



رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الكيمياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر مهني في الكيمياء

تخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد الطلبة :

عبد العزيز غريب – محمد وطوط

المساهمة في تصنيع الجسيمات النانوية ( $ZnO$ ) و ( $CuO$ )  
وتطبيقاتها في النشاط المضاد للبكتيريا

نوقشت علنا يوم : 2025 / 05 / 29

أمام لجنة المناقشة :

رئيسة	أستاذة محاضرة قسم - أ	سمية شيحي
مناقشة	أستاذة محاضرة قسم - أ	رشيدة زواري أحمد
مؤطرة	أستاذة محاضرة قسم - أ	حنان دباش

السنة الجامعية : 2025 / 2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الشكر والتقدير

الحمد لله أولاً وآخراً، ظاهراً وباطناً، على توفيقه وفضله، والصلاة والسلام على من أرسله الله رحمة للعالمين، سيدنا محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين.

وها نحن نضع آخر لمساتنا على هذا العمل، ولا يسعنا إلا أن نرفع أكفّ الشكر لله عز وجل، الذي أمدنا بعونه، ووفقنا لإتمام هذا الجهد المتواضع.

نتوجه بخالص عبارات الشكر والعرفان لمشرفتنا الفاضلة، الدكتورة دباش حنان، لما قدمته من دعم وتوجيه كريم كانت لها بالغ الأثر في إتمام هذا العمل على الوجه الأكمل، فلها منا أسمى آيات التقدير والاحترام.

كما نشمّن عالياً جهود أعضاء لجنة المناقشة لما أبدوه من اهتمام وملاحظات بناءة ساهمت في تطوير مضمون هذا البحث.

ولا يفوتنا أن نتوجه بالشكر الجزيل لكل أساتذة قسم الكيمياء وعلى رأسهم د محمد رضا وهراني ، د زواري احمد رشيدة ، د حداد العربي ، د دهامشية محمد.

ولا ننسى أن نتقدم بالشكر الجزيل للطاقم المسؤول عن المختبر حفيضة ترعة ، كنزة غانم ، حليلة زيدان ، كريمة بلول ، منى بوحامد ، على تعاونهم ودعمهم المستمر.

وفي الختام، نسأل الله أن يتقبل هذا العمل بقبول حسن، وأن يجعله خالصاً لوجهه الكريم، فله الحمد أولاً وآخراً.

## الإهداء

أهدي هذا العمل إلى من له الفضل أولاً وآخرأ إلى الله سبحانه وتعالى، الذي بنعمته تم الصالحات

وبفضل تيسر الخطى، فله الحمد كما ينبغي .

إلى مروح والدي الغالي الذي انتقل إلى رحمة الله، وكان خير أب ومعلم، وغرس في قلمي الإخلاص والسعي .

إلى أمي المحنون، التي ضحّت من أجلي بكل غالٍ ونفيس، فكانت سندي وحضني الدافئ، وصبرت على

غيابي وتعب الدراسة .

إلى إخوتي وأخواتي، مرفاق الدرب الذين لا يبخلون عليّ بدعمهم وحبهم، فكانوا عونني في السراء والضراء .

إلى الأستاذة الفاضلة دباش حنان، التي كانت خير مرشدة ومعلمة، ففتحت لي آفاق العلم بصبرها وحكمة

توجيهاتها .

إلى صديقي الغالي عبد العزيز غريب، الذي كان أخاً لم تلده أمي، فكان نعم الصديق والأخ في الله، يشاركني

همومي ويفرح لنجاحي .

مراجياً من المولى عز وجل أن يتقبل هذا الجهد خالصاً لوجهه الكريم، وينفع به العلم وأهله .

## محمد

## الإهداء

أهدي هذا العمل إلى من له الفضل أولاً وآخر إلى الله سبحانه وتعالى، الذي بنعمته تتم الصالحات

وبفضل تيسر الخطى، فله الحمد كما ينبغي .

أهدي ثمرة عملي هذا إلى من كلله الله بالهبة والوقار . . إلى من علمني العطاء دون انتظار . . . إلى من أحمل اسمه

بكل اقتحار . أرجو من الله أن يحفظك ويطيل في عمرك . . والدي العزيز

من تعجز كلماتي وتنحني هامتي لعظيم عطائها شمس حياتي التي لا تغيب وسيلتي إلى الجنة إلى شمعة النور في

الظلمات نعم المجلس وغير الأتيسر إلى أعلى الحجاب أمي الحبيبة

إلى السند والظهر والروح . . إلى مرفقاتي في الحياة . . الجبال التي اسند عليها نفسي عند الشدائد . . معكم أكون

أنا وبدونكم أكون مثل أي شيء إلى سعادتني وإخوتي وأخواني

إلى الأستاذة الفاضلة دباش حنان، التي كانت خير مرشدة ومعلمة، ففتحت لي آفاق العلم بصبرها وحكمة

توجيهاتها .

إلى صديقي الغالي محمد وطوط، الذي كان أخاً لم تلده أمي، فكان نعم الصديق والأخ في الله، يشاركني همومي

ويفرح لنجاحي .

مراجياً من المولى عز وجل أن يتقبل هذا الجهد خالصاً لوجهه الكريم، وينفع به العلم وأهله .

## عبد العزيز

## ملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير جسيمات نانوية من أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد النحاس (CuO) باستخدام طريقة التصنيع الأخضر اعتمادًا على مسحوق قشور البرتقال كمصدر نباتي طبيعي. تميّزت طريقة التحضير بتقنية العجن المباشر لمسحوق القشور مع المحاليل المائية لأملاح المعادن دون الحاجة إلى تسخين أو إضافات كيميائية، مما يجعلها بديلاً بيئياً وآمناً عن لبقية الطرق.

قمنا في هذه الدراسة إجراء تحاليل مختلفة لتوصيف المواد المحضرة، من بينها مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التي نأكدنا من خلالها من زوال المركبات العضوية وظهور روابط معدنية مميزة، والتحليل الطيفي (UV-Vis) الذي مكننا من حساب فجوة الطاقة البصرية، والتي بلغت 3,82 إلكترون فولت لكل من ZnO و CuO، إضافة إلى تحليل حيود الأشعة السينية (DRX) الذي أظهر تكوّن أطوار بلورية نقية بحجم نانوي تراوح بين 15.85 و 32.63 نانومتر.

كما قمنا أيضاً باختبار العينات في تطبيقين بيئيين وبيولوجيين : إزالة صبغة أزرق الميثيلين والنشاط المضاد للبكتيريا. حيث أظهرت عينة (ZnO) فعالية متفاوتة باختلاف التركيز، خاصة (2 g) ZnO ضد *E. coli* و (6 g) ZnO ضد *S. aureus*، في حين لم تُظهر عينات (CuO) أي فعالية تُذكر. كما لم تسجل أي من العينات نشاطاً ضد الفطر *Candida albicans*.

## الكلمات المفتاحية:

الجسيمات النانوية، التصنيع الأخضر، قشور البرتقال، ZnO، CuO، DRX، UV – Vis، FTIR، النشاط المضاد للبكتيريا، التحفيز الضوئي.

## **Abstract**

The aim of this study was to synthesize zinc oxide (ZnO) and copper oxide (CuO) nanoparticles using a green synthesis approach based on orange peel powder as a natural plant source. The preparation method employed a direct kneading technique involving orange peel powder and aqueous solutions of metal acetates, without the need for heating or chemical additives, thereby offering an environmentally friendly and safe alternative to conventional synthesis methods.

The synthesized materials were characterized using various analytical techniques. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy confirmed the removal of organic compounds and the emergence of characteristic metal–oxygen bonding. UV–Visible (UV–Vis) spectroscopy enabled the determination of the optical band gap, which was found to be 3.82 eV for both ZnO and CuO. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the formation of pure crystalline phases, with particle sizes in the nanoscale range, varying from 15.85 to 32.63 nanometers.

The synthesized nanoparticles were further evaluated for their environmental and biological applications, specifically in methylene blue dye degradation and antibacterial activity assays. ZnO samples exhibited varying levels of antibacterial activity depending on concentration, with ZnO (2 g) showing notable activity against *Escherichia coli* and ZnO (6 g) against *Staphylococcus aureus*. In contrast, CuO samples did not exhibit significant antibacterial effects. None of the tested samples displayed antifungal activity against *Candida albicans*,

## **Keywords :**

Nanoparticles, Green synthesis, Orange peel, *Citrus Sinensis*, ZnO, CuO, XRD, UV-Vis, FTIR, Antibacterial activity, Photocatalysis

## قائمة الرموز

الشرح	الرمز
أكسيد الزنك	ZnO
أكسيد النحاس	CuO
ثاني أكسيد التيتانيوم	TiO <sub>2</sub>
(Nanoparticles) الجسيمات النانوية	NPs
(Quantum Dots) النقاط الكمومية	QDs
(Triethanolamine) ثلاثي إيثانول أمين	TEA
وحدة قياس فجوة الطاقة ( إلكترون فولت )	eV
مطيافية الإلكترونات السينية	XPS
الجهد السطحي (Zeta potential) (mV)	Z
المجهر النفقي الماسح	STM
الخلايا الشمسية الحساسة للأصباغ	DSSCs
مقياس الحموضة	pH
الحمض النووي	DNA
الليبوبوليسكاريد	LPS
التركيز الأدنى المثبط	MIC
التركيز الأدنى القاتل	MBC
أنواع الأوكسجين التفاعلية	ROS
جنور الهيدروكسيل	•OH
أيونات الأوكسجين الفائق	O <sub>2</sub> • <sup>-</sup>
رقم تسجيل المركب الكيميائي	N°CAS
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	FTIR
التحليل الطيفي فوق البنفسجي-المرئي	UV-Vis
حيود الأشعة السينية	DRX
(energy) الطاقة تقاس بوحدة الإلكترون فولط	E
ثابت بلانك (Planck's constant) قيمته $6,626 \times 10^{-34}$	H
سرعة الضوء في الفراغ (Speed of light) قيمتها $3 \times 10^8$	C
الطول الموجي (Wavelength) وحدته بالنانومتر أو المتر	$\lambda$

قائمة المصطلحات	
المصطلح	الشرح
Wavenumber	( $\text{cm}^{-1}$ ) عدد الموجات
Transmission	(%) النفاذية
Wavelength	(nm) الطول الموجي
Absorbance	الامتصاصية – بدون وحدة
D	حجم البلورة – نانومتر (nm)
d-spacing	( $\text{Å}$ ) المسافة بين المستويات البلورية
Intensity	شدة القمة – وحدة نسبية
FWHM	عرض القمة عند نصف الارتفاع – درجة ( $^{\circ}$ )
$2\theta$	زاوية الحيود – درجة ( $^{\circ}$ )
HKL	مؤشرات ميلر للمستويات البلورية
Monoclinic	نظام بلوري أحادي الميل
Hexagonal wurtzite	النظام البلوري السداسي لأكسيد الزنك

## فهرس الاشكال :

- 30..... مراحل تحضير الاكاسيد النانوية.....
- 31..... مخطط طريقة تحضير الاكاسيد النانوية.....
- 34..... طيف FTIR لعينات ZnO.....
- 34..... تكبير للمنطقة 700-400  $\text{cm}^{-1}$  من طيف FTIR التي تظهر قمم Zn-O.....
- 35..... طيف FTIR لعينات CuO.....
- 36..... تكبير للمنطقة 700-400  $\text{cm}^{-1}$  من طيف FTIR التي تظهر قمم Cu-O.....
- 37..... طيف UV-Vis لعينات CuO.....
- 38..... تكبير للمنطقة 370-300 من طيف UV-Vis.....
- 39..... طيف UV-Vis لعينات ZnO.....
- 40..... تكبير للمنطقة 400-300 من طيف UV-Vis.....
- 42..... طيف مركب DRX لثلاث عينات من ZnO.....
- 42..... عرض منفصل لأطياف DRX لثلاث عينات من ZnO.....
- 44..... طيف مركب DRX لثلاث عينات من CuO.....
- 44..... عرض منفصل لأطياف DRX لثلاث عينات من Cu.....
- 47..... اطياف مردود امتصاصية.....
- 55..... صورة مخبرية توضح مناطق التثبيط الناتجة عن تفاعل غ ZnO مع السلالات البكتيرية.....
- 55..... صورة مخبرية توضح مناطق التثبيط الناتجة عن تفاعل غ ZnO مع السلالات البكتيرية.....

## فهرس الجداول :

مقارنة بين التصنيع الاخضر والطرق الكيمائية التقليدية.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.
معلومات المواد الكيمائية المستعملة.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.
الخصائص البلورية المحسوبة من تحليل لعينات ZnO	43.....
الخصائص البلورية المحسوبة من تحليل لعينات CuO	45.....
نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب ZnO 2g	49.....
نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب ZnO 4g	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.
نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب ZnO 6g	51.....
نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب CuO 2g	52.....
نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب CuO 4g	53.....
نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب CuO 6g	54.....

## الفهرس

1. المقدمة:.....
- 1-1- تعريف المواد النانوية (*Nanomaterials*) [5]:.....
- 3-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد النانوية [7] :.....
- 1-3-1- الخصائص الفيزيائية للمواد النانوية:.....
- 2-3-1- الخصائص الكيميائية للمواد النانوية:.....
- 2-1- طرق تحضير الجسيمات النانوية [8] :.....
- 1-2-1- الطرق الفيزيائية:.....
- 2-2-1- الطرق الكيميائية:.....
- 3-2-1- الطرق الكهروكيميائية :.....
- 3-1- تطبيقات المواد النانوية في المجالات المختلفة [10] :.....
- 1-3-1- مجال السيارات :.....
- 2-3-1- مجال الطاقة :.....
- 3-3-1- المجال الدفاعي :.....
- 4-3-1- المجال البيئي :.....
- 5-3-1- مجال الغذاء والزراعة :.....
- 6-3-1- مجالات أخرى (التجميل، الرياضة، البناء) :.....
- 1-4-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك النانوي (ZnO) :.....
- 2-4-1- التطبيقات الحديثة لأكسيد الزنك النانوي (*ZnO Nanoparticles Applications*) :.....
- 5-1- خصائص وتطبيقات أكسيد النحاس النانوي (NPsCuO) [12] :.....
- 1-5-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس النانوي (CuO) :.....
- 6-1- التطبيقات المحتملة لأكسيد النحاس النانوي (*CuO Nanoparticles Applications*) :.....
- 1-2- التعريف بالتصنيع الأخضر للجسيمات النانوية.....
- 2-2- مميزات التصنيع الأخضر مقارنة بالطرق الكيميائية التقليدية [14] :.....
- 3-2- دور المستخلصات النباتية في التصنيع الأخضر [15] :.....
- 4-2- آليات التفاعل في التصنيع الأخضر [16] :.....
- 1-4-2- مرحلة الاختزال (*Bioreduction*) :.....
- 2-4-2- مرحلة التثبيت (*Capping*) :.....
- 3-4-2- مرحلة النمو والتبلور (*Growth and Crystallization*) :.....
- 5-2- قشور البرتقال كمادة نباتية فعالة [17] :.....
- 1-5-2- التركيب الكيميائي لقشور البرتقال [18] :.....
- 3- مفاهيم عامة حول البكتيريا [20] :.....
- 1-3- الفرق بين البكتيريا موجبة وسالبة الغرام [21] :.....

- 21.....2-3- طرق تقييم النشاط المضاد للبكتيريا [22] : .....
- 22.....4-3- آليات تأثير ZnO NPs و CuO NPs على الخلايا البكتيرية [23] : .....
- 23.....5-3- العوامل المؤثرة على النشاط المضاد للبكتيريا [24] : .....
- 23.....1-5-3- حجم الجسيمات (Particle Size): .....
- 23.....2-5-3- الشكل البلوري والمورفولوجيا (Crystallinity and Morphology) : .....
- 23.....3-5-3- تركيز الجسيمات (Concentration) : .....
- 23.....6-3- طريقة التصنيع والمعالجة (Synthesis Method and Post-Treatment): .....
- 24.....7-3- الشحنة السطحية (Surface Charge) : .....
- 24.....8-3- نوع البكتيريا (Type of Bacteria) : .....
- 24.....9-3- الظروف البيئية (Environmental Conditions) : .....
- 24.....10-3- الإضافات والتركيب الكيميائي (Doping and Composite Formation) : .....
- 24.....1-11-3- استخدام أكسيد الزنك (ZnO) كمضاد ميكروبي : .....
- 25.....2-11-3- استخدام أكسيد النحاس (CuO) كمضاد ميكروبي : .....
- 29.....تحضير العينات : .....
- 31.....مخطط يوضح طريقة تحضير ZnO و CuO Nps. ....
- 32.....2-4- التشخيص : .....
- 34.....5- مناقشة و تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة ZnO و CuO المحضرة بطريقة التصنيع الأخضر : .....
- 35.....• تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة ZnO المحضرة بطريقة التصنيع الأخضر : .....
- 36.....• تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة CuO المحضرة بطريقة التصنيع الأخضر : .....
- 37.....1-5- مناقشة وتحليل طيف UV – Vis لعينات ZnO و CuO النانوية : .....
- 37.....• CuO : .....
- 38.....• تحليل طيف UV – Vis لعينات CuO النانوية : .....
- 39.....• التحليل والملاحظات : .....
- 40.....• تحليل طيف UV – Vis لعينة ZnO النانوية : .....
- 40.....• تفسير النتائج : .....
- 44.....2-3-5- بالنسبة لعينات CuO : .....
- 46.....4-3-5- تأثير التراكيز المختلفة للأملاح على البنية البلورية : .....
- 46.....5-3-5- تأثير التصنيع الأخضر : .....
- 47.....4-5- تحليل نتائج إزالة أزرق الميثيلين باستخدام الجزيئات النانوية المحضرة : .....
- 48.....5-5- تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO و CuO باستخدام تقنية آبار الأغار: .....
- 49.....1-5-5- النتائج : .....
- 55.....2-5-5- مناقشة نتائج الفعالية المضادة للبكتيريا : .....

