المجاورة[20].

من بين جميع الأنواع الجذرية التي من المرجح أن تتشكل في الخلايا، يمكننا التمييز بين الجذور الأولية، التي تلعب دورًا خاصًا في علم وظائف الأعضاء، والجذور الثانوية، الناتجة عن تفاعل الجذور الأولية مع الكيانات الكيميائية الحيوية الخلوية (الدهون والبروتينات والكربوهيدرات. ...) . يتم الحصول على هذه الجذور الأولية من الأكسجين عن طريق الاختزال بإلكترون واحد مثل أنيون الأكسجين الفائق ($O_2^{\bullet-}$)، أو الجذر الهيدروكسيلي (OH•)، أو من النيتروجين مثل أكسيد النيتريك (NO•).

أنواع أخرى غير جذرية مشتقة من الأكسجين (لا تحتوي على إلكترون واحد) سميتها كبيرة: الأكسجين الأحادي ($^1O_2$)، بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) ونترو بيروكسيد (ONOOH)، ولكنها أيضًا تفاعلية ويمكن أن تكون سلائف للجذور الحرة. غالبًا ما يُطلق على مجموعة الجذور الحرة وسلائفها اسم أنواع الأكسجين التفاعلية (ERO) [21].

تعتبر الجذور الحرة ضرورية للحياة لأنها تشارك في العديد من الوظائف أثناء نمو الكائن الحي. يتم إنتاج هذه الجذور الحرة من خلال آليات فسيولوجية مختلفة في الجسم بجرعات معقولة، ولكن الإنتاج يمكن أن يصبح مفرطًا أو ينتج عن ظواهر سامة خارجية وسيتعين على الجسم حماية نفسه من هذه الزيادات من خلال أنظمة مضادة للأكسدة مختلفة.

في ظل الظروف اليومية العادية، يتم إنتاج الجذور الحرة باستمرار بكميات صغيرة. في الواقع، تشارك الأخيرة في عمل بعض الإنزيمات، ونقل الإشارات الخلوية، والدفاع المناعي ضد مسببات الأمراض، ودورة الخلية، وعمل بعض الخلايا العصبية وخاصة تلك الخاصة بالذاكرة [22].

III.4. 6. 2. 3. تعريف مضادات الأكسدة

مضادات الأكسدة هي مركبات كيميائية موجودة بتركيزات منخفضة نسبيًا بالنسبة لركيزة الأكسجين والتي يمكنها أن تمنع بشكل مباشر إنتاج أو الحد من انتشار أو تدمير أنواع الأكسجين التفاعلية. فهي في الواقع عوامل وقائية. تعمل على منع البدء عن طريق تكوين معقدات للمحفزات، أو التفاعل مع الأكسجين، أو إنهاء العوامل القادرة على تحويل الجذور الحرة أو حبسها[23].

هناك العديد من مضادات الأكسدة التي تتدخل في هذه العملية، وتُقسم إلى نوعين رئيسيين: أنظمة مضادات الأكسدة الذاتية (الداخلية) وأنظمة مضادات الأكسدة الخارجية (الغذائية).

- ✓ **أنظمة مضادات الأكسدة الذاتية (الداخلية):** يتكون خط الدفاع هذا بشكل أساسي من ثلاث إنزيمات. وهي أوكسيد ديسميوتاز الفائق (SOD)، والكاتالاز، والجلوتاثيون بيروكسيديز (GPX). تتمتع هذه الإنزيمات بتأثير تكميلي على سلسلة الجذور الحرة على مستوى الأكسجين الفائق وبيروكسيد الهيدروجين، مما يؤدي في النهاية إلى تكوين الماء والأكسجين الجزيئي.

- ✓ **أنظمة مضادات الأكسدة الخارجية (الغذائية):** وعلى عكس إنزيمات مضادات الأكسدة، فإن معظم هذه المكونات لا يتم تصنيعها بواسطة الجسم ويجب توفيرها من خلال النظام الغذائي. وفي هذا النظام نجد الفيتامينات (C وE)، والمركبات الفينولية (الأحماض الفينولية، الفلافونويد، الليجنين، الخ) والعناصر النزرة (النحاس، المنغنيز، السيلينيوم، الزنك).

III.4. 6. 2. 4.اختبار نشاط مضادات الأكسدة ABTS

طريقة ABTS(2,2'-أزينو-بيس-3-إيثيل بنزثيازولين-6-حمض السلفونيك) أو TEAC(السعة المضادة للأكسدة المكافئة للتروكسول) تعتمد على تكوين الجذر الموجب $ABTS^{\bullet+}$الناتج عن فقدان إلكترون من ذرة النيتروجين. عادةً ما يتم أكسدة ABTS أولاً باستخدام بيرسلفات البوتاسيوم، ثاني أكسيد المنغنيز، أو AAPH(2,2'-أزوبس-(2-أميدينوبروبان) ثنائي هيدروكلوريد) مما يؤدي إلى تكوين الجذر الموجب $ABTS^{\bullet+}$. يمتص هذا الجذر الموجب عند الأطوال الموجية 414، 645، 734، و815 نانومتر ويُعطي لوناً أزرق-أخضر، ولكن يُفضل قياس الامتصاص عند الطول الموجي 734نانومتر لأنه يُقلل من التداخل مع المكونات الممتصة الأخرى. يتفاعل $ABTS^{\bullet+}$مع مضادات الأكسدة مما يؤدي إلى إزالة لون المحلول في مدة تتراوح بين 1إلى 30 دقيقة.[24]

- **المواد**

ABTS (2,20 -azino-bis-3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid), بيركبريتات البوتاسيوم ($K_2S_2O_8$), الماء المقطر.

- **طريقة العمل**

تم إجراء اختبار إزالة ABTS في ثلاث تكرارات لضمان دقة وتناسق النتائج. تم تحضير كاشف ABTS، المكون من 2،20-(azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) ، عن طريق خلط 5 مل من محلول ABTS بتركيز 3 ملي مول مع 85ميكرو لتر من محلول بيركبريتات البوتاسيوم (potassium persulfate) المائي بتركيز 70 ملي مول. ثم تم وضع الخليط في الظلام في درجة حرارة الغرفة لمدة 10 سا لضمان التكوين السليم لجذر ABTS قبل الاستخدام. تمت إضافة جسيمات CuO NPs وCuO/ PEG المصنعة بشكل منفصل إلى كاشف ABTS بتركيزات مختلفة (20، 40، 60، 80، 100، 120، و140 ميكرو لتر) وتخزينها في الظلام لمدة 10دقائق. تم قياس امتصاص المحلول المحضر عند 732 نانومتر باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية، وهو طول موجي مناسب للكشف عن الجذر ABTS. تم تحديد النسبة المئوية للتثبيط للجذر ABTS بواسطة جسيمات CuO NPs وCuO/PEG وتم حسابها ومقارنتها باستخدام المعادلة (III.5). [25] سمح هذا بإجراء تقييم كمي لنشاط مضادات الأكسدة للجسيمات اكسيد النحاس المعدلة بواسطة PEG وقدم تطلعات جيدة حول احتمالية تطبيقها في مجالات مختلفة.

