



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي

كلية العلوم الدقيقة

مذكرة تخرج لنيل

شهادة ماستر أكاديمي

شعبة: علوم المادة

قسم: الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطلبة: دباب صفاء و العربي يسمينة



الموضوع

**تحضير جسيمات نانوية لبعض الأكاسيد المعدنية باستخدام
مستخلص البروبوليس و تقييم فعاليتها البيولوجية**

نوقشت يوم 2023/06/02 امام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة التالية اسمائهم:

رئيسا	جامعة الوادي	استاذ محاضر ب	نغموش نصر صالح
مناقشا	جامعة الوادي	استاذ تعليم عالي	ربيبي عبد الكريم
مؤطرا	جامعة الوادي	استاذ مساعد أ	مصباحي محمد عادل

السنة الجامعية 2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى واهله اما بعد:
الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا اتقدم
بإهداء ثمرة جهدي المتواضع هذا:

- الى من احمل اسمه بكل افتخار ابي الغالي اطال الله في عمره.
- الى امي الحبيبة اطال الله في عمرها.
- الى من حبهم يجري في عروقي اخواتي وابنة اختي اطال الله في
عمرهم.
- الى كل زملاء الدراسة.

صفاء

إهداء

(ربي أوزعني ان اشكر نعمتك التي انعمت علي وعلى والذي وأن أعمل صالحا ترضاه)

سورة النمل (91)

الحمد لله عز وجل على منه وعونه لا تمام هذا البحث

إلى الحبيب المصطفى والنبي المجتبي والشفيع المرتجى الى معلمنا الاعظم و قدوتنا الاكرم سيدنا
محمد صلى الله عليه وسلم

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق , ومع ذلك حاولت ان اتخطاها بثبات بفضل من الله

اهدي لكم بحث تخرجي

الى شمعنا حياتي

إلى الذي ساندني في جميع محطات حياتي الى الذي وهبني كل ما يملك حتى احقق

أمالي إلى من كان يدفعني قدما نحو الامام الى الذي قدم تضحيات جسام حتى اصل الى حلمي

ابي اطال الله في عمرك يا غالي

إلى التي من كاس حبها سقتني ومن وافر دعائها غطتني حفصكي الله واطال في عمرك, امي الغالية
الى سندي في الحياة الى من لا تحلو الحياة بدونهم

اخوتي الاعزاء شهر زاد , نسرين , خديجة, كريم حفظكم الله من كل مكروه..... وبالتوفيق

وشكر الخاص إلى كل أساتذة ساعدوني في مشواري الدراسي

ياسمينة

"شكر و عرفان "

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم و المعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووقفنا في انجاز هذا العمل فما كان ليتم إلا بفضلته و توفيقه فاشكره شكرا عظيما يليق بحلال وجهه و عظيم سلطانه.

نتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير و الامتنان إلى "د.ربيعي عبد الكريم" على توجيهاته و بذله من جهد كبير طويل في مختلف مراحل إعداد هذه المذكرة و على نقده و ملاحظاته المنهجية الأصلية و ندعو الله أن يبسر له بعمله طريقا إلى الجنة.

كما نتقدم بالشكر الجزيل و عظيم الامتنان إلى أساتذتنا أعضاء لجنة المناقشة الموقرين "د. مصباحي محمد عادل" و "د.نغموش نصر صالح" على تشریفنا بقبول تثنين و تقييم هذا العمل و اغناءنا باقتراحهم القيمة.

الشكر موصول أيضا إلى طالبة الدكتوراه " زيدان حليلة" على المساعدات القيمة التي قدمتها لنا و أسأل الله أن يوفقها في رسالتها و يجعل ما قدمته لنا في ميزان حسناتها.

و أخيرا نتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى كل من ساهم في انجاز هذا العمل من قريب أو بعيد راجيينا من المولى عز و جل أن نكون من العارفين للناس فضلهم و ان يمكننا من رد جميلهم.

وما توفيقنا إلا بالله.

قائمة الرموز و الاختصارات

الرمز	الاختصار
nm	نانومتر
mm	مليمتر
%	نسبة مئوية
NPS	جسيمات نانوية
MeV	ملي إلكترون فولط
Cm ³	سنتيمتر مكعب
g	غرام
Å	أنجستروم (1Å=10 ⁻¹⁰ m)
K	كلفن
W	واط
NPS	جسيمات نانوية
ZnO NPS	جسيمات أكسيد الزنك النانوية
CuO NPS	جسيمات أكسيد النحاس النانوية
%	النسبة المئوية
TEM	المجهر الإلكتروني النافذ
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
AFM	مجهر القوى الذرية
DRX	وحيود الأشعة السينية
PVD	الترسيب الفيزيائي للبخار
CVD	الترسيب الكيميائي للبخار
STM	المجهر الماسح النفقي
FTIR	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
λ	طول الموجة
الأشعة المرئية والفوق بنفسجية	UV-Vis
IR	الأشعة تحت الحمراء
ml	مليتر
h	ساعة
m	متر
A	الامتصاصية
mg	مليغرام
min	دقيقة
C	التركيز الكتلي (mg/ml)
cm ⁻¹	وحدة معامل الامتصاص
d _{hkl}	المسافة البينية للمستويات hkl
hkl	قرائن ميلر
M	الكتلة المولية (g/mol)
PH	الأس الهيدروجيني
V	الحجم
λ cuka1	الطول الموجي للأشعة السينية (Å) المستعملة

قائمة الرموز و الاختصارات

زاوية الانعراج (°)	θ

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

الجدول 1: التطور الدوري في تكنولوجيا النانو

الجدول 2: أمثلة عن بعض الخصائص للمواد النانوية

الفصل الثاني: مفاهيم اساسية حول البروبوليس

الجدول 3: أكثر أنواع البروبوليس انتشارا

الفصل الثالث: طرق تحضير وتشخيص الجسيمات النانوية

الجدول 4: الفرق بين طريقتين من الأعلى إلى الأسفل و من الأسفل إلى الأعلى في تصنيع

المواد النانوية

الجزء التطبيقي

الفصل الرابع: الوسائل والطرق

الجدول 5: المواد والأجهزة

الفصل الخامس: مناقشة النتائج

الجدول 6: أقطار المثبطات

الجدول 7: قراءات الامتصاصية

قائمة الأشكال:

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

الشكل 1: مقياس النانو من المليمتر (mm) إلى النانومتر (nm)

الشكل 2: تصنيف المواد النانوية

الشكل 3: المواد النانوية من حيث الشكل و الأبعاد

الشكل 4: النقاط الكمية

الشكل 5: الفولورين

الشكل 6: الكرات النانوية

الشكل 7: الجسيمات النانوية

الشكل 8: الأنابيب النانوية

الشكل 9: الألياف النانوية

الشكل 10: الأسلاك النانوية

الشكل 11: طرق تصنيع المواد النانوية

الشكل 12: مجموعة من أحجام الجسيمات النانوية مقارنة بأحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجية الرئيسية

الشكل 13: مختلف أنواع جسيمات النانو

الشكل 14: الأشكال المختلفة لتمثيل لهياكل أكسيد النحاس (Zno) البلورية

الشكل 15: تغير الانبعاث بتغير طول موجة الإثارة

الشكل 16: البنية البلورية لأكسيد النحاس النانوي (+1) و (+2)

الفصل الثاني: مفاهيم اساسية حول البروبوليس

الشكل 17: بروبوليس خام

الشكل 18: كشط البروبوليس حول جوانب الخلية

الشكل 19: الحصاد بواسطة النحال

الشكل 20: حصاد البروبوليس بواسطة النحل

الشكل 21: بروبوليس تم تخزينه

الشكل 22: مكونات البروبوليس

الشكل 23: بعض الأشكال الصيدلانية للبروبوليس

الفصل الثالث: طرق تحضير وتشخيص الجسيمات النانوية

الشكل 24: طرق تصنيع الجسيمات النانوية

الشكل 25: صورة توضح حبيبات اللقاح أخذت بواسطة جهاز SEM وترى بوضوح عمق التبنيير في الصورة لتبدو ثلاثية الأبعاد

الشكل 25: انعراج الأشعة السينية في المستويات الذرية

الشكل 26: امتصاص الأشعة تحت الحمراء

الجزء التطبيقي

الفصل الرابع: الجزء التطبيقي

الشكل 27: بروبوليس خام قبل التقطيع

الشكل 28: بروبوليس خام بعد التقطيع

الشكل 29: استخلاص صلب-سائل

الشكل 30: التركيب أو التجهيز لتخليق الجسيمات النانوية

الشكل 31: التركيب أو التجهيز لتخليق الجسيمات النانوية

الشكل 33 : مخطط يوضح تحضير الجسيمات النانوية انطلاقاً من مستخلص البروبوليس

الشكل 32: صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)

الشكل 33: صورة فوتوغرافية لجهاز حيود الأشعة السينية (DRX)

الشكل 34: الشكل 39 صورة فوتوغرافية لجهاز الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis)

الفصل الخامس: النتائج والمناقشة

الشكل 40: مسحوق أكسيد الزنك

الشكل 41: مسحوق أكسيد النحاس

الشكل 42: مسحوق مزيج أكسيد الزنك وأكسيد النحاس

الشكل 43: مخطط يوضح التقدير الكمي للفلافانويدات و الفينولات

الشكل 44: طيف الأشعة لمزيج جسيمات أكسيد الزنك والنحاس

الشكل 45: طيف الأشعة فوق البنفسجية لجسيمات

أكسيد النحاس

الشكل 46: طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

لاشعة فوق البنفسجية

الشكل 47: طيف الأشعة فوق البنفسجية للأشعة والمرئية لمستخلص البروبوليس

الشكل 48: طيف الأشعة تحت الحمراء لمزيج جسيمات أكسيد النحاس وأكسيد الزنك

الشكل 49: طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد النحاس النانوية

الشكل 50: طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد الزنك

الشكل 51: طيف الأشعة تحت الحمراء لمستخلص البروبوليس

الشكل 52: طيف أشعة انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك

فهرس المحتويات

المحتويات

	الشكر و العرفان
	الإهداء
v	الفهرس
v	قائمة الجداول
v	قائمة الأشكال
v	قائمة الرموز والاختصارات
1	مقدمة
3	قائمة المراجع
	الجزء الأول: الجزء النظري
	الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية
	1-تمهيد
4	
	2-مفاهيم اساسية في النانو
5	
	2-2-مقياس النانو
5	
	2-3-علم وتقنية النانو
5	
	2-3-تطبيقات تقنية النانو
6	
	2-3-1-النانو في الطب و الصحة
6	
	2-3-2-النانو في البيئة و الطاقة
6	
	2-3-3-النانو في الزراعة
6	
	2-4-المواد النانوية
7	
	2-5-أشكال المواد النانوية
8	
	2-5-1-النقاط الكمية
8	
	2-5-2-الفولورين
9	
	2-5-3-الكرات النانوية
9	

10	2-5-4-الجسيمات النانوية
10	2-5-5-الأنابيب النانوية
11	2-5-6-الألياف النانوية
11	2-6-7-المركبات النانوية
12	2-6-8-الأسلاك النانوية
13	2-7-تحضير المواد النانوية
13	2-7-1-من أسفل إلى أعلى
13	2-7-2-من أعلى إلى أسفل
13	2-8-خصائص المواد النانوية
13	2-8-1-الخصائص الميكانيكية
13	2-8-2-النشاط الكيميائي
13	2-8-3-الخصائص الفيزيائية
14	2-8-4-الخصائص البصرية
14	2-8-5-الخصائص المغناطيسية
14	2-8-6-الخصائص الكهربائية
14	2-8-7-الخصائص البيولوجية
15	3-الجسيمات النانوية
15	3-1-تعريف الجسيمات النانوية
15	3-2-أنواع الجسيمات النانوية
15	3-2-1-الجسيمات النانوية العضوية
16	3-2-2-الجسيمات النانوية الغير عضوية
16	4-عموميات حول أكسيد الزنك و أكسيد النحاس

16	1-4-أكسيد الزنك(Zno)
16	2-4-الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (Zno Nps)
17	3-4-طرق تصنيع جسيمات نانوية أكسيد الزنك
17	1-3-4-طريقة الترسيب
18	2-3-4-طريقة sol-gel
18	3-3-4-الطريقة الحرارية المائية
18	4-3-4-الليزر النبضي
18	6-3-4-ترسب البخار الكيميائي
18	7-3-4-التبخر الحراري
18	4-4-الخصائص العامة لأكسيد الزنك
19	5-5-خصائص جسيمات أكسيد الزنك النانوية(ZnO Nps)
19	1-5-5-الخصائص البنيوية
19	2-5-5-الخصائص البصرية
19	3-5-5-الخصائص الكهربائية الالكترونية
20	6-5-تطبيقات أكسيد الزنك في الحالة العامة
20	7-5-تطبيقات جسيمات أكسيد الزنك النانوية (Nps ZnO)
20	8-5-أكسيد النحاس(CuO)
21	9-4-جسيمات أكسيد النحاس النانوية(CuO NPS)
21	10-3-خصائص جسيمات أكسيد النحاس النانوية(CuO NPS)
21	1-10-3-الخصائص الفيزيائية
22	2-10-3-الخصائص البنيوية
	3-10-3-الخصائص الكهربائية و المغناطيسية

22	
22	10-3-تطبيقات جسيمات أكسيد النحاس النانوية
23	11-3-طرق تصنيع جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPS)
23	1-11-3- عن طريق الوسائل الفيزيائية
23	2-11-3- عن طريق الوسائل الكيميائية
23	3-11-3-التصنيع الأخضر
23	قائمة المراجع
24	الفصل الثاني: عموميات حول البروبوليس
26	1-تمهيد
26	2-مفاهيم أساسية حول البروبوليس
26	1-2-أصل كلمة بروبوليس
26	2-2-تعريف البروبوليس
26	3-2-تاريخه
27	4-2-مصادره
28	1-4-2-مصدر نباتي
28	2-4-2-مصدر حيواني
28	3-4-2-المواد الملحقة التي تدخل أثناء إنتاج البروبوليس (حبوب اللقاح أو الرحيق)
29	5-2-الحصاد
29	1-5-2-الحصاد بواسطة النحال
31	2-5-2-الحصاد بواسطة النحل
32	6-2-تخزينه
33	7-2-مكوناته
34	8-2-الخواص الكيميائية و الفيزيائية

34	2-8-1-الخواص الفيزيائية
34	2-8-2-الخواص الحسية
34	2-9-استعمالاته
34	2-9-1-استعمالاته من طرف النحل
34	2-9-2-استعمالاته من طرف الإنسان
34	2-10-خصائصه الطبية
35	2-10-1-نشاط مضاد للفطريات
35	2-10-2-نشاط مضاد للفيروسات
35	2-10-3-نشاط مضاد للطفيليات
36	2-10-4-نشاط مضاد للأكسدة
36	2-10-5-نشاط مضاد للالتهابات
36	2-10-6-النشاط المناعي
36	2-10-7-نشاط مضادات للميكروبات
37	2-11-الأشكال الصيدلانية للبروبوليس
37	2-12-الامتصاص والإخراج
39	المراجع
40	الفصل الثالث: طرق التحضير والتشخيص
41	1-تمهيد
41	2-طرق تحضير الجسيمات النانوية
41	2-1-بالطرق الميكانيكية
42	2-2-الطرق الفيزيائية
42	2-3-الطرق الكيميائية

43	4-2- الطرق البيولوجية
43	3-أجهزة فحص و توصيف المواد النانوية
44	3-1-ميكروسكوب القوة الذرية (AFM)
44	3-2-المجهر الالكتروني الماسح (SEM)
44	3-3-المجهر الالكتروني النافذ (TEM)
45	3-4-المجهر الماسح النفقي (STM)
45	3-5-حيود وتحليل الأشعة السينية (DRX)
46	3-6-مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR-ATR)
46	2-7-مطيافية امتصاص الأشعة فوق بنفسجية و المرئية (UV-vis)
47	المراجع
49	الفصل الرابع: الطرق والمواد
	1-تمهيد
50	2-طرق اخذ العينات
50	3-الأجهزة و المواد
51	4-استخلاص المواد الفعالة للبروبوليس
51	4-1-تقدير الفينولات و الفلافانويدات
53	4-1-1-تقدير الفينولات
53	4-1-2-تقدير الفلافانويدات
54	5-طرق تحضير جسيمات النانو بواسطة مستخلص البروبوليس
55	5-1-جسيمات النانو لأكسيد النحاس (CuO)
55	5-2-جسيمات النانو لأكسيد الزنك (ZnO)
55	5-3-جسيمات النانو لمزيج من أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد الزنك (ZnO)
56	6-الغسيل و التجفيف
58	

59	6-تشخيص المواد المحضرة
60	6-1-مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)
60	6-2-انعراج الأشعة السينية(DRX)
61	6-3-الأشعة فوق البنفسجية و المرئية-Vis) UV)
61	7-التطبيقات
61	7-1-إزالة الملوثات
	7-2-الفعالية المضادة للبكتيريا
62	
	الجزء الثاني: الجزء التطبيقي
	الفصل الرابع: المواد والطرق
	1-تحليل النتائج و المناقشة
63	
	1-1-حساب مردود المستخلص
63	
	1-2-حساب مردود التصنيع للمواد المحضرة
63	
	1-3-التقدير الكمي للفينولات الفلافانويدات
65	
	1-4-1-تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية(UV-vis)
66	
66	1-4-1-تحليل طيف الأشعة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية و جسيمات أكسيد النحاس (CuO-ZnO NPS)
66	1-4-2-تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية لجسيمات أكسيد النحاس النانوية(NPS CuO)
	1-3-2-تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية(NPS ZnO)
67	1-3-3-تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية للمستخلص البروبوليس
68	
68	4-1-مطيافية الأشعة تحت الحمراء
68	1-4-1-تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمزيج أكسيد النحاس وأكسيد الزنك النانوية
	1-4-1-تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لأكسيد النحاس النانوية
69	
	1-4-2-تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد الزنك النانوية
70	
70	1-4-3-تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لمستخلص البروبوليس
	1-4-4-تحليل طيف حيود الأشعة السينية(DRX) لجسيمات أكسيد الزنك النانوية و جسيمات أكسيد (ZnO-CuO NPS)النحاس
71	
72	1-5-دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا

المقدمة

يعد علم النانو تكنولوجيا من أحدث ما يدور في العالم من تطور علمي وتقدم تكنولوجي، فعلى مدى السنوات القليلة السابقة احتلت تكنولوجيا النانو مكانة مرموقة في حياة مختلف الشعوب، وأصبحت تؤثر بصورة مباشرة في التنمية الشاملة لكل المجتمعات. فهذه التقنية الواعدة تبشر بقفزة هائلة في شتى فروع العلم و تساعدنا في صنع أي شيء نتخيله، حيث ازداد الاهتمام بتقنية النانو لما لها من خصائص خاصة تمكنها من دخول العديد من المجالات و التطبيقات، لقد تم استعمالها في الصناعات الكيميائية و الميكانيكية و التكنولوجية، كما دخلت في مجال الطبي و صناعة الأدوية وذلك لما تتميز به من خصائص مثل القوة العالية، والوزن الخفيف، وكذلك التفاعل الكيميائي الممتاز، والحجم الصغير جدا، فضلا عن المساحة السطحية العالية، والاستقرار العالي [1].

أكاسيد المعادن الانتقالية تعتبر قسم مهم من اشباه الموصلات التي لديها تطبيقات في وسائط التخزين المغناطيسي، تحويل الطاقة الشمسية، الالكترونيات الدقيقة و المحفزات [2]. من بين العديد من الجسيمات النانوية المعدنية، أثارت جسيمات أكسيد النحاس اهتمامًا كبيرًا بسبب خصائصها الميكانيكية والبيولوجية باستخدام تقنيات حديثة [3]. وبشكل خاص، تم اكتشاف أن جسيمات أكسيد النحاس تكون مفيدة بشكل محتمل في أجهزة استشعار الغاز وخلايا الطاقة الشمسية الملونة [4]. ومع ذلك، هناك أدلة محدودة فقط على توفر طرق توليد صديقة للبيئة لجسيمات أكسيد النحاس ودورها في تحلل الأصباغ بواسطة التفاعل الضوئي يتم تحقيق ذلك أساسًا من خلال استخدام مستخلصات النباتات أو الفواكه أو الكائنات الحية الدقيقة [5].

أكسيد الزنك من الأكاسيد المعدنية المميزة الغنية عن التعريف. فهو نصف ناقل مركب ينتمي إلى عائلة (VI- II) له بنية بلورية مستقرة سداسية من النوع Wurtzite. يتميز بخواصه الإلكتروني- بصرية الفريدة واستقرار الحراري والكيميائي الجيد وكلفته المنخفضة ووفرتة وعدم سميته وهو ما جعله يحظى باهتمام كبير من قبل كثير من المخابر وفرق البحث المنتشرة حول العالم. هو نصف ناقل من النوع n عادة له حزمة ممنوعة واسعة ومباشرة $E_g (T=300^\circ K) \cong 3.4 \text{ eV}$, و طاقة ربط الأكسيتون الحرفية عالية 60 meV [6]، حيث يستعمل أكسيد الزنك في العديد من المجالات التكنولوجية منها بالخصوص : الإلكترونيات الدقيقة، البصريات، الخلايا الشمسية وشاشات العرض الاستشعار، التحفيز الضوئي و إنتاج الهيدروجين .

يشكل تحضير الأكسيد ZnO حلقة بالغة الأهمية في حلقات البحث حوله و تطويره فمن المعروف أن الخوص الفيزيو- كيميائية تتأثر بطريقة تحضير معينة يجب أن يستجيب لبعض المعايير التي أصبحت الآن أساسية في مفهوم نجاح أي تقنية من التقنيات. إن هذه المعايير ليست مرتبطة بخواص المنتج في حد ذاته فقط بل أيضا بالجانب الاقتصادي و البيئي وحتى الصحي للطريقة. تعتبر طريقة الترسيب المساعد من بين الطرق الجيدة المستعملة في تحضير مسحوق أكسيد الزنك سواء من ناحية بساطتها و كلفتها أو نوعية منتجها العالية [7].

يهدف العمل الحالي إلى تصنيع جسيمات الأكسيد النانوية لنحاس و الزنك بواسطة الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص العكبري (Propolis) ودراسة النشاطية البيولوجيا لها. وتوصيف هذه الجسيمات النانوية بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis)، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، انعراج الأشعة X (DRX) .

تتمحور دراستنا من خمسة فصول كالتالي :

- ✘ الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية
 - ✘ الفصل الثاني: عموميات اساسية حول البروبوليس
 - ✘ الفصل الثالث: طرق التحضير و التشخيص.
 - ✘ الفصل الرابع : يضم كل من البروتكول التجريبي بالإضافة الى تقنيات التحليل و التوصيف المعتمدة جميعها، كما تمت مناقشة النتائج في هذا الفصل.
 - ✘ الفصل الخامس: و يضم النتائج و المناقشة.
- أخير، يلخص الاستنتاج العام للنتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها ووجهات النظر التي يتعين القيام بها من أجل تعميق الدراسة.

- [1] Ahmed Awf Mohamed (2013) : " Nanotechnology and Its Applications in Medicine " , Cairo, Egyptian General Book Authority P 13.
- [2] A.S.Lanje, S.J.Sharma, R.B.Pode, R.S.Ningthoujam ,«Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles», Advances in Applied Science Research,1(2), (2010).
- [3] O.H.Abd-Elkader, N.M.Deraz, «Synthesis and Characterization of New Copper based Nanocomposite», Int. J. Electrochem. Sci, 8,(2013).
- [4] N.S. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Yamazoe, , J. Am. Ceram. Soc. 83, p. 2983–2987, 2000.
- [5] ES. Jin ,GS. Ghodake ,NG. Deshpande ,YP. Lee ,« PEAR FRUIT EXTRACT-ASSISTED ROOMTEMPERATURE BIOSYNTHESIS OF GOLD NANOPATES» Colloids Surf B p. 75:584–9, 2010..
- [6] C.JAGADISH, S. PEARTON, "Zinc Oxide Bulk,Thin Films and Nanostructures", Elsevier Limited, 2006.
- [7] C.BOEMARE,T. MONTEIRO, M.J. SOARES, J.G. GUILHERME, E. ALVES, Physica, vol B(308-310), P985-988 , 2001.

الفصل الأول

الجسيمات النانوية

1-تمهيد:

اتفق الخبراء والباحثون بأن النصف الأخير من القرن العشرين هو بداية عصر تطور تقنية النانو. حيث تلقت تقنية النانو اهتماما كبيرا من طرف الجامعات و المعاهد وكذلك المؤسسات العلمية. وأصبحت التقنية الأكثر انتشارا و أهمية في مجالات الفيزياء و الكيمياء و الأحياء و عدة مجالات أخرى. فقد أعطت املاً كبيراً لثورات علمية في المستقبل القريب كما انه ستغير هذه التقنية وجهة العديد من التطبيقات^[1]. ظهر التطور التكنولوجي في مجال النانو في عام 1958 وتم تلخيص مراحل تطوره المختلفة كما هو مبين في الجدول التالي^[2].

الجدول 1: التطور الدوري في تكنولوجيا النانو

السنة	التطور في تكنولوجيا النانو.
1959	بدا ر.فاينمان عملية التفكير.
1974	بدا استخدام مصطلح تكنولوجيا النانو من قبل تانيجوتشي لأول مرة.
1981	المجهر الماسح النفقي.
1985	"كرة بوكي".
1986	أول كتاب عن محركات التصنيع بتقنية النانو نشره ك. اريكديركسلر. مجهر القوة الذرية.
1989	تم صناع شعار IBM باستخدام ذرات فردية.
1991	اكتشف س.اجما أنبوب الكربون نانو لأول مرة .
2000	تم نشر أول كتاب عن الطب النانوي من تأليف ر.فريتاس بعنوان "nanomedicine".
2002	لأول مرة تم إطلاق مبادرة الوطنية لتقنية النانو
2003	منحت جائزة فاينمان في تقنية النانو لنمذجة الهياكل الجزيئية و الالكترونية للمواد الجديدة و لدمج المحركات البيولوجية الجزيئية الأحادية مع أجهزة السيليكون النانوية.
2004	تم عقد أول مؤتمر سياسي حول تكنولوجيا النانو المتقدمة. تم إنشاء أول مركز للأنظمة النانوية الميكانيكية ، وتم منح فاينمان في تقنية النانو لتصميم في هياكل بروتينية مستقرة و بناء انزيم جديد بوظيفة متغيرة.
2005	تم تجهيز أنظمة نانوية ثلاثية الأبعاد مثل الروبوتات والشبكات
2010	ثلاثية الأبعاد و منتجات النانو النشطة التي تغير حالتها أثناء الاستخدام .
2011	بدا عصر تقنية النانو الجزيئية.