55.....: (ZnO -3-5-5 2-4-6 غ):

56.....: 6-5 - خلاصة المناقشة:

58.....: الخاتمة العامة:



المقدمة:

يُعد علم النانو من التخصصات العلمية الحديثة التي تشهد تطوراً متسارعاً، حيث يهتم بدراسة المواد والهياكل متناهية الصغر التي تقع أبعادها في نطاق النانومتر، أي ما يعادل جزءاً من المليون من المليمتر. وتكمن أهمية هذا المجال في قدرته على فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد عند هذا المستوى الدقيق، والتي تختلف جذرياً عن خصائصها في الأبعاد الأكبر. وقد ساهم علم النانو في إحداث تحول نوعي في العديد من القطاعات الحيوية، مثل الإلكترونيات الدقيقة والطب والطاقة، بالإضافة إلى دوره المحوري في فهم العمليات البيولوجية الدقيقة [1].

ومع تنامي الحاجة إلى تقنيات تصنيع أكثر أمناً واستدامة، ظهر التخليق الأخضر كأحد التوجهات الحديثة في مجال النانو تكنولوجيا، والذي يعتمد على استخدام مصادر طبيعية، مثل المستخلصات النباتية والكائنات الدقيقة، لتخليق الجسيمات النانوية بطريقة بيئية غير سامة. ويُعد هذا النهج بديلاً واعدًا للطرق الكيميائية التقليدية التي قد تُسبب تلوثاً بيئياً أو تشكل خطراً صحياً.

إن الدمج بين علم النانو ومبادئ الكيمياء الخضراء يُمثل خطوة استراتيجية نحو تطوير مواد وتقنيات مبتكرة تحقق التوازن بين التقدم العلمي والحفاظ على البيئة، مما يعزز من فرص استخدام هذه المواد في التطبيقات الطبية، البيئية، والصناعية بشكل آمن وفعال [2].

وفي هذا السياق، حظيت جسيمات أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) وأكسيد النحاس ( $CuO$ ) النانوية باهتمام واسع في البحوث العلمية والتطبيقات الصناعية حيث تمثل نماذج رائدة في تطبيقات علم النانو بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة. تُعد  $ZnO$  من أكثر الجسيمات النانوية استخداماً في المجال التجاري، لاسيما في مستحضرات التجميل وواقيات الشمس، نظراً لقدرتها العالية على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وسلامتها النسبية على الجلد مقارنة بالجسيمات الأكبر. كما تُظهر  $ZnO$  كفاءة ملحوظة في امتصاص المركبات العضوية والمعادن الثقيلة، بالإضافة إلى استخدامها كمحفز نانوي وحساس في الأجهزة الدقيقة، وكمادة مضادة للميكروبات. وقد كشفت الأبحاث عن إمكانية استخدام  $ZnO$  نانوي في علاج بعض أنواع السرطان من خلال تحفيز الإجهاد التأكسدي في الخلايا السرطانية. وتجدر الإشارة إلى أن خصائصها السامة ترتبط ارتباطاً مباشراً بالحجم والتركيز، حيث ترتفع الذوبانية مقارنة بالشكل التقليدي، مما يزيد من تفاعلها البيولوجي.

أما  $CuO$  النانوي، فيتمتع بفجوة طاقة ضيقة تجعله مناسباً لتطبيقات الخلايا الشمسية والفوتونية، إلى جانب خصائص إلكترونية مميزة كالموصلية الفائقة. يُستخدم  $CuO$  في مجموعة واسعة من المجالات مثل البطاريات، المحفزات، أجهزة الاستشعار، وتحسين لزوجة الموائع والتوصيل الحراري. وقد أثبتت فعاليته كمادة مضافة إلى الزيوت لتقليل الاحتكاك وإصلاح الأسطح المعدنية، كما يُستخدم في البوليمرات لإنتاج

مركبات ذات خصائص ميكانيكية وكيميائية محسنة. وتُعد جسيمات  $CuO$  النانوية بديلاً اقتصادياً واعدًا لأكاسيد المعادن النبيلة مثل الفضة، نظرًا لانخفاض تكلفتها وسهولة دمجها. كما تُظهر نشاطًا بكتيريًا انتقائيًا ضد بعض الأنواع مثل *E. coli*، ما يفتح المجال أمام استخدامها كمضاد ميكروبي متخصص. وتكمن خطورتها المحتملة في قدرتها العالية على توليد أنواع الأكسجين التفاعلية ( $ROS$ )، مما يُسبب ضغطًا أكسديًا في الخلايا ويساهم في تأثيراتها السمية.

إن هاتين المادتين تمثلان نموذجًا حيًا لكيفية تسخير علوم النانو لإيجاد حلول فعّالة ومستدامة في مجالات متعددة مثل الطب، والبيئة، والطاقة، مع ضرورة مواصلة دراسة تأثيراتهما البيئية والصحية لضمان استخدامها الآمن [3].

كجزء من جهود الاستفادة من النفايات الزراعية، تُعد مخلفات قشور البرتقال، بما في ذلك القشور واللب والبذور، من النفايات الزراعية غير المستغلة بشكل كافٍ، حيث تُستخدم تقليديًا كعلف للماشية أو في التسميد، مما لا يضمن الاستفادة الكاملة منها، ويؤدي إلى التخلص منها في مكبات النفايات. ومع ذلك، تحتوي هذه المخلفات على نسبة عالية من السكريات، والبوليسكرات، والزيوت الأساسية، والبوليفينولات، مما يجعلها مادة خام واعدة لإنتاج منتجات جيدة.

من خلال تبني مفهوم المصفاة الحيوية، يمكن تحويل هذه المخلفات إلى مجموعة متنوعة من المنتجات الحيوية، مثل الإيثانول الحيوي، والأحماض العضوية، والنكهات، والبوليمرات الحيوية، والغاز الحيوي، مما يُعزز من الاستفادة المستدامة من هذه الموارد الطبيعية [4].

وفي هذا الإطار، تأتي هذه المذكرة لتقديم مساهمة علمية تتمثل في تخليق جسيمات نانوية من أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) وأكسيد النحاس ( $CuO$ ) باستخدام طريقة التخليق الأخضر بالاعتماد على قشور البرتقال كمصدر طبيعي غني بالمركبات النشطة. ويتضمن العمل دراسة تأثير تركيز كل من أسيتات الزنك والنحاس على خواص الجسيمات المنتجة، من خلال توصيفها باستخدام تقنيات تحليلية مثل  $DRX$  و  $UV$  و  $FTIR$ ، ثم تقييم فعاليتها الحيوية كمضادات بكتيرية وفطرية. ويُسهّم هذا البحث في تعزيز التوجه نحو إنتاج مواد نانوية فعالة وصديقة للبيئة انطلاقًا من نفايات زراعية، مما يدعم مفاهيم الاستدامة.



# الفصل الأول

## المواد النانوية وخصائصها

## 1-1- تعريف المواد النانوية (Nanomaterials) [5]:

وفقا للمنظمة الدولية للتوحيد القياسي (ISO)، "نانو" تعني الحجم الذي يتراوح بين 1 إلى 100 نانو متر.

## 1-2- نبذة تاريخية على المواد النانوية [6]:

- استخدام قديم جداً: استُخدمت المواد النانوية بشكل غير مقصود منذ العام 2600 قبل الميلاد في الأصباغ لتلوين الأقمشة والزجاج (مثل زجاج الكنائس في العصور الوسطى باستخدام جزيئات الذهب والفضة النانوية).
- الفولاذ الدمشقي: احتوى على أسلاك نانوية من "سمنتيت" داخل أنابيب كربونية، صُنعت بين القرنين 12 و18.
- 1910: استخدام الكربون الأسود (*Carbon Black*) في تقوية الإطارات، رغم عدم معرفة السبب النانوي وراء الخصائص المحسنة.
- 1959: ألقى الفيزيائي ريتشارد فاينمان محاضرة شهيرة بعنوان: "*There's Plenty of Room at the Bottom*" واقترح فكرة التلاعب بالذرات لتطوير تقنيات جديدة.
- 1974: أول استخدام رسمي لمصطلح "*nanotechnology*" من طرف العالم *Norio Taniguchi* لوصف عمليات تصنيع دقيقة.
- 1981: اختراع المجهر النفقي الماسح STM من قبل باحثين في IBM، مما مكن من رؤية الذرات، وحصلوا لاحقاً على جائزة نوبل.
- 1985: اكتشاف الفوليرينات (*fullerenes*) من طرف *Kroto* و *Curl* و *Smalley*، الذين فازوا بجائزة نوبل في الكيمياء سنة 1996.
- 1991: أول نمو مضبوط للأنابيب النانوية الكربونية من طرف *Sumio Iijima*.
- 2013: تم إحصاء أكثر من 1600 منتج تجاري يحتوي على مواد نانوية في قاعدة بيانات المنتجات النانوية.

**1-3-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد النانوية [7] :****1-3-1- الخصائص الفيزيائية للمواد النانوية:**

تتميز المواد النانوية بخصائص فيزيائية فريدة تختلف عن نظيرتها في الحالة الأصلية، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات المضادة للبكتيريا، ومن أهم هذه الخصائص:

**- نقطة الانصهار المنخفضة:**

تنخفض نقطة انصهار المواد عند تصغير حجمها إلى مقياس النانو، مما يؤثر على ثباتيتها الحرارية أثناء التصنيع. على سبيل المثال، تنخفض نقطة انصهار جزيئات الذهب النانوية بشكل ملحوظ عند أحجام أقل من 5 نانومتر.

**- الخصائص الميكانيكية المحسنة:**

تزداد قوة المواد النانوية مع تقليل الحجم، خاصة في الهياكل أحادية البعد مثل الأسلاك النانوية. على سبيل المثال، تتمتع أنابيب الكربون النانوية بمعامل يونغ مرتفع يصل إلى 1 تيرا باسكال، مما يعزز متانتها في التطبيقات الحيوية.

**- الخصائص البصرية الفريدة:**

تُظهر المواد النانوية ظواهر بصرية مثل الحصر الكمومي ورنين البلازمون السطحي، مما يؤدي إلى تغيرات في الامتصاص والانبعاث الضوئي. هذه الخصائص مهمة في تطبيقات مثل التصوير الحيوي والتحفيز الضوئي.

**- السلوك المغناطيسي المختلف:**

تتحول الجسيمات النانوية المغناطيسية (مثل أكاسيد الحديد) إلى حالة فائقة المغناطيسية عند أحجام صغيرة (أقل من 40 نانومتر)، مما يجعلها مفيدة في التطبيقات الطبية مثل توصيل الأدوية.

**1-3-2- الخصائص الكيميائية للمواد النانوية:**

تؤثر الخصائص الكيميائية للمواد النانوية بشكل مباشر على فعاليتها في النشاط المضاد للبكتيريا، ومن أبرز هذه الخصائص:

- **زيادة النشاط السطحي والتحفيزي:**

يؤدي تقليل حجم المادة إلى زيادة مساحة سطحها النشط، مما يعزز تفاعلها مع البكتيريا. على سبيل المثال، تُظهر جزيئات الذهب النانوية نشاطاً تحفيزياً عالياً في تفاعلات الأكسدة عند دمجها مع أكاسيد الفلزات مثل  $TiO_2$ .

- **تحكم أفضل في عمليات الأكسدة:**

تختلف درجات حرارة أكسدة الفلزات النانوية (مثل النحاس والحديد) عن حالتها الأصلية. فمثلاً، تتأكسد جزيئات النحاس النانوية  $CuO$  على مرحلتين، مما يمكن استغلاله في تصميم مواد مضادة للبكتيريا ذات فعالية متحكم فيها.

- **إمكانية التعديل السطحي (*Functionalization*):**

يمكن تحسين تفاعلية المواد النانوية (مثل  $ZnO$  و  $CuO$ ) من خلال التفعيل السطحي باستخدام مجموعات كيميائية مختلفة، مما يزيد من قدرتها على الارتباط بجدران الخلايا البكتيرية وتعطيلها.

**1-2-2- طرق تحضير الجسيمات النانوية [8] :**

**1-2-1- الطرق الفيزيائية:**

- **التكثيف الغازي (*Gas Condensation*):**

يتم تبخير مادة معدنية في وسط غازي مما يؤدي إلى تكاثف الذرات المتبخرة وتكوين جسيمات نانوية.

- **الترسيب والتبخير الفراغي (*Vacuum Deposition and Vaporization*):**

تبخير المادة تحت ضغط منخفض جداً (فراغ) لترسيبها على سطح بارد.

- **الطحن الميكانيكي (*Mechanical Attrition*):**

تقليل حجم الجسيمات من خلال الاحتكاك والطحن باستخدام مطاحن عالية الطاقة.

**1-2-2- الطرق الكيميائية:**

### - الترسيب الكيميائي للبخار (CVD و CVC):

ترسيب المواد عبر تفاعل كيميائي في الطور الغازي، وأحياناً استخدام البلازما أو الليزر.

### - الترسيب الكيميائي (Chemical Precipitation):

تفاعل بين مادتين في محلول يؤدي إلى ترسيب الجسيمات النانوية، مع استخدام مواد مشتتة.

### - تقنية السول-جيل (Sol-Gel Technique):

تحويل محلول من ألكوكسيدات (alkoxides) معدنية إلى هلام ثم إلى جسيمات نانوية عبر خطوات: التحلل، التكاثف، النمو.

### - التحضير الأخضر (Green Synthesis):

تُستخدم في هذه الطريقة مواد طبيعية مثل مستخلصات النباتات لتحضير الجسيمات النانوية، وتُعتبر هذه الطريقة صديقة للبيئة وتُستخدم لتحضير مركبات نانوية مثل ZnO و CuO [9].

### 1-2-3- الطرق الكهروكيميائية :

### - الترسيب الكهروكيميائي (Electrodeposition):

ترسيب طبقات نانوية فوق ركائز موصلة باستخدام تيار كهربائي في وسط مائي يحتوي على أيونات المادة

### 1-3- تطبيقات المواد النانوية في المجالات المختلفة [10]:

يمكن استخدام المواد النانوية في العديد من التطبيقات المختلفة، ومن أبرز المجالات التي تدخل فيها:

### 1-3-1- مجال السيارات :

تلعب المواد النانوية دوراً مهماً في تقليل وزن المركبات، وزيادة القوة والمرونة، وتحسين السلامة. تشمل تطبيقاتها في هذا المجال: طلاءات مقاومة للخدش، ذاتية التنظيف، ومضادة للضباب والفطريات، بالإضافة إلى الطلاءات التي تصلح نفسها ذاتياً.

### 1-3-2- مجال الطاقة :

للتكنولوجيا النانوية إمكانات كبيرة في إنتاج طاقة أنظف وأكثر كفاءة وصديقة للبيئة. من بين الأمثلة على ذلك: أسلاك ZnO النانوية القادرة على تحويل الفروقات الحرارية إلى كهرباء. كما أن استخدام النانو-سوائل يرفع من كفاءة التدفئة المركزية بنسبة تصل إلى 10%.

### 1-3-3- المجال الدفاعي :

تُستخدم النانو في تطوير الأقمشة الواقية من العوامل الكيميائية والبيولوجية، وكذلك في صناعة الطائرات الصغيرة بدون طيار والمركبات ذات تقنيات التخفي. كما يتم تطوير ملابس عسكرية متعددة الوظائف تعتمد على تقنيات النانو.

### 1-3-4- المجال البيئي :

تُستخدم الحساسات النانوية لمراقبة التلوث في الهواء والماء، وتُطبق المواد النانوية في معالجة المياه وتنظيف التربة من الملوثات الكيميائية والعضوية. كما تُستخدم في تحلية مياه البحر ومعالجة المياه الجوفية باستخدام جسيمات الحديد النانوية.

### 1-3-5- مجال الغذاء والزراعة :

تُستخدم الكبسولات النانوية لنقل النكهات والفيتامينات. وتبدأ "تكنولوجيا الأغذية النانوية" من الزراعة إلى المعالجة والتغليف، بما يسمح بإنتاج أغذية محسنة حسب الطلب من حيث الذوق والقيمة الغذائية.

### 1-3-6- مجالات أخرى (التجميل، الرياضة، البناء) :

تُستخدم الجزيئات النانوية في واقيات الشمس ومستحضرات التجميل (مثل ZnO و  $TiO_2$ )، وفي تصنيع معدات رياضية خفيفة وقوية. كما تدخل في صناعة مواد بناء عازلة ومقاومة للعوامل الجوية، وفي أقمشة مضادة للبكتيريا والأوساخ، مثل الجوارب والستائر والسجاد.

### 1-4- أكسيد الزنك النانوي (ZnO NPs) [11] :

**1-4-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك النانوي (ZnO) :**

يملك أكسيد الزنك النانوي (ZnO) مجموعة من الخصائص المتميزة التي تجعله من المواد النانوية ذات الأهمية البحثية والتطبيقية العالية. من الناحية البنيوية، يتبلور ZnO غالبًا في النظام السداسي (*Wurtzite*)، ويُعد هذا الشكل الأكثر استقرارًا في الظروف البيئية العادية. تبلغ فجوة الطاقة فيه حوالي 3.3 إلكترون فولت (eV)، ما يجعله من أشباه الموصلات ذات النطاق العريض.

يتميز ZnO بكثافة قدرها 5.606 غ/سم<sup>3</sup>، ومؤشر انكسار يبلغ 2.0041، في حين تصل درجة انصهاره إلى 1975 درجة مئوية، مما يمنحه مقاومة عالية للحرارة. كما أن له هيكلًا بلوريًا محكمًا وروابط أيونية قوية بين  $Zn^{2+}$  و  $O^{2-}$ ، وهي المسؤولة عن استقراره الإلكتروني والكيميائي. يمتلك ZnO خصائص كهروضوئية (*Piezoelectric*) وفيروكهربائية، مما يعزز قابليته للاستخدام في أجهزة استشعار واستجابات كهربائية دقيقة.