$$\text{ABTS radical scavenging activity} = \frac{\text{Abs}_{\text{control}}}{\text{Abs}_{\text{sample}}} \times 100 \qquad 5.\text{III}$$

حيث يمثل $\text{Abs}_{\text{control}}$ إمتصاص جذر ABTS+ جسيمات نانوية من CuO/PEG أوجسيمات نانوية من CuO

$\text{ABS}_{\text{sample}}$ هو إمتصاص جذر ABTS+ جسيمات نانوية من CuO/PEG ، جسيمات نانوية من CuO

III.4. 6. 2. 5.اختبار تبييض β-Carotene بحمض اللينوليك

بيتا كاروتين هو مركب كاروتينويد موجود بكثرة في النظام الغذائي البشري، ويوجد لاحقًا في جميع أنسجة الإنسان بما في ذلك الدم. نظرًا لنشاطه الحيوي العالي، فإنه يستخدم أيضًا على نطاق واسع في الطب. من بين الوظائف العديدة لبيتا كاروتين في جسم الإنسان، إمداده بالبروفيتامين أ وهي تعتبر من أهم وظائفه، مما يؤثر بشكل أكبر على نمو الجنين والنمو السليم والبصر. يعتبر مثبطًا لبعض الجينات؛ علاوة على ذلك، يظهر خصائص مضادة للسرطان ومضادة للأكسدة. [26].

- **المواد**

بيتا كاروتين (β-Carotene $C_{40}H_{56}$) , حمض اللينولييك(Linoleic acid $C_{18}H_{32}O_2$) , توين-70(Tween-70), الكلوروفورم ($CHCl_3$) , والماء المقطر .

- **طريقة العمل**

تم إجراء اختبار التبييض بحمض بيتا كاروتين-لينولينيك عن طريق تحضير خليط محلول حاضن بيتا كاروتين/حمض لينولينيك، تمت إذابة 0.3 ملغ بيتا كاروتين و15 µL من حمض اللينولييك و150 µL من توين-70 في 1 مل من الكلوروفورم وتخزينها عند 40 م° حتى تبخر الكلوروفورم. ثم تمت إضافة 100 مل من الماء منزوع الأيونات، ويتم بعدها تقليب المحلول لتكوين مستحلب. ثم بعد ذلك تُدمج أجزاء صغيرة من 2.5 مل من المحلول المحضر مع 0.5 مل من محلول CuO NPs وCuO/PEG وتخزينها عند 50 م°لمدة 60 د. تم قياس الامتصاص عند 470 نانومتر باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV) مع استخدام محلول خالي من جسيمات النانو المحضرة كعنصر تحكم [27].

$$\text{Antioxidant activity}(\%) = 1 - \frac{\text{Abs}_{\text{sample}}}{\text{Abs}_{\text{control}}} \times 100 \qquad (6.\text{III})$$

III.4. 7.مناقشة النتائج

III.4. 7. 1. كفاءة التحفيز الضوئي

قمنا في هذه الدراسة بالتحقق من فعالية جسيمات أكسيد النحاس (CuO) وجسيمات المركب (CuO/PEG NPs) في الامتزاز والتحفيز الضوئي لتدهور صبغتي BPB وTB تحت درجة حرارة الجو العادية وتحت أشعة الشمس. لوحظ أن شدة قمم الامتصاص لكلا الصبغتين قد انخفضت تدريجيًا، مما يشير إلى حدوث تدهور كبير دون تغيير في أطوال الموجات القصوى للامتصاص. أظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) ميزات امتصاص عند λ_{max} = 590.61nmو 630.36 nm للصبغتين BPB و TBعلى التوالي.