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

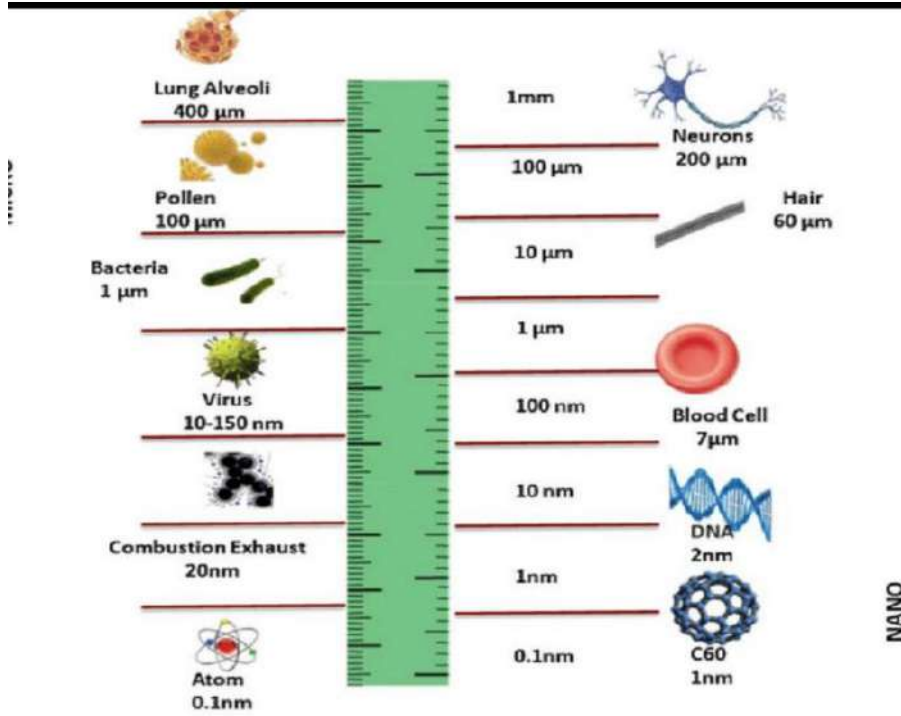
2- مفاهيم أساسية في النانو:

1-2- مفهوم النانو:

مشتق من الكلمة الإغريقية "نانوس" وتعني القزم أيكل ما هو صغير^[3]. و في مجال العلوم تعني جزء من المليار فمثلا نانو ثانية تعني واحد على مليار من الثانية الواحدة^[4].

2-2- مقياس النانو:

هو عبارة عن مكان يتم فيه تحديد خصائص الأشياء الأكثر شيوعا فوق مقياس الذرة، حيث تحتوي كائنات مقياس النانو على بعد واحد على الأقل (طول وعرض و ارتفاع) (الشكل 1)^[5].



الشكل 1: مقياس النانومتر من النانومتر متر إلى المليمتر^[2].

2-3- علم وتقنية النانو:

وهو عبارة عن العلم والهندسة و التقنية التي تعطينا القدرة على التحكم المباشر في الذرات والجزيئات و المواد و التراكيب و الأجهزة التي تقل أبعادها عن 100 نانومتر وذلك بمراقبتها و قياس ودراسة خصائصها وكذلك القدرة على تحضيرها، و التي يمكن استخدامها في كل المجالات العلمية^[1].

2-3- تطبيقات تقنية النانو

ويوجد مجالات مختلفة لتطبيقات النانو:

2-3-1- النانو في الطب و الصحة:

يستفيد الطب من المواد النانوية و أجهزة الاستشعار الحيوية و الالكترونية و تقنية النانو الجزيئية. تطبيق علم النانو في المجال الطبي يحتوي على العديد من الفوائد المتوقعة ويحتمل أن يكون ذا قيمة لجميع الأجناس البشرية و يساعد الطب النانوي على الكشف المبكر والوقاية من الكثير من الامراض، فهو يساهم في تحسين التشخيص ومتابعة الأمراض.

بمساعدة تقنية النانو يمكن إعادة الأنسجة التالفة وإصلاحها وتستخدم الخلايا المحفزة صناعيا في هندسة الأنسجة، والتي قد تحدث ثورة في زراعة الأعضاء أو الزرع الاصطناعي. يمكن تطوير أجهزة الاستشعار الحيوية المتقدمة ذات الميزات الجديدة باستخدام أنابيب النانو الكربونية و يمكن استخدام هذه المستشعرات الحيوية في علم الأحياء الفلكي ويمكن تسليط الضوء على أصول الدراسة في الحياة وتستخدم كذلك هذه التقنية أيضا لتطوير أجهزة استشعار لتشخيص السرطان[5].

3-2-2- النانو في البيئة و الطاقة:

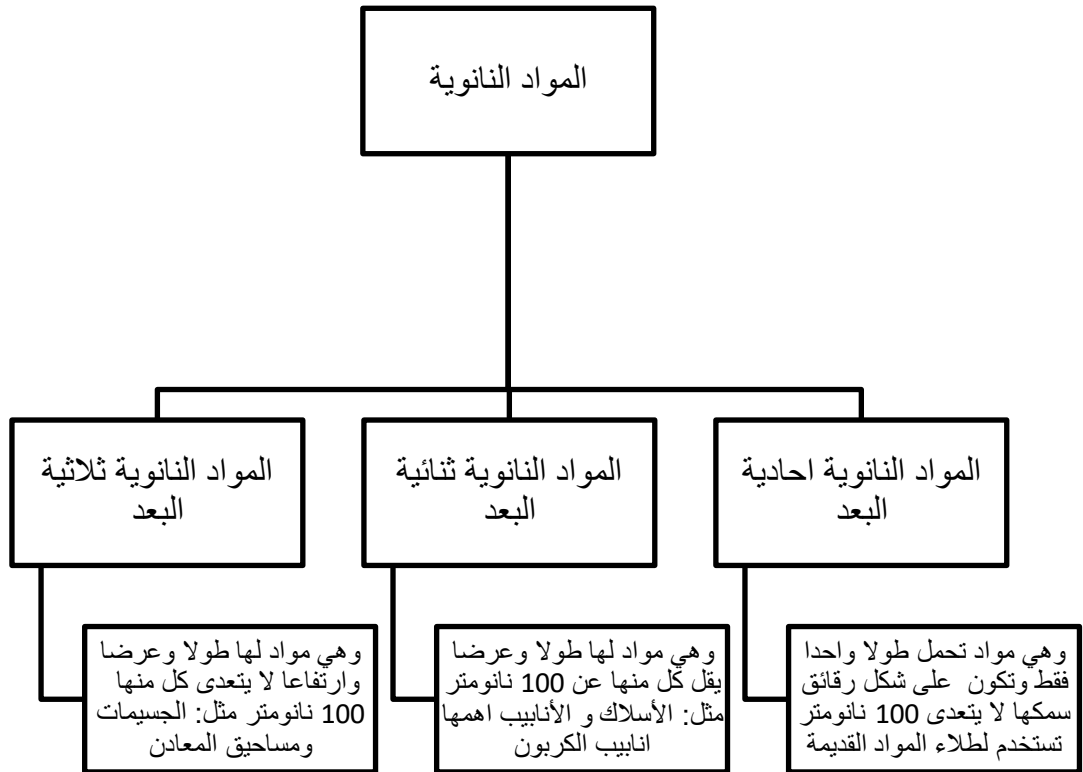
تلعب تقنية النانو دورا مهما في المستقبل لحماية البيئة وتوفير الطاقة الكافية للعالم المتنامي. يمكن أن تساعد التقنيات المتقدمة للنانو في تخزين الطاقة وتحويلها إلى أشكال أخرى وتصنيع المواد بطريقة صديقة للبيئة و تحسين مصادر الطاقة المتجددة. يمكن استخدام تقنية النانو لإنتاج طاقة اقل تكلفة و متجددة مثل الطاقة الشمسية و الحفز النانوي و خلايا الوقود و تكنولوجيا الهيدروجين و خلايا أنبوب الكربون النانوي لتخزين الهيدروجين. يمكن أن تساعد تقنية النانو في تطوير البيئة و الحفاظ عليها، و التقليل من التلوث[5].

3-2-3- النانو في الزراعة:

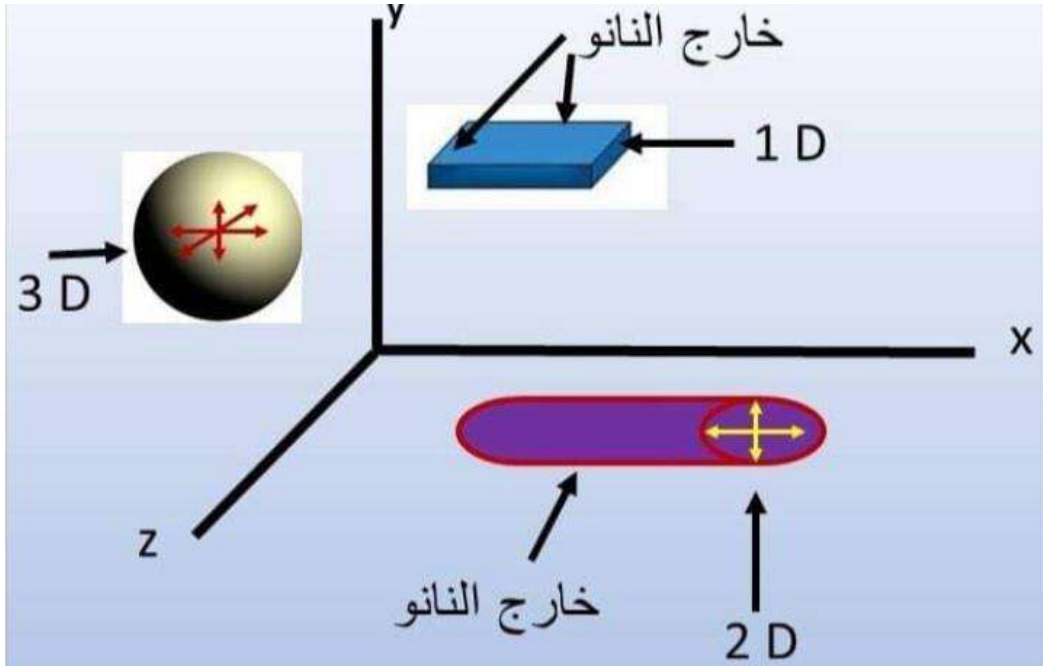
يعد تطبيق تقنية النانو حديث نسبيا بالمقارنة مع تطبيقاتها في المجالات الأخرى ، وقد كانت وزارة الزراعة الأمريكية هي السابقة إلى استخدام تكنولوجيا النانو في الزراعة عام 2003، وهو الأمر الذي أدى إلى تغيير نظم الإنتاج الزراعي تغييرا جذريا. وتعمل تطبيقات النانو على تحسين إنتاج الغذاء بالكامل بدءا من عملية الإنتاج والانتهاج بالتعبئة ومعالجة النفايات، كما أن لها أثرا كبيرا في تحسين الكفاءة الإنتاجية للمساحة المزروعة. كما تم بموجبها تصنيع وتطوير أدوات وتجهيزات جديدة ومواد محفزة ذات تركيب نانوي لمعالجة الآفات الزراعية و الكشف السريع عنها[6].

4-2-المواد النانوية:

هي المواد التي تختلف في خصائصها الكيميائية و الفيزيائية و الميكانيكية و التي يتراوح حجمها بين 1-100 نانومتر. و تتمتع بخواص تميزها عن الجزيئات كبيرة الحجم، وللمواد النانوية أشكال متعددة فقد تكون على شكل حبيبات أو أنابيب أو أعمدة أو شرائح دقيقة أو أشكالا أخرى ويمكن تصنيف المواد النانوية وفقا لعدد الأبعاد النانوية كما في المخطط التالي^[7] (الشكل 2).



الشكل 2: تصنيف المواد النانوية^[7].



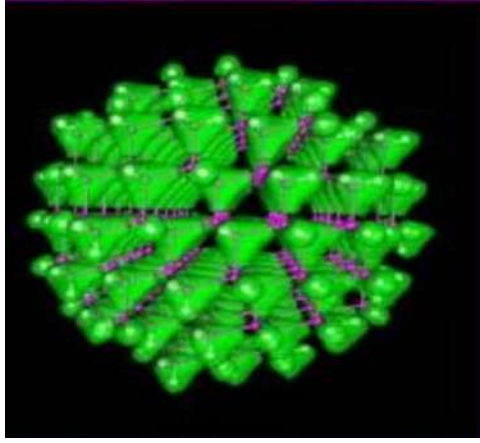
الشكل 3: المواد النانوية من حيث الشكل والابعاد [8].

2-5- أشكال المواد النانوية:

للمواد النانوية أشكالاً مختلفة ولكل منها تركيبها وخصائصها وقياس طولها ولقطرها وكذلك استخدامات مميزة خاصة بها، ويمكن تصنيف المواد النانوية كما يلي [3].

2-5-1- النقاط الكمية:

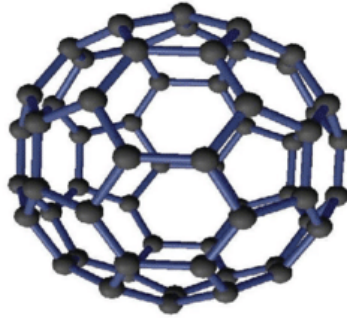
وهي تركيب نانوي شبه موصل ثلاثي الأبعاد يتراوح بعده بين 2 و 10 نانومتر، وهذا ما يقابل من 10 إلى 50 ذرة في القطر الواحد، و 100 إلى 100000 في حجم النقطة الكمية الواحدة. أما عندما يكون قطر النقطة الكمية تساوي 10 نانومتر فإنه إذا رصفنا 3 ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض نحصل على طول يساوي عرض أصبع إبهام الإنسان (الشكل 4) [3].



الشكل 4: النقاط الكمية^[3].

2-5-2- الفولورين:

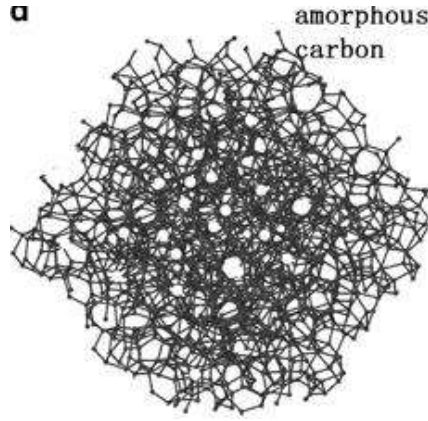
وهو عبارة عن تركيب نانوي آخر للكربون وهو عبارة عن جزيء مكون من 60 ذرة كربون و تم الترميز لها بالرمز C60. ان جزيء الفولورين كروي يشبه كرة القدم المنقطة كما في الشكل أدناه (الشكل 5)^[3].



الشكل 5: الفولورين

2-5-3- الكرات النانوية:

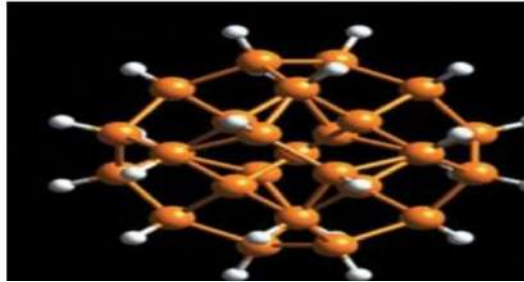
والتي هي من أهمها كرات الكربون النانوية والتي هي تنتمي إلى الفئة الفلورينات من مادة C60، ولكنها تختلف عنها قليلا في التركيب حيث انها متعددة القشرة كما انها فارغة المركز، والكرات النانوية لا يوجد على سطحها فجوات وقد يصل قطر الكرة الواحدة الى 500 نانومترا وأكثر (الشكل 6)^[3].



الشكل 6: الكرات النانوية [3].

2-5-4- الجسيمات النانوية:

لقد تم حديثاً تصنيع جسيمات نانوية من الفلزات و العوازل واشباه الموصلات و التركيبات المهجنة لجسيمات نانوية ذات طبيعة شبه صلبة، وتعتبر جسيمات النحاس النانوية (اقل من 50 نانومتر) ذات صلابة عالية وغير قابلة للطرق و السحب على عكس جسيمات النحاس العادية حيث يمكن ثنيها وطرقها وسحبها (الشكل 7) [3].



الشكل 7: الجسيمات النانوية [3].

2-5-5- الأنابيب النانوية:

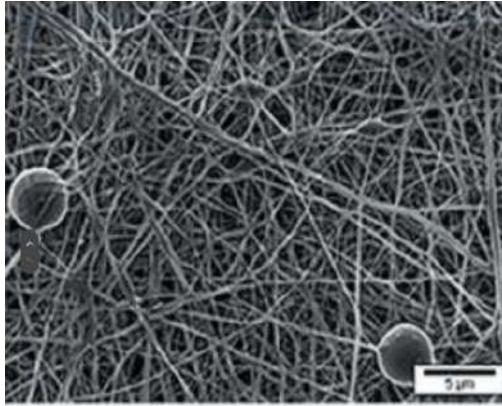
وهي عبارة عن شرائح تطوى بشكل اسطواني وتكون نهاية الانبوب مفتوحة واخرى مغلقة وبشكل دائرة وقد تكون مصنوعة من مواد عضوية مثل: الكربون او مواد غير عضوية مثل: اكاسيد الفلزات. تتمتع هذه الأنابيب بالقوة و الصلابة والنقلية الكهربائية، وعادة ما تكون اكاسيد الفلزات اقل واضعف من انابيب الكربون. يتراوح قطر الأنبوب النانوي بين 1 و100 نانومتر وطولها يبلغ 100 ميكرومتر ليشكل سلك نانوي، للأنابيب النانوية عدة أشكال فمثلاً قد تكون مستقيمة او لولبية او متعرجة او غير ذلك (الشكل 8) [3].



الشكل 8: الأنابيب النانوية [3].

2-5-6- الألياف النانوية

هذه الألياف تتميز بمساحة سطح وحجم كبير، بحيث ان عدد ذرات السطح كبيرة بالنسبة للعدد الكلي وهذا ما يكسبها خواص ميكانيكية مميزة كالصلابة وقوة الشد وغيرها، ولكن لديها صعوبة التحكم باستمراريتها واستقامتها وتراصها، ويتم استخدام هذه الألياف في الطب وزراعة الأعضاء كالمفاصل والتئام الجروح ونقل الأدوية في الجسم، كما تستخدم في المجالات العسكرية كالتقليل من مقاومة الدواء (الشكل 9) [3].



الشكل 9: الألياف النانوية [3].

2-6-7- المركبات النانوية:

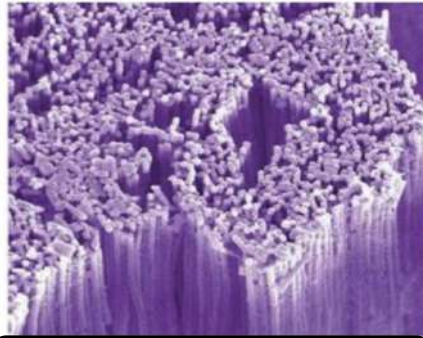
وذلك بإضافة جسيمات نانوية إلى مواد خلال تصنيعها، مما يؤدي إلى تحسين خصائص المواد النانوية فعلى سبيل المثال تؤدي إضافة أنابيب الكربون النانوية إلى تغيير خصائص التوصيلية الكهربائية و الحرارية للمادة. وكذلك إضافة أنواع أخرى من الجسيمات النانوية تؤدي الى تحسين الخصائص الضوئية وخصائص العزل الكيميائي و الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة والقوة واطافة الى ذلك أن تكون النسبة المئوية الحجمية

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

للجسيمات النانوية منخفضة جدا (من 0.5% إلى 5%) ويعود ذلك بسبب ان النسبة بين المساحة السطحية إلى حجم الجسيمات النانوية تكون عالية^[3].

2-6-8- الأسلاك النانوية:

وهي عبارة عن أسلاك نانوية يقل قطرها عن واحد نانومتر وبأطوال مختلفة، أي ان نسبة طول على عرض تزيد عن 1000 مرة، فهي إذن تلتحق بالمواد ذات البعد الواحد وهي تتفوق عن الأسلاك العادية التقليدية. كما ان هذه الأسلاك غير موجودة في الطبيعة بل يتم تصنيعها في المخابر بطرق عديدة منها قذف سلك كبير بواسطة جسيمات ذات طاقة عالية كما انه يمتلك عدة أشكال منها الحلزونية أو متماثلة خماسية، وعند تحضيرها تكون معلقة من الطرف العلوي أو مترسبة على سطح آخر. كما إن للأسلاك النانوية عدة استخدامات مستقبلية كربط مكونات الكترونية داخل دائرة صغيرة وتستخدم أيضا لتصنيع جهاز الكمبيوتر (الشكل 10)^[3].



الشكل 10: الأسلاك النانوية^[3].

2-7- تحضير المواد النانوية:

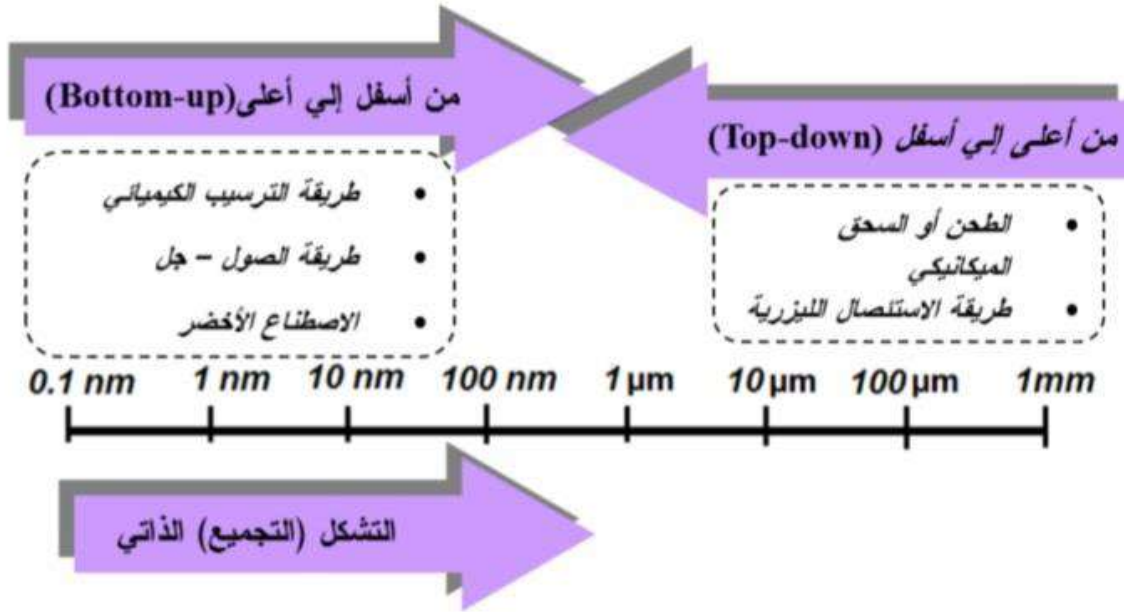
ويتم تحضيرها بطريقتين مختلفتين وهي "من أسفل إلى أعلى" ومن "أعلى إلى أسفل".

2-7-1- من أسفل إلى أعلى:

يتم ذلك بتجميع المكونات الذرية أو الجزيئية للمادة عن طريق التفاعلات الكيميائية أو العمليات الفيزيائية لإنتاج الهياكل المطلوبة ويتم الحصول عليها بمقياس النانو^[8].

2-7-2- من أعلى إلى أسفل:

وذلك بتصغير أبعاد الأجسام أو الحبيبات الضخمة والتي يبلغ مقياس أبعادها عدة مئات أو عشرات الآلاف من النانومترات إلى حبيبات بمقياس النانو والتي لا تتعدى أبعادها 100 نانومتر من خلال طرق فيزيائية أو كيميائية أو ميكانيكية (الشكل 11)^[8].



الشكل 11: طرق تصنيع المواد النانوية^[8].

8-2- خصائص المواد النانوية:

تمتلك المواد النانوية العديد من الخصائص التي تميزها عن غيرها ومن أهمها النقاط التالية:

8-2-1- الخصائص الميكانيكية:

إن المواد النانوية تستفيد من صغر أبعاد حبيبات المادة لوجود أعداد كبيرة من الذرات على سطحها الخارجي و من خلال التحكم في مقاييس المادة وترتيب ذراتها يؤدي إلى زيادة صلادة ومقاومة المواد الفلزية ومواجهة الاجهادات والأثقال الواقعة عليها فعلى سبيل المثال: مواد السيراميك تكسب متانة وقابلية التشكل وتحمل الاجهادات^[9].

8-2-2- النشاط الكيميائي:

إن زيادة النشاط الكيميائي للمواد النانوية يعود إلى عدة عوامل مهمة والتي نذكر منها الزيادة الكبيرة في مساحة سطح الحبيبات النانوية، وكذلك تواجد أعداد ضخمة من ذرات المادة على سطحها الخارجي والذي يجعلها أكثر استخداما في التطبيقات الكيميائية^[9].

