الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستـــر أكاديمـــي

ميـــدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبـــة: هندسة طرائق

تخصـــص: هندسة كيميائية

مـن اعـداد الطلبـة:

1- كرطي حياة

2- رحومة عائشة

3- كراش خولة

الموضـــــوع

Bioinspired synthesis ofZnO NPs andPEG modification efficiency for Rose Bengal dye degradation

نوقشت في: 29/ 2025/05

أمام لجنة المناقشة:

منصر سهيلة	رئيسا	جامعة الوادي.
إلهام بن عمر	مناقشا	جامعة الوادي.
صلاح الدين لعويني	مشرفا	جامعة الوادي.
حسين صدام نصرات	مشرفا مساعدا	جامعة المنستير .

الموسم الجامعي: 2025/2024

ملخص:

تتناول هذه الدراسة شاملة للتصنيع الحيوي لجسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) بإستخدام مستخلصات نباتية صديقة للبيئة، بهدف تطوير طريقة مستدامة وغير سامة للإنتاج. تم تعديل هذه الجسيمات النانوية بالبولي إيثيلين جلايكول (PEG) لتحسين تشتتها، إستقرارها، وخصائصها السطحية، مما قد يؤثر إيجابًا على فعاليتها التحفيزية. تم توصيف الجسيمات النانوية المحضرة بدقة بإستخدام تقنيات متقدمة مثل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد تركيبها البلوري النانوي ، بالإضافة إلى مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورير (FTIR) لتأكيد نجاح عملية الارتباط بالـ PEG، وقد تم تقييم الكفاءة التحفيزية لكل من جسيمات ZnO النانوية الخام والمعدلة بالـ PEG في عملية نشاط التحفيز الضوئي لصبغة روز بنغال كملوث نموذجي للمياه. أظهرت النتائج المتحصل عليها كفاءة تحلل عالية للصبغة، حيث ساهم تعديل الـ PEG في تحسين الأداء التحفيزي بشكل ملحوظ مقارنة بالجسيمات غير المعدلة، مما يدل على الإمكانيات الواعدة لهذه المواد النانوية المطورة حيوياً في تطبيقات معالجة مياه الصرف الصناعي.

الكلمات المفتاحية:جسيمات أكسيد الزنك النانوية – بولي إيثلين جلايكول –نشاط التحفيز الضوئي – مطياف الأشعة تحت الحمراء –حيود الأشعة السينية

Résumé:

Cette étude approfondie Porte sur la biofabrication de nanoparticules d'oxyde de zinc (NP de ZnO) à partir d'extraits végétaux respectueux de l'environnement, dans le but de développer une méthode de production durable et non toxique. Ces nanoparticules ont été modifiées avec du polyéthylène glycol (PEG) pour améliorer leur dispersion, leur stabilité et leurs propriétés de surface, ce qui pourrait avoir un impact positif sur leur activité catalytique Les nanoparticules préparées ont été minutieusement caractérisées à l'aide de techniques avancées telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer leur structure nanocristalline, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour confirmer la conjugaison réussie médiée par le PEG. L'efficacité catalytique des nanoparticules de ZnO brutes et modifiées par le PEG a été évaluée pour la

dégradation photocatalytique du colorant rose Bengale, un polluant aquatique modèle

Les résultats obtenus ont démontré une efficacité élevée de dégradation des colorants, la modification du PEG améliorant considérablement les performances catalytiques par rapport aux particules non modifiées, démontrant le potentiel prometteur de ces nanomatériaux biodéveloppés dans

les applications de traitement des eaux usées industrielles

MOTS-clés : nanoparticulesd'oxyde de zinc – polyéthène glycol – activité photocatalytique –spectromètre inrarouge – diraction des rayons X

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات،

الحمد لله الذي وفق وسدد، وأعان ويسر، فله الحمد أولاً وآخراً.

إلى والديّ العزيزين، من غرسا فيّ بذور الطموح، وسقياها بالدعاء والحنان،

إلى من كانت محبتهم لي سنداً خفياً وقلوبهم ملاذاً آمناً..

جزاكم الله عني كل خير.

إلى إخوتي وأخواتي، أصدقائي ورفاقي في طريق العلم والسهر،

لكم أنتم، من كنتم نوراً في العتمة، وبسمة في لحظات التعب، أبعث شكري وامتناني.

إلى أساتذتي الكرام، مشاعل العلم، ودعاة الإلهام،

لكم تقديري واحترامي بما غرستموه فيّ من علم وفكر.

والى من كان وجوده في حياتي طمأنينة وصوت راحة

ودعاؤه سراً هو أسرار ثباتي،

إلى من لا تسعفني الكلمات لقول أكثر، لكنه حاضر في

القلب والدعاء... شكراً بحجم السماء.

وأخيراً إلى نفسي... التي أصرّت أن تصل رغم التعب

والتحديات،

هذا الإنجاز بداية لا نهاية بإذن الله.

خولة

بسم الله الرحمن الرحيم (وآخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين) صدق الله العظيم

أهدي تخرجي إلى من أحمل اسمه بكل فخر إلى من كلل العرق جبينه ومن علمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر إلى الذي الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره قلبي أبدا.

والدي العزيز (الحبيب كرطي)

إلى من جعلت الجنة تحت أقدامها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى الإنسانة العظيمة لطالما تمنت أن تقر عينها في يوم كهذا.

أمي الغالية (سميرة فريسي علوي)

إلى ضلعي الثابت وأماه أيامي إلى من شد عضدي بهم، فكانوا أنابيع أرتوي منها إلى خيرة أيامي وصفوتها إلى قرة عيني.

إخوتي وأخواتي الغاليين

إلى أمي الثانية

لكل من كان عونا وسندا لي هذا الطريق لصديقات

الوفيات ورفيقات السنين.

إلى سندي ومن أفاضت بمشاعرها ونصائحها المخلصة

صديقتي (سماح)

إليكم عائلتي أهدي هذا الانجاز وثمرة نجاحي التي لطالما

تمنيتها أنا اليوم أتممت أول شهاداته بفضله سبحانه و تعالى

فالحمد الله على ما وهبني وأه يعينني أينما كنت فمن قال أنا لها

نالها وأه أبت رغما عنها أتيت بها فالحمد الله شكرا وحبا

وامتنانا على البدأ والختام.

حياة

(وقل ربي زدني علما)(سورة طه 114)

-الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبتوفيقه تبلغ المنى، ونسير في دروب العلم والنور

-الى والدي العزيزين رمز التضحية والصبر، أنتما الجذور التي أنبتت هذا الحصاد فلكما كل الامتنان والدعاء

- والى روح اخي الغالي(عكاشة) رحلت جسدا وبقيت حيا في قلبي وذاكرتي أهدي اليك هذا العمل وأعلم أن روحك تبتسم لي من علو، أنت الحاضر في صمتي، والدعاء الدائم في سجودي، رحمك الله واسكنك فسيح جناته وجعل هذا العمل نورا يصل اليك

- الى إخوتي وأصدقائي أنتم العائلة التي أفخر بها والقلوب التي لا تعرف إلا الحب والعطاء

ـ الى أساتذتي الافاضل من غرسوا فينا بذور المعرفة وساعدوني لاقطف ثمارها جزاكم الله عني خير الجزاء

عائشة

الشكرُ ليس مجرّد كلماتٍ تُقال، بل هو عرفانٌ بالجميل، واعترافٌ بالفضل، وتقديرٌ لِمن أضاءوا دربنا بنور عطائهم، فكانوا لنا خير معين في رحلتنا العلمية. وإنّ من لا يشكر الناس لا يشكر الله، لذا فإنّ أقلّ ما يمكن تقديمه

لمن كان لهم الفضل في إنجاز هذا العمل هو كلمات شكر تخرج من القلب بصدق وامتنان.

أتقدّم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والعرفان إلى أستاذي المشرف الفاضل لعويني صلاح الدين، لما قدّمه لي من دعم علمي وتوجيهات قيّمة، وصبر وتفانٍ في متابعة هذا العمل. ولا أنسى أستاذتي الفاضلة كبير إيمان، فقد كانت ملاحظاتها النيرة مرشدًا لي في كل خطوة خطوتها نحو إتمام هذه المذكرة. كما أتقدّم بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ صدام حسين نصرات، لما أبداه من تعاون وتشجيع وملاحظات بنّاءة، أسهمت في إثراء هذا العمل العلمي، فله مني كل الامتنان والعرفان.

كما لا يسعني إلا أن أرفع أسمى آيات الشكر والتقدير إلى كل أساتذة قسم هندسة الطرائق بجامعة الشهيد حمه لخضر، الذين زرعوا فينا بذور المعرفة وساهموا في تكويننا أكاديميًا وفكريًا على مدى سنوات دراستنا.

وفي الختام، أسأل الله أن يجعل هذا العمل خالصًا لوجهه الكريم.

جدول المحتويات

العنوان	الصفحة
الملخص	
اهداء	-
شكر وعرفان	-
جدول المحتويات	-
قائمة الجداول	-
قائمة الأشكال	-
قائمة الاختصارات	-
مقدمة عامة	أ
الفصل الاول: **المواد النانوية**	
1- المقدمة	5
2- لمحة تاريخية	8
3- تعريف المواد النانوية	9
4- الجسيمات النانوية المعدنية	9
5- خصائص المواد النانوية المعدنية	10
5-1 الخصائص الحفزية	10
5-2 الخصائص المضادة للميكروبات	10
5-3 الخواص المغناطيسية	11
5-4 الخواص البصرية	11
5-5 خاصية الإهتزاز	11
6- أنواع وتصنيف المواد النانوية	12
6-1 المواد النانوية الكربونية	13
6-2 المواد النانوية المعدنية	13
6-3 المواد النانوية البوليمرية	13
6-4 المواد النانوية المركبة	13
7- تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد	14
8- تصنيف المواد النانوية حسب أصلها	15

8-1 المواد النانوية الطبيعية	15
8-2 المواد النانوية المعتمدة على الكربون	15
8-3 المواد النانوية الهندسية	15
8-4 الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن	15
8-5 المواد النانوية شبه الموصلة	16
8-6 المواد النانوية البوليمرية	16
8-7 المواد النانوية البيولوجية	16
8-8 المواد النانوية الهجينة	16
8-9 المواد النانوية المركبة	17
8-10 المواد النانوية ذاتية التجميع	17
9- طرق تركيب الجسيمات النانوية	17
9-1 منهج "من الأعلى للأسفل (Top-Down Approach) "	17
9-2 منهج "من الأسفل للأعلى(Bottom-Up Approach) "	18
10- طرق تصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية	18
10-1 توليفNPs بواسطة Sol-Gel طريقة الفيزيائية الفعالة	19
10-2 توليفNPs بواسطةSol-Gel عن طريق العملية الحرارية المائية	20
10-3 توليفNPs بواسطةSol-Gel بطريقة الكيمياء الخضراء (التوليف الحيوي)	21
11- آلية تصنيع الجسيمات النانوية بإستخدام المستخلصات النباتية	21
الفصل الثاني: **تقنيات التوصيف و نشاط التحفيز الضوئي**	
مقدمة	25
1- تقنيات توصيف الجسيمات النانوية	26
2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية	26
2-2 مطيافية الاشعة تحت الحمراء	27
2-3 حيود الأشعة السينية	28
2-4 المجهر الإلكتروني الماسح (scanningelectionmicroscope.SEM)	29
3- الامتزاز والتحفيز الضوئي	30

3-1 التحفيز الضوئي	32
3-2 الإمتزاز	33
3-3 العوامل المؤثرة على الإمتزاز والتحفيز الضوئي	35
الفصل الثالث: **النتائج والمناقشة والتحليل**	
1_المقدمة	38
2_المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة	38
3_تحضير عينات ZnO	40
3_1-تحضير المستخلص(قشور الليمون)	40
3_2-تحضير جسيمات ZnO النانوية	40
4_تحضير عينات ZnO/PEG	41
5_المناقشة والنتائج	42
5_1-تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible)	42
5_2-تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared)	43
6_نشاط التحفيز الضوئي	47
7_مناقشة نتائج التحفيز الضوئي	48
خلاصة الفصل	50
الخـــاتـــمـــة	51
قائمة المصادر والمراجع	53

