الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الوادي

كلية: التكنولوجيا

مخبر: وحدة البحث وتطوير الطاقات المتجددة في المناطق القاحلة

# أطروحة دكتوراه

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

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

## دراسة تجريبية ودراسة ديناميكية جزيئية لخصائص الجسيمات النانوية للمواد القائمة على الكربون

## Étude expérimentale et étude de dynamique moléculaire sur les propriétés des nanoparticules de matériaux à base de carbone

إعداد الطالبة: بن عمر اسماء

نوقشت بتاريخ [2025/10/15] أمام لجنة المناقشة:

| الاسم واللقب | الرتبة | الجامعة | الصفة |
|---|---|---|---|
| لعويني صلاح الدين | Pr | جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي- | رئيسًا |
| خليفي عمر | Pr | جامعة أحمد دراية -أدرار- | مناقشًا |
| لكصاسي حمزة | Pr | جامعة أحمد دراية -أدرار- | مناقشًا |
| محمد رضا وهراني | Pr | جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي- | مناقشًا |
| همامي هادية | Pr | جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي- | مشرفًا |
| بن الصغير البشير | MCA | جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي- | مساعد المشرف |

السنة الجامعية: 2025-2026م / 1447-1448هـ

# شكرات

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب ووفقني في إنجاز هذا العمل فما كان ليتم الا بفضله وتوفيقه فأشكره شكرا عظيما يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه....

أتقدم بالشكر الجزيل إلى:

أستاذتي العزيزة **د. هادية همامي** وأستاذي **د. بن الصغير البشير** على قبولهم لإشراف على هذه الأطروحة ودعمهم العلمي والمعنوي الكبير لي

إلى أختي: **د. بن عمر إلهام** على مساعدتها الثمينة التي قدمتها لي و تحملها معي طيلة فترة إعداد الأطروحة

وأخص بالذكر **د.سمية زغود** على مساعدته كبيرة لي في إنجاز هذا العمل

الأستاذ الدكتور: **أ.د.لعويني صلاح الدين** على قبوله رئاسة اللجنة ، الأستاذ : **أ.د.خليفي عمر** ، و الأستاذ **أ.د.لكصاسي حمزة** على قبولهم مناقشة هذه الأطروحة وتحملهم عناء السفر ، وأيضا الشكر موصول إلى الأستاذ الذكتور: **وهراني محمد رضا** على قبوله مناقشة هذا العمل

إلى مسؤول مخبر طاقات المتجددة **(د.وصيف خالد محمد الوصيف) ، طلبية علي ، جهاد شنه، بن الصغير البشير** على مساندتهم لنا في جميع خطوات هذا العمل

إلى كافة مسؤولي مخبر كلية العلوم والتكنولوجيا أخص بالذكر أستاذاتي: **جميلة بره، وحيدة دية ، قروي رجاء**

أتوجه بأسمى عبارات الشكر والعرفان **لوالدي الكريمين** على دعمهما لي من كل الجهات، إلى كل أفراد أسرتي الذين لم يبخلوا عليا بنصائحهم، دعائهم وصبرهم الكبير رغم تقصيري

وأخص بشكر أيضا إلى زوجي على مساندته لي طلية فترة عملي

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

معتذرة لكل من سقط اسمه سهوا من هذه القائمة

**الباحثة:** أسماء بن عمر

# الإهداء

إلى من لا يضاهيهما أحد في الكون، إلى من أمرنا الله ببرّهما، إلى من بذلا الكثير، وقدّما ما لا يمكن أن يردّ،

إليكما تلك الكلمات **أمي وأبي الغاليان**، أهدي لكما هذه الأطروحة فقد كنتما خير داعم لي طوال مسيرتي الدراسية.

إلى رفيق الدرب، وصديق الأيام جميعًا بحلوها ومرّها **زوجي الغالي** أهديك هذه الأطروحة تعبيرًا عن شكري لدعمك

المستمرّ.

إلى من تقاسموا معي عبء الحياة وشاركوني مشوار حياتي، إلى أخواتي (**إلهام، قدرية، صبرين ، رؤية** ) وإلى إخوتي

**( العروسي ، محمد )**

إلى كل عائلة (**بن عمر ، بوغزاله حمد** )

إلى من تعجز أقلامي عن التعبير عن الشكر و الإحترام الذي أكنه لكم أساتذتي الأفاضل الدكتورة **همامي هادية**،

الدكتورة **سمية زغود**، الدكتور **بن الصغير البشير**.

إلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا وفي أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى، إلى كل هؤلاء

أهدي هذا العمل المتواضع

**اسماء**

# قـــائمـــة الـــرمـــوز

| الإختصار | المقصد |
|---|---|
| **ATP** | أدينوسين ثلاثي الفوسفات |
| **AO** | البرتقال الأكريديني |
| **C6** | فولرين |
| **CNT** | أنابيب الكربون النانونية |
| **CNPs** | جسيمات الكربون النانوية |
| **Ch@CNPs** | الشيتوزان @ جسيمات الكربون النانونية |
| **DPPH** | 2،2 - ثنائي فينيل -1-بيكريل هيدرازيل |
| **DFT** | نظرية الكثافة الوظيفية |
| **EDTA** | اثلين ثنائي الامين رباعي حمض الخليك |
| **Eg** | فجوة الطاقة |
| **eV** | الكترون فولط |
| **FTIR** | التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء |
| **FRAB** | اختبار القدرة الإرجاعية للمركبات الفينولية |
| **GO** | أكسيد الغرافين |
| **$H_2O$** | جزيئات الماء |
| **K** | قشور البصل |
| **KBr** | بروميد البوتاسيوم |
| **$KMnO_4$** | برمنجنات البوتاسيوم |
| **O** | قشور البرتقال |
| **PBS** | المحلول الملحي الفوسفاتي |
| **$IC_{50}$** | نصف التركيز المثبط الأقصى |
| **SEM** | المجهر الالكتروني الماسح |
| **UV-sible** | التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية |
| **w** | قشور البطيخ الأحمر |
| **XRD** | طيف حيود الأشعة السينية |
| **YAD-ager** | أطباق مستخلص الخميرة ببتون دكستروز |
| **ß** | بيتا |

| | |
|---|---|
| $\theta$ | زاوية |
| $\alpha$ | معامل الإمتصاص |
| $\lambda$ | الطول الموجي |
| 2D | ثنائي الأبعاد |
| °C | درجة مؤية |

# فـــهـــرس الجداول


| الجدول | | الصفحة |
|---|---|---|
| **الجدول(1.I)** | دراسات سابقة حول جسميات الكربون النانونية | 13 |
| **الجدول (2.I)** | مقارنة بين الخصائص المختلفة لجسيمات الكربون النانوية المختلفة | 18 |
| **الجدول (I. 3)** | وزن القشور النباتية قبل وبعد عملية الكربنة | 25 |
| **الجدول (I–4)** | خصائص المستخلصات CNPsو الشيتوزان لمختلف المصادر | 31 |
| **الجدول (I–5)** | حسابات XRD لجسميات النانوية المحضرة | 35 |
| **الجدول (I. 6)** | تكوين العناصر للمركبات النانوية (CNPs وChitosan@CNPs) المحضرة من البقايا النباتية من مصادر مختلفة | 39 |
| **الجدول (II. 1)** | قيم $IC_{50}$ لمختلف العينات CNPs | 64 |
| **الجدول (II. 2)** | قيم $IC_{50}$ لمختلف العينات Chitosan@CNPs | 64 |
| **الجدول (II. 3)** | دراسات سابقة حول تثبيط الجذر الحر DPPH | 66 |
| **الجدول (III. 1)** | قيم طاقات المدارات الجزئية وفجوة الطاقة للمركبCQD-Chitosan | 88 |

# فـــهـــرس الأشكال


| الشكل | | الصفحة |
|---|---|---|
| **الشكل (1.I)** | ملخص للفصل | 6 |
| **الشكل (2.I)** | قشور البرتقال | 8 |
| **الشكل (3.I)** | قشور البطيخ الأحمر | 9 |
| **الشكل (4.I)** | قشور البصل | 12 |
| **الشكل (5.I)** | أنواع الأنابيب النانوية الكربونية | 16 |
| **الشكل (6.I)** | هيكل C60 | 17 |
| **الشكل (7.I)** | رسم تخطيطي لخطوات توليف الجسيمات النانوية الكربونية من البقايا النباتية | 26 |
| **الشكل (8.I)** | رسم تخطيطي لخطوات تركيب الشيتوزان والCNPs من نفايات قشر البرتقال | 27 |
| **الشكل (9.I)** | منحنى أطياف UV-Vis وفجوة الطاقة الضوئية ل CNPs (a،b ) و ( d،c) Chitosan@CNPs | 32 |
| **الشكل (10. I)** | أطياف ATR-FTIR للجسيمات النانوية المحضرة من البقايا النباتية من مصادر مختلفة: (a) أطياف CNPs و(b) أطياف Chitosan@CNPs | 34 |
| **الشكل (11. I)** | أطياف الأشعة السينية (DRX) للجسيمات النانوية المحضرة من البقايا النباتية من مصادر مختلفة: (a) أطياف CNPs و(b) أطياف Chitosan@CNPs | 36 |
| **الشكل (12. I)** | صور SEM وتوزيعات أحجام الجسميات لCNPs المحضرة من قشور البرتقال (b،a ) والبطيخ الأحمر (d،c ) والبصل (f،e ). | 37 |
| **الشكل (13. I)** | صور SEM لChitosan@CNPs المحضرة من قشور البرتقال (a) والبطيخ الأحمر (b) والبصل (c). | 38 |
| **الشكل (1. II)** | ملخص الفصل | 47 |
| **الشكل (2. II)** | التركيب الكيميائي للكيتين (A) الشيتوزان (B) | 48 |

| | | |
|---|---|---|
| **الشكل (II .3)** | المصادر الرئيسية للكيتين والشيتوزان | 49 |
| **الشكل (II .4)** | معادلة تثبيط الجذر الحر في وجود مضادات الجذور الحرة | 53 |
| **الشكل (II .5)** | منحنى طيفUV-Vis للشيتوزان. | 61 |
| **الشكل (II .6)** | منحنى طيف FTIRللشيتوزان. | 62 |
| **الشكل (II .7)** | منحنى طيف DRX للشيتوزان. | 62 |
| **الشكل (II .8)** | صور SEMللشيتوزان المحضر من قشور الجمبري | 63 |
| **الشكل (II .9)** | منحنى $IC_{50}$ لمختلف العينات CNPs | 64 |
| **الشكل (II.10)** | منحنى $IC_{50}$ لمختلف العينات Chitosan@CNPs | 65 |
| **الشكل (II.11)** | منحنى النشاط المضاد للانحلال الدموي لCNPs (Onion،Orange) (a)، وChitosan@CNPs (Onion،Orange) (b) مقارنة بعامل مضاد للانحلال الدموي القياسي (حمض الأسكوربيك) | 68 |
| **الشكل(II.12)** | اختبار السمية الخلوية لـ (b.a) CNPs (Onion،Orange) و(c.d) Chitosan@CNPs (Onion،Orange) على خلايا الخميرة، كما يتضح من الاختبارات الموضعية على لوحات YPD في وجود وغياب العينات | 69 |
| **الشكل (II.13)** | تلطيخ خلايا المبيضات البيضاء باللون البرتقالي الأكريديني: (a.b) صور التحكم السلبية: (a) بدون فلوروكروم و(b) مع البرتقالي الأكريديني، (c.d) خلايا عولجت بمحلول ملحي عادي (كلوريد الصوديوم 0.9% وزن/حجم%) وإيثانول بنسبة 70% لمدة 5 دقائق، على التوالي، (e.f) خلايا عولجت بإيثانول بنسبة 90% لمدة 10 دقائق، وCNPs (Onion،Orange) بتركيز 20 مغ/مل، على التوالي خلايا عولجت (Onion،Orange) Chitosan@CNPs بتركيز 20 مغ/مل. تمثل الأشرطة 10 ميكرومتر | 70 |
| **الشكل (II.14)** | مخططات توضح النسبة المئوية للخلايا ذات الفلورسنت الأخضر (الحي) والبرتقالي (الميت) المكثف لكل من (a) CNPs (Onion،Orange) و(b) Chitosan@CNPs (Onion،Orange) | 71 |
| **الشكل (III.1)** | ملخص الفصل | 77 |

| | | |
|---|---|---|
| **الشكل (2.III)** | طاقة المدرات الجزئية السفلية والعلوية | 80 |
| **الشكل (3.III)** | قائمة اختيار ورقة العمل المراد استعمالها | 82 |
| **الشكل (4.III)** | التركيب البنيوي لجزء الشيتوزان | 82 |
| **الشكل (5.III)** | التركيب البنيوي للنقاط الكربون الكمومية CQD | 82 |
| **الشكل (6.III)** | نافذة التعليمة Forcite لتحسين البنية الهندسية الجزيئية للمركب CQD-Chitosan | 83 |
| **الشكل (7.III)** | نافذة التعليمة CASTEP لفهم الخصائص الإلكترونية للمركب CQD-Chitosan | 84 |
| **الشكل (8.III)** | التركيب البنيوي لمركب CQD-Chitosan | 85 |
| **الشكل (9.III)** | منحنى أطياف UV-Vis للمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات | 86 |
| **الشكل (10.III)** | أطياف FTIR للمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات | 87 |
| **الشكل (11.III)** | تمثيل لفجوة الطاقة Eg للمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات | 88 |
| **الشكل (12.III)** | مخطط كثافة الحالات (Density of States, DOS) لمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات | 89 |
| **الشكل (13.III)** | خريطة الجهد الكهروستاتيكي (ESP) لمركبCQD-Chitosan | 90 |
| **الشكل (14.III)** | خريطة توزيع الشحنة الإلكترونية لمركبCQD-Chitosan | 91 |
| **الشكل (15.III)** | مقارنة النتائج التجريبية مع نتائج المحاكات لمركبCQD-Chitosan | 92 |

# فـــهـــرس المحتويات


| المحتوى | الصفحة |
|---|---|
| **مقدمة عامة** | 2 |
| الفصل الأول : تثمين الكتلة الحيوية والمواد النانوية | |
| I.1. مقدمة | 6 |
| I.2. تعريف المخلفات النباتية | 6 |
| I.2.1.البرتقال | 7 |
| I.2.2 مكونات البرتقال | 7 |
| I.2.3قشور البرتقال | 7 |
| I. 4.2 فوائد قشر البرتقال | 8 |
| I. 5.2 أضرار قشور البرتقال | 8 |
| I.3.البطيخ الأحمر | 8 |
| I.3.1. مكونات البطيخ الأحمر | 9 |
| I.3.2. قشور البطيخ الأحمر | 9 |
| I.3.3. فوائد قشور البطيخ الأحمر | 10 |
| I.3.4. أضرار قشور البطيخ الأحمر | 10 |
| I.4.البصل | 10 |
| I. 4.1مكونات البصل | 11 |
| I. 4.2 قشور البصل | 11 |
| I. 4.3 فوائد قشور البصل | 12 |
| I. 4. 4.أضرار قشور البصل | 12 |
| I.5. المواد النانوية | 14 |
| I.5.1 تعريف الجسيمات النانوية | 14 |
| I.5.2. تعريف الجسيمات النانوية الكربونية | 14 |
| I.5.3. تصنيف الجسيمات النانوية الكربونية | 14 |

| | |
|---|---|
| I.5. 1.3. صفائح الكربون النانوية | 14 |
| I.5. 3. 2. الجرافين | 15 |
| I.5. 3.3. أنابيب الكربون النانوية | 15 |
| I.5. 4.3. أكسيد الجرافين | 16 |
| I.5. 5.3. الفوليرين | 17 |
| I.5.4. طرق توليف جسيمات الكربون النانوية | 18 |
| I.5.4.1.توليف صفائح الكربون النانوية | 18 |
| I.5.4.2. توليف أكسيد الجرافين | 19 |
| I.5.4.3. توليف الأنابيب النانوية الكربونية | 20 |
| I.5.5 .خصائص الجسيمات النانوية | 20 |
| I.5.5.1. الخصائص الفيزيائية | 20 |
| I.5.5.2. الخصائص الكيميائية | 20 |
| I. 6. تقنيات توصيف الجسيمات النانونية | 21 |
| I. 6. 1. مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible spectrophotometer,Uv-visble) | 21 |
| I. 6. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء(Fourier transform infrared spectroscopy ,FTIR ) | 22 |
| I. 6. 3. حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction , (XRD) | 22 |
| I. 6. 4. المجهر الإلكتروني الماسح( Scanning Election Microscope ,SEM) | 23 |
| I. 7. الجزء العملي | 24 |
| I. 7. 1. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة | 24 |
| I. 7. 2. المادة الأولية | 24 |
| I. 7. 3. خطوات العمل | 24 |
| I. 7. 3. 1. تحويل المادة الأولية | 24 |
| I. 7. 3. 2 استخلاص CNPs | 25 |
| I. 7. 3. 3 تحضير الشيتوزان@CNPs | 26 |
| I. 7. 4 تحديد الخواص الفيزوكيميائية لCNPs و Chitosan | 27 |
| I. 7. 4. 1. تحديد محتوى الرماد (AC) | 27 |
| I. 7. 4. 2.قياس محتوى الرطوبة (MC) | 27 |
| I.7. 4. 3.سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC) | 28 |
| I. 7. 5. تقنيات التوصيف المستخدمة | 28 |
| I. 7. 5. 1. مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible spectrophotomètre) | 28 |

| | |
|---|---|
| I. 7. 5. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy ) | 28 |
| I. 7. 5. 3. مجهر حيود الأشعة السينية(X-ray diffraction (XRD | 29 |
| I. 7. 5. 4. المجهر الإلكتروني الماسح( SEM, Scanning Election Microscope) | 29 |
| I. 8. النتائج والمناقشة | 29 |
| I.8.1. مردود الاستخلاص | 29 |
| I.8.2. تحديد محتوى الرماد (AC) | 29 |
| I.8.3. محتوي الرطوبة (MC) | 30 |
| I.8.4. القدرة على سعة ربط الماء سعة ربط الدهون | 30 |
| I.8.5. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية | 31 |
| I. 8. 6. التحليل الطيفي FTIR | 32 |
| I. 8. 7. حيود الأشعة السينية (XRD) | 34 |
| I. 8. 8. الفحص المجهري الإلكتروني للمسح (SEM) | 36 |
| I. 9. خلاصة الفصل | 39 |
| مراجع الفصل الأول | 41 |
| **الفصل الثاني :الشيتوزان والتطبيقات البيولوجية** | |
| II .1. مقدمة | 47 |
| II .2. الشيتوزان | 47 |
| II.2.1. لمحة تاريخية | 47 |
| II.2.2. تعريف الكيتين | 48 |
| II.2.3. تعريف الشيتوزان | 48 |
| II.2.4. مصادر الكيتين والشيتوزان | 49 |
| II .5.2. خصائص الشيتوزان | 50 |
| II .3. النشاطية المضادة للأكسدة | 50 |
| II .3. 1 أنواع مضادات الأكسدة | 50 |
| II .3. 2 الإجهاد التأكسدي | 51 |
| II .4. الجذور الحرة | 51 |
| II .4. 1 تعريفها | 51 |
| II .4. 2 أنواع الجذور الحرة | 51 |
| II.4. 3 مصادرها | 52 |

| | |
|---|---|
| II .4. 4 طرق دراسة النشاطية المضادة للأكسدة | 52 |
| II .5النشاط المضاد للانحلال الدموي Activité anti-hémolytique | 53 |
| II .5. 1 تعريف | 53 |
| II .5. 2 خلايا الدم الحمراء | 54 |
| II .5. 3 عملية انحلال الدم | 54 |
| II .5. 4 المبدأ | 54 |
| II .6 اختبارات السمية الخلوية( Cytotoxicity tests) | 55 |
| II .6. 1. تعريف | 55 |
| II .6. 2. أهمية اختبارات السمية الخلوية | 55 |
| II .6. 3. آلية السمية الخلوية | 55 |
| II .7 صبغة البرتقالي الأكريديني لخلايا المبيضة البيضاء | 56 |
| II .7. 1 البرتقالي الأكريديني | 56 |
| II .7. 2 البنية والخصائص | 56 |
| II .7. 3 تطبيقات صبغة البرتقال الأكريديني | 56 |
| II .7. 4 آلية العمل | 57 |
| II .8. الجزء العملي | 57 |
| II .8 .1. المواد والطرق | 57 |
| II .8 .1.1 المواد | 57 |
| II .8 .1 .2. المادة الأولية | 57 |
| II .8 .1 .3. استخلاص الشيتوزان | 57 |
| II .8 .1 .4 . المنهجية المعتمدة | 58 |
| II .9. النتائج والمناقشة | 60 |
| II .9 .1. المردود، محتوى الرماد، ومحتوى الرطوبة في الشيتوزان | 60 |
| II .9 .2. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية | 60 |
| II .9 .3. التحليل الطيفي FTIR | 61 |
| II .9 .4. التبلور والهيكل البلوري | 62 |
| II .9 .5. الفحص المجهري الإلكتروني للمسح (SEM) | 63 |
| II .9 .6. النشاط المضاد للاكسدة إحتجاز الجذور الحرةDPPH | 63 |
| II .9 .7. اختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي | 66 |

| | |
|---|---|
| II. 8.9. اختبارات السمية الخلوية | 68 |
| II. 9.9. صبغة البرتقالي الأكريديني لخلايا المبيضة البيضاء | 69 |
| خلاصة الفصل | 71 |
| المراجع الفصل الثاني | 72 |
| **الفصل الثالث: الديناميكية الجزيئية (Molecular Dynamics)** | |
| III .1. مقدمة | 77 |
| III .2. تعريف الديناميكية الجزيئية (Molecular Dynamics) | 77 |
| III.1.2. لمحة تاريخية | 78 |
| III.2.2. المبادئ الأساسية للديناميكية الجزيئية | 78 |
| III.3.2. ميكانيك الكم وأساسياته | 79 |
| III.4.2. الأهمية الكيميائية لطاقات المدرات الجزئية السفلية والعلوية | 79 |
| III.5.2. كثافة الحالات الكلية | 80 |
| III.6.2 كثافة الحالات الجزيئية | 80 |
| III.7.2 الكثافة الإلكترونية | 81 |
| III.3. الجزء العملي | 81 |
| III.1.3. التعريف بالبرنامج | 81 |
| III.2.3. إنشاء مركبCQD–Chitosan | 81 |
| III.3.3. تحسين البنية (Geometry Optimization) | 83 |
| III.4.3. إعداد حسابDFT (CASTEP) | 83 |
| III.5.3. تحليل الخصائص الإلكترونية | 84 |
| III.4. النتائج والمناقشة | 85 |
| III.1.4. التركيب البنيوي لمركبCQD-Chitosan | 85 |
| III.2.4. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية | 86 |
| III.3.4. التحليل الطيفي FTIR | 86 |
| III.4.4. فجوة الطاقة Eg | 87 |
| III.5.4. كثافة الحالات الكلية والجزيئية | 88 |
| III.6.4. الجهد الكهروستاتيكي (ESP) | 89 |
| III.7.4. توزيع الشحنة الإلكترونية | 90 |
| III.8.4. مقارنة النتائج التجريبية مع نتائج المحاكات | 91 |
| خلاصة الفصل | 92 |

| | |
|---|---|
| مراجع الفصل الثالث | 93 |
| الخاتمة | 96 |
| الملاحق | |

# المقدمة العامة

## مـقـدمـة عـامـة:

تكنولوجيا النانو هي علم من العلوم التي تتعامل مع المواد ذات ابعاد النانومتر، أي عند مجالات الأبعاد التي تتراوح بين 1 و100 نانومتر، حيث تعمل هذه الأخيرة على تغير خصائصها كليا مما يجعلها مميزة ومثالية وفريدة من نوعها للاستخدام في الكثير من التطبيقات المتنوعة والعديد من المجالات مثل الطب، الإلكترونيات، والطاقة[1] خلال السنوات الأخيرة ازدادت الأبحاث في هذا المجال، مما يعكس أهمية هذا التوجه العلمي المعتمد على التحكم في خصائصها وذلك من خلال التحكم في أبعادها الماكروية الصغيرة[2].

من بين أحد الطرق المتبعة لتحضير الجسيمات النانوية، استخلاص المواد الطبيعية من خلال استعمال النفايات النباتية المهدرة ، حيث يتم العمل على هذه المخلفات وتحويلها إلى جسيمات نانوية بطرق آمنه ومحافظة على البيئة، في هذا المجال بالتحديد نقول ان الجسيمات النانوية القائمة على الكربون الأفضل بالنسبة للجسيمات النانونية الاخرة لاكتسابها خصائص فريدة نذكر منها: التوصيل الكهربائي العالي، الاستقرار الحراري، والمزايا البيئية، وعليه اعتمد الباحثين على المخلفات النباتية مثل قشور البرتقال، البطيخ، والبصل في تحضير هذه الجسيمات النانوية[3]، بعد تحضير الجسيمات الكربونية النانوية من هذه المخلفات، تم دمجها مع بوليمر الشيتوزان لاعتباره مادة طبيعية بيولوجية تمتاز بخصائص معينة مثل القابلية للذوبان في المحاليل الحمضية و اكتسابه للعديد من الامتيازات في التطبيقات البيئية والطبية[4, 5].

يعمل الشيتوزان على تحسين خصائص الجسيمات النانوية وذلك من خلال تعزيز النشاط المضاد للميكروبات وتحسين عمليات الامتزاز في معالجة المياه، بالإضافة إلى تطبيقاته في مجالات مثل صناعة الأغذية، والصناعات النسيجية والزراعة، تمثل عملية دمج الشيتوزان مع الجسيمات النانوية القائمة على الكربون أحد اهم الابتكارات التي تعمل على تحسين الفاعلية البيولوجية والبيئية لهذه المواد مثل الديناميكية الجزيئية ، مما يفتح الافاق للعديد من التطبيقات الجديدة والمبتكرة والهادفة، كما يمكن تعزيز هذه الابتكارات من خلال دمج تقنيات مثل الديناميكية الجزيئية، التي تتيح فهمًا أعمق للتفاعلات الجزيئية وتصميم مواد أكثر كفاءة واستدامة في التطبيقات المستقبلية. [6, 7].

تعتمد الديناميكية الجزيئية على استخدام المحاكاة الحاسوبية لدراسة الجسيمات النانوية، حيث تُستخدم تقنيات مثل نظرية دالة الكثافة (DFT) والديناميكية الجزيئية لاستكشاف السلوك الإلكتروني والفيزيائي للمركبات الهجينة مثل CQD-Chitosan، وتسعى هذه الدراسة إلى فهم البنية الهيكلية، الخصائص الضوئية

للامتصاص، والتفاعلات الكهروستاتيكية، مع التركيز على تحسين التصميم النظري للمواد من خلال المحاكاة، يساهم هذا النهج في تطوير تطبيقات جديدة في المجالات الطبية والبيئية بأساليب مستدامة وفعّالة[8].

تم انجاز العمل التجريبي لهذه الأطروحة في وحدة البحث: تطوير الطاقات المتجددة في المناطق القاحلة ومخبر: التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر– الوادي.

قسمت هذه الدراسة إلى ثلاث فصول:

–الفصل الأول: دراسة تثمين الكتلة الحيوية والجسيمات النانوية، مع التركيز على طرق تحضير وتوصيف جسميات الكربون النانوية وتصنيع الشيتوزان@CNPs من قشور البرتقال والبطيخ الأحمر والبصل.

– الفصل الثاني: جزي نضري للشيتوزان وتطبيقات بيولوجية لجسميات الكربون النانوية، والشيتوزان@CNPs

– الفصل الثالث: دراسة ديناميكية جزيئية لخصائص المركب CQD-Chitosan، مع تطبيقاتها في مختلف المجالات.

حيث يتضمن كل فصل من فصول الأطروحة جزء نظريا وجزء عمليا مع تفسير لأهم النتائج المتحصل عليها.

## مراجع مـــقـــدمـــة عـــامـــة:


[1] Y. Khan, H. Sadia, S. Z. Ali Shah, M. N. Khan, A. A. Shah, N. Ullah, *et al.*, "Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review," *Catalysts,* vol. 12, p. 1386, 2022.

[2] H. M. Saleh and A. I. Hassan, "Synthesis and characterization of nanomaterials for application in cost-effective electrochemical devices," *Sustainability,* vol. 15, p. 10891, 2023.

[3] A. I. Osman, Y. Zhang, M. Farghali, A. K. Rashwan, A. S. Eltaweil, E. M. Abd El-Monaem, *et al.*, "Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review," *Environmental Chemistry Letters,* vol. 22, pp. 841-887, 2024.

[4] A. A. Sembada and I. W. Lenggoro, "Transport of nanoparticles into plants and their detection methods," *Nanomaterials,* vol. 14, p. 131, 2024.

[5] V. Aswathi, S. Meera, C. A. Maria, and M. Nidhin, "Green synthesis of nanoparticles from biodegradable waste extracts and their applications: a critical review," *Nanotechnology for Environmental Engineering,* vol. 8, pp. 377-397, 2023.

[6] M. A. Aizat and F. Aziz, "Chitosan nanocomposite application in wastewater treatments," in *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*, ed: Elsevier, 2019, pp. 243-265.

[7] E. Akdaşçi, H. Duman, F. Eker, M. Bechelany, and S. Karav, "Chitosan and Its Nanoparticles: A Multifaceted Approach to Antibacterial Applications," *Nanomaterials,* vol. 15, p. 126, 2025.

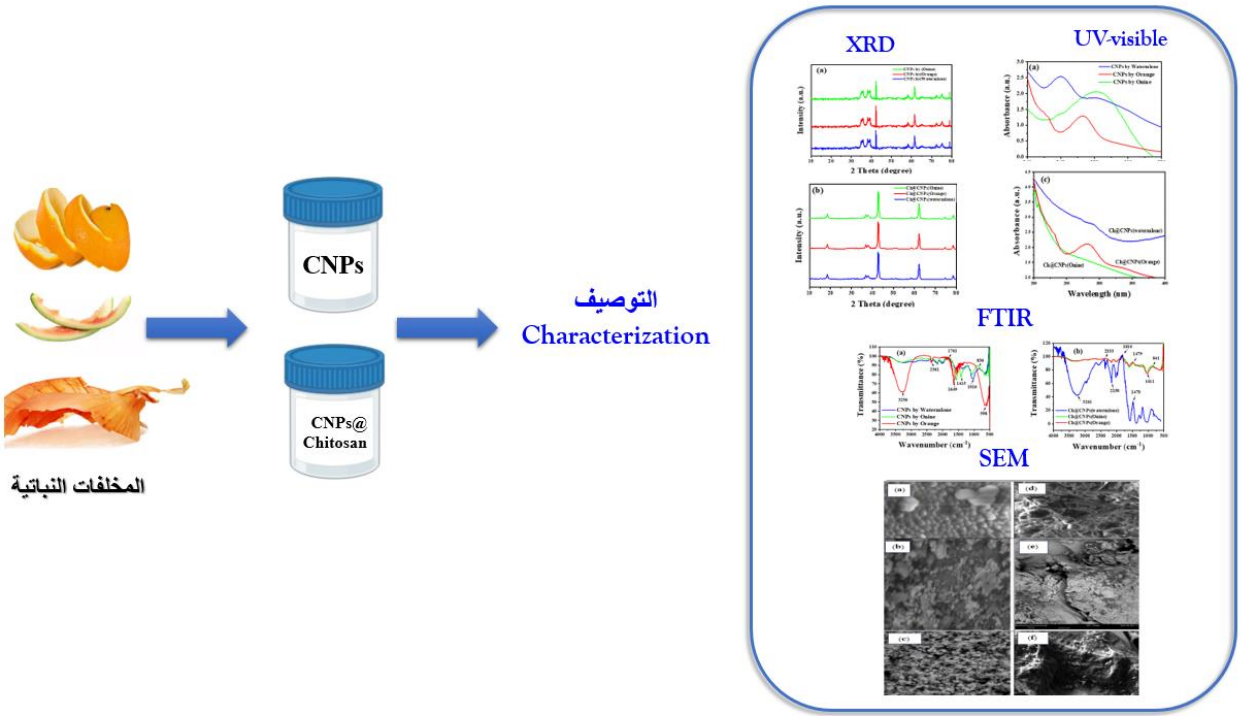
[8] M. A. Islam, S. M. Rahman, J. J. Mim, S. Khan, F. Khan, M. A. I. Patwary, *et al.*, "Applications of molecular dynamics in nanomaterial design and characterization-A review," p. 100731, 2025.

# الفصل الأول:
# تثمين الكتلة الحيوية و المواد الثانوية

## I. 1.مقدمة

تعد المخلفات النباتية مصدرًا مهما للعديد من المركبات الحيوية والمواد الطبيعية التي تستغل بطرق مستدامة لتقليل من التلوث البيئي والعمل على زيادة القيمة الاقتصادية لهذه المخلفات ، تعتبر المخلفات الناتجة عن الفواكه والخضروات مثل قشور البرتقال والبطيخ الأحمر والبصل، من أهم الأمثلة على المواد الطبيعية الغنية بالمركبات الفعالة التي تستعمل في العديد من المجالات مثل: الغذاء، الصحة، والصناعة[1].

وعليه يرتكز هذا الفصل على دراسة المخلفات النباتية (قشور البرتقال، قشور البطيخ الأحمر، وقشور البصل)، حيث تم تناول تعريف كل نوع من هذه المخلفات وذكر تركيبها الكيميائي ومكوناتها، وفوائدها الصحية والبيئية، بالإضافة إلى أضرارها المحتملة على صحة الانسان والبيئة، كما سيتم عرض أهم الدراسات السابقة التي تناولت هذا الموضوع، لتوفير خلفية علمية متكاملة حول استغلال هذه المواد الطبيعية.




**الشكل (I–1)**: ملخص الفصل.

## I.2. تعريف المخلفات النباتية

المخلفات النباتية هي جميع الأجزاء النباتية المتبقية بعد عمليات الحصاد أو التجهيز أو الاستهلاك، وتشمل هذه المخلفات الأوراق، الأغصان، الجذور، الأزهار، والقشور، و تتشكل المخلفات النباتية نتيجة للعديد من الأنشطة الزراعية والصناعية[2] .

### 1.2.I.البرتقال

البرتقال المعروف باسم *Orange* والذي سمي علميا *Citrus sinensis L.* من أكثر أشجار الحمضيات زراعة في العالم[3].

ولدراسة البرتقال كمجموعة من ثمار الحمضيات يفضل التطرق أولا الى النارنج أو البرتقال المر ويعرف باسمه العلمي *Citrus Aurantium* حيث كان وما زال الاصل الأكثر استعمالا في العالم لزراعة الحمضيات، ويرجع الفضل للعرب ولفتوحاتهم الاسلامية، حيث نقلوا هذه الشجرة من موطنها الأصلي في آسيا الى منطقة حوض البحر الابيض المتوسط ولا تؤكل هذه الثمرة كفاكهة الا أن الذين يزرعونها كشجرة يستعملون ثمارها من أجل قشورها وعمل المربى منها وبعضهم يأخذ أزهارها لصناعة العطور ويستخرج من تويجات أزهارها زيت Neroli (النيرولي) ذو الرائحة العالية[4].

يقول المؤرخون إن كلمة «البرتقال» تعني «البرتغال»، وهي ذلك البلد الذي يقع في جنوب القارة الأوروبية الذي كان أول بلد ينقل هذه الفاكهة من موطنها الأصلي وهو الصين التي تقع في جنوب شرق القارة الآسيوية، ومن البرتغال انتشر البرتقال في العالم كله ويزرع في البلاد الدافئة، وأمريكا أكثرها توسعًا في زراعته[5] .

### 2.2.I . مكونات البرتقال

تمتاز شجرة البرتقال بخضرة دائمة، وتظل مثمرة لمدة طويلة من الزمن، وقد تحمل الشجرة الواحدة ألف ثمرة جيدة أو أكثر، ويجمع قبل اصفرار لونه ليصل إلى السوق محتفظًا بخواصه الغذائية والبرتقال من الفواكه الشهية الجيدة والمفيدة للإنسان، وله فوائد طبية كثيرة، وهو من المركبات الطبيعية طيبة المذاق، ويحتوي البرتقال على 80% من وزنه ماء، وحوالي 2% دهون، وحوالي 10% ألياف، وحوالي 5 % مواد معدنية وأحماض، وحوالي 3% سكريات وفيتامينات، فهو غني بالفيتامين(C) ويحتوي أيضا على الفيتامين (B) و الفيتامين (A)خاصة في الملونة من الثمار وبعض الفيتامينات مثل(E) ،ويحتوي أيضا على أملاح معدنية مثل: الكبريت والفوسفور والكالسيوم والمغنيزيوم والبوتاسيوم[6] .

### 3.2.I.قشور البرتقال

تمتلك قشور البرتقال عدة مميزات تجعلها ذات قيمة عالية في العديد من التطبيقات والاستخدامات ، من الناحية الوصفية تتميز قشور البرتقال بلونها البرتقالي الزاهي مع رائحة عطرية منعشة تشبه رائحة الحمضيات وتتميز أيضا بملمس خشن قليلاً ، حيث تحتوي هذه الأخيرة على العديد من المركبات المفيدة والمميزة نذكر منها : الزيوت العطرية (الليمونين) والألياف الغذائية، والفيتامينات خاصة فيتامين(C)، ومضادات الأكسدة مثل الفلافونويد[7].

الشكل (I–2): قشور البرتقال.

## I. 4.2. فوائد قشر البرتقال

عند تناول بعض أنواع الفاكهة، يقوم الكثيرون منّا بتقشيرها والمسارعة بإلقاء القشرة في سلّة المهملات، حيث إنّهم يجهلون الفوائد والمنافع الموجودة في تلك القشور وخاصة قشور البرتقال، فإضافةً إلى الفوائد التي لا تُعدّ ولا تحصى للبرتقال، تبيّن أن لقشرته العديد من الفوائد الأخرى للجسم والبشرة والشعر، ومن هذه الفوائد[8]:يُنشّط إفرازات الكبد، وهو مقوٍّ ومهدئ للأعصاب، ويُسهّل من عملية الهضم، ويعمل على تنشيط حركة الأمعاء، وتعمل على زيادة المناعة كما يساهم في قتل البكتيريا والميكروبات، ويساعد على التخلّص من الغازات وطردها، يعالج الإمساك و يُنعّم البشرة ويضفي عليها النضارة خصوصاً البشرة الدهنية، ويُخلّص البشرة من السموم[9].

## I. 5.2. أضرار قشور البرتقال

بالرغم من وجود فوائد صحية للبرتقال، إلا أنه قد يعاني الأشخاص المصابون بمرض الارتجاع المعدي المريئي من تفاقم في الأعراض، مثل: حرقة المعدة عند تناول البرتقال، بسبب محتواه الحمضي العالي[10].

## I.3.البطيخ الأحمر

البطيخ الأحمر المعروف باسم *Watermelon* ويسمي علميا بي *Citrullus lanatus* هو صنف من أصناف البطيخ يتبع عائلة القرعية وهو نبات صيفي متسلق، يُنتج ثمارًا كروية أو أسطوانية الشكل ذات لون أخضر فاتح أو أخضر غامق، ذات لب حلو المذاق أحمر اللون، ويُنتج منه أصناف أخرى بألوان لبّ مختلفة، مثل الأصفر والبرتقالي والأبيض، تنتشر فيه بذور سوداء اللون لها لب أبيض[11].

يمتد تاريخ زراعة البطيخ الأحمر للآلاف السنين، حيث يعتبر من أقدم الفواكه التي عرفها الإنسان، ويُعتقد أن البطيخ نشأ وانتشر من أفريقيا أو من مناطق الوديان الحارة في جنوب غرب آسيا خصوصًا إيران والهند، ومنها بدأ بالظهور تدريجيًا في أوروبا مع قرب نهاية الإمبراطورية الرومانية الغربية [12].

### I.3.1. مكونات البطيخ الأحمر

يتكون البطيخ الأحمر حوالي 90% من وزنه من الماء، مما يجعله مثاليًا لترطيب الجسم، يحتوي على سكريات طبيعية مثل الجلوكوز والفركتوز، مما يمنحه طعمًا حلوًا ولذيذا كما يحتوي على كميات صغيرة من الألياف الغذائية التي تدعم صحة الجهاز الهضمي، وهو غني بالفيتامينات بما في ذلك فيتامين C الذي يعزز المناعة، وفيتامين A المهم لصحة العينين والجلد، بالإضافة إلى فيتامين B6 الذي يدعم وظائف الدماغ ويحتوي أيضا على البعض من المعادن مثل البوتاسيوم الذي يساعد في تنظيم ضغط الدم والمغنيسيوم الضروري لصحة العضلات كما يحتوي البطيخ الأحمر على مركبات نباتية مفيدة مثل *Lycopene* (الليكوبين)، وهو مضاد أكسدة قوي يرتبط بتقليل مخاطر الإصابة ببعض أنواع السرطان وأمراض القلب، بالإضافة إلى السيترولين، الذي يعزز تدفق الدم ويقلل من آلام العضلات، كما يحتوي على مضادات أكسدة مثل الفلافونويدات، التي تساعد في مكافحة الالتهابات وتعزيز صحة القلب[13].

### I.3.2. قشور البطيخ الأحمر

يحتوي قشر البطيخ على مركب نباتي يسمى *citrulline* (سيترولين)، وهو أحد الأحماض الأمينية التي تزيد مستوى الحمض الأميني الأرجنين في الدم، وبالتالي زيادة تدفق الدم في الأوعية الدموية، مما يعني الحفاظ على أجهزة الجسم بصحة جيدة بسبب حصولها على التغذية اللازمة لأداء وظائفها، تحتوي هذه القشرة الصلبة على مستويات منخفضة من السعرات الحرارية، ولكنها تحتوي على كميات عالية من فيتامين C وفيتامين A وفيتامين B6 والبوتاسيوم والزنك، كما أن قشر البطيخ غني بالعناصر الغذائية مثل *Chlorophyll* (الكلوروفيل) و *Citrullus* (السيترولين) و *Lycopene* (الليكوبين) والأحماض الأمينية والفلافونويد والمركبات الفينولية[14].

**الشكل (I-3):** قشور البطيخ الأحمر.

### I.3.3. فوائد قشور البطيخ الأحمر

تحتوي قشور البطيخ الأحمر على العديد من الفوائد الصحية التي تجعلها عنصرًا قيمًا في النظام الغذائي، فهي غنية بالألياف الغذائية مما يساعد في تحسين عملية الهضم وتعزيز صحة الأمعاء، كما أن محتواها العالي من الماء يساعد على ترطيب الجسم خاصة في الأجواء الحارة [15]، و تحتوي القشور أيضًا على مضادات أكسدة مثل الفلافونويدات، التي تساعد في مكافحة الالتهابات وتقليل خطر الإصابة بالأمراض المزمنة مثل أمراض القلب، بالإضافة إلى ذلك، تساهم قشور البطيخ في تعزيز المناعة بفضل فيتامين C الموجود بها، وتدعم صحة البشرة بسبب احتوائها على فيتامين A ، علاوة على ذلك يمكن أن يساعد مركب السيترولين الموجود في القشور في تخفيف آلام العضلات وتعزيز التعافي بعد التمارين الرياضية، و بفضل هذه الفوائد المتعددة تعتبر قشور البطيخ خيارًا صحيًا ومفيدًا يمكن دمجه في النظام الغذائي بطرق متنوعة[16].