**1-4-2- التطبيقات الحديثة لأكسيد الزنك النانوي (ZnO Nanoparticles Applications) :**

تتنوع استخدامات أكسيد الزنك النانوي بفضل خواصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة، حيث يُستخدم على نطاق واسع في مجالات الطب، والصناعات الإلكترونية، والطاقة، ومستحضرات التجميل.

في المجال الطبي، يُستخدم ZnO بسبب خصائصه المضادة للبكتيريا والميكروبات، كما يدخل في تصنيع المراهم الجلدية وكريمات التئام الجروح بفضل خصائصه المطهرة.

في صناعة مستحضرات التجميل، يُستعمل كمرشح فعال للأشعة فوق البنفسجية في واقبات الشمس، نظرًا لقدراته العالية على حجب الأشعة الضارة.

في مجال الإلكترونيات، يُستخدم في تصنيع الحساسات، الثنائيات، الترانزستورات وأجهزة الخلايا الشمسية، مستفيدًا من خاصيته كأشباه موصلات ذات كفاءة ضوئية عالية.

في الصناعات البيئية، يستخدم ZnO كمحفز ضوئي في عمليات تنقية المياه ومعالجة الملوثات العضوية، مستفيدًا من مساحته السطحية العالية ونشاطه الكيميائي.

وبفضل مرونته في التشكل إلى أسلاك نانوية (*Nanowires*)، قضبان، وأغشية رقيقة (*Thin Films*)، فإنه يُعد خيارًا مثاليًا للعديد من التطبيقات الحديثة في علوم وتقنيات النانو.

**5-1- خصائص وتطبيقات أكسيد النحاس النانوي (NPsCuO) [12] :****1-5-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس النانوي (CuO) :**

يُعد أكسيد النحاس النانوي (CuO) من المواد النانوية المميزة بخصائص استثنائية ناتجة عن التأثيرات الكمومية وصغر الحجم. في هذا البحث، تم تحضير نقاط كمومية (Quantum Dots) من CuO بقطر أقل من 2 نانومتر باستخدام تقنية التنضيج الهضمي (Digestive Ripening) بطريقة كيميائية خضراء تعتمد على الإيثانول وثلاثي إيثانول أمين (TEA) كعامل تغطية.

تُظهر الجسيمات النانوية المحضرة :

- استقراراً طويلاً الأمد يفوق السنة.

- شكلاً شبه كروي بحجم موحد ( $0.5 \pm 2.4$  نانومتر).

- بنية بلورية أحادية الميل (Monoclinic).

طيف امتصاص أزرق منزاح (Blue shift) يشير إلى فجوة طاقة استثنائية تبلغ حوالي 5.3 إلكترون فولت، وهي أعلى بكثير من فجوة CuO التقليدية (~1.2 إلكترون فولت)، ما يدل على تأثيرات قوية للانحراف عن الستوكيومترية (off-stoichiometry).

تشير تحاليل XPS إلى وجود حالات تأكسد مزدوجة للنحاس ( $Cu^{2+}$  و  $Cu^{+}$ )، مما يعزز من الخواص الكهربائية والسطحية للجسيمات، كما أن قيم الجهد السطحي ( $\zeta$ ) المرتفعة ( $\xi = +31$  mV) تعكس استقراراً عالياً ناتجاً عن التثبيت الكهروستاتيكي.

**6-1- التطبيقات المحتملة لأكسيد النحاس النانوي (CuO Nanoparticles)****: (Applications)**

تفتح الخصائص الفريدة لأكسيد النحاس النانوي المجال أمام العديد من التطبيقات التقنية والعلمية، خصوصاً في المجالات التالية:

✚ الخلايا الشمسية الحساسة للأصباغ (DSSCs) :

نظراً لفجوة الطاقة العالية والاستقرار الكيميائي، تُستخدم QDsCuO كمادة فعالة لامتصاص الضوء وتحويله إلى طاقة كهربائية.

### ✚ أجهزة الاستشعار والضوئيات (Optoelectronics & Sensors) :

بفضل حجمها الصغير وخصائصها الكمومية، تُستخدم في تصنيع حساسات الغاز وأجهزة الكشف الضوئي.

### ✚ التحفيز الضوئي (Photocatalysis) :

يُظهر  $CuO$  النانوي قدرة عالية على تحفيز التفاعلات الكيميائية تحت تأثير الضوء، مما يجعله مثالياً لمعالجة المياه والهواء.

### ✚ المجال الطبي والبيولوجي :

تمت الإشارة إلى أن أكسيد النحاس النانوي يمتلك نشاطاً مضاداً للبكتيريا ويمكن استخدامه في توصيل الأدوية أو المواد الحيوية الفعالة.

### ✚ التطبيقات الإلكترونية الدقيقة :

يدخل  $CuO$  النانوي في تصنيع "الترانزستورات" النانوية وأجهزة ذاكرة المستقبل نظراً لقدرته على تغيير خواصه الكهربائية حسب الحجم والشكل.

الفصل الثاني

التصنيع الأخضر للجسيمات

النانوية

## 2-1- التعريف بالتصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

## : [13] (Green Synthesis of Nanoparticles)

يُعرف التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية بأنه أسلوب حديث يهدف إلى إنتاج جسيمات معدنية نانوية بطريقة صديقة للبيئة، دون اللجوء إلى المواد الكيميائية السامة أو العمليات الصناعية المعقدة. يعتمد هذا النهج على استخدام كائنات حية مثل البكتيريا، الفطريات، الطحالب، والنباتات، أو مستخلصاتها الحيوية، كمصادر طبيعية للعوامل المختزلة والمثبتة الضرورية لتكوين الجسيمات النانوية.

يتميز هذا النوع من التصنيع بقدرته على توليد جسيمات نانوية ذات أحجام وأشكال متنوعة وخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة، بما في ذلك الثبات، التوافق الحيوي، والنشاط الحيوي. كما يُعد هذا المنهج أكثر أمانًا على البيئة مقارنةً بالطرق التقليدية (الفيزيائية والكيميائية)، التي غالبًا ما تتطلب درجات حرارة وضغوطا مرتفعة، إضافة إلى استعمال مركبات سامة لتثبيت الجسيمات.

ويُشار إلى أن الجزيئات النانوية المُنتجة عبر التصنيع الأخضر تدخل في العديد من التطبيقات الحيوية، بما في ذلك العلاجات السرطانية، نقل الأدوية، بناء الحساسات الحيوية، ومعالجة التلوث البيئي، وهو ما يعكس أهمية هذا النهج في تطوير علوم وتقنيات النانو بطريقة آمنة ومستدامة.

## 2-2- مميزات التصنيع الأخضر مقارنة بالطرق الكيميائية التقليدية [14] :

## جدول 1 : مقارنة بين التصنيع الأخضر والطرق الكيميائية التقليدية

العنصر المقارن	التصنيع الأخضر	الطرق الكيميائية التقليدية
المواد المستخدمة	مستخلصات نباتية، بكتيريا، فطريات	كواشف كيميائية، عوامل اختزال صناعية
السلامة البيئية	عالية – صديقة للبيئة	منخفضة – تحتوي على مركبات سامة
درجة الحرارة والضغط	منخفضة – غالبًا في الظروف الطبيعية	عالية – تتطلب حرارة وضغط مرتفع
التكلفة	منخفضة – مواد أولية متوفرة	مرتفعة – مواد نقية ومعالجة خاصة
المنتجات الثانوية	قليلة أو غير سامة	غالبًا سامة وتتطلب معالجة
التطبيقات الطبية والبيولوجية	مناسبة – توافق حيوي عالي	محدودة بسبب السمية

سهولة التوسع الصناعي	قابلية للتطوير لكن تحتاج تحسين	معتمدة صناعيًا ولكن بتكلفة بيئية عالية
----------------------	--------------------------------	--

### 2-3- دور المستخلصات النباتية في التصنيع الأخضر [15] :

تلعب المستخلصات النباتية دورًا أساسيًا في التصنيع الأخضر من خلال توفير مركبات طبيعية نشطة حيويًا مثل الفينولات، الفلافونويدات، التربينات والأنزيمات، والتي تعمل كمختزلات ومثبتات في تكوين الجسيمات النانوية. هذه المركبات تحفز اختزال أيونات المعادن وتحولها إلى جسيمات مستقرة نانويًا، دون الحاجة إلى مواد كيميائية ضارة. وتعد النباتات خيارًا مستدامًا واقتصاديًا لإنتاج الجسيمات النانوية، نظرًا لتنوع مركباتها الحيوية وسهولة استخراجها.

### 2-4- آليات التفاعل في التصنيع الأخضر [16] :

تستند آليات التفاعل في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية إلى التفاعلات الكيميائية الحيوية التي تحدث بين أيونات المعادن والمركبات النشطة بيولوجيًا الموجودة في المستخلصات النباتية أو الكائنات الحية الدقيقة. وتعد هذه المركبات—ومن أبرزها الفينولات، الفلافونويدات، الأنزيمات، السكريات، والفيتامينات—عوامل فعالة في اختزال أيونات المعادن وتحولها إلى جزيئات نانوية مستقرة. تمر آلية التصنيع الأخضر عادة بثلاث مراحل رئيسية :

#### 2-4-1- مرحلة الاختزال (Bioreduction) :

تقوم المركبات الحيوية باختزال أيونات المعادن (مثل  $Zn^{2+}$  أو  $Cu^{2+}$ ) إلى حالتها المعدنية أو أكسيدها، وذلك من خلال التبرع بالإلكترونات. هذه المرحلة هي الجوهر الأساسي في تكوين الجزيئات النانوية.

#### 2-4-2- مرحلة التثبيت (Capping) :

بعد تكوّن النواة النانوية، تعمل بعض الجزيئات العضوية مثل البروتينات أو البوليفينولات كمثبتات، حيث تغلف الجسيمات وتمنع تكتلها، مما يمنحها استقرارًا طويل الأمد.

#### 2-4-3- مرحلة النمو والتبلور (Growth and Crystallization) :

تُستكمل عملية التكوين من خلال تجمع النوى النانوية ونموها إلى جسيمات مستقرة ذات شكل وهيكل بلوري، وتُحدّد خصائصها النهائية من خلال ظروف التفاعل مثل درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني ( $pH$ )، وزمن التفاعل.

يمثل التصنيع الأخضر بذلك آلية دقيقة ومتوازنة تمكّن من التحكم في حجم وشكل وخصائص الجزيئات النانوية الناتجة بطريقة بيئية وآمنة، دون اللجوء إلى مذيبات عضوية أو عوامل مختزلة سامة.

## 2-5- قشور البرتقال كمادة نباتية فعالة [17] :

يعد قشور البرتقال، الناتجة الثانوية لعملية استهلاك الحمضيات، مصدرًا نباتيًا غنيًا بالمركبات النشطة بيولوجيًا مثل الفلافونويدات، الكاروتينات، الأحماض العضوية، والزيوت العطرية، مما يجعلها مرشحًا مثاليًا في عمليات التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية. وقد استخدم العديد من الباحثين مسحوق قشور البرتقال كمادة مختزلة ومثبتة في تحضير جسيمات نانوية من أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) بطريقة صديقة للبيئة وآمنة.

توفر المركبات العضوية الموجودة في قشور البرتقال، مثل الليمونين والفينولات، بيئة كيميائية مناسبة لتحويل أيونات الزنك إلى شكل نانوي، كما تساهم في تثبيت هذه الجسيمات ومنع تكتلها. وقد أظهرت الجسيمات الناتجة خصائص مضادة للبكتيريا فعالة، خصوصًا ضد *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus*، حتى دون الحاجة إلى التعرض للأشعة فوق البنفسجية، مما يعزز من جدواها في التطبيقات البيوطبية.

أثبتت الدراسة أن كل من درجة حرارة المعالجة والرقم الهيدروجيني ( $pH$ ) يلعبان دورًا مهمًا في تحديد حجم وشكل الجسيمات النانوية، وبالتالي في نشاطها الحيوي. كما أكدت أن استخدام قشور البرتقال في هذا السياق لا يقتصر على فعاليتها البيولوجية فحسب، بل يمتد أيضًا إلى كونها خيارًا اقتصاديًا ومستدامًا يقلل من الحاجة إلى المواد الكيميائية السامة.

## 2-5-1- التركيب الكيميائي لقشور البرتقال [18] :

يتكون قشور البرتقال من مجموعة غنية ومتنوعة من المركبات الكيميائية الحيوية، مما يجعلها مادة نباتية فعالة وقيمة في العديد من التطبيقات الصناعية والطبية.

يشتمل التركيب الكيميائي لقشور البرتقال على العناصر التالية:

**- الفلافونويدات (Flavonoids) :**

تعتبر الفلافونويدات من المركبات الطبيعية القوية المضادة للأكسدة، وتلعب دورًا محوريًا في اختزال المعادن وتثبيت الجسيمات النانوية. تمتاز هذه المركبات بقدرتها على حماية الجسيمات من التأكسد وتحفيز استقرارها الكيميائي.

**- الفينولات (Phenolics) :**

تُسهّم الفينولات بشكل رئيسي في تعزيز الاستقرار الكيميائي للجسيمات النانوية، حيث تعمل على منع تكتل الجسيمات بفضل خواصها المتميزة في الاستقرار الكيميائي.

**- الأحماض العضوية (Organic acids) :**

يحتوي قشور البرتقال على مجموعة من الأحماض العضوية، مثل حمض الستريك، الذي يساعد في تعديل درجة الحموضة (pH) في المحاليل، مما يعزز التفاعل في عملية التصنيع النانوي.

**- الزيوت العطرية (Essential oils) :**

الزيوت العطرية، وأبرزها الليمونين، تُظهر خصائص تفاعلية يمكن أن تؤثر بشكل كبير في شكل الجسيمات النانوية، وبالتالي تسهم في تحسين خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

**- السكريات المختزلة (Reducing sugars) :**

السكريات مثل الجلوكوز تعمل كمختزلات طبيعية، مما يساعد في تحويل الأيونات المعدنية إلى الحالة النانوية، وبالتالي تساهم بشكل كبير في عملية تكوين الجسيمات النانوية.

**- الكاروتينات (Carotenoids) :**

تعد الكاروتينات من المركبات الصبغية ذات القدرة العالية على تثبيت الجسيمات النانوية بفضل خواصها الكيميائية والضوئية المميزة.

**- التانينات (Tannins) :**

تلعب التانينات دورًا أساسيًا في تعزيز الخصائص السطحية للجسيمات النانوية، مما يحسن من قدرتها على التفاعل مع الجسيمات البيولوجية والتطبيقات البيئية.

**2-5-2- خصائصها الحيوية [19] :****- النشاط المضاد للأكسدة :**

يعتبر قشور البرتقال غنيا بالمركبات الفينولية و حمض الأسكوربيك (فيتامين C) التي تمتلك قدرة عالية على امتصاص الجذور الحرة الناتجة عن التفاعلات الخلوية. هذه المركبات تعمل كمضادات أكسدة فعالة، مما يساعد في تقليل التأثيرات السلبية للإجهاد التأكسدي على الخلايا. عند دمج هذه الخصائص مع الجزيئات النانوية  $ZnO$  و  $CuO$ ، يتم تعزيز النشاط المضاد للأكسدة لهذه الجزيئات بشكل كبير، مما يزيد من فعاليتها في التطبيقات الطبية والعلاجية.

**- النشاط المضاد للبكتيريا :**

يسهم قشور البرتقال أيضًا في تحسين خصائص الجزيئات النانوية  $ZnO$  و  $CuO$  المضادة للبكتيريا. يحتوي قشور البرتقال على مركبات مضادة للبكتيريا مثل الليمونين والزيوت الطيارة التي تُظهر تأثيرات مثبطة على نمو البكتيريا. وعند استخدامها في تحضير  $ZnO$  و  $CuO$  نانويًا، تُعزز قدرة الجزيئات النانوية على اختراق الأغشية البكتيرية والتفاعل مع مكونات الخلية، مما يؤدي إلى تقليل أو القضاء على البكتيريا المسببة للأمراض.

**- النشاط المضاد للالتهابات :**

يمتاز قشور البرتقال بخصائص مضادة للالتهابات، بفضل مركباتها الفينولية التي تعمل على تقليل التفاعلات الالتهابية في الجسم. هذه الخصائص تُحسن بشكل كبير من فعالية الجزيئات النانوية  $ZnO$  و  $CuO$  في التطبيقات الطبية، حيث تُظهر الجزيئات النانوية دورًا في تقليل الالتهابات الناتجة عن العدوى البكتيرية أو التفاعلات الخلوية. ولذلك، يمكن الاستفادة من هذه الخصائص في علاج الأمراض الالتهابية المزمنة.

## الفصل الثالث

النشاط المضاد للبكتيريا

للجسيمات النانوية

**3- مفاهيم عامة حول البكتيريا [20] :**

تُعد البكتيريا من أبسط الكائنات الحية وأكثرها انتشاراً على سطح الأرض. وهي كائنات دقيقة وحيدة الخلية، تتبع مملكة بدائيات النوى (*Prokaryotes*)، وتتميز بغياب النواة الحقيقية؛ إذ تكون مادتها الوراثية (*DNA*) حرة في السيتوبلازم ضمن منطقة تعرف بالنيوكليويد (*Nucleoid*).

تتنوع البكتيريا في أشكالها، فمنها الكروية (*Cocci*)، والعصوية (*Bacilli*)، والحلزونية (*Spirilla*)، ويختلف حجمها عادةً بين 0.2 إلى 10 ميكرومتر. تحاط الخلية البكتيرية بجدار خلوي صلب يمنحها الشكل والدعامة والحماية، وقد يختلف تركيب هذا الجدار بين أنواع البكتيريا، مما يشكل أساساً لتصنيفها عبر صبغة غرام (*Gram stain*).