قائمة الجداول

العنوان	الصفحة
الجدول (II.1): جدول يوضح المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي	34
الجدول (III.1): المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة	39
الجدول (III.2):يوضح ترقيم بيشر ZnO NPs - ZnO/PEG مع الزمن	47

قائمة الأشكال

العنوان	الصفحة
شكل (I –1): أنواع الجسيمات النانوية	12
شكل (I –2): أنواع المواد النانوية ذات أساس كربوني	12
شكل (I –3): طرق تركيب الجسيمات النانوية	18
شكل (I –4): رسم تخطيطي تمثيلي Sol-Gel	19
شكل (I –5): رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة الكيمياء الخضراء	20
شكل (II –1): جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية	26
شكل (II –2): جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء	28
شكل (II –3): جهاز حيود الاشعة السينية	28
الشكل (III.–1): الأدوات والأجهزة المستخدمة	39
الشكل III. (–2): تمثل بودرة جسيمات ZnO NPs النانوية	41
الشكل (III.–3): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية UV–Vis لجسيمات ZnO NPs و ZnO/PEG	43
الشكل (III.–4): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR لجسيمات ZnO NPs	44
الشكل (III.–5): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR لجسيمات ZnO/PEG	45
الشكل (III.–6): يوضح منحنى تحليل حيود الأشعة السينية XRD لـZnO NPs	46
الشكل (III.–7): يوضح منحنى تحليل حيود الأشعة السينية XRD لـ ZnO/PEG	46
الشكل (III–8): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية لنشاط تحفيز الضوء لمركب ZnO NPs	49
الشكل (III.–9): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية لنشاط تحفيز الضوء لمركب ZnO/PEG	49

قائمة الاختصارات

الاختصار	المقصد
ZnO NPS	جسيمات أكسيد الزنك
PEG	بولي إيثيلين جلايكول
NPS	جسيمات النانوية المعدنية
CU2O	أكسيد النحاس الأحادي
0D	بعدي صفري
1D	أحادي البعد
2D	ثنائي الأبعاد
3D	ثلاثي الأبعاد
UV_visble	التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية
XRD	طيف حيود الأشعة السينية
FTIR	التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء
RB	صبغة وردية البنغال
PH	درجة الحموضة
TiO2	التيتانيوم
Al2O3	أكاسيد الألومنيوم
AgNPs	جسيمات الفضة (silver nanoparticules)
SiO2	أكسيد السيليكون
Fe2O3	أكسيد الحديد
λ max	القيمة الأعضمية

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تُعد تكنولوجيا الجسيمات النانوية من أبرز المجالات الحديثة في العلوم والهندسة، لما لها من تأثير كبير في تحسين خصائص المواد وتوسيع نطاق تطبيقاتها [1]. يُعتبر أكسيد الزنك (ZnO) أحد أهم أشباه الموصلات النانوية التي تتميز بخواص بصرية وكيميائية فريدة، مما يجعله فعالاً في تطبيقات التحفيز الضوئي لمعالجة الملوثات العضوية في المياه[2]،ومن بين العوامل التي تؤثر على خصائص ZnO النانوية هو تركيز البولي إيثيلين جلايكول (PEG) المستخدم كمادة مضافة أثناء التحضير، حيث يُعتقد أنه يؤثر على حجم الجسيمات، فجوة الطاقة، وبالتالي النشاط التحفيز الضوئي.تكمن أهمية هذا البحث من الحاجة الماسة إلى تطوير تقنيات صديقة للبيئة لمعالجة الملوثات الصناعية التي تهدد جودة المياه والبيئة بشكل عام ،إستخدام جسيمات ZnO النانوية المحضرة بتراكيز مختلفة من PEG قد يوفر وسيلة فعالة لتحسين كفاءة التحفيز الضوئي، مما يسهم في إنتاج حلول معالجة مياه أكثر استدامة واقتصادية.

جاء اختيار هذا الموضوع نتيجة للإهتمام المتزايد بالتقنيات النانوية في المجال البيئي، بالإضافة فهم هذا التأثير يمكن أن يفتح آفاقًا جديدة لتعديل وتحسين أداء المواد النانوية المستخدمة في التحفيز الضوئي.

وهدف هذا البحث هو تحضير جسيمات ZnO النانوية وتغليفها PEG.دراسة تأثير PEG على الخصائص البنيوية والبصرية لجسيمات ZnO.

تقييم النشاط التحفيز الضوئي لهذه الجسيمات في تحلل صبغة روز بنغان كنموذج للملوثات العضوية.

قسمة هذه الدراسة إلى ثلاثة فصول :

الفصل الأول: المواد النانوية

الفصل الثاني :تقنيات التوصيف ونشاط التحفيز الضوئي

الفصل الثالث :الجزء العملي يتضمن تحضير جسيمات ZnO باستخدام طريقة خضراء مع تغليف Zno بالبوليمر PEG

تحليل الخصائص البنيوية باستخدام تقنيات الأشعة السينية.

دراسة الخصائص البصرية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية ومطياف الأشعة تحت الحمراء

تقييم أداء نشاط التحفيز الضوئي من خلال مراقبة تحلل صبغة روز بنغان تحت الإشعاع فوق البنفسجي.

وفي الأخير أنهينا هذا البحث بخلاصة أوجزنا فيها أهم ما تطرقنا إليه خلال هذا البحث .

الفصل الأول:

المواد النانوية

1- المقدمة:

تعد تكنولوجيا النانو ثورة علمية كبرى لا تقل أهمية عن الثورة الصناعية التي نقلت البشرية إلى عصر الآلات، أو الثورة التكنولوجية التي أدخلتنا إلى عصر الفضاء والإتصالات والإنترنت، فبفضل قدرتها على إنتاج مواد ذات أهمية بالغة في شتى المجالات، بجودة أعلى وتكلفة أقل، تمثل تقنية النانو مفتاحًا جوهريًا للتقدم العلمي في المستقبل، ويرى بعض العلماء أن ما ستقدمه هذه التكنولوجيا في السنوات القادمة سيفوق بكثير ما تم اكتشافه منذ نشأة الأرض، نظرًا لما تتيحه من إمكانيات غير محدودة في مختلف المجالات العلمية والتطبيقية إنها بالفعل إحدى التقنيات الحديثة الواعدة التي يُنتظر أن تحدث تحولات جوهرية في ميادين متعددة من الحياة.

في هذا الفصل، سنتناول بشكل شامل المواد النانوية، مع التركيز على الجسيمات النانوية المعدنية مثل أكسيد الزنك (ZnO). سنستعرض لمحة تاريخية عن تطور هذا المجال، بالإضافة إلى تعريفات المواد النانوية وخصائصها المميزة،كما سنتناول أهم التطبيقات الحديثة لهذه المواد.

2-لمحة تاريخية :

تطور علم المواد النانوية تطورًا مذهلًا عبر العصور، إذ لم يعد مجرد فكرة في أذهان العلماء، بل تحول إلى فرع علمي متقدم له تطبيقات واسعة، ومن المثير للإهتمام أن إستخدام المواد النانوية ليس حديثًا تمامًا، فقد وظف الإنسان الألياف النانوية الطبيعية، كألياف الإسبستوس، في تقوية الخزف منذ أكثر من 4500 سنة، مما يعكس فطنة مبكرة في إستغلال خصائص المواد على المستوى الدقيق.[3] تجلّت براعة الكيمياء في مصر القديمة من خلال إستخدامها الرائد للرصاص في صناعة مستحضرات التجميل، قبل أكثر من أربعة آلاف عام. فقد توصّل المصريون منذ العصر اليوناني الروماني إلى تحضير صبغات للشعر تعتمد على أملاح الرصاص،أما الإبتكار الأبرز فكان في إنتاج أول صبغة صناعية باللون الأزرق، حيث إستخدموا مزيجًا دقيقًا بحجم النانو من الزجاج والكوارتز، وذلك في القرن الثالث قبل الميلاد، في إنجاز يعكس فهمًا مذهلًا لتركيب المواد ودقة التعامل معها في ذلك الزمن المبكر [4]،[5] ،كان اللون الأزرق بصيغته المعقدة المكوّنة من(SiO2/CaCuSi4O) الزجاج والكوارتز ،علامة فارقة في الفنون الزخرفية للحضارات القديمة الواقعة ضمن حدود الإمبراطورية الرومانية، كمصر وبلاد الرافدين وبلاد ما بين النهرين واليونان، وقد كشفت التنقيبات الأثرية عن استخدام واسع لما يُعرف بـ"الأزرق المصري" في تزيين المعابد والقطع الفنية، مما يعكس ذوقًا رفيعًا وفهمًا متقدمًا للمواد وخصائصها الجمالية في تلك العصور.

تم إكتشاف استخدام المعادن في تحضير المواد منذ العصور القديمة ،حيث قام المصريون القدماء وسكان بلاد ما بين النهرين بصناعة الزجاج بإستخدام بعض المعادن ، وهو ما يمكن اعتباره من أولى المؤشرات على ظهور الجسميات النانوية المعدنية [6] ، وتعد هذه المواد القديمة أمثلة مبكرة على المواد النانوية التركيبية التي إستخدمت في تطبيقات عملية،فخلال العصر البرونزي (1200-1000 قبل الميلاد) تم العثور في منطقة Frattesina di Rovigo (إيطاليا) على زجاج أحمر اللون يعود تاريخه

إلى الفترة ما بين 100و400 سنة قبل الميلاد ، ويعتقد أن لونه الأحمر اللامع ناتج عن وجود جسيمات نانوية من النحاس أكسيد النحاس (Cu2O) [7]،وعلى الرغم من قدم هذه المادة ، إلا أن الزجاج الروماني يعد من أوائل الأمثلة لإستخدام المعادن النانوية،إلى جانب إستخدامات أخرى ظهرت في حضارات قديمة متعددة .

أم مصطلح "تقنية النانو " (Nanotechnology) ،فقد تم طرحه لأول مرة سنة 1974 من طرف الفيزيائي الياباني نوريو تانيغوتشي Norio Taniguchi [8] ومنذ ذالك الحين ، تطورت تقنيات التصنيع المواد النانوية ، مثل الترسيب الكيميائي بالبخار وتقنيات الليزر ، مما ساهم في تطوير مواد جديدة وتحسين خصائصها في العديد من المجالات ، كالإلكترونيات ،الطب ،علم المواد ،البيئة ،والطاقة،ويشهد هذه المجال تطورا متسارعا إتاح إنتاج مواد دقيقة وعالية الكفاءة على مقياس النانومتر،مما ساعد في تقديم حلول لمشكلات متنوعة مثل التلوث البيئي ،تحسين التشخيص والعلاج الطبي ،وتطوير التكنولوجيا. ويعد علم النانو من العلوم التي تفتح أفاقا جديدة إذا يواجه تحديات كبيرة ،لكنه في المقابل يوفر فرصا واعدة لتطوير تقنيات مبتكرة لمستقبل اكثر تقدما [8].

يمكن سرد تعريفات لأهم المصطلحات المستخدمة في علم النانو وهي [9]

- الطبقة النانوية: هي مادة نانوية لها بعد واحد يتراوح بين 1 و 100 نانومتر
- علم النانو: يختص بدراسة المواد على المستوى الذري والجزيئي في أبعاد اقل من 100 نانومتر مع التركيز على خصائصها الفريدة.
- تكنولوجيا النانو: تقنية تهتم بتطوير مواد وتراكيب نانوية (1–100 نانومتر) تمتاز بخواص جديدة ناتجة عن صغر الحجم.
- المواد النانوية: مواد تتوافق أبعادها الداخلية أو الخارجية مع المقياس النانومتري.

• الجسيمات النانوية: جسيمات ثلاثية الابعاد ضمن النطاق النانوي ، وقد يستخدم مصطلح "الصفائح النانوية" حسب شكل الجسيم.

• الالياف النانوية: هياكل خيطية بابعاد نانوية ،يكون أحد أبعادها أكبر بوضوح من البقية.

• مركب النانو: مادة متعددة المكونات تحتوي على طور واحد على الأقل بأبعاد نانوية.

• البنية النانوية: تنظيم الذرات داخل المركبات في نطاق النانو ، مما يمنحها خصائص مميزة.

3-تعريف المواد النانوية :

هي مواد تتراوح ابعادها بين 1و100 نانومتر، وتتميز بخصائص فريدة تختلف عن المواد التقليدية مثل زيادة التفاعل الكيميائي والصلابة والتوصيل تستخدم في مجالات متعددة كالصحة والطاقة... [10]

يمكن تصنيف المواد النانوية إلى عدة أنواع رئيسية، مثل:

- الجسيمات النانوية: جزيئات ذات حجم نانوي، تتمتع بخصائص عالية النشاط بسبب المساحة السطحية الكبيرة.