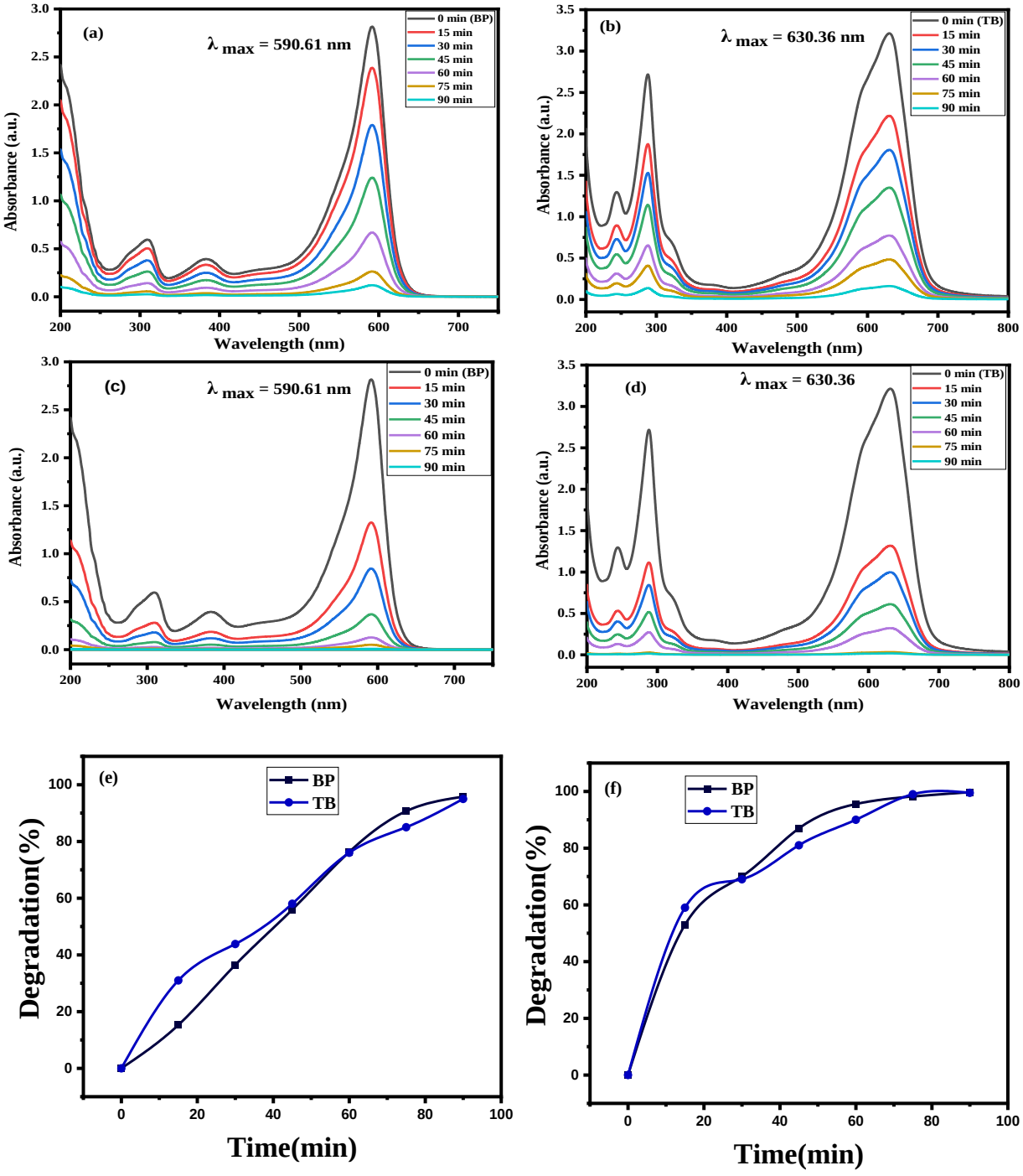
تشير النتائج إلى أن جسيمات المركب CuO/PEG كانت فعالة في إزالة صبغتي BP وTB وأظهرت معدل تحلل بنسبة 99.7% و99.5% في غضون 90 د على التوالي الشكل (III.8.c. d). وكذلك، حققت النحاس النانوية CuO NPs معدلات تحلل بلغت حوالي 95.76% و95% لـ BPB وTB على التوالي الشكل (III.8.a. b). تشير النتائج إلى أن جسيمات المركب CuO/PEG كانت أكثر كفاءة مقارنة بجسيمات أكسيد النحاس CuO NPs في تحلل كلتا الصبغتين. تم متابعة حركية الإزالة الضوئية للصبغات العضوية باستخدام الحركية الزائفة من الدرجة الأولى. بعد حساب ثابت سرعة التفاعل لنشاط التحفيز الضوئي حالة استعمال CuO/PEG كمحفز ضوئي أن ثابت سرعة التفاعل بلغ 0.061 و0.058 د$^{-1}$ الشكل (III.8. f). أما في حالة استعمال CuO فقد بلغ 0.035 و0.030 د$^{-1}$ الشكل (III.8.e) في تحليل كلا من BPB و TB على التوالي. تشير النتائج إلى أن النشاط التحفيزي الضوئي لجسيمات المركب CuO/PEG كان أكثر فعالية مقارنة بجسيمات النانو CuO.

يقدم الجدول **(III.2)** مقارنة بين تحلل الأصباغ من خلال التحفيز الضوئي في الدراسة الحالية والنتائج الواردة في بعض الأبحاث الموجودة.

الجدول III. 2: مقارنة نتائج نشاط التحلل الضوئي للدراسة الحالية مع بعض الدراسات السابقة

العينات	الصبغة	زمن التدهور (min)	نسبة التدهور (%)	المرجع
MgO/PEG	صبغة TB	120	95	[28]
Chitosan/ZnO	الميثيلين الأزرق	180	64	[29]
polyaniline /TiO2	Rose Bengal	180	97	[30]
CuO	TB dye BPB dye	90	95 95.8	الدراسة الحالية
CuO/PEG	TB dye BPB dye	90	99.5 99.7	الدراسة الحالية

CuO	Amoxicillin	120	91	
CuO/PEG	Amoxicillin	120	98	



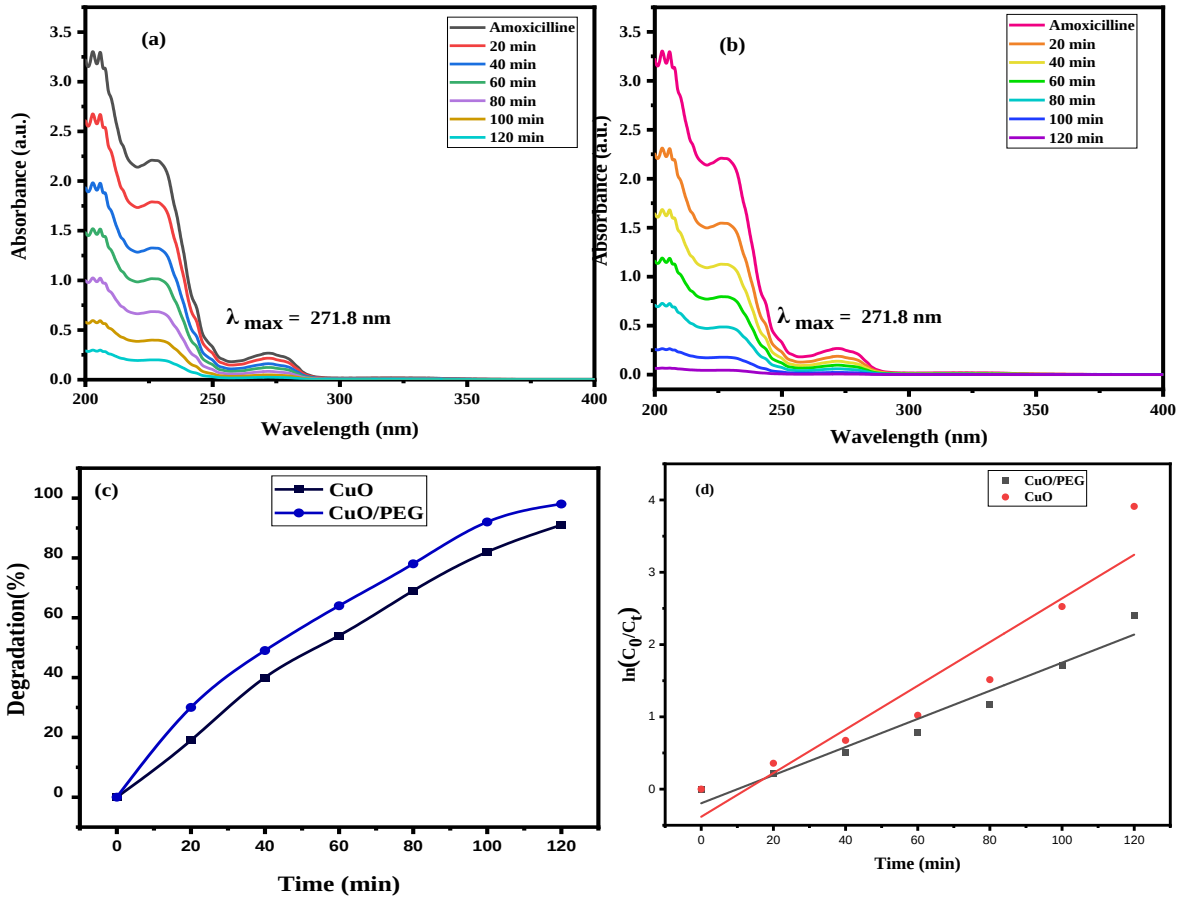
الشكل III. 8: كفاءة التحلل الضوئي مقابل وقت التفاعل: أطياف الأشعة فوق البنفسجية لتحلل (a, c)صبغة BPB و (b, d) صبغة Tbباستخدام CuO NPs وCuO/PEG NCs، على التوالي (e) معدل التدهور BPB وTB باستخدام CuO NPs,(f) باستخدام CuO/PEG NCs.