### I.4.3. أضرار قشور البطيخ الأحمر

لقشور البطيخ الأحمر عدت أضرار محتملة التي ينبغي أخذها في الاعتبار وهي أنه قد يعاني بعض الأشخاص من حساسية تجاه قشور البطيخ مما يؤدي إلى ردود فعل تحسسية مثل الطفح الجلدي أو الحكة [17]، بالإضافة إلى ذلك، فإن تناول كميات كبيرة من الألياف الموجودة في القشور قد يسبب مشكلات هضمية مثل الانتفاخ والغازات، خاصةً إذا لم يكن الشخص معتادًا على تناول الألياف بكثرة من جهة أخرى يمكن أن تحتوي قشور البطيخ على بقايا مبيدات حشرية أو ملوثات إذا لم تُغسل جيدًا قبل الاستهلاك مما يزيد من مخاطر التلوث، علاوة على ذلك قد تكون قشور البطيخ صعبة الهضم لبعض الأشخاص، مما يؤدي إلى عدم ارتياح أو آلام في المعدة، وأخيرًا، تحتوي قشور البطيخ على مركبات قد تتفاعل مع بعض الأدوية، مثل أدوية ضغط الدم، لذا يُفضل استشارة الطبيب قبل تناول كميات كبيرة منها[18].

### I.4.البصل

البصل *Onion* هو نبات من الفصيلة الزنبقية ذو رائحة نفاذة مهيجة لاحتوائه على مواد كبريتية طيارة، والبصل مفيد جدا للصحة وعصيره يقتل البكتيريا *Streptococcus*، ووجد بأن له تأثير إيجابي لتعويض إنتاج البنكرياس الضعيف من مادة الأنسولين[19].

يعتبر البصل من النباتات الحولية المعمرة، ويوجد منه نوعان هما البصل الأبيض والبصل الأحمر، ولا فرق بين النوعين من الوجهة الطبية ولكنهما يختلفان في المذاق وللبصل رائحة ومذاق قويان، ويعتبر من أكثر الأطعمة

استخدامًا في العالم، يُستخدم البصل بشكل رئيسي كنوع من التوابل يؤكل نيئاً ومطبوخاً ومجففاً ومخللاً، وعندما يقطع البصل النيّء يطلق بخاراً يتسبب في إدماع أعين الناس.

عرف البصل منذ آلاف السنين لدى المصريين القدماء أدركوا ان للبصل فوائد عديدة تفوق معظم العلاجات مثل علاج نزلات البرد، فقد كان غذاؤهم الرئيسي هو البصل والثوم أثناء بناء الأهرامات لحفظهم من الأمراض ومنحهم القوة لمواصلة بناء الأهرامات[20].

### I.4 .1. مكونات البصل

يعدّ البصل مصدراً جيداً للكربوهيدرات والبروتين وفيتامين B1 و*Riboflavin* (الريبوفلافين) و *Niacin*(النياسين) وفيتامينات (B6)، (B12) و كذلك الكلسيوم والمغنيزيوم والفسفور والبوتاسيوم والصوديوم ، لذا يُعدّ مفيداً للصحة، ولا بدّ من الإشارة إلى أن البصل الأحمر غني بالكالسيوم، وتقدر نسبة الماء في البصل الأحمر ب 89 % وتراوح نسبة الكربوهيدرات في البصل بين 2.4 و14 % ونسبة فيتامين C بين 2 و13.9 مغ في كل 100 غ تبعاً للصنف، كما يحتوي البصل في تركيبه على مادة *allicin* (الأليسين) القاتلة للبكتريا السالبة الغرام والموجبة الغرام، يعود الطعم والرائحة المميزان لنبات البصل العادي إلى احتوائه على الزيوت الطيارة[21].

### I.4 .2. قشور البصل

قشور البصل الأحمر تتميز بلونها الأحمر الداكن الذي يميل إلى البني أو الأرجواني، ما يضفي عليها مظهرًا جذابًا وفريدًا، وتتميز القشور بملمسها الهش والخفيف، حيث تنكسر بسهولة عند لمسها، هذا اللون العميق للقشور ليس مجرد مظهر جمالي؛ فهو نتيجة لمركبات *Anthocyanin* (الأنثوسيانين)، وهي صبغات طبيعية تعمل كمضادات أكسدة قوية وتلعب دورًا في حماية الخلايا من التلف، وتحتوي قشور البصل الأحمر على الفلافونويدات مثل الكيرسيتين، والتي تساعد في تقليل الالتهابات وتعزيز صحة القلب، كما أن القشور غنية بنسبة جيدة من الفيتامينات والمعادن مثل فيتامين C، فيتامين E، والكالسيوم والمغنيسيوم، رغم وجودها بكميات صغيرة، بفضل هذه المكونات يمكن لقشور البصل الأحمر أن تكون إضافة غذائية مفيدة، سواء تم استخدامها في صنع الشاي أو إضافتها إلى الحساء لإضفاء نكهة غنية وفوائد صحية إضافية[22].

**الشكل (I–4)**: قشور البصل.

### I.4 .3. فوائد قشور البصل

تحتوي قشور البصل الأحمر على العديد من المركبات الفعّالة والمغذيات التي تمنحها فوائد صحية متنوعة، تحتوي قشور البصل الأحمر على نسبة عالية من مضادات الأكسدة، مثل *Anthocyanin* (الأنثوسيانين) والفلافونويدات (مثل الكيرسيتين)، والتي تساعد في محاربة الجذور الحرة [23]،هذه المركبات تحمي الخلايا من التلف وتقلل من خطر الإصابة بالأمراض المزمنة مثل أمراض القلب والسرطان تعزيز صحة القلب تساعد مركبات الكيرسيتين والأنثوسيانين الموجودة في قشور البصل الأحمر في خفض ضغط الدم وتقليل مستويات الكوليسترول الضار، مما يدعم صحة القلب والأوعية الدموية ويقلل من مخاطر الإصابة بأمراض القلب ،تقليل الالتهابات تحتوي القشور على مركبات كبريتية وفلافونويدات لها خصائص مضادة للالتهاب، مما يساعد في تخفيف الالتهابات المزمنة مثل التهاب المفاصل ويقلل من الآلام المرتبطة بها، و تحتوي قشور البصل الأحمر أيضا على كمية جيدة من الألياف غير القابلة للذوبان، والتي تعزز من حركة الأمعاء وتساعد في تحسين عملية الهضم، كما تسهم في الوقاية من الإمساك ،إن مضادات الأكسدة الموجودة في القشور، وخاصة الفيتامينات والمعادن مثل فيتامين C، تعزز مناعة الجسم وتساعد في محاربة الالتهابات والأمراض [24].

### I.4 .4. أضرار قشور البصل

رغم الفوائد العديدة لقشور البصل الأحمر، إلا أن هناك بعض الأضرار أو الآثار الجانبية المحتملة عند استخدامها، خاصة إذا استُخدمت بشكل مفرط أو بطرق غير صحيحة حيث تحتوي قشور البصل الأحمر على ألياف غير قابلة للذوبان، مما قد يؤدي إلى صعوبة في الهضم لبعض الأشخاص، خاصةً عند تناولها بكميات كبيرة أو بشكل غير مطهو جيدًا، ويمكن أن تسبب القشور الانتفاخ والغازات لدى البعض، قد تسبب قشور البصل تهيجًا للبشرة عند استخدامها في تطبيقات تجميلية إذا لم تكن معالجة جيدًا أو إذا كان لدى الشخص حساسية تجاه مكونات البصل [25].

وينصح دائمًا باختبار كمية صغيرة على الجلد قبل الاستخدام، قد تحتوي قشور البصل على بقايا مبيدات حشرية أو مواد كيميائية تستخدم في الزراعة، لذا يُنصح بغسل القشور جيدًا أو استخدام بصل عضوي إن أمكن قبل استخدامها لأغراض غذائية أو صحية، الكيرسيتين الموجود في قشور البصل الأحمر قد يتفاعل مع بعض الأدوية، مثل مميعات الدم أو أدوية ضغط الدم، لذا يجب استشارة الطبيب قبل استخدام قشور البصل بانتظام لمن يتناولون هذه الأدوية، وقد تضيف طعمًا مرًا غير مرغوب فيه عند إضافتها إلى الطعام بكميات كبيرة، خاصة إذا لم تُزال بعد الطهي، الأشخاص الذين يعانون من اضطرابات في المعدة أو القولون العصبي قد يشعرون بزيادة في الأعراض مثل الانتفاخ أو التشنجات عند تناول مستخلصات قشور البصل[25].

يمثل **الجدول (I. 1)** بعض من الدراسات السابقة التي تناولت استخلاص جسيمات الكربون النانونية من مختلف المصادر، حيث يركز على أحجام الجسيمات (بالنانومتر) والظروف المختلفة للمعالجة مثل درجات الحرارة والمدة الزمنية، على سبيل المثال تظهر دراسة Prasannan وأخرون[26] أن حجم الجسيمات من قشور البرتقال كان بين 2-7 نانومتر مع معالجة عند 150 درجة مئوية لمدة ساعة ، و قد يكون حجم ناتجًا عن ترسيب الجسيمات أو تغير في هيكلها البلوري نتيجة الحرارة، مما يزيد من امتصاص الضوء ،كما أظهرت دراسة Du و أخرون [27] أن الحجم من قشور برتقال بلغ 2.9 نانومتر، عند المعالجة حراريًا عند 150 درجة مئوية لمدة 5 ساعات، و أيضا عند استخدام طاقة 700 واط لمدة دقيقتين للحصول على جسيمات بحجم 1.71 نانومتر[28] ، بالإضافة إلى ذلك في دراسة Chandra و أخرون[29] استخدم الشيتوزان لاستخراج الجسيمات الكربون النانوية، حيث يظهر حجمًا بين 2-10 نانومتر، مع معالجة ضوئية بقوة 450 واط لمدة 5 دقائق.

**الجدول (I. 1)**: دراسات سابقة حول جسميات الكربون النانوية.

| مصدر | الطريقة المتبعة | حجم الجسيمات النانوية (nm) | المراجع |
|---|---|---|---|
| قشور البرتقال | الكربنة الحرارية المائية عند 150C° و2h | 2-7 nm | [26] |
| قشور البرتقال | الانحلال الحراري (150C° 5h) | 2.9 nm | [27] |
| قشور البرتقال | الميكرويف ( 700W ,2min) | 1.71 nm | [28] |
| قشور البطيخ الأحمر | الكربنة الحرارية المائية ( 4h،180C°) | 5 nm | [30] |
| قشور البطيخ الأحمر | الانحلال الحراري (2h،220C° ) | 2 nm ±0.5 | [31] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| قشور البطيخ الأحمر | الكربنة الحرارية المائية (160C° ,12h) | 10 nm | [32] |
| قشور البصل | الانحلال الحراري (120C° ,2h) | 7-25 nm | [33] |
| قشور البصل | الكربنة الحرارية المائية (150C° ,10h) | 14 nm | [34] |
| الشيتوزان | الميكرويف (450W ,5 min) | 2-10 nm | [29] |

## I.5. المواد النانوية

### I.5.1. تعريف الجسيمات النانوية

هي عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات أو جزيئات إلى بضعة آلاف، تشكل بعدا واحدا على الأقل بين 1 و100 نانومتر، هاته الجسيمات على الرغم من حجمها النانومتري، يشار إليها على أنها ميكرومترية حيث تمتلك عدد من الخصائص الفريدة وتتضمن المساحة والطاقة السطحية العالية والتقييد الكمي العالي (quantum confinement)[35].

### I.5.2. تعريف الجسيمات النانوية الكربونية

هي مواد أساسها عنصر الكربون، حيث يتراوح حجمها بين 1 إلى 100 نانومتر ويعتبر حجم صغير جدًا، وتظهر هذه الجسيمات خصائص فريدة تختلف عن المواد العادية بسبب تأثيرات الحجم والسطح، مما يجعلها ذات خصائص فيزيائية وكيميائية مميزه على المواد النانونية الأخرى[36].

### I.5.3. تصنيف الجسيمات النانوية الكربونية

### I.5.1.3. صفائح الكربون النانوية

صفائح الكربون أو الجرافيت النانوية هي جسيمات نانوية كربونية تتكون من طبقات قليلة إلى عديدة من صفائح الجرافين المحاذية ذاتيًا [37]حيث المسافة بين الطبقات التي يتم الحفاظ عليها بسبب قوى فان دير فال بين صفائح الكربون النانوية حوالي 0.34 نانومتر، إن هذه الصفائح النانوية ثنائية الأبعاد لها سمك وبعد جانبي يتراوح من أقل من 100 نانومتر؛ كما أن لديها نسبة سطح إلى حجم عالية بشكل استثنائي، حيث إنها مادة بوليمرية ثنائية الأبعاد (D2) قوية ميكانيكيًا ومستقلة مصنوعة من طبقات من شبكة سداسية الشكل من ذرات الكربون المهجنة $sp^2$[38].

### I.5. 3. 2. الجرافين

الجرافين هو شكل ثنائي الأبعاد (D2) من الكربون يتكون من طبقة واحدة من ذرات الكربون المهجنة $sp^2$ والتي يتم ترتيبها في شبكة سداسية[39]، ويعتبر الجرافين أيضًا مكونًا أساسيًا لمواد أخرى ذات صلة بالجرافيت مثل الأنابيب النانوية الكربونية وأكسيد الجرافيت والفوليرين باعتباره بنية نانوية ثنائية الأبعاد، يمتلك الجرافين طبقة عريضة ومفتوحة ومسطحة ذات مساحة سطح عالية ومعامل يونج مرتفع وموصلية كهربائية عالية بشكل استثنائي[40].

### I.5. 3.3. أنابيب الكربون النانوية

تتراوح أنابيب الكربون النانوية من 4 إلى 30 نانومتر في القطر ووصل طولها إلى 1 ميكرومتر، و كما اختلف عدد جدران الأنابيب النانوية المصنعة من 2 إلى 50 ورقة ، فإن أنابيب الكربون النانوية سميت على اسم حجمها، حيث يبلغ قطر أنابيبها بضعة نانومتر، و يتم تصنيع بنية أنابيب الكربون النانوية عندما يتم طي طبقة أو أكثر من الجرافيت لتشكيل أنبوب مجوف[41]،

مما يؤدي إلى أنبوب نانوي كربوني أحادي الجدار (SWCNT) أو أنبوب نانوي كربوني متعدد الجدران (MWCN ) ، و تتكون الطبقات الجرافيتية من شبكة سداسية الشكل ثنائية الأبعاد من ذرات الكربون المرتبطة ببعضها البعض من خلال روابط $sp^2$ ،بالإضافة إلى ذلك يمكن أن تتمتع الأنابيب النانوية الكربونية بخصائص كهربائية مماثلة لأشباه الموصلات أو المعادن بناءً على قطرها و زاوية طي الطبقة الجرافيتية، و تعتبر الأنابيب الكربون النانوية واحدة من العديد من الجسيمات النانوية الكربونية المستخدمة في مجال تكنولوجيا النانو وذلك بسبب الخصائص الميكانيكية والحرارية والكهربائية الفريدة للأنابيب النانوية التي تسمح للباحثين بإنشاء مركبات نانوية ذات العديد من الميزات المفيدة المناسبة لمجموعة كبيرة من التطبيقات وتنقسم الانابيب الكربونية الي عدة أنواع نذكر منها[42]:

#### ❖ أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار

هناك ثلاثة أنواع من أنابيب الكربون النانوية، وكلها منفصلة بناءً على عدد الجدران الداخلية داخل أنابيب الكربون النانوية، الأول منها هو أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار، و تتكون أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار من ورقة واحدة من الجرافين يتم لفها لتشكيل أسطوانة بأقطار تتراوح حول نطاق 0.4-3 نانومتر، وتُستخدم

المحفزات أثناء عملية الترسيب الكيميائي للبخار (CVD)، وهي طريقة سهلة التحكم وفعالة لإنتاج أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار على نطاق هائل بتكلفة منخفضة ولكن بنقاء عالٍ للمنتج[43].

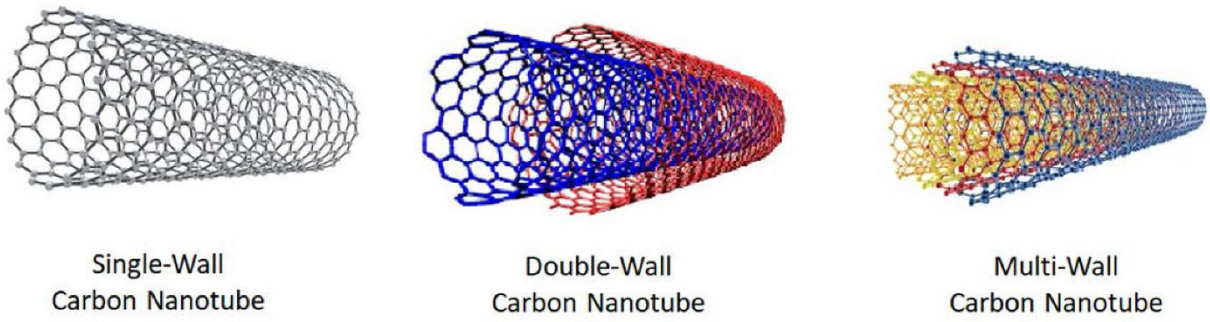
### ❖ أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران

على النقيض من أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار، تحتوي أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدار على طبقات متعددة (مترابطة مركزيًا) من الجرافين[44].

### ❖ أنابيب الكربون النانوية ذات الجدار المزدوج

أنابيب الكربون النانوية ذات الجدار المزدوج هي أنابيب نانوية تتكون من أنبوبين نانويين كربونيين حيث يتم تعشيش الأنبوب الأصغر داخل الأنبوب الأكبر، وعلى غرار أنابيب الكربون النانوية ذات الجدار المزدوج، تبلغ المسافة بين الأنبوبين النانويين حوالي 0.34 نانومتر، وهو ما يشبه المسافة بين طبقتين من الجرافيت وفي حين أن خصائص أنابيب الكربون النانوية ذات الجدار المزدوج قابلة للمقارنة بأنابيب الكربون النانوية ذات الجدار الواحد حيث أن بنيتها متشابهة مع بعضها البعض، فإن الوظيفة في أنابيب الكربون النانوية ثنائية الجدار تحدث فقط على الجدار الخارجي، وهو ما ثبت عندما لم يتم المساس بالأنبوب النانوي الداخلي أثناء الوظيفة الثنائية الجدار[45].

تم توضيح الأنابيب النانوية الكربونية الثلاثة في **الشكل (I–5)**[46].




**الشكل (I–5)**: أنواع الأنابيب النانوية الكربونية.

## I.5. 4.3. أكسيد الجرافين

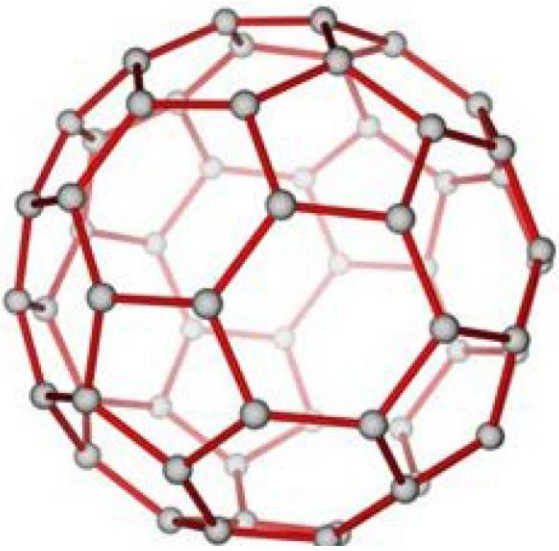
أكسيد الجرافين هو مركب كيميائي يحتوي على الكربون والأكسجين والهيدروجين بنسب مختلفة حسب طريقة تحضيره[47]، وهو مشتق من أكسدة بلورات الجرافيت، ويُسمى أكسيد الجرافين الذي تم تقشيره إلى شريط طبقي ذري واحد GO، يمكن الحصول عليه عن طريق معالجة الجرافيت بمؤكسدات وأحماض قوية لحل المعادن الزائدة،

وبالتالي فإن أكسيد الجرافين هو مركب يحافظ على بنية طبقة الجرافيت ولكنه يحتوي على مجموعة من المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين، إلى جانب المناطق غير المؤكسدة حيث تحتفظ ذرات الكربون بالتهجين $sp^2$[48].

### I.5. 3.5. الفوليرين

يعتبر فوليرين (fullerene)، أحد أبرز الفوليرينات وأكثرها استخدامًا، هو C60، وبسبب مجموعة فريدة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يتميز بها، يجد الفوليرين تطبيقًا في مجال علم المواد، وإن الهياكل النانوية التي تعتمد على الـ C6 بما في ذلك أعواد النانو، أنابيب النانو وألواح النانو، وجدت مؤخرًا استخدامًا واسعًا في العديد من مجالات علوم النانو وتكنولوجيا النانو، و بسبب خصائصه الفريدة، يمكن دمجه في الأنظمة لتحسين السلوكيات الخاصة، و يمكن ل C60 أن يخضع للتلاعب الجزيئي وتخليق المواد البوليمرية للاستخدام في التطبيقات البيئية من خلال التفاعلات التساهمية والتفاعلات الداخلية والتفاعلات الفوق الجزيئية[49].

يظهر هيكل C60 في **الشكل (I–6)**[50]:



**الشكل (I–6)**: هيكل C60.

تم عرض مقارنة بين الخصائص المختلفة لجسيمات الكربون النانوية المذكورة في **الجدول (I–2)**.

**الجدول (I–2)**: مقارنة بين الخصائص المختلفة لجسيمات الكربون النانوية المختلفة[51].

| جسيمات نانوية كربونية | الأبعاد | التهجين | التوصيل الحراري ($Wm^{-1}K^{-1}$) | التوصيل الكهربائي ($Sm^{-1}$) | الصلابة |
|---|---|---|---|---|---|
| الجرافين | 2 | sp2 | 5300–4840 | حوالي $2 \times 10^5$ | أعلى (لمادة ذات طبقة واحدة) |
| أنابيب الكربون النانوية (CNT) | 1 | بشكل عام $sp^2$ | حوالي 3500 | يعتمد على بنية الأنابيب النانوية الكربونية المستخدمة | عالية |
| أكسيد الجرافين | 2 | sp2 | حوالي 72 | 0.1 | عالية |
| الفوليرين | 0 | $sp^2$ | 0.4 | $10^{-8}$ | عالية |

## I.4.5. طرق توليف جسيمات الكربون النانوية

### I.1.4.5. توليف صفائح الكربون النانوية

يتم إنتاج صفائح الكربون النانوية في أغلب الأحيان باستخدام الطريقة من الأسفل إلى الأعلى، والتي تتضمن طرق التوليف الكيميائي مثل توليف الطور المحلول وتقنية الترسيب الكيميائي للبخار، الإستراتيجية الأخرى المستخدمة بشكل شائع هي الطريقة من الأعلى إلى الأسفل والتي تتضمن تقشير الجرافيت مثل التقشير الكيميائي والميكانيكي[52]، نظرًا للعدد الكبير من الطرق المستخدمة في تخليق صفائح الكربون النانوية سنذكر منها ثلاث طرق وهي:

❖ **التقشير الميكانيكي والكيميائي**

التقشير هو عملية تحدث عندما تتمكن القوى الخارجية من التغلب بنجاح على قوى فان دير فال بين طبقات الجرافيت، وذلك لأن قوة فان دير فال تتناسب عكسيا مع المسافة بين الطبقات، بعض الطرق المستخدمة من أجل زيادة المسافة بين طبقات الجرافيت المتجاورة هي من خلال وسائل ميكانيكية أو كيميائية مثل الأكسدة، لشرح العملية، فإن الأكسدة الكيميائية للجرافيت ستؤدي إلى ارتباط مجموعات وظيفية مثل مجموعات الهيدروكسيل أو الكربونيل بالطبقات، مما يتسبب في تكديس الجرافيت غير المنظم وزيادة التباعد بين الطبقات، وكل هذا من شأنه

أن يسرع عملية التقشير [53]، بشكل عام، التقشير هو عملية تتمدد فيها المادة حتى بضع مئات من المرات على طول محور.

### ❖ التحلل الحراري

التحلل الحراري هو معالجة حرارية كيميائية للمنتجات العضوية التي تتم في درجات حرارة عالية جدًا ، من خلال التحلل الحراري، يمكن إنشاء صفائح نانوية كربونية من مواد عضوية مثل الأحماض والكتلة الحيوية والبوليمرات، تتشكل صفائح النانو الكربونية من الكربون الناتج عن التحلل الحراري لمشتقات الكربون من خلال عملية التجميع الذاتي، وتتمثل فوائد استخدام التحلل الحراري في أن هذه الطريقة لا تتطلب استخدام عوامل التوتر السطحي الضارة بالبيئة أو المواد الكيميائية السامة، وهي مباشرة وفعالة من حيث التكلفة[54].

### ❖ الترسيب الكيميائي للبخار

يعد الترسيب الكيميائي للبخار طريقة أخرى يمكن استخدامها لإعداد صفائح نانوية كربونية، لتنفيذ هذه الطريقة تتم معالجة مقدمة الكربون الغازية عند درجة حرارة عالية مما يؤدي إلى تحلل وتجمع جزيئات المقدمة لاحقًا وستنمو هذه التجمعات بشكل أكبر بسبب التحلل المستمر وترسيب جزيئات المقدمة، مما سيؤدي إلى إنشاء صفائح نانوية كربونية، علاوة على ذلك تتمتع صفائح الكربون النانوية المنتجة باستخدام الترسيب الكيميائي للبخار بدرجة عالية من الجرافيت وانتظام هيكلي جيد ونقاء عالي [55].

## I.2.4.5. توليف أكسيد الجرافين

يتم إنشاء أكسيد الجرافين من الجرافيت الذي يخضع للأكسدة مما يؤدي إلى تداخل طبقات الجرافيت مع جزيئات الأكسجين، والتي يتم تقشيرها بعد ذلك باستخدام مذيبات عضوية مختلفة أو طريقة الموجات فوق الصوتية، نظرًا لأنه لا يمكن تحضير أكسيد الجرافين دون إنشاء أكسيد الجرافيت أولاً، فمن المهم فهم كيفية تحضيره، و هناك عمومًا ثلاث طرق تستخدم لتحضير أكسيد الجرافيت وهي[56]:

- ✓ معالجة الجرافيت بكلورات البوتاسيوم وحمض النيتريك المدخن.
- ✓ إدخال حمض الكبريتيك المركز في خليط الجرافيت من أجل زيادة حموضته.
- ✓ إضافة برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) إلى محلول من الجرافيت[57].

### I.3.4.5. توليف الأنابيب النانوية الكربونية

تعتبر الأنابيب النانوية الكربونية مادة تتميز بموصلية كهربائية ممتازة وقوة شد وموصلية حرارية، كما تمتلك الأنابيب النانوية الكربونية القدرة على الخضوع للتعديل الكيميائي مثل الوظائف ونتيجة لهذه الخصائص القيمة، ابتكر الباحثون طرقًا مختلفة لإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية من عدة مواد أولية كربونية، وأكثر ثلاث طرق استخدامًا لتخليق الأنابيب النانوية الكربونية هي[58]:

- ✓ التفريغ القوسي الكهربائي.
- ✓ البخار الكيميائي.
- ✓ الاستئصال بالليزر.

### I.5.5. خصائص الجسيمات النانوية

بشكل عام، يمكن تقسيم خصائص الجسيمات النانوية إلى فئتين: كيميائية وفيزيائية[59].

### I.1.5.5. الخصائص الفيزيائية

تمتلك الجسيمات النانوية خصائص فيزيائية فريدة تختلف بشكل كبير عن المواد الضخمة بسبب صغر حجمها وزيادة نسبة مساحة السطح إلى الحجم، فإنها تتمتع بصلابة وقوة شد عالية نتيجة نقص العيوب البلورية، بينما تنخفض نقطة انصهار الجسيمات النانوية مقارنة بالمواد الأكبر بسبب زيادة الذرات السطحية وتمتلك خصائص مغناطيسية فائقة عند درجة حرارة الغرفة بالإضافة إلى ذلك فإن مساحة السطح الكبيرة للجسيمات النانوية تزيد من نشاطها الحفزي، مما يجعلها مثالية للتطبيقات الكيميائية والطبية [59].

إن الصفات المحبة للماء، والكارهة للماء، والتعليق، والانتشار، والترسيب هي بعض الخصائص الأخرى التي تميزت بيها الجسيمات النانونية عن غيرها من المواد النانونية الأخرى [60].

### I.2.5.5. الخصائص الكيميائية

يتم تحديد تطبيقات هذه المادة من خلال خصائصها الكيميائية، والتي تشمل تفاعل الجسيمات النانوية ، وثباتها وحساسيتها لعناصر مثل الرطوبة، الحرارة والضوء وتعتبر الجسيمات النانوية مناسبة للاستخدام في التطبيقات البيولوجية والبيئية نظرًا لخصائصها المضادة للبكتيريا والفطريات والمطهرة والسامة وتلعب القابلية للاشتعال، التآكل، إمكانات الأكسدة وإمكانات التخفيض للجسيمات النانوية دورًا في تحديد تطبيقاتها الفردية[61].

## I. 6. تقنيات توصيف الجسيمات النانونية

### I.6. 1. مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Ultraviolet visible spectrophotometer,Uv-visble)

يلعب مطياف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية دورًا مهمًا للغاية في دراسة الخصائص البصرية للمواد، ويعتمد على دراسة تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية والمادة، ويعتمد قياس طيف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية على انتقال إلكترونات التكافؤ التي تنتقل من الحالة العادية إلى الحالة المثارة بعد امتصاص الفوتون في الأشعة فوق البنفسجية المرئية[62].

عندما تواجه الإلكترونات موجة ضوئية بتردد يتوافق مع ترددها الإهتزازية، فإنها تمتص طاقة الموجة الضوئية وتكتسب حركة اهتزازية، ويتفاعل الإلكترون المهتز مع الإلكترونات القريبة ويحول الإهتزاز إلى طاقة حرارية، لذلك يشير التحليل الطيفي للإمتصاص إلى قياس امتصاص المادة للضوء كدالة لطول الموجة ; كلما زاد عدد الجزيئات التي تمتص الضوء بطول موجة معين، زاد امتصاص الضوء وزادت شدة ذروة طيف الإمتصاص [63].

يعمل مقياس الطيف الضوئي هذا وفقًا لمبدأ Beer-lambert الذي يشير إلى أن الجزء الممتص من الإشعاع الساقط يتناسب مع عدد الجزيئات الممتصة في مساره.

رياضيا، يمكن تفسير هذا القانون على النحو التالي:

$$log(I_0/I) = \varepsilon cl \quad (1)$$

حيث:

C : تركيز العينة.

L : طول مسار العينة.

ε : معامل الامتصاص المولي.

$I_0$ : شدة الضوء الساقط.

I : شدة الضوء المنقول بواسطة محلول العينة.

تُعرف النسبة ($I / I_0$) بالنفاذية (T) ويُعرف لوغاريتم النسبة العكسية ($I_0 / I$) بالامتصاصية (A).

نتيجة لذلك:

$$A = -log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \epsilon cl \quad (2)$$

أو

$$A = -\log T \quad (3)$$

إذن $$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

في حالة جسميات النانوية يتم استخدام مطياف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لتحديد نطاق الطاقة الانتقالية (فجوة الطاقة) المباشرة[64]:

يمكن تحديد نظرية فجوة الطاقة (Eg) للجسيمات النانوية من خلال الإستقراء من حافة الإمتصاص التي تُعطى باستخدام علاقة Tauc:

$$(\alpha hv) = A\,(hv - Eg^{opt})^{n} \quad (5)$$

حيث α هو معامل الامتصاص، A ثابت، هي طاقة الضوء وn ثابت اعتمادًا على طبيعة الإنتقال الإلكتروني، هي طاقة فجوة النطاق البصري والأس n = 1/2 للمسموح المباشر الإنتقال، يتم الحصول على فجوة الطاقة من تقاطع جانب الجزء الخطي للإمتصاص مع محور الطاقة[65].

## I. 6. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy (,FTIR)

يعد التحليل الطيفي (FTIR) تقنية فريدة تسمح بأداء التحليل الكيميائي للعينات المحضرة والخصائص الوظيفية والمعلومات الهيكلية للمركب، وتميز الشيتوزان بقمم مميزة في طيف (FTIR)، مما يشير إلى وجود أو عدم وجود المجموعات الوظيفية ; إذ يتم تشكيل أقراص من كل مركب من هذه المركبات مع بروميد البوتاسيوم (KBr) بعد طحنها بصورة جيدة ويتم بعدها قياس طيف الأشعة تحت الحمراء في المجال الطيفي مابين $4000\ cm^{-1}$-400[66].

## I. 6. 3. حيود الأشعة السينية (XRD) , (X-ray Diffraction

يعد حيود الأشعة السينية (XRD) أداة تحليلية مهمة يتم استخدامها بشكل أساسي لتأكيد البنيات البلورية لعينة صلبة، اتجاه البلورة المفردة، الثوابت الشبكية، درجة البلورة، بُعد خلية الوحدة، نقاء الطور، الشكل الهندسي، ولتحديد متوسط الحجم الجسيمي للجسيمات النانوية، يمكن الحصول على أطياف XRD من خلال قياس الزوايا التي يتم عندها حيود حزمة الأشعة السينية بواسطة المستويات المتبلورة في العينة، وفي البلورات عادة ما يتم ترتيب الذرات في نمط دوري في ثلاثة أبعاد، وعندما يتفاعل شعاع الأشعة السينية أحادي اللون مع البلورة، فإنه يتشتت بواسطة ذرات متجاورة من البلورة[67].

يتداخل الحد الأقصى للتشتت مع نفسه ويتم التخلص منه في نفس الوقت، ولكن عندما يكون التشتت في اتجاه معين في طور مع أشعة مشتتة من مستويات ذرية أخرى، يحدث انحراف، وفي ظل حالة الانحراف هذه تتحد الانعكاسات لتوليد جبهات موجية معززة حديثًا تعزز بعضها البعض ويتم الحصول على أنماط XRD من خلال

قياس الزوايا التي ينحرف عندها شعاع الأشعة السينية عن المستويات المتبلورة للعينة، و تسمى المعادلة التي يحدث بها الانحراف بقانون براغ[67].

قانون براغ: $n\lambda=2d\sin\theta$ (6)

حيث تكون n عبارة عن عدد صحيح يُعرف بترتيب الانعكاس، و $\lambda$ عبارة عن أشعة سينية أحادية اللون للطول الموجي ($A°1.54$) ، و تكون d عبارة عن المسافة بين المستويين (hkl) ،وتمثل $\theta$ زاوية الانحراف و(h,k,l) عبارة عن مؤشرات ميلر للمستويات المعنية' ويتم استخدام مطيافية أشعة XRD على نطاق واسع لتحديد متوسط حجم بلورة الجسيمات النانوية التي يمكن تحديدها باستخدام علاقة Debye-Scherrer :

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (7)$$ [68]

حيث تكون: D عبارة عن متوسط حجم البلورة و k عبارة عن معامل Scherer (0.89) ، و $\lambda$ عبارة عن الأشعة السينية أحادية اللون للطول الموجي ، وتكون$\theta$عبارة عن زاوية Bragg ($2\theta$) ، وتمثل$\beta$ العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM) بالراديان [68].

## I .4.6. المجهر الإلكتروني الماسح( Scanning Election Microscope, SEM)

المسح المجهري الإلكتروني (SEM) هو عملية اختبار تقوم بمسح عينة بشعاع من الإلكترونات لإنتاج صورة مكبرة للتحليل، تُعرف الطريقة أيضًا باسم تحليل SEM أو الفحص المجهري SEM، وتستخدم بشكل فعال للغاية في التحليل الدقيق، يتم إجراء المجهر الإلكتروني بتكبير عالٍ، ويولد صورًا عالية الدقة، ويقيس بدقة العينات أو المواد الدقيقة[69].

سيجعل SEM من الممكن مراقبة التضاريس السطحية للعينات الضخمة عن طريق مسح هذا السطح باستخدام مسبار (شعاع إلكتروني) وتحليل المعلومات التي تم الحصول عليها، يسمح بتصوير العينات في 3 أبعاد، يعطي معلومات عن العلاقات بين التراكيب المختلفة للأنسجة، كما يمكن الحصول على صورة لتركيب المادة المدروسة، ويسمح بمراقبة البنية الكلية والمجهرية، ويعتمد الحد الأدنى من التفاصيل التي تم الحصول عليها على حجم المسبار، حيث حجم هذا المسبار مشروط بالزيغ البصري للميكروسكوب[70].

إنه ليس مجهرًا تقليديًا بالمعنى البصري للمصطلح:

- ✓ لا يوجد تكوين للصورة بواسطة عدسة موضوعية (كما هو الحال في المجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني للإرسال).

✓ هنا، يتم تكوين الصورة بالتتابع عن طريق مسح سطح العينة بواسطة شعاع الإلكترون وجمع: إما الإلكترونات الثانوية أو الإلكترونات المبعثرة للخلف[71].

## I. 7. الجزء العملي

تم انجاز هذا العمل:

— بوحدة بحث تطوير الطاقات المتجددة في المناطق القاحلة بجامعة الشهيد حمه لخضر.

— مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر.

### I. 7. 1. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة

قد تم إدراج كل الأدوات والأجهزة المستعملة في قائمة مدرجة في **الملحق.I**

### I. 7. 2. المادة الأولية

استخدامنا في عملنا هذا البعض من البقايا النباتية التي نستعملها في حياتنا اليومية منها قشور البرتقال التي تم جمعها بولاية الوادي، الجزائر (33 درجة 22′ 06″ شمالاً، 6° 52′ 03″ شرقًا) في ديسمبر 2023، لتوليف CNPs، وجمعت قشور البطيخ الأحمر أيضا في جويلية 2023 وبما يخص قشور البصل الأحمر في أكتوبر 2023 من أجل تثمينها واستعمالها لاحقا، تم تنظيف الأجزاء الهوائية للعينات المدروسة (قشور البرتقال (O)، قشور البصل(k)، قشور البطيخ الأحمر (w)) وتنقيها من الشوائب وغسلها جيدا بالماء المقطر البارد للتخلص من الأتربة والعوالق، لتجفف هذه الأخيرة في غرفة مهواة بعيدا عن الرطوبة و أشعة الشمس وفي درجة حرارة الغرفة، وثم بعد ذلك عملية الحرق بواسطة فرن حراري عند درجة حرارة 250C° لحين تفحم القشور ثم طحنت جميع العينات على شكل مسحوق ناعم بواسطة مطحنة كهربائية، حفظت في علب زجاجية نظيفة، جافة وعاتمة اللون محكمة الإغلاق إلى حين إستخدامها.

### I. 7. 3. خطوات العمل

#### I. 7. 1.3. تحويل المادة الأولية

تتضمن عملية تصنيع الجسيمات الكربونية النانوية CNPs من قشور البرتقال والبطيخ الأحمر والبصل المهدرة سلسلة من الخطوات تهدف إلى تحسين العائد وجودة المنتج متمثلا في **الشكل (I .7)**، تبدأ العملية بجمع القشور وتنظيفها جيدًا لإزالة الشوائب، ثم تجفيفها أولا بالهواء لمدة أسبوعين.

بعد التجفيف تُخضع القشور لعملية الكربنة الحرارية في فرن مسخن مسبقًا إلى 250°Cلمدة 10 ساعات تحت الهواء، حيث تتحلل المكونات العضوية وتتبخر المواد المتطايرة، ما يؤدي إلى انخفاض إضافي وملحوظ في الوزن، وكما هو موضح في **الجدول (I–3)** حيث بلغ وزن قشور البرتقال 200غ قبل الكربنة وانخفض إلى 180غ بعد

الكربنة بنسبة فقد كتلي تقارب 10%، بينما انخفض وزن قشور البطيخ الأحمر من 200 غ إلى 150 غ بنسبة فقد بلغت 25%، في حين سجّلت قشور البصل أعلى نسبة فقد وصلت إلى 45%من 200 غ إلى 110 غ، تُعزى هذه الفروقات في الوزن إلى الاختلاف في التركيب الكيميائي لكل نوع من القشور؛ إذ تحتوي قشور البرتقال على نسبة أعلى من المواد الصلبة والألياف، ما يجعلها أكثر مقاومة للتحلل أثناء الكربنة، في حين أن قشور البصل والبطيخ غنية بالمركبات العضوية المتطايرة والسكريات التي تتحلل وتتبخر بسهولة عند التسخين، مما يؤدي إلى فقدان أكبر في الكتلة.

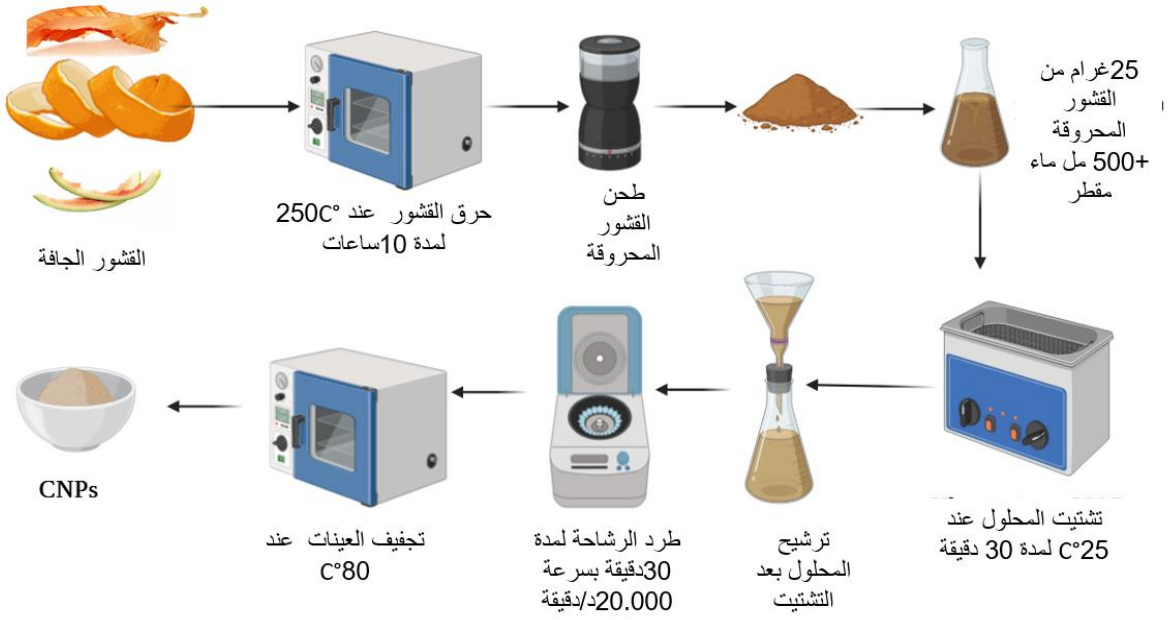
بعد عملية الكربنة، تبرد القشور المحروقة الناتجة إلى درجة حرارة الغرفة وتطحن ناعمًا باستخدام مطحنة كهربائية للحصول على جسيمات ذات حجم موحد، وتُعد هذه الخطوات المتتابعة أساسية لإنتاج جسيمات كربونية نانوية (CNPs)عالية النقاوة والجودة، حيث يساهم التجفيف التدريجي في إزالة الرطوبة، في حين تؤدي الكربنة الحرارية إلى تحويل المادة الخام إلى كربون صلب مستقر غني بالهياكل النانوية، مع تحسين الخصائص السطحية والفيزوكيميائية للمنتج النهائي.