- الأغشية النانوية: طبقات رقيقة جدًا من المواد تتراوح سماكتها بين النانو متر.

- الأنابيب النانوية: هياكل أسطوانية نانوية تمتاز بخصائص ميكانيكية وكهربائية ممتازة.

تتمتع المواد النانوية بعدد من الخصائص غير التقليدية مثل الإستقرار الحراري العالي، التوصيل الكهربائي المحسن، والنشاط الكيميائي المتزايد، مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات المبتكرة في مجالات مثل التكنولوجيا البيئية والطاقة المتجددة.

4-الجسيمات النانوية المعدنية :

يعود أصل كلمة "النانو" إلى الكلمة اليونانية nanos التي تعني "القزم " في إشارة الى الحجم المتناهي الصغر،ويستخدم مصطلح النانومتر كوحدة قياس تساوي جزء من مليار من المتر (1نانومتر = 10^{-9} متر)،أو جزء من مليون من المليمتر ،ما يبرز دقته المتناهية .

تعرف الجسمات النانوية المعدنية بأنها مواد صلبة دقيقة لا يقل أحد أبعادها عن 1نانومتر ولا يتجاوز 100نانومتر،وهي غالبا ما تكون عبارة عن تجمعات من الذرات أو الجزيئات تعرف بإسم الركامات الذرية أو الجزيئية– (atomiic or molecular aggregates) ذات بنية نانوية فريدة ،وتمنحها هذه البنية خصائص إستثنائية مقارنة بنفس المادة في الحجم الاكبر،مثل المساحة السطحية المرتفعة ،والطاقة السطحية العالية ،إضافة إلى تأثير التقييد الكمي(quantum confinemment) الذي يؤدي إلى تغير سلوكها الإلكتروني والبصري بشكل ملحوظ [11].

تقنية النانو تمثل ثورة علمية حديث،تركز على تصنيع المواد وهياكل بحجم النانومتر،ما يمنحها خصائص غير مألوفة ،تظهر الجسيمات النانوية سلوكا فريدا في المجالات الكيميائية والمغناطيسية والبيولوجية بفضل سطحها العالي ونشاطها المتميز،وبفضل إستقرارها وتوافقها الحيوي وإنخفاض سميتها،أصبحت أداة واعدة في الطب الحديث ،خصوصا في التشخيص والعلاج الموجه لأمراض معقدة كالسرطان [12].

5-خصائص المواد النانوية المعدنية:

يُفسرالإنتقال من البنية الضخمة لأكاسيد المعادن إلى صورتها النانوية عن ظهور خصائص وظيفية فريدة وغير تقليدية وفي هذا السياق، سيتم إستعراض موجز للخصائص التحفيزية، والمضادة للميكروبات، والمغناطيسية، والبصرية، والإهتزازية التي تميز جسيمات الأكسيد النانوية [12].

5-1 الخصائص الحفزية:

يمثل التحفيز أحد التطبيقات المحورية للجسيمات النانوية، إذ استُخدمت مواد مثل الألومنيوم، والحديد، وثاني أكسيد التيتانيوم، والسيليكا كمحفزات فعالة بفضل مساحتها السطحية الكبيرة وخصائصها البنيوية الفريدة، ومع أن آلية هذا النشاط التحفيزي لم تُفهم بالكامل بعد، فإن التحكم في التركيب، والشكل، والحجم، أتاح تصميم محفزات نانوية أكثر انتقائية وكفاءة.

وتكمن الأهمية في فهم كيف تؤثر الخصائص الفيزيائية على الأداء التحفيزي، وكيف تسهم تقنيات التصنيع في ضبط هذه الخصائص،ومن خلال هذا الفهم، يمكن تطوير محفزات نانوية ذكية تدعم تفاعلات أكثر كفاءة، باستهلاك طاقة أقل، وإنتاج نفايات أدنى، مما يسهم في تقليل الأثر البيئي للتفاعلات الكيميائي [13]، [14].

5-2 الخصائص المضادة للميكروبات:

تعرف الخصائص المضادة للميكروبات بأنها قدرة المواد على قتل أو تنشيط نمو الكائنات الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات والفيروسات،وتعد هذه الخصائص ذات أهمية كبيرة في التكبيقات الطبية والصناعية تعمل المواد المضادة للميكروبات عبر أليات تشمل إتلاف الغشاء الخلوي،والتداخل مع الحمض النووي وقد أثبتت المواد النانوية ،مثل جسيمات الفضة (Silver nanoparticler -AgNPs) وأكاسيد الزنك (ZnO) والتيتانيوم (TiO_2) فعاليتها العالية في هذا المجال. [15]

5-3 الخواص المغناطيسية:

تظهر المواد النانوية خصائص مغناطيسية فريدة تعزى بشكل أساسي إلى تأثيرات الحجم وتقليل الأبعاد البلورية ،فعند تقليص أبعاد الحبيبات إلى النطاق النانومتري ،تزداد نسبة الذرات الموجودة على السطح مقارنة بالذرات داخل البنية البلورية،هذا الإرتفاع في نسبة الذرات السطحية يقضي إلى تعزيز عدم التماثل في البيئة المحيطة بالذرات،مما يؤدي إلى تقوية العزوم المغناطيسية السطحية ،وكنتيجة لذالك ترتفع الكثافة المغناطيسية الإجمالية للمادة ،مما يعكس تحسنا ملحوظا في خصائها المغناطيسية [16].

5-4 الخواص البصرية:

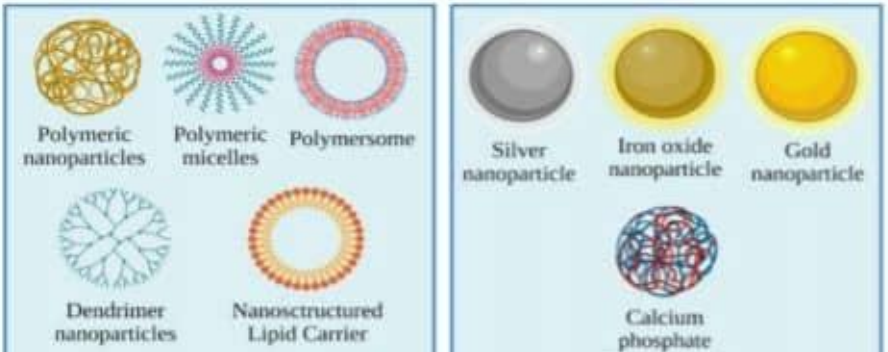
تعد الجسيمات المعدنية النانوية (NPs) من أبرز مكونات المواد النانوية المركبة ،لما لها من خصائص فريدة مثل تأثير الحجم الكمومي وتوصيل الإلكترون المفرد،تستخدم هذه المواد في تصميم دعامات ضوئية متقدمة للإكترونات الضوئية ،حيث يؤدي التحكم في حجمها إلى تحسين كفاءة التبديل البصري وخفض عتبة التشغيل،وتتميز بإمكانات عالية في أنظمة الإتصال والحوسبة بسرعات تبديل قد تصل إلى 100غيغاهرتز [17] ،[18].

5-5 خاصية الإهتزاز:

تمثل دراسة الخصائص الفيزيائية للجسيمات النانوية أساسا لفهم المواد النانوية المركبة والتحكم في تصنيعها ،وتعد كثافة حالات الإهتزاز (VDOS) مؤشرا محوريا ليس فقط لفهم ديناميكيات الشبكة .بل أيضا لتفسير خصائص مثل السعة الحرارية وسرعة الصوت وهذا يجعلها أداة فعالة لتتبع التحولات الهيكلية في الجسيمات النانوية [18] ،[19].

6-أنواع وتصنيف المواد النانوية :[20]

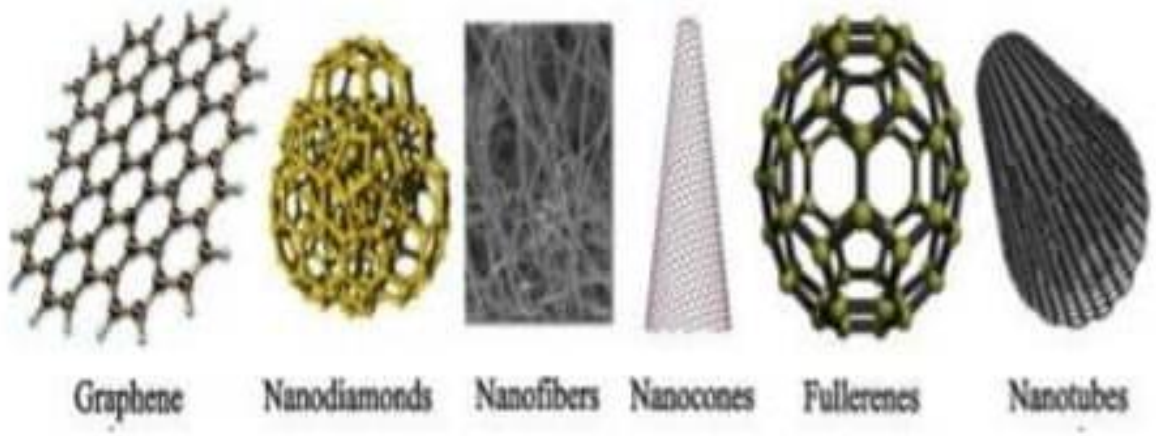
يتم تصنيف المواد النانوية إلى أربع فئات رئيسية إستنادًا إلى خصائصها الكيميائية والبنيوية، على النحو التالي:



الشكل (I. 1): أنواع الجسيمات النانوية [21]

6-1 المواد النانوية الكربونية:

تتضمن هذه الفئة المواد النانوية المكونة من الكربون، مثل أنابيب الكربون النانوية، الجرافين الفوليرين (Fullerene) وألياف الكربون النانوية تتميز هذه المواد ببنيتها الفريدة وخصائصها الميكانيكية الممتازة، فضلاً عن كونها موصلات فعالة للحرارة والكهرباء. على سبيل المثال، يُستخدم الجرافين في تطبيقات الطاقة والتحفيز بفضل بنيته ثنائية الأبعاد. [22]



الشكل (I. 2):أنواع المواد النانوية ذات أساس كربوني [22]

6-2 المواد النانوية المعدنية:

تشمل الفضة ،الذهب ،الحديد وأكاسيد مثلZnO و TiO2 ،تتميز بخصائص كهربائية ،بصرية وتحفيزية مما يجعلها مفيدة في التطبيقات الطبية ،البيئية والصناعية .[20]، [22]

6-3 المواد النانوية البوليمرية :

هي أنظمة ذكية مصنوعة من بوليمرات قابلة للتحكم تستخدم في التطبيقات الطبية الحيوية مثل توصيف الأدوية بدقة وإستهداف الخلايا المرضية ،بفضل خصائصها مثل التحلل الحيوي ،الإستجابة للمحفزات وسهولة تعديل سطحها لتلائم أغراضا علاجية وتشخيصية متعددة [20]،[22]

6-4 المواد النانوية المركبة :

عبارة عن مواد تتكون من مصفوفة بوليمرية تحتوي على إضافات نانوية مثل الأنابيب الكربون أو الطين تساهم هذه الإضافات في تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية والكهربائية للمادة. [20]،[22]

7-تصنيف المواد النانوية حسب الأبعاد:

يمكن تصنيف المواد النانوية بناء على عدد أبعادها التي تقل عن 100 نانومتر ، تعتمد هذه المواد في الأصل على الخامات التقليدية مثل الفلزات والسبائك وأشباه الموصلات والزجاج والسيراميك والبوليمرات. إليك تفصيل لأنواعها :

1. المواد النانوية صفرية الأبعاد(Zero-Dimensional) 0D: تعرف هذه المواد بأن جميع أبعادها الثلاثة الطول والعرض والإرتفاع تقل عن 100 نانومتر. وغالبا ما تكون على شكل جسيمات أو حبيبات صغيرة جدا. ومن أمثلتها الشائعة النقاط الكمومية (Quantum Dots) و الجسيمات النانوية (Nanoparticles)مثل أكاسيد الفلزات وأكاسيد السيليكون (SiO2) وأكاسيد التيتانيوم (TiO2) وأكاسيد الألومنيوم (Al2O3) وأكاسيد الحديد .(Fe2O3) تتصدر هذه الفئة قائمة الإنتاج العالمي من مواد الناتو نظرًا لتعدد استخداماتها في صناعة الالكترونيات ومواد البناء، حيث تحل محل المواد التقليدية. [23]

2. مواد نانوية أحادية البعد(One-Dimensional)1D : تتميز هذه المواد بأن أحد أبعادها يقل عن 100 نانومتر ، بينما البعدان الآخران لا يشترط أن يكونا في المقياس النانوي، من الأمثلة الشائعة على ذلك الرقائق أو الأغشية الرقيقة (Thin Layers)، والتي تستخدم بشكل واسع في طلاء الأسطح المعدنية للحماية من التأكل والصدأ. [24] [25]

3. مواد نانوية ثنائية البعد(Two-Dimensional) 2D: تشمل هذه الفئة المواد التي يقل بعدان من أبعادها عن 100 نانومتر، من أبرز الأمثلة عليها أنابيب النانو (Nano Tubes) مثل أنابيب الكربون النانوية، وألياف النانو (Nano Fibers) ، وأسلاك النانو(Nano) Wires) تستخدم أنابيب الكربون الثانوية كمعززات قوية للمواد الفلزية، مما يحسن من صلادتها وخصائصها الميكانيكية. [24] [25].