8-2-3- الخصائص الفيزيائية:

والتي تتمثل في نقطة الانصهار إن تصغير ابعاد وقياسات حبيبات المادة يؤثر على درجة حرارة الانصهار فمثلا في حالة فلز الذهب النقي الذي يحتاج إلى درجة تقدر ب1064 درجة مئوية لكي يتحول إلى

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

الحالة السائلة، لكن عند تغير حبيبات الفلز ب1.35 نانومتر وزيادة مساحة السطح الخارجي فان قيمة نقطة الانصهار تتناقص إلى500 درجة مئوية^[9].

2-8-4- الخصائص البصرية:

تتميز المواد النانوية بأنها تمتلك خواص بصرية و التي اهتم بها علماء البصريات وتتاثر أحجام الحبيبات عند تغير الخواص البصرية للمادة ،كالتشتت والتكسير الضوئي لسطح المادة فعلى سبيل المثال حبيبات الذهب النقي والتي قطرها 200 نانومتر ولونها الذهبي فعند تصغيرها إلى اقل من 20 نانومتر فتصبح عديمة اللون اي شفافة وعند زيادة التصغير فان لونها تدريجيا يتغير الى الأخضر ثم البرتقالي ثم الأحمر و هذه الخاصية ساهمت في شاشات الأجهزة عالية الدقة والتباين وكذلك النقاء في الالوان ^[9].

2-8-5- الخصائص المغناطيسية:

كلما زاد شدة وقوة المغناطيس كلما زاد صغر ابعاد الحبيبات ومساحة الأسطح الخارجية وتضاعف وجود الذرات عليها. ان المواد النانوية ذات الخواص المغناطيسية من بين اهم مصادر إنتاج المستخدمة في الأجهزة مثلا جهاز الرنين النووي المغناطيسي^[9].

2-8-6- الخصائص الكهربائية:

كلما زاد صغر حجم حبيبات المواد كلما زاد تأثيرها الايجابي على خصائصها الكهربائية وذلك في زيادة قدرتها على التوصيل الكهربائي ويمكن استخدامها في الصناعات الحساسة الدقيقة و الالكترونات^[9].

2-8-7- الخصائص البيولوجية:

إن تصغير أبعاد حبيبات المواد يؤدي إلى تحسين التلاؤم والتوافق البيولوجي في زيادة النفاذية وقدرة اختراق الحواجز البيولوجية المعيقة لوصول المواد العلاجية للأجزاء المصابة^[9].

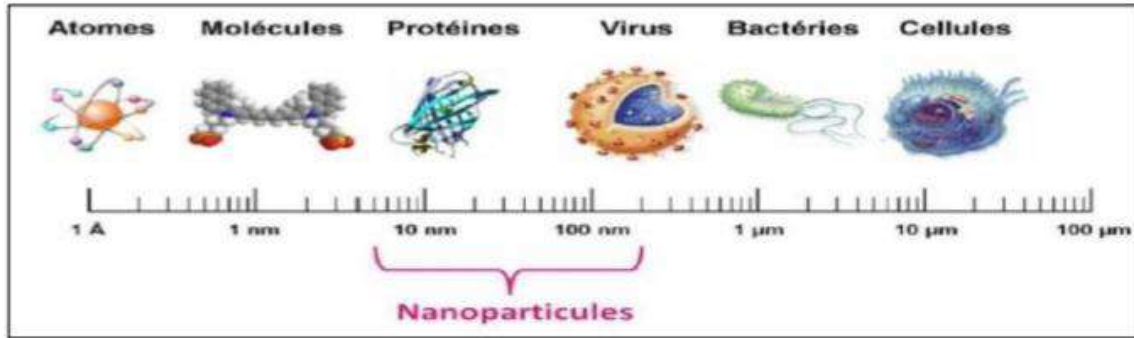
الجدول 2: أمثلة عن بعض الخصائص للمواد النانوية^[9].

الخواص	الأمثلة
الكهربائية	زيادة التوصيل الكهربائي و المغناطيسي في السيراميكيات و المتراكبات النانوية،زيادة في المقاومة الكهربائية للفلزات.
المغناطيسية	زيادة القوة الممانعة المغناطيسية.
الميكانيكية	تحسين الصلادة، المتانة في الفلزات و السبائك الفلزية،تحسين اللدونة و القابلية للسحب في المواد السيراميكية.
البصرية	زيادة وتطوير القدرة الكمية لبلورات اشباه الموصلات.

3- الجسيمات النانوية

3-1- تعريف الجسيمات النانوية:

هي عبارة عن تجمع من بضع مئات إلى بضعة آلاف من الذرات وبالتالي هذا التعريف يستثني الكائنات التي يتراوح حجمها الأصغر بين 100 و 1000 نانومتر. للمقارنة مع الهياكل العضوية الطبيعية، تقع الجسيمات النانوية بشكل أساسي في نطاق الحجم المقابل للبروتينات (الشكل 12). و تكون معظم الجسيمات النانوية عبارة عن تجمعات من جزيئات أو ذرات صغيرة^[10].



الشكل 12: مجموعة من أحجام الجسيمات النانوية مقارنة بأحجام الهياكل الكيميائية و البيولوجية الرئيسة^[10].

3-2- أنواع الجسيمات النانوية:

يمكننا تصنيف الجسيمات النانوية إلى مجموعات عضوية وغير عضوية الأكثر شيوعا كما يلي:

3-2-1- الجسيمات النانوية العضوية:

• الجسيم الليبيدي:

وهي عبارة عن حويصلات تتكون من عدد معين من الطبقات مزدوجة المركز ويتكون من الفسفور لبيد وجزيئات الكوليستيرول الذي يحتوي على جزء محب للماء و يتراوح حجم الجسيمات الشحمية بين 30 و 60 نانومتر (الشكل 13)^[11].

• الجسيمات النانوية البوليميرية:

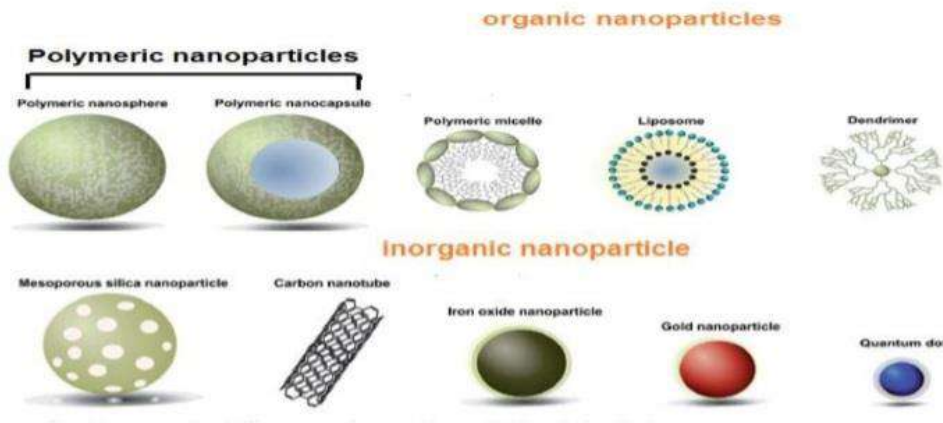
أول جسيمات نانوية بوليميرية تم تطويرها من قبل العالم couvreur و آخرون في الثمانينات، استخدمت البوليميرات (الشكل 13) المختلفة بنجاح لتشكيل جسيمات متناهية الصغر والأكثر استخداما حاليا هو: poly acide lactique و poly acide glycolique^[11].

• المذيلات **polymeric micelles**:

تتكون من مجموعات اساسية ، منها جزء كاره للماء مجتمعة ومحاطة بها سلاسل بوليميرية محبة للماء، بحيث يسمح السطح الخارجي المائي لها بفعالية وتغليف الأدوية الكارهة للماء بأمان لتأمين عبور امن نافذ للمنافذ عبر الجسم مع الجسيمات النانوية الشحمية وأظهرت المذيلات أيضا قابلية حيوية ممتازة في التحكم في الأدوية المغلفة (الشكل 13)[11].

• البوليميرات ذات التشعبات:

وهي عبارة عن جزيئات بوليميرية كروية الشكل ذات تفرعات (الشكل 13) تكونت خلال عملية التجميع الذاتي الهرمي في حيز تطبيقات مفيدة على سبيل المثال انه يعمل كجزيئات حاملة موصلة للدواء بحيث أنها تتميز بقدرتها على تحديد الخلايا المصابة وعلاجها وزيادة فعالية الدواء[12].



الشكل 13: مختلف أنواع جسيمات النانو[11].

3-2-2- الجسيمات النانوية الغير عضوية:

و من أهمها و الأكثر انتشارا هي الذهب المعدني أو الجسيمات النانوية الفضية، والجزيئات النانوية المغناطيسية و كذلك النقاط الكمية على سبيل المثال أكسيد الزنك و أنابيب الكربون النانوية و الجسيمات النانوية السيليكا و البلورات النانوية شبه موصلة وغيرها[11].

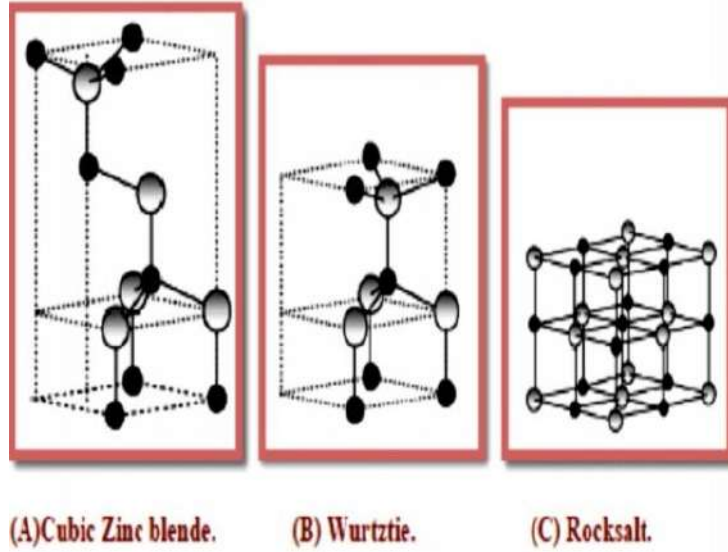
4- عموميات حول أكسيد الزنك و أكسيد النحاس:

4-1- أكسيد الزنك (Zno):

هو مركب لا عضوي على شكل مسحوق ابيض، وهو مادة غير قابلة للذوبان في الماء. لدى أكسيد الزنك شكلان رئيسيان: wurtzite hexagonal و blendzinc cubic. هيكل فورتزيت هو الشكل الأكثر استقرارا في

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

الظروف الطبيعية وهذا ما يجعله أكثر شيوعا. يمكن تغيير أكسيد الزنك إلى شكل صخور بضغط عالية نسبيا حوالي 10 جيجا باسكال (الشكل 14)[12].



الشكل 14: الأشكال المختلفة لتمثيل لهياكل أكسيد النحاس (Zno) البلورية[12].

2-4- الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnoNps):

ويعتبر المادة الأكثر أهمية لتصنيع أنظمة النانو و كذلك أجهزة مقياس النانو لكونه يمتلك خصائص مختلفة مثل الكهرواجهادية والكهرومغناطيسية و أشباه الموصلات. يتواجد أكسيد الزنك في هياكل أحادية الأبعاد وأخرى ثنائية الأبعاد وأخرى ثلاثية الأبعاد. والهياكل الأكثر انتشارا هي أحادية الأبعاد من الهياكل ثنائية وثلاثية الأبعاد ، بما فيها الأسلاك النانوية والقبضان النانوية و قد حظيت باهتمام كبيرا لكونها تمتلك تطبيقات عديدة الاستعمال مثل الالكترونيات النانوية والأنظمة الكهروضوئية و أجهزة الاستشعار الكيميائية و البيولوجية. إضافة إلى الهياكل النانوية نظرا لخصائصها القيمة العديدة، أما في هياكل ثنائية الأبعاد منها ألواح النانو، كريات النانو أما بالنسبة لهياكل ثلاثية الأبعاد قد نجد على سبيل المثال الزهور ورقاقات الثلج و الهندباء وقنفذ الصنوبريات[12].

3-4 طرق تصنيع جسيمات نانوية لأكسيد الزنك:

يوجد عدة طرق لتحضير جسيمات نانوية لأكسيد الزنك ومن بينها

4-3-1- طريقة الترسيب:

وتتضمن هذه الطريقة اختزالا سريعا و عفويا لملاح الزنك وذلك باستعمال عاملا مختزل للحد من نمو الجسيمات ذات الأبعاد المحددة. ويتبع بترسب أكسيد الزنك من المحلول اما المرحلة التالية تخضع المحاليل للمعالجة الحرارية تليها الطحن لإزالة الشوائب^[12].

4-3-2- طريقة Sol-Gel:

وتتضمن هذه الطريقة التحول من محاليل سائلة إلى (Sol)، وهو تعليق مستقر للجسيمات النانوية في سائل و أخيرا إلى (Gel)^[12].

4-3-3- الطريقة الحرارية المائية:

ويتم التصنيع في جهاز التعقيم، ويتم تسخين الخليط عند درجة حرارة ما بين 100 و 300 درجة مئوية ويترك لفترة زمنية معينة ثم يليه التبريد، إذ تتشكل النوى البلورية وتتميز بأشكال البلورات المتنوعة وكذلك الدرجة العالية من البلورة والنقاوة^[12].

4-3-4- الليزر النبضي:

يتم استعمال نبضات ليزر عالية الطاقة وذلك من اجل تبخير المواد من سطح معين والحفاظ على قياس العناصر المتفاعلة للمادة^[12].

4-3-6- ترسب البخار الكيميائي:

وذلك بإنتاج أغشية عالية الجودة، يحدث ترسب أكسيد الزنك نتيجة لبعض التفاعلات الكيميائية لسلائف طور البخار على المادة المتفاعلة، والتي يتم توصيلها لمنطقة النمو بواسطة الغاز الحامل^[12].

4-3-7- التبخر الحراري:

ويحدث في هذه العملية تبخير او تكثيف عند درجة حرارة عالية ويتكاثف طور البخار الناتج في ظروف معينة لتشكيل المنتج، وتتم هذه العملية في فرن أنبوبي^[12].

4-4- الخصائص العامة لأكسيد الزنك:

لأكسيد الزنك العديد من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية وهي كما يلي :

- مادة شفافة معامل انكساره يساوي 2.

- مادة شبه ناقلة ذو فجوة طاقة واسعة 3.37 ويمتلك طاقة ربط كبيرة تقدر ب 60 mev

- يمتلك هشاشة نسبية بحيث تقدر نسبة صلابته إلى 4.5 درجة على مقياس موس

- غير سام و عديم الرائحة

- لا يذوب بسهولة في الماء أو الكحول ولكن يذوب في حامض الخليك و الحوامض المعدنية و الامونيا و كربونات الامونيوم و الهيدروكسيدات القلوية^[8].

5-5- خصائص جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnONps):

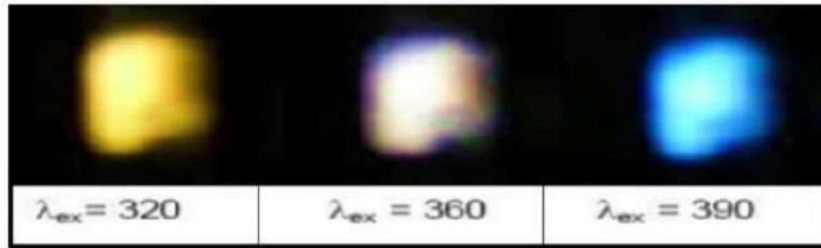
يعتبر أكسيد الزنك في الحالة النانوية من اكثر المواد النانوية انتشار في التطبيقات الصناعية^[12]، فهو يمتلك العديد من الخصائص في حالته النانوية.

5-5-1- الخصائص البنيوية:

في حالة تغير حجم المادة إلى أبعاد نانومترية، مما يؤدي الى تغيير خصائصها الفيزيائية بشكل كبير بسبب التأثير الكمي الناجم عن انخفاض الحجم^[13].

5-5-2- الخصائص البصرية:

تعتمد خصائص الانبعاث لجسيمات أكسيد الزنك النانوية بشكل كبير على طريقة التصنيع المستخدمة لان هذه الخصائص مرتبطة بالعيوب السطحية، حيث اعتمدت طريقة عضو-فلزية و تم تطويرها لتحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية البلورية في درجة حرارة الغرفة بشكل محدد وصغير جدا، إثناء التحضير بهذه الطريقة تم رصد انبعاث ألوان حسب الطول الموجي، الأصفر، الأزرق، الأبيض (الشكل 16). يمكن تعديل الخصائص البصرية بشكل كبير و ذلك عن طريق البنية النانوية و لكن هذه التعديلات الناتجة عن التأثيرات الكمية للأحجام لا يمكن الوصول إليها إلا في الأحجام الأقل من 10 نانومتر، حيث إن تغير البنية النانوية في مستوى الحجم الأقل من 10 نانومتر يؤثر أيضا بشكل غير مباشر على خصائص الانبعاث الضوئي luminescence^[8].



الشكل 15: تغير الانبعاث بتغير طول موجة الإثارة^[8].

5-5-3- الخصائص الكهربائية الالكترونية:

تصبح الخصائص الكهربائية لـ ZnO مثيرة للاهتمام عند الانتقال من الحجم إلى مقياس النانو. بشكل عام ، الخصائص الإلكترونية للجسيمات النانوية عميقة معدلة وتعتمد على حجم وشكل وحالة سطح المواد النانوية.

الفصل الأول: عموميات حول الجسيمات النانوية

الجسيمات النانوية ZnO ذات أهمية في العديد من المجالات مثل تطوير أجهزة استشعار حساسة للضوء في أجهزة استشعار الأشعة فوق البنفسجية الكيميائية أو الليزر المنبعثة من الأشعة فوق البنفسجية^[13].

5-6- تطبيقات أكسيد الزنك في الحالة العامة:

نظرا للخصائص المتعددة الموجودة في أكسيد الزنك (ZnO) فإنه يتدخل في عدة تطبيقات، فيمكننا استخدامه في الأجهزة البصرية الغير خطية ، أجهزة الاستشعار و مولدات الطاقة ، الصمامات الثنائية الباعثة لضوء الليزر ، الأقطاب الكهربائية الشفافة ، الخلايا الشمسية ، شاشات الكريستال وغير من الاستخدامات. يستخدم أكسيد الزنك كذلك في الطب ومن بين استخداماته نجد من بينها الأمراض الجلدية ، بما فيها التهابات الجلد ، الحكة بسبب الاكزيما ، الطفح الجلدي وحب الشباب. كما يمكننا استخدامه أيضا علم الأحياء كخصائص مضاد للبكتيريا و كذلك الحماية من الأشعة البنفسجية ومنع التآكل في المفاعلات النووية. أما بالنسبة لاستخداماته في الكيمياء كمحفز ضوئي^[8].

5-7- تطبيقات جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO Nps):

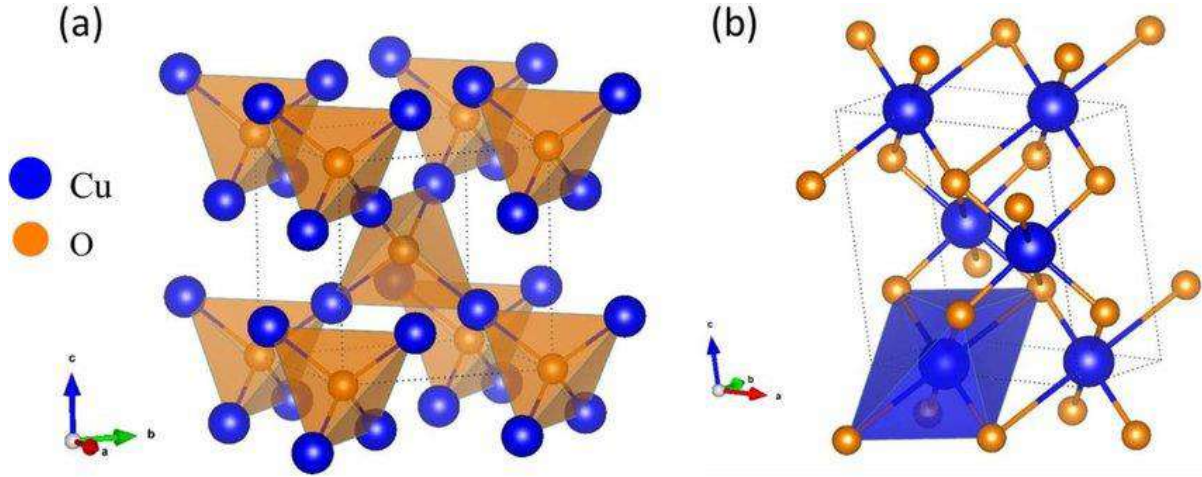
اجتذبت ZnO NPs جهودًا بحثية مكثفة لخصائصها الفريدة وتطبيقاتها المتنوعة في الإلكترونيات الشفافة ، وبواعث الضوء فوق البنفسجي (UV) ، والأجهزة الكهرومغناطيسية ، وأجهزة الاستشعار الكيميائية ، والدوران الإلكتروني. يمكن استخدامه كمواد تحلل ضوئي للملوثات البيئية. تم إدراج ZnO حاليًا على أنه مادة "معترف بها عمومًا على أنها آمنة (GRAS)" من قبل إدارة الغذاء والدواء ، كما أنها تستخدم كمضافات غذائية. تُظهر الهياكل النانوية ZnO كفاءة تحفيزية عالية ، فضلاً عن قدرة امتصاص قوية ، وتستخدم بشكل متكرر في تصنيع واقيات الشمس. الأكثر تفضيلاً ، من بين الجسيمات النانوية لأكسيد المعادن المختلفة ، فإن الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO) لها أهميتها الخاصة نظرًا لتطبيقاتها الواسعة ، على سبيل المثال ، مستشعر الغاز ، والمستشعر الحيوي ، ومستحضرات التجميل، والتخزين، والأجهزة البصرية، و مواد النوافذ للعرض، والخلايا الشمسية، وتوصيل الأدوية^[14].

5-8- أكسيد النحاس (CuO):

وهو معدن يتميز بحالتي أكسدة مستقرتين +1 و +2 ، كما انه يمتلك موصلية عالية للحرارة و الكهرباء بشكل خاص مما يمنحه مجموعة متنوعة من الاستخدامات، كما أن لديه استخدامات أخرى عديدة و التي من بينها تكوين العديد من السبائك و سبائك النحاس^[15].

9-4-جسيمات اكسيد النحاس النانوية(CuO Nps):

يملك أكثر من حالة تأكسد +1 و +2 في تفاعلاتها الكيميائية توجد حالة تكافؤ اخرى ثلاثية التكافؤ إلا أنها لا تبقى أكثر من ثواني معينة في هاته الحالة. إن مركب النحاس أحادي التكافؤ لديه صفة دايا مغناطيسية أما بالنسبة لمركب النحاس ثنائي التكافؤ لديه صفة بارا مغناطيسية (الشكل 17)[16].



الشكل 16 : البنية البلورية لأكسيد النحاس النانوي (+1) و (+2)[16].

10-3-خصائص جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO Nps):

1-10-3-الخصائص الفيزيائية:

الخصائص الفيزيائية لـ CuO^[15].

- الكثافة: 6,32 g/cm³

- الكتلة المولية: 79,55g/mol

- الاحداثيات المعلمة في درجة حرارة الغرفة: أحادي الميل، $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$

- نقطة الانصهار: 1599 K

- ثابت العزل النسبي: 12,0

- كتلة إلكترون رابط التوصيل: 0,16-0,46me

- طول الرابطة Cu-O: 1,95 \text{ \AA}

- طول الرابطة O-O: $2,62 \text{ \AA}$

- السعة الحرارية النوعية (Cp): $460 \pm 10 \text{ J/kg/k}$

- معامل التمدد الحراري: $12,5 \times 10^{-6}/\text{k}$

- التوصيل الحراري: 17 W/k/m

3-10-2- الخصائص البنيوية:

هو بنية بلورية أحادية الميل ، وله بنية بلورية أحادية الميل تنتمي إلى المجموعة الفضائية $C2/c$ ، حيث تحتوي على أربع مجموعات CuO ، وثوابتها هي: $a = 0,47 \text{ nm} = b=0,34 \text{ nm}$ ، $c = 0,51 \text{ nm}$ و $\beta=99,54^\circ$ توجد ذرات النحاس في مركز مستطيل ، أما عن ذرات الأكسجين في مركز رباعي السطوح النحاسي المتشكل^[15].

3-10-3- الخصائص الكهربائية و المغناطيسية:

يعود اختلاف الخصائص البصرية ل CuO إلى عدة عوامل مختلفة من بينها: حجم الحبوب ودرجة حرارة الركيظة و السماكة و تركيز المنشطات و الضغط و المعايير الهيكلية و العيوب و الاضطرابات وغيرها. الطبقات الرقيقة ل CuO تتمتع بشفافية تتراوح بين 0 إلى 80% في المنطقة المرئية و يختلف معامل الانكسار من 1.5 إلى 3.5^[16].

3-10-3- تطبيقات جسيمات أكسيد النحاس النانوية:

نظرا لتعدد و اختلاف الخصائص التي تمتلكها جسيمات النانو لأكسيد النحاس التي تظهر عليها ، و التي تتأثر بشكل كبير بحجمها و خصائص سطحها و سماتها البصرية و المغناطيسية ، كما انه تعتبر طريقة التصنيع الكيميائي مهمة للتحكم في كل هذه الخصائص و بالتالي خصائصها البيولوجية. ومن بين هذه التطبيقات نجد مواد المنشطات في أشباه الموصلات ، المستشعرات الكيميائية ، العوامل المضادة للميكروبات ، التركيبات المضادة للسرطان ، مواد الطلاء وغيرها. كما أن التطبيقات الطبية المستقبلية الحيوية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية تتركز بشكل كبير على اكتشاف الأمراض على سبيل المثال الكشف عن الفيروسات في جسم الإنسان ، كما انه في دراسة حديثة طورت طريقة انتقائية و حساسة للغاية للكشف عن فيروس أنفلونزا حيث تعتمد هذه الطريقة على تصنيف الأجسام المضادة باستخدام الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس ، ويمكن أن تقدم إمكانيات تطبيقات أخرى في مجالات عديدة^[16].