يوضح الشكل (9.III) دراسة التحلل الضوئي الكيميائي للمضاد الحيوي أموكسيسيلين بواسطة جسيمات أكسيد النحاس النانوية والمعدلة بواسطة ال PEG تحت أشعة الشمس. تم تحديد معدل تحلل أموكسيسيلين عن طريق قياس التغير في كثافة الامتصاص عند λ_{max} = 228 nm. ، زادت كفاءة الامتصاص لجسيمات أكسيد النحاس تدريجيًا أثناء العملية ووصلت إلى أقصى حد لها وهو 91% بعد 120 دقيقة كما يظهر في الشكل (a.9.III). وفي حالة جسيمات المركب CuO/PEG، زاد معدل التحلل تدريجيًا ووصل إلى حوالي 98% بعد 120 د. يوضح الشكل (b.9.III) انخفاضًا كبيرًا في شدة امتصاص أموكسيسيلين مع زيادة وقت التعرض للأشعة فوق البنفسجية، مما يشير إلى انخفاض التركيز في وجود جسيمات CuO/PEG. علاوة على ذلك، عندما تم إجراء تجربة التحلل الضوئي باستخدام جسيمات أكسيد النحاس CuO NPs، كان معدل التحلل أقل بشكل ملحوظ من معدل جسيمات أكسيد النحاس المعدلة، مما يشير إلى ارتفاع كفاءة جسيمات CuO NPs مع PEG. تم توضيح النشاط الضوئي لمحفزات الجسيمات النانوية المصنعة من خلال الدراسات الحركية الشكل (c.d.9.III) التي طبقت نموذج الحركية (المعادلة III .7).

$$\ln\left({}^{C_0}/_{C_t}\right) = t \times k \qquad \text{III. 7}$$

حيث K يمثل ثابت سرعة التفاعل من الدرجة الأولى الزائفة، ويشير t إلى الزمن.

تم حساب ثابت السرعة لجسيمات المركب CuO/ PEG وجسيمات النانو CuO ليكون حوالي 0.03 و0.019 د$^{-1}$ التوالي. أظهرت هذه القيم أن ثابت سرعة تفاعل جسيمات CuO/ PEG كان أعلى من ثابت سرعة تفاعل جسيمات أكسيد النحاسCuO NPs [31] .

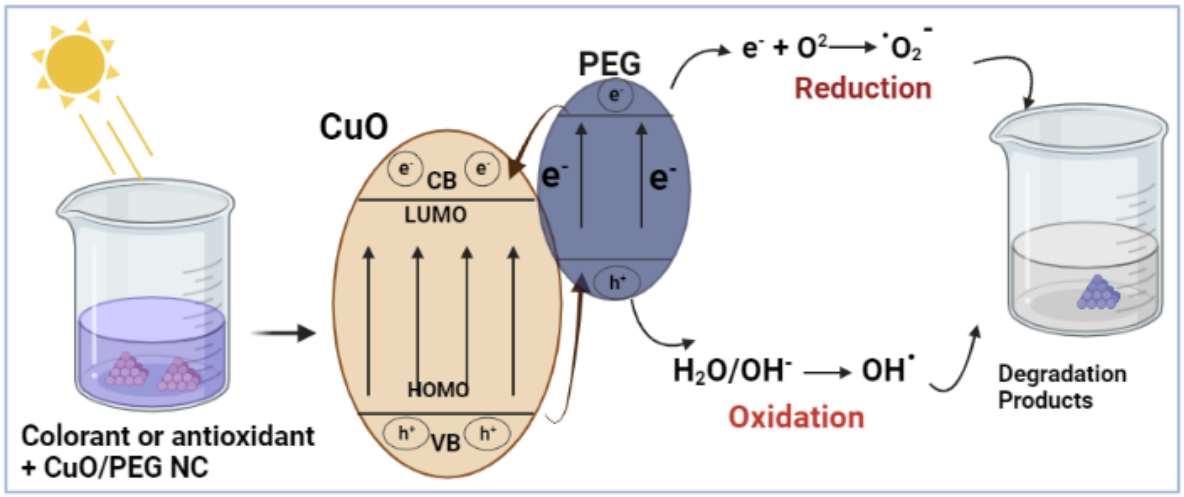


الشكل III. 9: كفاءة تحلل الأموكسيسيلين باستخدام CuO NPs(a) وCuO/PEG NPs (d) تحت إشعاع ضوء الشمس .(c) معدل تحلل الأموكسيسيلين باستخدام CuO/PEG NCs وCuO NPs (d) منحنى الحركية من الدرجة الأولى لـ $\ln(C_0/C_t)$ مقابل زمن الإشعاع لتحلل الأموكسيسيلين باستخدام CuO NPs وCuO/PEG NPs.

- **الية التفاعل للتحفيز الضوئي**

يوضح الشكل (10.III) الآلية وراء النشاط الضوئي المعزز لجسيمات CuO/ PEG تحت الإشعاع الشمسي. تمتلك جسيمات CuO NPs حدودًا من حيث حركة حاملات الشحنة وإعادة التركيب، مما يعيق إثارتها بالضوء المرئي. على النقيض من ذلك، يتمتع PEG بامتصاص قوي وواسع النطاق ضمن طيف الضوء المرئي [28]. عمل PEG كمحسس ضوئي عند إقرانه بـ CuO بسبب قدرته الفائقة على نقل الشحن عند تعرضه للإشعاع الشمسي (hv) في CuO / PEG NPs. عند الإثارة، تنتقل الإلكترونات (e^-) من مستوى PEG LUMO إلى نطاق توصيل CuO (CB)، بينما تنتقل الثقوب المستحثة ضوئيًا (h^+) مباشرة من CuO VB إلى مستوى PEG HOMO. تبدأ ناقلات الشحنة المولدة ضوئيًا (h^+ وe^-) تفاعل السلسلة الوسيطة التحفيزي الضوئي عن طريق إنتاج جذور الهيدروكسيل (OH) من جزيئات الماء وجذور أنيون الأكسيد الفائق