**الجدول (I–3)**: وزن القشور النباتية قبل وبعد عملية الكربنة.

| العينات | قبل الكربنة (g) | بعد الكربنة (g) |
|---|---|---|
| قشور البرتقال | 200 | 180 |
| قشور البطيخ الأحمر | 200 | 150 |
| قشور البصل | 200 | 110 |

### I. 7. 2.3. استخلاص CNPs

تتم عملية استخلاص CNPs عن طريق خلط 25 غرام من القشور المحروقة بـ 500 مل من $H_2O$ بنسبة (1:20) ، ثم يتم تشتيت المزيج المتحصل عليه للموجات فوق الصوتية عند 25 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة لتفتيت جسيمات الكربون النانوية الأكبر إلى جسيمات نانوية الحجم ، بعد الموجات فوق الصوتية، يتم ترشيح الخليط باستخدام غشاء مرشح 0.2 ميكرومتر لإزالة الجسيمات والشوائب الأكبر حجمًا، يتم ترشيح السائل المحتوي على الجسيمات النانوية المشتتة وتركيزه عند 20000 دورة في دقيقة لمدة 30 دقيقة لفصل الجسيمات النانوية المضيئة عن المنتجات الثانوية القابلة للذوبان الأخرى، يتم جمع السائل العلوي، الغني الآن بالجسيمات النانوية، وتنقيته بشكل أكبر عن طريق الديلزة بالماء منزوع الأيونات لمدة 24 ساعة لإزالة أي شوائب جزيئية صغيرة متبقية، أخيرًا يتم تخزين الجسيمات النانوية المنقاة عند 4°C للتطبيقات المستقبلية، مما يضمن الاستقرار ويمنع التكتل.

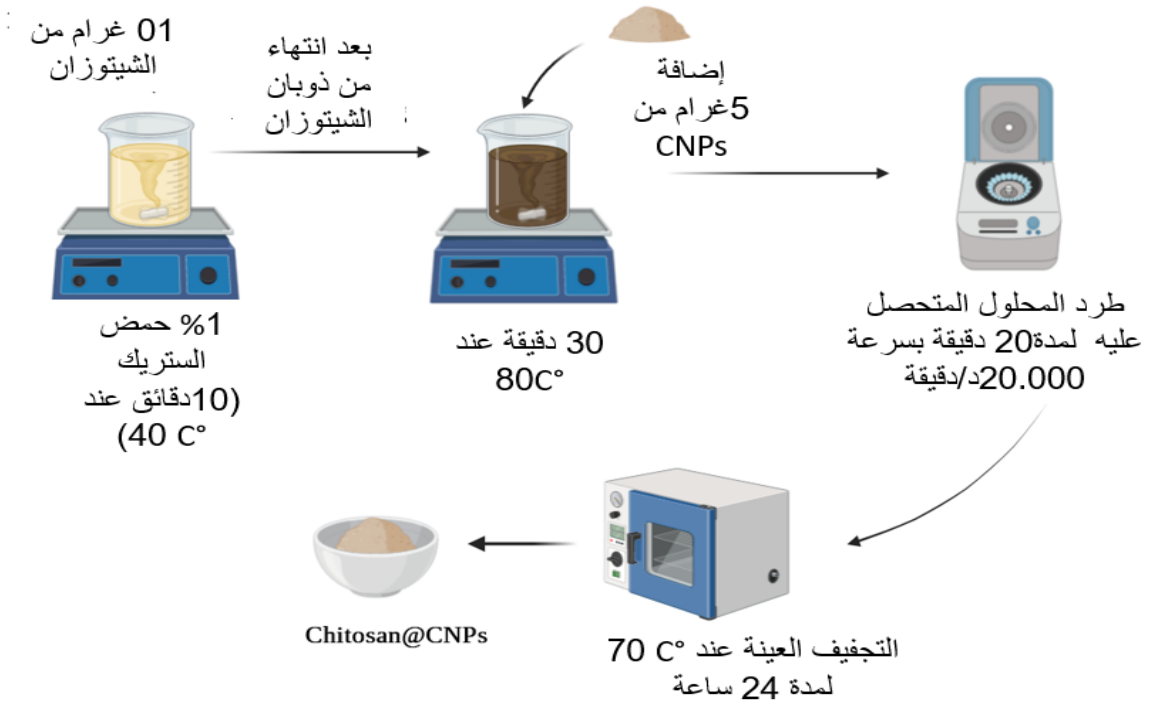



**الشكل (I .7)**: رسم تخططي لخطوات توليف الجسيمات النانوية الكربونية من البقايا النباتية.

### I.7. 3.3. تحضير الشيتوزان@CNPs

تتضمن عملية توليف الشيتوزان والجزيئات النانوية الكربونية انطلاقا من جزيئات CNPs المشتقة من قشر البرتقال والبطيخ الأحمر والبصل المهدر تحضير محلول الشيتوزان ودمج الجزيئات النانوية الكربونية لتكوين مركب مستقر حيث يتمتع هذا المركب بإمكانات كبيرة لتطبيقات مثل توصيل الأدوية والتصوير الحيوي والاستشعار البيئي.

أولاً، يتم تحضير محلول الشيتوزان بنسبة (1:1) من حمض الأسيتيك بنسبة 1%، باستخدام محرك مغناطيسي عند 40 درجة مئوية للحصول على هلام أصفر باهت صافٍ. تضمن هذه درجة الحرارة الذوبان الكامل دون تحلل لأن الشيتوزان قابل للذوبان فقط في الظروف الحمضية ، بعد ذلك تم إضافة 5 غرام من الجزيئات النانوية الكربونية المخلقة إلى محلول الشيتوزان، وثم تحريك الخليط باستمرار عند 80 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة، تسمح هذه العملية للجزيئات النانوية الكربونية بالتضمين داخل مصفوفة الشيتوزان وتشكيل مركب متجانس، بعد ذلك تم طرد خليط الشيتوزان وCNPs بسرعة 18000 دورة في الدقيقة لمدة 20 دقيقة لفصل المركب كراسب، وثم غسل الراسب بالماء المقطر لإزالة الشوائب المتبقية وتجفيفه باستخدام فرن مفرغ من الهواء أو مجفف بالتجميد للحفاظ على البنية، المنتج النهائي عبارة عن مادة جافة ومستقرة مخزنة في حاوية محكمة الغلق عند 4 درجات مئوية، وجاهزة لتطبيقات مختلفة تستفيد من التوافق الحيوي للشيتوزان والخصائص الفريدة لCNPs .




**الشكل (I .8)**: رسم تخطيطي لخطوات تركيب الشيتوزان والCNPs من نفايات قشر البرتقال.

## I. 7. 4. تحديد الخواص الفيزوكيميائية لCNPs وChitosan

### I. 7. 4. 1. تحديد محتوى الرماد (AC)

يتم تحديد محتوى الرماد بحرق 0.5 غ من كل عينات CNPs و الشيتوزان المحضر في فرن عند درجة حرارة 650°C لمدة 4 ساعات، تم حساب قيمة محتوى الرماد باستخدام المعادلة التالية[72]:

$$Ash\% = (W_2 / W_1) \times 100 \qquad (8)$$

حيث $W_1$ و $W_2$ هما الأوزان (بالغرام) للعينة قبل وبعد الحرق، على التوالي.

### I. 7. 4. 2.قياس محتوى الرطوبة (MC)

يتم تحديد محتوى الرطوبة عينات CNPs والشيتوزان المحضر عن طريق تحديد كتلة الماء وذلك بتجفيف عينات CNPs والشيتوزان المحضر في فرن عند 110 °C لمدة 24 ساعة، تم حساب قيمة محتوى الرطوبة باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{Moisture content } \% = (W_1 - W_2)/ W_1) \times 100 \qquad (9)$$

حيث $W_1$ و $W_2$ هما أوزان العينات الرطبة والعينات المجففة بالفرن، على التوالي[73]

### I.7. 4. 3.سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC)

تم وزن أنبوب طرد مركزي (50 مل) يحتوي على 0.5 غ من كل عينات CNPs والشيتوزان المحضر ، تمت إضافة الماء (10 مل) إلى العينات وخلطها بواسطة جهاز الرج بأقصى سرعة لمدة دقيقة واحدة لتفريق العينة، تكررت الخطوة اللاحقة بإضافة 10 مل من زيت بدلاً من الماء، تركت محتويات الأنبوب لمدة 12 ساعة عند درجة حرارة الغرفة، تم بعد ذلك تم طرد العينات عند 3200 دورة في الدقيقة لمدة 25 دقيقة، يتم التخلص من المادة الطافية ويوزن الأنبوب مرة أخرى، تم حساب سعة ربط الماء من المعادلة التالية[74]:

سعة ربط الماء (%) = وزن العينة مرتبطة بالماء (غ)/ وزن العينة الأولية(غ) (10)

سعة ربط الدهون (%) = وزن العينة مرتبطة بالدهون (غ)/ وزن العينة الأولية(غ) (11)

**للإشارة:** قد تم إعادة كل تجارب هذا العمل ثلاث مرات.

### I. 7. 5. تقنيات التوصيف المستخدمة

استخدمت أربعة طرق لتوصيف CNPs و Chitosan@CNPs المحضرة، وهي على التوالي: UV-Vis، FT-IR، XRD و SEM.

#### I. 7. 5. 1. مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible spectrophotomètre)

تم إذابة 0.1 غ من كل عينات Chitosan@CNPs و CNPs المحضرة في 10 مل الماء المقطر ، تعرض المحلول الناتج للمسح و القراءة بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجة إذ رصد كل من الفحص البصري و الإمتصاصية[75].

#### I. 7. 5. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared (spectroscopy ,FTIR)

تم تسجيل أطياف FTIR لعينات Chitosan@CNPs وCNPs التي تم الحصول عليها من مصادر مختلفة بإستخدام مقياس الطيف الضوئي Nicolet iS50، ويتم مسح المنطقة الطيفية بين 4000 و400 $cm^{-1}$، تم تحضير العينات على شكل كريات مع KBr، تم خلط مسحوق عينة CNPs المجفف جيدًا مع KBr ثم ضغط لتكوين قرص متجانس رفيع بسمك 0.5 مم[76].

### I. 7. 5. 3. حيود الأشعة السينية(XRD) X-ray diffraction

تم توصيف Chitosan@CNPs و CNPsباستخدام طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray) كان مصدر الأشعة السينية هو إشعاع Cu Kα(45كيلو فولت، 30 مللي أمبير) و تم فحص عينات CNPs وChitosan@CNPs من 2θ = 9-40 درجة بمعدل مسح قدره 4 دقائق ودرجة حرارة قياس 25 درجة مئوية [77].

### I. 7. 5. 4. المجهر الإلكتروني الماسح( SEM, Scanning Election Microscope)

تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لفحص الأشكال السطحية لعينات Chitosan@CNPsو CNPs دون أي طلاء على سطح العينة، و تم التقاط الصورة السطحية بجهد متسارع قدره 15.0 كيلو فولت وبنسبة تكبير: 500نانومتر بإستخدام جهاز SEM( – Leo Supra 55 Zeiss Inc) [78].

## I. 8. النتائج والمناقشة

### I.8.1. مردود الاستخلاص

يوضح **الجدول (I–4)** قيم مردود الجسيمات الكربون النانوية (CNPs) المحضّرة باستخدام مخلفات النباتية من قشور البرتقال والبطيخ الأحمر والبصل ، حيث يُعبَّر عن المردود بالنسبة المئوية (R%) التي تُمثل كمية الجسيمات الناتجة مقارنة بكمية المادة الابتدائية المستخدمة في التحضير، حيث يتبين من **الجدول (I–4)** وأن أعلى مردود تم الحصول عليه كان عند استخدام مستخلص البرتقال في تحضير جسيمات الكربون النانوية، حيث بلغت قيمة المردود 17.35±0.1%، مما يشير إلى كفاءة عالية للمستخلص في عملية الاختزال وتكوين الجسيمات، أما عند استخدام مستخلص البطيخ الأحمر ، فقد انخفض المردود إلى 9.86±0.2%، وهو أقل من مردود البرتقال، مما يدل على أن فعالية المركبات الفينولية أو مضادات الأكسدة في مستخلص البطيخ كانت أقل نسبيًا في تكوين الجسيمات. بينما بلغت قيمة المردود عند استخدام قشور البصل10.43±0.1% ، وهي قريبة من مردود البطيخ ولكن أعلى قليلًا، مما يشير إلى أن مكونات البصل تمتلك قدرة معتدلة على اختزال وتثبيت جسيمات الكربون النانوية.

### I.8.2. تحديد محتوى الرماد (AC)

تم توضيح محتوى الرماد(AC) في **الجدول (I–4)** لكل من الجسيمات الكربونية النانوية (CNPs) المحضَّرة من قشور البرتقال، البصل، والبطيخ الأحمر ، أظهرت النتائج اختلافًا واضحًا في نسب الرماد بين هذه العينات،

حيث يتراوح محتوى الرماد في عينات CNPsالنباتية بين 0.2% ± 2.1لقشور البرتقال، و 0.2% ± 4.3 لقشور البصل، و 0.1% ± 8.7لقشور البطيخ الأحمر.

تُظهر الجسيمات الكربونية النانوية المستخلصة من القشور النباتية نسب رماد منخفضة نسبيًا، نظرًا لأن هذه المواد تتكون أساسًا من مركبات كربوهيدراتية (سليلوز، هيميسليلوز، لجنين) تحترق بالكامل تقريبًا أثناء عملية الكربنة، تاركة كمية محدودة من العناصر غير العضوية.

تتوافق هذه النتائج مع ما ورد في الدراسات السابقة، مثل دراسة مثل دراسة QASIMو أخرون[79] التي أوضحت أن الرماد في CNPs النباتية يتراوح بين 5%–2 ، في حين يُعد انخفاض محتوى الرماد في المصادر النباتية مؤشرًا على نقاوة كربونية أعلى وكفاءة تحضير أفضل للاستخدام في التطبيقات التي تتطلب مواد نانوية نقية مثل الأغشية الحيوية، المعالجة البيئية، والتحفيز الكيميائي.

### I.3.8. محتوي الرطوبة (MC)

يوضح **الجدول (I–4)** محتوى الرطوبة (MC)لكل من الجسيمات الكربونية النانوية (CNPs) المحضَّرة من قشور البرتقال، البصل، والبطيخ الأحمر، أظهرت النتائج تباينًا واضحًا في نسب الرطوبة بين هذه العينات، حيث سُجلت القيم في عينات CNPsالنباتية بين 0.3% ± 3.0لقشور البرتقال، و 0.2% ± 3.2لقشور البصل، و 0.3% ± 3.4لقشور البطيخ الأحمر.

بالنسبة للجسيمات الكربونية النانوية (CNPs) المستخلصة من القشور النباتية، فقد أظهرت نسب رطوبة منخفضة نسبيًا، نظرًا لأن عملية الكربنة الحرارية عند درجات مرتفعة تؤدي إلى إزالة معظم المكونات العضوية المتطايرة والماء المرتبط في البنية، مما يمنحها طبيعة كارهة للماء، انخفاض الرطوبة في هذه العينات يعكس درجة النقاوة العالية والاستقرار الجيد للCNPs ، وهو أمر مرغوب فيه في التطبيقات التي تتطلب موادًا نانوية ذات امتصاص رطوبة محدود، مثل التطبيقات الإلكترونية والتحفيزية.

تتوافق هذه النتائج مع ما ورد في الدراسات مثل دراسة Kumar و أخرون[80] التي أوضحت أن محتوى الرطوبة في المواد الكربونية النانوية الناتجة من مصادر نباتية يتراوح بين 4%–2، بحيث أظهرت CNPsالمستخلصة من القشور النباتية محتوى رطوبة منخفضًا يشير إلى استقرار حراري وكيميائي مرتفع، ما يجعلها أكثر ملاءمة للتطبيقات التي تتطلب مقاومة للرطوبة أو بيئات تشغيل جافة مثل المحفزات النانوية، والمواد الماصة، والطلاءات الواقية.

### I.4.8. القدرة على سعة ربط الماء سعة ربط الدهون

تم توضيح سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC) في **الجدول (I–4)** كل من الجسيمات الكربونية النانوية (CNPs) المستخلصة من قشور البرتقال والبصل والبطيخ الأحمر، أظهرت نتائج سعة ربط الماء

وربط الدهون أن الجسيمات الكربونية النانوية(CNPs) ، فقد تراوحت قيم سعة ربط الماء بين ± 270.3 5.5%لعينة قشور البطيخ و 5.5% ± 284لعينة قشور البصل و 5.3% ± 273.5لعينة قشور البرتقال، في حين تراوحت قيم سعة ربط الدهون بين 9.5% ± 154و 10.3% ± 162.5و 11.6% ± 156على التوالي. وتشير هذه النتائج إلى أن قدرة الجسيمات الكربونية على الارتباط بالماء والدهون تتأثر بطبيعة السطح ووجود المجموعات الوظيفية(–OH) ، COOH–، (–C=O)الناتجة عن عملية الكربنة، حيث تسهم هذه المجموعات القطبية في زيادة انجذاب الجسيمات للماء، بينما تحدّ الطبيعة الكربونية غير القطبية من قدرتها على الارتباط بالدهون ، تتفق هذه النتائج مع ما ورد في الدراسات السابقة مثل دراسة RAY و أخرون[81]، التي أشارت إلى أن الجسيمات الكربونية النانوية المستخلصة من النفايات النباتية تمتلك قدرة امتصاص معتدلة للماء (250–400%) وضعيفة نسبيًا للدهون (150–200%)،كما أكدت دراسة RASAEE و أخرون [82]أن CNPsالمستخلصة من القشور النباتية (البرتقال، البصل، البطيخ) تمتلك قدرة امتصاص معتدلة تعكس سلوكها شبه الكربوني، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات التي تتطلب استقرارًا حراريًا أعلى وامتصاصًا محدودًا للرطوبة، مثل معالجة المياه أو المواد المضافة في المستحضرات التجميلية والمجالات البيئية

**الجدول (I–4)**: خصائص المستخلصات CNPsو الشيتوزان لمختلف المصادر.

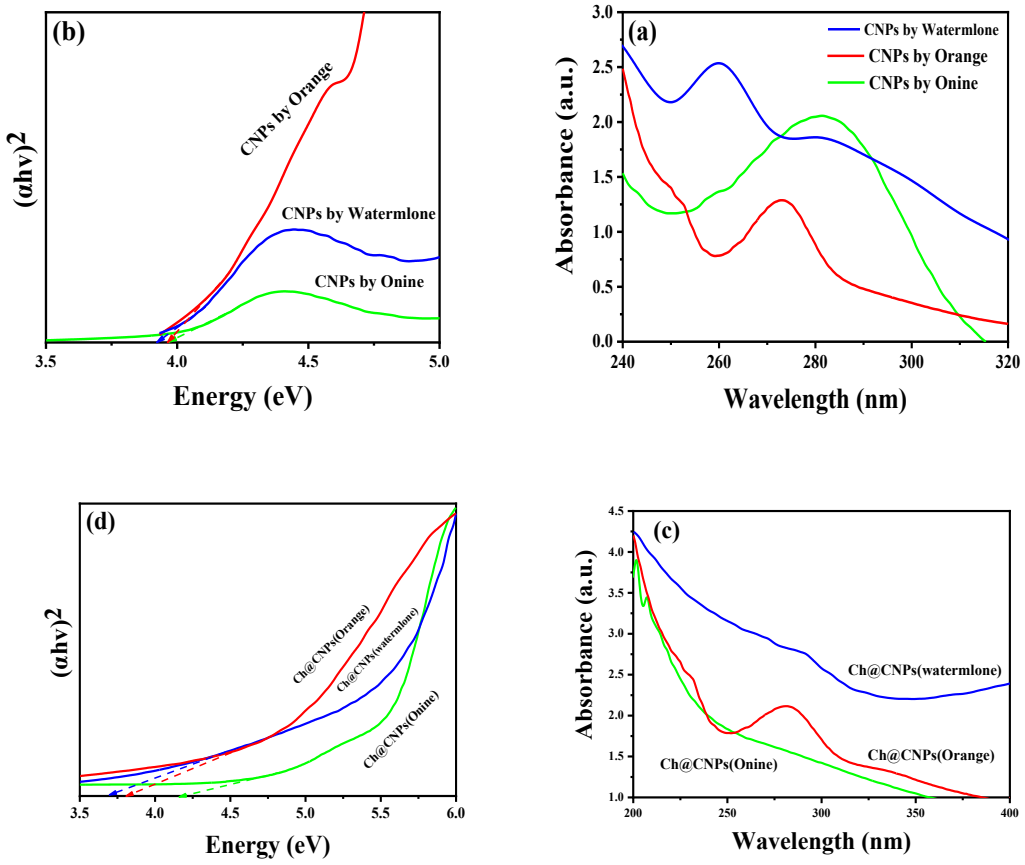
| خصائص CNPs والشيتوزان | مصادر المستخلصات | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *Orange* | *Watermlon* | *Onine* | *shrimp shells* |
| | | | | |
| **المردود** | 17.35±0.1% | 9.86±0.2% | 10.43±0.1% | 39±0.1% |
| **محتوى الرطوبة (MC)** | 3.8±0.3% | 8.7 ±0.1% | 4.3±0.2% | 11.7 ±0.1% |
| **محتويات الرماد (AC)** | 2.1±0.2% | 3 ±0.1% | 2.5 ±0.1% | 7.2 ±0.2% |
| **قدرة ربط الماء (WBC)** | 273±5.5% | 270±3.5% | 284 ±5.5% | 315.1±3.3% |
| **قدرة ربط الدهون (FBC)** | 156±11% | 154 ±9.5% | 162.5 ±10.3% | 270.1 ±11.2% |

### I.5.8. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

يوضح **الشكل (I.9) (a,c)** أطياف UV–Vis لـ CNPs المحضر من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال وChitosan@CNPs حيث تُظهر أطياف UV–Vis لـ CNPs في **الشكل (I.9) (a)** نطاقات امتصاص مميزة عند260، 283 و278 نانومتر من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال على التوالي،

تم حساب طاقة فجوة النطاق الخاصة لـ CNPs من الرسم $(hv)^2$بدلالة الطاقة (eV) كما هو موضح في **الشكل (9.I) (b)** حيث تبلغ طاقات فجوة النطاق لـ CNPs المحضر حوالي 3.94، 3.90 و 3.81 الكترون فولط على التوالي.

أما بالنسبة لأطياف UV-Vis لـ Chitosan@CNPs **الشكل (9.I) (c)** نطاقات امتصاص مميزة عند290، 243 و282 نانومتر من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال على التوالي، تم حساب طاقة فجوة النطاق الخاصة لـ Chitosan@CNPs من الرسم $(hv)^2$بدلالة الطاقة (eV) كما هو موضح في **الشكل (9.I) (d)** حيث تبلغ طاقات فجوة النطاق لـ Chitosan@CNPs المحضر حوالي 3.42، 4.40 و 3.81 الكترون فولط على التوالي.




**الشكل (9.I)**: منحنى أطياف UV-Vis وفجوة الطاقة الضوئية لـ CNPs (a،b ) و Chitosan@CNPs (c،d ).

## I. 8. 6. التحليل الطيفي FTIR

يمثل **الشكل (I. 10) (a)** أطياف FTIR لـ CNPs ا المشتقة من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال. بالنسبة لـ CNPs المحضرة من البطيخ الأحمر، تشير الذروة العريضة حول 3400 سم$^{-1}$ إلى وجود اهتزازات تمدد

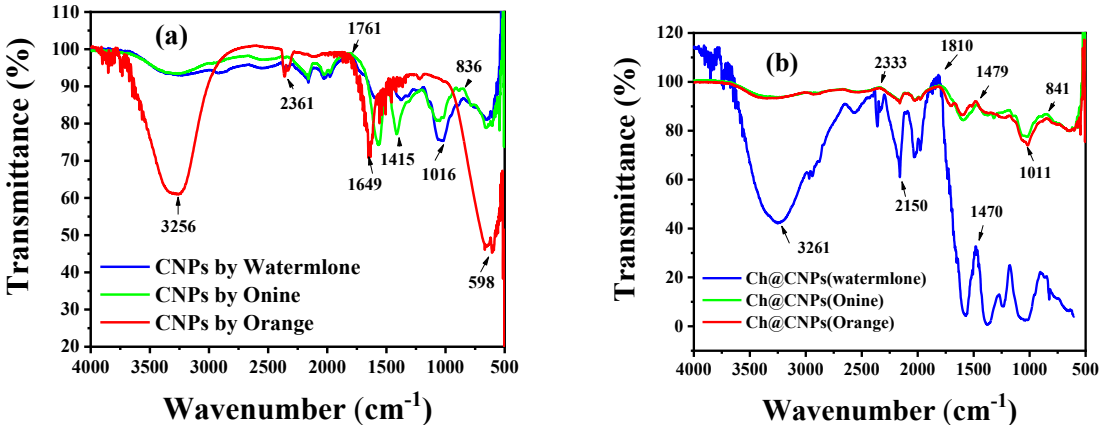
OH، والتي من المحتمل أن تكون مرتبطة بمجموعات الهيدروكسيل من البوليفينول المشتقة من النباتات، وتشير الذروة عند 1600 سم$^{-1}$ إلى وجود اهتزازات تمدد C=C ، مما يدل على الطبيعة الجرافيتية لCNPs ، تتوافق الذروة الأصغر حول 1050 سم$^{-1}$ مع تمدد CO ، مما يؤكد وجود مجموعات وظيفية مؤكسدة على سطح الجسيمات النانوية.

ولوحظت أيضا ذروة عريضة مماثلة حول 3400 سم$^{-1}$، ربما من تمدد OH في CNPs المشتق من قشور البصل، إلى جانب ذروة كبيرة عند 1600 سم$^{-1}$، ومع ذلك قد تشير السمة المميزة حول 1150 سم$^{-1}$ إلى وجود تمدد CS ، مما يشير إلى مجموعات وظيفية تحتوي على الكبريت والتي يمكن أن تنتج عن المركبات الطبيعية لقشور للبصل، هذه سمة مميزة تميز CNPs المشتق من قشور البصل عن غيرها.

بالنسبة لـ CNPs المشتق من قشور البرتقال، يعرض طيف FTIR ذروة عريضة حول 3300 سم$^{-1}$ بسبب تمدد OH ، بما يتفق مع وجود مجموعات الهيدروكسيل، و يتوافق النطاق حول 1600 سم$^{-1}$ مرة أخرى مع تمدد C = C، مما يؤكد محتوى الجرافيت، يمكن أن يُعزى الارتفاع الملحوظ عند 1700 سم$^{1}$ إلى تمدد C=O ، وهو ما يشير إلى وجود مجموعات كربوكسيل أو أنواع أخرى مؤكسدة مشتقة من الحمضيات على سطح الجسيمات النانوية، و تُظهر كل عينة اختلافات مميزة مما يشير إلى أن المادة المصدر تؤثر على المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح الجسيمات النانوية الكربونية.

يوضح **الشكل (I. 10). (b)** أطياف FTIR للجسيمات Chitosan@CNPs المشتقة من قشور البطيخ الأحمر وقشور البصل وقشور البرتقال حيث تُظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء Chitosan@CNPs سمات رئيسية تعكس المجموعات الوظيفية الموجودة في كل من الشيتوزان وجسيمات النانونية الكربونية وذلك بالاستعانة بجدول الامتصاصية للأشعة تحت الحمراء **الملحق. II** ، بالنسبة Chitosan@CNPsمن البطيخ الأحمر فإن الذروة العريضة التي لوحظت عند 3400 سم$^{1}$ تتوافق مع اهتزازات التمدد OH و NHمن مجموعات الأمين والهيدروكسيل في الشيتوزان، تُعزى الذروة المميزة عند 1650 سم$^{1}$ إلى تمدد C = O من مجموعة الأميد في الشيتوزان، بالإضافة إلى ذلك تشير الذروة عند 1600 سم$^{1}$ إلى وجود اهتزازات تمدد C = C من جسيمات النانونية الكربونية، مما يؤكد طبيعتها الجرافيتية، تتوافق الذروة عند 1050 سم$^{-1}$ مع تمدد CO ، مما يدعم بشكل أكبر بنية عديد السكاريد في الشيتوزان، في طيف الجسيمات النانوية Chitosan@CNPs في البصل، يمكن رؤية ذروة عريضة مماثلة حول 3400 سم$^{-1}$، إلى جانب نطاق 1650 سم$^{-1}$ لتمدد C=O ومع ذلك تشير سمة فريدة حول 1150 سم$^{-1}$ إلى وجود تمدد CS ، ويرجع ذلك على الأرجح إلى المجموعات المحتوية على الكبريت من البصل، تظل الذروة عند 1600 سم$^{-1}$ مميزة للتمدد الجرافيتي C=C للجسيمات النانوية الكربونية، أما بالنسبة

لـChitosan@CNPs في البرتقال يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لـ FTIR ذروة عريضة بالقرب من 3300 سم$^{-1}$ من تمددOH ، بما يتفق مع المجموعات الوظيفية للشيتوزان، و يؤكد النطاق 1650 سم$^{-1}$ وجود مجموعات أميد في الشيتوزان، في حين أن الذروة 1600 سم$^{-1}$ تشير مرة أخرى إلى الكربون الجرافيتي، تشير الذروة الملحوظة حول 1700 سم$^{-1}$ إلى وجود مجموعات كربوكسيل(C = O) ، ربما من جسيمات النانو الكربونية المشتقة من البرتقال بشكل عام، تُظهر أطياف FTIR لمركبات Chitosan@CNPs Nanoparticle تفاعلات وظيفية مميزة بين الشيتوزان وجسيمات النانونية الكربونية من مصادر نباتية مختلفة، مع اختلافات طفيفة في وجود مجموعات وظيفية إضافية مثل الكبريت (البصل) ومجموعات الكربوكسيل (البرتقال).




**الشكل (I. 10)**: أطياف ATR-FTIR للجسيمات النانوية المحضرة من البقايا النباتية من مصادر مختلفة: (a) أطياف CNPs و(b) أطياف Chitosan@CNPs.

## I. 8. 7. حيود الأشعة السينية (XRD)

يوضح **الشكل (I. 11)** أنماط XRD لـ CNPs المصنَّع من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال، في طيف CNPs المحضر من قشور البرتقال كانت قمم عند 2θ تساوي 35.63 درجة و38.32 درجة و42.28 درجة و58.29 درجة و61.61 درجة و75.14 درجة و79.04 درجة، وهو ما يتوافق مع مستويات (002) و(100) و(101) و(103) و(110) و(112) و(202) (بطاقة JCPDS رقم 26-1076).

أما بالنسبة لـCNPs المحضرة من قشور البطيخ الأحمر والبصل كانت القمم عند 2θ تساوي 34.86 درجة و38.56 درجة و42.89 درجة و57.30 درجة و62.45 درجة و75.33درجة 78.45 درجة وهو ما يتوافق مع مستويات (002) و(100) و(101) و(103) و(110) و(112) و(202) (بطاقة JCPDS رقم 26-1076)، مما يشير إلى تباعد بين الطبقات يبلغ 0.42 نانومتر، وهو أكبر من التباعد الجرافيتي البالغ 0.33 نانومتر، مما يشير إلى طبيعة غير متبلورة.

عندما يتم دمج الشيتوزان مع الجسيمات النانوية الكربونية، يظهر النمط الخاص بمركب الشيتوزان@CNPs ذروات مشتركة بين الشيتوزان وجسيمات النانونية الكربونية، مما يشير إلى أن المركب يحتفظ بخصائص كلتا المادتين معًا وعليه فإن النتائج المتحصل عليها من بمركب الشيتوزان@ CNPs المحضر من عدة مصادر كتالي:

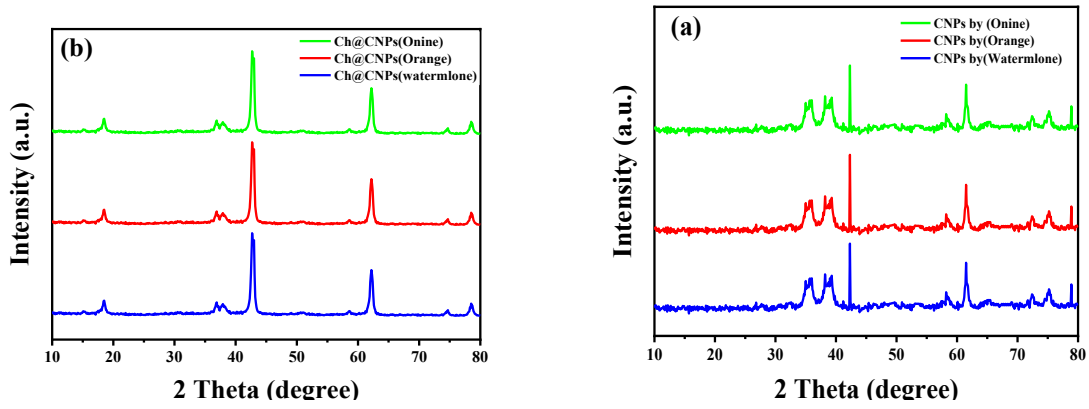
بالنسبة للشيتوزان@CNPs المحضر من قشور البرتقال حيث يكشف نمط XRD عن ذروات عند 18.41 درجة، و37 درجة، و42.97 درجة، و62.3 درجة، و74.66 درجة، و78.48 درجة، والتي تمثل الهياكل البلورية وتكوين المادة المركبة، تشير الذروة عند 18.41 درجة إلى بلورية الشيتوزان، وتتعلق الذروة عند 37 درجة بالهياكل الكربونية وتتوافق الذروة الشديدة عند 42.97 درجة مع البنية المركبة للشيتوزان@CNPs،

أما بالنسبة للشيتوزان@CNPs المحضر من قشور البطيخ الأحمر والبصل حيث يكشف نمط XRD عن ذروات عند 18.78 درجة، و36 درجة، و42.45 درجة، و62.39 درجة، و73.96 درجة، و78.76 درجة، والتي تمثل الهياكل البلورية وتكوين المادة المركبة، تشير الذروة عند 18.78 درجة إلى بلورية الشيتوزان، وتتعلق الذروة عند 36 درجة بالهياكل الكربونية وتتوافق الذروة الشديدة عند 42.45 درجة مع البنية المركبة للشيتوزان@CNPs وعليه فإنه قد يشير التغير في شدة القمم أو حركتها الطفيفة إلى تفاعلات بين الشيتوزان والجسيمات النانوية الكربونية، والتي قد تؤثر على خصائص المركب مثل التشتت أو الترتيب البلوري، يساعد هذا التحليل على فهم التوافق البنيوي بين الشيتوزان والجسيمات النانوية الكربونية في تكوين المركب وخصائصه البنيوية الجديدة.

**الجدول (5.I):** حسابات XRD لجسميات النانوية المحضرة.

| المركب | 2θ (°) | FHWM | مساحة السطح النوعية ($m^2/g$) | ظ (nm) | Lattice parameter (Å) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | a | c |
| CNPs by *Orange* | 57.30 | 0.274 | 36.13 | 75.5 | 2.71 | 5.04 |
| CNPs by Watermelon | 34.86 | 0.218 | 59.29 | 46 | 2.70 | 5.14 |
| CNPs by Onine | 42.89 | 0.577 | 43.29 | 63 | 2.67 | 5.35 |
| Chitosan@CNPs by Orange | 42.21 | 0.099 | 31.9 | 85.3 | 2.803 | 4.206 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4.255 | 2.878 | 25.4 | 107.1 | 0.332 | 42.79 | Chitosan@CNPs by Watermelon |
| 4.623 | 2.915 | 45.4 | 60.0 | 0.185 | 42.21 | Chitosan@CNPs by Onine |



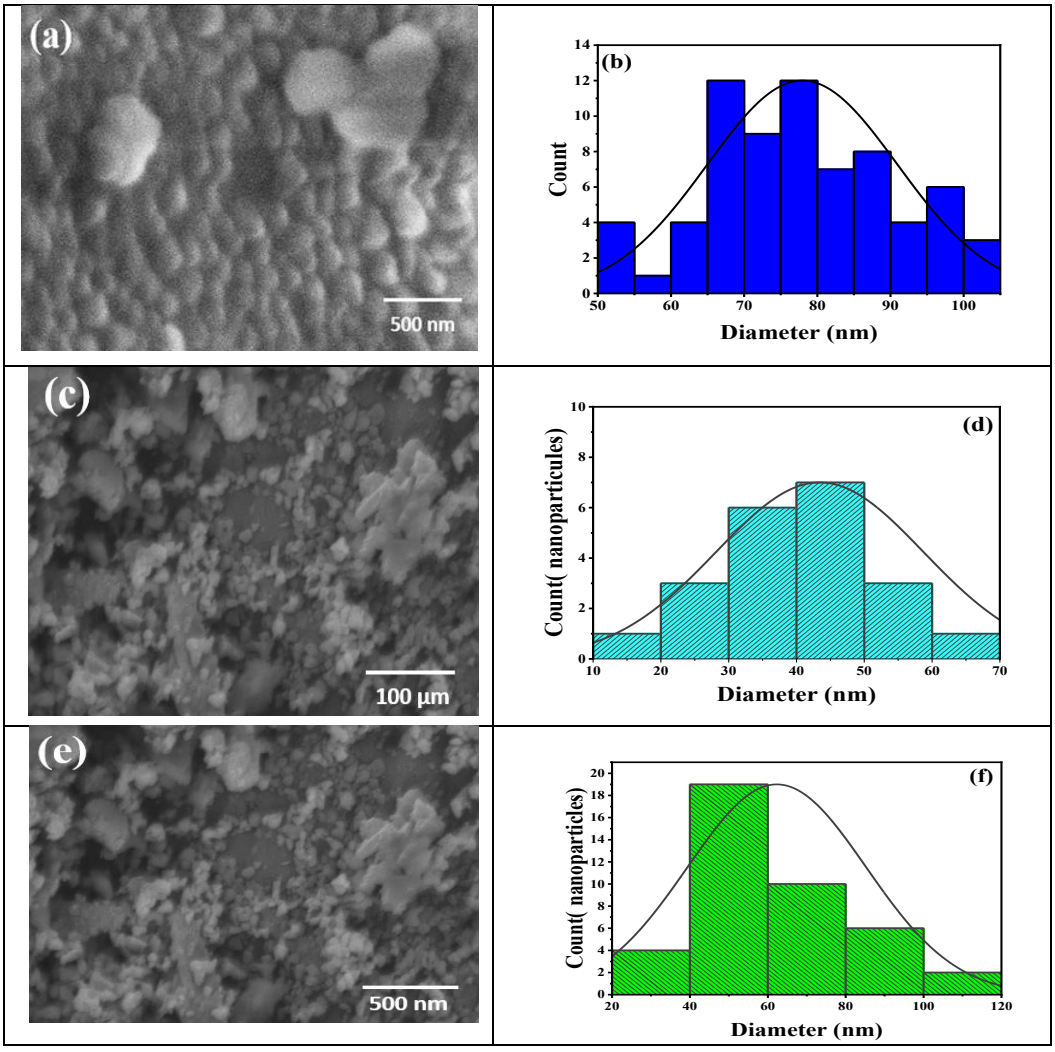

**الشكل (I. 11)**: أطياف الأشعة السينية (DRX) للجسيمات النانوية المحضرة من البقايا النباتية من مصادر مختلفة: (a) أطياف CNPs و(b) أطياف Chitosan@CNPs.

## I. 8. 9. الفحص المجهري الإلكتروني للمسح (SEM)

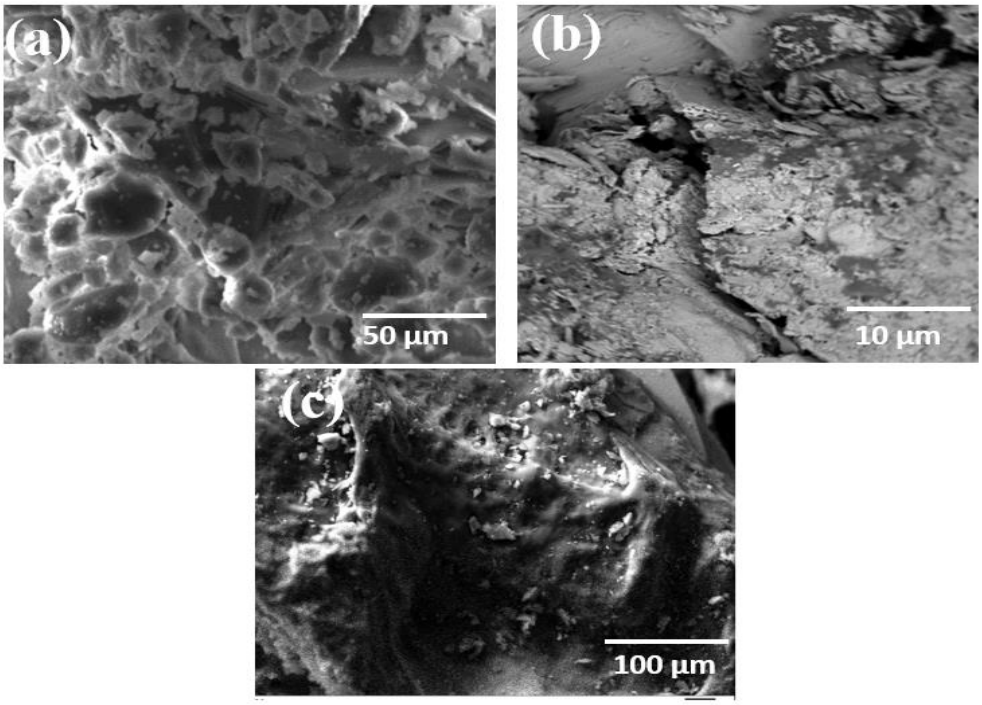
تم فحص مورفولوجيا الجسيمات كل من CNPsو Chitosan@CNPs باستخدام / SEM EDX كما هو مبين في **الشكل (I. 12)** و**الشكل (I. 13)**، حيث يتأثر الشكل وحجم الجسيمات لـ CNPs بعدة عوامل مختلفة منها درجة الحرارة .