تتكاثر البكتيريا عادةً بالانشطار الثنائي (*Binary Fission*)، وهي عملية سريعة تتيح لها الانتشار في البيئات المختلفة بكفاءة عالية. كما تتمتع بقدرة ملحوظة على التكيف مع ظروف بيئية متنوعة، بفضل تنوع أنماطها الأيضية، إذ توجد أنواع هوائية تحتاج إلى الأكسجين، وأخرى لاهوائية تعيش بدونه.

تلعب البكتيريا دوراً محورياً في النظم البيئية؛ فهي تساهم في الدورات البيوجيوكيميائية، مثل دورة الكربون والنيتروجين، كما تدخل في العديد من التطبيقات الصناعية والطبية، سواء من خلال تصنيع الأدوية، أو عبر استخدامها في المعالجات البيئية الحيوية.

من جهة أخرى، يمكن لبعض أنواع البكتيريا أن تكون ممرضة للإنسان والحيوان والنبات، مما يجعل دراستها ضرورية لفهم آليات الأمراض وتطوير وسائل الوقاية والعلاج.

**3-1- الفرق بين البكتيريا موجبة وسالبة الغرام [21] :**

تمثل صبغة غرام (*Gram staining*) إحدى أهم التقنيات المستخدمة في علم الأحياء الدقيقة للتمييز بين نوعين رئيسيين من البكتيريا، وهما البكتيريا موجبة الغرام وسالبة الغرام، وذلك استناداً إلى الاختلافات الجوهرية في تركيب الجدار الخلوي لكلا النوعين.

تتسم البكتيريا موجبة الغرام (*Gram-positive bacteria*) بجدار خلوي سميك يتكون أساساً من طبقات متعددة من مادة الببتيدوغليكان (*Peptidoglycan*)، التي تشكل ما نسبته 60-90% من تركيب الجدار. يحتوي هذا الجدار أيضاً على مركبات أخرى مثل التيكويك أسيد (*Teichoic acids*) التي تساهم في صلابة الجدار وتثبيت الشحنات السالبة. خلال عملية التلوين بصبغة غرام، تحتفظ الخلايا موجبة الغرام

باللون البنفسجي البلوري (Crystal Violet) بعد المعالجة بمثبت اليود والغسل بالكحول، مما يجعلها تظهر باللون البنفسجي تحت المجهر.

في المقابل، تتميز البكتيريا سالبة الغرام (Gram-negative bacteria) بجدار خلوي أكثر تعقيداً، حيث يحتوي على طبقة رقيقة نسبياً من البيبتيدوغليكان (لا تتجاوز 10% من تركيب الجدار)، ويغلفها غشاء خارجي مميز يتكون من دهون ثنائية الطبقة، بروتينات، وجزيئات الليبوبوليسكاريد (Lipopolysaccharide, LPS)، التي تلعب دوراً هاماً في حماية الخلية من العوامل البيئية والمضادات الحيوية. أثناء صبغة غرام، تفقد البكتيريا سالبة الغرام الصبغة البنفسجية عند الغسل بالكحول، ومن ثم تكتسب اللون الأحمر أو الوردي عند التلوين بصبغة السافرانين (Safranin).

تعود هذه الفروقات البنوية إلى اختلاف الوظائف الحيوية والاستجابات البيئية لكل من النوعين، كما تؤثر بشكل مباشر على مدى حساسيتها للمضادات الحيوية؛ حيث تكون البكتيريا موجبة الغرام عادةً أكثر عرضة لمضادات تستهدف جدار الخلية مثل البنسلين، بينما تمتلك البكتيريا سالبة الغرام مقاومة أكبر بسبب وجود الغشاء الخارجي العازل.

### 3-2- طرق تقييم النشاط المضاد للبكتيريا [22] :

تُعد دراسة النشاط المضاد للبكتيريا من الجوانب الأساسية في تقييم فعالية المستخلصات النباتية والجزيئات النانوية، لما لها من أهمية في تطوير بدائل علاجية طبيعية للمضادات الحيوية التقليدية. تتنوع الطرق المستخدمة في هذا المجال إلى أساليب نوعية وأخرى كمية، تختلف فيما بينها من حيث الدقة، المبدأ، والهدف من القياس.

تُعتبر طريقة الانتشار بالأقراص (Disk Diffusion Method) من أكثر الطرق النوعية استخداماً، حيث تعتمد على وضع أقراص مشربة بالمادة المدروسة على وسط آغار مزروع ببكتيريا مستهدفة، ومن ثم قياس منطقة التثبيط الناتجة. وعلى الرغم من بساطتها وسهولة تطبيقها، إلا أن فعاليتها قد تتأثر بعوامل مثل قابلية المادة للانتشار في الوسط الصلب.

أما الطرق الكمية، فهي أكثر دقة وتهدف إلى تحديد التركيز الأدنى الضروري لتثبيط أو قتل الكائنات الدقيقة. من أبرز هذه الطرق، طريقة تحديد الحد الأدنى للتركيز المثبط (MIC) التي تعتمد على تخفيفات متسلسلة للمادة المختبرة داخل وسط سائل يحتوي على البكتيريا، بهدف تحديد أقل تركيز يمنع نموها الظاهري. يلي

ذلك اختبار الحد الأدنى للتركيز القاتل ( $MBC$ )، الذي يحدد أقل تركيز يؤدي إلى القضاء الكامل على البكتيريا.

بالإضافة إلى ذلك، تُستخدم تقنيات أخرى مثل القياس الطيفي، حيث يتم قياس الكثافة الضوئية لمزارع البكتيريا في وجود المادة النشطة لمراقبة تأثيرها على نمو الكائنات الدقيقة بشكل غير مباشر. وعلى الرغم من تعدد هذه الطرق، إلا أن تحديات مثل غياب التوحيد القياسي للبروتوكولات، اختلاف أنواع السلالات البكتيرية، وتركيبية الوسط الزراعي، تظل تؤثر على موثوقية النتائج وصعوبة مقارنتها بين الدراسات المختلفة

بناءً عليه، فإن استخدام أكثر من طريقة تقييم معاً، إلى جانب تبني بروتوكولات معيارية دقيقة، يُعد أمراً ضرورياً لضمان الحصول على نتائج موثوقة وقابلة للمقارنة في الدراسات المخبرية الخاصة بالنشاط المضاد للبكتيريا.

### 3-4- آليات تأثير $ZnO$ NPs و $CuO$ NPs على الخلايا البكتيرية [23] :

تُظهر الجزيئات النانوية المركبة لأكسيد الزنك وأكسيد النحاس  $ZnO$  و  $CuO$  NPs نشاطاً مضاداً للبكتيريا يفوق الجزيئات المنفردة، ويرجع ذلك إلى آليات متعددة تعمل بشكل متكامل لإحداث أضرار بالغة في الخلايا البكتيرية.

تتمثل إحدى الآليات الأساسية في تحفيز إنتاج أنواع الأوكسجين التفاعلية ( $Reactive\ Oxygen\ Species, ROS$ )، مثل جذور الهيدروكسيل ( $OH\cdot$ ) وأيونات الأوكسجين الفائق ( $O_2^{\cdot-}$ ). تهاجم هذه

الجزيئات التفاعلية مكونات الخلية البكتيرية الحساسة، بما في ذلك الجدار الخلوي، الأغشية، البروتينات، والحمض النووي، مما يؤدي إلى إحداث أضرار جسيمة لا يمكن إصلاحها، وينتهي غالباً بوفاة الخلية.

علاوة على ذلك، تسهم الجزيئات النانوية في زعزعة استقرار الغشاء الخلوي البكتيري نتيجة تفاعلها المباشر مع الجدار الخلوي. ينتج عن هذا التفاعل زيادة في نفاذية الغشاء، مما يؤدي إلى تسرب المكونات الخلوية الحيوية مثل الأيونات والبروتينات، وبالتالي اختلال التوازن الداخلي للخلية.

تلعب أيضاً الأيونات المعدنية  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  المنطلقة من سطح الجزيئات النانوية دوراً حاسماً في تعزيز التأثير المضاد للبكتيريا. إذ تقوم هذه الأيونات بالارتباط مع الإنزيمات الخلوية الأساسية، مما يعطل وظائفها الحيوية مثل تصنيع البروتين والتنفس الخلوي، وهو ما يسرع عملية قتل الخلية.

ومن ناحية أخرى، تساهم الخصائص المورفولوجية للجزيئات، كالصغر الشديد للحجم وزيادة المساحة السطحية النوعية، في تعزيز التفاعل مع البكتيريا، مما يرفع من فعالية الجسيمات النانوية حتى بتركيزات منخفضة نسبيًا.

تجدر الإشارة إلى أن تأثير ***ZnO*** و ***NPs CuO*** قد أظهر كفاءة متفاوتة حسب نوع البكتيريا، مع استجابة أوضح في البكتيريا سالبة الغرام نتيجة لطبيعة تركيب جدارها الخلوي الأقل سماكة مقارنة بالبكتيريا موجبة الغرام.

بناءً على ما سبق، يمكن القول إن التأثيرات التدميرية المتعددة الناتجة عن توليد أنواع الأوكسجين التفاعلية، الإخلال بالسلامة الغشائية، وتحرير الأيونات المعدنية مجتمعة تجعل من ***ZnO*** و ***NPs CuO*** مواد واعدة وفعالة للغاية في مكافحة العدوى البكتيرية المتنوعة.

### 3-5- العوامل المؤثرة على النشاط المضاد للبكتيريا [24] :

#### 3-5-1- حجم الجسيمات (*Particle Size*):

يُعد حجم الجسيمات النانوية عاملاً حاسماً في تحديد نشاطها المضاد للبكتيريا، إذ أن تقليص الحجم إلى النطاق النانوي يزيد من المساحة السطحية النسبية، مما يحسن التفاعل مع الخلايا البكتيرية ويعزز إنتاج أنواع الأوكسجين التفاعلية (*ROS*).

#### 3-5-2- الشكل البلوري والمورفولوجيا (*Crystallinity and Morphology*) :

تلعب البنية البلورية والشكل المورفولوجي دوراً مهماً؛ فالجسيمات ذات البلورات المرتبة والأشكال الحادة تساهم بشكل أكثر فاعلية في اختراق الجدار الخلوي للبكتيريا وإحداث الضرر الميكانيكي.

#### 3-5-3- تركيز الجسيمات (*Concentration*) :

يؤثر تركيز الجسيمات النانوية بشكل مباشر على النشاط المضاد للبكتيريا، حيث أن زيادة التركيز تؤدي عادةً إلى زيادة تثبيط نمو البكتيريا، نظرًا لارتفاع كمية الجسيمات القادرة على التفاعل مع الخلايا البكتيرية.

#### 3-6- طريقة التصنيع والمعالجة (*Synthesis Method and Post-Treatment*) :

تؤثر طريقة تحضير الجسيمات (مثل التصنيع الكيميائي أو البيولوجي) على حجمها، وشكلها، وشحنتها السطحية، وبالتالي تؤثر على قدرتها المضادة للبكتيريا.

**3-7- الشحنة السطحية (Surface Charge) :**

تُعتبر الشحنة السطحية للجسيمات النانوية عاملاً مهمًا، حيث أن الجسيمات ذات الشحنة الموجبة تتفاعل بقوة مع الغشاء الخلوي للبكتيريا الذي يحمل شحنة سالبة، مما يسهل الالتصاق وتدمير الخلايا البكتيرية.

**3-8- نوع البكتيريا (Type of Bacteria) :**

يختلف تأثير الجسيمات النانوية حسب نوع البكتيريا، حيث أن البكتيريا موجبة الغرام (Gram-positive) وسالبة الغرام (Gram-negative) تختلفان في تركيب الجدار الخلوي، مما يؤثر على درجة حساسيتهما للعوامل المضادة للبكتيريا.

**3-9- الظروف البيئية (Environmental Conditions) :**

تلعب الظروف مثل درجة الحموضة ( $pH$ ) ودرجة الحرارة دورًا مهمًا في تحديد فعالية الجسيمات النانوية؛ إذ أن التغيرات في هذه العوامل قد تؤثر على استقرار الجسيمات وعلى كفاءتها في إنتاج الأوكسجين التفاعلية.

**3-10- الإضافات والتركيب الكيميائي (Doping and Composite Formation) :**

يمكن تحسين النشاط المضاد للبكتيريا عن طريق دمج  $ZnO$  أو  $CuO$  مع مواد أخرى أو إدخال شوائب (Dopants) داخل الشبكة البلورية، مما يقلل من إعادة اتحاد الإلكترونات والفجوات ويعزز إنتاج  $ROS$ .

**3-11- دراسات سابقة حول استخدام  $ZnO$  و  $CuO$  كمضادات ميكروبية :****3-11-1- استخدام أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) كمضاد ميكروبي :**

✚ Sirelkhatim و اخرين (2015) [25] :

قام الباحثون بمراجعة شاملة لدراسة النشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات  $ZnO$  النانوية. وأظهرت النتائج أن  $ZnO$  NPs تمتلك قدرة عالية على تثبيط نمو البكتيريا موجبة وسالبة الغرام، ويرجع ذلك إلى قدرتها على توليد أنواع الأوكسجين التفاعلية ( $ROS$ ) والتفاعل المباشر مع الغشاء الخلوي. وأوصى الباحثون باستخدام  $ZnO$  في تطبيقات مضادة للبكتيريا مع مراعاة التحكم في الحجم والتركيز لتقليل السمية.

Applerot وآخرون (2009) [26] :

درس Applerot وزملاؤه تعزيز النشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات ZnO من خلال زيادة إنتاج ROS. وقد أظهرت النتائج أن تقليل حجم الجزيئات أدى إلى زيادة النشاط المضاد للبكتيريا عبر تعزيز إنتاج الجذور الحرة التي تدمر مكونات الخلية البكتيرية الحيوية.

(Vijayaraghavan و Padmavathy) (2008) [27] :

أظهرت هذه الدراسة أن ZnO NPs تمتلك لها تأثير مزدوج: فهي تسبب تلفًا ميكانيكيًا مباشرًا في جدران الخلايا البكتيرية وتنتج أنواعًا تفاعلية من الأوكسجين، مما يؤدي إلى تثبيط نمو البكتيريا بفعالية عالية.

3-11-2- استخدام أكسيد النحاس (CuO) كمضاد ميكروبي :

Azam وآخرون (2012) [28] :

أجرى الباحثون مقارنة بين عدة أكاسيد معدنية نانوية، ووجدوا أن nanoparticules CuO أظهرت فعالية مضادة للبكتيريا تفوق ZnO ضد بعض الأنواع، خاصةً البكتيريا سالبة الغرام. وعزا الباحثون هذا إلى قدرة CuO على اختراق الجدران الخلوية بسرعة أكبر وإحداث تأثيرات سامة مباشرة.

Ren وآخرون (2009) [29] :

قامت هذه الدراسة بتحليل فعالية CuO NPs ضد سلالات مختلفة من البكتيريا، ووجدت أن CuO أظهر فعالية كبيرة، وارتبط التأثير بتلف الغشاء الخلوي البكتيري الناتج عن التفاعل المباشر مع الجسيمات النانوية. كما أظهرت الدراسة أن نشاط CuO مرتبط بتركيز الجسيمات وبمدة التعرض.



الفصل الأول

المواد والطرق

#### 4- مقدمة الجزء العملي :

في إطار البحث عن طرق صديقة للبيئة لتصنيع المواد النانوية، قمنا في هذا العمل باستخدام مسحوق قشور البرتقال كمادة خضراء لتصنيع جسيمات أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد النحاس (CuO) النانوية. تهدف هذه الطريقة إلى الاستفادة من المخلفات الزراعية في إنتاج مواد نانوية ذات خصائص مميزة، مع تقليل الاعتماد على الكيماويات التقليدية.

إعتمدنا في هذه التجارب على تغيير تركيز الأملاح المعدنية (2غ، 4غ، 6غ) لدراسة تأثيرها على خصائص الجسيمات الناتجة. بعد التصنيع، قمنا بتحليل العينات باستخدام تقنيات *XRD* و *UV – Vis* و *FTIR*، كما قمنا بتقييم فعاليتها المضادة للبكتيريا. نقدم في هذه الدراسة مقارنة جديدة في مجال تكنولوجيا النانو الخضراء، مع التركيز على الجدوى العملية لهذه الطريقة الصديقة للبيئة .

#### 4-1- المواد والطرق :

##### 4-1-1- المواد :

##### - النبتة: قشور البرتقال :

قمنا بشراء البرتقال من السوق الأسبوعي سوق الثلاثاء في يوم 28 جانفي 2025 ببلدية حاسي خليفة الوادي، ثم قمنا بغسل غسل جيدا لإزالة الشوائب والأتربة منها وبعدها قمنا بتقشير هذه الثمار ووضع القشور ليجف لمدة 20 يوم مع الحرص على تقليب القشور يوميا لضمان تجفيف متجانس .