4. مواد نانوية ثلاثية البعد(Three-Dimensional) 3D: هي المواد التي تكون جميع أبعادها الثلاثة أقل من 100 نانومتر، مثل حبيبات النانو (Nano Particles) والمواد السيراميكية فائقة النعومة تتصدر هذه الفئة قائمة المواد النانوية المنتجة عالميا نظرا لتنوع إستخداماتها، تدخل أكاسيد الفلزات المختلفة مثل أكاسيد السيليكون وأكاسيد التيتانيوم (TiO) وأكاسيد الألومنيوم وأكاسيد الحديد في العديد من الصناعات، بما في ذلك الإلكترونيات ومواد البناء، كبدائل للمواد التقليدية. [24]،[25]

8-تصنيف المواد النانوية حسب أصلها:

يمكن تصنيف المواد النانوية بناءً على مصدرها أو طريقة إنتاجها إلى عدة فئات رئيسية، يعرض هذا التصنيف الشائع أنواع المواد النانوية المختلفة، مع التركيز على خصائصها وتطبيقاتها المميزة.[20]،[26]

8-1 المواد النانوية الطبيعية:

توجد هذه المواد بشكل طبيعي في البيئة وتمتلك أبعادًا نانوية أو خصائص فريدة، تشمل أمثلة عليها الجسيمات النانوية المتكونة من الإنفجارات البركانية، والجسيمات النانوية الموجودة في بعض أنواع الطين، بالإضافة إلى الأنابيب النانوية التي تتكون طبيعيًا في بعض المعادن. [20] ،[26]

8-2 المواد النانوية المعتمدة على الكربون:

تتكون هذه الفئة بشكل أساسي من ذرات الكربون، من أبرز الأمثلة عليها:

الجرافين: طبقة واحدة من ذرات الكربون مرتبة في شبكة سداسية.

أنابيب الكربون النانوية: هياكل أسطوانية مجوفة تتكون من صفائح جرافين ملفوفة.

الفوليرينات: جزيئات كربونية كروية أو بيضاوية الشكل. [20] ،[26]

8-3 المواد النانوية الهندسية:

يتم تصميم هذه المواد وتصنيعها بشكل متعمد لتطبيقات محددة. تشمل هذه الفئة الجسيمات النانوية، والأسلاك النانوية، والأنابيب النانوية التي يتم إنشاؤها في المختبرات. [20]،[26]

8-4 الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن:

تُصنع هذه الجسيمات من معادن مختلفة مثل الفضة، الذهب، والحديد، أو من أكاسيد المعادن مثل أكسيد الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم، غالبًا ما تتميز هذه الجسيمات بخصائص كهربائية، بصرية، أو تحفيزية ممتازة. .[20] ،[26]

8-5 المواد النانوية شبه الموصلة:

تتكون هذه المواد عادةً من أشباه الموصلات ولها تطبيقات واسعة في مجالات الضوئيات والإلكترونيات. من الأمثلة الشائعة:

النقاط الكمومية: بلورات شبه موصلة صغيرة جدًا تظهر خصائص بصرية وكهربائية تعتمد على حجمها. [20] ،[26]

الأسلاك النانوية: هياكل شبه موصلة ذات أبعاد نانوية مصنوعة من مواد مثل السيليكون.

8-6 المواد النانوية البوليمرية:

تتكون هذه المواد من بوليمرات أو جسيمات نانوية قائمة على البوليمر، تُستخدم بشكل واسع في توصيل الأدوية، والطلاءات، والتطبيقات الطبية الحيوية المتنوعة. [20] ،[26]

8-7 المواد النانوية البيولوجية:

تُشتق هذه المواد من مصادر بيولوجية أو تُجمع بإستخدام العمليات البيولوجية. تشمل أمثلة عليها:

الجسيمات الشحمية :(Liposomes) حويصلات كروية تتكون من طبقات دهنية مزدوجة.

الجسيمات النانوية القائمة على البروتين: هياكل نانوية تُبنى بإستخدام البروتينات.

تركيبات تكنولوجيا النانو للحمض النووي :(DNA Nanostructures) هياكل معقدة تُصمم بإستخدام الحمض النووي. [20] ،[26]

8-8 المواد النانوية الهجينة:

تجمع هذه المواد بين نوعين أو أكثر من المواد أو المواد النانوية المختلفة للإستفادة من خصائصها الفريدة. على سبيل المثال، يمكن الجمع بين أنابيب الكربون النانوية والجسيمات النانوية المعدنية لإنشاء مركبات نانوية هجينة بخصائص محسّنة. [20] ،[26]

8-9 المواد النانوية المركبة:

تتكون هذه المواد من مادة مصفوفة مع إضافات نانوية مدمجة. مثال على ذلك، المركبات النانوية البوليمرية التي تحتوي على مواد حشو نانوية مثل الطين أو أنابيب الكربون النانوية لتحسين خصائصها الميكانيكية أو الحرارية. [20] ،[26]

8-10 المواد النانوية ذاتية التجميع:

تتشكل هذه المواد من خلال عمليات التجميع الذاتي، حيث تقوم الجزيئات أو الجسيمات النانوية بترتيب نفسها في هياكل منظمة . [20] ،[26]

9-طرق تركيب جسيمات النانوية:

إن تصنيع المواد النانوية، على الرغم من تنوع الأدوات والأساليب المتاحة التي تختلف في جودتها وسرعتها وتكلفتها، يندرج بشكل أساسي تحت منهجين تقنيين رئيسيين:

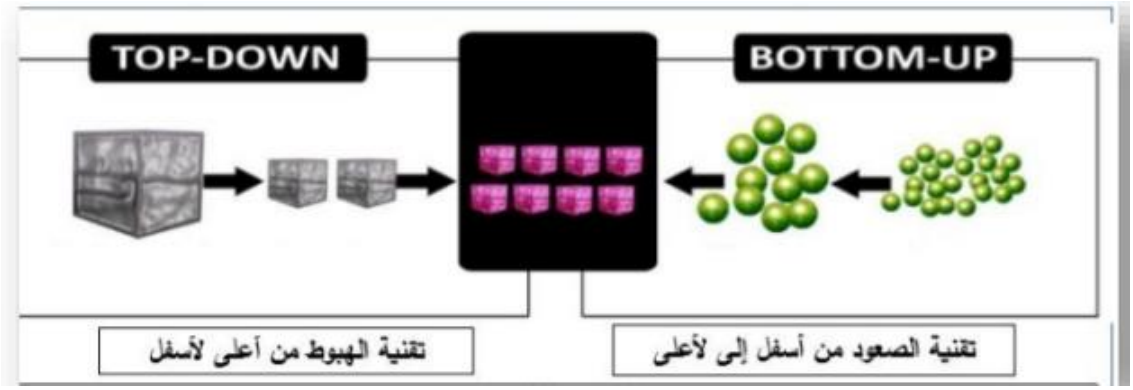
9-1 منهج "من الأعلى للأسفل (Top-Down Approach) "

يعتمد هذا المنهج على تقليل حجم المادة من مقياسها الماكروسكوبي (المحسوس) تدريجياً حتى الوصول إلى الأبعاد النانوية. تشمل التقنيات المستخدمة في هذا النهج الحفر الضوئي(Photolithography) ، القطع، الحفر الكيميائي(Chemical Etching) ، الطحن(Milling) ، والاستئصال بالليزر (Laser Ablation). [24]

لقد أثبتت هذه التقنيات فعاليتها في إنتاج مكونات إلكترونية دقيقة مثل شرائح الكمبيوتر، حيث تمكنت من الوصول إلى أحجام تقارب 100 نانومتر، ولا تزال الأبحاث جارية بهدف تحقيق أبعاد أصغر. [27]

9-2 منهج "من الأسفل للأعلى(Bottom-Up Approach) "

يعتمد هذا المنهج على التجميع الذاتي للذرات أو الجزيئات الفردية لتشكيل تراكيب أكبر تدريجياً. يتميز هذا الأسلوب بالقدرة على إنتاج مواد نانوية بأحجام صغيرة جداً (في نطاق النانومتر) مع تقليل الهدر في المادة الأصلية وتحقيق روابط قوية بين الجسيمات الناتجة. غالباً ما تُستخدم الطرق الكيميائية في هذا المنهج، مثل تقنيات Sol-Gel و Hydrothermalو Solvotherma. [27]



الشكل (I. 3): طرق تركيب الجسيمات النانوية [24]

10- طرق تصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية:

10-1 توليفNPs بواسطة Sol-Gel طريقة الفيزيائية الفعالة:

تشمل تقنيات مثل طريقة الغرويات(Colloids) ، وطريقة الهلام السائل(Gel-Sol) ، وكذلك تصنيع الشرائح الرقيقة .(B-L films) وتمتاز هذه الأساليب بعدة مزايا، من أبرزها:

إعتمادها على تقنيات بسيطة وسهلة التطبيق.

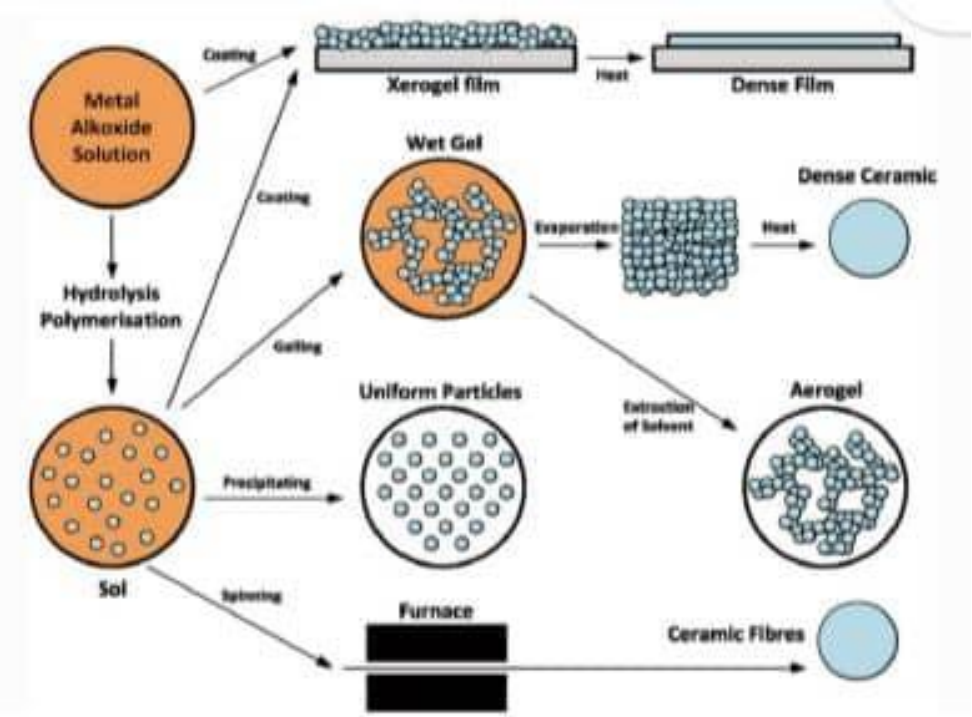
إنخفاض تكلفتها نظراً لقلة الأجهزة المطلوبة مقارنة بالطرق الفيزيائية الأخرى.