تظهر صور SEM أن CNPs المحضر من قشور البرتقال لها شكل كروي **الشكل (I. 12)(a)** و أظهرت CNPs المحضر من قشور البطيخ الأحمر شكلاً كروي أيظا شبه متكتلا الشكل **الشكل (I. 12)(c)** ، بينما أظهرت CNPs المحضر من قشور البصل شكلًا كرويًا متكتلًا (**الشكل (I. 12)(e)** ) و توضح الرسوم البيانية لتوزيع حجم الجسيمات أن متوسط توزيع حجم CNPs المحضر من قشور البرتقال(**الشكل (I. 12) (b)**) قدر ب 75نانومتر. و متوسط توزيع حجم CNPs المحضر من قشور البطيخ الأحمر(**الشكل (I. 12) (d)**) كان حوالي 46 نانومتر ، وقدر حجم الجسيمات لدي قشور البصل (**الشكل (I. 12)(f)** ) أن متوسط توزيع الحجم قدر ب63 نانومتر

تظهر صور SEM أن Chitosan@CNPs المحضرة من قشور البرتقال سطحًا أكثر سلاسة ومتكتلًا (**الشكل (I. 13)(a)** ) وبين ما أظهرت صورة الماسح لـChitosan@CNPs سطحا اقل سلاسة وقليل التكتل وبينما يظهر الشكل (**الشكل (I. 13) (b)** ) صورة Chitosan@CNPs المحضر من قشور البصل سطحا اقل سلاسة وقليل التكتل وبينما تظهر صورة الماسح لـChitosan@CNPs المحضر من قشور البرتقال في (**الشكل (I. 13) (c)** ) سطحًا أكثر سلاسة وأقل تكتلًا ويشير هذا إلى أن مصفوفة الشيتوزان تغلف CNPs بشكل فعال مما يقلل من التكتل ويوفر توزيعًا أكثر تجانسًا ويعزز طلاء الشيتوزان تشتت الجسيمات ويحسن بشكل محتمل التوافق البيولوجي والخصائص الوظيفية من خلال تقليل التكتل.




**الشكل (I. 12)**: صور SEM وتوزيعات أحجام الجسميات لـCNPs المحضرة من قشور البرتقال (a،b ) والبطيخ الأحمر (c،d ) والبصل (e،f ).




**الشكل (I. 13)**: صور SEM لـChitosan@CNPs المحضرة من قشور البرتقال (a) والبطيخ الأحمر (b) والبصل (c).

يوضح أيضا تحليل عناصر EDX في **الجدول (I. 6)** التركيب العنصري للجسيمات الكربونية النانوية (CNPs)والمركبات الهجينة (Chitosan@CNPs) المحضّرة من قشور البصل والبرتقال والبطيخ الأحمر، حيث تُظهر النتائج اختلافات واضحة في نسب الكربون والأكسجين والنيتروجين تبعاً لمصدر المادة الخام وبنية المركّب النهائي. فقد سجّلت CNPs المستخلصة من قشور البصل أعلى محتوى كربوني بلغ 65.78% مقارنة ببقية المصادر، مما يشير إلى تكوين بنية كربونية أكثر انتظاماً وقدراً أعلى من الترتيب الجرافيتي، بينما يدل وجود الأكسجين والنيتروجين على توافر مجموعات وظيفية سطحية مثل الهيدروكسيل والكربوكسيل والأمين. أما CNPs المحضّرة من قشور البرتقال والبطيخ فقد أظهرت نسباً متقاربة، حيث بلغ محتوى الكربون حوالي 62% والأكسجين حوالي 37%، ما يعكس تشابهاً في التركيب العضوي الأولي للقشور وكون الجسيمات الناتجة تتميز بسطح غني بالمجموعات القطبية المفيدة في التفاعلات السطحية والامتزاز.

بعد دمج الجسيمات الكربونية مع الشيتوزان لتكوين مركباتChitosan@CNPs ، لوحظ تغيّر واضح في التركيب الكيميائي للعينات، أبرزها ظهور عنصر النيتروجين بنسب تتراوح بين 4–6% نتيجة وجود مجموعات الأمين المميزة لبوليمر الشيتوزان، مما يؤكد نجاح عملية الارتباط وتغطية سطح CNPs بطبقة بوليمرية فعالة. كما أدّى ارتباط الشيتوزان إلى ارتفاع نسبي في نسبة الأكسجين في بعض العينات، وهو ما يعكس زيادة المجموعات

الوظيفية النشطة على السطح، بينما انخفضت نسبة الكربون في عينات أخرى نتيجة التخفيف البوليمري الناتج عن تغليف الجسيمات. وبشكل عام، تشير هذه الاختلافات إلى أنّ التركيب العنصري لجسيمات CNPs يعتمد بدرجة كبيرة على نوع المادة النباتية الخام، بينما تضيف عملية الدمج مع الشيتوزان خصائص كيميائية جديدة تُحسّن من التفاعلية السطحية والارتباط بالملوثات، مما يجعل هذه المواد واعدة في التطبيقات البيئية ومعالجة المياه.

**الجدول (I. 6):** تكوين العناصر للمركبات النانوية (CNPs وChitosan@CNPs) المحضرة من البقايا النباتية من مصادر مختلفة.

| المركب | التركيب | |
|---|---|---|
| | العنصر | النسبة المئوية الذرية (%) |
| CNPs by Onine | O | 45.28 |
| | C | 65.78 |
| | N | 5.87 |
| | المجموع | 100 |
| CNPs by Orange | O | 37.54 |
| | C | 62.46 |
| | المجموع | 100 |
| CNPs by Watermelon | O | 37.6 |
| | C | 62.40 |
| | المجموع | 100 |
| Chitosan@CNPs by Orange | O | 37.49 |
| | C | 68.09 |
| | N | 4.42 |
| | المجموع | 100 |
| Chitosan@CNPs by Onine | O | 36.84 |
| | C | 63.16 |
| | المجموع | 100 |
| Chitosan@CNPs by Watermelon | C | 57.59 |
| | O | 42.41 |
| | المجموع | 100 |

## I. 9. خلاصة الفصل

لقد أظهر العديد من العلماء والباحثون في مختلف مجالات منها: الكيمياء والكيمياء الحيوية، العلوم الصحية، الزراعة، والبيئة، اهتمامًا كبيرًا ب CNPsو الشيتوزان وذلك من خلال قدرتها على التكيف كمادة حيوية

وخصائصها البيولوجية المميزة والفريدة، في هذه الفصل تم التعرف على المصادر الأولية والخصائص المميزة له، تقنيات الاستخراج، والتركيب الكيميائي، بالإضافة إلى طرق التوصيف، وتم التطرق في الجزء العملي إلى كل ما تم عرضه نظريا.

## المراجع الفصل الأول


[1] M. Wadhwa, M. Bakshi, and H. Makkar, "Wastes to worth: value added products from fruit and vegetable wastes," *CABI Reviews,* pp. 1-25, 2016.

[2] A. C. Shukla and D. Mandal, "Waste Products of Horticultural Crops: An Alternative For Developing Entrepreneurship," in *Sustainable Horticulture, Volume 2:*, ed: Apple Academic Press, 2018, pp. 27-38.

[3] P. Ollitrault and L. Navarro, "Citrus," *Fruit breeding,* pp. 623-662, 2012.

[4] I. Ellouze, H. Debbabi, A. Belkacem, and B. Rekik, "Variation in physicochemical and sensory quality of sour orange (Citrus aurantium L.) marmalade from the Cap Bon region in North-East Tunisia," *Fruits,* vol. 66, pp. 315-325, 2011.

[5] R. Aho, *An abridged history of the orange*: San Jose State University, 2010.

[6] S. Hamid, K. Sharma, K. Kumar, and A. Thakur, "Types and Cultivation of Citrus Fruits," in *Citrus Fruits and Juice: Processing and Quality Profiling*, ed: Springer, 2024, pp. 17-43.

[7] N. M'hiri, I. Ioannou, M. Ghoul, N. M. Boudhrioua, R. HAMMAMI, E. FRIERO*, et al.*, "Proximate chemical composition of orange peel and variation of phenols and antioxidant activity during convective air drying," *Journal of New Sciences,* 2015.

[8] Q. Li, N. R. Putra, D. N. Rizkiyah, A. H. Abdul Aziz, I. Irianto, and L. Qomariyah, "Orange pomace and peel extraction processes towards sustainable utilization: A short review," *Molecules,* vol. 28, p. 3550, 2023.

[9] H. Zhen, H. Qian, X. Liu, and C. Tan, "Fructooligosaccharides for Relieving Functional Constipation: A Systematic Review and Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials," *Foods,* vol. 13, p. 3993, 2024.

[10] M. Arora and P. Kaur, "Antimicrobial & antioxidant activity of orange pulp and peel," *International Journal of Science and Research,* vol. 2, pp. 412-415, 2013.

[11] F. Dane and J. Liu, "Diversity and origin of cultivated and citron type watermelon (Citrullus lanatus)," *Genetic Resources and Crop Evolution,* vol. 54, pp. 1255-1265, 2007.

[12] M. Massri and L. Labban, "Comparison of different types of fertilizers on growth, yield and quality properties of watermelon (Citrllus lanatus)," *Agricultural Sciences,* vol. 2014, 2014.

[13] P. Perkins-Veazie, A. Davis, and J. K. Collins, "Watermelon: from dessert to functional food," *Israel Journal of Plant Sciences,* vol. 60, pp. 395-402, 2012.

[14] J. K. Collins, G. Wu, P. Perkins-Veazie, K. Spears, P. L. Claypool, R. A. Baker*, et al.*, "Watermelon consumption increases plasma arginine concentrations in adults," *Nutrition,* vol. 23, pp. 261-266, 2007.

[15] T. D. Panaite, P. A. Vlaicu, M. Saracila, A. Cismileanu, I. Varzaru, S. N. Voicu*, et al.*, "Impact of watermelon rind and sea buckthorn meal on performance, blood parameters, and gut microbiota and morphology in laying hens," *Agriculture,* vol. 12, p. 177, 2022.

[16] P. Naknaen, T. Itthisoponkul, A. Sondee, and N. Angsombat, "Utilization of watermelon rind waste as a potential source of dietary fiber to improve health promoting properties and reduce glycemic index for cookie making," *Food Science and Biotechnology,* vol. 25, pp. 415-424, 2016.

[17] C. Pastor, J. Cuesta-Herranz, B. Cases, M. Pérez-Gordo, E. Figueredo, M. De Las Heras*, et al.*, "Identification of major allergens in watermelon," *International archives of allergy and immunology,* vol. 149, pp. 291-298, 2009.

[18] S. Gbaa, S. Ahemen, and M. Eke, "Effect of watermelon rind (Citrullus lanatus) addition on the chemical and sensory quality of sorghum based mumu," 2019.

[19] E. C. Holland and A. Levy, "The Onion and the geopolitics of satire," *Popular Communication,* vol. 16, pp. 182-195, 2018.

[20] H. Singh and A. Khar, "Potential of onion (Allium cepa) as traditional therapeutic and functional food: An update," *The Indian Journal of Agricultural Sciences,* vol. 92, pp. 1291-1297, 2022.

[21] T. Abiola, I. Amoo, and G. Ayoade, "Evaluation of nutritional composition and antioxidants properties of onion (Allium cepa) and garlic (Allium sativum)," *The International Journal of Science and Technology,* vol. 5, pp. 1-6, 2017.

[22] M. H. M. Yahya, M. R. Ahmad, and N. Hassim, "CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN PAPER SHEETS MADE FROM ONION PEELS (Allium cepa)," *Journal Of Academia,* vol. 8, pp. 15-21, 2020.

[23] N. Joković, J. Matejić, J. Zvezdanović, Z. Stojanović-Radić, N. Stanković, T. Mihajilov-Krstev*, et al.*, "Onion peel as a potential source of antioxidants and antimicrobial agents," *Agronomy,* vol. 14, p. 453, 2024.

[24] H. Lorenzo León, B. Rodríguez Galdón, E. Rodríguez Rodríguez, and C. Díaz Romero, "Capacidad antioxidante de diferentes variedades de cebolla Antioxidant capacity of different onion cultivars," *CyTA–Journal of Food,* vol. 7, pp. 53-58, 2009.

[25] S. Chadorshabi, S. Hallaj-Nezhadi, and Z. Ghasempour, "Red onion skin active ingredients, extraction and biological properties for functional food applications," *Food Chemistry,* vol. 386, p. 132737, 2022.

[26] A. Prasannan, T. J. I. Imae, and E. C. Research, "One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels," vol. 52, pp. 15673-15678, 2013.

[27] W. Du, X. Xu, H. Hao, R. Liu, D. Zhang, F. Gao*, et al.*, "Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots and carbon spheres from pericarp," vol. 58, pp. 863-870, 2015.

[28] J. Fan, L. Kang, X. Cheng, D. Liu, and S. J. N. Zhang, "Biomass-derived carbon dots and their sensing applications," vol. 12, p. 4473, 2022.

[29] S. Chandra, S. H. Pathan, S. Mitra, B. H. Modha, A. Goswami, and P. J. R. a. Pramanik, "Tuning of photoluminescence on different surface functionalized carbon quantum dots," vol. 2, pp. 3602-3606, 2012.

[30] C. Kang, Y. Huang, H. Yang, X. F. Yan, and Z. P. J. N. Chen, "A review of carbon dots produced from biomass wastes," vol. 10, p. 2316, 2020.

[31] J. Zhou, Z. Sheng, H. Han, M. Zou, and C. J. M. L. Li, "Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source," vol. 66, pp. 222-224, 2012.

[32] C. Rodwihok, T. V. Tam, W. M. Choi, M. Suwannakaew, S. W. Woo, D. Wongratanaphisan*, et al.*, "Preparation and characterization of photoluminescent graphene quantum dots from watermelon rind waste for the detection of ferric ions and cellular bio-imaging applications," vol. 12, p. 702, 2022.

[33] R. Bandi, B. R. Gangapuram, R. Dadigala, R. Eslavath, S. S. Singh, and V. J. R. a. Guttena, "Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from onion waste and their potential applications as sensor and multicolour imaging agents," vol. 6, pp. 28633-28639, 2016.

[34] B. P. de Oliveira and F. O. M. J. M. L. da Silva Abreu, "Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges," vol. 282, p. 128764, 2021.

[35] M. Bloemen, "Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles," 2015.

[36] S. A. M. Ealia and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," in *IOP conference series: materials science and engineering*, 2017, p. 032019.

[37] D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, "Self-organization of novel carbon composite structure: graphene multi-layers combined perpendicularly with aligned carbon nanotubes," *Applied physics express,* vol. 1, p. 074003, 2008.

[38] M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, "Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes," *Journal of Physics: Condensed Matter,* vol. 24, p. 313202, 2012.

[39] A. L. Ivanovskii, "Graphene-based and graphene-like materials," *Russian Chemical Reviews,* vol. 81, p. 571, 2012.

[40] A. Armano and S. Agnello, "Two-dimensional carbon: a review of synthesis methods, and electronic, optical, and vibrational properties of single-layer graphene," *C,* vol. 5, p. 67, 2019.

[41] R. Adithya, G. P. Kumar, and V. Krishnaraj, "Comparison of Conventional and Wiper Inserts on Surface Roughness During Hard Turning of AISI 410," *Journal of,* vol. 1, pp. 46-53, 2020.

[42] B. F. Monea, E. I. Ionete, S. I. Spiridon, D. Ion-Ebrasu, and E. Petre, "Carbon nanotubes and carbon nanotube structures used for temperature measurement," *Sensors,* vol. 19, p. 2464, 2019.

[43] I. Singh, A. K. Rehni, P. Kumar, M. Kumar, and H. Y. Aboul-Enein, "Carbon nanotubes: synthesis, properties and pharmaceutical applications," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures,* vol. 17, pp. 361-377, 2009.

[44] X. Su, R. Wang, X. Li, S. Araby, H.-C. Kuan, M. Naeem*, et al.*, "A comparative study of polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets," *Nano Materials Science,* vol. 4, pp. 185-204, 2022.

[45] A. Ashok, A. Yuda, I. M. Abu-Reesh, and A. Kumar, "Double-Walled Carbon Nanotubes: Synthesis, Sorting, and Applications," in *Handbook of Carbon Nanotubes*, ed: Springer, 2021, pp. 1-36.

[46] Y. A. Kim, K.-S. Yang, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones*, et al.*, "Double-walled carbon nanotubes: synthesis, structural characterization, and application," *Carbon letters,* vol. 15, pp. 77-88, 2014.

[47] W. C. H. Silva, M. A. Zafar, S. Allende, M. V. Jacob, and R. Tuladhar, "Sustainable Synthesis of Graphene Oxide from Waste Sources: A Comprehensive Review of Methods and Applications," *Materials Circular Economy,* vol. 6, p. 23, 2024.

[48] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Materials Chemistry and Physics,* vol. 153, pp. 209-220, 2015.

[49] P. P. Shanbogh and N. G. Sundaram, "Fullerenes revisited: Materials chemistry and applications of C 60 molecules," *Resonance,* vol. 20, pp. 123-135, 2015.

[50] T. C. Dinadayalane and J. Leszczynski, "Fundamental structural, electronic, and chemical properties of carbon nanostructures: graphene, fullerenes, carbon nanotubes, and their derivatives," *Handbook of computational chemistry,* pp. 793-867, 2012.

[51] M. C. Buford, R. F. Hamilton, and A. Holian, "A comparison of dispersing media for various engineered carbon nanoparticles," *Particle and fibre toxicology,* vol. 4, pp. 1-9, 2007.

[52] A. L. Olatomiwa, T. Adam, S. C. Gopinath, S. Y. Kolawole, O. H. Olayinka, and U. Hashim, "Graphene synthesis, fabrication, characterization based on bottom-up and top-down approaches: An overview," *Journal of Semiconductors,* vol. 43, p. 061101, 2022.

[53] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, and H. C. Schniepp, "Methods of graphite exfoliation," *Journal of Materials Chemistry,* vol. 22, pp. 24992-25002, 2012.

[54] R. K. Mishra, B. Singh, and B. Acharya, "A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment," *Carbon Resources Conversion,* p. 100228, 2024.

[55] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production," *Journal of nanoscience and nanotechnology,* vol. 10, pp. 3739-3758, 2010.

[56] E. Kusrini, A. Suhrowati, A. Usman, M. Khalil, and V. Degirmenci, "Synthesis and characterization of graphite oxide, graphene oxide and reduced graphene oxide from graphite waste using modified Hummers's method and zinc as reducing agent," *Synthesis,* vol. 10, pp. 1093-1104, 2019.

[57] N. Sorokina, M. Khaskov, V. Avdeev, and I. Nikol'Skaya, "Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO 4," *Russian Journal of General Chemistry,* vol. 75, pp. 162-168, 2005.

[58] A. Ali, S. S. R. Koloor, A. H. Alshehri, and A. Arockiarajan, "Carbon nanotube characteristics and enhancement effects on the mechanical features of polymer-based materials and structures–A review," *Journal of Materials Research and Technology,* vol. 24, pp. 6495-6521, 2023.

[59] Y. Khan, H. Sadia, S. Z. Ali Shah, M. N. Khan, A. A. Shah, N. Ullah*, et al.*, "Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review," *Catalysts,* vol. 12, p. 1386, 2022.

[60] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," vol. 107, ed: ACS Publications, 2003, pp. 668-677.

[61] F. Eker, H. Duman, E. Akdaşçi, E. Bolat, S. Sarıtaş, S. Karav*, et al.*, "A comprehensive review of nanoparticles: from classification to application and toxicity," *Molecules,* vol. 29, p. 3482, 2024.

[62] M. S. H. Akash, K. Rehman, M. S. H. Akash, and K. Rehman, "Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy," *Essentials of pharmaceutical analysis,* pp. 29-56, 2020.

[63] P. Wadhwa, S. Sharma, S. Sahu, A. Sharma, and D. Kumar, "A review of nanoparticles characterization techniques," *Current Nanomaterials,* vol. 7, pp. 202-214, 2022.

[64] H. Mandal, S. Shyamal, P. Hajra, B. Samanta, P. Fageria, S. Pande*, et al.*, "Improved photoelectrochemical water oxidation using wurtzite ZnO semiconductors synthesized through simple chemical bath reaction," *Electrochimica Acta,* vol. 141, pp. 294-301, 2014.

[65] E. Shaaban, M. N. Abd-el Salam, M. Mohamed, M. Abdel-Rahim, and A. Abdel-Latief, "Determination of the optical constants of As–Se–Ag chalcogenide thick films with high precision for optoelectronics applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics,* vol. 28, pp. 13379-13390, 2017.

[66] M. F. Queiroz, K. R. Teodosio Melo, D. A. Sabry, G. L. Sassaki, and H. A. O. Rocha, "Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?," *Marine drugs,* vol. 13, pp. 141-158, 2014.

[67] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, "X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions," *Minerals,* vol. 12, p. 205, 2022.

[68] B. Fultz, J. M. Howe, B. Fultz, and J. M. Howe, "Diffraction and the X-ray powder diffractometer," *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials,* pp. 1-61, 2001.

[69] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, "Application of scanning electron microscopy–energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)," in *Comprehensive analytical chemistry*. vol. 75, ed: Elsevier, 2017, pp. 153-168.

[70] A. Ali, N. Zhang, and R. M. Santos, "Mineral characterization using scanning electron microscopy (SEM): a review of the fundamentals, advancements, and research directions," *Applied Sciences,* vol. 13, p. 12600, 2023.

[71] A. Mohammed and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): A review," in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, 2018, pp. 7-9.

[72] M. M. Islam, S. M. Masum, and M. Rahman, "Md. AI Molla, AA Shaikh, SK Roy," *Int. J. Basic App. Sci,* vol. 11, pp. 77-80, 2011.

[73] S. Paul, A. Jayan, C. S. Sasikumar, and S. M. Cherian, "Extraction and purification of chitosan from chitin isolated from sea prawn Fenneropenaeus indicus," *Extraction,* vol. 7, pp. 201-204, 2014.

[74] S. Kumari, S. H. K. Annamareddy, S. Abanti, and P. K. Rath, "Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells," *International journal of biological macromolecules,* vol. 104, pp. 1697-1705, 2017.

[75] D. Kain and S. Kumar, "Synthesis and characterization of chitosan nanoparticles of Achillea millefolium L. and their activities," *F1000Research,* vol. 9, p. 1297, 2020.

[76] S. Pokhrel, R. Lach, W. Grellmann, A. Wutzler, W. Lebek, R. Godehardt*, et al.*, "Synthesis of chitosan from prawn shells and characterization of its structural and antimicrobial properties," *Nepal Journal of Science and Technology,* vol. 17, pp. 5-9, 2016.

[77] M. Morsy, K. Mostafa, H. Amyn, A. A.-h. El-Ebissy, A. M. Salah, and M. A. Youssef, "Synthesis and characterization of freeze dryer chitosan nano particles as multi functional eco-friendly finish for fabricating easy care and antibacterial cotton textiles," *Egyptian journal of chemistry,* vol. 62, pp. 1277-1293, 2019.

[78] K. S. A. AL BALUSHI, D. Geetha, A. S. R. K. AL GHARIBI, M. A. S. Adeeb, A. S. M. AL HUDAIFI, and S. S. K. AL SHABIBI, "Extraction of bio polymers from crustacean shells and its application in refinery wastewater treatment," *Walailak Journal of Science and Technology (WJST),* vol. 18, pp. 11543 (11 pages)-11543 (11 pages), 2021.

[79] M. Qasim, A. N. Clarkson, Hinkley, and S. Fr, "Green synthesis of carbon nanoparticles (CNPs) from biomass for biomedical applications," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 24, p. 1023, 2023 2023.

[80] J. Kumar, K. Peramaiya, and N. Bernaurdshaw, "Functionalization of zigzag graphene nanoribbon with DNA nucleobases-A DFT study," *Applied Surface Science,* vol. 496, p. 143667, 2019 2019.

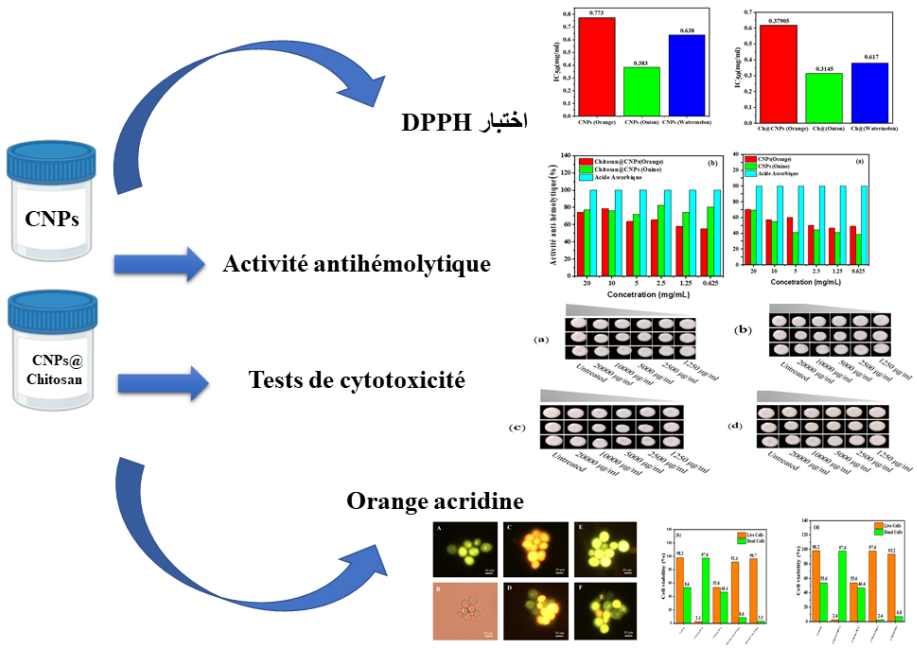
[81] S. C. Ray, A. Saha, and N. R. Jana, "Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application," *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 113, pp. 18546–18551, 2009 2009.

[82] I. Rasaee, M. Ghannadnia, Honari, and Hosein, "Antibacterial properties of biologically formed chitosan nanoparticles using aqueous leaf extract of Ocimum basilicum," *Nanomed. J,* vol. 3, pp. 240–247, 2016 2016.

# الفصل الثاني:
# الشيتوزان والتطبيقات البيولوجية

## II .1. مقدمة

يعتبر الشيتوزان أحد البوليمرات الحيوية المهمة التي تُستخلص من الكيتين، حيث يعتبر مركب طبيعي موجود في الفطريات والحشرات وبعض قشور القشريات البحرية [1]، ويركز هذا الفصل على استعراض وتقديم النشاطات البيولوجية التي يمتاز بها CNPs وChitosan@CNPs، نذكر منها: النشاط المضاد للأكسدة والنشاط المضاد للانحلال الدموي، اختبارات السمية الخلوية واستخدام صبغة البرتقالي الأكريديني في الدراسات البيولوجية.




الشكل (II.1): ملخص الفصل.

## II .2. الشيتوزان

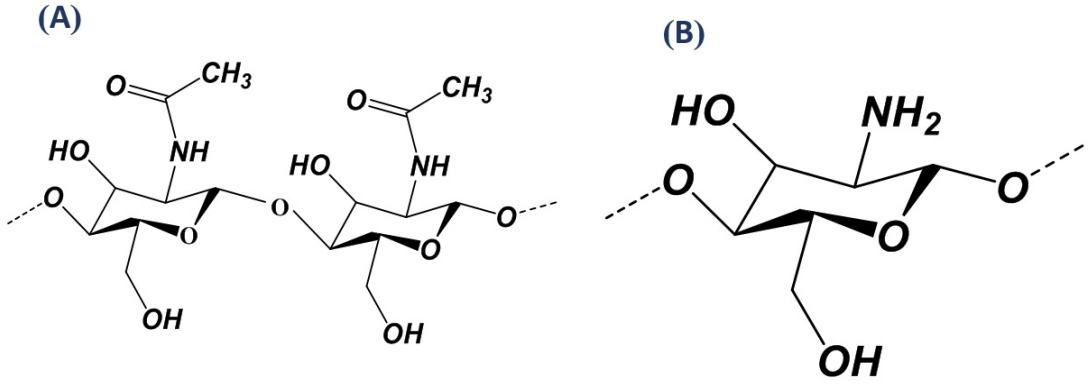
### II.2.1. لمحة تاريخية

لقد تم اكتشاف الكيتين من قبل العالم الفرنسي هنري براكونو بإنه مادة ليفية من نوع معين من الفطريات سنة 1811، [2]حيث أطلق عليها اسم الفطر ولاحظ أن هذه المادة غير قابلة للذوبان في المحاليل المائية الحمضية، وفي عام 1823 ومن خلال دراسة تم العثور على نفس المادة في بعض الحشرات مثل الخنفساء وسميت فيما بعد كيتين وهي مشتقة من الكلمة اليونانية kitos والتي تعني (سترة) مغلف [3]وفي عام 1843 اكتشف لاسين وجود النيتروجين في الكيتين، تم الحصول على الشيتوزان لأول مرة من الكيتين في محلول قلوي قوي مع ملاحظة أن المركب الناتج كان قابل للذوبان في الأحماض العضوية ، علاوة على ذلك عرف العالم *F. selies* أن الشيتوزان هو الشكل

المنزوع الأستيل من الكيتين، وهو الذي أعطاه اسمه الحالي، بدأ إنتاج الشيتوزان في عام 1920 ,ولكن لم يتم تحديد التركيب الكيميائي إلا بعد مرور 50 عاما، وهذا بفضل علم البلورات ومطيافية الأشعة تحت الحمراء [4].

### II.2.2. تعريف الكيتين

يعتبر الكيتين بوليمر مكون من اتحاد أعداد كبيرة من السكريات الأحادية برابطة جليكوزيد [5]، يتكون الكيتين من وحدات من N – acetyl – D –glucosamine و D- glucosamine، مرتبطان بواسطة روابط تساهمية ß (1 ← 4)، بسبب هذا الارتباط المحدد يُعد الكيتين ثاني أكثر البوليمرات الطبيعية وفرة على الأرض بعد السليلوز، ويشكل المكون الأساسي للهياكل الخارجية في المفصليات مثل الحشرات والقشريات (كالجمبري وسرطان البحر)، كما يوجد في الجدران الخلوية للفطريات[3] .




الشكل (II. 2) : التركيب الكيميائي للكيتين (A) الشيتوزان (B).

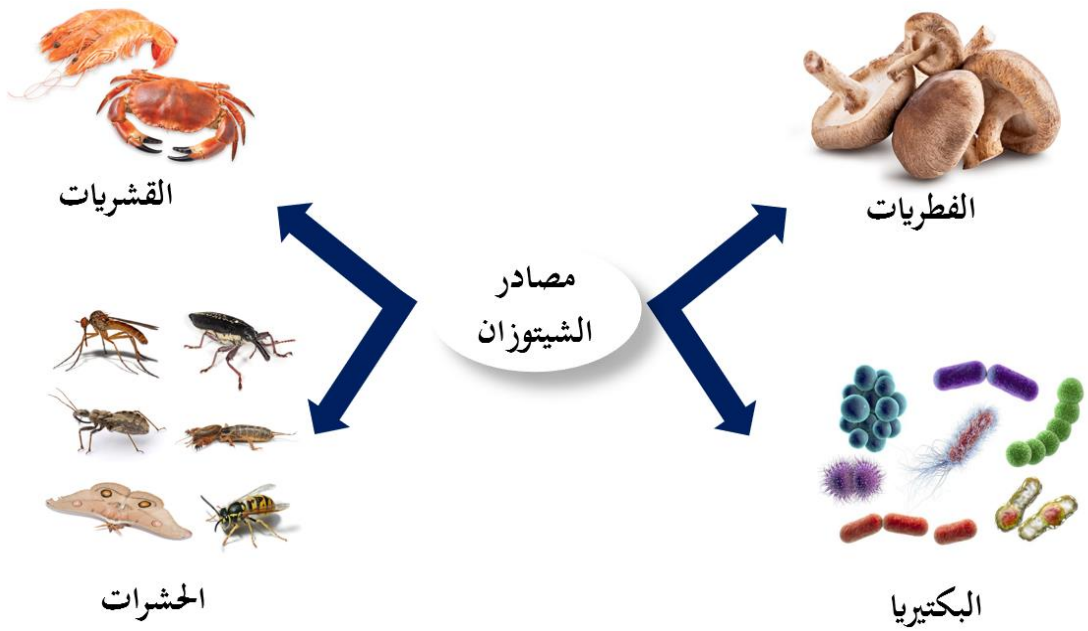
### II.2.3. تعريف الشيتوزان

الشيتوزان هو بوليمر حيوي عديد السكاريد مشتق من الكيتين والذي يتم الحصول عليه من القشرة الخارجية لجميع المفصليات (القشريات والحشرات) والهياكل الداخلية لرأسيات الأرجل (الحبار، الروبيان، الكركند...) ويتم الحصول عليه بشكل رئيسي من قشرة الجمبري، وهو بوليمر غير سام ومتوافق حيويًا ونشطًا بيولوجيًا وقابل للتحلل[6]،وهو عبارة عن بوليمر خطي يتكون من وحدات N – acetyl – D – ,D – glucosamine glucosamine مرتبطة بواسطة السندات ß (1 ← 4)، ويوجد أيضا بشكل طبيعي في جدار الخلية لدى بعض الكائنات الحية الدقيقة مثل الفطريات والبكتيريا والخمائر والطحالب (ولكن بكميات صغيرة نسبيًا، ويتم إنتاجه بشكل أساسي بواسطة نزع الأستيل من الكيتين[3].

### II.4.2. مصادر الكيتين والشيتوزان

الشيتوزان مادة لا تتوفر بكثرة في الطبيعة وهو نادر ويوجد فقط في جدران الخلايا لفئة معينة من الفطريات الفطرية للبكتيريا والخمائر وفي بعض الحشرات مثل جدران البطن من النمل الأبيض لذلك لا يوجد مصدر أساسي للشيتوزان القابل للاستغلال[7]، المصدر الرئيسي للشيتوزان يأتي من نزع الأستيل من الكيتين، وهذا الأخير يمكن العثور عليه في مصادر طبيعية مختلفة، ويمكن أن يؤثر نوع المصدر على خصائص الشيتوزان المشتق كما هو موضح في الشكل التالي:

- **القشريات البحرية:** يشمل القشريات مثل الروبيان، الكابوريا، الكركند، والجمبري. هذه المصادر تُعد الأكثر شيوعًا لاستخراج الشيتوزان[8].
- **الفطريات:** من المعروف أن أنواعًا معينة من الفطريات، وخاصة أنواع Aspergillus وMucor، تنتج الكيتين في جدران خلاياها.
- **الحشرات:** تحتوي الحشرات مثل الخنافس والنمل والفراشات أيضًا على الكيتين في هياكلها الخارجية[9].
- **البكتيريا:** يمكن أيضا من بعض البكتيريا، مثل Xanthomonas وPseudomonas, يمكن أن تنتج كيتين تُستخدم لتحضير الشيتوزان[10].




**الشكل (II. 3)** : المصادر الرئيسية للكيتين والشيتوزان.

### II .5.2. خصائص الشيتوزان

اكتسب الشيتوزان اهتمامًا كبيرًا في الآونة الأخيرة بسبب خصائصه المميزة واستعماله في العديد من التطبيقات فيما يلي بعض الخصائص الأساسية للشيتوزان[11]:

- **الخصائص الفيزيائية**

الشيتوزان قابل للذوبان في المحاليل الحمضية (درجة الحموضة < 6.5)، ويشكل محلولًا لزجًا، ولكنه غير قابل للذوبان في الظروف المحايدة والقلوية، يمكن للشيتوزان ان يكون أغشية مفيدة في الطلاء والتعبئة والتغليف، ويتميز هذا الأخير بي الوزن الجزيئي العالي مما يؤثر على قابليته للذوبان ولزوجته[12].

- **الخصائص الكيميائية**

إن الشيتوزان قابل للتحلل البيولوجي حيث يتحلل إلى منتجات ثانوية غير ضارة في الأنظمة البيولوجية، وحيث إن هذا الأخير متوافق مع الأنسجة الحية، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات الطبية والصيدلانية، يتمتع الشيتوزان بخصائص مضادة للميكروبات، مما يجعله مفيدًا في تضميد الجروح وكمواد حافظة[13].

- **الخصائص الميكانيكية**

تتميز أغشية وألياف الشيتوزان بالقوة والمرونة، وهي خصائص مرغوبة في تطبيقات التغليف والنسيج[14].

- **الخصائص البيولوجية**

يعتبر الشيتوزان عمومًا غير سام للبشر ويعزز التئام الجروح وتجديد الأنسجة ويمكن أن يعمل الشيتوزان كمضاد للأكسدة، ويزيل الجذور الحرة[15].

### II .3. النشاطية المضادة للأكسدة

يمكن تعريف الأكسدة بأنها عملية فقدان الالكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات وينتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة وتتماشى في الشحنة السالبة[16] ، أما ما يُصطلح عليه بمضادات الأكسدة فيُطلق هذا المصطلح على كل مادة أو مركب له فعالية ضد الإجهاد التأكسدي حيث يقوم بتأخير أو الوقاية من فعل الجذور الحرة كما تعمل مضادات الأكسدة على الحماية بعدة طرق من بينها التثبيط المباشر لإنتاج ROS ومنع انتشاره أو هدمه [17].

### II .3. 1. أنواع مضادات الأكسدة

- **مضادات أكسدة أنزيمية**

هي عبارة عن أنزيمات تصنع داخل جسم الفرد تقوم بإبطال عمل الجذور الحرة من خلال عملها كعوامل اختزال وتشمل[18] :

- ✓ إنزيم سوبر أوكسيد ديسموتيز Super oxide Dismutases (SOD)
- ✓ إنزيم الكاتالاز Catalase (CAT)
- ✓ إنزيم الكلوتاثيون Glutathione (GSH)

- **مضادات أكسدة غير أنزيمية**

يعد النوع الثاني من أنواع المضادات ولها مصدران: الأول هو الجسم الذي يقوم بإنتاجها مثل) الألبومين والبيروبرين والكلوتاثيون) والذي يكون له دور مهم للكثير من الأنزيمات المضادة للأكسدة، أما المصدر الثاني فهو الغذاء ويشمل فيتامين Cوفيتامين E والبيتاكاروتين[18] .

## II. 3. 2 الإجهاد التأكسدي

يمكن تعريف الإجهاد التأكسدي (stress oxidative) بأنه عدم التوازن بين المؤكسدات ومضادات الأكسدة مما يؤدي إلى توقف عمل هذه المضادات أو إلى اضطراب في إنتاجها وذلك يعود إلى وجود "ROS" مركبات الأكسجين بكميات عالية[19].

## II. 4. الجذور الحرة

### II. 4. 1. تعريفها

هي عبارة عن ذرات (مثل الأوكسجين والنيتروجين) تحتوي على الأقل على إلكترون مزدوج في غلافها الخارجي، وتعتمد في استقرارها ما على سحب ما تفقدها من الإلكترونات من خلال عملية الأكسدة [20].

### II. 4. 2 أنواع الجذور الحرة

- **أنواع الأكسجين التفاعلية RSO (Reactive Oxygen Species)**

وهي الجذور الحرة التي تنشأ من جزيئات الأكسجين [21]وتشمل العناصر التالية أهم أنواع الجذور الأكسجين التفاعلية[22] :

- ✓ Hydrogen Peroxide($H_2O_2$)
- ✓ Singlet Oxygen ($O^*$)
- ✓ Hydroxyl Radical ($OH^-$)
- ✓ Ozone($O_3$)
- ✓ Peroxyl Radical ($ROO^*$)

✓ Hyochlorous acid (HOCl)

- **أنواع النيتروجين التفاعلي RNS (Reactive Nitrogen Species)**

وهي الجذور الحرة التي تنشأ من جزيئات النيتروجين وتشمل العناصر التالية أهم أنواع الجذور النيتروجين التفاعلية[22]:

✓ Nitric Oxide NO* (Nitrogen monoxide)

✓ Nitrogen Oxide $NO_2$

✓ Dinitrogen Trioxide $N_2O_3$

### II.4.3. مصادرها

تنشأ الجذور الحرة وأنواع الأكسجين التفاعلية الأخرى إما من عمليات التمثيل الغذائي الأساسية الطبيعية في جسم الإنسان أو من مصادر خارجية مثل التعرض للأشعة البنفسجية، والأوزون وتدخين السجائر، وملوثات الهواء، والمواد الكيميائية الصناعية، يحدث تكوين الجذور الحرة باستمرار في الخلايا نتيجة لكل من التفاعلات الإنزيمية وغير الإنزيمية، التفاعلات الإنزيمية التي تعمل كمصدر للجذور الحرة، تشمل تلك التي تتسبب في الطاقة في سلسلة التنفسية، في تخلق البروستاغلاندين (Prostaglandin) ، وفي نظام السيتوكروم( cytochromes ) ، يمكن أيضاً تكوين الجذور الحرة في تفاعلات غير إنزيمية للأكسجين مع المركبات العضوية وكذلك تلك التي تبدأ بالتفاعلات المؤينة[23].

- **المصادر المولدة داخلياً للجذور الحرة:** الميتوكندري، الأيض الغذائي، عمليات الأكسدة، التنفس وسلسلة نقل الإلكترونات.
- **المصادر الخارجية للجذور الحرة:** دخان السجائر، الملوثات البيئية، الإشعاع، بعض الأدوية والمبيدات، المذيبات الصناعية، الإجهاد[24].

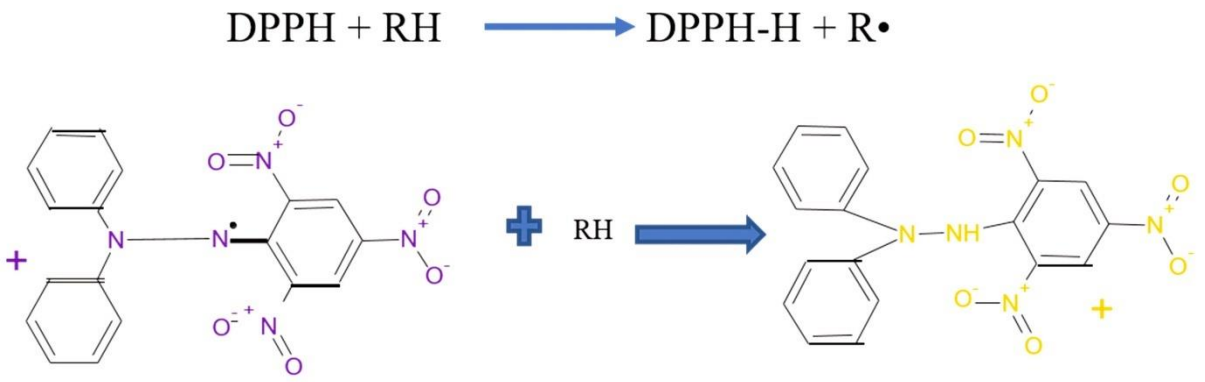
### II.4.4. طرق دراسة النشاطية المضادة للأكسدة:

تستعمل عدة طرق لقياس نشاطية المركبات البيولوجية المضادة للأكسدة ويكثر استعمالها لسهولتها وحساسيتها وسرعتها ومن الطرق الأكثر استعمالاً نذكر :اختبار الجذر الحر (DPPH)، اختبار القدرة الإرجاعية للمركبات الفينولية (FRAP)، بالإضافة إلى اختبارات أخرى مثل اختبار التبييض β-carotén وغيرها[25] .