3-11-11 طرق تصنيع جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO Nps):

3-11-11-1 عن طريق الوسائل الفيزيائية:

عموماً، الطرق الفيزيائية يتم استخدامها تجارياً بالنسبة لتصنيع الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس، حيث يعتمد التصنيع الفيزيائي على تحويل نوي متجانس لبخار مشبع ويكون متبوعاً بنمو الجسيمات عن طريق التكثيف، كذلك بالوظائف الطبيعية الكيميائية للمادة يمكن أن تتولد أبخرة مشبعة بطرق مختلفة^[14]. كما أنه يمكن تصنيع الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس بالطرق الفيزيائية عن طريق السوابق السائلة أو الصلبة أو الغازية، حيث يمكننا الحصول على جسيمات نانوية عن طريق تكاثف البخار (من 6.2 إلى 21.5nm) و (من 1.23 إلى 1.88nm)^[17].

3-11-11-2 عن طريق الوسائل الكيميائية:

وهي من بين الطرق الأكثر استخداماً للحصول على الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس حيث يتم استخدامه بشكل متزايد ويوجد عدة طرق من بينها التصنيع الحراري المائي والكيمياء الكهربائية والاختزال الكيميائي وغيرها. يوجد عدة عيوب في هذه الطريقة والعيب الرئيسي هو استخدام المواد السامة خلال مرحلة التصنيع، وأظهرت العديد من التقارير أن الاستهلاك الكبير للطاقة والتلوث البيئي واستخدام المواد الكيميائية ذات الضغط العالي ودرجات الحرارة العالية والتي تعتبر مكلفة وسامة تشكل قيوداً كبيرة على الطريقة الكيميائية لتكوين جزيئات النحاس النانوية والعديد من الجسيمات النانوية لأكسيد المعادن الانتقالية^[17].

3-11-11-3 التصنيع الأخضر:

إن طريقة التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية باستخدام مواد طبيعية قابلة للتحلل الحيوي كالأينزيمات والفيتامينات والسكريات المتعددة وكذلك المستخلصات النباتية والبوليميرات القابلة للتحلل الحيوي والكائنات الحية الدقيقة يعد مجالاً له مستقبل واعد لل غاية في مجال التكنولوجيا الحيوية النانوية وتقنية النانو الخضراء. تعتبر هذه الطريقة ملائمة وصديقة للبيئة لأنها لا يتم فيها استخدام مواد كيميائية سامة ومكلفة. إن طريقة التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية لديه مزايا عديدة وذلك بسبب الاستخدام المباشر للموارد الطبيعية والبيولوجية وذلك من طرق تركيبية بسيطة وغير سامة ومتوافقة حيوياً وغير مكلفة، ويمكن تصنيع جسيمات النانوية للأكاسيد المعدنية بطريقة التصنيع الأخضر من المستخلصات النباتية بطريقة بسيطة، حيث تحتوي المستخلصات النباتية على مركبات نشطة بيولوجياً على سبيل المثال البوليفينول وحمض السيتريك وحمض الاسكوربيك والفلافانويد والقلويدات والتربينات، تعمل هذه المركبات النشطة بيولوجياً كعوامل إرجاع واستقرار، وهذا ما يساهم في تقليل سوابق ايونات المعادن وتشكيل الهياكل للجسيمات النانوية المرغوبة^[17].

❖ قائمة المراجع:

- [1] ف.ن. الرفاعي(2015)"مفاهيم أساسية في تقنية النانو"، مجلة المعرفة، كلية العلوم ، جامعة ذي قار،العراق، ص1.
- [2]A.A.Al Sham Mari(2022),"Science Nanotechnology".
- [3] النانو تكنولوجي و تطبيقاته في المستقبل "حلقة بحث"،اعداد الطالب علي يوسف،2014-2015، ص4،الجمهورية العربية السورية وزارة التربية ، المركز الوطني للمتميزين،ص3.
- [4] ح.قاسم،م.جواج(2010)،"تقنية النانو"،ص1.
- A.P.Nikalje(2015)," Nanotechnology and its Applications in Medicine",5(2): 081-089. [5]
- [6] ح.قصار، "استخدام تكنولوجيا النانو في الزراعة"،مجلة الزراعة، العدد 65-2018، ص53.
- [7] ح.حمادي، د.سعد الله، ر.باوية(2022)،"تحضير و تشخيص دقائق اكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص قشور ثمار الرمان (punica grantum.L)" ،مذكرة تتدرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر اكايمي، تخصص كيمياء عضوية، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الوادي، ص24.
- [8] ا.صغيري، ع.مسعي عون(2020)،"تحضير، تشخيص و الفاعلية البيولوجية لجسيمات اكسيد الزنك ZnO النانوية المفعّل ب-TMSEDTA"،مذكرة تتدرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر اكايمي، تخصص كيمياء عضوية، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الوادي، ص8-12.
- [9] ن.سعادة، م.نعام(2022)،"دراسة الطرق المختلفة لتحضير و تشخيص الجسيمات النانوية وتطبيقاتها في المجالات العلمية المتعددة"، مذكرة تتدرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر اكايمي في الكيمياء، جامعة ورقلة.
- [10] B.D.eddine(2012), "Elaboration et Etude de Nanoparticules Au/TiO2 et Ag/TiO2",présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en physique, université Mentori Constantine.
- [11] س.تي، ن.مماي(2019)،"تحضير، تشخيص، والفاعلية البيولوجية لجسيمات اكسيد الجرافين GO النانوية ب-ZnO"، مذكرة تتدرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر اكايمي في الكيمياء ،جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.

- [12] ح. ص. علوان السلطاني(2021)، "تخليق وتشخيص مكونة نانوية من الفضة و أكسيد الزنك ودراسة تطبيقاتها الدوائية"، جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء، جامعة كربلاء.
- [13] A.Elkaïen, "Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique ", présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique, université des frere Mentouri constantine.
- [14] Sabir, S., Arshad, M., Chaudhari, S. K. (2014). " Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications". *The Scientific World Journal*.
- [15] B.Ramdani, H. Fethiza Ammar , H.Otmani, " Synthèse verte de nanoparticules de CuO", Présenté pour l'obtention du diplôme de master academique en genie chmique, universite el oued
- [16] ع.م. عباس التميمي(2012)، "تحضير وتشخيص بعض اكاسيد المعادن النانوية ودراسة نشاطها البيولوجي"، جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء"، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى.
- [17] Grigore, M.E., et al(2016), Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles, Pharmaceuticals.

الفصل الثاني

عموميات حول البروبوليس

1-تمهيد:

يتم إنتاج البروبوليس بواسطة نحل العسل نتيجة خلط الشمع مع المواد النباتية، مثل البراعم و الصمغ النباتية. بالنسبة للنحل البروبوليس له دور وقائي: فهو يسد الثقوب الصغيرة والشقوق في الخلية، مما يساعد في الدفاع ضد الكائنات الحية الدقيقة والحشرات والظروف الجوية السيئة^[1]. تم استخدام البروبوليس منذ الاف السنين في الطب التقليدي في جميع انحاء العالم. في اوربا يستخدم على نطاق واسع كعنصر في المستحضرات الصيدلانية و مستحضرات التجميل، مثل مستحضرات مكافحة حب الشباب و كريمات الوجه و المراهم. واوصى به المعالجون بالاعشاب نظرا لخصائصه المضادة للبكتيريا و الفطريات و الفيروسات والوقاية من الالتهابات. اكتسب البروبوليس شعبية ايضا كمشروب صحي و يستخدم على نطاق واسع في الطعام لتحسين الصحة والوقاية من الامراض. وابلغت العديد من الدراسات عن مجموعة واسعة من الانشطة البيولوجية على سبيل المثال: المضادات الحيوية و مضادات الفطريات و مضادات الفيروسات و مضادات الالتهاب المناعي وايضا مضادات الاورام و التأثيرات المضادة للاكسدة^[2].

2-مفاهيم أساسية حول البروبوليس:

2-1-أصل كلمة بروبوليس:

لقد أكدت المصادر العلمية أن أول من انشأ كتب علمية حول البروبوليس هو الفيلسوف "أرسطو" في كتابه حول "تاريخ الحيوان". حيث اكتشف أبحاثا عن النحل و منتجاته وميز نوعين من البروبوليس ، يوجد البروبوليس الغباري يستعمله النحل في إغلاق الثقوب و الشقوق في الخلية أما النوع الأخر هو الحبيبي وهو داكن يستعمله النحل لتصغير مدخل الخلية^[3]. ويعود اصل كلمة بروبوليس الى اليونانية التي تتكون من مقطعين ، المقطع الاول "برو" وتعني "امام" اما المقطع الثاني يعني "المجتمع" او " المدينة" التي تعني الخلية الفرعية الدفاعية التي يجمعها النحل العامل^[4].

2-2-تعريف البروبوليس:

وهو مادة راتنجية "صمغية" التي يجمعها النحل من براعم الاشجار ويصنعها ايضا من غبار الطلع و الشمع و مكونات اخرى ، يستعملها النحل في تعقيم النخاريب و سد الشقوق و تغطية جثث الحيوانات لمنعها من التعفن. يقوم النحل بجمع البروبوليس من البراعم الزهرية و لحاء " القشور" لعدة نباتات على سبيل المثال اشجار الحور و البلوط و الصنوبر وغيرها^[5].

والوانه الشائعة المتباينة هي الاحمر الفاتح و الاحمر الغامق ، و الاسود الغامق و الاسود المحمر ، و البني المحمر و البني المسود ، و الاخضر البني وهو دائما مختلط ببعض قشور شمع النحل و بعض لعابها[6].



الشكل 17: بروبوليس خام[7].

2-3- تاريخه:

تم استخدامه منذ الاف السنين، وهو معرف بخصائصه المضادة للبكتيريا و الانشطة المناعية وغيرها. كان البروبوليس معروفا لدى المصريين القدامى حيث تم استخدامه لتحنيط جثث الموتى، واستخدمه الاغريق و جاء ذكره عند "ارسطو" كعلاج لأمراض الجلد و الجروح و التقيحات في كتابه "تاريخ الحيوانات". وقد استعمله الرومان لتضميد جراح الجنود خلال الغزوات المختلفة. كما ان النصوص اليونانية القديمة تشير الى ان الاطباء استخدموه لصنع المسكنات.

تصف اعمال العصور الوسطى الاوروبية القائمة على الاستعمالات الطبية للبروبوليس لعلاج امراض الانف و الحنجرة والاذن و التنفس. في نهاية القرن التاسع عشر كان البروبوليس منتشرا بفضل خصائصه الطبية ، التي تستخدم في شكل مرهم او غاسول. في الوقت الحاضر يتم استخدامه بشكل رئيسي في اوروبا الشرقية و البرازيل و اسيا وخاصة في اليابان. من بين الاستخدامات الغير طبية تم استخدام البروبوليس لدهن الات الكمان مما يمنحها صوتا افضل[8].

وقد اطلقت عليه النصوص العبرية اسم "torzi" ووصفت الخصائص العلاجية في العهد القديم. كما وجدنا في القرآن هذه الآية التي تشير للبروبوليس بطريقة غير مباشرة قال تعالى: {وَأَوْحَى رَبُّكَ إِلَى النَّحْلِ أَنْ اتَّخِذِي مِنَ الْجِبَالِ بُيُوتًا وَمِنَ الشَّجَرِ وَمِمَّا يَعْرِشُونَ (68) ثُمَّ كُلِّي مِنْ كُلِّ الثَّمَرَاتِ فَاسْلُكِي سُبُلَ رَبِّكِ ذُلًّا يَخْرُجُ مِنْ بُطُونِهَا شَرَابٌ مُخْتَلِفٌ أَلْوَانُهُ فِيهِ شِفَاءٌ لِلنَّاسِ إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَةً لِقَوْمٍ يَتَفَكَّرُونَ (69)}. سورة النحل ، الآية: (69)-(68).

اما في العصور الوسطى لم يكن استخدام البروبوليس شائعاً للغاية، لكن معرفته بقيت في الطب الشعبي، وخاصة في أراضي أوروبا الشرقية. كان يُطلق عليه غالباً "البنسلين الروسي" و هذا قبل اكتشاف البنسلين (في بداية القرن العشرين). أحد الاستخدامات التقليدية الأكثر شيوعاً للبروبوليس هو تطبيقه على التئام الجروح، في المقام الأول في شكل صبغات تعتمد على الكحول تستخدم كمطهر ومعالج مفيد للجروح^[9].

في أمريكا الوسطى استخدم الإنكا البروبوليس لتخفيض الحمى بينما في القرن الحادي عشر كان معروفاً لدى الإنكا الذين استخدموه للالتهابات الحموية ، وهو موجود أيضاً في الكتب الطبية في جورجيا من القرن الثاني عشر. كما تم استخدام البروبوليس في فرنسا خلال القرنين الثامن عشر والتاسع عشر لتضميد الجروح والعناية بها^[10].

2-4-4-مصادره:

أظهرت العديد من الدراسات العلمية أن البروبوليس لديه ثلاث مصادر متميزة كما يلي:

2-4-4-1-مصدر نباتي :

الافرازات النباتية التي يجمعها النحل و الافرازات النباتية للراتنج التي تفرزها الحور، الصنوبر، البتولا ، الكستناء و غيرها

2-4-4-2-مصدر حيواني:

من المواد التي يفرزها النحل كالشمع واللحاح.

2-4-4-3-المواد الملحقة التي تدخل أثناء إنتاج البروبوليس (حبوب اللقاح أو الرحيق).

وفقا للنباتات الجزائرية ، يمكننا ان نستنتج انه البروبوليس مصنوع في الاصل من الصنوبر الذي يحتل المناطق شبه قاحلة على سبيل المثال: البلوط ، الكستناء ، السرو ، الحور وغيرها^[11].

الفصل الثاني: عموميات حول البروبوليس

الجدول 2: اكثر انواع البروبوليس انتشارا [12].

نوع البروبوليس	الاصل الجغرافي	الاصل النباتي
شجر الحور العنبر البني	اوروبا، امريكا الشمالية، المناطق الغير استوائية في اسيا ونيوزيلندا	Populus spp p و بشكل رئيسي nigra.L
اخضر من البرازيل	المنطقة الاستوائية في البرازيل	Baccharis spp B. بشكل رئيسي dracunculifolia
شجر البتولا	شمال روسيا	Betula verrucosa
بروبوليس احمر	كوبا، فنزويلا	Propolis rouge Cuba, Venezuela Clusia rosea
بروبوليس احمر	كوبا، البرازيل، المكسيك	Dalbergia ecastophyllum
البحر المتوسط	صقيلة، اليونان، تركيا، مالطا	Famille des Cupressaceae
المحيط الهادي	منطقة المحيط الهادي (Okinawa, Taiwan, Indonésie)	Pacifique Zone pacifique (Taiwan, Macarangat anarius)

2-5- الحصاد:

2-5-1- الحصاد بواسطة النحال:

يقوم مربو النحل بتقشير او كشط الإطارات (انظر الشكل 2)، حيث يجب القيام بهذه العملية في الأوقات الباردة لأنه يصبح هشاً ويتفتت بسرعة مما يسهل عملية فصله من الإطارات الحاملة للبروبوليس، أما بالنسبة للطقس الحار فيزيد من التصاقه بالإطارات الحاملة حيث انه سيكون هناك خطر في تشويه الإطارات أثناء تقشيرها. تستعمل أداة مخصصة لتقشير الإطارات وهذا ما يجعل هاته العملية أكثر دقة. كما اشارت بعض المصادر على انه أفضل نوعية للبروبوليس المحصود بعد فصل الأزهار مباشرة، اي في فصل الصيف [3].

✓ الخطوات التي يجب أن يتبعها النحالون عند جمع البروبوليس:

- أولاً يجب رفع الغطاء الداخلي من إحدى الجوانب (3-4مم) باستخدام قطعة خشبية صغيرة توضع أسفل الغطاء الداخلي، مما يدفع النحل بسد الفراغ الحاصل بمادة البروبوليس. بعد ذلك يقوم النحال بكشط البروبوليس وإعادة الغطاء الداخلي لوضعه الطبيعي.

الفصل الثاني: عموميات حول البروبوليس

- يقوم النحال بجمع البروبوليس وحفظه بعد توسيع باب الخلية الذي قام النحل بتضييقه باستعمال البروبوليس.
- يمكن كشط البروبوليس من جوانب الإطارات العلوية أو أسفل الغطاء الداخلي، لان النحل يتثبت أجزاء الخلية مع بعضها البعض باستعمال البروبوليس^[3].
- ✓ **الاحتياطات الواجب مراعاتها أثناء إنتاج البروبوليس:**
- أن تكون الخلية المهيأة لإنتاج البروبوليس قوية " 10 إطارات حضنة و أكثر".
- يجب أن تتوفر في منطقة المنحل أشجار راتنجية مثل الحور و الصنوبر و الصفصاف.
- أن يتوفر في منطقة المنحل مراعي للنحل تؤمن الغذاء الكربوهيدراتي كالرحيق والبروتيني كغبار الطلع و إلا فيجب توفير غذاء الصناعي.
- يجب ان توضع المصائد بالتناوب لكل خلية، أي بعد إزالتها يفضل ان تترك الخلية من 7 الى 10 ايام للراحة^[3].



الشكل 18 : كشط البروبوليس حول جوانب الخلية^[7]

- ✓ **الخطوات التي يجب أن يتبعها النحالون عند جمع البروبوليس:**
- أولاً يجب رفع الغطاء الداخلي من إحدى الجوانب (3-4مم) باستخدام قطعة خشبية صغيرة توضع أسفل الغطاء الداخلي ، مما يدفع النحل بسد الفراغ الحاصل بمادة البروبوليس . بعد ذلك يقوم النحال بكشط البروبوليس و إعادة الغطاء الداخلي لوضعه الطبيعي.
- يقوم النحال بجمع البروبوليس وحفظه بعد توسيع باب الخلية الذي قام النحل بتضييقه باستعمال البروبوليس.

الفصل الثاني: عموميات حول البروبوليس

- يمكن كشط البروبوليس من جوانب الإطارات العلوية أو أسفل الغطاء الداخلي ، لان النحل يتثبت أجزاء الخلية مع بعضها البعض باستعمال البروبوليس^[3].
- ✓ **الاحتياطات الواجب مراعاتها أثناء إنتاج البروبوليس:**
- أن تكون الخلية المهيأة لإنتاج البروبوليس قوية " 10 إطارات حضنة و أكثر".
- يجب أن تتوفر في منطقة المنحل أشجار راتنجية مثل الحور و الصنوبر و الصفصاف.
- أن تتوفر في منطقة المنحل مراعي للنحل تؤمن الغذاء الكربوهيدراتي كالرحيق والبروتيني كغبار الطلع و إلا فيجب توفير غذاء الصناعي.
- يجب ان توضع المصائد بالتناوب لكل خلية ، أي بعد إزالتها يفضل ان تترك الخلية من 7 الى 10 ايام للراحة^[3].



الشكل 19: الحصاد بواسطة النحال بواسطة النحال^[7]

2-5-2- الحصاد بواسطة النحل:

وتقوم به عدد معين من النحلات العاملة الجامعة للرحيق والتي هي متخصصة في هذه المهمة ولا تقوم بغيرها حيث يتراوح إنتاج الخلية من 10 الى 30 غ في السنة كما انه عملية الحصاد مرتبطة بعدة عوامل معينة وثابتة وهي كالتالي:

✓ فصلي:

و يكون في بداية فصل الربيع وخصوصا عند نهاية الأزهار أو عند اقتراب فصل الخريف وبدء النحل في تهيئة المستوطنة لفصل الشتاء.

✓ جغرافية المكان:

الخلايا الموجودة في المناطق الغابية يكون لها قابلية إنتاج للبروبوليس أكثر من الخلايا الموجودة في المناطق السهلية

✓ المناخ:

"درجة الحرارة" ويكون النحل الجامع للبروبوليس أكثر نشاطا في الأيام الحارة والتي تفوق فيها درجة الحرارة 20 درجة مئوية و الساعات الأكثر تعرضا لهذه الحرارة "10 سا - 15.30 سا" لان المواد الصمغية تكون صلبة جدا خارج هذه الساعات و لا يمكن جنيها[13].



الشكل 20: حصاد البروبوليس بواسطة النحل

2-6- تخزينه:

لا يوجد شروط معينة لتخزينه لمعظم أشكاله ، لكنه يستحسن حفظه في أوعية تمنع مرور الضوء و محكمة الإغلاق وبعيدة عن الحرارة (بعض اشكالها تستلزم هذه الشروط من اجل عملية حفظ جيدة مثل المرهم) وأثبتت بعض التجارب أن تخزينه لفترة طويلة لا ينقص من كمية المركبات الكيميائية المكونة لها ولا من فعاليتها ضد البكتيريا.

و الجدير بالذكر في الاخير ان عملية التجفيف للبروبوليس الحاصل بواسطة التجميد العنيف في درجة حرارة منخفضة متنوع بتصعيد تحت الفراغ يسمح بالحصول على بودة مسامية و التي تخزن الى امل طويل تحت الفراغ.

هذه العملية تسمح لهذه المادة بان تحتفظ بفعاليتها ضد الميكروب وهذا مايجعل هذه الطريقة جد هامة يجب التقيد بها اثناء استعمال هذه المادة على اعلى مستوى من الابحاث[13].



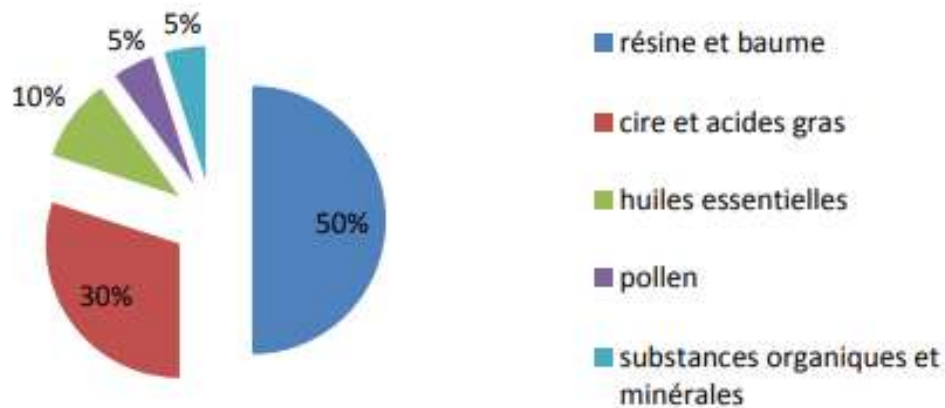
الشكل 21: بروبوليس تم تخزينه [13]

2-7- مكوناته:

إن الأصل النباتي الذي يحصد منه البروبوليس هو العامل الرئيسي المسؤول عن تركيبته الخاصة.

وبشكل عام يتكون البروبوليس من 50 إلى 55% بلسم و راتنجات ، 30% شمع و أحماض دهنية ، 10% زيوت أساسية ، 5% حبوب لقاح ، 5% مواد عضوية و معدنية، بالإضافة إلى ذلك سنجد العديد من المركبات الأخرى الموجودة ضمن البروبوليس وهي مركبات الفلافانويد و المشتقات الفينولية و الأخرى بالإضافة إلى استراتها و مشتقاتها العطرية المتطايرة و المعادن كالحديد و الكالسيوم و الزنك و النحاس و المغنيزيوم بالإضافة إلى الفيتامينات من بينها فيتامين B، C، E [12].

لقد ذكر (Walker & Crane 1987) بان العكبر يتكون من عدد كبير من المركبات منها 38 مادة فلافانويد و الذي يمثل النسبة الأكبر من مكونات البروبوليس ، ويتكون من 14 مشتقات حامض السناميك و 12 من حامض البنزويك اما بالنسبة للمركبات الأخرى فهي التربين و كحول السسكوايتربين وبعض الكربوهيدرات [14].



الشكل 22: مكونات البروبوليس [9]

2-8-الخواص الكيميائية و الفيزيائية:

2-8-1-الخواص الفيزيائية:

- ✓ التناسق : يختلف قوام البروبوليس حسب درجة الحرارة
- لينة و قابلة للتقطيع عند درجة حرارة 30 درجة مئوية
- مرن و لزج للغاية عند درجة حرارة بين 30 و 60 درجة مئوية
- ✓ درجة الانصهار: يذوب عند درجة حرارة بين 60 الى 70 درجة حرارة مئوية ، بينما يذوب بعض أنواعه عند درجة حرارة 100 درجة مئوية
- ✓ الذوبانية : قابل للذوبانية في الايثانول و الميثانول و الكلوروفورم و الايثر و الأستون لكنه يذوب بشكل أفضل في الايثانول بينما غير قابل للذوبان في الماء
- ✓ الكثافة : حوالي 1.2 في المتوسط^[15]

2-8-2-الخواص الحسية:

- ✓ النكهة: له مذاق حلو وقد يكون مر في بعض الأحيان
- ✓ الرائحة: له رائحة عطرية خاصة جدا
- ✓ اللون : الاصفر و الاحمر و البني الغامق ويعود ذلك الى المكان و المنطقة النباتية بالإضافة الى وجود بروبوليس شفاف^[15].

2-9-استعمالاته:

2-9-1-استعمالاته من طرف النحل:

يستخدم النحل البروبوليس لاغلاق الثقوب و الشقوق و ترطيب السطح الداخلي و الحفاظ على درجة الحرارة الداخلية للخلية ولمنع التلف، على سبيل المثال يتم استخدامه لتقليل حجم فتحة الخروج خلال المواسم الباردة. يستخدمه في تحنيط الحشرات التي تدخل الى الخلية حتى وان كانت صغيرة كالفئران و السحالي حيث يقوم بقتله وذلك عن طريق لسعها ثم بلفها بواسطة البروبوليس، حيث يمنعها من التحلل وبعد ذلك يوم بتغطية هذه المادة بطبقة من الشمع حتى لا يتلوث جو الخلية^[17].