(O^{-2}) من جزيئات الأكسجين المذابة. يمكن أن يؤدي تفاعل الثقوب المولدة ضوئيًا مع O^{-2}- إلى إنتاج جذور هيدروبيروكسيل (OOH-) وH_2O_2. بالإضافة إلى ذلك، يمكن للملوثات العضوية الممتصة على سطح المحفز الضوئي أن تخضع للأكسدة المباشرة [32]. توضح المعادلات (8-14) العملية المحتملة للتحلل الضوئي للأموكسيسيلين باستخدام جسيمات النانو المصنعة. المرحلة الأولية من التحلل الضوئي بواسطة المركب CuO/ PEG هي تكوين زوج (e^- أو h^+) مما يؤدي إلى إنتاج جذور الهيدروكسيل (OH-) وأيونات جذور الأكسجين الفائق(O_e^-)، كما هو موضح أدناه [33].



الشكل III. 10: الألية المقترحة للتحلل الضوئي للأصباغ والمضادات الحيوية باستخدام جسيمات اكسيد النحاس المصنعة تحت إشعاع ضوء الشمس.

$$CuO/PEG \xrightarrow{h\upsilon} e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)} \quad 8.III$$

A superoxide radical anion is formed

$$e^-_{(CB)} + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet -} \quad 9.III$$

Neutralization of OH^- group into OH by the hole

$$h^+_{(VB)} + H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \quad 10.III$$

$$H^+ + O_2^{\bullet -} \longrightarrow HO_2^{\bullet} \quad 11.III$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad 12.III$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^{\bullet} \quad 13.III$$

$$\text{Antibiotic or dyes} + OH \longrightarrow h^+ \cdot CO_2 + H_2O \quad 14.III$$

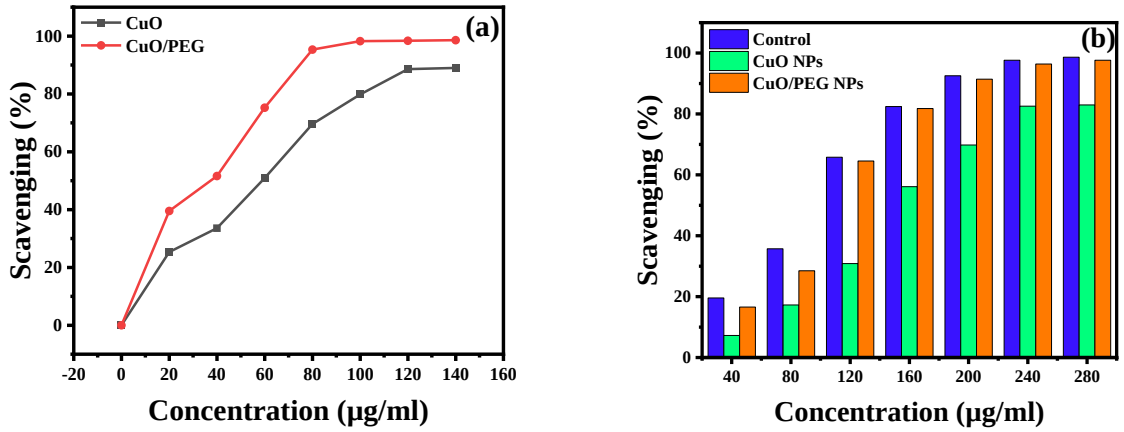
III.4. 7. 2. الأنشطة المضادة للأكسدة

تمت دراسة نشاط المضاد للأكسدة لكل من CuO/PEG واكسيد النحاس CuO NPs ضد ABTS عند تركيزات مختلفة الشكل (III.11. a) أشارت النتائج إلى أن جسيمات المركب CuO/PEG تظهر نشاطًا كبيرًا في إزالة الجذور الحرة ABTS، حيث كانت قيم IC_{50} لنشاط إزالة الجذور الحرة ABTS لجسيمات CuO NPs و CuO/ PEG 59.63 ± 12 و 38.12 ± 4.5 ميكروجرام/مل على التوالي. كان النشاط ضد الجذور الحرة ABTS أيضًا معتمدًا على الجرعة. أظهرت جسيمات المركب CuO/PEG المصنعة نشاطًا أقوى في تثبيط الجذور الحرة ABTS مقارنة بجسيمات أكسيد النحاس CuO NPs. تشير هذه النتائج إلى أن جسيمات المركب CuO/PEG لديها القدرة على أن تكون مضادات أكسدة فعالة ويمكن استخدامها في عدة مجالات مختلفة.

أما فيما يخص نشاط المضاد للأكسدة مع تبييض حمض بيتا كاروتين-لينولينيك. تحدد تجربة تبييض بيتا كاروتين أيضًا قدرة مضادات الأكسدة على تثبيط بيروكسيد الدهون في كل من مرحلتي البدء والانتشار[34] . تعتمد طريقة تبييض بيتا كاروتين على فقدان اللون الأصفر لبيتا كاروتين بسبب تفاعله مع الجذور الحرة المتكونة من أكسدة حمض اللينوليك في المستحلب. تُستخدم هذه العملية في تقييم النشاط المضاد للأكسدة لجسيمات أكسيد النحاس مقارنة مع الجسيمات أكسيد النحاس المعدلة السطح بواسطة PEG [27]. تَراوح النشاط المضاد للأكسدة للجسيمات النانوية من أكسيد النحاس من 7 إلى 82%، بينما تراوح النطاق للمركب CuO/PEG من 16 إلى 97% (III.11. b) من الجدير بالذكر أنه وفقًا لـ[35] ، أظهر التحكم الإيجابي (حمض الغاليك) نسبة تثبيط (IP%) تتراوح من 94.9% إلى 98.4%. كانت قيم IC_{50} لأنشطة إزالة الجذور الحرة بيتا كاروتين لجسيمات النانو CuO/PEG وجسيمات النانو CuO حوالي 104.6 ± 2.2 ميكروجرام/مل و150.54 ± 1 ميكروجرام/مل، على التوالي (جدول III.1). عند تراكيز أعلى، أظهرت جسيمات المركب CuO/PEG المصنعة نشاطًا قويًا في تثبيط جذور بيتا كاروتين وكانت قابلة للمقارنة بمرجع مضادات الأكسدة القياسي (محلول حمض بيتا كاروتين لينوليك بدون عينة)، بينما أظهرت جسيمات أكسيد النحاس نشاطًا أضعف نسبيًا. حيث أظهرت نشاطًا مضادًا للأكسدة أقل، والذي يمكن أن ينسب إلى التكتل الذي أعاق وظيفتها. لتعزيز قابليتها للتشتت ووظيفتها، قمنا بتغليف أكسيد النحاس ببولي إيثيلين جليكول. بالإضافة إلى ذلك، يعمل PEG كعامل تغطية وتثبيت، مما يحسن وظيفة CuO. وقد دعمت العديد من الدراسات هذا النهج المتمثل في الجمع بين أكاسيد المعادن مع البوليمرات، كما هو مذكور في [36, 37]. من المهم ملاحظة أن هناك احتمالية لتدهور المركبات النشطة بيولوجيًا بسبب درجات الحرارة المرتفعة المستخدمة في المعالجة النهائية، كما هو موضح في [38]. يقارن الجدول (III.3) نتائج نشاط مضادات الأكسدة في الدراسة الحالية بتلك المذكورة في الأبحاث السابقة.