- **اختبار الجذر الحر DPPH**

يعتبر اختبار الـ DPPH من أكثر الطرق الشائعة والمستعملة لاختبار النشاطية المضادة للأكسدة للعينات النباتية، تعتمد على إزاحة الجذر Diphenyl2_Picrylhydrazyl من طرف مضادات الأكسدة، يؤدي

هذا إلى انخفاض الامتصاصية في طول الموجة 517 نانومتر، عند مزج محلول DPPH مع المادة القادرة على إعطاء ذرة هيدروجين، فإن الشكل المرجع لهذا الجذر يرافقه فقدان اللون بحيث التفاعل يكون كالتالي[26]:




**الشكل (4.II):** معادلة تثبيط الجذر الحر في وجود مضادات الجذور الحرة[27].

وتحسب النسبة المئوية لتثبيط الجذر الحر بالعلاقة التالية:

$$\mathbf{I\%} = [(\mathbf{A_0} - \mathbf{A_i})/\mathbf{A_0}] \times \mathbf{100}\ (1)$$

حيث:

**I%**: نسبة تثبيط العامل المضاد للأكسدة الجذر

$\mathbf{A_0}$: الامتصاصية للعينة عند طول الموجه 517 نانومتر.

$\mathbf{A_i}$: امتصاصية الضوئية DPPH في وجود المادة المدروسة 517 نانومتر.

يتم التعبير عن نسبة التثبيط بعد ذلك بقيمة $IC_{50}$، مع العلم أن $IC_{50}$ هي تركيز العينة المطلوب للحصول على 50% من الشكل المختزل للجذر DPPH.[28]

## II .5. النشاط المضاد للانحلال الدموي Activité anti-hémolytique

### II .1.5. التعريف

يعرف النشاط المضاد للانحلال الدموي بانه مصمم لإستعاب مادة أو مركب معين حيث يمنع أو يقلل من تدمير الكريات الحمراء (انحلال الدم)، ويعرف الانحلال الدموي بأنه عملية تقوم فيها الكريات الحمراء اللامعة بتحرير محتواها (الهيموجلوبين) في البلازما التي يمكن ان تكون بسبب عدة عوامل كيميائية أو بيولوجية أو فيزيائية مختلفة ، وتعتبر أهمية النشاط المضاد للانحلال الدموي في حماية الكريات الحمراء حيث تساعد المركبات المضادة للانحلال

على تثبيت غشاء الكريات الحمراء مما يمنع تمزقها، ويقلل أيضا الإجهاد التأكسدي لتوفر المواد نشاطًا مضادًا للانحلال الدموي مثل مضادات الأكسدة، والتي تحمي من هذه الأضرار[29].

### II .2.5. خلايا الدم الحمراء

تكون خلايا الدم الحمراء الطبيعية عبارة عن خلايا مستديرة، خالية من النواة على شكل قرص مقعر الوجهين، ويتراوح حجمها من 4 إلى 7 ميكرولتر اعتمادًا على نوع الحيوان، وفي الثدييات تكون خلايا الدم الحمراء على شكل أقراص مقعرة الوجهين في وسط متساوي التوتر، وفي بيئة منخفضة التوتر عندما ينخفض تركيز كلوريد الصوديوم في البلازما نسبة إلى تركيز خلايا الدم الحمراء (RBCs)، يتم تحفيز انحلال الدم وإطلاق الهيموجلوبين ، و من ناحية أخرى، في بيئة شديدة التوتر حيث يكون الضغط الأسموزي الخارجي أعلى من ضغط خلايا الدم الحمراء، تنتفخ الخلايا وتتخذ مظهرًا محززًا[30] .

### II .3.5. عملية انحلال الدم

عملية انحلال الدم هي ظاهرة لا رجعة فيها يتم خلالها تدمير خلايا الدم الحمراء وإطلاق محتوياتها، إن العوامل الجسدية المناسبة مثل حالة الغشاء، واستقلاب الطاقة داخل الخلايا، وبنية الهيموجلوبين، تنظم درجة انحلال الدم، العوامل خارج الجسم مهمة أيضًا في عملية انحلال الدم، بما في ذلك البلازما، والحالة التشريحية للجهاز الدوري، والحالة الوظيفية للجهاز البلعمي أحادي النواة [31].

### II .4.5. المبدأ

تتكون خلايا الدم الحمراء من عناصر خلوية، منها الغشاء الذي له أهمية كبيرة في حمايتها من بعض العناصر المسببة للأمراض، ولإثبات ذلك نقوم بإجراء تجارب لمراقبة وتقييم قدرة المركب على حماية الخلايا من الإجهاد والتوتر الزائد، والذي يعتمد على تدميرها ويعتبر نموذجًا تجريبيًا مهمًا في هذه المرحلة تحسب جميع اختبارات انحلال الدم بالنسبة المئوية بالصيغة التالية [32]:

$$\text{انحلال الدم \%} = (\text{Abs}_{\text{échantillon}} / \text{Abs}_{\text{contrôle}}) \times 100 \quad (2)$$

حيث:

- % انحلال الدم: نسبة انحلال الدم.
- Abs contrôle: امتصاص التحكم (بواسطة الماء المقطر).
- Abs échantillon: امتصاص العينة أو حمض الأسكوربيك.

## II .6. اختبارات السمية الخلوية( Cytotoxicity tests)

### II .1.6. التعريف

اختبارات السمية الخلوية هي اختبارات معملية تستخدم لتقييم سمية المواد على الخلايا الحية، وهي تقيس قدرة مركب أو مادة على التسبب في تلف أو موت الخلايا (التحلل الخلوي) عندما تتعرض الخلايا لها، تُستخدم اختبارات السمية الخلوية بشكل شائع في الأبحاث الطبية الحيوية والصيدلانية وتكنولوجيا النانو لتقييم سلامة الأدوية والمواد الكيميائية والجسيمات النانوية والمواد الحيوية والآثار الجانبية المحتملة لها[33].

### II .2.6. أهمية اختبارات السمية الخلوية

تعتبر اختبارات السمية الخلوية ضرورية لتحديد سلامة المركبات قبل استخدامها في البشر أو الحيوانات، وخاصة في تطوير الأدوية وتصميم المواد الحيوية والاختبارات البيئية و توفر هذه الاختبارات مؤشرًا مبكرًا للسمية المحتملة[34]، مما يسمح للباحثين بتنقية المركبات الضارة أو التخلص منها قبل الانتقال إلى تجارب أكثر تعقيدًا وتكلفة على الحيوانات أو البشر وعليه تطلب العديد من الهيئات التنظيمية بيانات السمية الخلوية لضمان سلامة المواد أو المواد الكيميائية الجديدة للاستخدام المقصود منها في تكنولوجيا النانو حيث تساعد اختبارات السمية الخلوية في تقييم التأثيرات الضارة المحتملة للجسيمات النانوية و يمكن أن يؤدي حجمها الصغير إلى تفاعلات فريدة مع الأنظمة البيولوجية ، تُستخدم أيضا في تطوير الأجهزة الطبية و هياكل هندسة الأنسجة و أنظمة توصيل الأدوية لضمان التوافق البيولوجي[34].

### II .3.6. آلية السمية الخلوية

يمكن أن تحدث التأثيرات السامة للخلايا لمادة ما من خلال آليات مختلفة، اعتمادًا على الخصائص الكيميائية أو المادية تشمل الآليات الشائعة [35]:

- **تلف الغشاء:** بعض المواد تعطل غشاء الخلية، مما يؤدي إلى تدفق الأيونات وخروجها بشكل غير منضبط، وفقدان سلامة الغشاء، وفي النهاية تحلل الخلايا (تمزق الخلايا)[35] .

**الإجهاد التأكسدي:** تولد العديد من العوامل السامة للخلايا أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) التي تسبب تلفًا أكسديًا للمكونات الخلوية مثل الدهون والبروتينات والحمض النووي، مما يؤدي إلى موت الخلايا عن طريق موت الخلايا المبرمج أو النخر (موت الخلايا غير المنضبط)[36] .

- **خلل الميتوكوندريا:** قد تضعف المركبات السامة للخلايا وظيفة الميتوكوندريا، مما يقلل من إنتاج ATP ويحفز موت الخلايا عن طريق إطلاق السيتوكروم سي وتنشيط الكاسباسات، وهي إنزيمات تشارك في عملية موت الخلايا[37].

- **تلف الحمض النووي:** تتسبب بعض العوامل في تلف الحمض النووي الخلوي بشكل مباشر أو غير مباشر، مما يؤدي إلى حدوث طفرات وأخطاء في التضاعف، وفي النهاية موت الخلايا المبرمج أو التسرطن إذا لم يتم إصلاح الضرر[38].
- **تشويه البروتين:** يمكن لبعض المواد السامة أن تفسد البروتينات، مما يؤدي إلى فقدان الوظائف الخلوية الأساسية والاستقرار البنيوي، مما يؤدي إلى موت الخلايا[39].

إن فهم آلية السمية الخلوية أمر ضروري للتخفيف من الآثار الضارة وتحسين استخدام المواد في التطبيقات الطبية الحيوية والصيدلانية

## II .7. صبغة البرتقالي الأكريديني لخلايا المبيضة البيضاء

### II .1.7. البرتقالي الأكريديني

تتمثل إحدى التقنيات البديلة القديمة لتصور جزيئات الأحماض النووية [40] ، ويعرف البرتقالي الأكريديني بإنه صبغة فلورية انتقائية للأحماض النووية تُستخدم على نطاق واسع في علم الأحياء الخلوية وعلم الأحياء الدقيقة لصبغ الخلايا الحية والميتة والتمييز بينها، وكذلك بين الحمض النووي والحمض النووي الريبي، و تتمتع هذه الصبغة بخاصية فريدة تتمثل في التألق باللون الأخضر عند الارتباط بالحمض النووي والأحمر عند الارتباط بالحمض النووي الريبي، مما يجعلها أداة أساسية في تطبيقات المجهر وقياس التدفق الخلوي المختلفة[41] .

### II .2.7. البنية والخصائص

البرتقالي الأكريديني عبارة عن صبغة كاتيونية (مشحونة إيجابيا) مشتقة من الأكريدين، وهو مركب ثلاثي الحلقات، يتمتع ببنية مستوية تمكنه من التداخل بين قواعد الأحماض النووية، يسمح هذا التداخل للصبغة بالارتباط بشكل انتقائي بالأحماض النووية وإصدار الفلورسنت تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية[42].

### II .3.7. تطبيقات صبغة البرتقال الأكريديني

- ❖ **اختبارات قابلية الخلايا للبقاء:** يستخدم البرتقالي الأكريديني عادةً مع صبغات أخرى مثل Ethidium Bromide (بروميد الإيثيديوم) للتمييز بين الخلايا الحية والميتة، في الخلايا الحية يخترق الحمض النووي ويصبغه، بينما في الخلايا الميتة لا يمكنه دخول غشاء الخلية[43].
- ❖ **كشف موت الخلايا المبرمج:** يمكن أيضًا استخدام البرتقالي الأكريديني لدراسة عملية موت الخلايا المبرمج من خلال الكشف عن التغيرات في بنية المادة النووية.

❖ **التلوين الميكروبي**: يستخدم الصبغ في التعرف على البكتيريا والكائنات الحية الدقيقة الأخرى بواسطة المجهر الفلوري، حيث يسلط الضوء على الأحماض النووية داخل الخلايا[44].

❖ **تمييز الحمض النووي/الحمض النووي الريبي**: عند استخدامه في إجراءات التلوين، يصدر البرتقالي الأكريديني فلورسنتًا أخضر عند ارتباطه بالحمض النووي ثنائي السلسلة(Double-stranded DNA)، وفلورسنتًا أحمر عند ارتباطه بالحمض النووي الريبي أحادي السلسلة(single-stranded RNA)، وبالتالي يساعد في تمييز الأحماض النووية في عينات بيولوجية مختلفة[45].

### II .4.7. آلية العمل

يخترق البرتقالي الأكريديني غشاء الخلية عند تطبيقه على الخلايا ويتداخل مع الأحماض النووية، عند الإثارة بالأشعة فوق البنفسجية أو الضوء الأزرق يصدر الصبغ إشارة فلورية تختلف حسب ارتباطه بالحمض النووي أو الحمض النووي الريبي، مما يوفر تمييزًا بصريًا تحت المجهر الفلوري، نظرًا لتعدد استخداماته يعد البرتقالي الأكريديني أداة بالغة الأهمية في كل من إعدادات البحث والتشخيص مما يسمح بتصور سريع وفعال للمكونات الخلوية[46].

## II .8. الجزء العملي

### II .8 .1. المواد والطرق

#### II .8 .1 .1. المواد

كل المواد والمحاليل المعتمدة في هذا الفصل مبينة في **الملحق.I** .

#### II .8 .1 .2. المادة الأولية

يُعدّ هيكل الجمبري الخارجي (القشور) المصدر الرئيسي لاستخراج الشيتوزان، حيث جُمعت القشور المستخدمة في هذه الدراسة من سوق مدينة الوادي بالجزائر (إحداثيات: 33°22′06″ شمالاً، 6°52′03″ شرقاً).

#### II .8 .1 .3. استخلاص الشيتوزان

تم الحصول على الشيتوزان من قشور الجمبري وتم تحضيره وفقًا لطريقة كايا [47] مع إجراء تعديل طفيف، تبدأ العملية بتحضير المادة الأولية وإجراء الاختبارات عليها، حيث تُغسل البقايا الحيوانية بالماء البارد وتجفف جيدًا، ثم تُقطع إلى قطع صغيرة وتُحفظ عند درجة حرارة منخفضة تتراوح بين (0°م إلى -10°م). بعد ذلك تبدأ مرحلة استخلاص الشيتوزان التي تتضمن عدة مراحل؛ المرحلة الأولى هي نزع المعادن(Demineralization) ، حيث تُعالج 30 غرام من البقايا الحيوانية بحمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز 1 مولاري لمدة ساعة عند درجة حرارة 40 °C مع التحريك المستمر، ثم يُرشح الخليط ويُغسل جيدًا بالماء المقطر [48]، و تليها مرحلة نزع البروتين

(Deproteinization)، إذ يُحضَّر محلول من 10 غ من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 100 مل من الماء المقطر بتركيز 10%، وتُنقع العينات فيه لمدة ساعتين مع التحريك المستمر والتسخين عند 80°C، ثم تُرشح وتُغسل بالماء المقطر حتى تصل درجة الحموضة إلى التعادل(pH=7) ، للحصول على الكيتين [48]،بعد ذلك تُجرى عملية التبييض (Decolourisation) لإزالة الصبغة من الكيتين، حيث تُعالج العينات بمحلول ماء الأكسجين ($H_2O_2$) بتركيز 10% لمدة 30 دقيقة مع التحريك المستمر عند50°C، وتُكرر العملية ثلاث مرات، ثم يُغسل الناتج بالماء المقطر حتى الوصول إلى درجة حموضة متعادلة ،وأخيرًا تتم عملية نزع الأسيتيل (Deacetylation)لتحويل الكيتين إلى شيتوزان، وذلك بتحضير محلول مركز بإذابة 50 غرامًا من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 500 مل من الماء المقطر للحصول على محلول تركيزه 50%، وتُنقع العينات فيه لمدة 4 ساعات مع التحريك المستمر عند درجة حرارة 80 °C، ثم تُرشح وتُغسل جيدًا بالماء المقطر وتُجفف في فرن عند50 °C لمدة 24 ساعة، ليتم في النهاية الحصول على الشيتوزان المجفف [48].

### II. 8. 1 .4. المنهجية المعتمدة

- **اختبار نشاط مضادات الأكسدة**

تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لـ CNPsالمحضر من قشور (البرتقال والبصل والبطيخ الأحمر) وChitosan@CNPs لمختلف المصادر باستخدام اختبار DPPH، وهي طريقة قياسية لتقييم قدرة إزالة الجذور الحرة، في هذا الاختبار تم تحضير محلول DPPH (0.01 مليمول)، وتم خلط 200 ميكرولتر من كل محلول من الجسيمات النانوية مع 800 ميكرولتر من محلول DPPH، تم تحضير خليط تحكم مع 800 ميكرولتر من محلول DPPH و200 ميكرولتر من الماء المقطر، أجريت التفاعلات في الظلام عند 25 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة لتجنب التحلل الضوئي لجذور DPPH، و تم قياس الامتصاص عند 517 نانومتر باستخدام مطياف ضوئي، حيث يشير الانخفاض في الامتصاص إلى النشاط المضاد للأكسدة بسبب إزالة جذور DPPH بواسطة الجسيمات النانوية، تم استخدام حمض الأسكوربيك المعروف بخصائصه المضادة للأكسدة القوية، كعنصر تحكم إيجابي لقياس فعالية مضادات الأكسدة في CNPsالمحضر من قشور (البرتقال والبصل والبطيخ الأحمر) وChitosan@CNPs لمختلف المصادر وتحدد قدرة المضادة للأكسدة لمستخلص ما بتحديد معامل $IC_{50}$ الذي يعرف على أنه مقدار تركيز المستخلصات المضاد للأكسدة اللازم لتثبيط 50% من الجذر DPPH [49] .

- **اختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي**

لتقييم النشاط المضاد للانحلال الدموي، يتم تحضير معلق كريات الدم الحمراء بنسبة 10% من الدم الذي تم جمعه في أنابيب EDTA ويتم طرده بسرعة 2000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق ، و يتم إعادة تعليق

كريات الدم الحمراء في محلول ملحي فوسفاتي (PBS) تركيزه 10%، ثم يتم تخفيف المستخلصات لـ CNPsالمحضر من قشور (البرتقال والبصل والبطيخ الأحمر) وChitosan@CNPs لمختلف المصادر إلى تركيزات نهائية تبلغ 20 مغ/مل و10 مغ/مل، ثم في صفيحة مكونة من 96 بئرًا[50]، يتم تعيين الآبار للتحكم السلبي (الماء المقطر) أو التحكم الإيجابي (حمض الأسكوربيك) أو المستخلصات ،و يتلقى كل بئر 20 ميكرولترًا من محلول كريات الدم الحمراء، و40 ميكرولترًا من المستخلص أو التحكم، و40 ميكرولترًا من بيروكسيد الهيدروجين ($H_2O_2$)، بعد الحضانة عند 37 درجة مئوية لمدة 3 ساعات، يتم إيقاف التفاعل عن طريق إضافة 80 ميكرولتر من PBS و30 ميكرولتر من محلول سكروز بنسبة 20% لتثبيت كريات الدم الحمراء، و يتم تحديد كمية انحلال الدم عن طريق قياس الامتصاص عند 540 نانومتر؛ يشير الامتصاص الأعلى إلى انحلال دم أكبر، بينما يشير الامتصاص المنخفض إلى نشاط مضاد لانحلال الدم أفضل.

- **اختبارات السمية الخلوية**

تم تقييم السمية الخلوية لـ CNPsالمحضر من قشور (البرتقال والبصل والبطيخ الأحمر) وChitosan@CNPs لمختلف المصادر على Saccharomyces cerevisiae باستخدام اختبار حساسية النمو تم تخفيف عينات الاختبار إلى تركيزات 20000 و1000 و500 و250 و125 ميكروغرام / مل، ثم يتم تعريض خلايا الخميرة (2 × 107 خلية / مل) في 100 مليمول من محلول فوسفات البوتاسيوم (درجة الحموضة 7) لهذه العينات لمدة 30 دقيقة عند 37 درجة مئوية، عملت الخلايا غير المعالجة كضوابط للتحليل شبه الكمي تم وضع عليقات 2.5 ميكرولتر من الخلايا المعالجة على أطباق YPD-agar مع 2 %جلوكوز وحضنت عند 37 درجة مئوية لمدة 48 ساعة، وتم بعد ذلك تقييم النمو باستخدام ماسح ضوئي Epson®، مما يوفر تقييمًا بصريًا لتأثير المركبات الاختبارية على نمو الخميرة والسماح بتحديد التأثيرات السامة للخلايا[51].

- **صبغة البرتقالي الأكريديني لخلايا المبيضة البيضاء**

تم استخدام البرتقالي الأكريديني (AO) وهو عبارة عن صبغة خاصة بالأحماض النووية للتمييز بين خلايا المبيضات البيضاء الحية والميتة عن طريق التلوين، تم تحضير محلول AO بتركيز 0.1 مغ/مل، و تم حصاد خلايا المبيضات البيضاء عن طريق الطرد المركزي بسرعة 2200 دورة في دقيقة لمدة 10 دقائق في درجة حرارة الغرفة، ثم غسلت مرتين بمحلول ملحي عادي (0.9%كلوريد الصوديوم) وأعيد تعليقها في نفس المحلول الملحي، و تم خلط معلق الخلايا مع AO بنسبة 1:1 ومعالجته بتركيزات مختلفة من مستخلصات CNPsالمحضر من قشور (البرتقال والبصل والبطيخ الأحمر) وChitosan@CNPs لمختلف المصادر (20000 و10000 و5000 و2500 ميكروجرام/مل)، بعد الحضانة في الظلام في درجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقائق لضمان التلوين المناسب، تم وضع

10 ميكرولتر من معلق الخلايا الملطخ على شريحة المجهر، تم فحص الشريحة باستخدام مجهر EUROStar III Plus بتكبير ×400 ، مع ملاحظة الفلورسنت تحت طول موجة إثارة 460-490 نانومتر لتحديد الخلايا الحية (الفلورسنت الأخضر) والخلايا الميتة (الفلورسنت البرتقالي)[52] .

## II. 9. النتائج والمناقشة

### II. 1.9. المردود، محتوى الرماد، ومحتوى الرطوبة في الشيتوزان

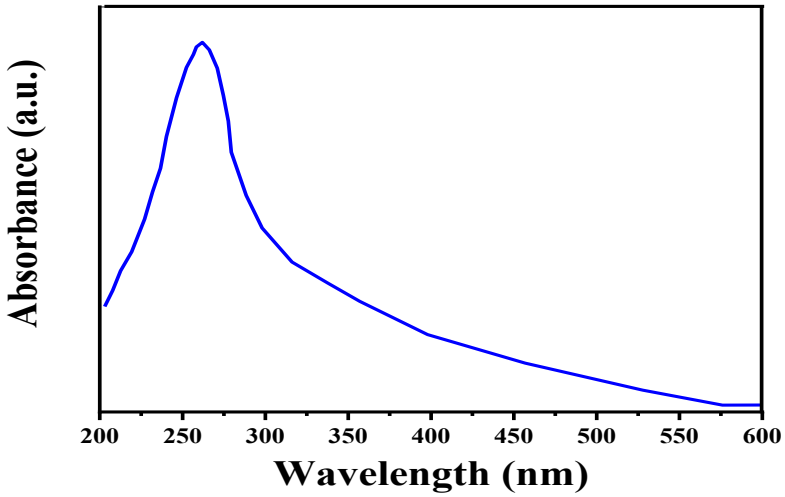
أظهرت نتائج **الجدول (I-4)** تحليل مردود الشيتوزان أن نسبة المردود بلغت 37±0.1%، مما يعكس كفاءة جيدة لعملية الاستخلاص من قشور الجمبري باستخدام الطريقة المعتمدة. ويُعتبر المردود من المؤشرات المهمة التي تدل على نجاح خطوات نزع المعادن والبروتين ونزع الأسيتيل في الحصول على شيتوزان نقي بكمية مناسبة.

أما بالنسبة إلى محتوى الرماد، فهو يمثل البقايا غير العضوية المتبقية بعد التحلل الكامل للشيتوزان بالتسخين في وجود الهواء الساخن، ويُعد مؤشرًا أساسيًا على مدى فاعلية عملية إزالة المعادن أثناء التحضير. إذ إن الشيتوزان عالي الجودة يجب أن يحتوي على نسبة رماد تقل عن 1% [53]، إلا أن النتائج بينت أن نسبة الرماد في الشيتوزان المحضر بلغت 8.9±0.2%، مما يشير إلى بقاء جزء من المعادن في العينة، وقد يعود ذلك إلى عدم كفاية عملية نزع المعادن أو إلى تركيز الحمض المستخدم في هذه المرحلة.

فيما يتعلق بـ محتوى الرطوبة(MC) ، فقد بلغت قيمته 10±0.1%، وهي نسبة مقبولة ضمن الحدود الطبيعية لتخزين الشيتوزان. وتؤثر نسبة الرطوبة بشكل مباشر على خصائص المادة مثل الثباتة، القابلية للذوبان، والقدرة على الامتصاص، لذلك يُعد ضبطها أمرًا مهمًا للحفاظ على جودة الشيتوزان وخصائصه الوظيفية.

### II. 2.9. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

يوضح **الشكل (II.5)** أطياف UV-Vis للشيتوزان المستخرج من قشور الجمبري، تُظهر نطاق امتصاص مميزة عند 262 نانومتر، أطياف امتصاص UV-VIS عند 200-370 نانومتر مشابهة لأطياف الإمتصاص المذكورة في الدراسات سابقة للشيتوزان [54, 55]، ويعطي النطاق عند 300-360 نانومتر الإمتصاص المتعلق بالمدارات الإلكترونية المباشرة [56] ، و تثبت أطياف الأشعة فوق البنفسجية الحادة الموضحة للشيتوزان في نطاق الأشعة فوق البنفسجية امتصاص قوي وتطبيقاتها المحتملة في معالجة مياه الصرف الصحي وإنتاج الجسيمات النانوية[56, 57]

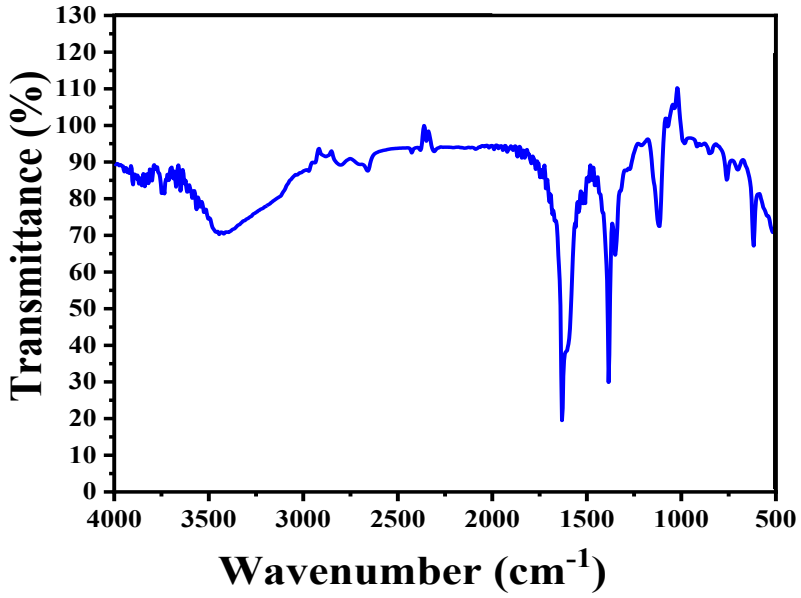



**الشكل (5.II):** منحنى طيف UV-Vis للشيتوزان.

### II. 3.9. التحليل الطيفي FTIR

يوضح **الشكل (6.II)** المجموعات الوظيفية في الشيتوزان المستخلص من قشور الجمبري، كما يعرض ملامح أطياف FTIR الخاصة به، أظهر تحليل هذه الأطياف نطاق امتصاص واسع في المجال (3500–3100 $cm^{-1}$)، والذي يُعزى إلى اهتزازات التمدد للمجموعات الأمينية الحرة ($-NH_2$) وجزيئات الماء المرتبطة بذرات $-OH$ و $-NH$. كما لوحظت قمم امتصاص عند حوالي (2950–2850 $cm^{-1}$) ناتجة عن اهتزازات التمدد لمجموعة C–H، في حين أن النطاق عند (1623 $cm^{-1}$) يعكس وجود مجموعة الأميد الناتجة عن التفاعلات بين مجموعات الهيدروجين والهيدروكسيل في الكيتين منزوع الأسيتيل، وهو ما يدل على التخلص من مجموعة الأسيتيل أثناء عملية التحضير.

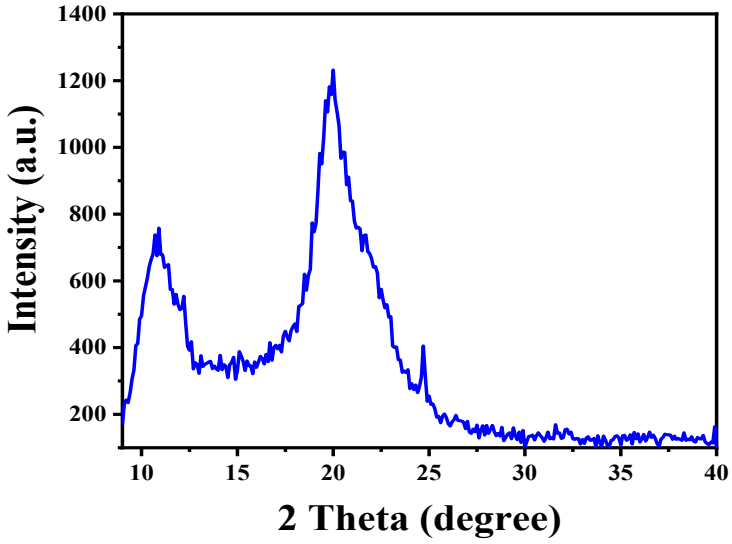
تُعد درجة نزع الأسيتيل (DD) من أهم العوامل التي تحدد جودة الشيتوزان المنتج، إذ تؤثر بشكل مباشر على خصائصه الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية مثل الامتصاص والذوبانية والنشاط الحيوي. كما أن درجة نزع الأسيتيل تلعب دورًا رئيسيًا في تحديد كفاءة الشيتوزان في تطبيقات المعالجة المائية وتنقية مياه الصرف، بالإضافة إلى تأثيرها على الخصائص البيولوجية في التطبيقات غير الميكروبية. وقد تم تحديد درجة نزع الأسيتيل (DD) باستخدام تحليل FTIR، حيث تعتمد قيمتها على عدة عوامل من بينها مصدر العينة، وطريقة التحضير، ونوعية الأجهزة وتقنية التحليل المستخدمة. أظهرت النتائج أن درجة نزع الأسيتيل للشيتوزان المحضر بلغت حوالي 91±0.1%، مما يشير إلى كفاءة عالية في عملية نزع الأسيتيل وجودة مرتفعة للشيتوزان الناتج.




**الشكل (6.II)**: منحنى طيف FTIR للشيتوزان.

### II. 4.9. التبلور والهيكل البلوري

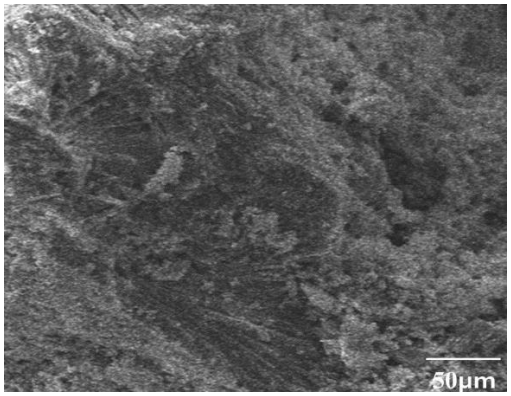
يعتمد التركيب البلوري للشيتوزان بشدة على عملية نزع الأسيتيل وكذلك على شكل الكيتين غير المتبلور، ويُظهر نمط XRD الخاص بالشيتوزان من قشور الجمبري ثلاث قمم للحيود تحدث عند 10.4 درجة و20.0 درجة و30 درجة، والتي تقابل المستويات (020) و (110) و (100) للشبكة البلورية على التوالي كما هو موضح في **الشكل (7.II)** وكانت قيم مؤشر التبلور للشيتوزان التي تم الحصول عليها حوالي% 16.




**الشكل (7.II)**: منحنى طيف DRX للشيتوزان.

## II. 5.9. الفحص المجهري الإلكتروني للمسح (SEM)

تم استخدام SEM لتحليل مورفولوجيا الشيتوزان المستخرج من قشور الجمبري كما هو موضح في **الشكل (8.II)** كان الشيتوزان المستخرج من *قشور الجمبري* له هيكل (شبه بلوري) مع سطح خشن ، وهذه كانت نتيجة مماثلة من قبل زينب وآخرون[58].




**الشكل (8.II):** صور SEM للشيتوزان المحضر من قشور الجمبري.

## II. 6.9. النشاط المضاد للأكسدة احتجاز الجذور الحرة DPPH

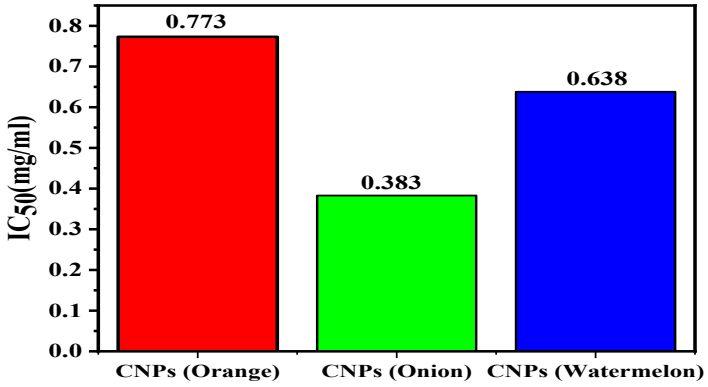
يعتبر اختبار DPPH أحد اهم طريقة مستخدمة على نطاق واسع في تحليل النشاط المضاد للجذور، ويعتبر DPPH عمومًا أحد أكثر الركائز استخدامًا للتقييم السريع ونشاط مضاد للأكسدة مباشر بسبب ثباته في شكله الجذري وبساطته من التحليل الذي يعد طريقة تستخدم بشكل متكرر لبساطتها[59] ، ويتميز بقدرته على التكيف مع عدة عينات في وقت قصير، كما أنه حساس بدرجة كافية لاكتشاف المكونات النشطة بتركيزات منخفضة ، وتم تحديد النشاط المضاد للجذور في العينات المختلفة من $IC_{50}$، و تمثل هذه القيمة تركيز المثبط (مضاد الأكسدة) المطلوب لتقليل 50%من معدل الجذور الحرة، كلما كان $IC_{50}$ أصغر كلما زاد النشاط المضاد للجذور الحرة للعينة المختبرة [60].

يتم حساب قيم $IC_{50}$ بيانياً من خلال معادلة المستقيم المتحصل عليها من خلال إنشاء منحنى نسبة التثبيط كدالة للتركيزات المختلفة لمختلف العينات المدروسة، المنحنيات المتحصل عليها من هذا الاختبار في **الملحق (III)**

تظهر نتائج $IC_{50}$ التي تم الحصول عليها من العينات المدروسة في **الجداول (II.1.2.) الأشكال (II.9.10)**

الجدول (1.II): قيم $IC_{50}$ لمختلف العينات CNPs

| العينة | $IC_{50}$(mg/ml) |
|---|---|
| CNPs (Orange) | 0.773 |
| CNPs (Onion) | 0.383 |
| CNPs (Watermelon) | 0.638 |




الشكل (9.II): منحنى $IC_{50}$ لمختلف العينات CNPs.

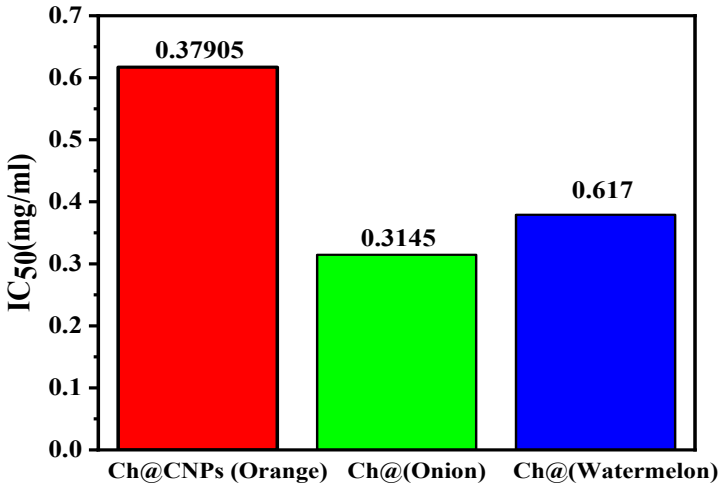
وفقا للنتائج المتحصل عليها لقيم $IC_{50}$ في الجدول (1.II) والشكل (9.II) حيث نلاحظ ان نسبة CNPs (Onion) اقل قيمة وتقدر( 0.383مغ/مل) وهذا يثبت أن هذه النسبة لها نشاط مضاد للجذور الحرة كبير، يله نسبةCNPs (Watermelon) التي تقدر ب (0.638 مغ/مل)، وعلاوة على ذلك فإن نسبة CNPs (Orange) التي تقدر ب (0.773 مغ/مل) والتي تمثل نشاط مضادا للجذور الحرة منخفضة مقارنة بتلك التي وجدت في التقارير السابقة، وتسمح لنا هذه النتائج بتصنيف النشاط المضاد للجذور حسب الترتيب التالي:

CNPs (Onion)< CNPs (Watermelon)< CNPs (Orange)

ومن هذا الترتيب نرى أنه كلما زادت كمية مضادات الاكسدة زاد النشاط المضاد للجذور الحرة.

الجدول (2.II): قيم $IC_{50}$ لمختلف العينات Chitosan@CNPs

| العينة | $IC_{50}$(mg/ml) |
|---|---|
| Chitosan@CNPs (Orange) | 0.617 |
| Chitosan@CNPs (Onion) | 0.3145 |
| Chitosan@CNPs (Watermelon) | 0.37905 |




**الشكل (10.II):** منحنى $IC_{50}$ لمختلف العينات Chitosan@CNPs

يظهر **الجدول (2.II)** و **الشكل (10.II)** نتائج $IC_{50}$ للعينات Chitosan@CNPs ،حيث القيمة الأكثر نشاط مضادا للجذور الحرة لـ(Chitosan@CNPs (Onion التي تقدر بـ(0.3145 مغ/مل)، يله عينة (Chitosan@CNPs (Watermelon التي تقدر قيمته بـ( 0.37905 مغ/مل)،وأخيرا العينة (Chitosan@CNPs (Orange التي قيمتها تقدر بـ(0.617 مغ/مل) الأقل نشاطا مضادا للجذور الحرة، وعليه نستنتج أن كلما قلت قيمة اقتناص الجذر الحر زات الفعالية المضادة للأكسدة ، نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها في الاختبار المضاد للأكسدة أن العينة(Onion) CNPs و Chitosan@CNPs (Onion) تمتلك نشاط مضاد للأكسدة كبير مقارنة بالعينات المدروسة المتبقية .

يوضح **الجدول (3.II)** دراسات سابقة حول قدرة مواد مختلفة على تثبيط الجذور الحرة باستخدام اختبار DPPH، لجسميات الكربون النانوية (CNPs) من مصادر مختلفة، حيث في دراسة Yang و أخرون[61]، بلغت نسبة التثبيط 95% عند تركيز 100 ميكروغرام/مل لـ CNPs المصنعة من قشور القهوة، مما يشير إلى فعالية عالية، بينما في دراسة Roy وأخرون[62] سجلت تثبيطًا بنسبة 90% عند تركيز 200 ميكروغرام/مل لجسميات المصنعة من الكركم، بينما أظهرت دراسة Salihovic و أخرون [63]تثبيطًا بمقدار 81.39% عند تركيز 100 ميكروغرام/مل، مما قد يعكس اختلافًا في التركيب الكيميائي، بينما أظهرت دراسة Murru و أخرون [64] تثبيطًا لجسميات الكروبن النانوية من قشور الليمون بنسبة 80% عند تركيز 500 ميكروغرام/مل، مما قد يشير إلى حاجة إلى تركيز أعلى لتحقيق الفعالية ، مما قد يعكس اختلافًا في الظروف التجريبية أو نوع المادة، هذه

النتائج تبرز تباينًا في الفعالية المضادة للأكسدة بناءً على التركيز والمادة المستخدمة، مع أدوار محتملة لـ CNPs في تعزيز التثبيط.

**الجدول (3.II):** جدول دراسات سابقة حول تثبيط الجذر الحرDPPH .

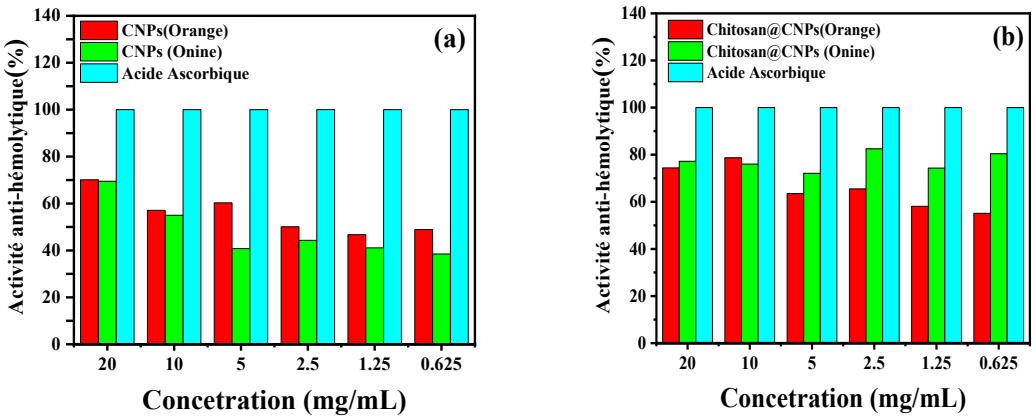
| مصادر CNPs | التركيز (µg/ml) | DPPH inhibition (%) | المرجع |
|---|---|---|---|
| قشور القهوة | 100 | 95 | [61] |
| كُركُم | 200 | 90 | [62] |
| قشور البطيخ الأحمر | 100 | 81.39 | [63] |
| الشاي الأخضر | 75.5 | 93.3 | [65] |
| قشور الليمون | 500 | 80 | [64] |
| أوراق نبات بانابا (زهرة الملكة) | 100 | 91 | [66] |
| أوراق العنب | 180 | 62% | [64] |

### II. 7.9 . اختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي

تم تقييم النشاط المضاد للانحلال الدموي CNPs (Orange)وCNPs (Onion) ومقارنته بحمض الأسكوربيك، كما هو موضح في **الشكل (11.II)(a)**، عند أعلى تركيز تم اختباره وهو 20 مغ/مل، أظهرتCNPs (Orange) نشاطًا مضادًا للانحلال الدموي بنسبة 70.1%، بينما أظهرت CNPs (Onion) نشاطًا أقل قليلاً بنسبة 69.5% كان هذا الاتجاه للأداء المتفوق لـ CNPs (Orange)متسقًا عبر جميع التركيزات ، على سبيل المثال عند 10 مغ/مل، حقق CNPs (Orange)نشاطًا مضادًا للانحلال الدموي بنسبة 57.1% مقارنة بـ 55% لـ CNPs (Onion) ، وبالمثل عند 5 مغ/مل، أظهر CNPs (Orange) نشاطًا بنسبة 60.3% مقابل 40.8% لـ CNPs (Onion)، كما تم ملاحظة الأداء المعزز CNPs (Orange) عند تركيزات أقل أيضًا، متفوقًا باستمرار على CNPs (Onion) وحدها بقيم 50.1% و46.7 % و48.9% مقارنة بـ 44.3% و41.1% و38.5% لـ CNPs (Onion) على التوالي، مع انخفاض التركيزات. وقد حقق حمض الأسكوربيك، المستخدم كمعيار مقارن، نشاطًا مضادًا للانحلال الدموي بالكامل (100%) عند أعلى تركيز يبلغ 20 مغ/مل وهذا يشير إلى أنه في حين أظهرت CNPs

(Orange) تحسنات ملحوظة على CNPs (Onion)، إلا أنها لم تصل إلى مستوى النشاط المضاد للانحلال الدموي لحمض الأسكوربيك.