2-9-2-استعمالاته من طرف الإنسان:

يستخدم البروبوليس في مجال الطب في عدة علاجات كالسرطان و قرحة المعدة و التهابات الأغشية المخاطية و العناية بالأسنان و مشاكل القلب والأوعية الدموية ، ويستخدم في مجال مستحضرات التجميل في منتجات الأمراض الجلدية مثل الكريمات و المراهم و يعتمد استخدامه في منتجات العناية بالبشرة على

الفصل الثاني: عموميات حول البروبوليس

خصائصه المضادة للحساسية و المضادة للالتهابات و المضادة للميكروبات و العمل المعزز على تصنيع الكولاجين التجميلي.

يستخدم أيضا في مجال الغذاء في حفظ العديد من المنتجات مثل عصير الفاكهة و الخضروات و اللحوم وقد أجريت بعض الدراسات حول الآثار الجانبية المحتملة للاستهلاك الزائد للبروبوليس.

تم استخدام البروبوليس في الصناعة نذكر منها مايلي:

- تلميع الذهب و الفضة بمسحها بالمحلول الكحولي للبروبوليس
- تلميع الجلود بزيت مذاب به البروبوليس حيث يعطيها لمعانا متميزا
- مقاومة الصدا في الادوات و المعدات و ذلك بطلائها به
- طلاء ولصق الاخشاب ، حيث تم اكتشافه حديثا ان اكثر آلات الكمان النفيسة في العقدين الماضيين (بما فيها الآلات التي صنعها الايطالي الشهير ستواديفاري) كانت قد عوملت و الصقت بالبروبوليس . ويقال ان هذا الغراء هو المسؤول ايضا عن تميز صوت هذه الآلات^[15]

2-10-10- خصائصه الطبية:

نظرا لما يحتويه البروبوليس من فوائد علاجية وخصائص طبية فقد تم استخدامه لآلاف السنين . لمدة خمسين عاما ، لقد أبلغت و أكدت المؤلفات العلمية أن البروبوليس يحتوي على العديد من الأنشطة الصحية. على الرغم من اختلاف تركيبته فانه يمتلك عدد من الخصائص الدوائية او التأثيرات الصحية الشائعة المتفق عليها^[11]

2-10-1-1- نشاط مضاد للفطريات :

يمارس البروبوليس نشاطا مبيدا للفطريات ضد الجراثيم التي تنتمي إلى جنس المبيضات ، ولكن ضد الفطريات من نوع *Aspergillus* و *Mycrosporium* وكذلك ضد الفطريات. أظهرت دراسة في المختبر وجود تأثير تعاوني للبروبوليس يعمل ضد سلالة فطرية في امريكا الجنوبية عن طريق تحفيز نشاط المبيدات الفطرية البلاعم^[11].

2-10-2-2- نشاط مضاد للفيروسات:

أظهرت الدراسات بان البروبوليس و مكوناته لها فعالية ضد العديد من الفيروسات على سبيل المثال فيروس شلل الاطفال ، الفيروسات الغدية وغيرها ، كذلك البروبوليس وبعض مكوناته (الايبيجين و الكريستين) لهما تأثير وقائي ضد فيروس الانفلونزا ، مما يقلل من أعراضه من خلال عمل مضاد اليورامينيداز .

بروبوليس الحور من مركباته الرئيسية الاستر حمض فينيل ايثيل كافيك ، له امكانات مضادة لفيروس نقص المناعة البشرية وتأثير اضافي مع AZT¹ (مثبط النسخ العكسي)^[11].

2-10-3- نشاط مضاد للطفيليات:

أظهرت بعض الدراسات أن البروبوليس كان فعالاً ضد المشعرات ، trypanosoma (المسؤولة عن مرض النوم) ، leishmania او Giardia lambliaur (الطفيليات المعوية) والتي هي في الغالب طفيليات شائعة جداً في البلدان الاستوائية وشبه الاستوائية^[11].

2-10-4- نشاط مضاد للاكسدة:

يتكون البروبوليس من عدة مركبات من مضادات للاكسدة منها الفيتامينات "فيتامين E وC" و البوليفينول لقد اظهرت العديد من الدراسات ان النشاط المضاد للاكسدة للبروبوليس يرتبط ارتباطا ايجابيا بمحتواه من البوليفينول. فعلى سبيل المثال نتيجة لذلك فان بروبوليس الحور الغني بالبوليفينول له امكانات مضادة للاكسدة اكبر من تلك التي موجودة في البروبوليس الاخضر في البرازيل^[11].

وكذلك اظهرت الدراسات العلمية المختبرية القوة المضادة للاكسدة للبروبوليس يرجع الى الانخفاض في الاجهاد التاكسدي الى وجود مادة البوليفينول و الفلافانويد بالاضافة الى حمض الكافيك و الارتبيلين C . يقابل البروبوليس نشاط مضادات الاكسدة بنسبة 70% من فيتامين C^[16].

2-10-5- نشاط مضاد للالتهابات:

ان البروبوليس يمارس تأثيرا كبيرا مضادا للالتهاب على اعضاء الجسم من التهاب المفاصل او غيرها من الالتهابات، تم اقتراح العديد من اليات العمل : منها تثبيط نشاط جزيئات معينة من الجهاز المناعي (IL-6) و تثبيط بعض الانزيمات المشاركة في المسار الايضي للالتهاب (cyclo-oxygénase, lipo-oxygénase,) (myéloperoxidase, NADPH-oxydase, ornithine décarboxylase)^[14].

2-10-6- النشاط المناعي:

يملك البروبوليس تأثير مناعي في المختبر وكذلك في الجسم على جميع الخلايا المناعية المشاركة في الاستجابة الفطرية او المكتسبة . يزيد من انتاج السيتوكينات المؤيدة للالتهاب (IL-6, IL-8, TNF- α) ، ويقوي التعاون بين الخلايا للمفاوية CD4 و CD8 و يحفز انتاج الاجسام المضادة بواسطة خلايا البلازما . فقد ثبت ايضا البروبوليس يمارس نشاطا مضادا للحساسية ، كما ان تناول البروبوليس يقلل من العطس و التهيج في حالة التهاب الانف التحسسي عن طريق تثبيط افراز الهيستامين^[11].

2-10-7-نشاط مضادات للميكروبات:

قام العديد من الباحثون بدراسة النشاط المضاد للبكتيريا للبروبوليس ومستخلصاته ضد البكتيريا موجبة الجرام و سالبة الجرام ، حيث وجدوا ان البروبوليس له نشاط مضاد للجراثيم ضد مجموعة واسعة من السلالات موجبة الجرام ، و لكن كان له نشاط محدود او معدوم ضد سالبة الجرام. من بين البكتيريا المثبطة المكورات العنقودية ، العقدية ، العصيبات ، السلامونيا ، و بكتيريا اشيريشيا كولي[16].

2-11-الأشكال الصيدلانية للبروبوليس :

ومن الجدير بالذكر أن نشير أن العلاجات التي تعتمد على البروبوليس تتطلب التقنية و المراقبة الطبية، والبروبوليس لا يجب أن يؤخذ كمادة نقية وعلى هيئتها وهذا لوجود شوائب كثيرة يجب التخلص منها قبل أي استعمال، فالبروبوليس المحضر طبيا يكون على أشكال عدة:

مرهم للجلد أو عجين للمضغ أو شكل كبسولات شرجية، أو مضغوظات للتناول عن طريق الفم أو شراب على شكل مستخلص أو محلول للتقطير[13].



الشكل 23: بعض الاشكال الصيدلانية للبروبوليس[13]

12-2- الامتصاص و الاخراج:

البروبوليس سربع الامتصاص من الغشاء المخاطي للجهاز الهضمي للفم و المعدة و الامعاء ، كما انه قابل للامتصاص عبر الجلد. اما بالنسبة للاخراج فيتم عن طريق الكبد و الكليتين ولم يثبت أن له أي اثار جانبية او اي اثار متبقني ضار. "لهذا يعتبر البروبوليس هدية نفيسة من الله سبحانه و تعالى الى الانسان لانه يعتبر مادة واعدة في العلاج و الطب بفضل ما يحتويه من تركيب و مواد فعالة"[17].

المراجع:

- [1] B Andelkovic et al(2017),"Metabolomics study of Populus type propolis", *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis* .
- [2] A Russo et al(2004)," Chilean propolis: antioxidant activity and antiproliferative action inhuman tumor cell lines" , Italy , Elsevier , life sciences 76 545–558.
- [3] م.ا.بالفار(2016)،"المساهمة في دراسة القدرة المضادة للاكسدة لبروبوليس جنوب الجزائر بالطرق الكيميائية و الكهروكيميائية"، رسالة محضرة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة .
- [4] Anjum.S.et al, "Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review.", *Saudi Journal of Biological Sciences* 26.7 (2019): 1695-1703.
- [5] فلاديمير كروكافير(2022)،موسوعة النحل(حياته-مجتمعه-تربيته)،ترجمة: منتجب يونس.
- [6] ا.د.عثمان مصطفى عسل استاذ الحشرات بكلية الزراعة جامعة المنوفية، النحل.....امة!!!!!!، الدار العالمية للنشر و التوزيع، محطة مصر، الاسكندرية، الطبعة الاولى 2008، ص 272.
- [7] Mme BOUAROURA Amina Ep Redjem(2020), "Etude comparative du profil chimique et de l'activité antioxydante de plusieurs propolis de l'Est algérien et investigation phytochimique de la propolis la plus active", Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en 3ème cycle (LMD), Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [8]N.Elhousseini(2013)," intérêts et applications cliniques de la propolis en médecine BUCCO-DONTAIRE ", Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ DE NANTES.
- [9] T.Ouadjir," Propolis : production,composition, propriétés biologiques et utilisation", En vue de l'obtention du Diplôme de master académique en Sciences Agronomiques, Université Mouloud Mammeri tizi ousou.
- [10] H.Abbad.S.Ouldmer(2016)," Contribution à l'étude des effets antioxydants d'extrait éthanolique de propolis de la Wilaya de Sétif",Pour l'obtention du diplôme de master en genie des Procèdes, Université A. M. OULHADJ Bouir.
- [11] S. Messaoudi,A. Soltani(2019)," Etude comparative de la propolis de l'Est Algérien",Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master en Sciences biologique, universite l'arbi ben mhidi oum el boughi.
- [12] Cardinault .N, Cayeux MO. et Percie du Sert P. (2012)," La propolis : Origine, Composition chimique et proprietes", Springer, 10, 298-304.

[13] ع.ك.ربيعي (2012)، "العكبر او البروبوليس"، الجزائر

[14] د.حسان شمسي باشا، ي باشا وفي العكبر أسرار وإعجاز رابطة أدباء الشام (255).

[15] A.Bouhaka.N.Boukessira.F.Zegrou(2021), " Étude de l'activité antibactérienne des polyphénols de la propolis de l'Est Algérien", Mémoire préparé En vue de l'obtention du diplôme de Master en Sciences Biologiques, Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf mila.

[16] B.Rezzag Mohcen. A.Zaouche.H.Limam(2020)," Étude comparative de l'activité antioxydante de l'extrait de propolis Algérienne et la biosynthèse de NPs-ZnO à base de l'un ces extraits", Mémoire De Fin D'études Présente En Vue De L'obtention Du Diplôme De Master Académique en Génie chimique, L'Université Echahid Hamma Lakhdar, El Oued.

[17] ق.صبحي ابراهيم " النحلة طبيبتنا", 19815, (2004).

الفصل الثالث

طرق التحضير و التشخيص

1-تمهيد:

عند تصنيع مواد ذات حجم نانوي فإن التركيب الفيزيائي والتركيز الكيميائي للمواد الخام المستخدمة في التصنيع تلعب دوراً مهماً في خصائص المادة النانوية الناتجة، وهذا خلافاً لما يحدث عند تصنيع المواد العادية، وتتركب المواد عادة من مجموعة من الحبيبات والتي تحتوي على عدد من الذرات وقد تكون هذه الحبيبات مرئية أو غير مرئية للعين المجردة بناءً على حجمها، ويمكن ملاحظتها بواسطة الميكروسكوب، ففي هذه المواد العادية يتفاوت حجم الحبيبات من مئات الميكرومترات إلى سنتيمترات، أما في المواد النانوية فإن حجم الحبيبات يكون في حدود 1 - 100 نانومتر.

يمكن فحص و التأكد من التركيبة للمواد النانوية باستخدام عدد من الأجهزة والتقنيات العلمية من أهمها: جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) و جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR) وجهاز حيود الأشعة السينية (DRX)، و المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مجهر القوى الذرية (AFM) [1].

2-طرق تحضير الجسيمات النانوية:

تنقسم طرق تحضير الجسيمات النانوية الى طريقتين: الطريقة الاولى تخص تفكيك المواد وهي طريقة "من الاعلى الى الاسفل" اما الطريقة الثانية وهي تركيب مواد النانو انطلاقاً من الذرات وهي طريقة "من الاسفل الى الاعلى".

✓ بالنسبة للطريقة الاولى، لقد مكنت بعض التقنيات التي ظهرت منذ اكثر من 50 عاماً من تحضير حبيبات من المادة ذات ابعاد جد صغيرة. من بين هذه التقنيات التبريد السريع، تقنيات sol-gel، القوس كهربائي، الليزر، البلازما، الموجات. وهكذا تم الحصول على جسيمات ذات ابعاد مقاربة لأبعاد المواد التي تتحكم في بعض خواص المادة على سبيل المثال: الخواص الميكانيكية، الخواص المغناطيسية و الظواهر التي ليس لها مفعول الا في المقياس النانومتر.

✓ الطريقة الثانية: "من الاسفل الى الاعلى" فيتم بناء الهياكل و المواد بطريقة مضبوطة، وذلك انطلاقاً من الذرات او الجزيئات.

كما يمكن تصنيف طرق تحضير مواد النانو الى عدة اصناف وهي: التحضير بالطرق الفيزيائية، التحضير بالطرق الكيميائية، التحضير بالطرق الميكانيكية[2].

الجدول3: الفرق بين طريقتين من الاعلى الى الاسفل و من الاسفل الى الاعلى في تصنيع المواد

النانوية[3].

الفصل الثالث: طرق تحضير وتشخيص

طريقة من الاسفل الى الاعلى	طريقة من الاعلى الى الاسفل
نبدأ من ذرة او جزيء من المادة	نبدأ من حجم محسوس من المادة
نستخدم طرق كيميائية كطريقة السائل هلامي	تستخدم تقنيات كالحفز الضوئي، الطحن، الاستئصال الليزري
نجمعها في تركيب اكبر فاكبر	نقسمها الى اجزاء اصغر فاصغر
نصل لحجم 1 نانومتر	نصل لحجم 100 نانومتر تقريبا
تكتسب المادة خصائص جديدة غير موجودة بحجمها الطبيعي	تكتسب المادة خصائص جديدة غير موجودة في المادة بحجمها الطبيعي

2-1- بالطرق الميكانيكية:

ومن اهم طرق التحضير الميكانيكية هي:

✓ التفكيك الميكانيكي: وتعتمد هذه الطريقة على طحن مادة ذات ابعاد ميكرومترية (من 1 الى 30 ميكرومتر). كما تمتلك هذه التقنية ميزة خاصة وهي تسمح بالحصول على رواسب نانومترية او جسيمات متناهية الصغر موزعة بشكل متجانس داخل المادة. وتسمح كذلك بإنتاج مواد ضخمة من عدة كيلو غرامات الى اطنان.

✓ عملية الرصد والتزجيج وترتكز الى مرحلتين:

● عملية الرص الميكانيكي: عملية اذابة مسحوق المعادن لتشكيله بعد التبريد المسماة تزجيج اولي بالضغط او بدونه.

● تقنيات التشوهات القوية: تسمح هذه التقنيات بتحضير مواد تتكون من حبيبات ذات ابعاد نانومترية، وذلك بتشويه مادة بلورية "معدن او خزف" بقوة. وتستخدم تقنيات عديدة لهذا الغرض وتسمح هذه التقنيات بتحسين خواص التصلب واللدانة للمواد^[2].

2-2- الطرق الفيزيائية:

يوجد عدة طرق فيزيائية من بينها:

1- يتم التحضير انطلاقا من الحالة البخارية للمادة التي يتم الحصول عليها بتسخين المادة او بقذفها بحزمة الكترونات او حلها حراريا باشعة الليزر. في غالب الاحيان يتم تبريد البخار بصدمة غاز، فيصبح اكثر تشبعا، ويتم بعد ذلك وضعه على سطح بارد^[2].

2- طريقة الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) : تتبخر المادة بالحرارة في الفرن أو بواسطة الليزر النبضي. ثم يتكثف البخار على سطح بارد. على سبيل المثال ، يمكن تحضير الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار عن طريق تبخير هدف كربوني في فرن عند حوالي 1500 كلفن باستخدام الليزر والسماح للبخر بالتكثف على سطح بارد ويتم حقن غاز حامل في المفاعل أثناء العملية لمنع أكسدة بخار الكربون[4].

2-3- الطرق الكيميائية:

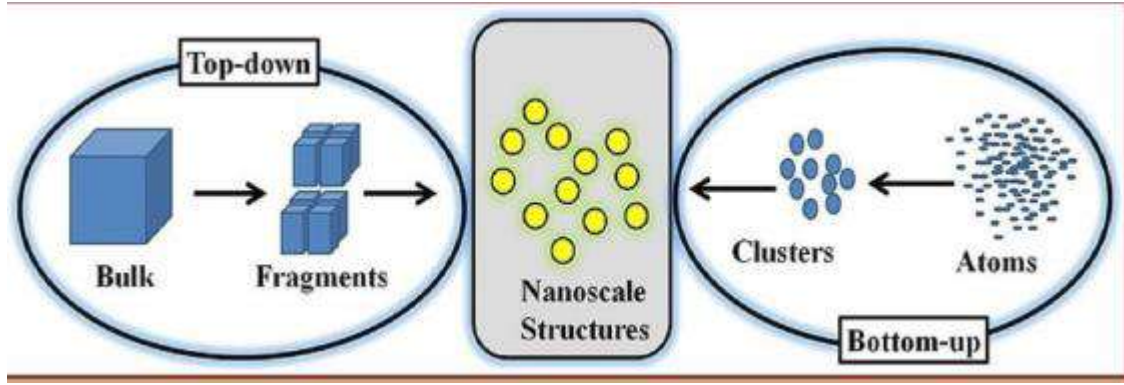
وهي طريقة بسيطة وغير مكلفة من ناحية الأجهزة مع درجات حرارة تصنيع منخفضة نسبياً (>350 درجة مئوية)، هذه الطريقة يمكن تصنيعها بسهولة و يمكن الحصول على كمية كبيرة من المواد بأحجام وأشكال مختلفة[4].

وهي عبارة عن تفاعلات في الحالة البخارية. حيث يدخل بخار المادة التي يراد تحضيرها في مفاعل الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) حيث تمتاز جزيئات المادة على سطح اساس بدرجة حرارة ملائمة. الجزيئات الممتزة تتفكك او تتفاعل مع غازات اخرى وتستعمل هذه الطريقة لتحضير بعض المواد المتناهية في الصغر مل اشباه الموصلات، الخزف، القنوات الكربونية المتناهية في الصغر [2].

2-4- الطرق البيولوجية:

وتعتمد هذه الطريقة على استخدام الكائنات الحية الدقيقة مثل الفطريات أو البكتيريا أو الفطريات (بدائيات النوى)، واستخدام المستخلصات النباتية أو الإنزيمات واستخدام مادة النسيج الخلوي مثل الحمض النووي، والأغشية، الفيروسات والدياتومات[4].

من بين مختلف النظم البيولوجية تعد النباتات اسهل طريق وامن للذي يعمل على تصنيع مواد نانو من مختلف المعادن حيث يتم وضع المعادن في البيئة الغذائية التي ينمو فيها النبات بالقرب من الخلايا الجذرية في منطقة الجذور بعد ذلك يحدث انتقال وامتصاص لهذه المواد داخل النبات عن طريق الجذر في صورة املاح ذائبة ثم يحدث اختزال لأيونات الاملاح بواسطة الهيدروكربونات الحلقية غير متجانسة وكذلك الفينولات الموجودة في النباتات. يمكن ايضا تصنيع المواد النانوية باستخدام المستخلصات النباتية التي تحتوي على جزيئات حيوية مثل الفينولات والقلويدات التي لها القدرة على اختزال الايونات. كما يمكن التحكم في الظروف المناسبة لتسريع التفاعل من حرارة ودرجة الحموضة وتركيز ووقت انتاج مواد نانو بصورة اسرع من انتاجها بواسطة النبات، وتعد هذه الطريقة مقارنة بالتصنيع الكيميائي لجسيمات النانو، افضل وسيلة امنة لتخليق مواد نانو محددة الشكل و الحجم[2].



الشكل 24: طرق تصنيع الجسيمات النانوية^[5]

3-أجهزة فحص و توصيف المواد النانوية:

يوجد عدة اجهزة متنوعة لتحليل وتوصيف تراكيب المواد النانوية وهي مختلفة ومتنوعة، وتكون هذه الاجهزة ذات دقة وكفاءة عاليتين. وتستطيع هذه الاجهزة ان تعطي معلومات واسعة عن التراكيب النانوية من حيث الهيئة والتركيب الداخلي الالكتروني و العينات تكون عادة على شكل مسحوق او الحالة السائلة، كما ان بعض الاجهزة تحتاج الى تحضير العينة لغرض فحصها و البعض الاخر لا يحتاج الى التحضيرات ومن بين هذه الاجهزه هي^[6].

3-1-ميكروسكوب القوة الذرية (AFM):

هو مجهر يعطي معلومات دقيقة عن سطح العينة للمستوى الذري، حيث يستخدم مجسات تطلق ضوء ليزر فينعكس بشدات مختلفة من السطح فيسجلها الكشاف على شكل يمثل تضاريس السطح^[6]. وهو عبارة عن تعديل وتطوير للميكروسكوب الماسح النفقي ليتمكن من دراسة اسطح المواد الغير موصلة للكهرباء^[2].

3-2-المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يستعمل هذا الجهاز في دراسة وتحليل العينات خواصها والتعرف على شكلها^[2]. وهو مجهر الكتروني يقوم بتصوير سطح العينة عن طريق حزمة الكترونية يتم تركيزها على السطح المدروس، فتتفاعل مع الكترونات العينة و الشعاع المتشتت منها يمكن تمثيله على شكل صورة للعينة، تصل قوة تكبيره الى نصف مليون مرة، ومنها نعرف درجة جودة العينة^[6].



الشكل 25: صورة توضح حبيبات اللقاح أخذت بواسطة جهاز SEM وترى بوضوح عمق التبئير في الصورة لتبدو ثلاثية الابعاد[7]

✓ مبدأ المجهر الالكتروني الماسح:

يستطيع المجهر الالكتروني الماسح انتاج صور ذات تحاليل عالية جدا لسطح العينة، واطهار تفاصيل دقيقة له، وتصل الى حجم يتراوح من 1 الى 5 نانومتر والطريقة التي تتكون بها هذه الصور في المجهر الالكتروني الماسح تكون ثلاثية الابعاد و التي تساعد على فهم التركيب السطحي للعينة[8].

3-3- المجهر الالكتروني النافذ (TEM):

كما في المجهر الالكتروني الماسح، يستخدم هذا المجهر الالكتروني لفحص العينات. يمتاز هذا الجهاز بقدرته على النفاذ الى داخل العينة و بقوة تكبير قد تصل الى مليون مرة و بالتالي فانه فحص البنية الداخلية للعينة و كيفية ترتيب الذرات فيها و قياس ابعاد المواد و الجسيمات النانوية و يستخدم كذلك في تعيين بعض الخواص الفيزيائية للعينة منها: الانصهار، الصلابة و الاجهادات الداخلية وكذلك الموصلية الكهربائية و النشاط الكيميائي[6].

كما يستطيع هذا الجهاز فحص بنية العينة التركيبية في حدود 0.1 nm وهو من اهم الادوات المستخدمة في تقنية النانو لفحص المواد النانوية وتحديد شكلها البلوري وكذلك دراسة العديد من الخواص الفيزيائية للعينة. واحتمال ان يدمج فيه محلل لطاقات تشتت اشعة اكس EDX للتعرف على مركبات العينة ونسب توأجدها[2].

3-4- المجهر الماسح النفقي (STM):

وهو مجهر الكتروني يستخدم حزمة من الالكترونات عالية الطاقة يتم استخدامه لدراسة التركيب الدقيق للعينات و ذلك عن طريق نفاذية الاشعة الالكترونية للعينة التي تم فحصها، وهذا الجهاز يسمح في التحكم بتحريك الذرات و تكوين تراكيب جديدة وذلك بواسطة ابر دقيقة يتضمنها هذا المجهر تستطيع استشعار الذرات، كم تصل قوة تكبيره الى مئة مليون مرة[6].

3-5-3- حيود وتحليل الأشعة السينية (DRX):

ويعتمد هذا الجهاز على الأشعة السينية وذلك لتحديد العناصر الموجودة بالعينة و تحديد التراكيب الدقيقة للذرات و جزيئات البلورات على سبيل المثال قياس المسافات بين الذرات و كيفية ترتيب الذرات و العيوب البلورية^[6].

✓ مبدأ جهاز انعراج الأشعة السينية

يحدث تفاعل للأشعة السينية مع الإلكترونات في الذرة، فعندما تصطدم الفوتونات في الأشعة السينية بالإلكترونات تميل بعض فوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهها الأصلي. تسمى هذه العملية بتبعثر طومسون، وهذه هي الأشعة التي نقيسها في تجارب الانعراج حيث تقدم لنا معلومات عن التركيب البلوري الذري^[9].