إمكانية إجراء عمليات التحضير عند درجات حرارة منخفضة نسبياً.

قدرتها على إنتاج كميات كبيرة من المواد النانوية.

مرونة في التحكم بأحجام وأشكال الجسيمات النانوية المُصنعة.

تُعد طرقاً آمنة وصديقة للبيئة [28]



الشكل (I. 4): رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة Sol-Gel [28]

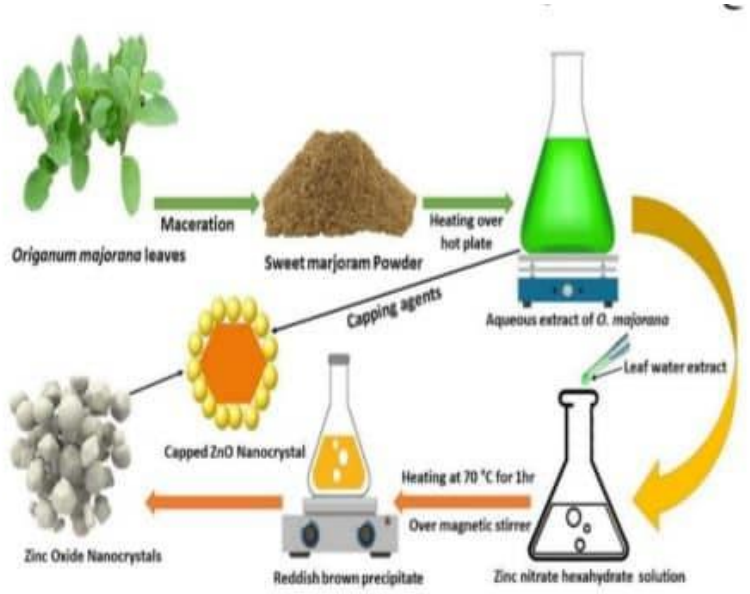
2-10 توليف NPs بواسطة Sol-Gel عن طريق العملية الحرارية المائية:

من الطرق المعتمدة على آلية "من أعلى إلى أسفل ، حيث يتم تقليص المواد إلى أحجام نانوية بإستخدام تقنيات فيزيائية متنوعة مثل الموجات فوق الصوتية(Ultra-sonication) ، الإشعاع بالموجات الدقيقة (Microwave Irradiation)، أو الطرق الكهروكيميائية .(Electrochemical Methods) في هذه التقنية، يمكن إستخدام أنبوب تسخين موضوع عند الميزان الباروميتري لدمج الجسيمات النانوية من خلال عملية التكثيف بعد التبخر، حيث يُبخَّر العنصر المصدر داخل وعاء خاص(crucible) ، وتعمل الحرارة على تحويله إلى غاز حامل، مما يتيح تكوين الجسيمات النانوية. تُستخدم هذه الطريقة في تحضير جسيمات نانوية لعناصر متعددة مثل الذهب، الفضة، الرصاص، الكادميوم، والعديد من الفلزات الأخرى.[29]

3-10 توليفNPs بواسطةSol-Gel بطريقة الكيمياء الخضراء (التوليف الحيوي):

تُعد الطريقتان الكيميائية والفيزيائية في تحضير الجسيمات النانوية مكلفتين نسبيًا، كما أن الطريقة الكيميائية تعتمد على إستخدام مواد ومركبات قد تكون سامة أو خطرة، مما يشكل تهديدًا على صحة الباحثين والبيئة المحيطة،بالإضافة إلى ذلك، قد تؤدي بعض الآليات المستخدمة في هاتين الطريقتين إلى إنتاج جسيمات نانوية ذات شكل أو حجم أو نقاوة غير ملائمة، ويصعب التحكم بها بدقة. [30]

من هنا تبرز الحاجة إلى طرق أكثر أمانًا وكفاءة، مثل الطريقة الحيوية أو ما يُعرف بالكيمياء الخضراء، والتي تتيح الحصول على جسيمات نانوية ذات تجانس أعلى وعيوب أقل، وتعتمد هذه الطريقة على إستخدام كائنات دقيقة مثل البكتيريا أو الفطريات أو الطحالب أو حتى مستخلصات نباتية في عملية التوليف. ويُحدد إختيار الكائن أو مستخلصه بناءً على عدة عوامل، من بينها المسارات الكيميائية الحيوية، والأنشطة الإنزيمية، ومراحل نمو الخلية، بالإضافة إلى التفاعلات الحيوية التي تسهم في بناء الجسيمات النانوية.[31]



الشكل (I.5): رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة الكيمياء الخضراء[32]

11- آلية تصنيع الجسيمات النانوية بإستخدام المستخلصات النباتية:

التوليف داخل الخلايا أو خارجها بوساطة الإنزيمات، إضافة إلى سهولة زراعتها وإنخفاض كتلتها الحيوية مما يجعلها خيارًا مناسبا للتطبيقات الصناعية والبيئية. [33]

مفهوم التصنيع الأخضر: يعد التصنيع الأخضر توجهاً حديثاً في مجال إنتاج المواد النانوية، يهدف إلى تطوير تقنيات صديقة للبيئة، من خلال إستخدام موارد طبيعية ومتجددة بدلاً من المواد الكيميائية السامة والمكلفة،يرتكز هذا الأسلوب على مبادئ الإستدامة البيئية وتقليل الإنبعاثات الخطرة الناتجة عن التفاعلات الكيميائية، وقد أظهر التصنيع الأخضر فعالية كبيرة في إنتاج الجسيمات النانوية المعدنية، مع الحفاظ على بيئة نظيفة وأمنة صحيا، يمثل إستخدام المستخلصات النباتية أحد أبرز تقنيات التصنيع الأخضر، حيث تعتمد هذه الطريقة على المركبات الحيوية الطبيعية الموجودة في أجزاء النباتات المختلفة، والتي تمتلك قدرة على إختزال الأيونات المعدنية وتحويلها إلى جسيمات نانوية مستقرة، وبهذا يسهم هذا النهج في الحد من إستخدام المذيبات السامة ومخلفات التفاعلات الكيميائية التقليدي.[34]

الخصائص الهيكلية والفيزيائية والكيميائية لجسيمات ZnO النانوية:

أ- الخصائص الهيكلية:

- الحجم والشكل: يلعب الحجم والشكل دورا محوريا في تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية الجسيمات ZnO النانوية. فكلما قل حجم الجسيمات، زادت المساحة السطحية النوعية، مما يؤدي إلى زيادة النشاط السطحي وفاعلية الفصل الأول التفاعل، ويمكن التحكم في حجم الجسيمات وشكلها (كروي، قضيبي، زهري، نجمي ...) من خلال تغيير شروط التفاعل وخصائص المستخلص النباتي المستخدم.

التركيب البلوري :يتبلور ZnO في الغالب ضمن نظام الوريزيت السداسي (hexagonal wurtzite) وهو تركيب مستقر حراريا، ويساعد على تحسين الخواص البصرية والكهربائية للجسيمات يظهر هذا التركيب خصائص شبه موصلية هامة، مما يجعله مفيدا في التطبيقات الإلكترونية والضوئية.[35]

– المساحة السطحية: تعد المساحة السطحية العالية من أهم الخصائص التي تميز المواد النانوية، حيث تسهم في زيادة معدلات التفاعل الكيميائي، إن زيادة المساحة السطحية النوعية تحسن كفاءة ZnO NP في التحفيز الضوئي وإمتصاص الملوثات أو تثبيط الكائنات الدقيقة، ويتم تحديد هذه الخاصية غالباً بإستخدام طريقة BET.[36]

ب–الخصائص الكيميائية والفيزيائية:

- **الخصائص الفيزيائية:**

- الخصائص البصرية:

تظهر جسيمات الزنك النانوية (ZnO NPs) نشاطاً بصرياً بارزاً بفضل قدرتها على إمتصاص الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية يقاس هذا الإمتصاص بإستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)، وتستخدم النتائج الحساب فجوة الطاقة (band gap) ، وهي خاصية أساسية تحدد مدى كفاءة ZnOفي التحفيز الضوئي، كلما صغر حجم الجسيمات، زادت فجوة الطاقة بسبب ظاهرة حصر الكم(Quantun confinemen) . [37]

- الخصائص الكهربائية :

تمتاز ZnO NPs 200بتوصيليتها الكهربائية الجيدة نتيجة لوجود عيوب تركيبية مثل الفرغات الأكسجينية (oxygen vacancies)والعيوب بين الذرية، مما يفتح المجال لإستخدامها في التطبيقات الإلكترونية مثل المستشعرات. [38]

-الخصائص الكيميائية:

تتميز جسيمات ZnO NPs النانوية بثبات كيميائي عال، مما يجعلها مقاومة للتدهور في البيئات المختلفة. كما أن قدرتها على التفاعل مع أنواع مختلفة من المركبات العضوية وغير العضوية تسهم في تعزيز فعاليتها في عمليات التحفيز وإزالة الملوثات، ويمكن تحسين خصائصها الكيميائية بإضافة شوائب أو نسبها مع مواد أخرى (Agأو TiO) لتحسين أدائها في تطبيقات معينة. [39]

الفصل الثاني:

تقنيات التوصيف و نشاط التحفيز الضوئي

1-مقدمة:

تعد الجسيمات النانوية من أهم المواد التي حظيت بإهتمام واسع في العقود الأخيرة، نظرا لخصائصها المتميزة الناتجة عن صغر أبعادها مثل النشاط السطحي العالي، والخواص البصرية والكهربائية الفريدة،لإستغلال هذه الخصائص في التطبيقات الصناعية والطبية والبيئية، من الضروري إجراء توصيف دقيق لهذه الجسيمات من حيث الحجم، الشكل، البنية الداخلية، التركيب الكيميائي، والشحنة السطحية، ولهذا الغرض، تستخدم عدة تقنيات مثل المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، حيود الأشعة السينية (XRD)، وغيرها تساهم هذه التقنيات في فهم سلوك الجسيمات النانوية والتحكم في خصائصها بما يخدم الأهداف التطبيقية لمختلف البحوث.

2-تقنيات توصيف الجسيمات النانوية:

2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية:

(Vltraceiolet visible spectrophotomètre UV – visible)

يُعد مطياف الإمتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أداة جوهرية في إستكشاف الخصائص البصرية للمواد، إذا يستند إلى تحليل التفاعل بين الموجات الكهرومغناطيسية والمادة، وتتمثل آلية هذا القياس في رصد انتقال إلكترونات التكافؤ من حالتها الأرضية إلى الحالة المثارة، وذلك نتيجة إمتصاصها لفوتونات تقع ضمن نطاق الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي. [40]

عندما تتعرض الإلكترونات لموجة ضوئية ذات تردد يطابق ترددتها الإهتزازية الطبيعية،فإنها تمتص طاقة هذه الموجة وتدخل في حالة إهتزازية،تنتقل هذه الطاقة لاحقا إلى الإلكترونات المجاورة من خلال التفاعلات الداخلية،مما يؤدي إلى تحويل الطاقة الإهتزازية إلى طاقة الحرارية. بناء على هذا المبدأ،يعتمد التحليل الطيفي للإمتصاص على قياس مقدار إمتصاص المادة للإشعاع الكهرومغناطيسي كدالة لطول الموجة إذا تزداد شدة الإمتصاص عند طول موجي معين بزيادة عدد الجزيئات القادرة على إمتصاص الضوء عند ذلك الطول،مما يؤدي إلى تعزيز ذروة الإمتصاص في الطيف. [41]

شكل (II-1):جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية

ويبنى عمل مقياس الطيف الضوئي على قانون Beer–Lambert،الذي ينص على إن كمية الإشعاع الممتصة تتناسب طرديا مع تركيز الجزيئات الممتصة في المسار الضوئي،مما يتيح تحديد خصائص المادة المدروسة بدقة.