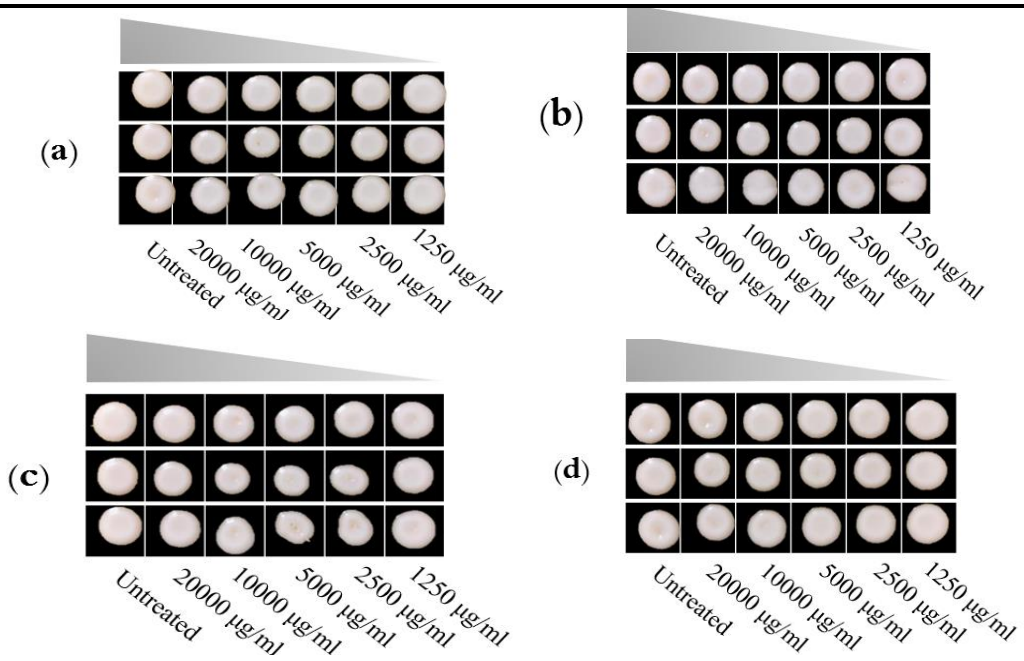
تم تقييم النشاط المضاد للانحلال الدموي ايضا لي Chitosan@CNPs (Orange) و Chitosan@CNPs (Onion) ومقارنته بحمض الأسكوربيك، كما هو موضح في **الشكل (11.II)(b)** و لوحظ أنه عند أعلى تركيز وهو 20 مغ/مل أظهر Chitosan@CNPs (Onion) أعلى نسبة من النشاط المضاد للانحلال الدموي حيث قدرت ب77.2% مقارنة ب Chitosan@CNPs (Orange) و74.4% ، وعند تركيز 10مغ/مل قدرت نسبة النشاط ل Chitosan@CNPs (Orange) ب78.7% بينما أظهر Chitosan@CNPs (Onion) نشاط اقل قليلا ب76 % ، وعند تركيز قدره 5 مغ/مل حيث قدرت نسبة النشاط ل Chitosan@CNPs (Onion) ب72.1 % مقارنة ب63.5 % الخاصة ب Chitosan@CNPs (Orange) ، وعليه نلاحظ أيضا ان Chitosan@CNPs (Onion) لقد اعطي نشاط مضاد للانحلال الدموي كبير عند التراكيز الصغيرة مقارنة بالنسبة Chitosan@CNPs (Orange) حيث كانت النسب محدد ب82.5% ،74.3% ،80.4 %مقارنة ب Chitosan@CNPs (Orange) 65.5%، 58.1%، 55.1 %، علي التوالي ولقد حقق حمض الأسكوربيك نشاط مضادا للانحلال الدموي كاملا 100% عند كل التراكيز والذي يعتبر هذا الأخير كمعيار مقارن في الاختبار وعليه نستنتج ان طلاء الشيتوزان على سطح Chitosan@CNPs يعمل على تعزيز خصائصه المضادة للانحلال الدموي بشكل كبير، ويرجع ذلك على الأرجح إلى قدرة الشيتوزان المعروفة على تثبيت الجسيمات النانوية وتقليل تراكمها، وبالتالي زيادة تفاعلها مع العوامل الانحلالية وحماية خلايا الدم الحمراء من الانحلال ويمكن أن يُعزى هذا النشاط المتزايد إلى زيادة مساحة السطح والاستقرار الذي توفره مصفوفة الشيتوزان، مما يسهل التفاعل والحماية بشكل أفضل ضد انحلال الدم ،و بالتالي في حين تفوقت Chitosan@CNPs باستمرار على CNPs وحدها عبر جميع التركيزات التي تم اختبارها، إلا أنها لا تزال أقل مقارنة بالنشاط المضاد للانحلال الدموي الكامل الذي حققه حمض الأسكوربيك، يشير هذا إلى أنه في حين أن طلاء الشيتوزان يحسن بشكل كبير فعالية CNPs المضادة للانحلال الدموي، فقد يكون من الضروري إجراء المزيد من التحسين لمطابقة أو تجاوز فعالية العوامل المضادة للانحلال الدموي المعروفة.




**الشكل (11.II)**: منحنى النشاط المضاد للانحلال الدموي لـCNPs (Onion،Orange) (a)، وChitosan@CNPs (Onion،Orange) (b) مقارنة بعامل مضاد للانحلال الدموي القياسي (حمض الأسكوربيك).

## II. 8.9. اختبارات السمية الخلوية

تم إجراء اختبارات السمية الخلوية لتقييم تأثير CNPs( Onion،Orange) و(Orange، Chitosan@CNPs(Onion على نمو Saccharomyces cerevisiae، مع النتائج الموضحة في **الشكل (12.II)**، لم يكشف الاختبار عند تركيزات مختلفة (20000 و10000 و5000 و2500 و1250 ميكروجرام / مل) عن أي تأثير كبير على قابلية خلايا الخميرة للبقاء أو النمو، كما يتضح من الاختبارات الموضعية على أطباق YPD-agar، والتي لم تظهر أي تغييرات جوهرية في تكوين المستعمرات أو أنماط النمو، يشير هذا إلى أن CNPs( Onion،Orange) و Chitosan@CNPs( Onion،Orange) لا تظهر تأثيرات سامة للخلايا في ظل الظروف المختبرة ، يمكن أن تُعزى عدم السمية الخلوية إلى التوافق الحيوي لكلا المادتين: CNPs( Onion،Orange) ، كونها خاملة نسبيًا وتظهر امتصاصًا خلويًا محدودًا، تتفاعل بشكل ضئيل مع المكونات الخلوية، بينما يستفيد Chitosan@CNPs( Onion،Orange) من التوافق الحيوي المتأصل وعدم السمية للشيتوزان، لا تعمل مصفوفة الشيتوزان على تثبيت الجسيمات النانوية فحسب، بل توفر أيضًا طبقة حماية إضافية، مما يقلل من التفاعلات السامة المحتملة [67]، وبالتالي يشير الافتقار الملحوظ للسمية إلى أن كل من CNPs و Chitosan@CNPs آمنة للاستخدام في الأنظمة البيولوجية.

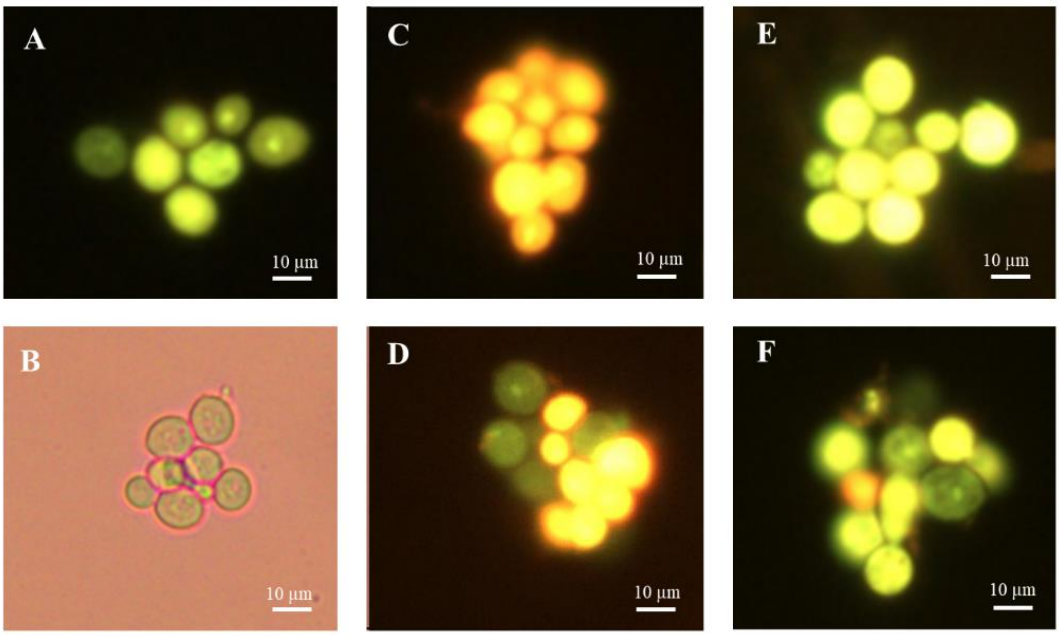



**الشكل (12.II):** اختبار السمية الخلوية لـ (b.a) CNPs( Onion،Orange) و(Orange، Onion)Chitosan@CNPs (c.d) على خلايا الخميرة، كما يتضح من الاختبارات الموضعية على لوحات YPD في وجود وغياب العينات

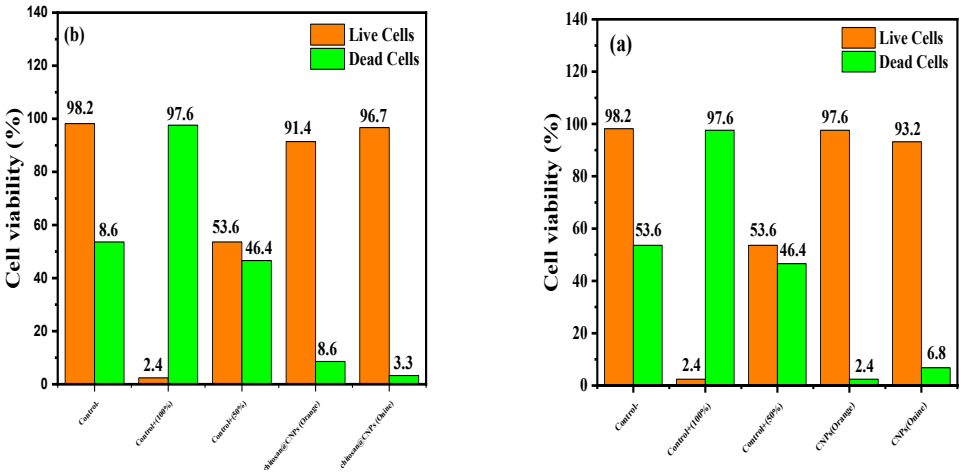
### II. 9.9. صبغة البرتقالي الأكريديني لخلايا المبيضة البيضاء

تم استخدام صبغة البرتقالي الأكريديني لتقييم تأثير CNPs( Onion،Orange) و(Orange، Onion)Chitosan@CNPs على قابلية خلايا المبيضات البيضاء للبقاء، مع النتائج الموضحة في **الشكل (13.II)**، حيث عند تركيز عالٍ يبلغ 20 مغ/مل، لم يؤثر كل من CNPs( Onion،Orange) و(Orange، Onion)Chitosan@CNPs بشكل كبير على قابلية الخلايا للبقاء، وكشفت صور المجهر الفلوري أن أكثر من 90% من الخلايا في جميع المعالجات أظهرت فلورسنتًا أخضرًا مكثفًا، مما يشير إلى أن غالبية الخلايا كانت حية (انظر **الشكل (14.II)**)،و تشير هذه النسبة العالية من الخلايا القابلة للحياة إلى أن CNPs( Onion،Orange) أو Chitosan@CNPs( Onion،Orange) لا تمتلك نشاطًا مضادًا للفطريات ضد المبيضات البيضاء عند التركيزات المختبرة، و تم التحقق من فعالية طريقة تلطيخ البرتقالي الأكريديني باستخدام الإيثانول كعنصر تحكم إيجابي، مما أدى إلى موت الخلايا وتوفير تباين واضح بين الخلايا الحية والميتة وأكدت تجارب التحكم أن طريقة التلوين كانت قوية وموثوقة لتقييم قابلية الخلايا للحياة ، على وجه التحديد أظهرت السيطرة السلبية 97.6% من الخلايا الحية و2.4% من الخلايا الميتة، في حين أظهرت السيطرة الإيجابية (100% إيثانول) تحولًا كبيرًا إلى 2.4% من الخلايا الحية و97.6% من الخلايا الميتة، وبالمقارنة أظهرت

( Onion،Orange) و CNPs( Onion،Orange) 93.2و 97.6%على التوالي Chitosan@CNPs 91.4% و96.7 %على التوالي من الخلايا الحية، على التوالي، مع مستويات ضئيلة من الخلايا الميتة (2.4% 6.8% و8.6%3.3 %، على التوالي)،وتشير هذه النتائج إلى أنه في حين أن CNPs وChitosan@CNPs ليست عوامل مضادة للفطريات قوية، فإن طريقة تلطيخ البرتقالي الأكريديني المستخدمة تميز بشكل فعال بين الخلايا القابلة للحياة وغير القابلة للحياة، مما يضمن موثوقية النتائج ويؤكد عدم وجود نشاط مضاد للفطريات كبير لهذه المواد في التركيزات التي تم اختبارها.




**الشكل (II.13)**: تلطيخ خلايا المبيضات البيضاء باللون البرتقالي الأكريديني: (a.b) صور التحكم السلبية: (a) بدون فلوروكروم و(b) مع البرتقالي الأكريديني، (c.d) خلايا عولجت بمحلول ملحي عادي (كلوريد الصوديوم 0.9% وزن/حجم%) وإيثانول بنسبة 70% لمدة 5 دقائق، على التوالي، (e.f) خلايا عولجت بإيثانول بنسبة 90% لمدة 10 دقائق، و(Onion،Orange )CNPs بتركيز 20 مغ/مل، على التوالي;خلايا عولجت (Onion،Orange) Chitosan@CNPs بتركيز 20 مغ/مل; تمثل الأشرطة 10 ميكروم52.




**الشكل (14.II)**: مخططات توضح النسبة المئوية للخلايا ذات الفلورسنت الأخضر (الحي) والبرتقالي (الميت) المكثف لكل من (a) CNPs( Onion،Orange) و( Onion،Orange ) .(b)Chitosan@CNPs

## خلاصة الفصل

في هذا الفصل تم تقييم الخصائص البيولوجية لـ CNPs وChitosan@CNPs من خلال مجموعة من الاختبارات العملية، شملت كل من اختبار نشاط مضادات الأكسدة، واختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي، كما تم إجراء اختبارات السمية الخلوية، واستخدام صبغة البرتقالي الأكريديني لتصور الحيوية الخلوية.

## المراجع الفصل الثاني


[1] B. T. Iber, N. A. Kasan, D. Torsabo, and J. W. Omuwa, "A review of various sources of chitin and chitosan in nature," *Journal of Renewable Materials,* vol. 10, p. 1097, 2022.

[2] F. Shahidi and R. Abuzaytoun, "Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects," *Advances in food and nutrition research,* vol. 49, pp. 93-137, 2005.

[3] U. Dave, E. Somanader, P. Baharlouei, L. Pham, and M. A. Rahman, "Applications of chitin in medical, environmental, and agricultural industries," *Journal of Marine Science and Engineering,* vol. 9, p. 1173, 2021.

[4] C. Casadidio, D. V. Peregrina, M. R. Gigliobianco, S. Deng, R. Censi, and P. Di Martino, "Chitin and chitosans: Characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science," *Marine drugs,* vol. 17, p. 369, 2019.

[5] T. Hahn, E. Tafi, A. Paul, R. Salvia, P. Falabella, and S. Zibek, "Current state of chitin purification and chitosan production from insects," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* vol. 95, pp. 2775-2795, 2020.

[6] I. Hamed, F. Özogul, and J. M. Regenstein, "Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review," *Trends in food science & technology,* vol. 48, pp. 40-50, 2016.

[7] K. D. Rane and D. G. Hoover, "Production of chitosan by fungi," *Food biotechnology,* vol. 7, pp. 11-33, 1993.

[8] J. B. Dima, C. Sequeiros, and N. Zaritzky, "Chitosan from marine crustaceans: production, characterization and applications," *Biological activities and application of marine polysaccharides,* pp. 39-56, 2017.

[9] D. Doucet and A. Retnakaran, "Insect chitin: metabolism, genomics and pest management," in *Advances in insect physiology*. vol. 43, ed: Elsevier, 2012, pp. 437-511.

[10] R. Román-Doval, S. P. Torres-Arellanes, A. Y. Tenorio-Barajas, A. Gómez-Sánchez, and A. A. Valencia-Lazcano, "Chitosan: Properties and its application in agriculture in context of molecular weight," *Polymers,* vol. 15, p. 2867, 2023.

[11] C. Thambiliyagodage, M. Jayanetti, A. Mendis, G. Ekanayake, H. Liyanaarachchi, and S. Vigneswaran, "Recent advances in chitosan-based applications—a review," *Materials,* vol. 16, p. 2073, 2023.

[12] M. Fan, Q. Hu, and K. Shen, "Preparation and structure of chitosan soluble in wide pH range," *Carbohydrate Polymers,* vol. 78, pp. 66-71, 2009.

[13] R. B. Suba, R. D. S. Raj, K. Keerthika, and V. Vinothini, "Chitosan-Based Biomaterial in Wound Healing: A Review," *Cureus,* vol. 16, 2024.

[14] E. Y. Wardhono, M. P. Pinem, S. Susilo, B. J. Siom, A. Sudrajad, A. Pramono*, et al.*, "Modification of physio-mechanical properties of chitosan-based films via physical treatment approach," *Polymers,* vol. 14, p. 5216, 2022.

[15] S. M. Mawazi, M. Kumar, N. Ahmad, Y. Ge, and S. Mahmood, "Recent applications of chitosan and its derivatives in antibacterial, anticancer, wound healing, and tissue engineering fields," *Polymers,* vol. 16, p. 1351, 2024.

[16] I. G. Munteanu and C. Apetrei, "Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review," *International journal of molecular sciences,* vol. 22, p. 3380, 2021.

[17] İ. Gulcin and S. H. Alwasel, "DPPH radical scavenging assay," *Processes,* vol. 11, p. 2248, 2023.

[18] L. L. Pruteanu, D. S. Bailey, A. C. Grădinaru, and L. Jäntschi, "The biochemistry and effectiveness of antioxidants in food, fruits, and marine algae," *Antioxidants,* vol. 12, p. 860, 2023.

[19] E. P. Evans, J. T. Scholten, A. Mzyk, C. Reyes-San-Martin, A. E. Llumbet, T. Hamoh*, et al.*, "Male subfertility and oxidative stress," *Redox biology,* vol. 46, p. 102071, 2021.

[20] A. Santo, H. Zhu, and Y. R. Li, "Free radicals: From health to disease," *React. Oxyg. Species,* vol. 2, pp. 245-263, 2016.

[21] B. B. Mathew, A. Tiwari, and S. K. Jatawa, "Free radicals and antioxidants: A review," *Journal of Pharmacy Research,* vol. 4, pp. 4340-4343, 2011.

[22] G. Martemucci, C. Costagliola, M. Mariano, L. D'andrea, P. Napolitano, and A. G. D'Alessandro, "Free radical properties, source and targets, antioxidant consumption and health," *Oxygen,* vol. 2, pp. 48-78, 2022.

[23] A. K. Aranda-Rivera, A. Cruz-Gregorio, Y. L. Arancibia-Hernández, E. Y. Hernández-Cruz, and J. Pedraza-Chaverri, "RONS and oxidative stress: An overview of basic concepts," *Oxygen,* vol. 2, pp. 437-478, 2022.

[24] A. Ashok, S. S. Andrabi, S. Mansoor, Y. Kuang, B. K. Kwon, and V. Labhasetwar, "Antioxidant therapy in oxidative stress-induced neurodegenerative diseases: Role of nanoparticle-based drug delivery systems in clinical translation," *Antioxidants,* vol. 11, p. 408, 2022.

[25] A. Karadag, B. Ozcelik, and S. Saner, "Review of methods to determine antioxidant capacities," *Food analytical methods,* vol. 2, pp. 41-60, 2009.

[26] S. Baliyan, R. Mukherjee, A. Priyadarshini, A. Vibhuti, A. Gupta, R. P. Pandey*, et al.*, "Determination of antioxidants by DPPH radical scavenging activity and quantitative phytochemical analysis of Ficus religiosa," *Molecules,* vol. 27, p. 1326, 2022.

[27] A. Yasin, U. Fatima, S. Shahid, S. Mansoor, H. Inam, M. Javed*, et al.*, "Fabrication of copper oxide nanoparticles using passiflora edulis extract for the estimation of antioxidant potential and photocatalytic methylene blue dye degradation," *Agronomy,* vol. 12, p. 2315, 2022.

[28] F. Martinez-Morales, A. J. Alonso-Castro, J. R. Zapata-Morales, C. Carranza-Álvarez, and O. H. Aragon-Martinez, "Use of standardized units for a correct interpretation of IC50 values obtained from the inhibition of the DPPH radical by natural antioxidants," *Chemical Papers,* vol. 74, pp. 3325-3334, 2020.

[29] M. Loriamini, C. Cserti-Gazdewich, and D. R. Branch, "Autoimmune Hemolytic Anemias: Classifications, Pathophysiology, Diagnoses and Management," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 25, p. 4296, 2024.

[30] J. F. Hoffman, "Biconcave shape of human red-blood-cell ghosts relies on density differences between the rim and dimple of the ghost's plasma membrane," *Proceedings of the National Academy of Sciences,* vol. 113, pp. 14847-14851, 2016.

[31] M. Frimat, I. Boudhabhay, and L. T. Roumenina, "Hemolysis derived products toxicity and endothelium: model of the second hit," *Toxins,* vol. 11, p. 660, 2019.

[32] X. Zhang, Y. Lin, J. Xin, Y. Zhang, K. Yang, Y. Luo*, et al.*, "Red blood cells in biology and translational medicine: natural vehicle inspires new biomedical applications," *Theranostics,* vol. 14, p. 220, 2024.

[33] M. Vidal and J. Granjeiro, "Cytotoxicity tests for evaluating medical devices: an alert for the development of biotechnology health products," *Journal of Biomedical Science and Engineering,* vol. 10, pp. 431-443, 2017.

[34] A. Tabernilla, B. dos Santos Rodrigues, A. Pieters, A. Caufriez, K. Leroy, R. Van Campenhout*, et al.*, "In vitro liver toxicity testing of chemicals: A pragmatic approach," *International journal of molecular sciences,* vol. 22, p. 5038, 2021.

[35] P. Yap, K. Yusoff, S. Lim, C. Chong, and K. Lai, "Membrane disruption properties of essential oils–A double-edged sword? Processes 9 (4), 595," ed, 2021.

[36] S. Ju, M. K. Singh, S. Han, J. Ranbhise, J. Ha, W. Choe*, et al.*, "Oxidative Stress and Cancer Therapy: Controlling Cancer Cells Using Reactive Oxygen Species," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 25, p. 12387, 2024.

[37] A. Chota, B. P. George, and H. Abrahamse, "Reactive Oxygen Species–Induced Cancer Cell Death: A Therapeutic Approach," in *Handbook of Oxidative Stress in Cancer: Therapeutic Aspects*, ed: Springer, 2022, pp. 3793-3808.

[38] N. Hosoya and K. Miyagawa, "Targeting DNA damage response in cancer therapy," *Cancer science,* vol. 105, pp. 370-388, 2014.

[39] V. V. Acharya and P. Chaudhuri, "Modalities of protein denaturation and nature of denaturants," *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research,* vol. 69, pp. 19-24, 2021.

[40] Y. Zhao, X. Zuo, Q. Li, F. Chen, Y.-R. Chen, J. Deng*, et al.*, "Nucleic acids analysis," *Science China Chemistry,* vol. 64, pp. 171-203, 2021.

[41] J. C. Stockert and A. Blázquez-Castro, "Updating Ortho-and Metachromatic Acridine Orange Fluorescence in Cytochemical Chromosome Staining: A Proposal for Understanding Its Differential Fluorescence on Double-and Single-Stranded Nucleic Acids Substrates Based on Intercalation," *Chemosensors,* vol. 11, p. 540, 2023.

[42] M. B. Lyles and I. L. Cameron, "Interactions of the DNA intercalator acridine orange, with itself, with caffeine, and with double stranded DNA," *Biophysical chemistry,* vol. 96, pp. 53-76, 2002.

[43] A. Ude, K. Afi-Leslie, K. Okeke, and E. Ogbodo, *Trypan Blue Exclusion Assay, Neutral Red, Acridine Orange and Propidium Iodide*: IntechOpen, 2022.

[44] N. Atale, S. Gupta, U. Yadav, and V. Rani, "Cell-death assessment by fluorescent and nonfluorescent cytosolic and nuclear staining techniques," *Journal of microscopy,* vol. 255, pp. 7-19, 2014.

[45] E. Hoory, J. Budassi, E. Pfeffer, N. Cho, J. Thalappillil, J. Andersen*, et al.*, "Discrimination of adsorbed double-stranded and single-stranded DNA molecules on surfaces by fluorescence emission spectroscopy using acridine orange dye," *Journal of Fluorescence,* vol. 27, pp. 2153-2158, 2017.

[46] A. Pierzyńska-Mach, P. A. Janowski, and J. W. Dobrucki, "Evaluation of acridine orange, LysoTracker Red, and quinacrine as fluorescent probes for long-term tracking of acidic vesicles," *Cytometry Part A,* vol. 85, pp. 729-737, 2014.

[47] M. Kaya, T. Baran, and M. Karaarslan, "A new method for fast chitin extraction from shells of crab, crayfish and shrimp," *Natural Product Research,* vol. 29, pp. 1477-1480, 2015.

[48] K. Mohan, A. R. Ganesan, P. Ezhilarasi, K. K. Kondamareddy, D. K. Rajan, P. Sathishkumar*, et al.*, "Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review," *Carbohydrate Polymers,* vol. 287, p. 119349, 2022.

[49] N. Adamczuk, M. Krauze-Baranowska, J. Ośko, M. Grembecka, and P. Migas, "Comparison of Antioxidant Properties of Fruit from Some Cultivated Varieties and Hybrids of Rubus idaeus and Rubus occidentalis," *Antioxidants,* vol. 14, p. 86, 2025.

[50] Y. Zhang, Q. Xia, T. Wu, Z. He, Y. Li, Z. Li*, et al.*, "A novel multi-functionalized multicellular nanodelivery system for non-small cell lung cancer photochemotherapy," *Journal of nanobiotechnology,* vol. 19, pp. 1-23, 2021.

[51] V. S. Bhat, A. K. Kudva, H. V. Naik, S. V. Raghu, P. De Padova, and G. Hegde, "Toxicological Profiling of Onion-Peel-Derived Mesoporous Carbon Nanospheres Using In Vivo Drosophila melanogaster Model," *Applied Sciences,* vol. 12, p. 1528, 2022.

[52] X. Zhu, A. Wang, Y. Zheng, D. Li, Y. Wei, M. Gan*, et al.*, "Anti-biofilm activity of cocultimycin a against candida albicans," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 24, p. 17026, 2023.

[53] A. El-Araby, L. El Ghadraoui, and F. Errachidi, "Physicochemical properties and functional characteristics of ecologically extracted shrimp chitosans with different organic acids during demineralization step," *Molecules,* vol. 27, p. 8285, 2022.

[54] J.-W. Oh, S. C. Chun, and M. Chandrasekaran, "Preparation and in vitro characterization of chitosan nanoparticles and their broad-spectrum antifungal action compared to antibacterial activities against phytopathogens of tomato," *Agronomy,* vol. 9, p. 21, 2019.

[55] V. Vijayalekshmi, "UV-Visible, mechanical and anti-microbial studies of chitosan-montmorillonite clay/TiO2 nanocomposites," *Research Journal of Recent Sciences* _____ *ISSN,* vol. 2277, p. 2502, 2015.

[56] C.-W. Lou, A.-P. Chen, T.-T. Lic, and J.-H. Lin, "Antimicrobial activity of UV-induced chitosan capped silver nanoparticles," *Materials Letters,* vol. 128, pp. 248-252, 2014.

[57] T. T. V. Phan, D. T. Phan, X. T. Cao, T.-C. Huynh, and J. Oh, "Roles of chitosan in green synthesis of metal nanoparticles for biomedical applications," *Nanomaterials,* vol. 11, p. 273, 2021.

[58] Z. J. Sweah, F. H. Malk, and W. A. Hussain, "Determination of the optical parameter from chitosan doping with nicotine," in *AIP Conference Proceedings*, 2020.

[59] M. Locatelli, R. Gindro, F. Travaglia, J.-D. Coïsson, M. Rinaldi, and M. Arlorio, "Study of the DPPH-scavenging activity: Development of a free software for the correct interpretation of data," *Food chemistry,* vol. 114, pp. 889-897, 2009.

[60] K. Mishra, H. Ojha, and N. K. Chaudhury, "Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results," *Food chemistry,* vol. 130, pp. 1036-1043, 2012.

[61] J. Yang, Y. Li, B. Liu, K. Wang, H. Li, and L. J. F. C. Peng, "Carboxymethyl cellulose-based multifunctional film integrated with polyphenol-rich extract and carbon dots from coffee husk waste for active food packaging applications," vol. 448, p. 139143, 2024.

[62] S. Roy, P. Ezati, J.-W. Rhim, and R. J. J. o. M. S. Molaei, "Preparation of turmeric-derived sulfur-functionalized carbon dots: antibacterial and antioxidant activity," vol. 57, pp. 2941-2952, 2022.

[63] M. Salihović, M. Pazalja, and A. J. K. u. i. Č. k. i. k. i. H. Ajanović, "Antioxidant activity of watermelon seeds determined by DPPH assay," vol. 71, pp. 295-300, 2022.

[64] C. Murru, R. Badía-Laíño, and M. E. J. A. Díaz-García, "Synthesis and characterization of green carbon dots for scavenging radical oxygen species in aqueous and oil samples," vol. 9, p. 1147, 2020.

[65] A. Khan, P. Ezati, and J.-W. J. A. A. b. m. Rhim, "Chitosan/starch-based active packaging film with N, P-doped carbon dots for meat packaging," vol. 6, pp. 1294-1305, 2023.

[66] S. R. Singh, G. R. Kanamadi, B. Thokchom, S. M. Bhavi, M. B. Abbigeri, P. Joshi*, et al.*, "A study on the antioxidant, cytotoxicity, and coagulation potential of carbon quantum dots derived from the leaves of Lagerstroemia speciosa," vol. 10, p. 100430, 2025.

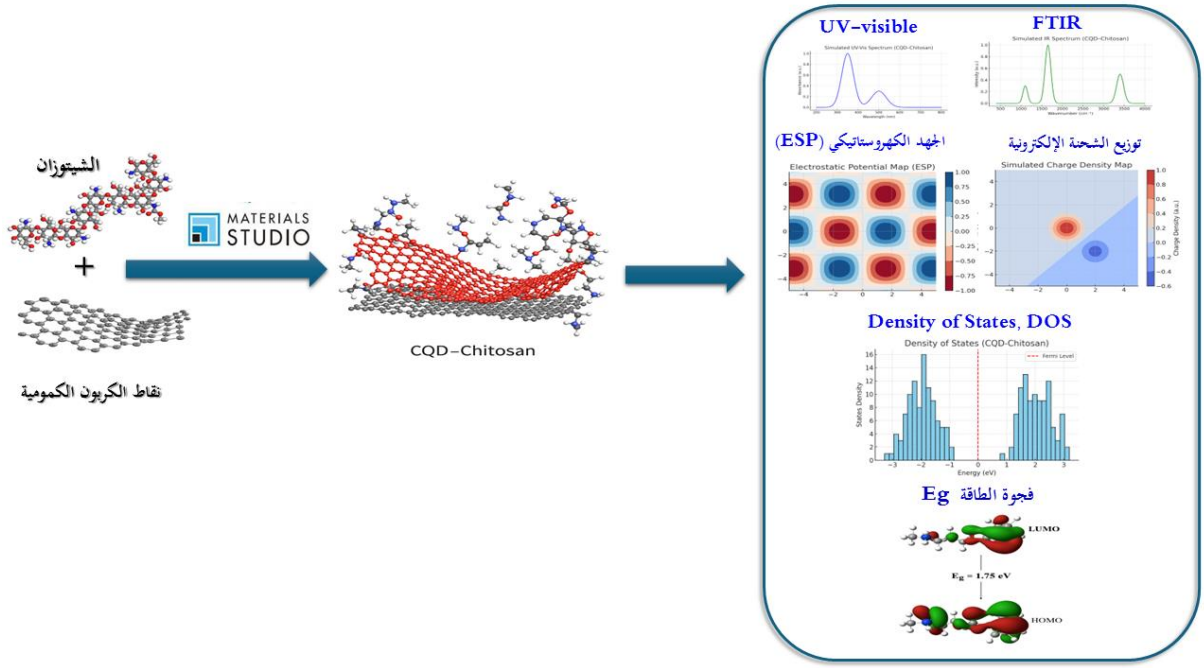
[67] I. B. Amor, H. Hemmami, N. Grara, O. Aidat, A. B. Amor, S. Zeghoud*, et al.*, "Chitosan: A green approach to metallic nanoparticle/nanocomposite synthesis and applications," *Polymers,* vol. 16, p. 2662, 2024.

# الفصل الثالث:
# الديناميكية الجزيئية
# (Molecular Dynamics)

## III .1. مقدمة

تُشكّل المحاكاة الحاسوبية في الكيمياء الكمومية وفيزياء المواد أداةً حيويةً لفك تعقيدات السلوك الجزيئي وتصميم مواد جديدة ذات خصائص مبتكرة، حيث تسمح لنا بفهم الأدوات الحاسوبية المتقدمة المستخدمة في دراسة خصائص المواد المدروسة، مع التركيز على التطبيقات العملية للديناميكية الجزيئية ونظريات الكم مثل نظرية دالة الكثافة (DFT) التي تُشكل أدوات حيوية لتحليل الخصائص الإلكترونية والفيزيائية للأنظمة الجزيئية، كما يستعرض تطور الديناميكية الجزيئية تاريخ أهمية المبادئ الكمية في نمذجة التفاعلات الكيميائية والتنبؤ بسلوك المواد.

وعليه يرتكز هذا الفصل على دراسة شاملة حول تكامل النتائج المتحصل عليها من العمل التطبيقي والمحاكات الجزيئية المستعملة، حيث سوف سيتم تناول تعريف الديناميك الجزيئية والتعرف على أهم النظريات المستخدمة في المحاكات الديناميكية الجزيئية.




**الشكل (1.III)**: ملخص الفصل.

## III .2. تعريف الديناميكية الجزيئية (Molecular Dynamics)

الديناميكية الجزيئية (Molecular Dynamics – MD) هي طريقة محاكاة حاسوبية تُستخدم لدراسة حركة الذرات والجزيئات وسلوكها مع مرور الزمن بناءً على قوانين الفيزياء الكلاسيكية، وخاصة معادلات نيوتن للحركة، تعتمد هذه التقنية على محاكاة التفاعلات بين الجسيمات في نظام معين باستخدام "مجالات القوى" (Force Fields) [1]، وهي نماذج رياضية تُصف الطاقة المحتملة الناتجة عن التفاعلات مثل (الروابط التساهمية،

قوى فان دير فالس، والتفاعلات الكهروستاتيكية)، من خلال تقسيم الزمن إلى خطوات صغيرة جدًا (في حدود الفيمتو ثانية)، تُحسب مواضع وسرعات الجسيمات بشكل متكرر مما يُنتج مسارًا زمنيًا يُمكن تحليله لاستخلاص الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنظام، مثل الاستقرار الهيكلي، التوصيل الحراري، أو التفاعل مع البيئة المحيطة[2]، وتُعد الديناميكية الجزيئية أداة أساسية في العلوم الحديثة لفهم الظواهر على المستوى الجزيئي في مجالات مثل (الكيمياء، الفيزياء، وعلم المواد).

### III.2.1. لمحة تاريخية

بدأت فكرة الديناميكية الجزيئية كأداة محاكاة في منتصف القرن العشرين مع تطور الحوسبة الإلكترونية، يُعتبر العمل الرائد لعالمي الفيزياء الأمريكيين *ألدر ووينرايت* (*Alder* و*Wainwright* ) في عام 1957 أول تطبيق فعلي لمحاكاة الديناميكية الجزيئية، حيث استخدما جهاز كمبيوتر IBM 704 لمحاكاة حركة نظام من الجسيمات الصلبة التي تتفاعل مع بعضها عبر نموذج "الكرات الصلبة" (*Hard Sphere Model*)[3].

في الستينيات، توسع استخدام الديناميكية الجزيئية مع تطور القوانين الفيزيائية المستخدمة في المحاكاة، قدم *رحمان* (*Rahman*) في عام 1964 أول محاكاة لسائل حقيقي (الأرجون السائل) باستخدام نموذج *لينارد-جونز* (Lennard-Jones Potential) لحساب التفاعلات بين الجزيئات، مما أظهر قدرة الديناميكية الجزيئية على دراسة الأنظمة السائلة والغازية ، مع تقدم أجهزة الكمبيوتر في السبعينيات بدأت المحاكاة تشمل الجزيئات الأكثر تعقيدًا مثل الماء، حيث أجرى الباحثون *ستيل* وآخرون (*Rahman* و*Stillinger*) في عام 1974 محاكاة لخصائص الماء باستخدام نماذج أكثر دقة[4] .

شهدت الثمانينيات نقلة نوعية مع تطوير "مجالات القوى" (Force Fields) مثل AMBER وCHARMM، التي صُممت لمحاكاة البروتينات والأنظمة البيولوجية، مما وسع نطاق الديناميكية الجزيئية ليشمل العلوم الحيوية، في الوقت نفسه أُدخلت خوارزميات تكامل زمني أكثر كفاءة مثل خوارزمية (Verlet)التي حسّنت دقة الحسابات مع التقدم في القوة الحوسبة في التسعينيات والعقد الأول من القرن الحادي والعشرين، أصبح من الممكن محاكاة أنظمة كبيرة (مثل المواد النانوية والبوليمرات) لفترات زمنية أطول مما عزز دور الديناميكية الجزيئية في مجالات مثل علم المواد والكيمياء الحسابية[5].

### III.2.2. المبادئ الأساسية للديناميكية الجزيئية

تُعتمد المحاكاة الديناميكية الجزيئية على مبادئ كيمياء الكم الأساسية، حيث تلعب معادلة شرودنغر دورًا محوريًا في وصف الحالات الكمية للإلكترونات وتحديد توزيع الشحنات[6]،بينما يُسهّل تقريب *بورن-أوبنهايمر* فصل حركة النوى عن الإلكترونات لتبسيط الحسابات في الأنظمة الكبيرة وتُستخدم نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

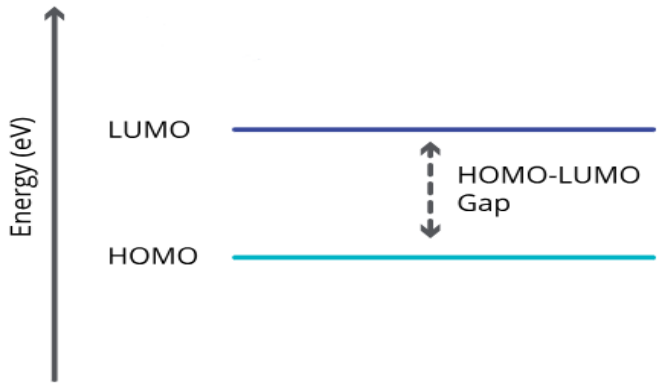
بشكل شائع لحساب الخصائص الإلكترونية والطاقية بكفاءة، مما يوفر بيانات دقيقة لحركة الذرات، كما يُؤخذ التراكب الكمي وأسطح الجهد (PES) في الاعتبار عند نمذجة التفاعلات الكيميائية المعقدة ومساراتها وتُستغل هذه المبادئ بشكل خاص في أساليب المحاكاة الهجينة (QM/MM) التي تجمع بين الدقة الكمية في مناطق التفاعل والحسابات الكلاسيكية لباقي الجزيء لتحقيق توازن بين الدقة والكفاءة الحسابية[7].