✓ قانون براغ:

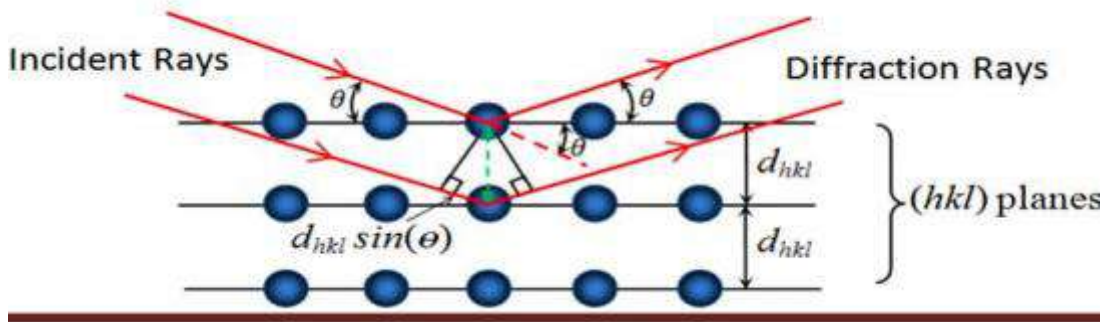
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n: يعرف بترتيب الانعكاس

λ : أشعة سينية احادية اللون للطول الموجي (4.1 Å)

d: المسافة بين المستويين (hkl) وتمثل θ زاوية الانحراف

(l,k,h) عبارة عن مؤشرات ميلر للمستويات المعنية^[10]



الشكل 26: انعراج الأشعة السينية في المستويات الذرية^[10]

3-6-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (ATR-FTIR):

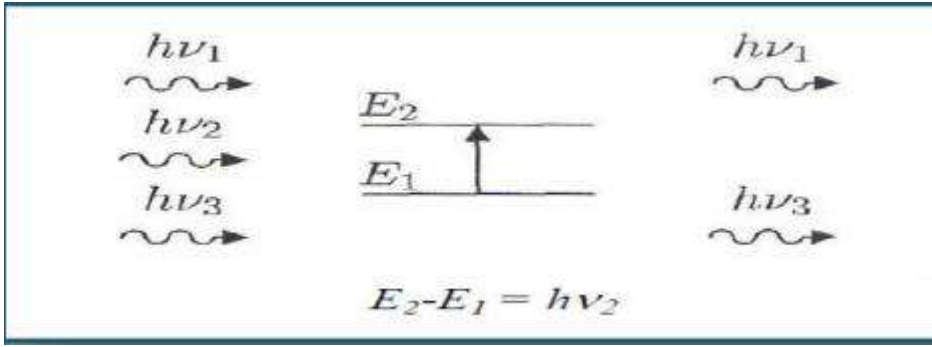
ان التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء يعد أحد أكثر الطرق إثارة للاهتمام لغرض دراسة المركبات و يمكن استخدامه لمعرفة بنية المركب دون التأثير على خصائصها، كما ان التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

الفصل الثالث: طرق تحضير وتشخيص

تمتص الضوء بترددات معينة تميز بنيتها و غالبًا ما يستخدم لتحديد الهياكل لأن المجموعات الوظيفية تؤدي إلى ظهور عصابات مميزة من حيث الكثافة والتردد^[11].

✓ مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

إذا كان تواتر الفوتون يتوافق مع نواتر اهتزاز المخططات العادية للجزيء فان الجزيء سيتجاوب معه ويهتز بسعة كبيرة جدا، او بتعبير اخر الفوتون الذي تكون لديه طاقة مساوية للطاقة الضرورية للجزيء الى ان يمر من حالة منخفضة الى حالة طاقة مثارة يمتص وتحول طاقته الى طاقة اهتزاز (الشكل4)^[12].



الشكل 27 : امتصاص الأشعة تحت

الفوتون ذو الطاقة $h\nu_2$ المساوية لطاقة الاهتزاز ($E_2 - E_1$) هو الوحيد الذي يمتص، وبالتالي فإن الفوتون الممتص يحدث خلافا في الاشعاع المنبعث^[12].

7-2- مطيافية امتصاص الأشعة فوق بنفسجية و المرئية (UV-vis):

هي عبارة عن جزء من الأشعة الكهرومغناطيسية ويكون بين الأشعة السينية و الأشعة المرئية كما تغطي المنطقة بين الطول الموجي 4-400 نانومتر وتنقسم الى المنطقة القريبة من 200-400 نانومتر لانها قريبة من منطقة الضوء المرئي والمنطقة البعيدة من 4-200 نانومتر^[13]. و الأشعة المرئية تغطي المنطقة بين الطول الموجي 400-800 نانومتر.

المراجع:

- [1]. معهد الملك عبدالله لتقنية النانو(2007)، جامعة الملك سعود، المملكة العربية السعودية، الرياض 12372
- [2]. ع.س.حامد درباله، ا.محمد محمود حمزة (1791)، "تكنولوجيا النانو وتطبيقات في مجالات عديدة (الزراعة-تكنولوجيا الغذاء-المياه-البيئة-مكافحة الافات)، دار الكتاب العلمية، جمهورية مصر العربية، ص 34-36.
- [3]. نهى علوي الحبشي، ماهي تقنية النانو؟ مقدمة مختصرة بشكل دروس مبسطة، مكتبة الملك فهد الوطنية 2009.
- [4]. Rania Dadi(2019), " Synthèse de nanoparticules d' oxydes métalliques et leur activité antibactérienne" , These de doctorat de l'universite Paris 13. Universite Paris - Nord - Francais. s. d.
- [5]. ش. خريف، ص.بكاكرة، " تأثير مستخلص قشور الرمان *punica granatum L* في تحضير جسيمات MgONPs النانوية"، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر اكايمي في الكيمياء، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي .
- [6]. ع. رافد احمد(2014)، " مدخل الى عالم النانو".
- [7]. ح.فلاح سكيك ، "الميكروسكوبات الالكترونية"، من اصدارات شبكة الفيزياء التعليمية 25 ماي 2013 بغزة.
- [8]. م.محمد سليم صالح(2015)، "تقنية النانو وعصر عممي جديد"، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم و التقنية، المملكة العربية السعوديةKACST، الرياض، ص78 .
- [9]. ا.صغيري، ع.مسعي عون، "تحضير، تشخيص والفاعلية البيولوجية لجسيمات أكسيد الزنك ZnO النانوية المفعّل ب-TMSEDTA"، مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر اكايمي في الكيمياء، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.
- [10]. ن.سعادة، م.نعام، "دراسة الطرق المختلفة لتحضير وتشخيص الجسيمات النانوية وتطبيقاتها في المجالات العلمية المتعددة"، مذكرة مقدمة ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء، جامعة قاصدي رباح ورقلة.

[11]. Beddiaf, S., Chihi, S., & Leghrieb, Y. (2015). The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria. *Journal of African Earth Sciences*, 106, 129-133.

[12]. س.تي، ن.مادي (2019)، "تحضير، تشخيص، و الفاعلية البيولوجية لجسيمات اكسيد الجرافين GO النانوية ب ZnO"، مذكرة تدرج ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر اكايمي الكيمياء، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.

[13]. س.محمد ربيع، م.عبد القادر محرم(2003)، " اساسيات وتطبيقات مطيافية الاشعة فوق البنفسجية المرئية"، دار النشر للجامعات.

الفصل الرابع

الطرق و المواد

1-تمهيد:

تم إجراء الجزء التطبيقي لهذا العمل في مخبر الكيمياء التطبيقية و البيئة (LCAE) وذلك بتصنيع مواد واكاسيد جسيمات نانوية لـ(CuO) و (ZnO) ابتداء من أملاح المعادن و بمساعدة مستخلصات البروبوليس كعامل ارجاع. تم تشخيص هذه المواد بواسطة الأجهزة التالية:

1. جهاز الأشعة فوق البنفسجية (UV).
2. جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR).
3. جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX).

2-طرق اخذ العينات:

العينة المستخدمة في هذه الدراسة هو البروبوليس (العكبر)، وقد تم الحصول عليه من ولاية غيليزان والذي تم جنيه بتاريخ 2022 /11/22 .



الشكل 28: بروبوليس خام قبل التقطيع

الفصل الرابع: الطرق و المواد

3-الأجهزة و المواد :

الجدول 4: الأجهزة و المواد المستعملة في العمل

المواد	الأجهزة
ماء مقطر منزوع الايونات	ميزان الكتروني حساس
ايثانول C_2H_5OH	جهاز الرج الكهربائي
اسيتات الزنك $Zn(CH_3COO)_2$	جهاز التبخير الدوراني
كبريتات النحاس ($CuSO_4$)	مخلاط مغناطيسي
ازرق ميثيل ($C_3H_{27}N_3Na_2O_9S_3$)	مجفف حراري
هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$	جهاز الطرد المركزي
كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)	جهاز حيود الأشعة السينية DRX من نوع PROTO
كريستين	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR من نوع AgilentR 630 Cary T
حمض الغاليك ($C_7H_6O_5$)	جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV من نوع SP-UV 300SRB
كاشف فولين	جهاز قياس الاس الهيدروجين pH
ثنائي الميثيل سيلفوكسيد (DMSO)	
المينيوم ثلاثي الكلور ($AlCl_3$)	

4-استخلاص المواد الفعالة للبروبوليس:

نأخذ 10g من البروبوليس الذي تم تقطيعه الي قطع صغيرة في وسط معقم ثم نمزج 70ml من الايثانول مع 30ml من الماء المقطر ثم يتم رجها لمدة 24 h بواسطة جهاز الرج المغناطيسي مع مراعات تغطيته و وضعه في الظلام.



الشكل 29: بروبوليس خام بعد

- ثم نقوم بترشيح المستخلص مرتين للحصول على رشاحة أفضل.



الشكل 30: استخلاص صلب-سائل

- بعد عملية الاستخلاص تم التخلص من المذيب (الايثانول) بواسطة جهاز التبخير الدوار بعد ذلك تم حساب المردود بالعلاقة التالية :

$$R\% = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

$R\%$ = مردود التفاعل.

m_f الكتلة النهائية.

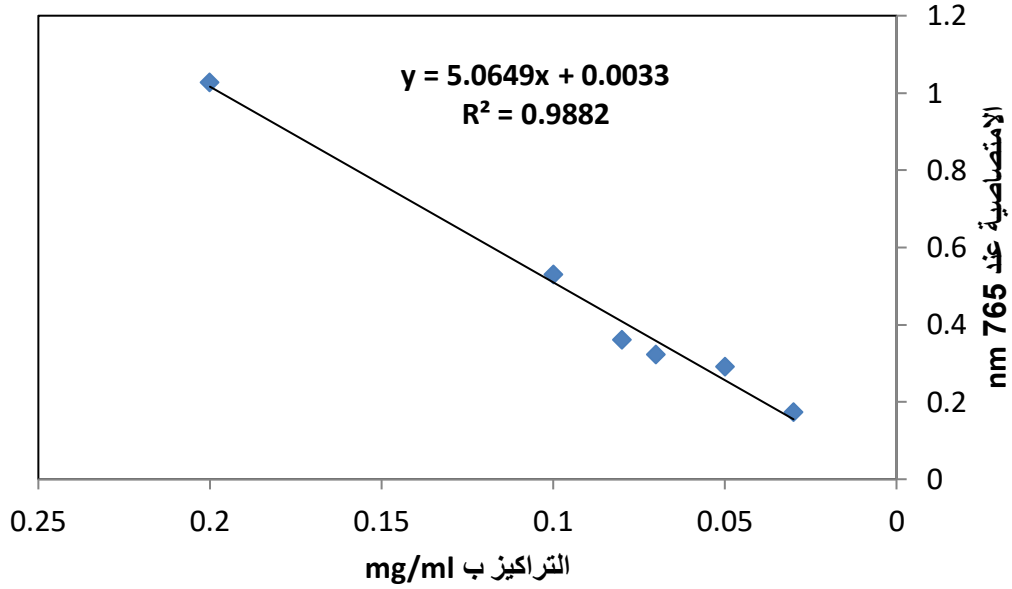
m_i الكتلة الابتدائية.

1-4-تقدير الفينولات و الفلافانويدات:

1-1-4-تقدير الفينولات:

تم تحضير تراكيز مختلفة من حمض الغاليك تكون محصورة بين 0.03 - 0.3 mg/ml ونأخذ من كل محلول 0.1 ml و نضعها في أنبوب اختبار نضيف لها 0.5 ml من كاشف (فولين) المدد 10 مرات في الماء المقطر، ثم نضيف 2 ml من كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) تركيزه 20%، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلول ونضعها في الظلام لمدة 30 دقيقة تتم قراءة الامتصاصية بجهاز (UV-Vis) عند طول الموجة 765 nm.

انطلاقا من قيم الامتصاصية (A) لمحاليل حمض الغاليك، نرسم المنحنى القياسي الذي يبين تغير الامتصاصية (A) بدلالة التركيز (mg/ml) الموضح في المنحنى رقم 1.



الشكل 31: المنحنى القياسي لحمض الغاليك

نستخدم المنحنى القياسي لحمض الغاليك (AG) لحساب تراكيز الفينولات في المواد المحضرة وذلك بإسقاط هذه النتائج على المنحنى القياسي.

نحدد تراكيز العينات بالنسبة لحمض الغاليك حيث تقدر بوحدة (mg/g) وتحسب وفقا لقانون لامبيرت:

حيث: K: ميل المنحنى القياسي لحمض الغاليك $K = 5.0649$

A: الامتصاصية (nm)

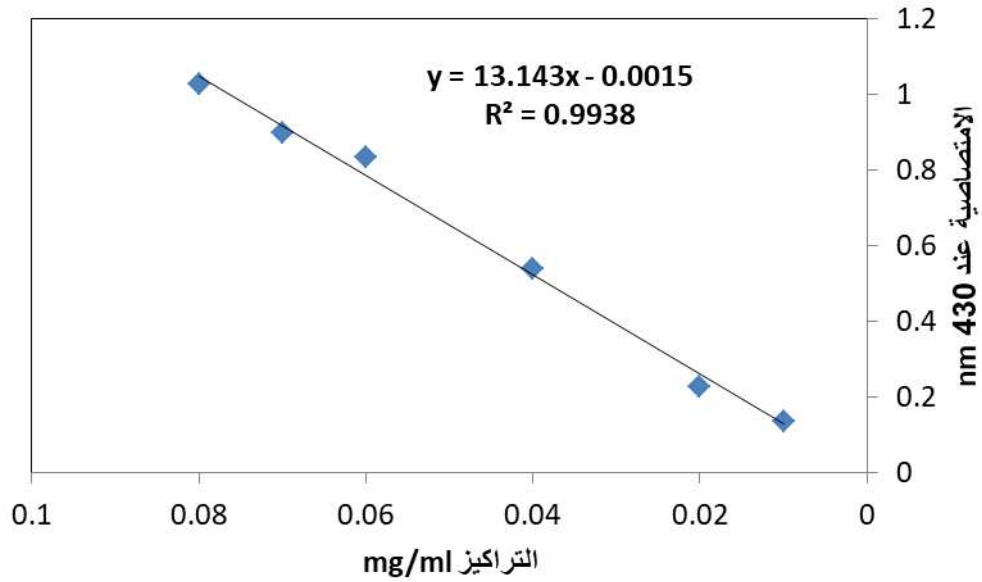
C: التركيز (g/l)

4-1-2- تقدير الفلافانويدات:

تم تحضير تراكيز مختلفة من الكرسيتين (مركب قياسي) تكون محصورة بين 0.01- 0.1mg/l ونأخذ من كل محلول ذو تركيز معين 1 ml ونمزجها مع 1ml من محلول (AlCl₃) تركيزه 2%، نرج الأنابيب جيدا ليتجانس المحلول ونضعها في الظلام لمدة 30 دقيقة.

تتم قراءة الامتصاصية (A) بجهاز (UV-Vis) عند طول الموجة 430 nm

انطلاقا من قيم الامتصاصية (A) لمحاليل الكرسيتين، نرسم المنحنى القياسي الذي يبين تغير الامتصاصية (A) بدلالة التركيز (mg/ml) الموضح في المنحنى رقم 2:



الشكل 32: المنحنى القياسي للكرسيتين

نستخدم المنحنى القياسي للكرسيتين لحساب تراكيز الفلافانويد في مختلف المواد المحضرة وذلك بإسقاط هذه النتائج على المنحنى القياسي، وذلك من اجل حساب كمية الفلافانويد في المستخلص.

5-طرق تحضير جسيمات النانو بواسطة مستخلص البروبوليس:

1-5-جسيمات النانو لأوكسيد النحاس (CuO):

نضع في بيشر 100 ml من كبريتات النحاس (CuSO₄) بتركيز 0.1M ، وفي السحاحة نضع محلول مستخلص البروبوليس (2mg/ml) عند درجة حرارة 40 درجة مئوية ونتركها لمدة 24 h مع الرج و التسخين، نقوم بتعديل قيمة ال pH بواسطة قاعدة قوية NaOH للحصول محلول قاعدي (pH=8-10) ثم نقوم بإضافة المستخلص ونتوقف عند تغير اللون الي البني الغامق.



الشكل 33: التركيب أو التجهيز لجسيمات النانو لأوكسيد النحاس

2-5-جسيمات النانو لأوكسيد الزنك (ZnO):

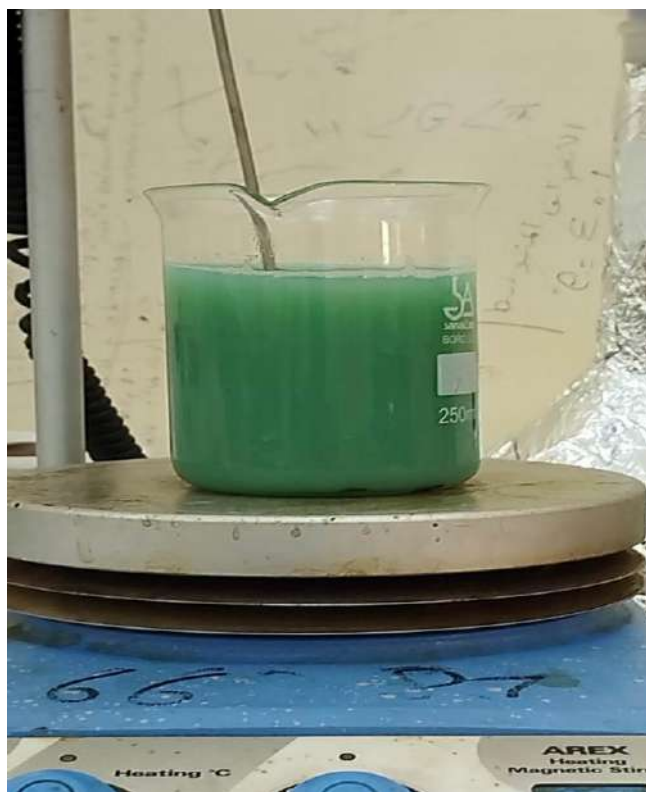
نضع في البيشر 200ml من اسيتات الزنك Zn(CH₃COO)₂ بتركيز 0.1 ml وفي السحاحة نضع محلول مستخلص البروبوليس عند درجة حرارة 60 درجة مئوية ونتركها لمدة 3 h مع الرج و التسخين.نقوم بتعديل قيمة ال pH بواسطة قاعدة قوية NaOH للحصول محلول قاعدي (pH=8-10) ثم نقوم بإضافة المستخلص ونتوقف عند تغير اللون إلى مستحلب ابيض مصفر.



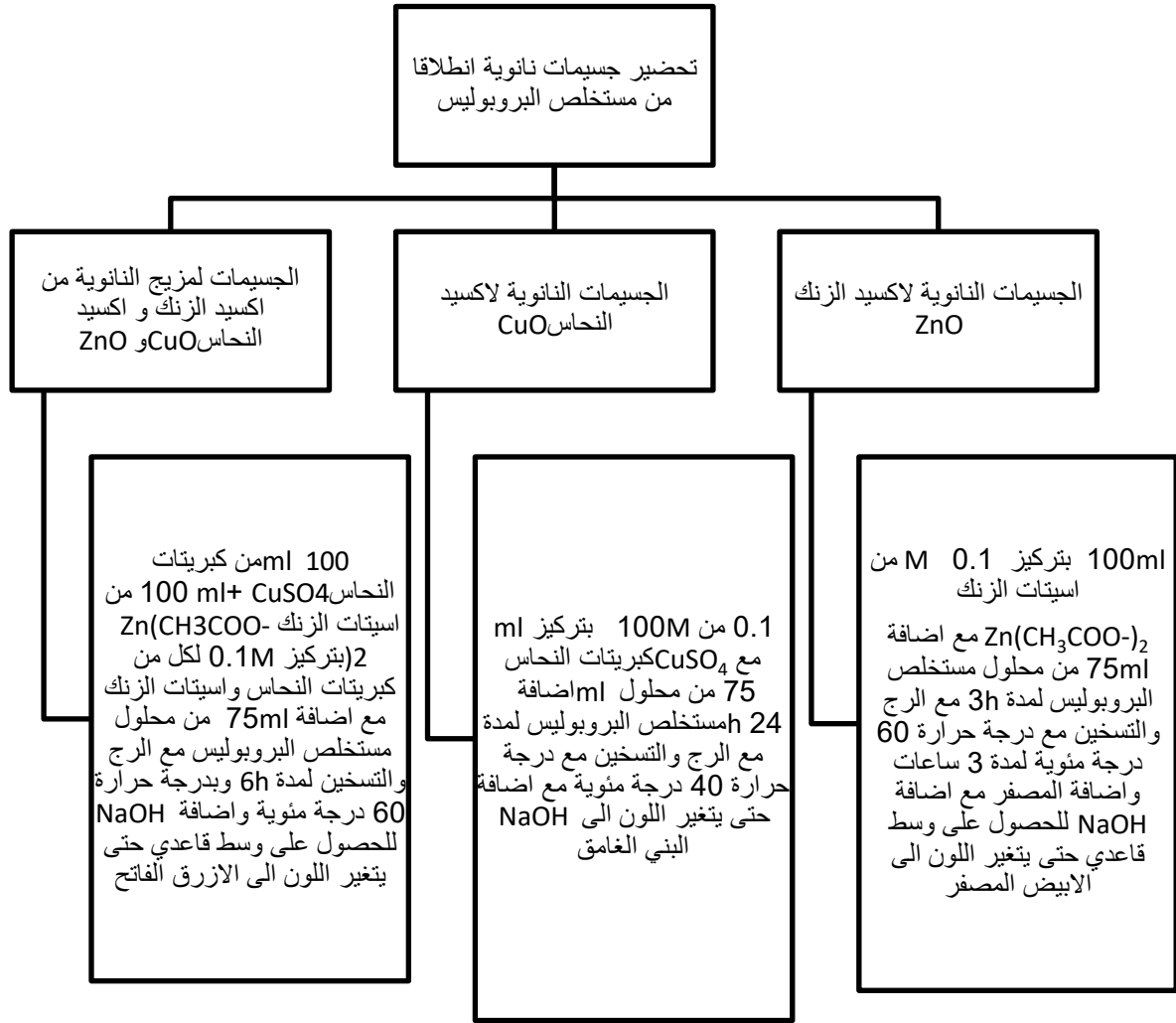
الشكل 34: التركيب أو التجهيز لجسيمات النانو لأكسيد

3-5- جسيمات النانو لمزيج من لأكسيد النحاس (CuO) وأكسيد الزنك (ZnO):

نضع في البيشر 100 ml من كبريتات النحاس مع 100 ml من اسيتات الزنك بتركيز 0.1 M لكل من كبريتات النحاس و اسيتات الزنك وفي السحاحة نضع 25ml من محلول مستخلص البروبوليس عند درجة حرارة 60 درجة مئوية 6h ساعات مع التسخين والرج المتواصل. نقوم بتعديل قيمة الـ pH بواسطة قاعدة قوية NaOH للحصول محلول قاعدي (pH=8-10) ثم نقوم بإضافة المستخلص ونتوقف عند تغير اللون الي الأزرق الفاتح.



الشكل 35: التركيب أو التجهيز لجسيمات النانو لمزيج أكسيد الزنك وأكسيد النحاس



الشكل 36: مخطط يوضح كيفية تحضير جسيمات النانو

6-الغسيل و التجفيف:

- نقوم بغسل المواد المحضرة بالماء المقطر و الايثانول لمدة 10 دقائق بجهاز الطرد المركزي عدة مرات.

- يتم تجفيف العينات في المجفف عند درجة حرارة 55 درجة مئوية للحصول على مسحوق اكسيد الزنك و أكسيد النحاس و مزيج أكسيد النحاس و أكسيد الزنك.

✓ حساب مردود المواد المحضرة:

• مردود التصنيع لأكسيد الزنك:

R%: مردود التفاعل.

الفصل الرابع: الطرق و المواد

mf : الكتلة النهائية للزنك.

mi : الكتلة الابتدائية للزنك

$$R\% = \frac{mf}{mi} \times 100$$

• حساب مردود التصنيع لأكسيد النحاس:

$$R\% = \frac{mf}{mi} \times 100$$

$R\%$: مردود التفاعل

mf : الكتلة النهائية للنحاس.

mi : الكتلة الابتدائية للنحاس

• مردود التصنيع لمزيج أكسيد النحاس و أكسيد الزنك:

$R\%$: مردود التفاعل

$$R\% = \frac{mf}{mi} \times 100$$

mf : الكتلة النهائية لمزيج أكسيد النحاس و أكسيد الزنك.

mi : الكتلة الابتدائية لمزيج أكسيد النحاس و أكسيد الزنك.

الجدول 5: المواد المحضرة

M4	N3	N2	N1
مستخلص بروبوليس	مواد محضرة ZnO	مواد محضرة	مواد محضرة
غليزان		CuO	CuO+ZnO

6-تشخيص المواد المحضرة:

في هذا الجزء تم تشخيص المركبات المحضرة سابقا لكل من مواد محضرة CuO و ZnO و CuO+ZnO بواسطة العديد من الأجهزة والتي من بينها الأشعة تحت الحمراء (IR)، و انعراج الأشعة

السينية (DRX) و الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) الموجودة على مستوى المخابر في كلية العلوم الدقيقة.

1-6- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

قمنا بتشخيص المواد المحضرة سابقا بواسطة جهاز الأشعة تحت الحمراء من نوع (R 630 Cary Technologies A) كما هو موضح في الشكل 5.



الشكل 37: صورة فوتوغرافية لجهاز الأشعة تحت الحمراء

2-6- انعراج الأشعة السينية (DRX):

الجهاز المستعمل لتقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) من نوع PROTO كما هو موضح في الشكل (10)، يعمل هذا الجهاز بالطول الموجي المقدر بـ $\lambda_{Cu\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ ، تحت توتر مقداره 40kv وشدة تيار 40 mv كما هو موضح في الشكل 6.