##### - المواد الكيميائية :

قمنا بأخذها من مخبر البيداغوجية التابع لقسم الكيمياء في كلية العلوم الدقيقة

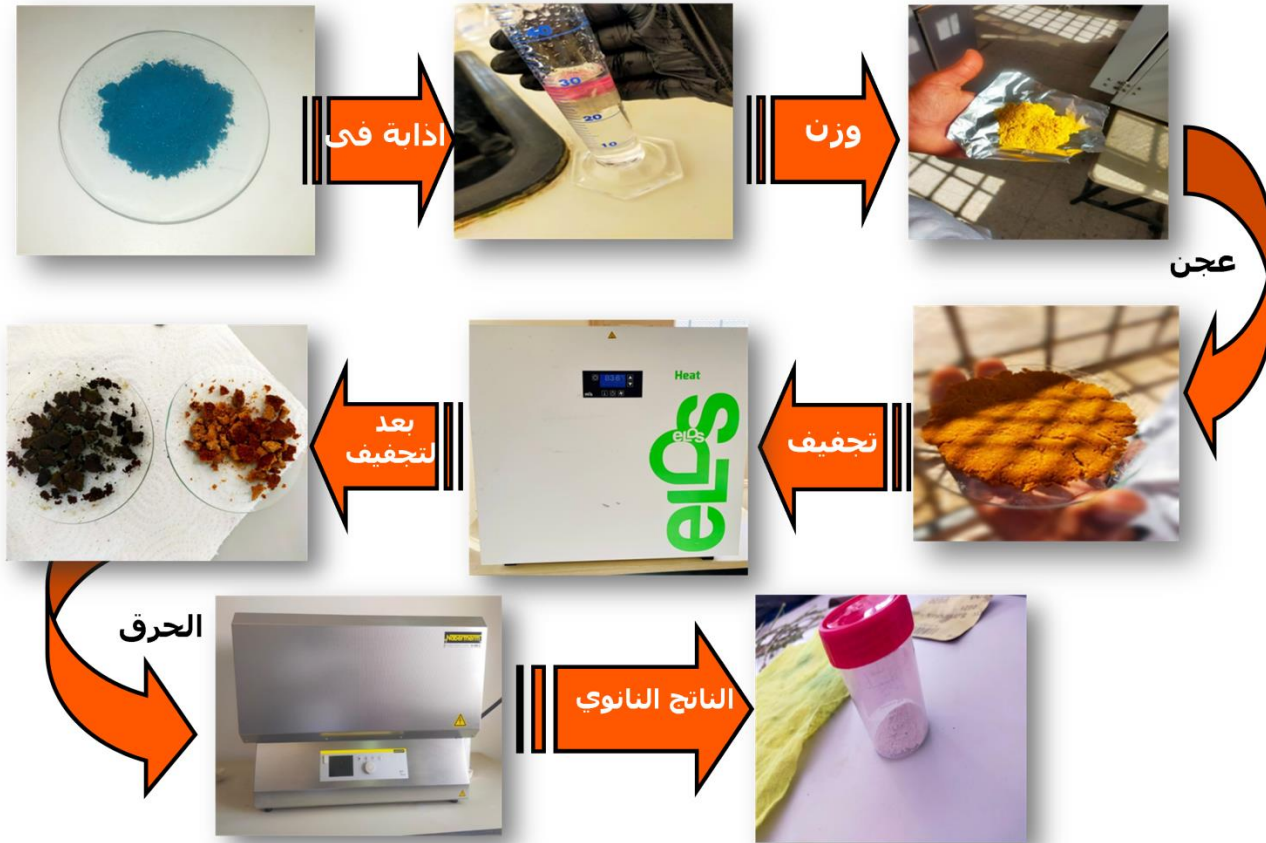
جدول 2 : معلومات المواد الكيميائية المستعملة

اسم المادة	الصيغة	الشركة	n° CAS	درجة النقاوة	الكتلة المولية (g/mol)
أسيئات الزنك	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Biochem	5970-45-6	99%	219.5
أسيئات النحاس	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Biochem	6046-93-1	98%	199.65
ازرق الميثيلين	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCI	/	/	/	316.85
ماء مقطر	H <sub>2</sub> O	NAFTAL	/	99%	18

## 4-1-2- طريقة العمل:

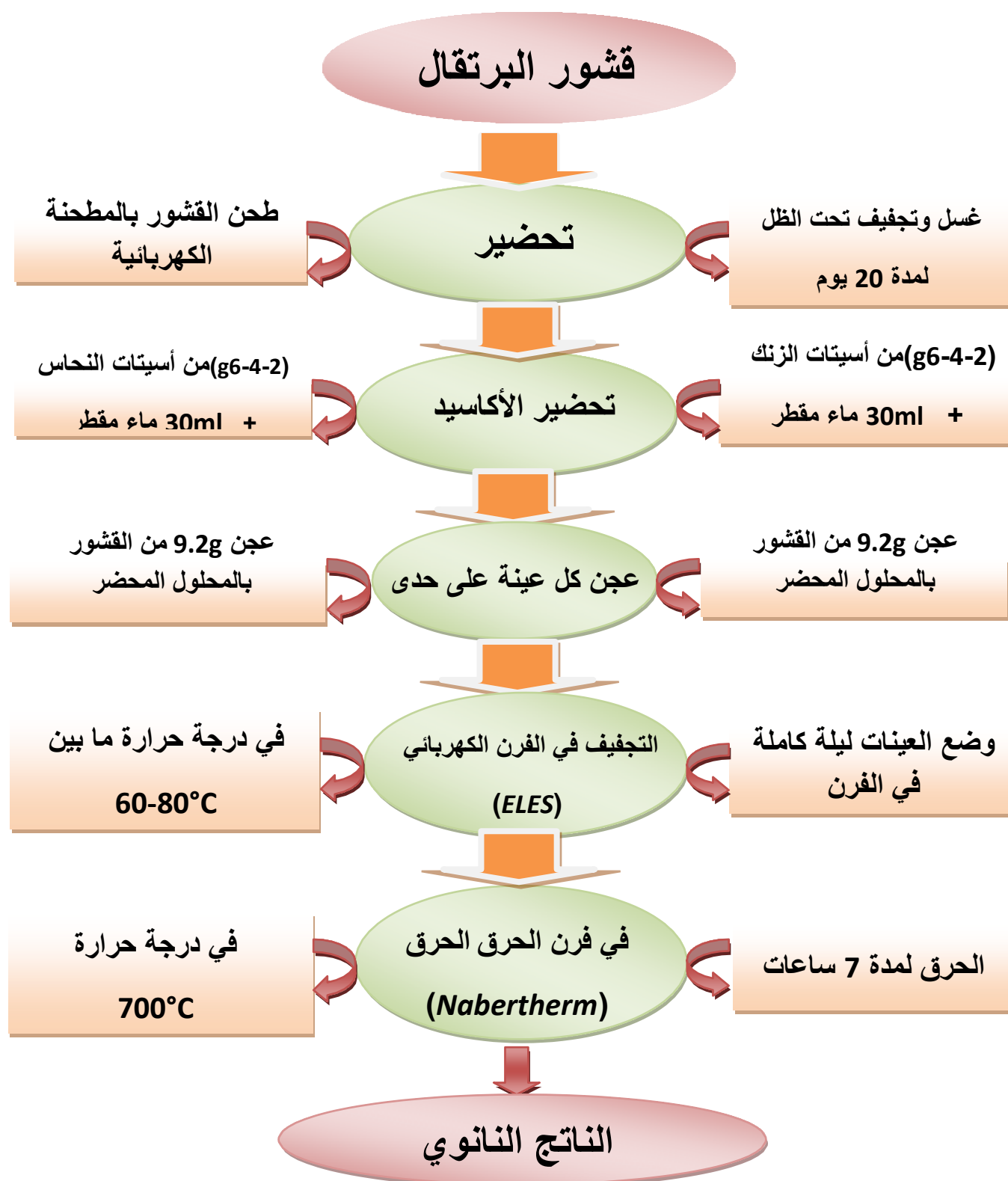
## ■ تحضير العينات :

- وزن كميات مختلفة من أسيئات الزنك وأسيئات النحاس ( 2غ, 4غ, 6غ)
- إذابة كل كمية في 30 مل من الماء المقطر مع التحريك.
- وزن 9.2 غ من قشور البرتقال المطحونة.
- عجن كل محلول محضر في 9.2 من قشور البرتقال لتكوين عجينة متجانسة .
- وضع العينات المعجونة في الفرن الكهربائي في درجة حرارة 80C° لغرض تجفيف العينات جيدا.
- أخذ العينات و وضعها في فرن الحرق تحت 700C° لمدة 7 ساعات للتخلص من الماء والمواد العضوية والحصول على جسيمات نانوية نقية.



الشكل 1 : مراحل تحضير الأكاسيد النانوية

## مخطط يوضح طريقة تحضير ZnO و Nps CuO



الشكل 2 : مخطط طريقة تحضير الاكاسيد النانوية

### ■ اختبار التحفيز الضوئي وإزالة الملوثات:

من أجل تقييم كفاءة الجزيئات النانوية المحضرة ZnO و CuO في إزالة الملوثات العضوية، قمنا بإجراء تجربة إزالة صبغة أزرق الميثيلين باستعمال طريقة التحفيز الضوئي، حيث قمنا بتحضير محلول أزرق الميثيلين بتركيز معلوم، بإضافة 2 ملغ من المادة النانوية (لكل عينة) إلى 2 مل من المحلول. أنجزنا ثماني عينات منفصلة، و أخضعناها جميعاً لنفس ظروف التحضير والتجربة. بعد خلط العينة، قمنا بتعريض المحاليل لأشعة الشمس كمصدر طبيعي للإشعاع، قمنا بتسجيل التحلل الضوئي للصبغة على فترات منتظمة. حيث أخذنا قراءات كل 10 دقائق خلال الساعة الأولى، ثم كل 30 دقيقة إلى غاية ساعتين و قمنا بتحليل تغيرات الامتصاص باستعمال مطياف UV-Vis، لرصد انخفاض قيمة الامتصاص عند الطول الموجي المميز لصبغة أزرق الميثيلين

### 4-2- التشخيص :

- جهاز الحيود بالأشعة السينية (*DRX* أو *XRD - Diffraction des Rayons X*):

مبدأ: 

يعتمد جهاز الحيود بالأشعة السينية (*DRX*) على تفاعل هذه الأشعة مع المستويات البلورية داخل المعدن، حيث يتم تحليل نمط الحيود الناتج لتحديد البنية البلورية، وتحديد الأطوار الصلبة والخواص التركيبية للعينات المدروسة.


- جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

:(*Ultraviolet-Visible Spectrophotomètre - UV-Vis*)

مبدأه: 

يعتمد جهاز UV – Vis على امتصاص الجزيئات للأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، حيث تنتقل الإلكترونات من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى أعلى، ويُستخدم هذا الامتصاص لتحديد تركيز المواد وتحليل المركبات العضوية وغير العضوية.

- جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (*Infrared Spectrophotomètre - IR*):

مبدأه: 

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء ( $IR$ ) على امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء، مما يؤدي إلى حدوث اهتزازات داخل الروابط الكيميائية، ويُستخدم هذا الامتصاص لتحديد المجموعات الوظيفية والتعرف على البنية الجزيئية للمركبات.

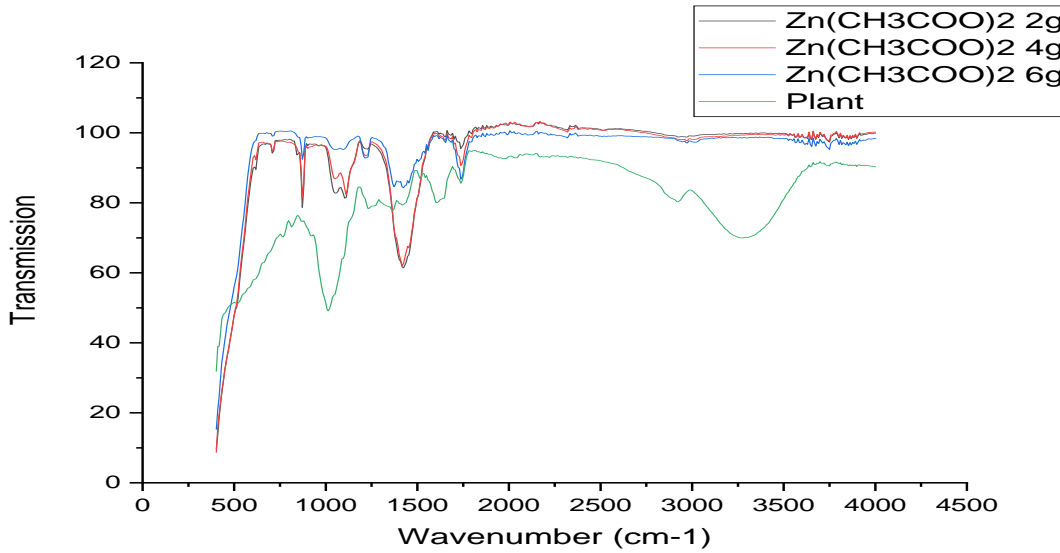
# الفصل الثاني

## النتائج و المناقشة

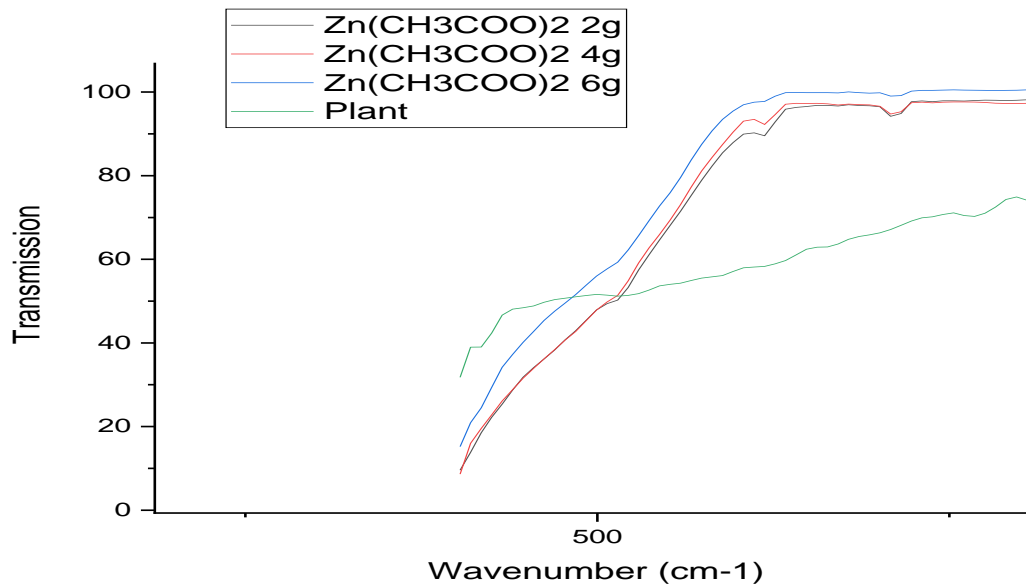
## 5- مناقشة و تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة ZnO و CuO المحضرة

بطريقة التصنيع الأخضر :

: ZnO



الشكل 3 : طيف FTIR لعينات ZnO

الشكل 3 : تكبير للمنطقة 400-700 cm<sup>-1</sup> من طيف FTIR التي تظهر قمم Zn-O

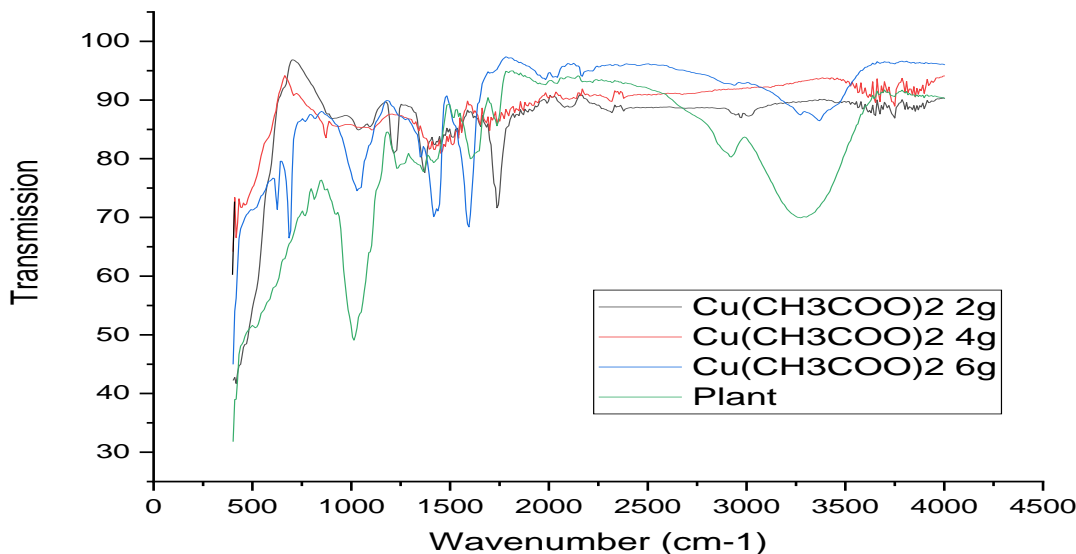
### تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة ZnO المحضرة بطريقة التصنيع الأخضر :

استخدمنا مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحليل العينات المحضرة من أكسيد الزنك النانوي (ZnO) باستعمال طريقة التصنيع الأخضر بقشور البرتقال كمصدر طبيعي، وباستعمال محلول مائي لأسيتات الزنك كمصدر للزنك. الهدف من التحليل هو تحديد المجموعات الوظيفية ومتابعة التغيرات التي تطرأ خلال مراحل التحضير.