### III.2.3. ميكانيك الكم وأساسياته

يعتبر ميكانيك الكم الأساس النظري الذي يصف سلوك المادة والطاقة على المستوى الذري ودون الذري، حيث تقوم على مفاهيم جوهرية مثل ثنائية موجة–جسيم، التكميم، ومبدأ اللايقين، وتأتي نظرية دالة الكثافة (Density Functional Theory - DFT) كأحد أهم التطبيقات العملية لميكانيكا الكم في دراسة الأنظمة متعددة الإلكترونات[8]، حيث تعتمد على فكرة ثورية مفادها أن جميع خصائص النظام متعدد الجسيمات يمكن تحديدها من خلال كثافة الإلكترون فقط، دون الحاجة إلى حل معادلة شرودنغر المعقدة للنظام الكامل، تقوم DFT على ركيزتين أساسيتين: نظرية هوهنبرغ–كوهن التي تؤسس العلاقة بين الكثافة الإلكترونية وخصائص النظام، ومعادلات كوهن–شام التي تحول المشكلة المعقدة إلى نظام إلكترونات غير متفاعلة في جهد فعال، و تمتاز هذه النظرية بكفاءتها الحسابية العالية مقارنة بالطرق الكمية الدقيقة، مما جعلها أداة لا غنى عنها في مجالات كيمياء الكم، فيزياء المواد، والتصميم الجزيئي، رغم بعض التحديات المتعلقة بدقة وصف تأثيرات التبادل والارتباط بين الإلكترونات[9].

### III.2.4. الأهمية الكيميائية لطاقات المدرات الجزئية السفلية والعلوية

تعرف كل من أوربيتالات HOMO ( Highest Occupied Molecular Orbital) و LUMO ( Lowest Unoccupied Molecular Orbital) بأنها تشكل دوراً محورياً في فهم التفاعلات الكيميائية والخصائص الإلكترونية للجزيئات[10] تمثل طاقة HOMO قابلية الجزيء للتخلي عن الإلكترونات (خصائصه المؤكسدة)، بينما تعكس طاقة LUMO قدرته على استقبال الإلكترونات (خصائصه المختزلة)، يُعد الفرق الطاقي بينهما (فجوة HOMO-LUMO) مؤشراً مهماً لاستقرار الجزيء ونشاطه الكيميائي، حيث تشير الفجوة الكبيرة إلى جزيئات أكثر استقراراً وأقل تفاعلاً[11]، بينما تدل الفجوة الصغيرة على جزيئات عالية التفاعل وقابلة للمشاركة في عمليات نقل الإلكترون، تُستخدم هذه المفاهيم على نطاق واسع في تفسير آليات التفاعلات العضوية، تصميم المواد شبه الموصلة، وتطوير المركبات الدوائية، حيث تساعد في التنبؤ بمسارات التفاعلات الكيميائية وسلوك المركبات في مختلف التطبيقات[12].




**الشكل (2.III):** طاقة المدرات الجزئية السفلية والعلوية.

### 5.2.III. كثافة الحالات الكلية

تمثل كثافة الحالات الكلية (Total Density of States – TDOS) أحد اهم المفاهيم الأساسية في فيزياء المواد وكيمياء الكم، حيث تمثل توزيع الحالات الإلكترونية المتاحة في نظام ما كدالة للطاقة[13] ، حيث تحسب TDOS عن طريق جمع مساهمات جميع الحالات الإلكترونية عند كل مستوى طاقي مما يوفر صورة شاملة للبنية الإلكترونية للمادة، تلعب هذه الكثافة دوراً حاسماً في فهم الخصائص الكهربائية والحرارية للمواد، ; حيث يُمكن من خلالها تحديد ما إذا كانت المادة عازلة أو موصلة أو شبه موصلة بناءً على توزيع الحالات حول مستوى فيرمي[14]، تُظهر TDOS عادةً قمماً تمثل مناطق ذات كثافة حالات عالية، مما يشير إلى وجود نطاقات طاقة مزدحمة بالإلكترونات، بينما تُظهر الوديان مناطق ذات كثافة حالات منخفضة أو فجوات نطاقية، و يُعد تحليل TDOS أداة قوية في تصميم المواد الجديدة، خاصة في مجالات المواد النانوية، أشباه الموصلات، وتحفيز التفاعلات الكيميائية، حيث يُساهم في التنبؤ بسلوك الإلكترونات وتفاعلاتها في مختلف التطبيقات[15].

### 6.2.III كثافة الحالات الجزيئية

تُعد كثافة الحالات الجزيئية (Molecular Density of States – MDOS) أداةً أساسيةً في الكيمياء الحاسوبية وفيزياء المواد لفهم الخصائص الإلكترونية للجزيئات والمواد النانوية، حيث تمثل MDOS توزيع الحالات الإلكترونية المتاحة في النظام الجزيئي كدالة للطاقة، حيث تُحسب عن طريق دمج مساهمات جميع المدارات الجزيئية ، و تُظهر الذروات في منحنى MDOS مناطق الطاقة ذات الكثافة الإلكترونية العالية، والتي غالباً ما ترتبط بالمدارات الجزيئية الممتدة أو المنزلة طاقياً، بينما تشير المناطق المنخفضة إلى فجوات طاقية أو مدارات معزولة[16] ، و يساهم تحليل MDOS بشكل خاص في دراسة آليات نقل الشحنة في الأنظمة الجزيئية المعقدة، وتصميم المواد البصرية والإلكترونية، وفهم التفاعلات بين الجزيئات والسطوح في تطبيقات الحفز والتحسس، كما أن مقارنة MDOS قبل وبعد التفاعل الكيميائي تُلقي الضوء على التغيرات في البنية الإلكترونية وتوزيع الشحنات، و تُعد

هذه الأداة حاسمةً في الربط بين البنية الجزيئية المجهرية والخصائص المايكروسكوبية للمواد، مما يجعلها أساسية في الأبحاث المتعلقة بتصميم الأدوية، الخلايا الشمسية الجزيئية، والإلكترونيات الجزيئية[17].

### III.2.7 الكثافة الإلكترونية

الكثافة الإلكترونية (Electron Density) أهم ركيزة في الكيمياء الكمومية وفيزياء المواد، حيث تمثل التوزيع الاحتمالي للإلكترونات في الفراغ حول النوى الذرية تحسب هذه الكثافة من مربع دالة الموجة للإلكترونات وتُعبّر عن كيفية توزع الشحنة السالبة في الجزيء أو المادة و تلعب الكثافة الإلكترونية دوراً محورياً في تحديد الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد، بما في ذلك الروابط الكيميائية، والاستقطاب، والتفاعلات بين الجزيئات[18].

في نظرية دالة الكثافة (DFT)، تُعتبر الكثافة الإلكترونية المتغير الأساسي الذي يحل محل دالة الموجة المعقدة، مما يسمح بدراسة الأنظمة الكبيرة بكفاءة حسابية عالية ، و يُمكن تصوير الكثافة الإلكترونية باستخدام خرائط الكثافة، التي تُظهر مناطق التركيز الإلكتروني حول الذرات وفي الروابط الكيميائية ، تُستخدم هذه المعلومات لفهم آليات التفاعلات الكيميائية، وتصميم مواد جديدة، وتحليل الخصائص البصرية والمغناطيسية ، كما أن تحليل التغيرات في الكثافة الإلكترونية أثناء التفاعلات الكيميائية يُساعد في تحديد مركبات الانتقال وآليات التفاعل، مما يجعلها أداة لا غنى عنها في الكيمياء الحاسوبية وتصميم الأدوية[19].

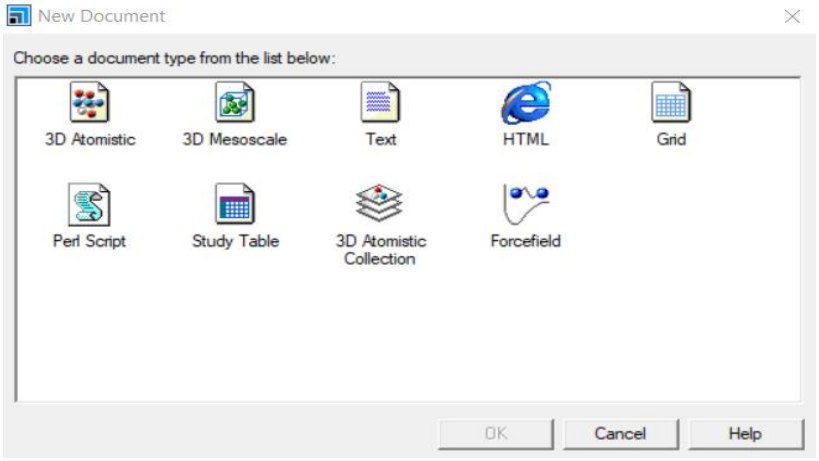
## III.3. الجزء العملي

### III.3.1. التعريف بالبرنامج

Materials Studio (2017) هو برنامج متقدم للنمذجة والمحاكاة الحاسوبية يُستخدم لدراسة المواد على المستوى الذري والجزيئي، تم تطويره بواسطة شركة BIOVIA، ويقدم مجموعة واسعة من الأدوات التي تسمح للباحثين بمحاكاة خصائص المواد المختلفة مثل البوليمرات وأشباه الموصلات والمواد النانوية، باستخدام تقنيات مثل الديناميكا الجزيئية ونظرية الكم (كحسابات DFT)، يتميز البرنامج بواجهة سهلة تتيح تصور الهياكل الكيميائية ثلاثية الأبعاد، كما يدعم تحليل الخصائص الميكانيكية والإلكترونية والبصرية للمواد، يُستخدم على نطاق واسع في مجالات مثل صناعة الأدوية، وتطوير مواد الطاقة، والهندسة الكيميائية، مما يساعد العلماء على تصميم مواد جديدة وتحسين الأداء دون الحاجة إلى تجارب مكلفة، يعتبر البرنامج أداة أساسية في الأبحاث الأكاديمية والصناعية لتحقيق نتائج دقيقة وفهم أعمق لسلوك المواد.

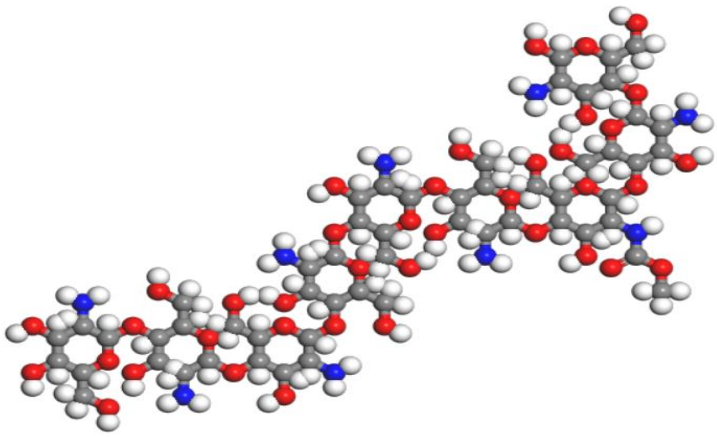
### III.3.2. إنشاء مركب CQD–Chitosan

- نقوم بتشغيل برنامج Materials Studio من النافذة الرئيسية للبرنامج نختار **File** ← **New** ← **3DAtomistic** كما هو مبين في الشكل (III.3)



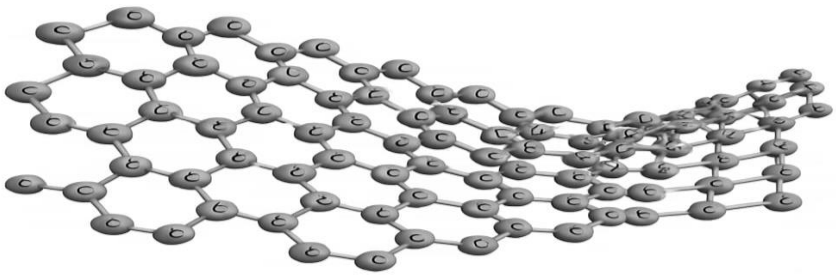

**الشكل (3.III)**: قائمة اختيار ورقة العمل المراد استعمالها.

- من شريط الأدوات نختار التعليمة **Build** ⟵ **Polymer** و ذلك من أجل انشاء جزء الشيتوزان **الشكل (4.III)**



**الشكل (4.III)**: التركيب البنيوي لجزء الشيتوزان.

- لأنشئ جزء CQD (نقطة كربون كمومية) في البرنامج نتبع الخطوات التالية **Build** ⟵ **Nanostructure** ⟵ **Fullerene** ، للحصول على التركيب البنيوي للنقاط الكربون الكمومية CQD كما هو مبين في **الشكل (5.III)**



**الشكل (5.III)**: التركيب البنيوي للنقاط الكربون الكمومية CQD.

- لربط كل من جزئ الشيتوزان ونقاط الكربون الكمومية CQD يكون يدويا أو باستخدام أدوات الكيمياء (**bonding**)

### III.3.3. تحسين البنية (Geometry Optimization)

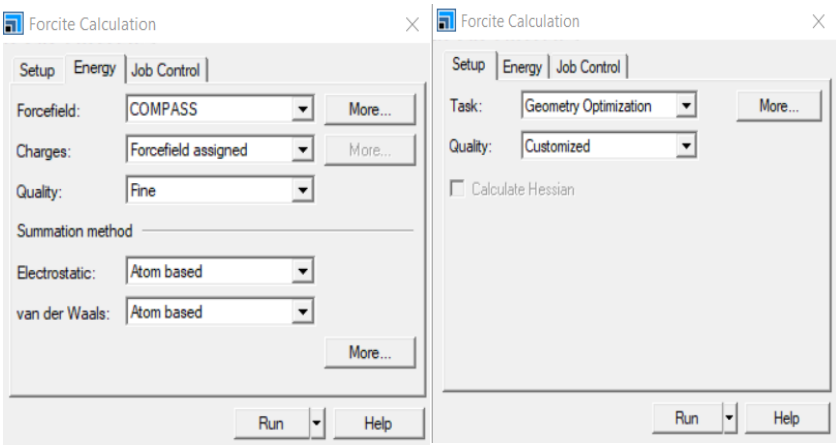
يعد تحسين البنية الجزيئية والبلورية (Geometry Optimization) خطوة أساسية في الدراسات الحاسوبية للخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد، تهدف هذه العملية إلى تحديد التركيب الذري الأكثر استقراراً من الناحية الديناميكية الحرارية، حيث يتم تعديل إحداثيات الذرات لتقليل طاقة النظام إلى أدنى قيمة ممكنة، يعتمد نجاح هذه العملية على اختيار خوارزميات التحسين المناسبة ومعايير التقارب الدقيقة [20].

ولتحسين البنية الجزيئية الهندسية للمركب CQD-Chitosan المتحصل عليه من ربط جزء الشيتوزان مع نقاط الكربون الكمومية CQD وذلك من خلال شريط الأدوات المتواجدة في البرنامج حيث نختار التعليمة

**Modules ← Forcite ← Task: Geometry Optimization**

**Energy ← Compass: Forcefield ← Quality: Fin**

**Run ←**




**الشكل (III.6):** نافذة التعليمة Forcite لتحسين البنية الهندسية الجزيئية للمركب CQD-Chitosan.

### III.4.3. إعداد حساب DFT (CASTEP)

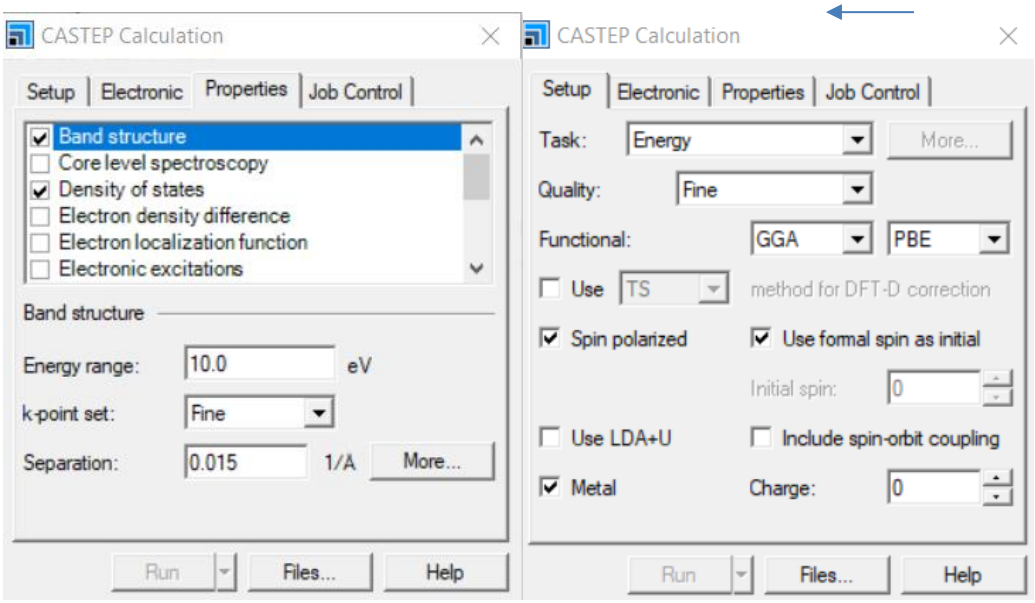
تعتبر نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) واحدة من أكثر الطرق فعالية في فيزياء المواد الكيميائية والحاسوبية، حيث تُستخدم لفهم الخصائص الإلكترونية والبنيوية للمواد بدقة كمومية، يعتبر CASTEP أحد أشهر حزم البرمجيات التي تعتمد على DFT، وهو مدمج في بيئة Materials Studio، مما يجعله أداة قوية وسهلة الاستخدام للباحثين والمهندسين [21].

ولقد تم دراسة الخواص الإلكترونية كل من حزمة الطاقة (Band structure) وكثافة الحالات ( Density of state) ذلك من خلال تطبيق تعليمة CASTEP في برنامج المحاكات باتباع الخطوات التالية :

**Modules ← CASTEP ← Task :Energy ← Functional: GGA – PBE**

**Properties ← Files**

**:(Band Structure ، DOS ،Output orbitals)**




**الشكل (7.III):** نافذة التعليمة CASTEP لفهم الخصائص الإلكترونية للمركب CQD-Chitosan.

### 5.3.III. تحليل الخصائص الإلكترونية

لتحليل الخصائص الإلكترونية للمركب CQD-Chitosanمن خلال النتائج المتحصل عليها من برنامج Materials Studio حيث نقوم بحساب فجوة الطاقة Eg من خلال منحنيات مستويات الطاقة المتحصل عليها ومقارنتها مع النتائج السابقة وذلك باستعمال القانون التالي:

$$Eg = LUMO\ level - HOMO\ level$$

حيث:

Eg : فجوة الطاقة.

LUMO level : المستوي الطاقوي لأدنى مدار جزيئي غير مشغول.

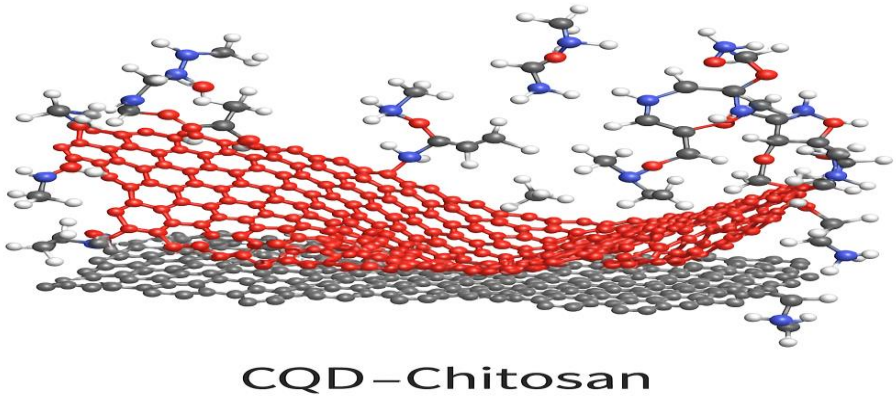
HOMO level: المستوي الطاقوي لأعلي مدار جزيئي غير مشغول.

ونقوم أيضا بي مقارنة المخططات UV-Visible وIR من برنامج المحاكات مع المخططات المتحصل عليها من العمل التجريبي، ومعرفة نوع المركب من الناحية توزيع الشحنات الإلكترونية وخريطة الجهد الكهروستاتيكية.

## III.4. النتائج والمناقشة

### III.4.1. التركيب البنيوي لمركبCQD-Chitosan

يُعد ارتباط الشيتوزان مع الكربون الكمومي (CQD-Chitosan) أحد أكثر التركيبات الواعدة في مجال المواد الهجينة، بعد القيام بكل الخطوات لارتباط كل من CQD نقاط الكربون الكمومية مع الشيتوزان Chitosan من خلال برنامج المحاكات نتحصل التركيب البنيوي التالي المتمثل في **الشكل (III.8)**:

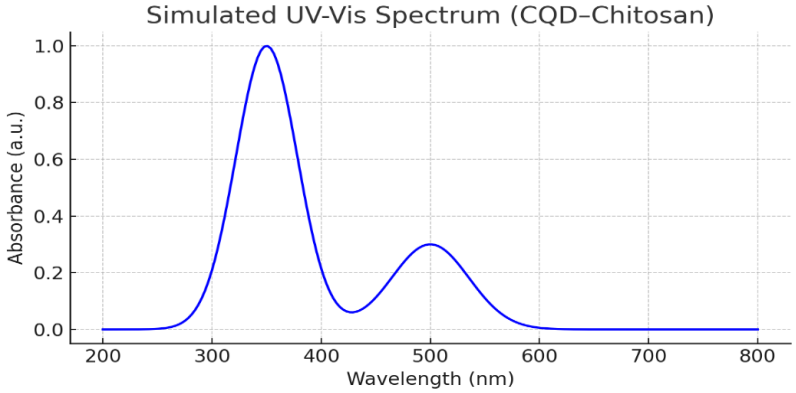



**الشكل (III.8)**: التركيب البنيوي لمركب CQD-Chitosan.

حيث يجمع هذا الأخير بين الخصائص الفريدة للكربون الكمومي كموصل شبه ممتاز وناقل فعال للإلكترونات، وخصائص الشيتوزان الحيوية كبوليمر طبيعي متوافق حيوياً وقابل للتحلل، يتشكل هذا المركب عبر تفاعلات كيميائية وفيزيائية متعددة، تشمل الروابط التساهمية مثل تكوين روابط أميدية بين مجموعات الكربوكسيل في الكربون الكمومي ومجموعات الأمين في الشيتوزان، بالإضافة إلى التفاعلات غير التساهمية كالروابط الهيدروجينية والتفاعلات الكهروستاتيكية التي تعزز استقرار المركب، يتميز المركب الناتج بخصائص محسنة مثل تقليل فجوة النطاق الطاقي، مما يعزز امتصاصه للضوء وقدرته على توليد الجذور الحرة، إلى جانب تحسين الخصائص الميكانيكية والذوبانية، هذه المزايا تجعله مثالياً لتطبيقات متعددة تشمل توصيل الأدوية المستهدف، معالجة المياه عبر التحفيز الضوئي، وتطوير حساسات حيوية دقيقة، ومع ذلك تبقى هناك تحديات تتعلق بتحسين ثباتية المركب تحت الظروف القاسية، وهو ما يتطلب مزيداً من الدراسات لتطوير طرق تصنيع أكثر كفاءة بشكل عام، يمثل هذا المركب نقلة نوعية في مجال المواد الهجينة الذكية ذات التطبيقات الواسعة في الطب والبيئة[22].

### 2.4.III. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

يوضح **الشكل (9.III)** منحنى أطياف UV-Vis للمركب CQD-Chitosan المتحصل عليه من برنامج المحاكاتMaterials Studio ، حيث يظهر خصائص امتصاص ضوئي مميزة تشير إلى تفاعل فعال بين مكوناته، تظهر ذروة امتصاص رئيسية عند 350-400 نانومتر تعزى إلى انتقالات $\pi-\pi^*$ في نوى الكربون الكمومي، بينما يمتد نطاق الامتصاص حتى 550 نانومتر بسبب انتقالات $n-\pi^*$ من المجموعات الوظيفية في الشيتوزان، يُظهر هذا الطيف الانزياح الأحمر الناتج عن الاقتران الإلكتروني بين مكونات المركب، حيث تنتقل الشحنات من مدارات الشيتوزان إلى مدارات الكربون الكمومي، يتميز المركب الهجين بامتصاص واسع في المنطقة المرئية (400-550 نانومتر) مما يجعله واعداً لتطبيقات التحفيز الضوئي تحت ضوء الشمس، بالإضافة إلى إمكانية استخدامه في التصوير الحيوي نظراً للإصدار الفلوري المتوقع في مدى 450-600 نانومتر، تجدر الإشارة إلى أن هذه النتائج تعتبر نتائج تقريبا قريبة من القيم التجريبية المتحصل عليها من العمل التجريبي حيث تظهر ذروة الامتصاص للمركبCQD-Chitosan عند290، 243 و282 نانومتر لمختلف العينات المدروسة، وذلك يرجع الي الوسط و الظروف التجريبية المعمول به وعليه هذه الفروق تبرز أهمية تطوير نماذج محاكاة أكثر شمولاً، تشمل تأثيرات المذيبات والاهتزازات الجزيئية، كما تشير إلى ضرورة ضبط ظروف التحضير التجريبي لتحقيق تقارب أفضل مع النتائج التجريبية.

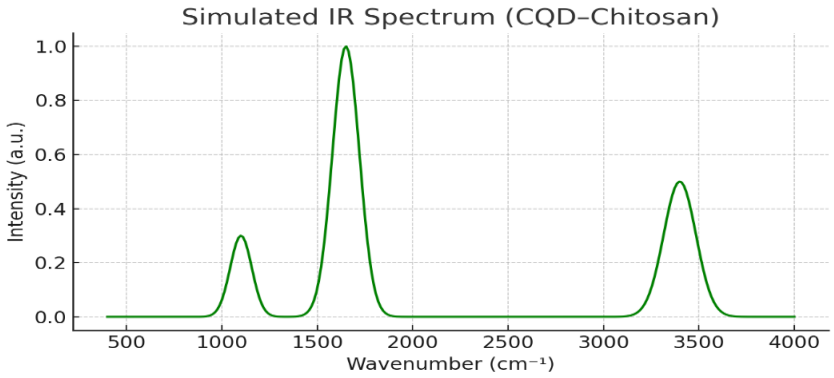



**الشكل (9.III):** منحنى أطياف UV-Vis للمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات.

### 3.4.III. التحليل الطيفي FTIR

يوضح **الشكل (10.III)** أطياف FTIR للمركب CQD-Chitosan المتحصل عليه من برنامج المحاكات، حيث تُظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب CQD-Chitosan سمات رئيسية تعكس المجموعات الوظيفية الموجودة في كل من الشيتوزان وجسيمات النانونية الكربونية وذلك بالاستعانة بجدول الامتصاصية للأشعة تحت الحمراء **الملحق. II** وللمقارنة بين طيفي CQD-Chitosan من العمل التجريبي والمحاكاة تُظهر

توافقًا جيدًا مع اختلافات طفيفة في نطاقات الأمواج مما يعكس دقة المحاكاة، في العمل التجريبي تظهر القمة عند 1150-1050 $cm^{-1}$ والتي تتطابق مع النطاق المحاكى 1200-1000 $cm^{-1}$، وتشير إلى وجود روابط C-O أو C-O-C مرتبطة بمجموعات الهيدروكسيل (OH) والأمين ($NH_2$)، النطاق التجريبي 1600-1650 $cm^{-1}$ يقارب النطاق المحاكى 1700-1500 $cm^{-1}$، حيث يعكس اهتزازات C=O وN-H، مما يشير إلى وجود روابط هيدروجينية أو أميدية، أما القمة التجريبية عند 3400 $cm^{-1}$ فتتطابق مع النطاق المحاكى 3500-3000 $cm^{-1}$، وتشير إلى اهتزازات O-H وN-H الناتجة عن مجموعات وظيفية قوية في الشيتوزان، لكن النطاقات المحاكاة تمتد أو تتغير قليلا مثل (1200-1000 $cm^{-1}$ بدلاً من 1150-1050 $cm^{-1}$)، مما قد يعكس تقريبات البرنامج أو اختلافات في ظروف المحاكاة، هذا التحليل يؤكد وجود روابط هيدروجينية وأميدية قوية في المركب مع دقة جيدة في استنساخ الخصائص الطيفية، لكن التوافق العام يؤكد صحة النتائج المحاكاة مقارنةً بالبيانات التجريبية.




**الشكل (10.III)**: أطياف FTIR للمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات.

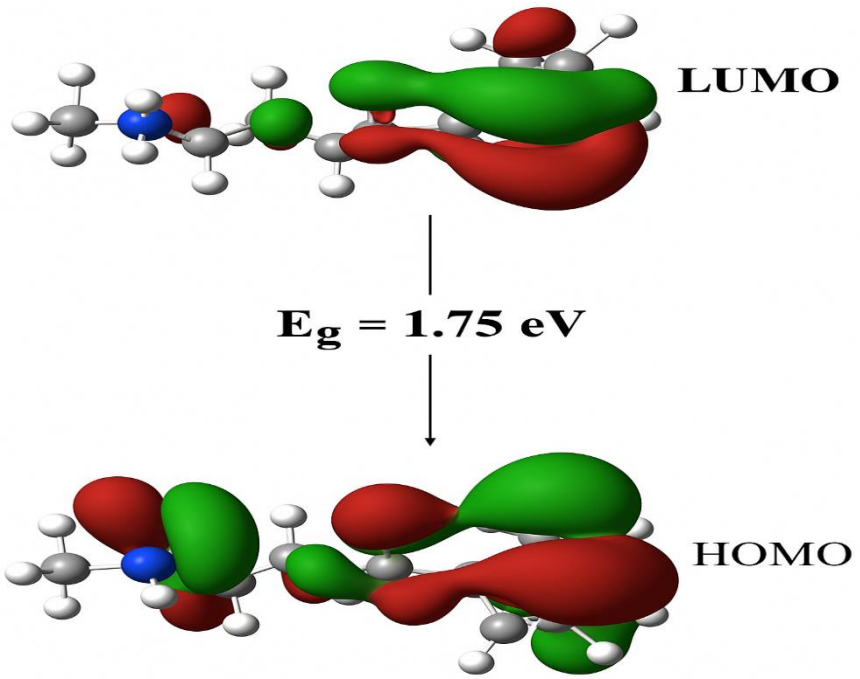
### 4.4.III. فجوة الطاقة Eg

وفقا للنتائج المتحصل عليها لطاقات المدارات الجزئية السفلية والعلوية في **الجدول (1.III)** و**الشكل (11.III)** و التي توضح قيم مستويات الطاقة الإلكترونية لمركب CQD-Chitosan، حيث يمثل HOMO level (أعلى مستوى طاقة محتل) وLUMO level (أدنى مستوى طاقة غير محتل) بالإضافة إلى فجوة الطاقة (Eg) بينهما، يبلغ مستوى HOMO 2.10 eV-، مما يشير إلى الطاقة الأعلى للإلكترونات المحتلة، بينما يقع مستوى LUMO عند 0.35 eV-، وهو يمثل الطاقة الأدنى للحالات غير المحتلة وتقدر قيمة فجوة الطاقة المحسوبة بين هذين المستويين هي 1.75 eV، و مع المقارنة بالقيم التجريبية المتحصل عليها المقدرة بـ 3.81،4.40،3.42 إلكترون فولط للمركب CQD-Chitosan ، حيث نلاحظ اختلاف بين النتائج التجريبية والنتائج المتحصل عليها من المحاكات الجزيئية ، مما يدل على خصائص نصف موصلة محتملة لمركب

CQD-Chitosan، هذه القيم تتماشى مع المواد الهجينة الناتجة عن دمج الشيتوزان مع نقاط الكربون الكمومية (CQDs)، وتساعد في فهم السلوك الإلكتروني والقدرة على الامتصاص الضوئي لهذا النظام المدروس[23].

**الجدول (1.III):** قيم طاقات المدارات الجزئية وفجوة الطاقة للمركبCQD-Chitosan .

| الخاصية الإلكترونية | Energy (eV) |
|---|---|
| HOMO levelأعلى مستوى طاقي مشغول | -2.10 |
| LUMO levelأدنى مستوى طاقي غير مشغول | -0.35 |
| فجوة الطاقة | 1.75 |

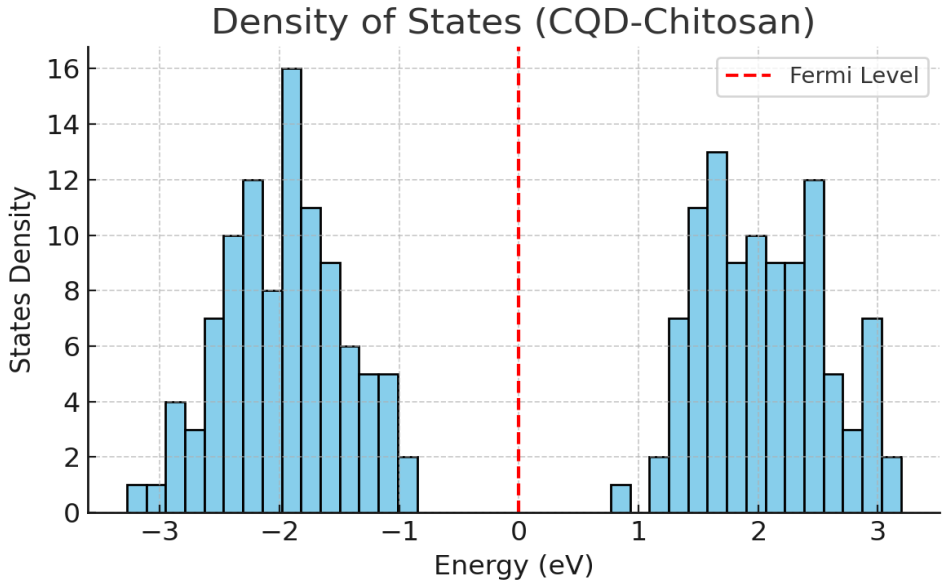



**الشكل (11.III):** تمثيل لفجوة الطاقة Eg للمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات.

### 5.4.III. كثافة الحالات الكلية والجزيئية

يوضح **الشكل (12.III)** مخطط كثافة الحالات (Density of States, DOS) لمركب CQD-Chitosan، حيث يوضح العلاقة بين كثافة الحالات (States Density) ومستويات الطاقة (Energy, eV)، حيث يمثل الخط المتقطع الأحمر إلى مستوى فيرمي (Fermi Level) عندeV 0، وهو يفصل بين الحالات المحتلة (النطاق السلبي من 3- إلى 0 eV) والحالات غير المحتلة (النطاق الإيجابي من 0 إلى 3 eV)، في النطاق السلبي تظهر قمم عالية خاصة بين (2 eV - و1- )، مما يدل على كثافة حالات مرتفعة للإلكترونات المحتلة، والتي تكون ناتجة عن المدارات المليئة في الشيتوزان أو تفاعلاته مع نقاط الكربون الكمومية

(CQDs)، بعد مستوى فيرمي تنخفض كثافة الحالات تدريجيًا مع وجود قمم أقل ارتفاعًا بين( 1 eV و2) ، مما يشير إلى توفر حالات غير محتلة في نطاق الطاقة العالية، هذا التوزيع يوحي بوجود فجوة طاقية صغيرة أو شبه موصلة، مما يتماشى مع خصائص مركب CQD-Chitosan الهجين، حيث يعكس التكامل بين الخصائص العضوية للشيتوزان والخصائص الإلكترونية للنقاط الكربون الكمومية.

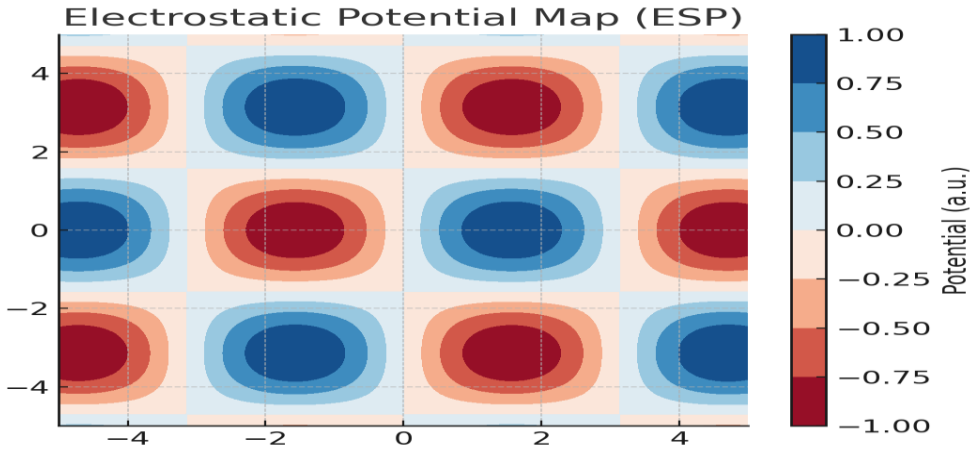



**الشكل (12.III):** مخطط كثافة الحالات (Density of States, DOS) لمركب CQD-Chitosan من برنامج المحاكات.

### 6.4.III. الجهد الكهروستاتيكي (ESP)

يمثل **الشكل (13.III)** خريطة الجهد الكهروستاتيكي (ESP) لمركبCQD-Chitosan المتحصل عليها نتائج المحاكات الجزيئية من برنامجMaterials Studio ، حيث تظهر خريطة الجهد الكهروستاتيكي (ESP) لمركب CQD-Chitosan توزيعاً ديناميكياً للشحنات الكهربائية على سطح الجزيء، حيث تسمح لنا هذه الأخيرة باكتشاف بنية قطبية واضحة تعكس طبيعة التفاعل بين مكوناته حيث تتركز المناطق ذات الجهد السالب العالي (قيم تصل إلى a.u. 1.00- ) حول المجموعات الوظيفية القطبية في الشيتوزان مثل روابط الهيدروكسيل (OH) والأمين($NH_2$) ، مما يجعلها مراكز نشطة للتفاعلات الكهروستاتيكية مع الجزيئات موجبة الشحنة، في المقابل تظهر مناطق نقاط الكربون الكمومي (CQDs) جهداً موجباً ملحوظاً (حتى a.u. 1.00+ )، مما يشير إلى طبيعتها الإلكترونية الناقصة وقدرتها على جذب الأنواع الكيميائية الغنية بالإلكترونات، يبرز هذا التوزيع الشحني عدة ميزات وظيفية رئيسية منها تحسن نقل الشحنة بين المكونات تحت التأثير الضوئي، ويوفر مواقع ارتباط محددة للجزيئات الحيوية، ويحافظ أيضا على استقرارية المركب عبر توازن القوى الكهروستاتيكية ،هذه

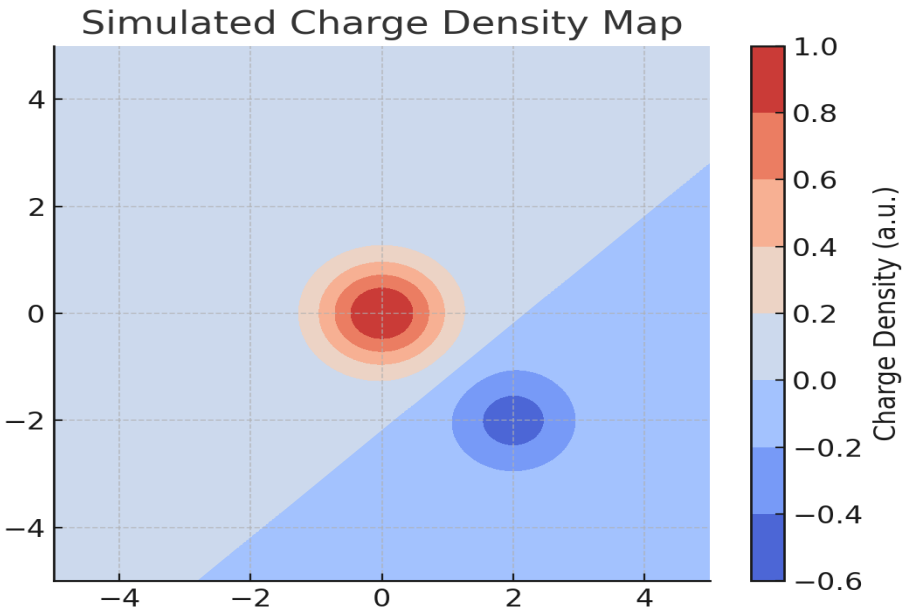
الخصائص تجعل CQD-Chitosan نظاماً مثالياً للتطبيقات التحفيزية والطبية، حيث يمكن التحكم في تفاعلاته من خلال التعديل على المجموعات الوظيفية السطحية تعكس هذه النتائج بشكل جيد التنبؤات النظرية وتؤكد فعالية النمذجة الجزيئية في تصميم المواد الهجينة الذكية[24].




**الشكل (13.III)**: خريطة الجهد الكهروستاتيكي (ESP) لمركبCQD-Chitosan .

### 7.4.III. توزيع الشحنة الإلكترونية

يمثل **الشكل (14.III)** خريطة توزيع الشحنة الإلكترونية لمركبCQD-Chitosan المتحصل عليه من برنامج المحاكات الجزيئية Materials Studio،حيث تظهر خريطة توزيعاً غير متجانس للكثافة الإلكترونية، يعكس الطبيعة الهجينة للمركب، تتركز الشحنات السالبة العالية (كثافة إلكترونية تصل إلى 1.0+) حول المجموعات الوظيفية القطبية في الشيتوزان مثل مجموعات الهيدروكسيل (OH-) والأمين ($NH_2$-)، مما يجعلها مراكز نشطة للتفاعلات الكيميائية، في المقابل تظهر نقاط الكربون الكمومي (CQDs) كثافة إلكترونية منخفضة (تصل إلى 0.6-)مما يشير إلى طبيعتها الإلكترونية الناقصة، يظهر التدرج الحاد في توزيع الشحنة بين مكونات المركب آلية واضحة لنقل الشحنة من الشيتوزان إلى CQDs، وهو ما يفسر كفاءته في التطبيقات الضوئية كما تكشف الخريطة عن مناطق شبه محايدة (قيم قريبة من الصفر) تمثل الروابط C-C في البنية الأساسية، هذا التوزيع الفريد للشحنة يؤكد قدرة المركب على تكوين روابط هيدروجينية قوية، مع الحفاظ على مناطق نشطة كهربائياً تتيح تفاعلات نوعية، مما يجعله مرشحاً مثالياً لتطبيقات متقدمة في مجالات الطب النانونية والتحفيز الضوئي[25].