الجدول III. 3: مقارنة نتائج تحليل ABTS وبيتا كاروتين للدراسة الحالية مع أبحاث سابقة

العينات	تحليل ABTS IC_{50} (µg/ml)	تحليل β-carotene IC_{50} (µg/ml)	المرجع
CuO NPs	54.08 ± 2.32	/	[39]
الشيتوزان -CuO	90.95	/	[40]
أوراق النيم -CuO	89.99	/	[40]
AgO NPs	/	80.45	[41]
الشيتوزان -Ag -PVA	/	71.81±0.3	[42]
CuO NPs	59.63 ± 12	150.54± 1	الدراسة الحالية
CuO/PEG NPs	38.12 ± 4.5	104.6± 2.2	الدراسة الحالية



الشكل III. 11: النشاط المضاد للأكسدة لـ: a- اختبار ABTS b- حمض كاروتين-لينولييك باستخدام جسيمات نانوية من أكسيد النحاس المصنعة بتركيزات مختلفة.

III.5. الخلاصة

في هذه الدراسة، تم توليف جسيمات نانوية من أكسيد النحاس من مستخلص قشور الليمون ومحلول كلوريد النحاس المائي ثم تم تعديلها باستخدام بولي إيثيلين جليكول (PEG). تم توصيفها بنجاح من حيث الحجم والشكل والخصائص البصرية ونشاطها المضاد للأكسدة ونشاطها التحفيزي الضوئي. أظهرت جسيمات أكسيد النحاس CuO والمركب CuO/PEG طاقات فجوة نطاق ضوئية تبلغ 1.2 و1.5 ev، مما يشير إلى الاستخدام الفعال لهذه الجسيمات النانوية كمحفزات ضوئية. أظهرت جسيمات اكسيد النحاس المعدلة بواسطة PEG نشاطًا أفضل لإزالة الجذور الحرة ومعدلات تحلل ضوئي أعلى للأصباغ والمضادات الحيوية مقارنة بجسيمات أكسيد النحاس وحدها. وحققت أيضا معدلات تحلل ضوئي بلغت 99.7% لصبغة BPB و99.5% لصبغة TP، ومعدلات تحلل ضوئي بلغت 98% للأموكسيسيلين بعد 120 د. وأعطت نتائج نشاطات مضادات الأكسدة باستخدامABTS و β-Carotene ، نتائج قيم IC_{50} لنشاط إزالة الجذور الحرة ABTS لجسيمات CuO NPs و CuO/ PEG 59.63 ± 12 و 38.12 ± 4.5 ميكروجرام/مل على التوالي اما عن نشاط إزالة جذور بيتا كاروتين لجسيمات النانو CuO/PEG وجسيمات النانو CuO حوالي 104.6 ± 2.2 و150.54 ± 1 ميكروجرام/مل، على التوالي. تسلط هذه النتائج الضوء على الاستخدام المحتمل لجسيمات أكسيد النحاس النانوية وتلك المعدلة بPEG في تطبيقات مختلفة في الحقول مثل معالجة البيئة والطب الحيوي وعلوم المواد. ومع ذلك، هناك حاجة إلى مزيد من الدراسات للتحقيق في سميتها واستقرارها وإمكانية تطبيقها في العالم الحقيقي. تشمل التحديات المستقبلية تحسين الأداء الضوئي لجسيمات المركب CuO/PEG من خلال تصميم المواد واستكشاف تطبيقها في السيناريوهات البيئية الحقيقية. بشكل عام، تساهم هذه الدراسة في فهم إمكانات جسيمات النانو المصنوعة كمواد متعددة الوظائف وتظهر طرقًا واعدة لمزيد من البحث في هذا المجال.

المراجع

1. Aminuzzaman, M., L.M. Kei, and W.H. Liang. *Green synthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles using banana peel extract and their photocatalytic activities*. in *AIP conference proceedings*. 2017. AIP Publishing=
2. Guajardo-Pacheco, M.J., et al., *Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent.* 2010. **64**(12): p. 1361-1364=
3. Bejaoui, A., *Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II)(CuO): Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz*| *Theses. fr*. 2013, Aix-Marseille.
4. Ijaz, F., et al., *Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Abutilon indicum leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activitie.* Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2017. **16**(4): p. 743-753=
5. Cuong, H.N., et al., *New frontiers in the plant extract mediated biosynthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles and their potential applications: A review.* 2022. **203**: p. 111858=
6. Akintelu, S.A., et al., *Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation.* 2020. **6**.(7)
7. Grigore, M.E., et al., *Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles.* 2016. **9**(4): p. 75=
8. Mohammed Mohammed, H.A., et al., *A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation.* 2023. **30**(19): p. 57076-57085=
9. Djamila, B., et al., *In vitro antioxidant activities of copper mixed oxide (CuO/Cu2O) nanoparticles produced from the leaves of Phoenix dactylifera L.* 2024. **14**(5): p. 6567-6580=
10. Jeevanandam, J., Y. San Chan, and M.K.J.N.J.o.C. Danquah, *Biosynthesis and characterization of MgO nanoparticles from plant extracts via induced molecular nucleation.* 2017. **41**(7): p. 2800=2814-
11. Abdullah, J.A.A., et al., *Eco-friendly synthesis of ZnO-nanoparticles using Phoenix dactylifera L., polyphenols: Physicochemical, microstructural, and functional assessment.* 2023. **47**(9): p. 4409-4417=
12. Suresh, J., et al., *Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (Costus pictus D. Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities.* 2018. **9**(1): p. 015008=
13. Veisi, H., et al., *Biosynthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of herbal tea (Stachys Lavandulifolia) flowers and evaluation of its catalytic activity.* 2021. **11**(1): p. 1983=
14. Keabadile, O.P., et al., *Green and traditional synthesis of copper oxide nanoparticles—comparative study.* 2020. **10**(12): p. 2502=
15. ur Rehman, K., et al., *A Coronopus didymus based eco-benign synthesis of Titanium dioxide nanoparticles (TiO2 NPs) with enhanced photocatalytic and biomedical applications.* 2022. **137**: p. 109179=
16. Chowdhury, R., A. Khan, and M.H.J.R.a. Rashid, *Green synthesis of CuO nanoparticles using Lantana camara flower extract and their potential catalytic activity towards the aza-Michael reaction.* 2020. **10**(24): p. 14374-14385=