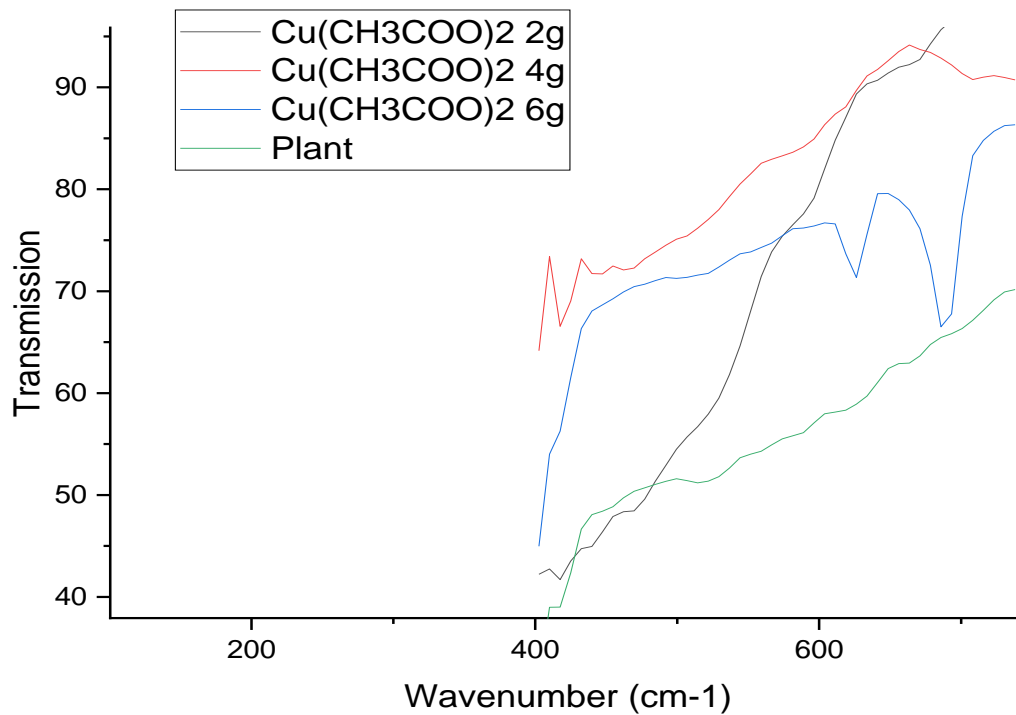
أظهر طيف القشور النباتية الخام قمماً في المجال  $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$  تعود لذبذبات O-H ، بالإضافة إلى قمم أخرى في المجال  $1700-1600 \text{ cm}^{-1}$  تمثل اهتزازات C=O المرتبطة بالمركبات العضوية مثل الفلافونويدات أو الأحماض الكربوكسيلية. بعد التفاعل والمعالجة الحرارية، لاحظنا انخفاضاً كبيراً في شدة هذه القمم، مما يدل على تحلل المكونات العضوية وتكوّن البنية غير العضوية.

وظهرت قمم واضحة في المجال  $600-400 \text{ cm}^{-1}$  ، وهي القمم المرتبطة بالذبذبات الانحنائية لرابطة Zn-O ، مما يدل على نجاح تكون أكسيد الزنك النانوي. وتزداد شدة هذه القمم مع زيادة تركيز الزنك، مما يعكس فعالية التصنيع الأخضر في تكوين ZnO نانوي من مصادر طبيعية بطريقة نظيفة وصديقة للبيئة.

### : CuO



الشكل 4 : طيف FTIR لعينات CuO



الشكل 5: تكبير للمنطقة  $700-400 \text{ cm}^{-1}$  من طيف FTIR التي تظهر قمم Cu-O

#### تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة CuO المحضرة بطريقة التصنيع الأخضر :

أجرينا تحليلاً طيفياً باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة المحضرة عن طريق التصنيع الأخضر، وذلك لتحديد المجموعات الوظيفية وتتبع التغيرات التركيبية الناتجة عن المعالجة. استخدمنا مزيجاً من قشور البرتقال المجفف والمسحوق مع محلول مائي لأسيتات النحاس، حيث يمثل هذا المزيج الوسط التفاعلي لتكوين جزيئات CuO النانوية.

أظهر طيف القشور الخام قمماً مميزة في المجال  $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى اهتزازات O-H، وقمماً أخرى في المجال  $1700-1600 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى روابط C=O للمركبات العضوية مثل الأحماض الكربوكسيلية أو الفلافونويدات. بعد المزج والمعالجة الحرارية، انخفضت شدة هذه القمم، مما يشير إلى تفكك وتفحم المركبات العضوية خلال مراحل التجفيف والتكليس.

كما سجلنا قمماً جديدة في المجال  $700-600 \text{ cm}^{-1}$ ، والتي تنسب إلى الاهتزازات الانحنائية لرابطة Cu-O، مؤكدةً بذلك نجاح تكون أكسيد النحاس النانوي. كما لاحظنا ازدياد شدة هذه القمم مع زيادة تركيز

النحاس في العينة، مما يعكس فعالية التصنيع الأخضر في تحويل المواد العضوية الطبيعية إلى جزيئات نانوية غير عضوية بطريقة مستدامة وصديقة للبيئة.

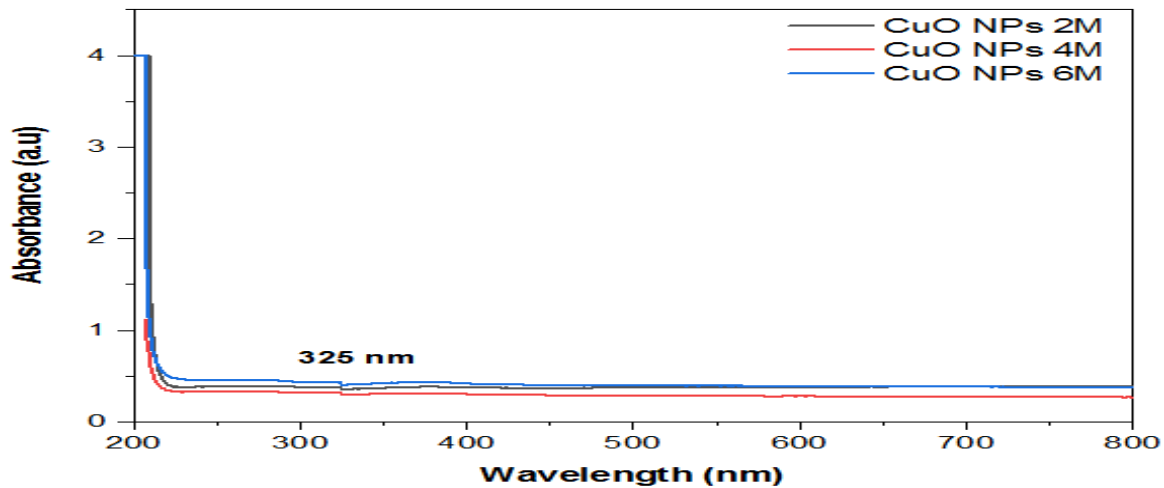
وعند تكبير الطيف في المنطقة بين  $700-400\text{ cm}^{-1}$  ، تم تسجيل قمم بارزة خصوصاً عند  $\text{cm}^{-1}$  600 في عيني g4 وg6، وهي تعود إلى اهتزازات Cu-O، مما يؤكد تشكل أكسيد النحاس ( $\text{CuO}$ ) بشكل واضح. وتزداد شدة هذه القمم بزيادة تركيز النحاس، مما يعكس تطور التبلور وتزايد نسبة الأكسيد في المنتج النهائي.

### 5-1- مناقشة وتحليل طيف UV – Vis لعينات ZnO و CuO النانوية :

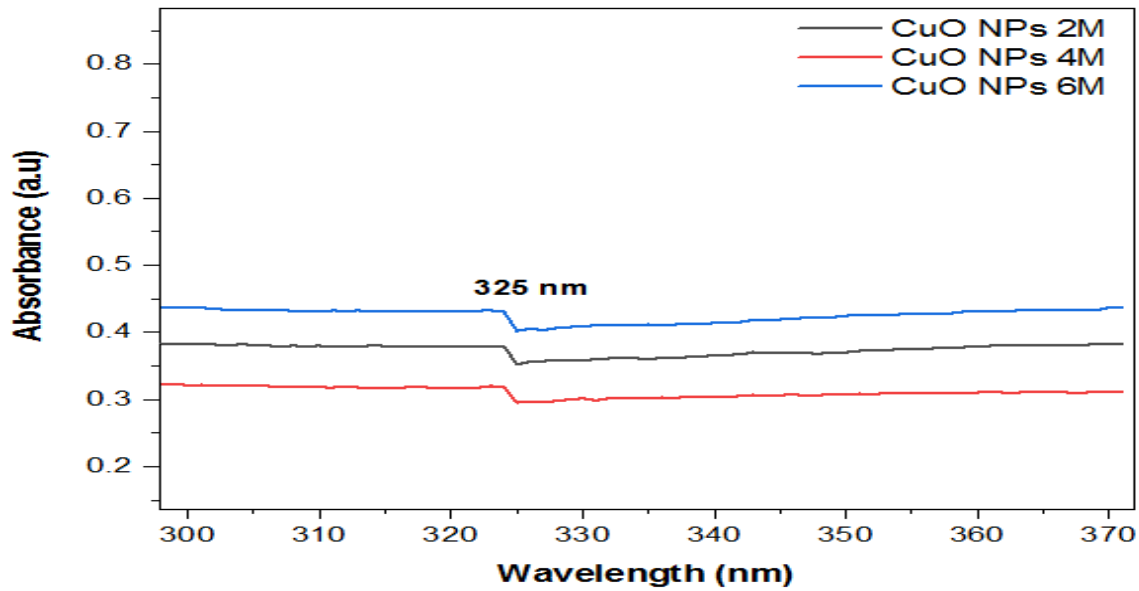
#### ✚ تحضير العينة لتحليل: UV-Vis :

قبل إجراء التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)، تم تحضير محلول من المادة النانوية عبر إذابة كمية صغيرة من العينة المحضرة في 2 مل من الماء المقطر. ولضمان تجانس المعلق وتفكيك التكتلات النانوية، مررنا العينة عبر جهاز التراسونيك (*Ultrasonic bath*) لمدة 15 دقيقة، مما ساعد على تفتيت الجزيئات وتحسين توزيعها في الوسط المائي، وبالتالي الحصول على نتائج طيفية أكثر دقة ووضوحًا.

#### ✚ CuO :



الشكل 6 : طيف UV-Vis لعينات CuO



الشكل 7 : تكبير للمنطقة 370-300 من طيف UV-Vis

تحليل طيف UV – Vis لعينات  $CuO$  النانوية :

أجرينا التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية ( $UV - Vis$ ) لثلاث عينات من أكسيد النحاس النانوي ( $CuO$ )، محضرة بتركيزات مختلفة من أسيرات النحاس (2 غ، 4 غ، 6 غ) باستخدام طريقة التصنيع الأخضر عبر قشور البرتقال.

تم تسجيل أطراف الامتصاص في المجال بين 200 و 800 نانومتر، وأظهرت النتائج وجود قمم امتصاص متماثلة تقريباً في 325 نانومتر لكل العينات.

اعتماداً على هذا الطول الموجي، قمنا بحساب فجوة الطاقة البصرية ( $Band\ Gap\ Energy$ ) باستخدام العلاقة التالية:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} = \frac{1240}{325} \approx 3.82eV$$

E: الطاقة ( $Energy$ )، تقاس بوحدة الإلكترون فولت ( $eV$ )

h: ثابت بلانك (Planck's constant)، قيمته  $6.626 \times 10^{-34}$  جول. ثانية

c: سرعة الضوء في الفراغ ( $Speed\ of\ light$ )، قيمتها  $3 \times 10^8$  متر/ثانية

$\lambda$ : الطول الموجي (Wavelength)، وحدته بالنانومتر (nm) او المتر (m)

تُظهر هذه القيمة أن الجسيمات النانوية المحضّرة تمتلك خصائص شبه موصلة (semiconducting)، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات في المجالات الإلكترونية والبصرية.

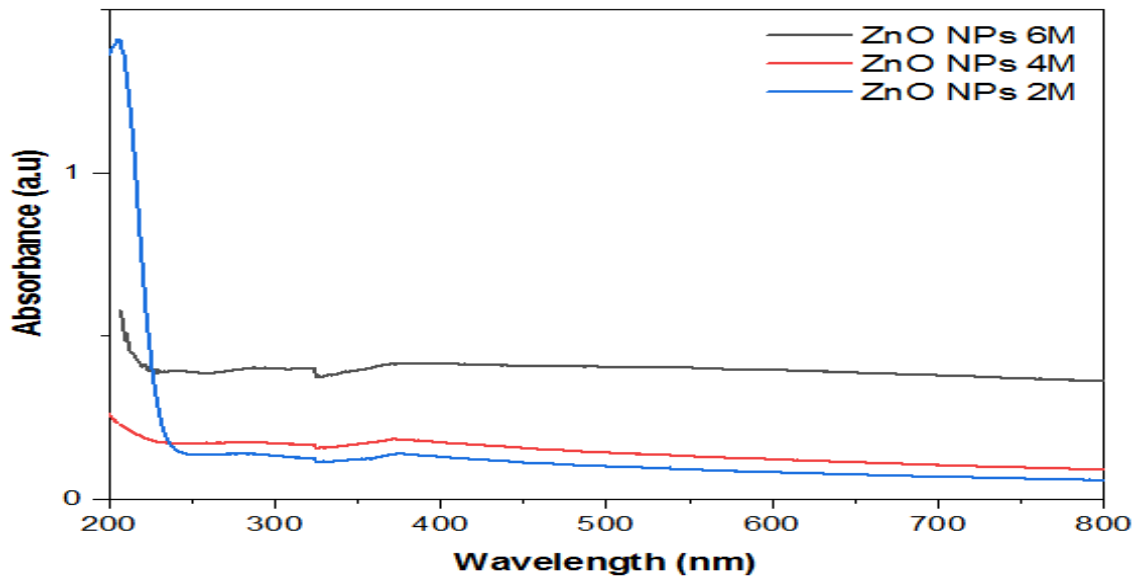
#### التحليل والملاحظات :

تساوي قيم  $\lambda_{max}$  بين العينات يدل على أن التغير في تركيز أسيتات النحاس (2غ، 4غ، 6غ) لم يؤثر بشكل ملحوظ على الخصائص البصرية الأساسية للمواد الناتجة.

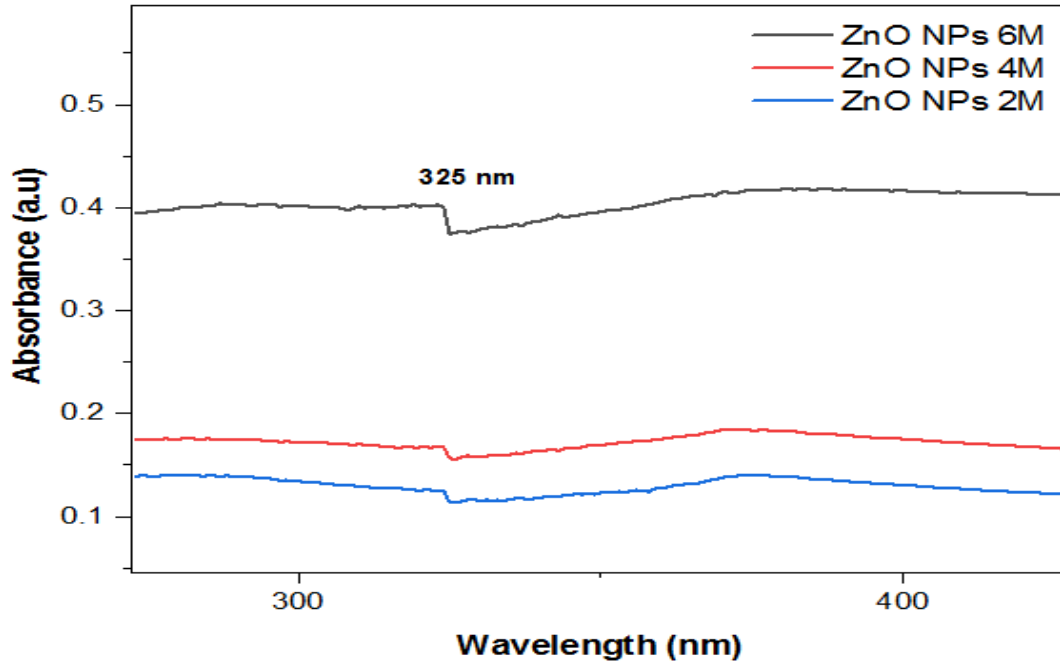
هذا يمكن أن يُفسّر بثبات حجم الجزيئات النانوية أو تقاربها، أو بفعالية التصنيع الأخضر في إنتاج مواد نانوية ذات خصائص متجانسة.

تُعد فجوة الطاقة المحسوبة مناسبة لاستخدامات مثل مضادات الميكروبات أو تحفيز ضوئي في المجال فوق البنفسجي.

### 2-5- مناقشة و تحليل طيف UV – Vis لعينة ZnO النانوية :



الشكل 8 : طيف UV-Vis لعينات ZnO



الشكل 9 : تكبير للمنطقة 400-300 من طيف UV-Vis

#### ✚ تحليل طيف UV – Vis لعينة ZnO النانوية :

تم تحليل عينة ZnO النانوية باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV – Vis) ، حيث تم تسجيل طيف الامتصاص في المجال من 200 إلى 800 نانومتر.

أظهرت النتائج وجود قمة امتصاص واضحة عند 325 نانومتر، وهي دليل على الانتقال الإلكتروني في الجسيمات النانوية.

باستخدام العلاقة:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} = \frac{1240}{325} \approx 3.82eV$$

حسبنا فجوة الطاقة البصرية (Band Gap Energy) وتبين أنها تساوي 3.83 إلكترون فولت.

#### ✚ تفسير النتائج:

القيمة المرتفعة نسبياً لفجوة الطاقة تتماشى مع الخصائص المعروفة لـ  $ZnO$  ، كمادة نانوية شبه موصلة (semiconducting) ذات نشاط ضوئي عالٍ في المجال فوق البنفسجي.

توجد  $\lambda_{max}$  عند نفس الموقع تقريباً مثل  $CuO$  قد يدل على تقارب في حجم الجزيئات المحضرة وطريقة التفاعل.

تشير النتائج إلى أن طريقة التصنيع الأخضر باستخدام قشور البرتقال كانت فعالة في إنتاج  $ZnO$  نانوي بخصائص بصرية جيدة.