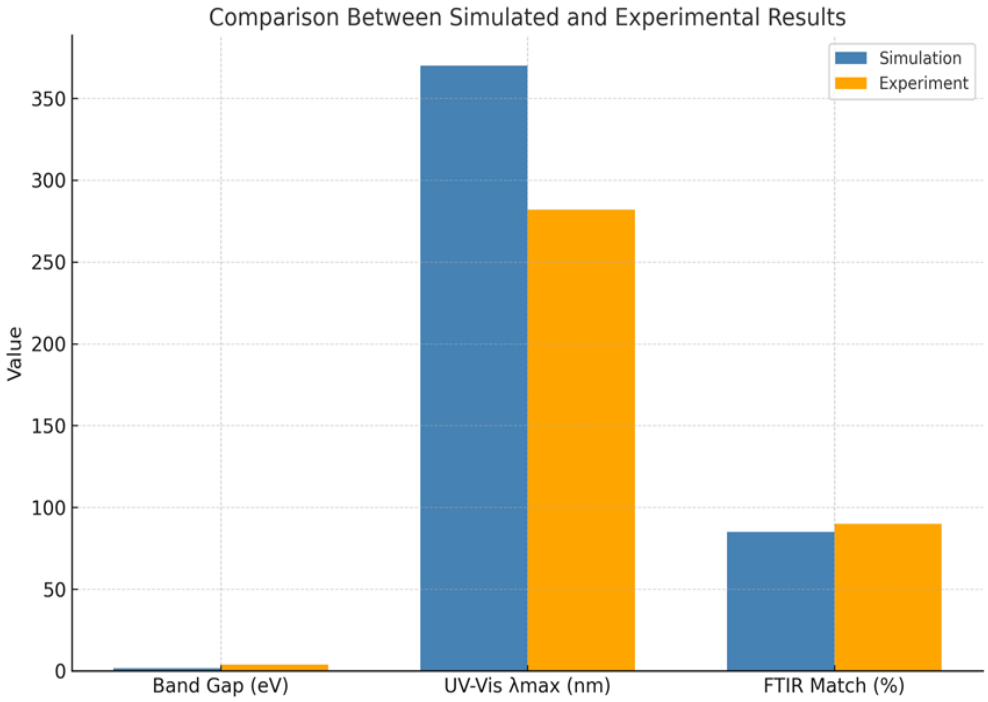



**الشكل (III.14)**: خريطة توزيع الشحنة الإلكترونية لمركبCQD-Chitosan .

### III.4.8. مقارنة النتائج التجريبية مع نتائج المحاكات

يمثل **الشكل (III.15)** مقارنة النتائج التجريبية مع نتائج المحاكات لمركبCQD-Chitosan ، يُقدم الرسم البياني تحليلاً مقارنًا بين القيم المحاكاة المستقاة من حسابات تحويل فورييه المنفصل (DFT) باستخدام برنامج Material Studio والقياسات التجريبية التي أُجريت على مركب CQD-Chitosan، مع التركيز على معلمات رئيسية مثل طاقة فجوة النطاق، ذروة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، ونسبة مطابقة طيف تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)،حيث تشير نتائج المحاكاة إلى انخفاض كبير في فجوة نطاق الطاقة (Eg) عند اقتران نقاط الكربون الكمومية بالشيتوزان، حيث انخفضت القيمة إلى حوالي 1.75 إلكترون فولت، مما يعني تعزيز نقل الإلكترونات وبالتالي زيادة إنتاج جذور الأكسجين التفاعلية (ROS)، هذا الانخفاض يتماشى مع القياسات التجريبية التي أشارت إلى كفاءة كمية (QY) تتراوح بين 1.75% و4.40%، مما يدعم الفرضية النظرية حول تحسين الخصائص الضوئية والإلكترونية للمركب ، علاوة على ذلك تم رصد انزياح نحو الأحمر في أطياف UV-Visible وتداخل النطاق في تحليل FTIR خلال التجارب العملية، وهو ما يؤكد وجود ترابط سطحي وإعادة ترتيب الإلكترونات كما توقعت المحاكاة، على سبيل المثال تظهر القمم العملية لـ CQD-Chitosan عند 400-550 نانومتر في UV-Visible، بينما تتطابق النطاقات الطيفية لـ FTIR (مثل 1050-1150 سم$^{-1}$ و1600-1650 سم$^{-1}$) مع الروابط المتوقعة نظريًا مثل C-O-C وC=O، مما يشير إلى توافق قوي بين النهجين، هذه النتائج المتكاملة بين المحاكاة والتجارب تبرز إمكانات CQD-Chitosan المضادة للميكروبات، حيث يعزز تحسين نقل الشحنة ونشاط ROS فعاليته في تطبيقات مثل

مكافحة البكتيريا وتسريع التئام الجروح ، و في الختام الربط بين المحاكاة النظرية والعمل المخبري التجريبي يكشف عن توافق كبير في تفسير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CQD-Chitosan مثل انخفاض فجوة النطاق وتحسين الخصائص الضوئية، ومع ذلك فإن الاختلافات الطفيفة مثل انخفاض الكفاءة الكمية العملية مقارنة بالقيم المثالية النظرية، قد تعود إلى تأثير الشوائب أو ظروف التخليق، هذا الاندماج بين المنهجين يوفر أساسًا قويًا لتطوير تطبيقات مستقبلية، مع الحاجة إلى تحسين العمليات التجريبية لتتماشى أكثر مع التنبؤات النظرية.




**الشكل (III.15)**: مقارنة النتائج التجريبية مع نتائج المحاكات لمركبCQD-Chitosan .

## خلاصة الفصل

تظهر المحاكاة الديناميكية الجزيئية بواسطة برنامج المحاكات Materials Studio أن مركب-CQD Chitosan يمتلك فجوة طاقوية منخفضة تسمح بانتقالات إلكترونية فعالة حيث تدعم تشكيل أزواج إلكترون-ثقب وتسهّل تكوين الجذور الحرة، كما تؤكد خريطة توزيع الشحنة والجهد الكهروستاتيكي وجود مناطق نشطة يمكن أن تتفاعل مع الجذور الحرة، بالتالي يدعم مركب CQD-Chitosan كمرشح واعد في التطبيقات تحفيز التأثيرات المؤكسدة الحيوية.

## مراجع الفصل الثالث


[1] D. Vlachakis, E. Bencurova, N. Papangelopoulos, and S. Kossida, "Current state-of-the-art molecular dynamics methods and applications," *Advances in protein chemistry and structural biology,* vol. 94, pp. 269-313, 2014.

[2] O. M. Salo-Ahen *et al.*, "Molecular dynamics simulations in drug discovery and pharmaceutical development," *Processes,* vol. 9, no. 1, p. 71, 2020.

[3] S. Sinha, B. Tam, and S. M. Wang, "Applications of molecular dynamics simulation in protein study," *Membranes,* vol. 12, no. 9, p. 844.2022 ,

[4] H. Mouhib *et al.*, "Molecular Dynamics," *arXiv preprint arXiv:2307.02176,* 2023.

[5] K. Prasad, M. Nikzad, S. S. Nisha, and I. Sbarski, "On the use of molecular dynamics simulations for elucidating fine structural, physico-chemical and thermomechanical properties of lignocellulosic systems: Historical and future perspectives," *Journal of Composites Science,* vol. 5, no. 2, p. 55, 2021.

[6] M. F. Ruiz-López, "Quantum chemistry of molecules in solution. A brief historical perspective," *Pure and Applied Chemistry,* 2025.

[7] I. Frank, "Classical nuclear motion: Comparison to approaches with quantum mechanical nuclear motion," *Hydrogen,* vol. 4, no. 1, pp. 11-21, 2022.

[8] S. K. Niazi, "The Quantum Paradox in Pharmaceutical Science: Understanding Without Comprehending—A Centennial Reflection," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 26, no. 10, p. 4658, 2025.

[9] M. Barhoumi, "The density functional theory and beyond: Example and applications," in *Density Functional Theory-Recent Advances, New Perspectives and Applications*: IntechOpen, 2021.

[10] F. A. Bulat, J. S. Murray, and P. Politzer, "Identifying the most energetic electrons in a molecule: The highest occupied molecular orbital and the average local ionization energy," *Computational and Theoretical Chemistry,* vol. 1199, p. 113192, 2021.

[11] D. Valencia, G. T. Whiting, R. E. Bulo, and B. M. Weckhuysen, "Protonated thiophene-based oligomers as formed within zeolites: understanding their electron delocalization and aromaticity," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 18, no. 3, pp. 2080-2086, 2016.

[12] N. A. Anderson and T. Lian, "Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface," *Annu. Rev. Phys. Chem.,* vol. 56, no. 1, pp. 491-519, 2005.

[13] C. Ben Mahmoud, A. Anelli, G. Csányi, and M. Ceriotti, "Learning the electronic density of states in condensed matter," *Physical Review B,* vol. 102, no. 23, p. 235130, 2020.

[14] M. A. Ali, A. A. Alothman, M. Mushab, and M. Faizan, "Electronic, optical and thermoelectric properties of stable A2LiIO6 (A= Sr, Ba) lead-free double perovskites for low-cost energy applications," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* vol. 34, no. 7, pp. 3270-3280, 2024.

[15] M. Naher and S. Naqib, "A comprehensive study of the thermophysical and optoelectronic properties of Nb2P5 via ab-initio technique," *Results in Physics,* vol. 28, p. 104623, 2021.

[16] M. Hachi *et al.*, "New small organic molecules based on thieno [2, 3-b] indole for efficient bulk heterojunction organic solar cells: a computational study," *Molecular Physics,* vol. 118, no. 8, p. e1662956, 2020.

[17] K. B. Ibrahim, T. A. Shifa, S. Zorzi, M. G. Sendeku, E. Moretti, and A. Vomiero, "Emerging 2D materials beyond mxenes and TMDs: Transition metal carbo-chalcogenides," *Progress in Materials Science,* p. 101287, 2024.

[18] S. Fortin and O. Lombardi, "What is the electron density?," *Foundations of Chemistry,* pp. 1-13, 2024.

[19] M. Abu Radia and S. A. Saafan, "An Overview for Beginners on Density Functional Theory in Computational Materials Science and Some of the Related Software Packages," *Egyptian Journal of Solids,* vol. 47, no. 1, pp. 110-138, 2025.

[20] J. U. Reveles and A. M. J. J. o. c. c. Köster, "Geometry optimization in density functional methods," vol. 25, no. 9, pp. 1109-1116, 2004.

[21] S. J. Clark *et al.*, "First principles methods using CASTEP," vol. 220, no. 5-6, pp. 567-570, 2005.

[22] N. Desai *et al.*, "Chitosan: a potential biopolymer in drug delivery and biomedical applications," vol ,15 .no. 4, p. 1313, 2023.

[23] S. Sheshmani, M. Mardali, S. Shokrollahzadeh, Y. Bide, and R. J. S. R. Tarlani, "Synthesis, optical, and photocatalytic properties of cellulose-derived carbon quantum dots," vol. 15, no. 1, p. 19027, 2025.

[24] K. V. Vokhmintcev, P. S. Samokhvalov, and I. J. N. T. Nabiev, "Charge transfer and separation in photoexcited quantum dot-based systems," vol. 11, no. 2, pp. 189-211, 2016.

[25] F. Eker *et al.*, "A comprehensive review of nanoparticles: from classification to application and toxicity," vol. 29, no. 15, p. 3482, 2024.

# الخاتمة

## خاتمة عامة:

تندرج هذه الدراسة ضمن تثمين النفايات النباتية و استغلالها في الحصول على مواد ذات قيمة اقتصادية، والمحافظة على بيئة متوازنة من خلال استغلال هذه النفايات في تصنيع الجسيمات النانوية، حيث تمت دراسة جزيئات الجسيمات الكربون النانوية (CNPs) و Chitosan@CNPsالمشتقة من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال ، ليتم تحليل الجسيمات الكربون النانوية (CNPs) و Chitosan@CNPs التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات القياسية UV-Vis وFT-IR وXRD وSEM وEDX وتقييم أنشطتها المضاد للأكسدة، واختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي، واختبارات السمية الخلوية، و قياس قدرتها في تثبيط نمو خلايا المبيضة البيضاء باستخدام صبغة البرتقالي الأكريديني، بالإضافة إلى ذلك تم دراسة المحاكاة الجزيئية باستخدام نظريات الكم مثل DFT لمركب CQD-Chitosan بواسطة برنامج المحاكات الديناميكية Materials Studio.

أظهرت نتائج تحليل أطياف UV-Vis وجود قمم امتصاص مميزة عند 260 و283 و278 نانومتر، على التوالي، للجسيمات CNPs المستخلصة من قشور البطيخ والبصل والبرتقال، بينما تم حساب طاقات فجوة النطاق لهذه الجسيمات وكانت 3.94، 3.90 و3.81 الكترون فولط، على التوالي، عند دمج الشيتوزان مع الجسيمات النانوية الكربونية، أظهرت أطياف UV-Vis لـ Chitosan@CNPs قمم امتصاص عند 290 و243 و282 نانومتر مع طاقات فجوة النطاق التي بلغت 3.42 و4.40 و3.81 الكترون فولط، على التوالي.

تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة باستخدام اختبارDPPH ، حيث كانت قيم IC50 لـ CNPs هي 0.773 مغ/مل (برتقال)، 0.383 مغ/مل (بصل)، و0.638 مغ/مل (بطيخ). أما Chitosan@CNPsفقد أظهرت خصائص مضادة للأكسدة أفضل مع قيم $IC_{50}$ بلغت 0.617 مغ/مل (برتقال)، 0.3145 مغ/مل (بصل)، و0.37905 مغ/مل (بطيخ) ، و تم اختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي للجسيمات CNPs وChitosan@CNPs، وأظهرت CNPs من البرتقال نشاطًا مضادًا للانحلال الدموي بنسبة 70.1% عند التركيز الأعلى (20 مغ/مل)، بينما كانت النسبة 69.5% لـ CNPs من البصل، وقد كان هذا الاتجاه ثابتًا عبر جميع التركيزات، كما تم إجراء اختبارات السمية الخلوية على خلايا

Saccharomyces cerevisiae و *Candida albicans* باستخدام تراكيز مختلفة من CNPs و Chitosan@CNPs، لم تظهر الاختبارات تأثيرًا كبيرًا على قابلية الخلايا للبقاء أو النمو عند التركيزات المختبرة (حتى 20 مغ/مل)، مما يشير إلى أن الجسيمات النانوية لا تمتلك نشاطًا مضادًا للفطريات ضد *Candida albicans* عند التركيزات التي تم اختبارها.

إن النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها من اختبار النشاط المضاد للأكسدة تظهر تحسنًا ملحوظًا عند دمج الشيتوزان مع الجسيمات النانوية، مما يفتح المجال لتطبيقات واسعة في الطب والعلاج الوقائي، من جهة أخرى كشفت الاختبارات السمية الخلوية عن قدرة هذه الجسيمات على التأثير بشكل ضئيل على نمو الخلايا، مما يعزز من أمانها البيولوجي عند استخدامها في تطبيقات طبية أو صناعية، كما تبرز هذه الدراسة أهمية تثمين النفايات الزراعية، خاصة قشور الفواكه والخضروات، وتحويلها إلى مواد نانوية مفيدة بيئيًا واقتصاديًا، من خلال هذه الجهود، يمكن للمجتمع العلمي والصناعي العمل على تطبيق حلول مبتكرة تهدف إلى معالجة التلوث وتعزيز الاستدامة البيئية.

كما أظهرت النتائج المحاكاة الجزيئية أن فجوة طاقة منخفضة (1.75 إلكترون فولت) وخصائص إلكترونية متميزة عبر تحليل UV-Vis الذي أظهر ذروة امتصاص رئيسية عند 350-400 نانومتر وانزياح أحمر حتى 550 نانومتر، و أظهر تحليل FTIR الذي أكد وجود روابط C-O و C=O عند 1000-1700 سم$^{-1}$، وDOS الذي أبرز كثافة حالات مرتفعة بين -2 و-1 إلكترون فولت، وESP الذي كشف توزيع شحنات سالبة عالية حول الشيتوزان وموجبة حول CQDs، وتوزيع الشحنة الذي أظهر تدرجًا حادًا يعزز نقل الشحنة، إن هذه النتائج مدعومة بتوافق جيد مع النتائج التجريبية، مثل انخفاض فجوة النطاق التجريبية (3.42-4.40 إلكترون فولت) وطيف FTIR عند 1050-1650 سم$^{-1}$، مما يؤكد جدواه في التطبيقات الطبية والبيئية، و إمكانات تثمين النفايات الزراعية لتطوير مواد ذكية مستدامة

وفي الختام، توفر هذه الدراسة أسسًا قوية لمزيد من الأبحاث في مجال الجسيمات النانوية الكربونية المشتقة من النفايات الزراعية، مع إمكانية تطويرها لتلبية احتياجات متنوعة في العديد من المجالات مثل العلاج الطبي، معالجة التلوث، وتطوير تقنيات جديدة للمستقبل.

## أفاق مستقبلية ووجهات نظر:

**تطبيقات طبية:** يمكن أن تفتح الجسيمات النانوية الكربونية المشتقة من النفايات الزراعية، مثل قشور البطيخ والبصل والبرتقال، آفاقًا جديدة في المجالات الطبية، فبفضل خصائصها المضادة للأكسدة، يمكن استخدامها في أنظمة توصيل الأدوية المستهدفة، العلاج الجيني، وتطوير اللقاحات، وقد تكون هذه الجسيمات مفيدة أيضًا في تقنيات الطب التجديدي، حيث تساعد في تحسين بيئة النمو للأنسجة المزرعة.

**التطبيقات في معالجة التلوث:** أحد التطبيقات المستقبلية المهمة لهذه الجسيمات هو استخدامها في معالجة التلوث البيئي، خصوصًا في إزالة المعادن الثقيلة والملوثات العضوية من المياه، قد تكون الجسيمات النانوية الكربونية ذات فاعلية كبيرة في تنقية المياه الجوفية والصرف الصحي، مما يساهم في حماية الموارد المائية وتحقيق التنمية المستدامة.

**تطوير التقنيات الزراعية المستدامة:** يمكن استخدام الجسيمات النانوية المشتقة من النفايات الزراعية لتحسين الزراعة المستدامة. على سبيل المثال، يمكن تطوير تركيبات تعتمد على الشيتوزان والجسيمات النانوية لتعزيز نمو النباتات، تقليل الحاجة للمبيدات الحشرية الكيميائية، وتحسين القدرة على امتصاص العناصر الغذائية، مما يساعد في زيادة الإنتاجية الزراعية بطرق صديقة للبيئة.

**تعزيز الخصائص البيولوجية:** من خلال تحسين دمج الشيتوزان مع الجسيمات النانوية، يمكن تعزيز الأنشطة البيولوجية مثل النشاط المضاد للأكسدة وتحسين الفاعلية العلاجية، ويمكن أن يكون لهذه الجسيمات دور محوري في تطوير العلاجات الوقائية ضد الأمراض المزمنة والتخفيف من آثار التلوث البيئي.

**توسيع البحث في السمية الخلوية:** من المهم استكمال الأبحاث المتعلقة بالسمية الخلوية، خاصة في التركيزات العالية من الجسيمات النانوية، فالتأكد من سلامتها البيولوجية على المدى الطويل سيكون حاسمًا لاستخداماتها الطبية والصناعية، يمكن للبحوث المستقبلية أن تركز على تقليل السمية وزيادة الأمان البيولوجي في التطبيقات المختلفة.

**استدامة الإنتاج والتخليق:** مع تزايد التركيز على الاستدامة، من المتوقع أن تركز الأبحاث المستقبلية على تطوير طرق أكثر كفاءة بيئيًا في استخراج الشيتوزان من النفايات الزراعية، هذه البحوث ستعمل على تحسين طرق التوليف وتخليق الجسيمات النانوية، مما يساهم في تقليل التكلفة ويجعل العملية أكثر صديقة للبيئة.

من خلال هذه الآفاق المستقبلية، يمكننا تصور دور مهم للجسيمات النانوية المستخلصة من النفايات الزراعية في معالجة القضايا البيئية والصحية، بالإضافة إلى تحسين سبل استغلال الموارد المتجددة وتحقيق أهداف الاستدامة في مختلف المجالات.

# الملاحق

# الملـــلـحـــق I

## 1-المواد المستعملة:

| Les produits utilisés |
|---|
| الفصل الأول |
| حمض الكبريت ($H_2SO_4$, 98%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| حمض الهيدروكلوريك (HCl ،%97) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| بيروكسيد الهيدروجين ($H_2O_2$ ،%96) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| حمض الأسيتيك ($CH_3COOH$ ،%98) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| الشيتوزان (منخفض اللزوجة، قشور الجمبري، رقم المنتج 50494) |
| الفصل الثاني |
| حمض الأسيتيك ($CH_3COOH$ ،%98) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| حمض الكبريت ($H_2SO_4$, 98%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl, 98%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| هيدروكسيد الصوديوم (NaOH ،%97) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| حمض الهيدروكلوريك (HCl ،%97) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| كلوريد الصوديوم (NaCl, 98%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| حمض الأسكوربيك ($C_6H_8O_6$, 99.5%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| فوسفات أحادي البوتاسيوم ($KH_2PO_4$, 98%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| إيثانول ($C_2H_6O$, 99%) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma) |
| حلول ملحي فوسفاتي (PBS) pH=7.4 |
| البرتقال الأكريديني (AO) |
| خميرة الجعة Saccharomyces cerevisiae |
| جلوكوز |

## 2- الأجهزة المستعملة:

| Appareils d'occasion |
| --- |
| مطحنة كهربائية |
| ميزان حساس (OHRUS) |
| جهاز الرج الكهربائي (OHRUS) |
| جهاز الموجات فوق الصوتية |
| فرن تجفيف (DragLab DO 120) |
| جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-ATR (Nicolet IS5) |
| جهاز انعراج الأشعة السينية (Rigaku D/Max-2000, Tokyo, Japan) |
| جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-2450, Shimadzu, Duisburg) |
| المسح المجهري الإلكتروني (SEM/EDX, Leo Supra 55, Zeiss Inc., Oberkochen) |
| ماسح ضوئي ®Epson |
| مجهر EUROStar III Plus |
| جهاز الطرد المركزي Centrifuge (EZ Swing 3K- MODEL800) |
| مطحنة كهربائية (SKANEX HKOT-628 ) |

## الملـــلـــحـــق II

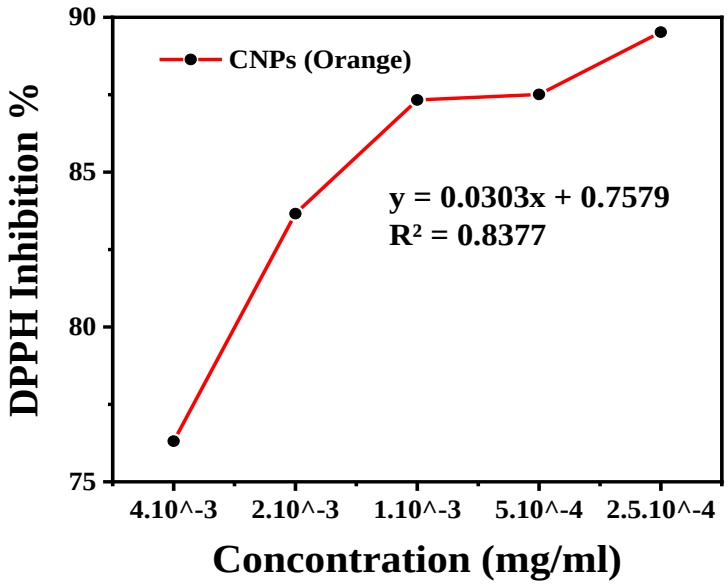
### 1- جدول الإمتصاصية الأشعة تحت الحمراء

| التردد ($cm^{-1}$) | الرابطة | المجموعة الوظيفية |
|---|---|---|
| 3640-3610 (s.sh) | O-H stretch ، hydroxyl | Alcohls ,phenols |
| 3500-3200 (s.b) | O-H stretch؛H-bonded | Alcohls.phenols |
| 3400-3250 (m) | N-H stretch | 1°,2° amines, amides |
| 3300-2500 (m) | O-H stretch | Carboxylic acids |
| 3300-3270 (n.s) | -C=C-H stretch | Alkynes (terminal) |
| 3100-3000 (s) | C-H stretch | Aromatices |
| 3100-3000 (m) | = C-H stretch | Alkenes |
| 3000-2850 (m) | C-H stretch | Alkenes |
| 2830-2695 (m) | H-C=O C-H stretch | Aldehydes |
| 2260-2210 (v) | C=N stretch | Nitriles |
| 2260-2100 (w) | -C=C- stretch | Alkynes |
| 1760-1665 (s) | C=O stretch | Carbonyls (general) |
| 1760-1690 (s) | C=O stretch | Carboxylic acids |
| 1750-1735 (s) | C=O stretch | Esters,saturated aliphatic |
| 1740-1720 (s) | C=O stretch | Aldehydes, saturated aliphatic |
| 1715 (s) | C=O stretch | α,β -unsaturated esters |
| 1710-1665 (s) | C=O stretch | Ketones , saturated aliphatic |

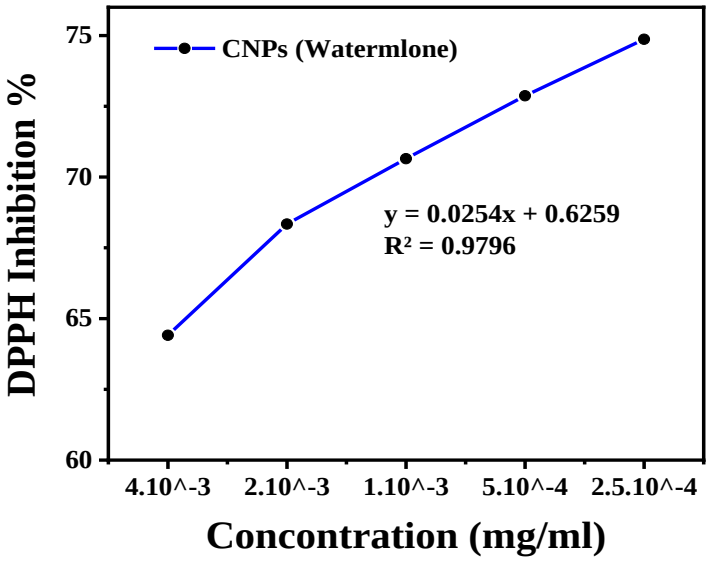
| | | |
|---|---|---|
| 1680–1640 (m) | C=O stretch | 1°,2° unsaturated aldehydes, ketones |
| 1650–1580 (m) | –C=C– stretch | Alkenes |
| 1600–1585 (m) | N–H bend | 1° amines |
| 1550–1475 (s) | C–C stretch (in-ring) | Aromatic |
| 1500–1400 (m) | N–O asymmetric stretch | Nitro compounds |
| 3100–3000 (m) | C–C stretch (in-ring) | Aromatic |
| 3000–2850 (m) | = C–H stretch | Alkenes |
| 2830–2695 (m) | H–C=O :C–H stretch | Alkanes |
| 2260–2210 (v) | C=N stretch | Aldehydes |
| 2260–2100 (w) | –C=C– stretch | Nitriles |
| 1760–1665 (s) | C=O stretch | Alkynes |
| 1760–1690 (s) | C=O stretch | Carbonyls (general) |
| 1750–1735 (s) | C=O stretch | Carboxylic acids |
| 1740–1720 (s) | C=O stretch | Esters, saturated aliphatic |
| 1730–1715 (s) | C=O stretch | Aldehydes saturated aliphatic |
| 1715 (s) | C=O stretch | α,β -unsaturated esters |
| 1710–1665 (s) | C=O stretch | Ketones , saturated aliphatic |

m = متوسط، w = ضعيف، s = قوي، n = ضيق، b = واسع، sh = حاد

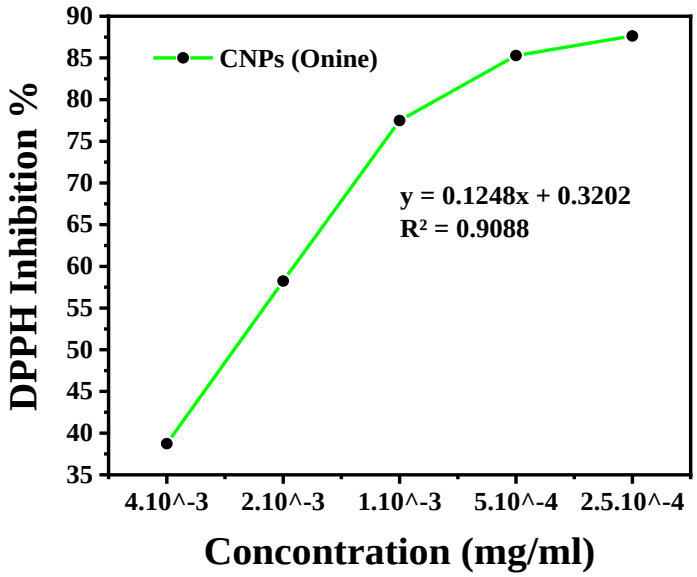
**المـلـحـق III**: نتائج اختبارات DPPH



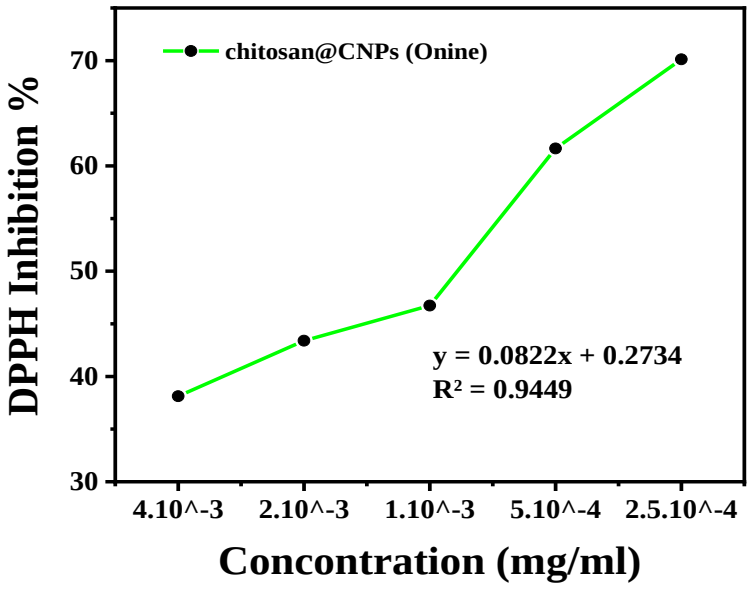

**الشكل 1**: منحني تثبيط الجذر DPPH ل CNPs (Orange).



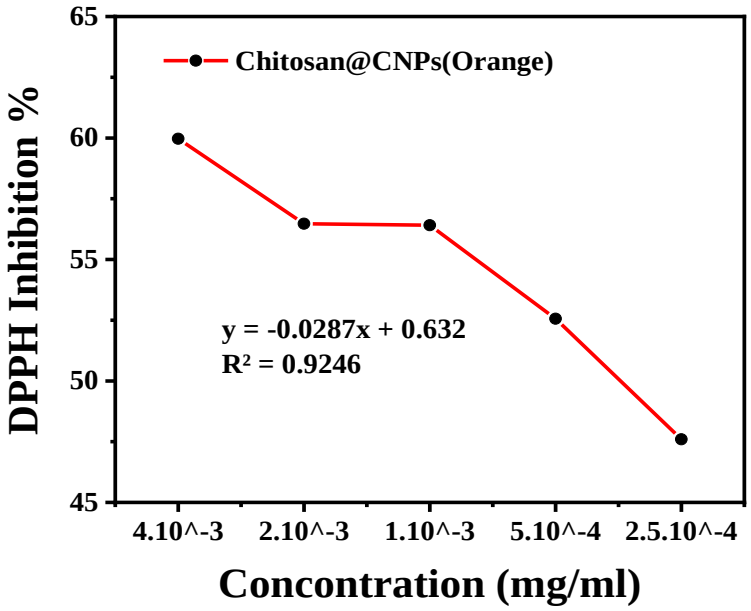

**الشكل 2**: منحني تثبيط الجذر DPPH ل CNPs (Watermlone).



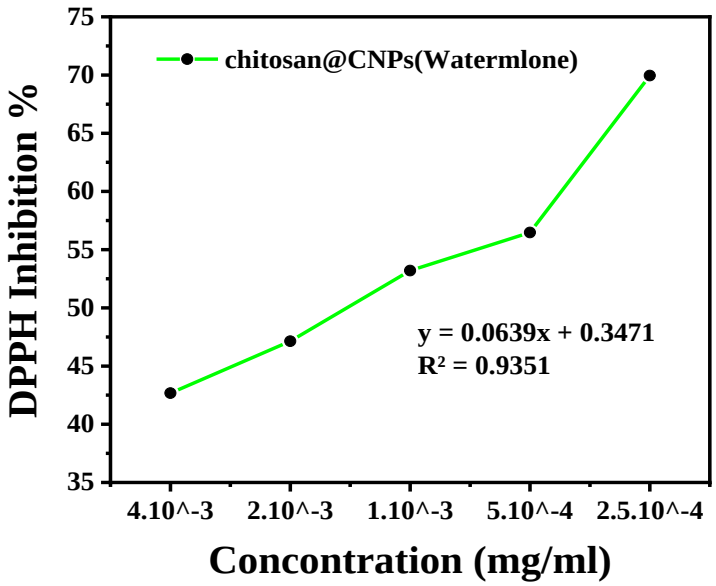

**الشكل 3:** منحني تثبيط الجذر DPPH ل CNPs (Onine).




**الشكل 4:** منحني تثبيط الجذر DPPH ل chitosan@CNPs (Onine) .




**الشكل 5:** منحني تثبيط الجذر DPPH ل chitosan@CNPs (Orange) .



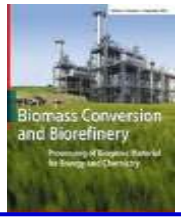

**الشكل 6:** منحني تثبيط الجذر DPPH ل chitosan@CNPs (Watermlone) .

# الإنجازات العلمية

# الإنـــــــــــجـــــــــــازات العـــــــــلـــــــــمـــــــــيـــــــــة

## 1. المنشورات - الملتقيات - براءة اختراع

### International / المـــنشـــــورات العـــلـمـــيـــة الـــدولـــيـــــة scientific publications

| | | |
|---|---|---|
| **Publisher**: Springer<br>**Impact factor**:4<br>**Category inter**: Q2<br>**Category nati**: A |  | **A. Ben. Amor**, H. Hemmami, M. T. Gherbi, B. S. Bachir, and A. Barhoum, " **Synthesis of spherical carbon nanoparticles from orange peel and their surface modification with chitosan: Evaluation of optical properties, biocompatibility,** |
| **Publisher**: Elservier<br>**Impact factor**:4.2<br>**Category inter**: Q2<br>**Category nati**: A | | **A. Ben. Amor**,I. Ben. Amor, H. Hemmami, S. Zeghoud, A.A. Alhamad , and M. Belkacem, " **Advances in carbon quantum dot applications:Catalysis, sensing, and biomedical innovations** " , Materials Science in Semiconductor Processing, , pp. 09, 2024. |

## 2. المـــــداخـــــــلات الـــــعـــــلمية

### International scientific conferences / الـــمؤتـــــمـــــرات

**ASMA Ben Amor**, Bachir BEN SEGHIR, Hadia Hemmami, **Étude expérimentale et étude de dynamique moléculaire sur les propriétés des nanoparticules de Matériaux à base de carbone**, The First **International** Seminar on Catalysis, Chemical Engineering & Green Chemistry " CACEG -2023" , February 22-23, 2023 – El Oued, Algeria

### National scientific conferences / الـــمؤتـــــمـــــرات العـــــلـــــمية الوطنية

,

**ASMA Ben Amor**, Hadia Hemmami, Ilham Ben Amor, Soumeia Zeghoud, **Green Synthesis of carbon nanoparticles from orange peel**, The 3rd Study Day on Materials Sciences & Applications (TSDMSA'24) 10 Dec 2024, University of El Oued.

## الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى التعرف على أهم خصائص الجسيمات الكربون النانوية (CNPs) و Chitosan@CNPsالمشتقة من قشور البطيخ الأحمر والبصل والبرتقال، و تم تحليل هذه الجسيمات باستخدام التقنيات القياسية مثل UV-Vis و FT-IRو XRDوSEM/EDX، كما تم تقييم أنشطتها في النشاط المضاد للأكسدة، واختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي، واختبارات السمية الخلوية، وتم تقيم قدرتها في تثبيط نمو خلايا المبيضة البيضاء باستخدام صبغة البرتقالي الأكريديني، بالإضافة إلى ذلك تم دراسة المحاكاة الجزيئية باستخدام نظريات الكم مثل DFT لمركب CQD-Chitosan بواسطة برنامج المحاكات الديناميكية Materials Studio .

أظهرت نتائج تحليل أطياف UV-Vis وجود قمم امتصاص مميزة عند 260 و283 و278 نانومتر، على التوالي، للجسيمات المستخلصة من قشور البطيخ والبصل والبرتقال، بينما تم حساب طاقات فجوة النطاق لهذه الجسيمات وكانت 3.94، 3.90 و3.81 الكترون فولط، على التوالي، و عند دمج الشيتوزان مع الجسيمات النانوية الكربونية، أظهرت أطياف UV-Vis لـ Chitosan@CNPs قمم امتصاص عند 290 و243 و282 نانومتر مع طاقات فجوة النطاق التي بلغت 3.42 و4.40 و3.81 الكترون فولط، على التوالي ، و تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة باستخدام اختبارDPPH ، حيث كانت قيم $IC_{50}$ لـ CNPsهي 0.773 مغ/مل (برتقال)، 0.383 مغ/مل (بصل)، و0.638 مغ/مل (بطيخ)، أما Chitosan@CNPsفقد أظهرت خصائص مضادة للأكسدة أفضل مع قيم $IC_{50}$ بلغت 0.617 مغ/مل (برتقال)، 0.3145 مغ/مل (بصل)، و0.37905 مغ/مل (بطيخ)، وتم اختبار النشاط المضاد للانحلال الدموي للجسيمات CNPs وChitosan@CNPs، وأظهرت CNPs من البرتقال نشاطًا مضادًا للانحلال الدموي بنسبة 70.1% عند التركيز الأعلى (20 مغ/مل)، بينما كانت النسبة 69.5% لـ CNPsمن البصل. وقد كان هذا الاتجاه ثابتًا عبر جميع التركيزات، وتم إجراء اختبارات السمية الخلوية على خلايا Saccharomyces cerevisiae و Candida albicansباستخدام تراكيز مختلفة من CNPs وChitosan@CNPs. لم تظهر الاختبارات تأثيرًا كبيرًا على قابلية الخلايا للبقاء أو النمو عند التركيزات المختبرة (حتى 20 مغ/مل)، مما يشير إلى أن الجسيمات النانوية لا تمتلك نشاطًا مضادًا للفطريات ضد Candida albicansعند التركيزات التي تم اختبارها.

أوضحت نتائج المحاكاة الجزيئية وجود فجوة طاقة منخفضة (1.75 إلكترون فولت) مع خصائص إلكترونية مميزة، حيث أظهر تحليل UV-Vis ذروة امتصاص رئيسية بين 350-400 نانومتر مع انزياح أحمر حتى 550 نانومتر، و كما أكد تحليل FTIR وجود روابط C-O و C=O في النطاق 1000-1700 سم$^{-1}$، بينما أبرز تحليل DOS كثافة حالات عالية بين -2 و-1 إلكترون فولت، وكشف ESP عن توزيع شحنات سالبة مرتفعة حول الشيتوزان وموجبة حول CQDs، مع تدرج حاد في توزيع الشحنة يدعم نقل الشحنة، و تتماشى هذه النتائج مع النتائج التجريبية، مثل انخفاض فجوة النطاق (3.42-4.40 إلكترون فولت) وطيف FTIR في 1050-1650 سم$^{-1}$، مما يعزز جدواها في التطبيقات الطبية والبيئية.

من خلال هذه الدراسة، يتم تسليط الضوء على الإمكانيات البيولوجية والبيئية للجسيمات النانوية الكربونية، وخاصة فيما يتعلق بتثمين النفايات الزراعية من قشور الفواكه والخضروات، مما يفتح آفاقًا لتطبيقاتها المستقبلية في مجال معالجة التلوث وتحقيق التنمية المستدامة.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية الكربونية، قشر البرتقال، الشيتوزان، النشاط المضاد للأكسدة، تثمين النفايات، النشاط المضاد للانحلال الدموي، السمية الخلوية، المحاكاة الجزيئية.

## Abstract

This study aims to explore the key properties of carbon nanoparticles (CNPs) and Chitosan@CNPs derived from the peels of red watermelon, onion, and orange. The nanoparticles were analyzed using standard techniques such as UV-Vis, FT-IR, XRD, and SEM/EDX, and their activities were evaluated for antioxidant properties, anti-hemolytic activity, cytotoxicity tests, and their ability to inhibit the growth of white blood cells using acridine orange staining. Additionally, molecular simulations were conducted using quantum theories such as DFT for the CQD-Chitosan complex via the Materials Studio dynamic simulation program.

The results of UV-Vis spectral analysis revealed distinct absorption peaks at 260, 283, and 278 nanometers, respectively, for CNPs extracted from watermelon, onion, and orange peels, with band gap energies calculated at 3.94, 3.90, and 3.81 electron volts, respectively. Upon combining chitosan with carbon nanoparticles, Chitosan@CNPs exhibited absorption peaks at 290, 243, and 282 nanometers, with band gap energies of 3.42, 4.40, and 3.81 electron volts, respectively. The antioxidant activity was assessed using the DPPH assay, where IC50 values for CNPs were 0.773 mg/mL (orange), 0.383 mg/mL (onion), and 0.638 mg/mL (watermelon), while Chitosan@CNPs showed improved antioxidant properties with IC50 values of 0.617 mg/mL (orange), 0.3145 mg/mL (onion), and 0.37905 mg/mL (watermelon). The anti-hemolytic activity of CNPs and Chitosan@CNPs was tested, with CNPs from orange showing 70.1% anti-hemolytic activity at the highest concentration (20 mg/mL), while those from onion showed 69.5%. This trend remained consistent across all concentrations. Cytotoxicity tests were conducted on Saccharomyces cerevisiae and Candida albicans cells using various concentrations of CNPs and Chitosan@CNPs, showing minimal impact on cell viability or growth at the tested concentrations (up to 20 mg/mL), indicating that the nanoparticles lack antifungal activity against Candida albicans at these concentrations.

Molecular simulation results revealed a low band gap energy (1.75 electron volts) with distinctive electronic properties. UV-Vis analysis showed a primary absorption peak between 350-400 nanometers with a red shift up to 550 nanometers. FT-IR analysis confirmed the presence

of C-O and C=O bonds in the range of 1000-1700 $cm^{-1}$, while DOS analysis highlighted high state density between -2 and -1 electron volts. ESP analysis indicated a distribution of high negative charges around chitosan and positive charges around CQDs, with a sharp gradient in charge distribution supporting electron transfer. These findings align with experimental results, such as a reduced band gap (3.42-4.40 electron volts) and FT-IR spectra at 1050-1650 $cm^{-1}$, enhancing their potential in medical and environmental applications.

This study highlights the biological and environmental potential of carbon nanoparticles, particularly in valorizing agricultural waste from fruit and vegetable peels, opening avenues for future applications in pollution treatment and sustainable development.

**Keywords**:

Carbon nanoparticles, Orange peel, Chitosan, Antioxidant activity, Waste valorization, Anti-hemolytic activity, Cytotoxicity, Molecular simulation.