17. Topkaya, R., et al., *Polymer assisted co-precipitation synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG)/CoFe 2 O 4 nanocomposite.* 2013. **23**: p. 592-598.
18. Ahmed, S., et al., *Green synthesis of silver nanoparticles using Azadirachta indica aqueous leaf extract.* Journal of radiation research and applied sciences, 2016. **9**(1): p.7-1 .
19. Meneceur, S., et al., *Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red.* Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. **14**(4): p. 5357-5372.
20. Rochette, L., *Stress oxydant et sepsis.* Réanimation, 2008. **17**(6): p. 1-4.
21. Belkheiri, N., *Dérivés phénoliques à activités antiathérogènes*. 2010, Toulouse 3.
22. Favier, A., *Le stress oxydant.* L'actualité chimique, 2003. **108**(10): p. 863-832.
23. Dan, Y., *Biological functions of antioxidants in plant transformation.* In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 2008. **44**(3): p. 149-161.
24. Bedlovičová, Z., et al., *A brief overview on antioxidant activity determination of silver nanoparticles.* Molecules :(14)25 .2020 ,p. 3191.
25. Zheng, W. and S.Y. Wang, *Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs.* Journal of Agricultural and Food chemistry, 2001. **49**(11): p. 5165-5170.
26. Bogacz-Radomska, L. and J. Harasym, *β-Carotene—properties and production methods.* Food Quality and Safety, 2018. **2**(2): p. 69-74.
27. Dara, P.K., et al., *Synthesis and biochemical characterization of silver nanoparticles grafted chitosan (Chi-Ag-NPs): In vitro studies on antioxidant and antibacterial applications.* SN Applied Sciences, 2020. **2**: p. 1-12.
28. Mohammed Mohammed, H.A., et al., *A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation.* Environmental Science and Pollution Research, 2023. **30**(1 :(9 p. 57076-57085.
29. Haldorai, Y. and J.-J. Shim, *Chitosan-zinc oxide hybrid composite for enhanced dye degradation and antibacterial activity.* Composite Interfaces, 2013. **20**(5): p. 365-377.
30. Kumar, A., et al., *Synthesis of TiO2, TiO2/PAni, TiO2/PAni/GO nanocomposites and photodegradation of anionic dyes Rose Bengal and thymol blue in visible light.* Environmental research, 2023. **216**: p. 114741.
31. Gaim, Y.T., S.M. Yimanuh, and Z.G. Kidanu, *Enhanced photocatalytic degradation of amoxicillin with Mn-doped Cu2O under sunlight irradiation.* Journal of Composites Science, 2022. **6**(10): p. 317.
32. Dudita, M., et al., *The influence of the additives composition and concentration on the properties of SnOx thin films used in photocatalysis.* Materials Letters .2011 , :(14)65p. 2185-2189.
33. Chand, K., et al., *Photocatalytic and antimicrobial activity of biosynthesized silver and titanium dioxide nanoparticles: a comparative study.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **316**: p. 113821.
34. Javad Farhangi, M., et al., *MOF-mediated synthesis of CuO/CeO2 composite nanoparticles: characterization and estimation of the cellular toxicity against breast cancer cell line (MCF-7).* Journal of Functional Biomaterials, 2021. **12**(4): p. 53.

35. Abdullah, J.A.A., et al., *Eco-friendly synthesis of ZnO-nanoparticles using Phoenix dactylifera L., polyphenols: Physicochemical, microstructural, and functional assessment.* New Journal of Chemistry, 2023. **47**(9): p. 4409-4417.
36. Abdullah, J.A.A., et al., *Gelatin-based biofilms with FexOy-NPs incorporated for antioxidant and antimicrobial applications.* Materials, 2022. **15**(5): p. 1966.
37. Abdullah, J.A.A., et al., *Biopolymer-based films reinforced with FexOy-nanoparticles.* Polymers, 2022. **14**(21): p. 4487.
38. Abdullah, J.A.A., et al ,.*Effect of calcination temperature and time on the synthesis of iron oxide nanoparticles: Green vs. chemical method.* Materials, 2023. **16**(5): p. 1798.
39. Rehana, D., et al., *Evaluation of antioxidant and anticancer activity of copper oxide nanoparticles synthesized using medicinally important plant extracts.* Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017. **89**: p. 1067-1077.
40. Revathi, T. and S. Thambidurai, *Cytotoxic, antioxidant and antibacterial activities of copper oxide incorporated chitosan-neem seed biocomposites.* International journal of biological macromolecules, 2019. **139**: p. 867-878.
41. Ravichandran, S., et al., *A novel approach for the biosynthesis of silver oxide nanoparticles using aqueous leaf extract of Callistemon lanceolatus (Myrtaceae) and their therapeutic potential.* Journal of Experimental Nanoscience, 2016. **11**(6): p. 445-458.
42. Hajji, S., et al., *Nanocomposite films based on chitosan–poly (vinyl alcohol) and silver nanoparticles with high antibacterial and antioxidant activities.* Process Safety and Environmental Protection, 2017. **111**: p. 112-121.