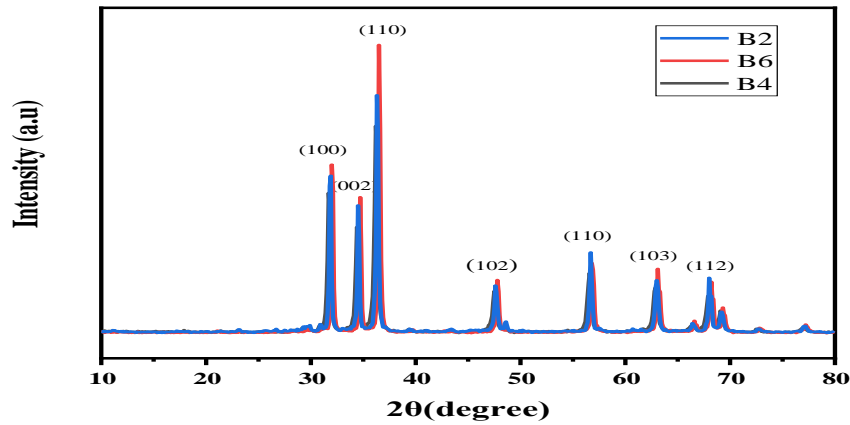
### 3-5- مناقشة و تحليل نتائج حيود الأشعة السينية DRX :

أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لكل العينات تأكيداً واضحاً لتشكل أكسيد النحاس ( $CuO$ ) وأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) بخصائص بلورية مميزة. تعرفنا على القمم البلورية في طيف DRX من خلال مقارنتها مع قاعدة بيانات JCPDS باستخدام برنامج *High Score*، حيث تطابقت القمم الرئيسية مع القيم المرجعية لكل من  $ZnO$  و  $CuO$ .

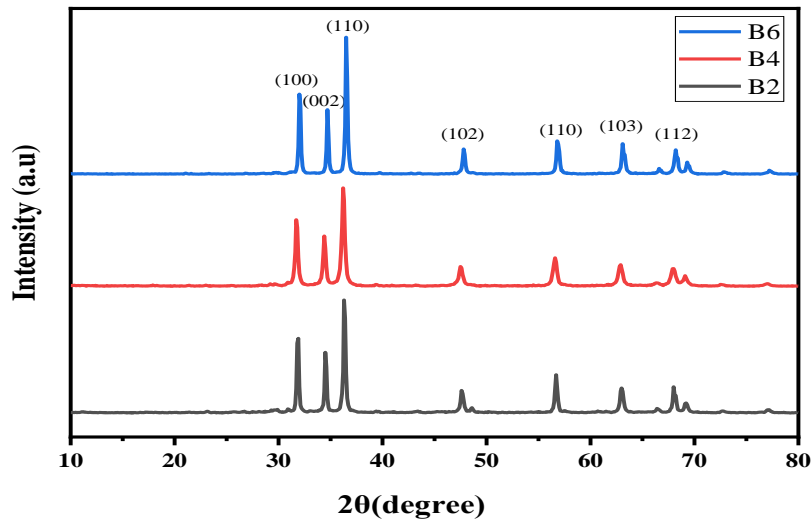
### 3-5-1- بالنسبة لعينات $ZnO$ :

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	98-009-4002	91	Zinc Oxide	0,000	0,943	O1 Zn1

الجدول 1: نتائج مطابقة الطور البلوري لعينة  $ZnO$



الشكل 10 : طيف مركب DRX لثلاث عينات من ZnO



الشكل 11 : عرض منفصل لأطياف DRX لثلاث عينات من ZnO

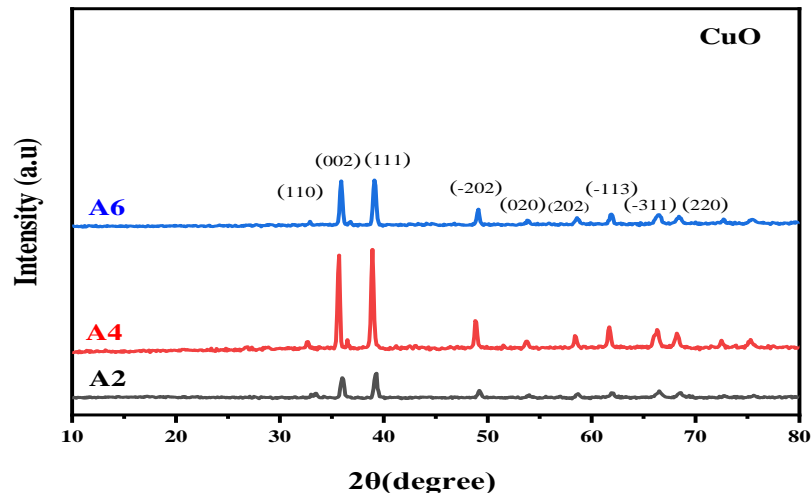
أظهرت القمم تطابقاً مع الطور *hexagonal wurtzite* المعروف لأكسيد الزنك. وتميز الطيف بقمم حادة ومرتفعة الشدة، ما يدل على تبلور عالٍ ونقاوة جيدة. تم حساب حجم البلورات بنفس الطريقة، حيث تراوحت القيم بين 12.21 نانومتر و 26.27 نانومتر. هذا يدل على تكون بلورات نانوية بخصائص جيدة ناتجة عن فعالية التصنيع الأخضر.

Echantillons	HKL	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	Intensity	d-spacing	D (nm)	DM (nm)
ZNO(2g)	100	31.8457	0.295201	1632.381	2.81012	27.98519356	25.95626723
	002	34.54081	0.295201	1282.925	2.59678	28.18206585	
	101	36.34558	0.295201	2453.671	2.47187	28.3242635	
	102	47.65988	0.295201	421.8009	1.90815	29.41950929	
	110	56.71175	0.393602	782.5993	1.62321	22.9354814	
	103	63.01067	0.393602	505.8546	1.47526	23.67318738	
	200	66.48025	0.590403	57.933	1.40644	16.08801665	
	112	68.08647	0.295201	362.2983	1.37712	32.47762212	
	201	69.20512	0.393602	192.405	1.35757	24.52106538	
ZNO(4g)	100	31.73139	0.295201	1427.43	2.81999	27.9772455	23.72162554
	002	34.41396	0.393602	1036.388	2.60606	21.12925475	
	101	36.23044	0.295201	2085.557	2.47946	28.31493873	
	102	47.55538	0.295201	396.4263	1.9121	29.40767668	
	110	56.5997	0.393602	579.6075	1.62615	22.92339493	
	103	62.89211	0.393202	432.7969	1.47775	23.68226429	
	200	66.35718	0.590403	38.39631	1.40875	16.07670996	
	112	67.96543	0.492002	352.924	1.37928	19.47267474	
	201	69.13329	0.393602	200.4188	1.3588	24.51047025	
ZNO(6g)	100	32.03809	0.295201	1767.648	2.79369	27.99864371	28.60335425
	002	34.71846	0.295201	1357.779	2.5839	28.19568956	
	101	36.53393	0.295201	2919.809	2.45956	28.33959224	
	102	47.82482	0.295201	524.6942	1.90195	29.43825479	
	110	56.87842	0.295201	640.6188	1.61885	30.6047502	
	103	63.17112	0.295201	453.4098	1.4719	31.59144658	
	200	66.6456	0.393602	75.85454	1.40335	24.15489302	
	112	68.23573	0.393602	427.9412	1.37447	24.37965021	
	201	69.36968	0.295201	154.2284	1.35475	32.72726795	

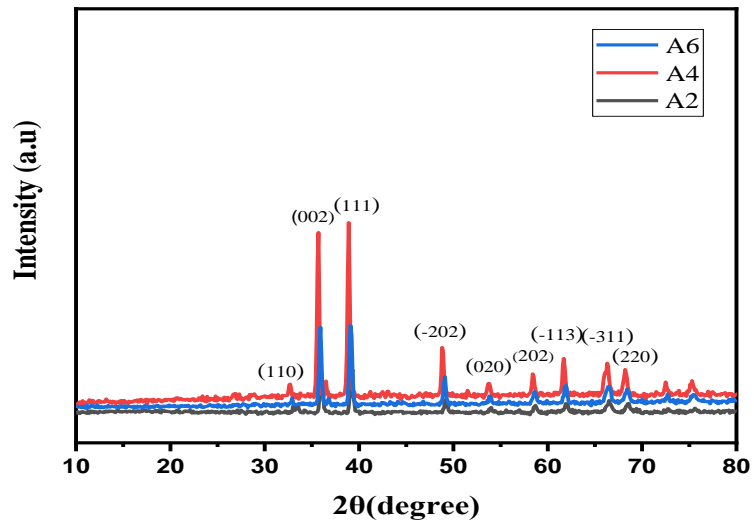
2-3-5- بالنسبة لعينات CuO :

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	98-009-2364	66	Copper Oxide	0,000	0,700	Cu1 O1

الجدول 2 : نتائج مطابقة الطور البلوري لعينة CuO



الشكل 12: طيف مركب DRX لثلاث عينات من CuO



الشكل 13 : عرض منفصل لأطياف DRX لثلاث عينات من Cu

Echantillons		$2\theta (^{\circ})$	FWHM ( $^{\circ}$ )	D-spacing	Intensity	D (nm)	DM (nm)
CUO(2g)	110	33.32593	0.590403	2.68861	46.04351	14.04550395	19.55075515
	002	36.00108	0.393602	2.49473	286.8307	21.22231436	
	111	39.2151	0.393602	2.29736	331.5253	21.42598178	
	-202	49.20581	0.393602	1.85172	101.8928	22.19888422	
	20	53.94882	0.787203	1.69962	31.57094	11.32370726	
	202	58.67662	0.492002	1.57345	62.0249	18.5225283	
	-113	61.99609	0.393602	1.49694	62.40782	23.54633074	
	-311	66.53903	0.393602	1.40534	89.71452	24.14014358	
	220	68.47491	0.492002	1.37025	68.70544	19.53140219	
CUO(4g)	110	32.66283	0.295201	2.74167	109.6433	28.04295489	24.96700796
	002	35.66118	0.295201	2.51773	1349.884	28.26934538	
	111	38.90147	0.393602	2.31515	1406.17	21.40519221	
	-202	48.85388	0.295201	1.86427	395.7	29.5571363	
	020	53.75114	0.393602	1.70541	103.2972	22.62755235	
	202	58.45852	0.295201	1.5788	164.6968	30.8379685	
	-113	61.70451	0.393602	1.50331	287.8028	23.51046454	
	-311	66.31551	0.590403	1.40953	255.4766	16.07288945	
	220	68.23516	0.393602	1.37448	204.8238	24.37956805	
CUO(6g)	110	32.89149	0.295201	2.72313	51.1205	28.05941691	25.77925635
	002	35.89683	0.295201	2.50174	625.5533	28.28811664	
	111	39.10597	0.293602	2.30352	641.3726	28.71388152	
	-202	49.07197	0.295201	1.8565	223.2842	29.58276139	
	020	53.89326	0.295201	1.70125	60.63863	30.18911919	
	202	58.61724	0.393602	1.5749	90.10513	23.14639857	
	-113	61.91199	0.393602	1.49877	142.7029	23.53595904	
	-311	66.51656	0.590403	1.40576	128.0374	16.09135911	
	220	68.42016	0.393602	1.37122	102.9956	24.40629481	

جدول 4 : الخصائص البلورية المحسوبة من تحليل DRX لعينات  
CUO

حسبنا على الطور البلوري *monoclinic*، وهو الطور المعروف لأكسيد النحاس النانوي. القمم ظهرت في مواضع مميزة على طيف *DRX*، وكانت واضحة وذات شدة معتبرة، مما يدل على تبلور جيد نسبياً. قمنا بحساب حجم البلورات باستخدام معادلة شيرر، حيث تراوحت القيم بين 15.85 نانومتر و32.63 نانومتر حسب القمة المختارة. يشير ذلك إلى أن التصنيع الأخضر باستخدام مسحوق قشور البرتقال ساعد في تشكيل بلورات نانوية منظمة.

### 5-3-3- مقارنة بين العينتين :

يتضح من التحليل أن كلا المادتين تبلورتا بشكل جيد، مع اختلاف واضح في حجم البلورات، حيث كانت "حجم البلورات في عينة *ZnO* كان أصغر مقارنة بـ *CuO*، وهو ما قد يعكس سرعة التبلور الأعلى لـ *ZnO* أو تأثير طبيعة أيون الزنك وتفاعله مع المستخلص النباتي أثناء التصنيع الأخضر."

### 5-3-4- تأثير التراكيز المختلفة للأملاح على البنية البلورية :

من خلال مقارنة نتائج تحليل *DRX* للعينات المحضرة بتراكيز مختلفة من الأملاح (2 غ، 4 غ، و6 غ)، يمكن ملاحظة وجود تغيرات واضحة في شدة القمم ودرجة التبلور. بشكل عام، لاحظنا أن زيادة تركيز الملح المعدني تؤدي إلى تعزيز التبلور، حيث أن القمم تصبح أكثر وضوحاً وشدة، خاصة في عينات *ZnO* و هذا يعود إلى  $Zn^{2+}$  أو  $Cu^{2+}$  زيادة تركيز أيونات

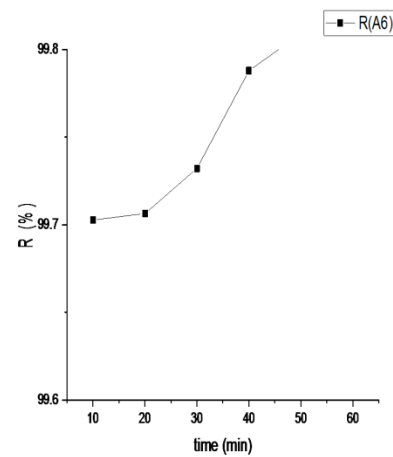
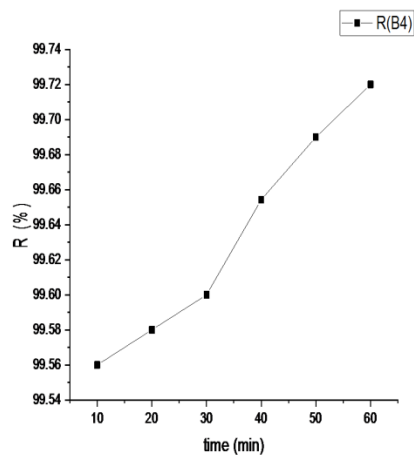
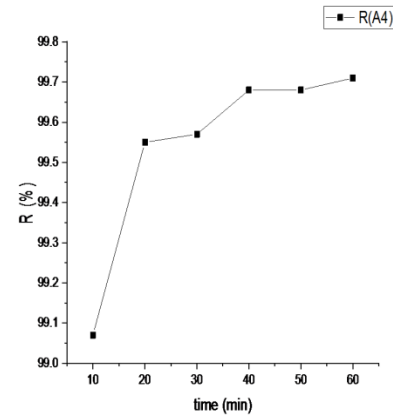
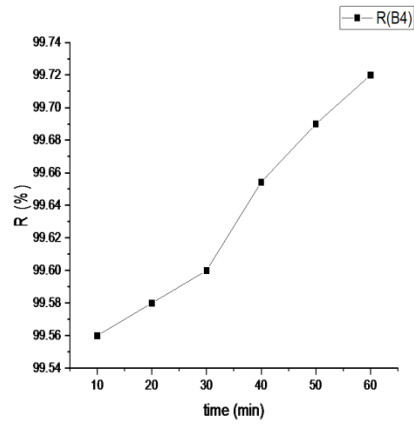
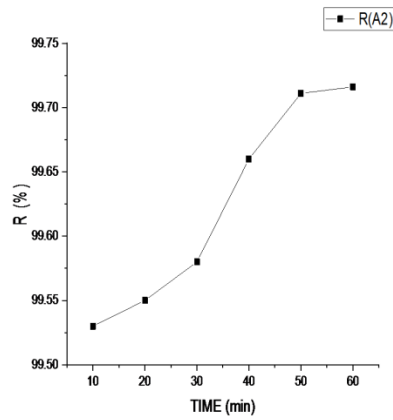
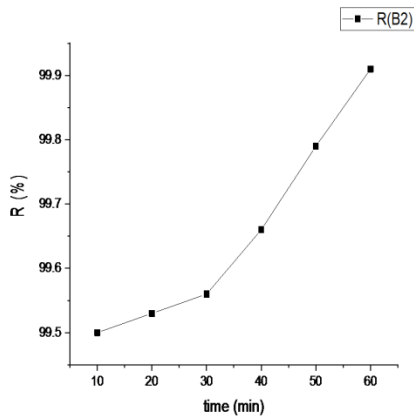
أثناء التفاعل يساهم في توفير بيئة أكثر ملاءمة لتكوّن البلورات. من ناحية أخرى، حجم البلورات المحسوب من معادلة *Scherrer* يبيّن أن التركيز المتوسط (4 غ) أعطى في بعض الحالات حجماً أصغر من 6 غ، مما يشير إلى أن التراكيز الأعلى قد تؤدي إلى تجمع الجسيمات وبالتالي تقليل جودة التبلور في بعض الحالات.

بالتالي، يمكن القول أن هناك تركيزاً أمثل يعطي بلورات ذات حجم نانوي جيد ودرجة تبلور عالية، ويجب تحديده بدقة حسب نوع الأكسيد وظروف التصنيع.

### 5-3-5- تأثير التصنيع الأخضر :

تبرز هذه النتائج فعالية طريقة التصنيع الأخضر المعتمدة على قشور البرتقال كمصدر طبيعي غني بالمركبات الفينولية، التي تعمل كمختزل ومثبت للجزيئات النانوية. نجاح هذه الطريقة في تشكيل أطوار بلورية نقية وصغيرة الحجم يدعم استخدامها كبديل صديق للبيئة في تحضير الأكاسيد النانوية.

### 4-5- تحليل نتائج إزالة أزرق الميثيلين باستخدام الجزيئات النانوية المحضرة :



تم تقييم فعالية ست عينات نانوية : ثلاث من  $ZnO$  وثلاث من  $CuO$  في إزالة صبغة أزرق الميثيلين باستعمال التحفيز الضوئي تحت أشعة الشمس. تمثل هذه العينات تراكيز مختلفة من الأملاح المستعملة أثناء التحضير (2غ، 4غ، 6غ)، وتمت مراقبة تطور نسبة إزالة اللون (R%) عبر الزمن.