رياضيا، يمكن تفسير هذا القانون على النحو التالي: $log(I0\ I/) = \varepsilon cl$ (4) حيث:

A: الإمتصاصية (absorbance) (لا وحدة لها)

ε: معامل الإمتصاص المولي بوحدة $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

C: التركيز بوحدة $mol.\ l^{-1}$

L: طول المسار الضوئي بوحدة (cm)

2-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

(Fourier transforminfraredspectroscopy, FTIR)

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بإستخدام تقنية FTIR أداة فعالة لتحليل المواد النانوية المدعمة بالبوليمرات، حيث يستخدم للكشف عن التفاعلات بين الجسيمات النانوية وسلاسل البوليمر من خلال تحديد المجموعات الوظيفية والبنية الجزيئية، تتيح هذه التقنية تأكيد حدوث إرتباطات كيميائية أو فيزيائية داخل المركب الهجين، وهو ما ينعكس في تغير القمم الطيفية،تحضر العينات بمزجها مع بروميد البوتاسيوم KBr وتشكيل أقراص شفافة،ثم يقاس الطيف في المجال 4000-400 سم، ويساعد تحليل النتائج في تقييم نجاح التوليف وتحسين خواص المادة الناتجة.

شكل (II-2): جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء

2-3 حيود الأشعة السينية:

(X-ray diffraction- XDR)

يعد حيود الأشعة السينية XRD تقنية محورية لتحليل البنية البلورية للمواد الصلبة،حيث يستخدم لتحديد درجة التبلور، الشبكية، نقاء الطور، وإتجاه البلورات كما يساعد في تقدير الحجم الجسيمي للجسيمات النانوية بدقة،وتعتمد التقنية على قياس الزوايا التي يحدث عندها حيود الأشعة السينية أحادية اللون عند تفاعلها مع المستويات الذرية المنتظمة في البلورة،ما يوفر معلومات هيكلية شاملة على مستوى الذري. [42]

شكل (II-3): جهاز حيود الأشعة السينية

يحدث الإنحراف في حيود الأأشعة السينية عندما تكون الأشعة المشتتة من مستويات ذرية مختلفة في الطور،مما يؤدي إلى تراكب موجي بناء يعزز الاشارة وينتج نمطا مميز،في هذه الحالة تتحد الإنعكاسات لتكوين جبهات موجية معززة ترصد كأنماطXRD،ويتم تسجيل هذه الأنماط بقياس الزوايا التي ينحرف عندها شعاع الأشعة السينية نتيجة إصطدامها لمستويات البلورية،وتفسر هذه الظاهرة وفقا لمعادلة براغ،التي تعد الأساس النظري لعملية الحيود. [43]

قانون براغ :

$$N\lambda=2d\sin\theta \qquad 5.II$$

N: رتبة الحيود (عادة = 1)

λ: طول موجة الاشعة السينية

D: المسافة بين مستويات الذرات في البلورة

Θ: زاوية السقوط

Sinθ: جيب الزاوية التي تقاس بين الشعاع الإساقط والمستوى البلوري

ولدينا:

5) $A= -\log (I/I0) = -\log T = ECL$

6) $A= -\log T$

7) $A= -\log (1/T)$

2-4 المجهر الإلكتروني الماسح (scanningelectionmicroscope.SEM)

يعد الماسح المجهري الإلكترونيSEM تقنية متقدمة تعتمد على المسح سطح العينة بشعاع من الإلكترونات لتوليد صور عالية الدقة تستخدم في التحليل المجهري الدقيق.تتميز هذه الطريقة بقدرتها على

تكبير العينات بدرجة كبيرة،مما يتيح فحص التفاصيل الدقيقة للتضاريس السطحية والبنية المجهرية للمواد.وينتجSEM صور ثلاثية الأبعاد توفر معلومات عن العلاقات البنيوية والتكوين العام للمادة [44].لا يعمل هذا النوع من المجاهر وفق المفهوم البصري التقليدي،إذا لا يعتمد على تكوين الصورة بعدسة موضوعية كما في المجهر الضوئي أو الإلكتروني النافذ TEM،بل يتم إنشاء الصورة تدريجيا عن طريق مسح سطح العينة بشعاع إلكتروني وتحليل الإلكترونات النانوية أو الإلكترونات المرتدة، دقة الصورة تعتمد بشكل أساسي على حجم الشعاع الإلكتروني،والذي يتأثر بدوره بالزيغ البصري داخل المجهر. [44]

3-الإمتزاز والتحفيز الضوئي:

التحفيز الضوئي هو عملية كيميائية تُستخدم فيها الطاقة الضوئية لتنشيط مادة محفزة، مما يؤدي إلى تسريع التفاعلات الكيميائية دون إستهلاك المادة المحفزة نفسها، تُستخدم هذه العملية في مجالات متعددة مثل تنقية المياه، معالجة الهواء، وتطبيقات الطاقة المتجددة.

أدى التزايد السكاني والطلب المتنامي على المياه إلى إعتماد المياه المنزلية المستعملة كمورد إستراتيجي بديل، يدرج ضمن الموازنة المائية ويعاد توظيفه في القطاعات الزراعية والصناعية وغيرها.

تعريف المياه المستعملة:

هي ناتج مائي خاضع لتغيرات فيزيائية وكيميائية وبيولوجية بفعل الأنشطة البشرية،يفقد خلالها خواصه الأصلية،مما يحد من صلاحيته للإستعمالات التقليدية، ويستوجب معالجته قبل إدماجه في الدورة المائية. [44]

-سمية الملوثات :

تعبر سمية الملوثات عن مدى قدرتها على إحداث أضرر بيولوجية أو بيئية عند تجاوزها تركيزات معينة في الوسط الطبيعي،وتتأثر بعوامل عدة كالبنية الكيميائية،والتركيز،ومدة ونمط التعرض.ويعد فهم السمية ضروريا لتقييم المخاطر البيئية والصحية،ووضع استراتيجيات فعالة للحد من أثار الملوثات،وضمان إستدامة النظم البيئية وسلامة الانسان.

طرق معالجة المياه المستعملة :

يتم إختيار طرق المعالجة وفقا لطبيعة الملوث المستهدف، حيث قد تكون التقنية الفعالة لنوع من التلوث غير ملائمة لأخر،تشمل الأساليب الرئيسية لمعالجة المياه الملوثة المعالجة الفيزيائية، الكيميائية، والبيولوجية. [45]

الطرق البيولوجية :

تعد المعالجة البيولوجية خيارا فعالا وإقتصاديا لإزالة المركبات العضوية،مستندة إلى نشاط التحليل للكائنات الحية الدقيقة دون الحاجة إلى تدخل كيميائي،غير أن كفاءتها تتراجع أمام المخلفات الصناعية عالية التلوث،نظر لبطء تكيف الأحياء الدقيقة مع السمية المرتفعة، كما تفرز هذه المعالجة كميات معتبرة من الحماءة،غالبا ما تكون صعبة التسيير وقد تحتفظ بخصائص سمية مستمرة. [46]

الطرق الكيميائية:

تعد الأكسدة الكيميائية من التقنيات لمعالجة المياه المحتوية على ملوثات عضوية مقاومة أو مركبات سامة بتراكيز مرتفعة،حيث تعجز المعالجات التقليدية عن تفكيكها وتستخدم فيها مواد مؤكسدة قوية كالأوزون،الكلور ومشتقاته،والبرمنغنات،ورغم كفاءتها العالية،تحد من إنتشارها عوامل كإرتفاع التكاليف التشغيلية وإعتمادها على كواشف كيميائية قد تتطلب تحكما دقيقا لتفادي أثار جاذبية بيئية. [46]

الطرق الفيزيائية:

ترتكز الطرق الفيزيائية لمعالجة المياه على مبادئ الفصل الميكانيكي لإزالة الملوثات، دون أحداث تغير في بنيتها الكيميائية،مما يجعلها تقنيات غير مدمرة.وتشمل هذه الأساليب عمليات مثل الترشيح،التعويم، والإمتزاز، وتستخدم غالبا لتحسين كفاءة المعالجة أو كمرحلة تمهيدية للمعالجات اللاحقة. [46]

3-1 التحفيز الضوئي:

تعريف الملوثات الكيميائية:

أثبتت الدراسات أن تقنيات المعالجة التقليدية من المياه بشكل فعال، مما يستدعي اللجوء إلى تقنيات أكثر تقدما مثل التحفيز الضوئي، تعتمد هذه التقنية على إستخدام محفزات نشطة وضوء (مرئي أو فوق بنفسجي).

لتفكيك مركبات العضوية المعقدة إلى جزيئات أبسط، عبر تفاعلات أكسدة فعالة، ما يجعلها خيارا واعدا لمعالجة المياه المستعصية ويوجد نوعان: [47]

التفكيك الكيميائي الضوئي المباشر: يمكن لبعض الملوثات أن تتحلل ضوئيا عند إمتصاصها ضوء، كافيا يثيرها لتتفاعل مع الأكسجين المذاب، منتجة نواتج أبسط. وتعزي هذه العملية إلى إنتقالات إلكترونية بين المدارات الجزيئية ($\pi-n$, $\pi-\pi^x$) التي ترافق إمتصاص الضوء. [47]

التفكيك الكيميائي الضوئي المحفز: بدأ التحفيز الضوئي في السبعينات باستخدام TiO2مع الأشعة فوق البنفسجية لمعالجة المياه، وبينت الأبحاث كفاءته العالية في تحليل طيف واسع من الملوثات (إذا ذاب المحفز) أو غير متجانسة (إذا بقي صلبا). [48]

لتفكيك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس:

في التحفيز المتجانس، يشكل المركب وسيط غير المركب وسيط غير مستقر بين المحفز والمتفاعل، يتحلل لاحقا مع إسترجاع المحفز، وتنقسم التفاعلات إلى (أكسدة / إختزال) و(حمض/قاعدة) وتعتمد كفاءتها على تركيز المكونات وظروف التشغيل. [47]

3-2 الإمتزاز:

يعد الإمتزاز المرحلة التمهيدية في العديد من التفاعلات السطحية،ما يستدعي فهم ألياته والعوامل المؤثرة فيه.وقد تزيد الإهتمام بتطبيقاته مؤخرة نتيجة للمتطلبات البيئية المتصاعدة، مدعوما بالتقدم في تحضير مواد مازة عالية الكفاءة،مما أسهم في تطوير حلول فعالة في مجالات متعددة. [49]

تعريفه:

يعد الإمتزاز إحدى الظواهر الفيزيائية _الكيميائية التي تنشأ نتيجة تفاعل بين مادة صلبة وأطوار مائعة،سواء كانت سائلة أو غازية،بحيث تحتجز جزيئات الطور المائع على سطح المادة الصلبة،وتعرف المادة التي تمتز على السطح بالممتزة Adsorbate ، في حين يطلق على المادة الصلبة التي يتم على سطحها الإمتزاز إسم الماز Adsorbent[50]

أنواعه:

يصنف الأمتزاز وفقا لنوع القوى الرابطة بين الممتزة والسطح الماز،والتي تتحدد بطبيعة كل من المادة المازة والنشاط الإلكتروني للسطح،وينقسم إلى نوعين إمتزاز فيزيائي وكيميائي.[49]

الإمتزاز الفيزيائي هو عملية سطحية نوعية تنطوي على تكوين روابط تساهمية أو أيونية بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز،ويحدث عادة على أسطح ذات نشاط الكتروني مرتفع،مما يؤدي إلى

إمتزاز أحادي الطبقة يرافقه تغير في البنية الإلكترونية،ويعد خطوة أساسية في العديد من التفاعلات السطحية المحفزة. [50]

الإمتزاز الكيميائي يطبق على هذا النوع من الظواهر إسم الإمتزاز النشط ويحدث عندما تتفاعل الجزيئات أو الذرات أو الأيونات مع الأسطح ذات النشاط العالي ،والتي تكون غير مشبعة إلكترونيا ،تميل هذه الأسطح الى إنشاء روابط كيميائية قوية مع المواد الممتزة مما يؤدي إلى تكوين طبقة رقيقة تتالف غالبا من جزى واحد على سطح المادة الممتزة .