الخلاصة العامة

مشكلة تنقية مياه الصرف الصحي من أهم المشاكل في الوقت الراهن مما يجعلها مادة علمية وبحثية مهمة للدراسة والبحث العلمي. تعتبر الأصباغ والملونات والمركبات العضوية من أهم الملوثات الموجودة في مياه الصرف الصحي بكميات كبيرة لذا يجب أزالتها وتنقية هذه المياه لإعادة استخدامها في أغراض اخرى. ظهرت تقنية النانو الخضراء مؤخرًا مع عمليات مختلفة لاستعادة البيئة عن طريق تقليل المواد السامة والقضاء عليها. قمنا في هذا العمل بتوليف المركبات الكيميائية النانوية Zno/$BaMg_2$ وCuO/PEG باستخدام مستخلص قشور الليمون. تم تحليل الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات القياسية SEM, XRD, FT-IR,UV-Vis وEDX حيث أظهرت هذه الجسيمات خصائص فيزيائية وكيميائية وبصرية استثنائية. أظهرت الجسيمات ZnO/$BaMg_2$ ذروات امتصاص عند 277 نانومتر وبنية بلورية سداسية مع أحجام جسيمات حوالي 35.89 نانومتر، وحققت كفاءة عالية في إزالة صبغات وردية البنغال و برتقالي الميثيل بنسبة 90.2% و98.71% على التوالي خلال 120 دقيقة، متفوقة على جسيمات ZnONPs التي أظهرت كفاءة أقل. أما بالنسبة لجسيمات CuO وCuO/PEG، فقد أظهرت خصائص بصرية مميزة مع فجوات نطاق بصري بلغت 1.2 و1.5 eV على التوالي، وحجم جسيمات بلغ 34 نانومتر لـ CuO و45 نانومتر لـ .CuO/PEG تفوقت جسيمات CuO/PEG في النشاط المضاد للأكسدة والتحلل الضوئي، حيث حققت معدلات تحلل بلغت 99.7% لصبغة أزرق البروموفينول (BPB) و99.5% أزرق التولويدين خلال 90 دقيقة، بالإضافة إلى كفاءة مميزة في تحلل الأموكسيسيلين بنسبة 98% مقارنةً بـ 91% لجسيمات CuO Nps , وتم اختبار نشاط المضاد للأكسدة للجسيمات المصنعة وأظهرت النتائج أن جزيئات المركب CuO/PEG أظهرت نشاط إزالة كبير بقيم IC_{50} تبلغ 104.6 µg/mL لتحليل إزالة بيتا كاروتين و38.12 µg/mL لتحليل إزالة ABTS، بينما أظهرت جزيئات أكسيد النحاس CuO NPs نشاطًا مضادًا للأكسدة أقل يبلغ حوالي 150.54 µg/mL لتحليل تبييض حمض بيتا كاروتين لينوليك و59.63 µg/mL لتحليل إزالة ABTS . تعكس هذه النتائج فعالية التخليق الأخضر كنهج مستدام وواعد لتطوير جزيئات نانوية صديقة للبيئة بخصائص محسّنة، مما يفتح آفاقًا واسعة لتطبيقات بيئية مبتكرة ومعالجة فعّالة للملوثات العضوية.

الملحق

الملحق

الأجـهـزة الـمـسـتـعـمـلـة

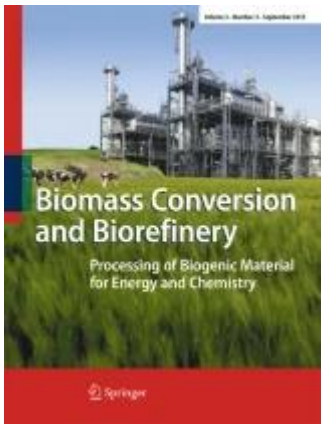
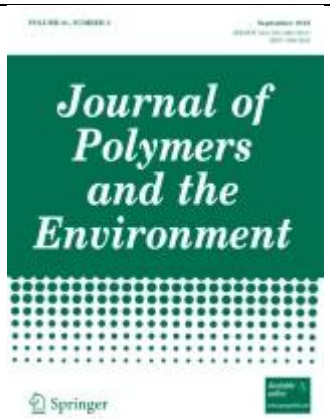
Used devices
ميزان حساس (OHRUS)
جهاز الرج الكهربائي (OHRUS)
جهازpH متر (HZQW_PHS-3C)
تجفيف فرن(DragLab DO 120)
جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراءIR-ATR (Nicolet IS5)
جهاز انعراج الأشعة السينية (Rigaku D/Max-2000, Tokyo, Japan)
جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-2450, Shimadzu, Duisburg)
المسح المجهري الإلكتروني (SEM/EDX, Leo Supra 55, Zeiss Inc., Oberkochen)
جهاز الطرد المركزي Centrifuge (EZ Swing 3K- MODEL800)

الإنـــــــجـــــــــازات العـــــلـــــــمـــــــيـــــــة

المنشورات

المـــنشـــــورات العـــلمـــيـــة الـــدولـــيـــــة

International scientific publications

Publisher: Springer **Impact factor: 3.5** **Category inter:** Q2 **Category nati:** A		**Kir, I**., Laouini, S.E., Meneceur, S. *et al.* **Biosynthesis and characterization of novel nanocomposite ZnO/BaMg$_2$ efficiency for high-speed adsorption of AZO dye**. *Biomass Conv. Bioref.* 14, 19045–19054 (2024).
Publisher: Springer **Impact factor:**4.7 **Category inter:** Q1 **Category nati:** A		**Kir, I**., Mohammed, H.A., Laouini, S.E. *et al.* **Plant Extract-Mediated Synthesis of CuO Nanoparticles from Lemon Peel Extract and Their Modification with Polyethylene Glycol for Enhancing Photocatalytic and Antioxidant Activities**. *J Polym Environ* 32, 718–734 (2024).

مـقـــالات ذات صـــــلـــــة

Related articles

Publisher: Springer **Category nati: A**		Mohammed Mohammed, H.A., Souhaila, M., Eddine, L.S. *et al.* **A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation**. *Environ Sci Pollut Res* 30, 57076–57085 (2023).
Publisher: Springer **Category nati:** A		Khaled, B., Salmi, C., **Kir, I**. *et al.* **Enhanced Elimination of Dyes from Aqueous Solution and Antioxidant Activity Using Ascorbic Acid-Functionalized Iron Oxide Nanocomposites**. *J Clust Sci* 35, 3025–3044 (2024)

Publisher: Springer **Category nati:** A		Serouti, A., Eddine, L.S., Meneceur, S. *et al.* **Biogenic ZnO/CuO/Fe_2O_3 Nanocomposite: A Groundbreaking Approach for Enhanced Degradation Capabilities and Reusability in Dye Removal Applications**. *Arab J Sci Eng* 49, 753–764 (2024).
Publisher: Springer **Category nati:** A		Hasan, G.G., Laouini, S.E., Osman, A.I. *et al.* **Nanostructured Mn@NiO composite for addressing multi-pollutant challenges in petroleum-contaminated water**. *Environ Sci Pollut Res* 31, 44254–44271 (2024)

المـــــداخـــــــلات الـــــعـــــلمية

International scientific conferences

	Iman Kir, Laouini Salah Eddine, Gamil Gamal Hasan **.Green synthesis of Zinc oxid nanoparticle: Charactrization and application.**The First **International** Seminar on Catalysis, Chemical Engineering & Green Chemistry ” CACEG -2023” , February 22-23, 2023 – El Oued, Algeria
	, **,** Laouini Salah Eddine **Iman Kir** Meneceur Souhaila**. Green synthesis of copper Nanoparticles and Their Modification with Polyethylene Glycol to enhance photo catalytic activities** International Pluridisciplinary PhD Meeting (IPPM’23), December11-13, 2023 El Oued, Algeria.