الشكل 38: صورة فوتوغرافية لجهاز انعراج الأشعة السينية

3-6- الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis):

قمنا بتشخيص العينات المحضرة سابقا في جهاز الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) من نوع SP-UV 300 SRB كما هو موضح في الشكل 7.



الشكل 39: صورة فوتوغرافية لجهاز الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

7-التطبيقات:

7-1-إزالة الملوثات:

لدراسة المواد المحضرة في مجال إزالة الملوثات قمنا بتحضير ازرق ميثيل كملون عضوي بتركيز $C=0.2\text{mg/ml}$ حيث أخذنا 80 ml من محلول ازرق ميثيل و 20 ml من ماء مقطر منزوع الايونات

وأضفنا له كمية 200 mg من جسيمات النانو (ZnO,CuO+ZnO CuO,) المحضرة وبذلك بعدة أزمنا (من T0 إلى 90 min).

2-7-الفعالية المضادة للبكتيريا:

لتقدير الفاعلية المضادة للبكتيريا للمواد المحضرة (N1.N2.N3) ومستخلص البروبوليس (M1) اعتمدنا طريقة الانتشار بالأقراص وذلك بتشبيح الأقراص من المواد المحضرة ومستخلص البروبوليس. وذلك بتحضير أربع سلالات من البكتيريا (*E.Coli ATCC 25922,Klebsiellapneumoniae ATCC 13883,P.aeruginosa ATCC 27853,S.aureus ATCC 25932*)

✓ خطوات العمل:

• تحضير التركيز:

تم تحضير تراكيز المواد المحضرة (N1.N2.N3) بتركيز 50mg/ml ومستخلص البروبوليس بتركيز 20mg/ml وذلك بإذابتها في 1 ml DMSO.

• تحضير وسط الزرع:

تم تحضير أوساط الزرع بتسخين الغلوكوز (Meuller Hinton) في حمام مائي ثم يسكب في علبة بيتري حتى يعطى سطح مع مراعات التجانس في سمك السطح ثم نتركها حتى تتجانس و تتماسك.

• تحضير الأقراص:

باستعمال ماصة مخروطية الشكل كناقب يتم عمل ثلاث حفر في كل علبة بيتري ثم تشبيح الأقراص بالمواد المحضرة و مستخلص البروبوليس.

• تحضير المعلق البكتيري:

يتم غمس ماسح قطني في الأقراص البكتيرية ثم يمسح بها كامل الوسط الصلب بشكل خطوط متلاصقة مع تكرير العملية، من الحصول على حقل بكتيري التزريع.

الفصل الخامس

النتائج و المناقشة

1-تحليل النتائج و المناقشة:

1-1-حساب مردود المستخلص:

✓ حساب الفرق:

$$m = 106.99 - 102.37 = 4.62g$$

$$R(\%) = [4.62/10].100=46.02 \%$$

✓ حساب المرودود:

1-2-حساب مردود التصنيع للمواد المحضرة:

✓ حساب مردود جسيمات أكسيد الزنك:

$$n(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \times 100 \times 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$M(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 65.5 + 2(15 + 44) + 36$$

$$M(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 219.5 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 10^{-2} \times 219.5$$

$$m = 2.195g$$

$$\text{Zn}\% = (65.5/219.5) \times 100 = 29.84\%$$

$$m_{\text{Zn}} = 0.2984 \times 2.195 = 0.6549g$$

ومنه الكتلة الابتدائية للزنك: 0.6549 g

$$M_{\text{ZnO}} = 16 + 65.5 = 81.5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Zn}\% = (65.5/81.5) \times 100 = 80.36\%$$

حساب الفرق:

$$m = 46.7591 - 40.1932 = 0.5659g$$

$$m_{\text{Zn}} = 0.8036 \times 0.5659 = 0.4547 \text{ g}$$

ومنه كتلة النحاس النهائية: 0.4547 g

حساب المرودود:

$$R(\%) = (0.4547/0.6549) \times 100 = 69.43\%$$

✓ حساب مردود جسيمات اكسيد النحاس:

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \times 100 \times 10^{-3} = 0.01 \text{ mol}$$

الفصل الخامس: النتائج و المناقشة

$$M(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 159 + 5 \times 18 = 249\text{g}$$

$$m(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 249 \times 0.01 = 2.49\text{g}$$

$$\text{Cu}\% = (63/249) \times 100 = 25.30\%$$

$$m = 0.2530 \times 2.49 = 0.6299\text{g}$$

ومنه النحاس الابتدائية: $m = 0.6299\text{g}$

$$M \text{ CuO} = 18 + 63 = 81\text{g}$$

$$\text{Cu}\% = 63/81 = 77.77\%$$

حساب الفرق:

$$m = 46.5849 - 46.1328 = 0.4521\text{g}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.4521 \times 0.7777 = 0.3515\text{g}$$

$$R(\%) = (0.3515/0.6299) \times 100 = 55.80\%$$

✓ حساب مردود مزيج لجسيمات اكسيد النحاس و اكسيد الزنك:
كتلة النانو الناتجة من الخليط:

$$m_{\text{CuO}} - m_{\text{ZnO}} = 47.6264 - 46.1379 = 1.4885\text{g}$$

$$m_{\text{CuO}} - m_{\text{ZnO}}\% = 77.77\%$$

$$m_{\text{CuO}} - m_{\text{ZnO}} = 1.4885 \times 0.7777 = 1.1576\text{g}$$

$$R(\%) = (1.1516/1.2839) \times 100 = 90.162$$

ومنه مردود التفاعل الاحسن هو: مزيج جسيمات اكسيد الزنك و اكسيد النحاس



الشكل 41: مسحوق اكسيد النحاس

الشكل 40: مسحوق اكسيد الزنك

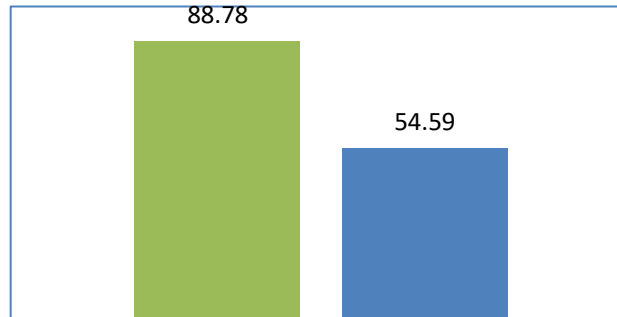


الشكل 42: مسحوق اكسيد الزنك و اكسيد النحاس

3-1- التقدير الكمي للفينولات و الفلافانويدات:

التقدير الكمي للفينولات و الفلافانويدات (mg/g)

■ الفينولات ■ الفلافانويدات



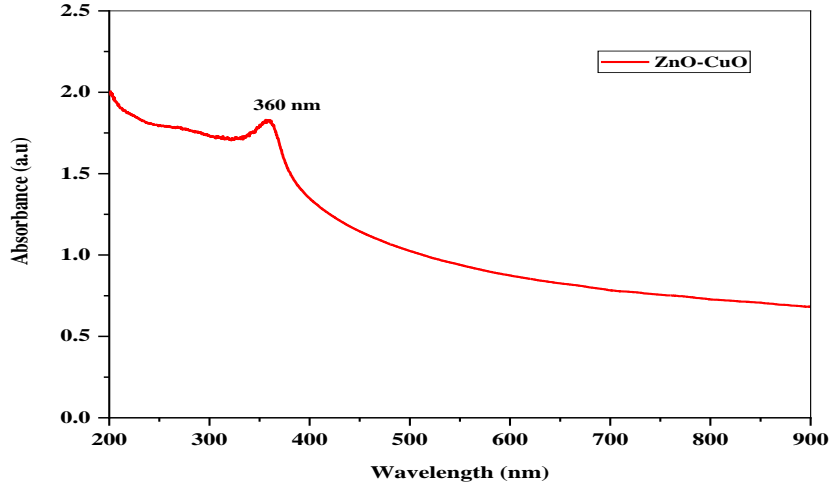
الشكل 43: مخطط يوضح التقدير الكمي للفلافانويدات و الفينولات

❖ التحليل و المناقشة:

من خلال المخطط نلاحظ كمية الفينولات التي قدرت بـ 88.78 mg/g أكثر من الفلافانويدات والتي قدرت بـ 54.59 mg/g ومنه كمية الفينولات الموجودة في المستخلص أكثر من الفلافانويدات

4-1- تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis):

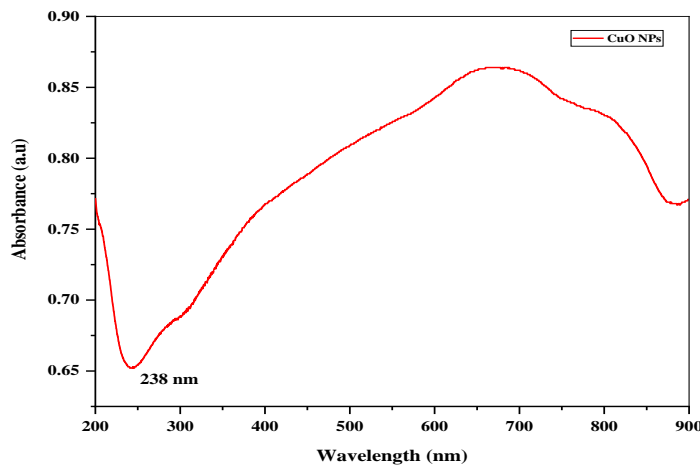
1-4-1- تحليل طيف الأشعة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية و جسيمات أكسيد النحاس (ZnO-CuO NPS):



الشكل 44: طيف الاشعة لمزيج جسيمات اكسيد الزنك والنحاس

أن الأطياف المرئية للأشعة فوق البنفسجية لجزيئات النحاس و الزنك النانوية المحضرة قد أظهرت ذروة امتصاص عند حوالي 338 نانومتر لجسيمات النحاس النانوية و الزنك. ولا توجد قمم أخرى تشير إلى عدم وجود تكتل نانو و الزنك^[1].

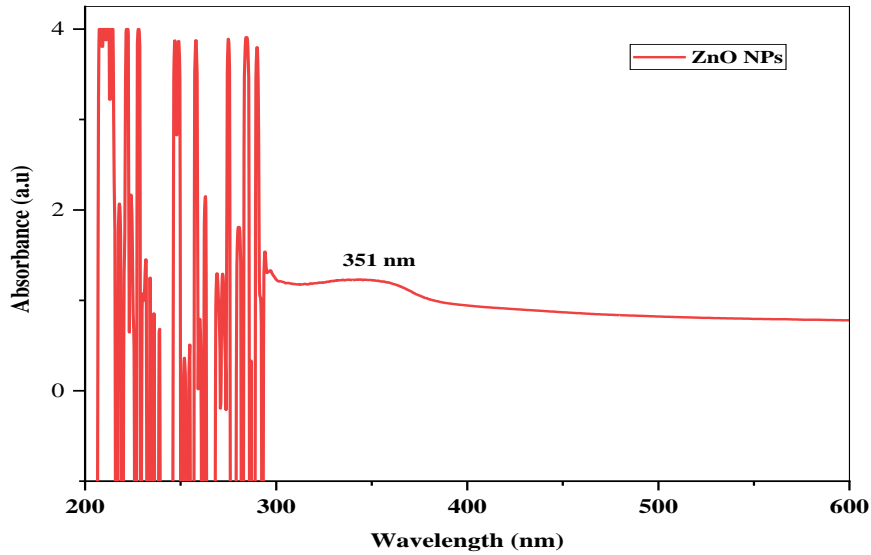
2-4-1- تحليل طيف الاشعة فوق البنفسجية لجسيمات اكسيد النحاس النانوية (CuO NPS):



الشكل 45: طيف الاشعة فوق البنفسجية لجسيمات اكسيد النحاس

أن الأطياف المرئية للأشعة فوق البنفسجية لمزيج جسيمات اكسيد النحاس النانوية المحضرة قد أظهرت ذروة امتصاص عند حوالي 650 نانومتر و هو ما يقارب القيم المتحصل عليها في الدراسات السابقة و التي كانت حوالي 589 نانومتر لجسيمات النحاس النانوية[2].

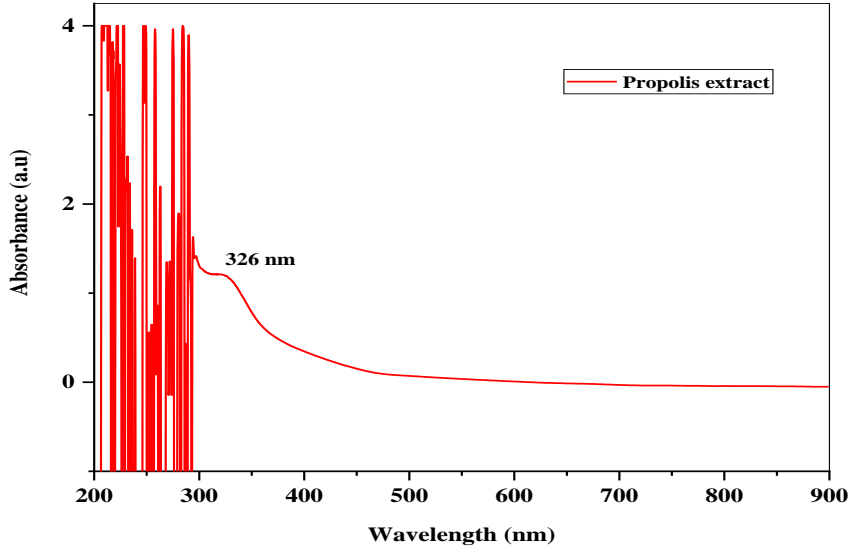
2-3-1-تحليل طيف الاشعة فوق البنفسجية لجسيمات اكسيد الزنك النانوية (ZnO NPS):



الشكل 46: طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للأشعة فوق البنفسجية

أن الأطياف المرئية للأشعة فوق البنفسجية لجسيمات اكسيد الزنك النانوية المحضرة قد أظهرت ذروة امتصاص عند حوالي 351 نانومتر و هو ما يقارب القيم المتحصل عليها في الدراسات السابقة و التي كانت حوالي 321 نانومتر لجسيمات الزنك النانوية[2].

3-3-1- تحليل طيف الاشعة فوق البنفسجية للمستخلص:

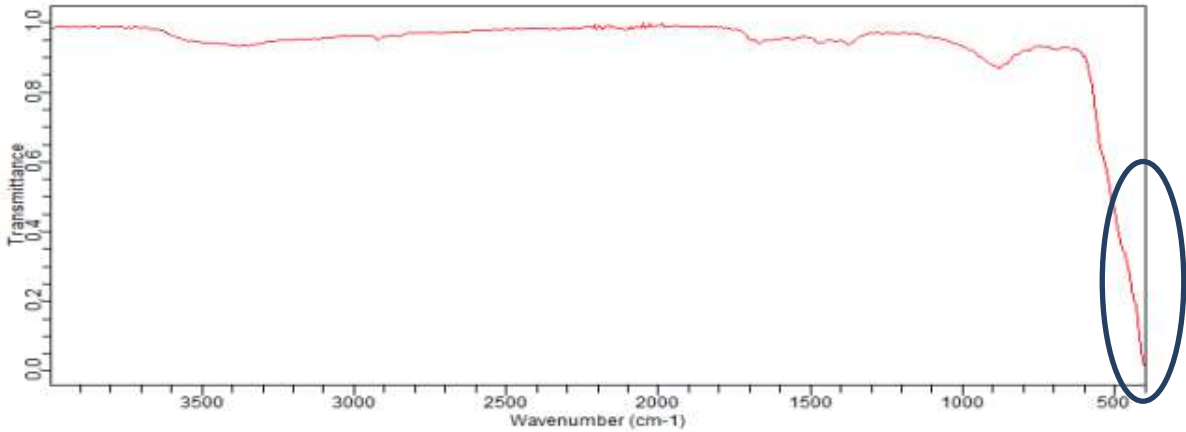


الشكل 47: طيف الاشعة فوق البنفسجية للاشعة والمرئية لمستخلص البروبوليس

لمستخلص عينة البروبوليس المدروسة طيف له امتصاصية عظمى في الطول الموجي 321 نانومتر يمكننا متابعة تصنيع و تشكل جسيمات النانو للاكاسيد المحضرة بمقارنة اطيافها بطيف العينة.

4-1- مطيافية الاشعة تحت الحمراء:

1-4-1- تحليل مطيافية الاشعة تحت الحمراء لمزيج اكسيد النحاس واكسيد الزنك النانوية:

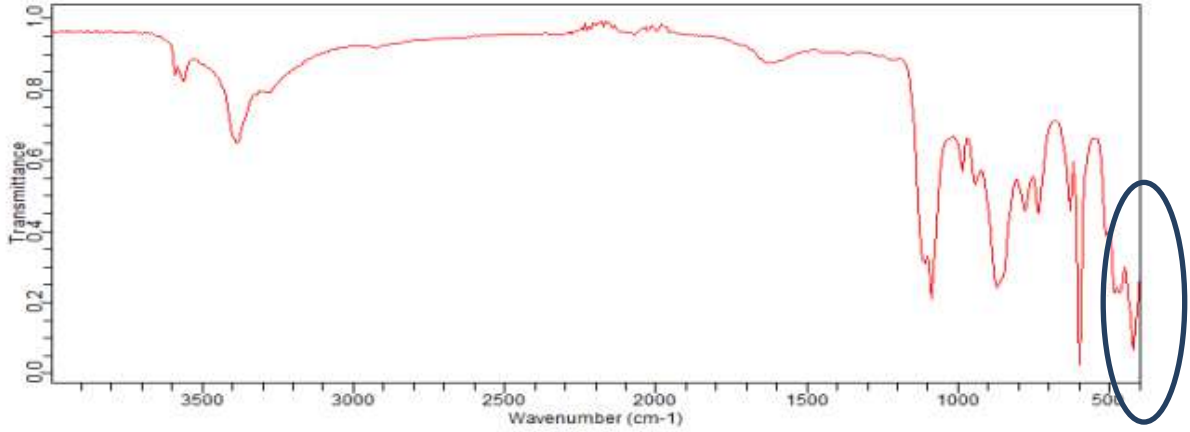


الشكل 48: طيف الاشعة تحت الحمراء لمزيج جسيمات اكسيد النحاس واكسيد الزنك

من أجل التحقيق في وجود مجموعات وظيفية على سطح المواد المركبة بسبب الاهتزاز والدوران ، تم إجراء تحليل FTIR في نطاق 500 سم إلى 4000 سم وتم تسجيل الأطياف الملحوظة لطول الموجة

، ترتبط القمم عند 1034 cm^{-1} بأوضاع اهتزاز C-O ، ويرجع طول الموجة 3243.72 cm^{-1} إلى التمدد O-H وعند 2353 cm^{-1} منسوب إلى اهتزاز وتمدد C-H [3].

1-4-1 تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لأكسيد النحاس النانوية:

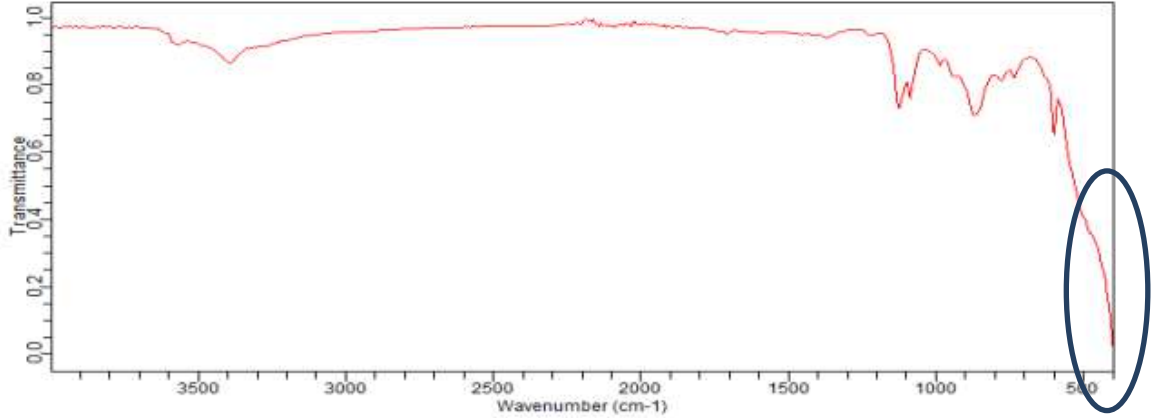


الشكل 49: طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد النحاس النانوية

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد النحاس النانوية المحضرة ذرورة أو قمة تظهر ما بين الطول الموجي 400 cm^{-1} و 490 cm^{-1} تدل على وجود الرابطة Cu-O وهذا ما يدل على وجود مركب أكسيد النحاس [1]. في دراسة سابقة أفادت أن الطيف الذي يظهر النطاقات عند 471 cm^{-1} يتوافق مع وجود الأكسجين المعدني (M-O) .

كشفت طيف FTIR في نطاق 3885.07 cm^{-1} - 1.4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} يتوافق مع تمدد O-H للكحول الفينولات. تتوافق الذرورة عند 1585.49 cm^{-1} مع امتداد C-C بسبب الحلقة العطرية. النطاق القوي عند 983.70 cm^{-1} يتوافق مع الانحناء C-H بسبب مجموعة الألكيل ، كانت هذه المجموعات الوظيفية الموجودة دلالة على وجود بقايا لوجود مستخلص البروبوليس في العينة [5].

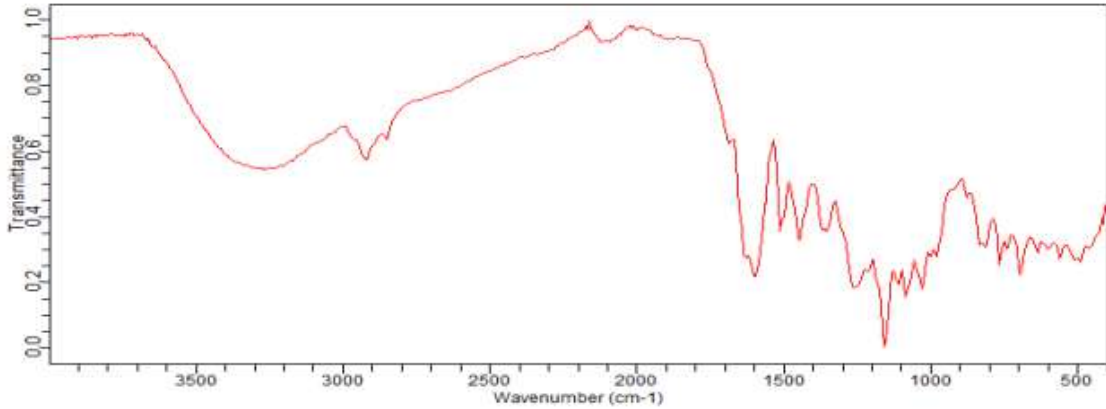
2-4-1- تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات اكسيد الزنك النانوية:



الشكل 50: طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات اكسيد الزنك

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المحضرة ذروة أو قمة تظهر ما بين الطول الموجي 400cm^{-1} و 490cm^{-1} تدل على وجود الرابطة Zn-O وهذا ما يدل على وجود مركب أكسيد الزنك[6].

3-4-1- تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لمستخلص البروبوليس:



الشكل 51: طيف الأشعة تحت الحمراء لمستخلص البروبوليس

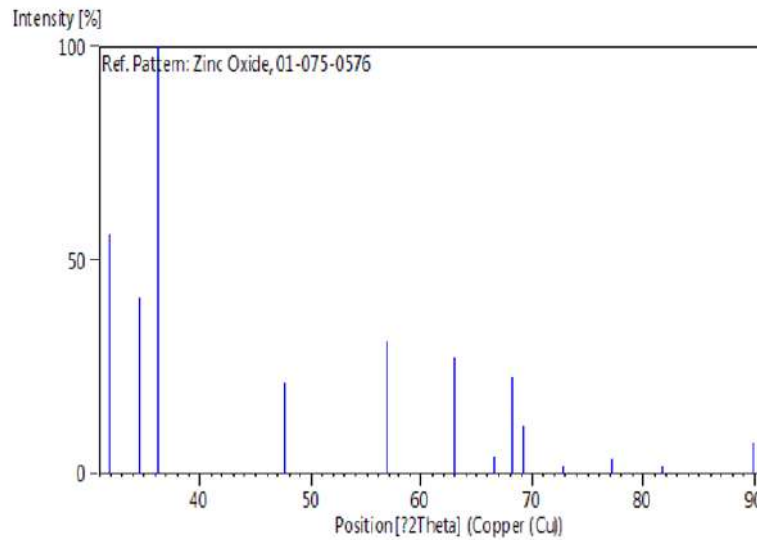
أظهر طيف FTIR أن النطاق عند 3369cm^{-1} يتوافق مع مجموعات الهيدروكسيل (O - H) ، الذي يدل على وجود مركبات الفلافانويد والفينول في مستخلص البروبوليس. تتوافق النطاقات عند 2927cm^{-1} و 2851cm^{-1} مع الامتدادات المتناظرة لـ CH_3 والامتدادات غير المتماثلة لـ CH_2 على

الفصل الخامس: النتائج و المناقشة

التوالي ، مما يشير إلى وجود مركبات ألكيل طويلة السلسلة في مستخلص البروبوليس. ارتبطت نطاقات الامتصاص مع بقايا شمع المستخلص. نطاقات الامتصاص عند 1701 cm^{-1} C = O ، 1614 cm^{-1} C=C ، 1454 cm^{-1} (عطري) C – H وعند 1365 cm^{-1} (عطري) (C-O) ، ارتبطت بوجود من مركبات الفلافانويد^[7].

4-4-1- تحليل طيف حيود الاشعة السينية (DRX) لجسيمات اكسيد الزنك النانوية و جسيمات اكسيد النحاس (ZnO-CuO NPS):

تم التأكد من طيف اشعة DRX من تشكل الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO) كما تم حساب القطر المتوسط للجسيمات بعلاقة شيرور و الذي كان 14.78 نانومتر، و هو جيد مقارنة بالدراسات السابقة التي كان فيها القطر بين 25-80 نانومتر. العينات الأخرى لم تتمكن من تحليلها أو أن أطيافها حصل فيها خطأ.