يمكن التمييز بين نوعي الإمتزاز بإستخدام العديد من المعايير المبينة في الجدول التالي:

المقارنة	الإمتزاز الفيزيائي Physical Adsorption	الإمتزاز الكيميائي Chimical Adsorption
نوع القوى	قوى فإن دير فال الضعيفة	روابط كيميائية (شاهمية أو أيونية) قوية
حركة الإمتزاز	منخفضة	عالية
التخصص في السطح	غير إنتقائي	إنتقائي
عكسية التفاعل	عادة عكسية سهولة	غالب غير عكسية

الجدول (1.II):جدول يوضح المقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي

وصف ألية الإمتزاز:

يمثل الإمتزاز ظاهرة سطحية ناتجة عن تراكم الجزيئات أو الأيونات على سطح مادة صلبة بفعل قوى كهربائية ساكنة غير متوازنة،ناتجة عن عدم إكتمال الروابط في حدود السطح الصلب،وتستمر هذه الظاهرة حتى يتحقق الإتزان الديناميكي بين الطورين،حيث يعرف تركيز المادة الممتزة عنده هذه المرحلة

بتركيز الإتزان،في حين يشير زمن التلامس إلى الفترة اللازمة لبلوغ هذا الإتزان،ويعد مؤشرا مهما لدراسة نوع الإمتزاز وحركيته.ومن المنظور الطاقوي، قد تكون العملية ماصة أو مطلقة للحرارة ،تبعا لطبيعة التفاعلات المرافقة للإمتزاز .[50]

3-3 العوامل المؤثرة على الإمتزاز والتحفيز الضوئي:

- درجة الحرارة : يحدث الإمتزاز الفيزيائي عند درجات حرارة منخفضة ويعد طاردا للحرارة، حيث تكون الروابط بين الجزيئات الممتزة والسطح الماز ضعيفة، بينما يتطلب الإمتزاز الكيميائي درجات حرارة مرتفعة، كونه ماصا للحرارة نتيجة لتكوين الروابط قوية بين الجزيئات والمادة المازة، لذلك يعتبر ضبط درجة الحرارة أمرا حيويا لتحقيق فعالية العملية.

- **الرقم الهيدروجيني للمحلول ' درجة الحموضةPH' :**

يعد الرقم الهيدروجيني من العوامل الأساسية في دراسات الإمتزاز ،حيث يؤثر بشكل مباشر على بنية المادة المازة والمادة الممتزة، وكذلك على ألية الإمتزاز نفسها ، كما أن تأثير الرقم الهيدروجيني يتوقف على مصدر المياه المستعملة وطبيعة المعالجة (كمثل التخثر ،التلبد،أو الأكسدة).لذلك يعتبر من الضروري دراسة كفاءة الإمتزاز عند مختلف قيم الرقم الهيدروجيني لضمان فعالية العملية وتحقيق أفضل النتائج .

خلاصة الفصل

تناولنا في هذا الفصل "تقنيات التوصيف ونشاط التحفيز الضوئي"، وبدأنا بتسليط الضوء على أهمية الجسيمات النانوية بفضل خصائصها الفريدة كالنشاط السطحي العالي والخصائص البصرية والكهربائية، ما يستدعي توصيفًا دقيقًا لها باستخدام تقنيات متقدمة كـ TEM، SEM، XRD، UV–Visible، وFTIR. وتُستخدم هذه التقنيات لتحليل البنية، الحجم، التركيب، والشحنة السطحية للجسيمات، كما يتناول الفصل تقنيات معالجة المياه المستعملة، نظراً لتزايد الطلب على الموارد المائية، مشيراً إلى ضرورة إزالة الملوثات السامة التي تُظهر تأثيرًا بيولوجيًا وبيئيًا،تُصنّف طرق المعالجة إلى فيزيائية، كيميائية وبيولوجية، وكل طريقة تُستخدم حسب نوع التلوث، كما يُسلّط الضوء على التحفيز الضوئي كمقاربة فعالة لتفكيك الملوثات العضوية المعقدة باستعمال محفزات نشطة وضوء، ويتفرع إلى أنواع مختلفة منها المباشر وغير المباشر (المحفز)، ويختتم الفصل بشرح شامل لظاهرة الامتزاز، موضحًا أنواعه الفيزيائي والكيميائي، آليات حدوثه، والعوامل المؤثرة فيه مثل درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني، وتركيز المواد، مما يعزز من فهم هذه العمليات لأجل تطبيقها في معالجة التلوث وتحسين خواص المواد النانوية.

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة والتحليل

1_المقدمة :

جسيمات أكسيد الزنك النانويةZnO NPs هي جسيمات دقيقة من مركب أكسيد الزنك، تتميز بخواص فيزيائية وكيميائية مثل النشاط الضوئي والإستقرار الكيميائي ،مما يجعلها ذات أهمية في عدة تطبيقات[51].

يهدف هذا الفصل إلى دراسة تحضير وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO) وتعديلها إستخدام بولي إيثيلين جلايكول (PEG) لتحسين خصائصها الفيزيائية والكيميائية . يعد PEG مادة مغلفة ومثبة للجسيمات النانوية ،حيث يساهم في تقليل من تكتلها وزيادة إستقرارها في الوسط المائي[52] يظهر تأثير PEG على جسيمات ZnO في تحسين توزيع الجسيمات وحجمها ،مما يعززمن خصائصها البصرية ،ويزيد من فعاليتها في تطبيقات التحفيز الضوئي.من خلال هذا الفصل ،سيتم تحضير العينات وتحليلها بإستخدام تقينات متنوعة ،ومن هنا تبرز أهمية إجراء مقارنة بين الخصائص البصرية والحفزية لكل من ZnO/PEG وZnO لتحديد مدى فعالية هذا التغليف ومدى تأثيروجود PEG على الأداء العام للجسيمات.

2_المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة:

المواد الكيميائية المستخدمة	الأدوات المستخدمة	الأجهزة المستخدمة
بولي إيثيلين جلايكول PEG	بيشر	ميزان إلكتروني
الماء المقطر	ورق ترشيح	فرن تجفيف
قشور الليمون	كأس زجاجي	فرن حرق
صبغةRose bengal (RB)	حوجلة	جهاز الطرد المركزي
هيدروكسيد الصوديوم NAOH	أنابيب إختبار	جهاز التسخين والتحريك المغناطيسي

كلوريد الزنك ($ZnCl_2$)	البارو المغناطيسي	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR
الإيثانول	Spatule	جهازمطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV–VIS)
	أنابيب الطرد المركزي	جهاز حيود الأشعة السينية XRD
		جهاز حمام فوق الموجات الصوتية: هو جهاز مخبري يستخدم لتوليد موجات فوق الصوتية داخل سائل، بهدف تفكيك الجسيمات ،تسريع التفاعلات، أو تنظيف الادوات، ويعتمد في عمله على ظاهرة التجويف الناتجة عن الاهتزازات عالية التردد[53].

الجدول (III.1):المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة

الشكل (III.1): الأدوات والأجهزة المستخدمة

3_تحضير عينات ZnO:

3_1-تحضير المستخلص(قشور الليمون):

في البداية ،جمعت قشور الليمون الطازجة،ثم غسلت جيدا بإستخدام ماء الحنفية بهدف إزالة الأتربة،ثم غسلت بالماء المقطرعدة مرات لضمان نقائها.

لتحضير مستخلص النباتي نقوم بوزنا 100غرام من قشور الليمون في بيشر يحتوي على 1000مل من الماء المقطر،ثم ترك القشور منقوعة طوال الليل (نحو 12_24 ساعة) في درجة حرارة الغرفة ،وهي خطوة مهمة تتيح إستخلاص المركبات النشطة بيولوجيا بطريقة لطيفة وغير مدمرة[54].

ثم نقوم بتصفية المستخلص بإستخدام ورق ترشيح لفصل السائل عن المواد الصلبة وبعد ذلك نحفظ المستخلص في حوجلة في درجة حرارة منخفضة 4درجات مئوية للحفاظ على خصائصه[54].

3_2-تحضير جسيمات ZnO النانوية :

بعد تحضير المستخلص المائي لقشور الليمون، تم إستخدامه كعامل مختزل ومثبت طبيعي في تخليق جسيمات أكسيد الزنك النانوية بطريقة خضراء وذلك وفق الخطوات التالية:

_نأخذ 500 مل من مستخلص قشور الليمون المحضر سابقا نضعها في بيشر،نقوم بوزن 3,407غرام من كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) الذي يمثل المصدر الأساسي لأيونات الزنك في التفاعل .ثم نضيف$ZnCl_2$ إلى المستخلص ونضع الخليط على محرك مغناطيسي تحت عملية الرج لمدة ساعتين عند درجة حرارة 75درجة مئوية ، بعد إنتهاء فترة الرج الأولية، تمت إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز0,02مول/ لتر ثم إضافته تدريجيا إلى الخليط على شكل قطرات لظبط درجة الحموضة إلى أن يصل PH=12.في هذه الظروف القاعدية القوية ،تبدأ عملية ترسيب أكسيد الزنك عبر التفاعل التالي:

$$Zn^{+2}+ 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO+H_2O$$

يتحول هيدروكسيد الزنك تدريجيا الى أكسيد الزنك(ZnO)نتيجة درجة الحرارة ومدة التحريك ،تم جمع الراسب المتكون بإستخدام جهاز الطرد المركزي بسرعة 3000دورة في الدقيقة لمدة 5دقائق ،ساعدت هذه العملية على ترسيب الجسيمات النانوية الدقيقة في القاع وفصلها عن المحلول الأم ،تم غسل الراسب الناتج عدة مرات بإستخدام الماء المقطر و الإيثانول لإزالة الأيونات الزائدة وبقايا المركبات العضوية غير المتفاعلة ،لضمان نقاوة الجسيمات النانوية، نقل الراسب المغسول إلى الفرن ثم ضبط عند درجة حرارة 80درجة مئوية طوال الليل لضمان تبخر كل الماء المبتقي دون التأثير على البنية الجزيئية للجسيمات ،ثم نعرضه لتلبيد الحراري عند 500 درجة مئوية لمدة 3ساعات للحصول على أكسيد الزنك.

الشكل (2.III): تمثل بودرة جسيمات ZnO NPs النانوية

4_تعديل جسيمات أكسيد الزنك بواسطة PEG:

•تم وزن كمية دقيقة تبلغ 0,475غرام من مسحوق (ZnO)، ثم نأخد كمية174,16مل من الماء المقطر ونضعها في بيشرسعته250مل .خضع هذا الخليط إلى التحريك مغناطيسي مستمرعلى سخان مغناطيسسي (Magnetic stirrer)لمدة 20دقيقة،بعد إنتهاء التحريك وضع المعلق في جهاز فوق الموجات الصوتية (Ultrasoic bath) لمدة ساعة واحدة تحت درجة حرارة مقدارها45 درجة مئوية .وبالتوازي تم وزن 0,475غرام من PEG وهو بوليمرمحب للماء يستخدم كمادة مغلفة أو مثبتة للجسيمات النانوية . وأضيف حجم 174,16مل من الماء المقطر ونضعها في بيشر ونضيف له كمية

PEGالموزونة خضع هذا الخليط أيضا لتحريك المغناطيسي لمدة 20دقيقة عند درجة حرارة الغرفة ،بهدف ضمان ذوبان كامل للبوليمر وتحضير وسط متجانس يمكن دمجه لاحقا مع معلق (ZnO).

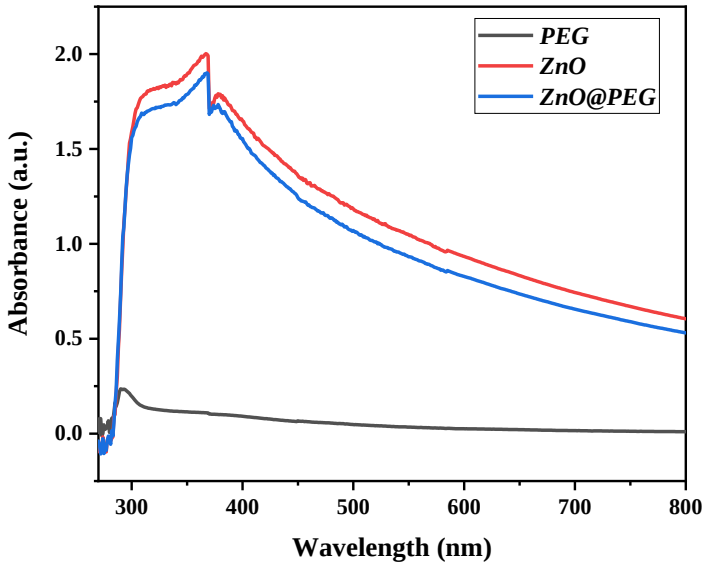
بعد الإنتهاء من تحضير كل من المعلقات بشكل منفصل ،تم دمج محلول ZnO مع محلول PEG في بيشر واحد ،ثم وضع الخليط الناتج على سخان مغناطيسي لمدة ساعة واحدة ،مع تحريك مستمر عند درجة حرارة الغرفة . يهدف هذا المزج إلى تسهيل تفاعل الفيزيائي والكيميائي بينZnO/PEG.