أظهرت جميع العينات نمطاً مشتركاً في السلوك التحفيزي، حيث ارتفعت نسبة الإزالة تدريجياً مع مرور الوقت، لتصل إلى قيمة شبه ثابتة بعد حوالي 50 إلى 60 دقيقة، ما يدل على اقتراب التفاعل من حالة التوازن أو اكتمال تحلل المادة الملونة. هذا النمط يُشير إلى أن كلاً من  $CuO$  و  $ZnO$  يتمتعان بخاصية امتصاص ضوئي فعالة تسمح بتوليد جذور حرة ( $\bullet OH$ )، ( $\bullet O_2^-$ ) تساهم في تكسير الصبغة العضوية.

عند مقارنة العينات، لوحظ أن العينات المحضرة بتركيز 4غ أعطت أفضل أداء تحفيزي من حيث سرعة التفاعل وقيمة الإزالة النهائية. هذا قد يُعزى إلى توازن جيد بين كمية المادة الفعالة وحجم البلورات، دون الوصول إلى ظاهرة تجمع الجسيمات (*agglomeration*) التي قد تحدث في التركيز الأعلى (6غ).

بشكل عام، أظهرت عينات  $ZnO$  أداءً أفضل من  $CuO$ ، سواء من حيث سرعة الانخفاض في الامتصاصية أو من حيث القيمة النهائية لنسبة الإزالة، مما يدل على أن  $ZnO$  أكثر فعالية في ظروف التجربة الحالية.

## 5-5- تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لـ $ZnO$ و $CuO$ باستخدام تقنية آبار الآغار:

تم تقييم الفعالية المضادة للميكروبات لستة مركبات نانوية محضرة، والموسومة بالرموز  $ZnO$  (2غ-4غ-6غ) و  $CuO$  (2غ-4غ-6غ)، باستخدام تقنية الانتشار عبر آبار الآغار (Agar Well Diffusion Method) ضد ثلاث سلالات مرجعية من الكائنات الحية الدقيقة، وهي:

*Escherichia coli* (ATCC 25922) و *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923)

كبتيريا نموذجية سالبة وموجبة لغرام على التوالي، بالإضافة إلى *Candida albicans* (ATCC 10231) كفطر مرضي شائع.

أجري اختبار النشاط المضاد للبكتيريا على وسط مولر-هنتون الآغاري (*Mueller-Hinton Agar*)، بينما استُخدم وسط سابورو دكستروز الآغاري (*Sabouraud Dextrose Agar*) المدعم بـ 2% غلوكوز لاختبار النشاط المضاد للفطريات ضد *C. albicans*. تم تحضير المعلمات الميكروبية طازجة من مزارع بعمر 24 ساعة، ثم ضبط كثافتها إلى تركيز قياسي يعادل  $10^6$  CFU/mL لضمان توحيد التلقيح.

تم تلقيح سطح كل صفيحة آغارية بشكل منتظم باستخدام ماسحة قطنية معقمة لضمان توزيع متجانس للميكروبات، ثم تُركت الأطباق لتجف بشكل جزئي. بعد ذلك، تم إنشاء آبار معقمة وسط كل طبق باستخدام

ماصة باستور معقمة، وتم ملء كل بئر بكمية 50 ميكرو لتر من أحد المركبات النانوية ZnO (2غ-4غ-**غ** -**غ**6) و CuO (2غ-4غ-**غ** -**غ**6) بأربعة تراكيز مختلفة: 40، 20، 10، و 5 ملغم/مل.

خضعت الأطباق المحتوية على السلالات البكتيرية إلى التحضين في درجة حرارة 37 °C لمدة 24 ساعة، في حين تم تحضين الأطباق المحتوية على *Candida albicans* في نفس الظروف لمدة 48 ساعة. عقب التحضين، تم تقييم النشاط المضاد للميكروبات بقياس أقطار التثبيط المحيطة بكل بئر باستخدام مسطرة دقيقة. اعتُبرت المناطق التي تجاوز قطرها 6 مم مؤشراً على فعالية ميكروبية معتبرة

[30, 31].

### 5-5-1- النتائج :

جدول 5 : نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب ZnO 2g

التركيز	Microbial inhibition (mm) ZnO 2g				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/mL	10mg/mL	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<b>13</b>	NI	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI

### Anti-Candida activity

<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI
---------------------------------------	----	----	----	----	----

NI = لا يوجد تثبيط

### جدول 6 : نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب ZnO 4g

التركيز	Microbial inhibition (mm) ZnO 4g				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/mL	10mg/mL	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI
<b>Anti-Candida activity</b>					
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI

جدول 7 : نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب ZnO 6g

التركيز	Microbial inhibition (mm) ZnO 6g				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/mL	10mg/mL	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	15	10	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI
<b>Anti-Candida activity</b>					
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI

جدول 7 : نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب CuO 2g

التركيز	Microbial inhibition (mm) CuO 2g				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/mL	10mg/mL	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI
<b>Anti-Candida activity</b>					
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI

جدول 8 : نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب CuO 4g

التركيز	Microbial inhibition (mm) CuO 4g				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/mL	10mg/mL	5 mg/MI	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI
<b>Anti-Candida activity</b>					
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI

## جدول 9 : نتائج اختبار الفاعلية المضادة للبكتيريا للمركب CuO 6g

التركيز	Microbial inhibition (mm) CuO 6g				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/mL	10mg/mL	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25932	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 25973	NI	NI	NI	NI	NI
<b>Anti-Candida activity</b>					
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	NI	NI	NI	NI	NI



الشكل 15 : صورة مخبرية توضح مناطق التثبيط الناتجة عن تفاعل 2 غ ZnO مع السلالات البكتيرية



الشكل 16 : صورة مخبرية توضح مناطق التثبيط الناتجة عن تفاعل 6 غ ZnO مع السلالات البكتيرية

### 5-5-2- مناقشة نتائج الفعالية المضادة للبكتيريا :

تم اختبار الفعالية المضادة للميكروبات لست عينات من الجسيمات النانوية المحضرة بطريقة التصنيع الأخضر باستعمال مسحوق قشور البرتقال كمادة مختزلة ومثبتة. تضمنت العينات جسيمات من أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد النحاس (CuO) تم تحضيرها باستخدام كتل مختلفة من أسيتات المعادن (2غ-4غ-6غ)

تم تقييم النشاط المضاد للميكروبات باستخدام طريقة آبار الأغار ضد أربع سلالات جرثومية (*Pseudomonas*، *Bacillus subtilis*، *Staphylococcus aureus*، *Escherichia coli* (*Candida albicans*) وسلالة فطرية واحدة (*aeruginosa*)

### 5-5-3- ZnO (2غ-4غ-6غ) :

ZnO 2 غ +

أظهر نشاطاً مثبتاً ضد *Escherichia coli* عند التركيز الأعلى (40 mg/mL)، بقطر تثبيط بلغ 13 مم.

لم يُسجل أي تثبيط عند التراكيز الأخرى أو ضد باقي السلالات.

ZnO 4 غ +

لم يُظهر أي نشاط مضاد ضد أي من السلالات المختبرة في جميع التراكيز.

### 6 ZnO غ :

أظهر فعالية ملحوظة ضد: *Staphylococcus aureus*

15م عند تركيز 40mg/mL

10م عند 20mg/mL

ولم يُسجل أي نشاط عند التراكيز 10 و 5mg/mL ، ولا ضد باقي السلالات.

### التحليل:

تشير النتائج إلى أن ZnO المحضّر بكتلة منخفضة يمتلك قدرة محدودة على التأثير في البكتيريا سالبة الغرام، بينما ZnO6 أظهر فعالية نوعية نحو البكتيريا موجبة الغرام ZnO4. لم يُظهر فعالية، ما قد يُعزى إلى خصائص تركيبية وسطية غير فعالة.

### 4-5-5 CuO - (2غ-4غ-6غ) :

جميع العينات لم تُظهر أي نشاط مثبت ضد أي من الكائنات الدقيقة المختبرة في جميع التراكيز.

### التحليل:

غياب الفعالية البيولوجية يمكن أن يُعزى إلى ضعف الخصائص السطحية أو تكثف الجسيمات، مما يقلل من سطح التفاعل، أو إلى انخفاض تفاعل CuO مع الأغشية الخلوية تحت الشروط التجريبية المعتمدة.

### 5-5-5 Candida albicans :

لم تُظهر أي من العينات الست فعالية مضادة للفطر حتى عند التركيز الأعلى.

### التحليل:

قد يعود ذلك إلى بنية الجدار الخلوي للفطريات التي تتطلب عوامل تثبيط أقوى أو تراكيز أعلى.

### 6-5- خلاصة المناقشة:

ZnO المحضّر بتركيزي 2 غ و 6 غ أظهر نشاطاً مضاداً واعدًا؛ الأول ضد *E. coli* والثاني ضد *S.*

*aureus*، ما يدل على تأثير مباشر لتركيز الملح المعدني على الفعالية البيولوجية.

بينما لم يُظهر CuO أي فعالية في جميع التراكيز، مما يشير إلى الحاجة لتحسين طريقة التحضير أو تعديل

خصائص السطح.

أما غياب النشاط المضاد للفطريات في كل العينات، فيبرز ضرورة استكشاف استراتيجيات تركيبية بديلة أو إدخال عناصر محفزة إضافية.



**الخاتمة العامة :**

تم في هذا العمل اعتماد نهج بديل ومبتكر في تحضير الجسيمات النانوية، وذلك عبر تطبيق طريقة التصنيع الأخضر باستخدام مسحوق قشور البرتقال كمصدر نباتي طبيعي غني بالمركبات الفعالة. على عكس الطرق التقليدية، تم تنفيذ التحضير بطريقة العجن المباشر بين المسحوق النباتي والمحاليل المائية لأملاح الزنك والنحاس، دون اللجوء إلى ظروف قاسية أو مركبات كيميائية ضارة، مما يعكس التوجه البيئي المستدام للعمل.

أسفرت التحاليل الفيزيائية والكيميائية عن نتائج مشجعة؛ حيث أظهر تحليل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) زوال القمم العضوية تدريجياً وظهور قمم مميزة لروابط Zn-O و Cu-O، مما يؤكد نجاح تشكل الأكاسيد النانوية بعد المعالجة الحرارية. من جهة أخرى، مكن تحليل UV-Vis من حساب فجوة الطاقة البصرية، التي بلغت حوالي 3.82 إلكترون فولت لكل من CuO و ZnO، وهي قيمة متوقعة لمواد شبه موصلة نانوية ذات خصائص بصرية جيدة. وبإدلة ثبات قمم الامتصاص رغم اختلاف التراكيز على تجانس الخصائص البصرية الناتجة عن طريقة التحضير.

أما تحليل حيود الأشعة السينية (DRX)، فقد مكن من تأكيد تشكل الأطوار البلورية المعروفة (monoclinic CuO و hexagonal ZnO)، مع حجم بلورات تراوح بين 15.85 و 32.63 نانومتر حسب العينة، ما يعكس نجاح التصنيع الأخضر في تكوين مواد نانوية بلورية خالصة.

وفيما يخص تقييم النشاط البيولوجي، تم اختبار العينات الستة ضد أربع سلالات بكتيرية وسلالة فطرية واحدة باستخدام طريقة آبار الأغار. أظهرت نتائج ZnO أن العينة المحضرة بتركيز (2 غ) ZnO امتلكت فعالية ضد E. coli بقطر تثبيط 13 مم عند التركيز الأعلى، بينما العينة (6 غ) ZnO أظهرت تثبيطاً ضد S. aureus بقطر بلغ 15 مم عند 40 mg/mL أما ZnO فلم تُظهر أي نشاط يذكر. في المقابل، لم تُظهر أي من عينات CuO الثلاثة فعالية مضادة لأي من السلالات المختبرة، وهو ما يُعزى إلى ضعف الخصائص السطحية أو تكتل الجسيمات.

أما بخصوص السلالة الفطرية Candida albicans، فلم تُظهر أي من العينات فعالية مثبطة، حتى عند أعلى تركيز، وهو ما يُبرر بتركيب الجدار الخلوي المعقد للفطريات والذي يتطلب مواد أقوى أو تراكيز أعلى.

إجمالاً، تُثبت هذه الدراسة أن التصنيع الأخضر باستخدام قشور البرتقال لا يُعد فقط بديلاً بيئياً وآمناً، بل يقدم أيضاً كفاءة معتبرة في تحضير أكاسيد معدنية نانوية بخصائص تركيبية وبصرية وبيولوجية واعدة. هذه الخصائص تجعل من المواد المحضّرة مرشحاً مناسباً لتطبيقات مستقبلية في مجالات التحفيز الضوئي، معالجة المياه، ومكافحة البكتيريا

## قائمة المراجع :

1. Whitesides, G.M., *Nanoscience, nanotechnology, and chemistry*. Small, 2005. **1**(2): p. 172-179.
2. Jadoun, S., et al., *Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review*. Environmental Chemistry Letters, 2021. **19**(1): p. 355-374.
3. Chang, Y.-N., et al., *The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles*. Materials, 2012. **5**(12): p. 2850-2871.
4. De la Torre, I.d., et al., *Utilisation/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective*. Applied microbiology and biotechnology, 2019. **103**: p. 5975-5991.
5. Khan, F.A., *Nanomaterials: types, classifications, and sources*, in *Applications of nanomaterials in human health*. 2020, Springer. p. 1-13.
6. Cao, G., *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. 2004: World scientific.
7. Patil, S.P. and V.V. Burungale, *Physical and chemical properties of nanomaterials*, in *Nanomedicines for breast cancer theranostics*. 2020, Elsevier. p. 17-31.
8. Rajput, N., *Methods of preparation of nanoparticles-a review*. International Journal of Advances in Engineering & Technology, 2015. **7**(6): p. 1806.
9. Ngwenya, S., et al., *Eco-friendly synthesis of ZnO, CuO, and ZnO/CuO nanoparticles using extract of spent Pleurotus ostreatus substrate, and their antioxidant and anticancer activities*. Discover Nano, 2025. **20**(1): p. 35.
10. Findik, F., *Nanomaterials and their applications*. Period. Eng. Nat. Sci, 2021. **9**(3): p. 62-75.
11. Uikey, P. and K. Vishwakarma, *Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties*. International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics, 2016. **21**(2): p. 239-42.
12. Talluri, B., E. Prasad, and T. Thomas, *Ultra-small ( $r < 2$  nm), stable ( $> 1$  year), mixed valence copper oxide quantum dots with anomalous band gap*. arXiv preprint arXiv:1706.01261, 2017.
13. Nadaroglu, H., A.A. Güngör, and S. Ince, *Synthesis of nanoparticles by green synthesis method*. International Journal of Innovative Research and Reviews, 2017. **1**(1): p. 6-9.
14. Peralta-Videa, J.R., et al., *Plant-based green synthesis of metallic nanoparticles: scientific curiosity or a realistic alternative to chemical synthesis?* Nanotechnology for Environmental Engineering, 2016. **1**: p. 1-29.
15. Shafey, A.M.E., *Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review*. Green Processing and Synthesis, 2020. **9**(1): p. 304-339.
16. Chokkareddy, R. and G.G. Redhi, *Green synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms*. Green metal nanoparticles: synthesis, characterization and their applications, 2018: p. 113-139.
17. Thi, T.U.D., et al., *Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities*. RSC advances, 2020. **10**(40): p. 23899-23907.
18. Abdelazem, R.E., H. Hefnawy, and G.A. El-Shorbagy, *Chemical composition and phytochemical screening of Citrus sinensis (orange) peels*. Zagazig Journal of Agricultural Research, 2021. **48**(3): p. 793-804.
19. Al-Rajhi, A.M., et al., *In situ green synthesis of Cu-doped ZnO based polymers nanocomposite with studying antimicrobial, antioxidant and anti-inflammatory activities*. Applied Biological Chemistry, 2022. **65**(1): p. 35.
20. Uluçay, O., *Microorganisms and Diversity of Bacteria*. Research on Mathematics and Science. Özgür Publications, 2023.
21. Carlone, G.M., M.J. Valadez, and M.J. Pickett, *Methods for distinguishing gram-positive from gram-negative bacteria*. Journal of Clinical Microbiology, 1982. **16**(6): p. 1157-1159.

22. Balouiri, M., M. Sadiki, and S.K. Ibensouda, *Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review*. Journal of pharmaceutical analysis, 2016. **6**(2): p. 71-79.
23. Jan, T., et al., *Superior antibacterial activity of ZnO-CuO nanocomposite synthesized by a chemical Co-precipitation approach*. Microbial pathogenesis, 2019. **134**: p. 103579.
24. Abebe, B., et al., *A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: Mechanisms and microscopic investigation*. Nanoscale research letters, 2020. **15**: p. 1-19.
25. Sirelkhatim, A., et al., *Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism*. Nano-micro letters, 2015. **7**: p. 219-242.
26. Applerot, G., et al., *Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(6): p. 842-852.
27. Padmavathy, N. and R. Vijayaraghavan, *Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study*. Science and technology of advanced materials, 2008.
28. Azam, A., et al., *Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study*. International journal of nanomedicine, 2012: p. 6003-6009.
29. Fateixa, S., et al., *Anti-fungal activity of SiO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>S nanocomposites against Aspergillus niger*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009. **74**(1): p. 304-308.
30. Kiehlbauch, J.A., et al., *Use of the National Committee for Clinical Laboratory Standards guidelines for disk diffusion susceptibility testing in New York state laboratories*. Journal of clinical microbiology, 2000. **38**(9): p. 3341-3348.
31. Bonev, B., J. Hooper, and J. Parisot, *Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method*. Journal of antimicrobial chemotherapy, 2008. **61**(6): p. 1295-1301.