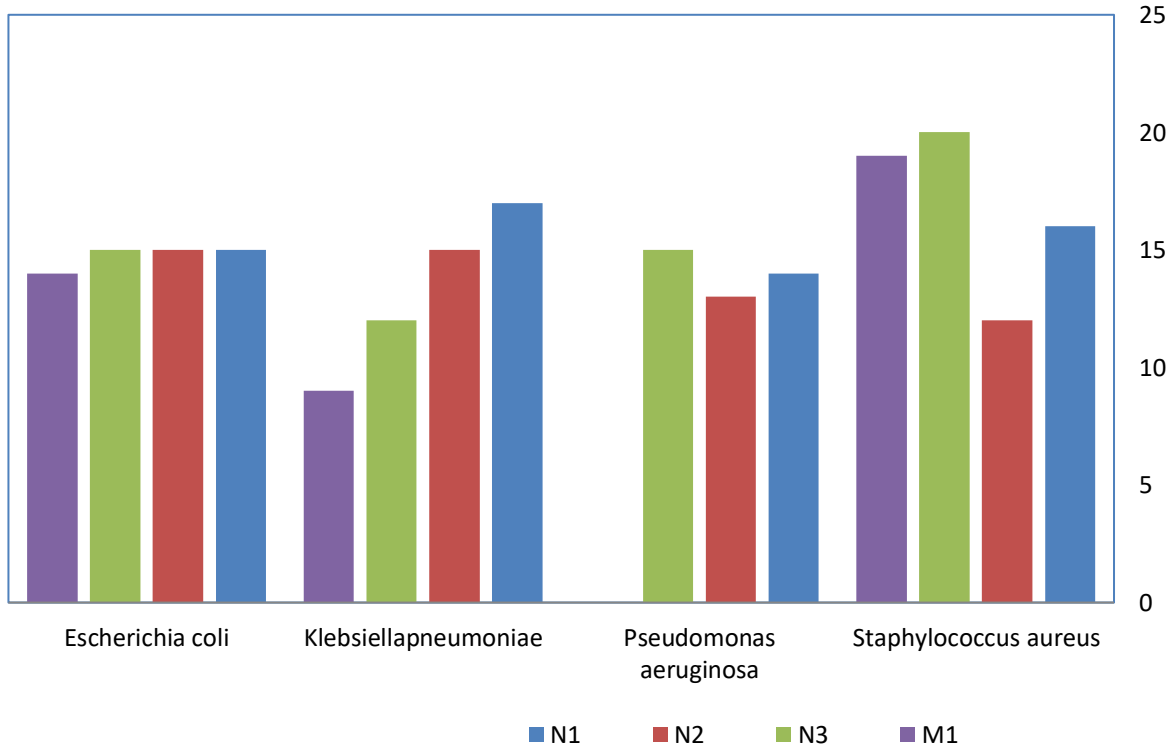
الشكل 52: طيف اشعة انعراج الاشعة السينية لأكسيد الزنك

1-5-دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا:

الجدول 6: اقطار المثبطات (mm) لانواع البكتيريا

		Antibacterial screening ZN (mm)			
		<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Klebsiellapneumoniae</i> ATCC 13883	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932
N1	50mg/ml	15	17	14	16
N2	50mg/ml	15	15	13	12
N3	50mg/ml	15	12	15	20
M1	20mg/ml	14	9	-	19

اقطار التثبيط للعينات المدروسة (mm)



الشكل 53: تمثيل الاعمدة لمقارنة اقطار التثبيط للعينات المدروسة

❖ التحليل و المناقشة:

من خلال النتائج المتحصل عليها من الجدول و المخطط السابق نلاحظ ان:

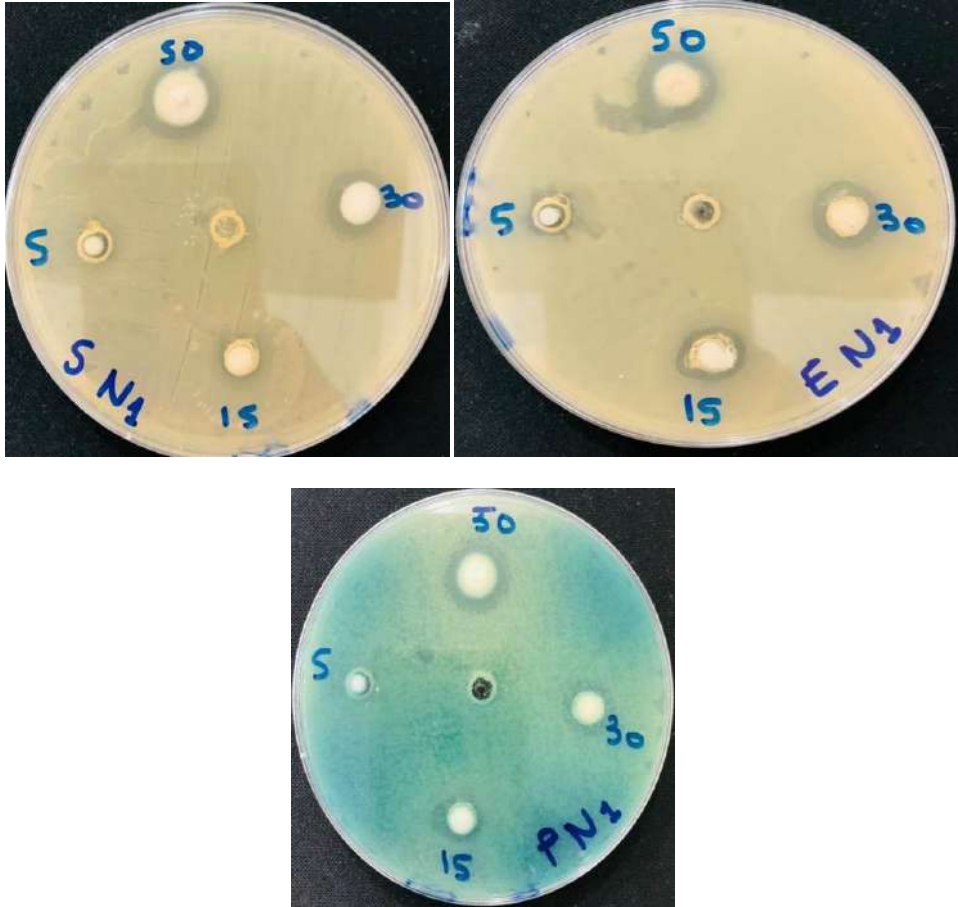
- النوع الاول من البكتيريا (*E.Coli*) سجلت ثلاث اقطار تثبيطية متماثلة عند العينات (N1.N2.N3) حيث بلغ 15 mm وكان اقل قطر تثبيطي عند العينة (M1) اذ بلغ 14 mm.

- النوع الثاني من البكتيريا (*Klebsiellapneumoniae*) كان اعلى قطر تثبيطي عند العينة (N1) بلغ 17 mm بينما اقل قطر تثبيطي عند العينة (M1) و الذي بلغ 9 mm.

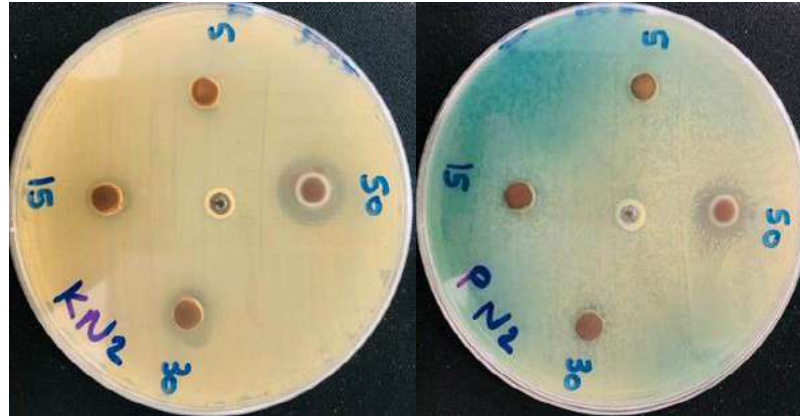
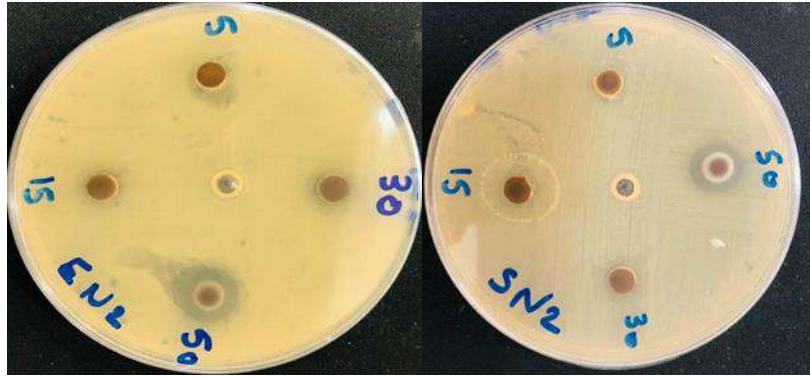
- النوع الثالث من البكتيريا (*P.aeruginosa*) تم تسجيل اعلى قطر تثبيطي عند (N3) و الذي بلغ 15 mm بينما لم نجد اي فاعلية اتجاه العينة (M1).

- النوع الرابع من البكتيريا (*S.aureus*) كان اعلى قطر تثبيطي عند العينة (N3) اذ بلغ 20 mm بينما كان اقل قطر تثبيطي عند العينة N2.

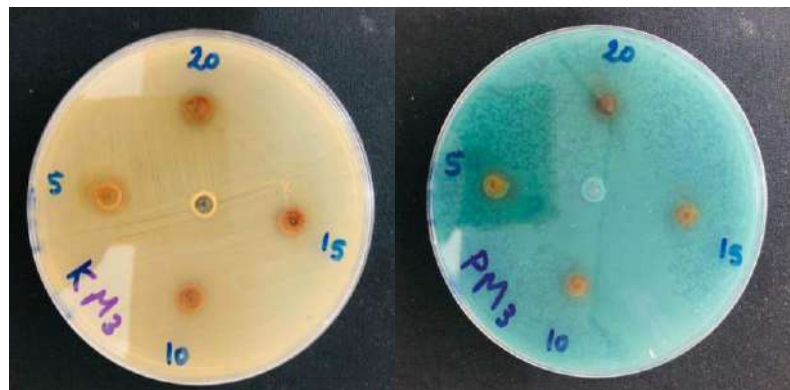
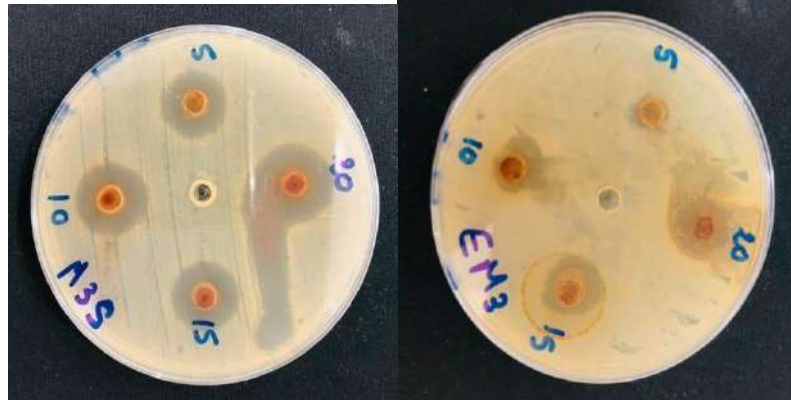
ومنه يمكن القول ان النوع الاول من الكتيريا (*E.Coli*) كانت اكثر حساسية للعينات (N1.N2.N3) و النوع الثاني من البكتيريا (*Klebsiellapneumoniae*) كانت اكثر حساسية للعينة (N1)، بينما النوع الثالث (*P.aeugruginosq*) و الرابع من البكتيريا (*S.aureus*) كانت اكثر حساسية للعينة (N3).



الشكل 54: صور اطباق بيتري التي تم فيها اختبارات العينة N1



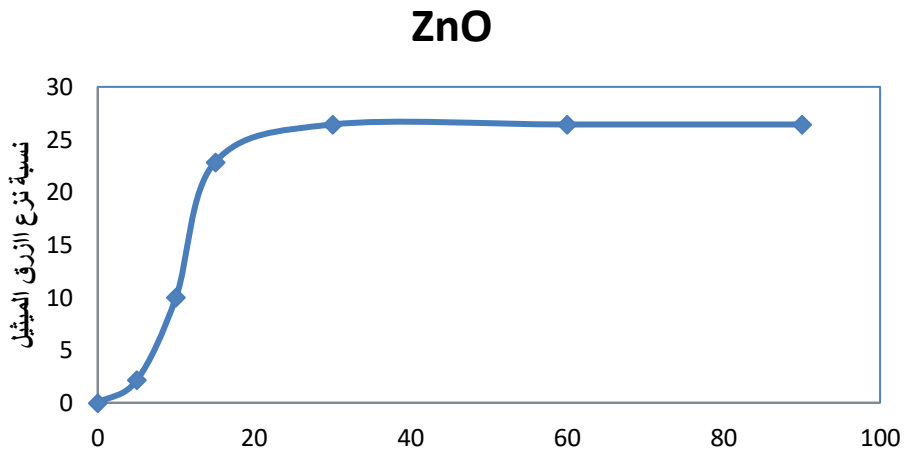
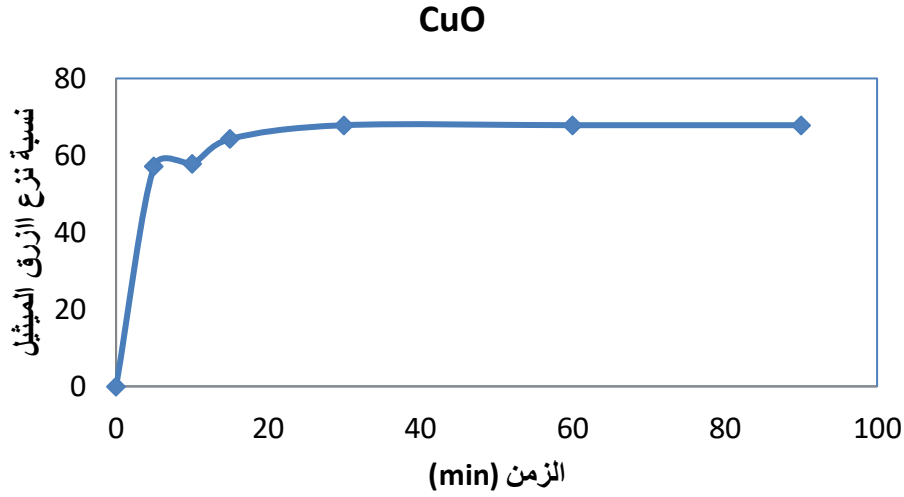
الشكل 55: صور اطباق بيتري التي تم فيها اختبارات العينة N2



الشكل 56: صور اطباق بيتري التي تم فيها اختبارات العينة M1 و هي لمستخلص البروبوليس

6-1-دراسة اختبار ازالة الملوثات:
الجدول 7: قراءات الامتصاصية (A)

ZnO	CuO	الزمن
1.40	1.40	T0
1.37	0.60	T=5min
1.26	0.59	T=10min
1.08	0.50	T=15min
1.03	0.45	T=30min
1.03	0.45	T=60min
1.03	0.45	T=90min



الشكل 57: منحنيات نسبة نزع ازرق الميثيل بدلالة الزمن باستخدام الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك و اكسيد النحاس بواسطة الحفز الضوئي.

❖ التحليل والمناقشة:

يمثل الشكلين (48) و (49) نسبة نزع ازرق الميثيل لكل من جسيمات النانو لأكسيد النحاس (NPSCuO) وجسيمات النانو لأكسيد الزنك (ZnO NPS) حيث بلغت نسبة نزع ازرق الميثيل لجسيمات أكسيد النحاس (67.85%) و بالنسبة لأكسيد الزنك بلغت (26.42%).

ومنه يمكن القول ان نسبة نزع ازرق الميثيل لجسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPS) كانت أكثر فعالية من نسبة نزع ازرق الميثيل لجسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPS). اما المزيج اكسيد الزنك و النحاس فلم يظهر اي فعالية في نزع ازرق الميثيل.

و النسبة المتحصل عليها تعتبر متوسطة مقارنة بالدراسات السابقة، فمثلا كانت نسبة نزع الملوثات لخليط النانو Cu-Ag حوالي 97% في دراسة محمد اسماعيل. و نسبة نزع الملوثات لـ Cu-Clay حوالي 95%^[8].

الختامة

توصلت هذه الدراسة إلى أن تقنية التخليق الأخضر للجسيمات النانوية لأكسيد المعادن باستخدام مستخلصات نباتية، وبالأخص مستخلص العكبر، تعتبر واعدة وصديقة للبيئة كبديل للتوليف الكيميائي التقليدي. أظهرت الدراسة أن مستخلص العكبر يحتوي على كمية أعلى من الفينولات بنسبة 88.78 ملغ/غم مقارنة بالفلافانويدات التي بلغت 54.59 ملغ/غم. تم تحليل ودراسة خصائص الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس (CuO) وأكسيد الزنك (ZnO) باستخدام تقنيات مختلفة مثل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء.

تم تقييم النشاط البيولوجي للجسيمات النانوية ضد أربعة سلالات بكتيرية ممرضة أظهرت النتائج تأثيرات متفاوتة على نمو البكتيريا، حيث أظهرت *E. coli* أقطار تثبيطية متماثلة تتراوح بين 14 ملم و 15 ملم، في حين كانت *K. pneumoniae* أكثر حساسية وأظهرت أعلى قطر تثبيطي بلغ 17 ملم. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس وأكسيد الزنك نسب تدهور متوسطة إلى عالية لصبغة اللون الزرقاء الميثيل، بينما لم تظهر المزيج ZnO-CuO أي فعالية.

وفيما يتعلق بالتحلل الضوئي، بلغت نسبة نزع اللون لالزرق الميثيل لجسيمات أكسيد النحاس 67.85% ولجسيمات أكسيد الزنك 26.42%. أظهرت جسيمات أكسيد النحاس فعالية أعلى في تحلل صبغة اللون لالزرق الميثيل مقارنة بجسيمات أكسيد الزنك. ومع ذلك، لم يظهر المزيج ZnO-CuO أي فعالية في تحلل الصبغة.

تعتبر النسب المستحصلة معتدلة مقارنة بالدراسات السابقة، وعليه يمكن استنتاج أن الجسيمات النانوية المخلفة قد تكون لها تطبيقات متنوعة في المجالات الطبية والبيئية.

تتطلب الأبحاث المستقبلية تحسين عملية التخليق ودراسة خصائص الجسيمات النانوية وتطبيقاتها في المجالات الطبية والبيئية. كما ينبغي استكشاف آليات نشاطها البيولوجي والتحلل الضوئي لهذه الجسيمات من أجل الاستفادة العملية منها.

الخلاصة: توصلت هذه الدراسة إلى أن تقنية التخليق الأخضر للجسيمات النانوية باستخدام مستخلصات نباتية مثل مستخلص العكبر قد تكون واعدة في تصنيع جسيمات أكسيد النحاس وأكسيد الزنك، وتظهر تأثيرات بيولوجية وتحلل ضوئي معتدلة. تستحق هذه الدراسة مزيداً من البحث والتطوير لتحسين عملية التخليق وتحسين الخصائص وتطبيقات الجسيمات النانوية في المجالات الطبية والبيئية.

الملحق

الملحق 1:

كيفية حساب المردود للمواد المحضرة.

✓ مردود التصنيع لأكسيد الزنك:

اولا: نقوم بحساب الكتلة الابتدائية للزنك Zn كما يلي:

- حساب عدد المولات ل $Zn(CH_3COO^-)_2 \cdot 2H_2O$:

$$n = c \cdot v$$

- حساب الكتلة المولية ل $Zn(CH_3COO^-)_2 \cdot 2H_2O$:

$$M = M_{Zn(CH_3COO^-)_2} + 2M_{(H_2O)}$$

- حساب الكتلة:

$$n = m/M \Rightarrow m = n \cdot M$$

- حساب نسبة الزنك في اسيتات الزنك $Zn(CH_3COO^-)_2$:

$$Zn\% = [M_{zn} / M_{zn(CH_3COO^-)_2}] \cdot 100$$

- حساب كتلة الزنك:

$$M_{zn} = zn\% \cdot m_{zn(CH_3COO^-)_2}$$

ثانيا: نقوم بحساب كتلة الزنك في اكسيد النحاس ZnO:

- حساب الكتلة المولية ل ZnO:

$$M_{znO} = M_{zn} + M_O$$

- حساب نسبة الزنك في اكسيد الزنك:

$$Zn\% = [M_{zn} / M_{znO}] \cdot 100$$

الملاحق

- حساب كتلة الزنك الناتجة:

$$m_{Zn} = Zn\% \cdot m_{ZnO}$$

التعويض كتلة النانو الناتجة (m_{ZnO}) ويعني حساب الفرق بين وزن العلبة مملوءة وفارغة

حساب الفرق: وزن العلبة مملوء - وزن العلبة فارغة

- حساب المردود:

$$R\% = [m(Zn)_f / m(Zn)_i] \cdot 100$$

✓ حساب مردود التصنيع لأكسيد النحاس:

اولا: نقوم بحساب كتلة النحاس الابتدائية:

- حساب عدد المولات ل $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

$$n = c \cdot v$$

- حساب الكتلة المولية ل $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

$$M = M(CuSO_4) + M(5H_2O)$$

- حساب الكتلة:

$$m = n \cdot M$$

- حساب نسبة النحاس:

$$Cu\% = [M_{Cu} / M_{CuSO_4}] \cdot 100$$

$$m_{Cu} = Cu\% \cdot m_{CuSO_4}$$

و من هنا نتحصل على كتلة النحاس الابتدائية

ثانيا: نقوم بحساب كتلة النحاس الناتجة في اكسيد النحاس

- حساب الكتلة المولية لأكسيد النحاس:

الملاحق

$$MCuO = MCu + MCuO$$

- حساب نسبة النحاس في اكسيد الزنك:

$$Cu\% = MCu/MCuO$$

- حساب كتلة النحاس في النواتج:

$$mCu = Cu\%.mCuO$$

التعويض كتلة النانو الناتجة (mCuO) ويعني حساب الفرق بين وزن العبوة مملوءة وفارغة

حساب الفرق: وزن العبوة مملوء- وزن العبوة فارغة

- حساب المردود:

$$R\% = [mf(Cu)/mi(Cu)].100$$

✓ حساب مردود التصنيع لمزيج اكسيد الزنك واكسيد النحاس:

- حساب الفرق لأكسيد الزنك واكسيد النحاس:

$$mCuO-mZnO$$

حساب نسبة المزيج لأكسيد النحاس واكسيد الزنك:

$$mCuO-ZnO = \% CuO-ZnO.mCuO-mZnO$$

$$R\%CuO-ZnO=[(mCu-mZn)f/(mZn+mCu)i].100$$

الملحق 2: الاجهزة المستعملة



الشكل2: صورة فوتوغرافية للحاضنة



الشكل1: صورة فوتوغرافية لميزان حساس



الشكل4: صورة فوتوغرافية لجهاز الامواج فوق الصوتية



الشكل3: صورة فوتوغرافية لجهاز الطرد المركزي

الملخص

تمت دراسة تقنية التخليق الأخضر للجسيمات النانوية لأكسيد المعادن باستخدام مستخلصات نباتية كبديل واعد للتوليف الكيميائي التقليدي. في هذا البحث، تم استخدام مستخلص العكبر (Propolis) كمصدر لارجاع لأيونات النحاس والزنك لتشكيل جسيمات نانوية من أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد الزنك (ZnO). تمت دراسة خصائص هذه الجسيمات باستخدام تقنيات مثل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) والأشعة السينية (XRD) والأشعة تحت الحمراء (FT-IR). تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس وأكسيد الزنك والمزيج ZnO-CuO باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية، ولاحظنا أن مستخلص العكبر قادر على ارجاع أيونات النحاس والزنك إلى جسيمات نانوية من أكسيد النحاس وأكسيد الزنك في زمن ودرجة حرارة محددة. أظهرت النتائج البيولوجية فعالية متفاوتة في مقاومة البكتيريا لأربعة أنواع من السلالات البكتيرية الممرضة (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*) المصنعة في التدهور الضوئي لصبغة اللون أزرق الميثيل، ولاحظنا أن الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك وأكسيد النحاس تظهر نسبة تدهور متوسطة إلى عالية نسبياً، بينما لم يظهر المزيج أي فعالية. بناءً على ذلك، يمكن أن تكون للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس وأكسيد الزنك تطبيقات في المجالات الطبية والبيئية.

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، العكبر (Propolis)، الجسيمات النانوية، أكسيد النحاس، أكسيد الزنك، الفعالية البيولوجية.

Abstract

The green synthesis of metal oxide nanoparticles using plant extracts has been investigated as a promising alternative to conventional chemical synthesis. In this study, propolis extract was used as a reducing agent for copper and zinc ions to form nano-sized particles of copper oxide (CuO) and zinc oxide (ZnO). The properties of these particles were studied using techniques such as UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The stability of the nano-sized particles of copper oxide, zinc oxide, and the ZnO-CuO mixture was analyzed using UV-Vis spectroscopy, and it was observed that propolis extract was able to reduce copper and zinc ions to nano-sized particles of copper oxide and zinc oxide at specific time and temperature conditions. The biological results showed varying effectiveness in inhibiting the growth of four pathogenic bacterial strains (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*). Additionally, the synthesized particles were used in the photocatalytic degradation of methyl blue dye, and it was found that the nano-sized particles of zinc oxide and copper oxide exhibited moderate to high degradation rates, while the mixture showed no significant activity. Based on these findings, nano-sized particles of copper oxide and zinc oxide hold potential applications in the medical and environmental fields.

Keywords: green synthesis, propolis extract, nano-sized particles, copper oxide, zinc oxide, biological activity.