5_المناقشة والنتائج:

أستخدمت ثلاثة طرق لتوصيف ZnO/ PEG وهي :UV_Vis,FTIR,XRD

5_1-تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible):

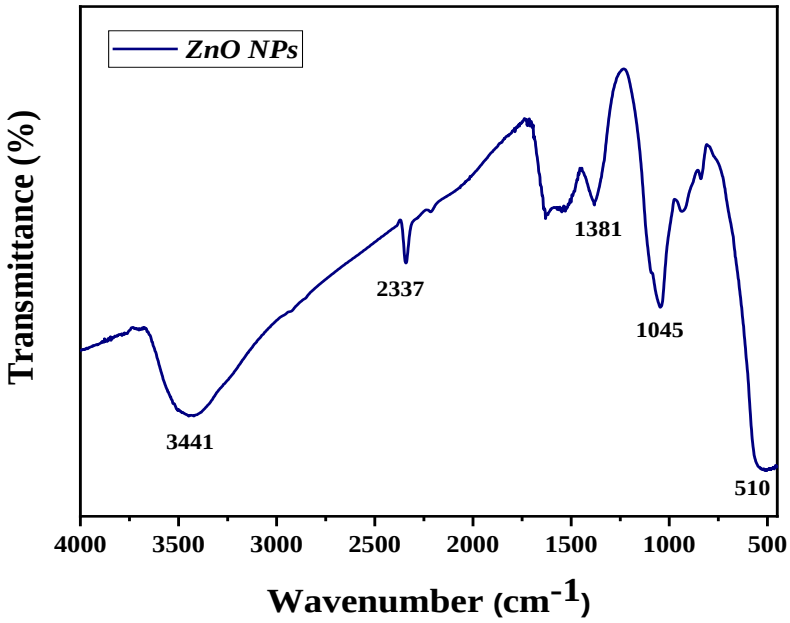
يوضح الشكل (3.III) إجراء التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية المرئية للعينات الثلاث:PEG،ZnO وZnO/PEG تحليل الخاصية البصرية لجسيمات ZnO النانوية والناتجة عن تعديلها بجزيئاتPEG بإستخدام مطياف UV_Vis في نطاق (200-900 نانومتر)،وذلك بإستخدام خلية كوارتز مع الماء المقطر كمذيب مرجعي.أثناء عملية التوليف،لوحظ تغير لون المحلول إلى الأبيض اللبني، مما يشير إلى تكوين الجسيمات النانوية يوضح طيف الإمتصاص لكل ZnO وZnO/PEG ذروة إمتصاص واضحة عند الطول الموجي 378نانومتر ،وهي ذروة مميزة لإنتقالات الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل فيZnO،كما ورد في الدراسات السابقة .وعلى الرغم من ثبات موقع الذروة ،إلى أن عينة ZnO/PEG أظهر كثافة إمتصاص أعلى منZnO ،مما يشير إلى تأثير جزيئات PEG في تحسين إستقرار وتوزيع الجسيمات في الوسط المائي ،وبالتالي تحسين الخصائص البصرية للمادة.



الشكل (3.III) يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية UV-Vis لجسيمات ZnO NPs و ZnO/PEG

5_2-تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared):

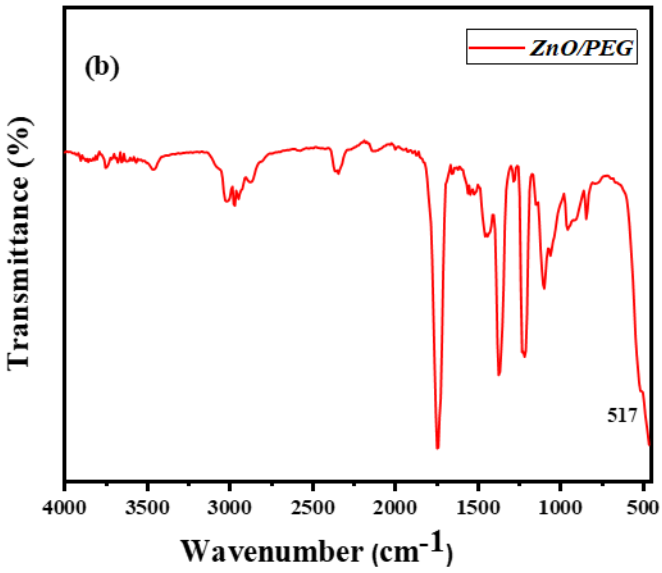
يوضح المنحنى في الشكل (4.III) تحليل FTIR لتقييم نقاوة وتركيب جسيمات ZnO النانوية .أظهر الطيف وجود ذروة واضحة عند حوالي440 سم$^{-1}$ ،والتي تعزى إلى إهتزازات جسيماتZnO ،مما يؤكد نجاح تكوينها.كما تم رصد ذروة عند 1612 سم$^{-1}$ تدل على وجود مجموعة الكربونيل **(C=O)** ،مما يشير إلى إحتمال إرتباط بعض المركبات العضوية بجسيمات ZnO.بالإضافة إلى ذلك ،لوحظت قمة عريضة في منطقة (3200_3700سم)[1]، تعزى إلى إهتزازات إمتداد مجموعة الهيدروكسيل **(OH-)** ،والتي قد تكون ناتجة عن وجود مجموعات سطحية بسبب تفاعل الجسيمات مع الرطوبة أو بقايا المواد النباتية المستخدمة في عملية التخليق .كما سجل الطيف ذروةعند حوالي 1100سم$^{-1}$ تنسب إلى رابطة **(C-N)** ،مما يدعم إلى وجود مركبات عضوية مرتبطة بالجسيمات.تعكس هذه النتائج تكوين جسيماتZnO النانوية بنقاء جيد،مع وجود بعض المجموعات الوظيفية السطحية التي قد تؤثر على خواصها الكيميائية والفيزيائية[55] ،[56].



الشكل (III.4): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR

لجسيمات ZnO NPs

أظهر طيفFTIR لعينة ZnO/PEG كما هو موضح في الشكل (III .5)،عدة نطاقات إمتصاص مميزة تعكس التركيب الكيميائي للمادة المركبة. حيث لوحظ نطاق عريض بين(3200 _ 3500سم$^{-1}$) يعزى إلى إهتززتO–H التمددية ،مما يدل على وجود مجموعات هيدروكسيلية، سواء من الماء الممتص أو من البوليمرPEG. كما ظهرت نطاقات ضعيفة إلى متوسطة عند(2850_2950سم$^{-1}$) تعود إلى إهتزازات C– H التمددية،وهي مميزة لسلاسل $-CH_2-$ الموجودة في PEG[57].في المنطقة بين (1000_1100سم$^{-1}$) سجل نطاق إمتصاص قوي يعزى إلى إهتزازات C– O–C التمددية في السلسة الإيثرية،مما يؤكد وجود PEG على سطح الجسيمات.وأخيرا ،سجلت نطاق إمتصاص في المنطقة بين(400_500 سم–1) ينسب إلى إهتزازاتZn–O،وهودليل على وجود جسيمات ZnO النانوية .تشيرالنتائج إلى نجاح عملية التعديل السطحي لجسيمات ZnO بواسطة PEG[58]،[59].



الشكل (5. III): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR

لجسيمات ZnO/PEG

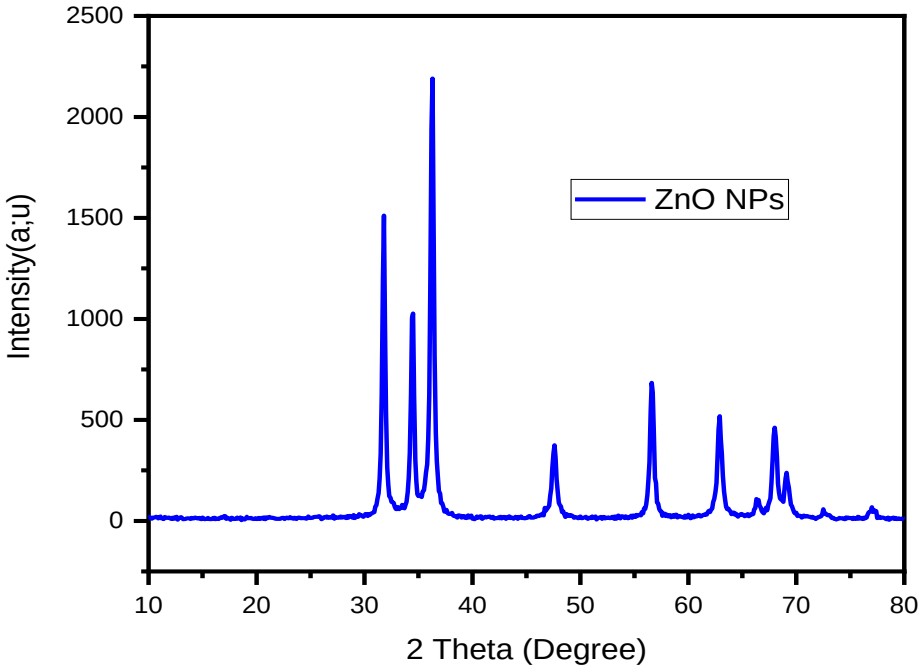
- تحليل حيود الأشعة السينية XRD:

يوضح الشكلين (6.III)و(7.III)وأنماطXRD لـ ZnO NPs و ZnO/PEG ،أولا في طيف ZnO NPs إن كانت قيم عند2Θ تساوي 31.8°، 34.5°، 36.2°، 47.6°، 56.6°،62.9°، 66.4°، 67.9°، 69.1°،72.5°،76.9°

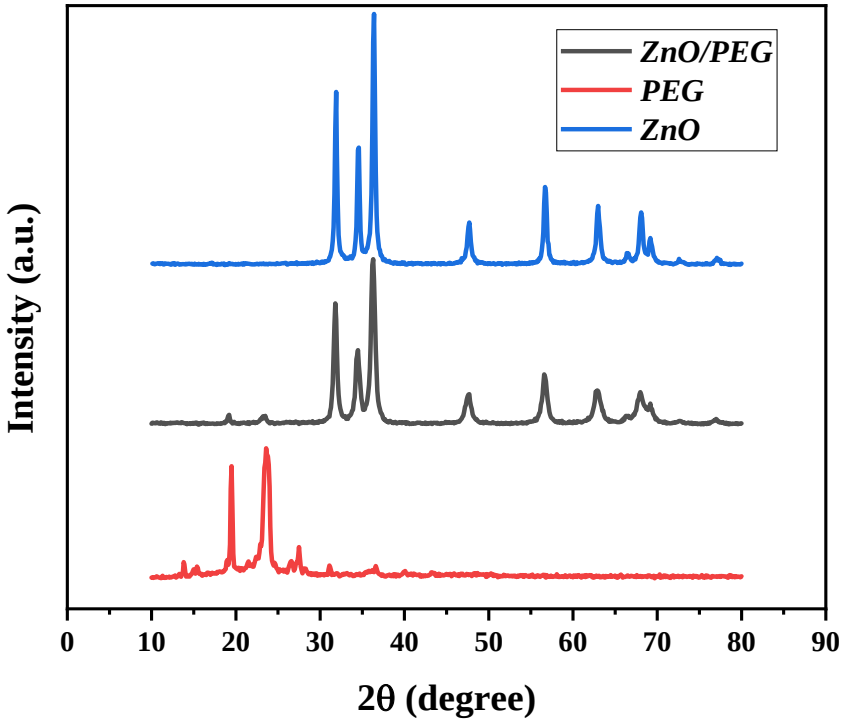
تتوفق مع (100)، (002)، (101)،(102)، (110)، (103)،(200)، (112)، (201)، (004) و(202) على التوالي ،هذا يتوافق مع بطاقة JCPDS01-089-0510

مما يدل على أن الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك تمتلك بنية سداسية نقية ومتبلورة جيدا[60].

كما تم حساب الحجم البلوري لـZnO/PEG فكان إختلاف في قمم عند 2Θ تساوي 19.17°،23.32° ،وهي قمم تعزى غالبا إلى وجود PEG،مما يدل على تغليف الجسيمات النانوية بطبقة البوليمر.كما أدى هذا التعديل إلى إنخفاض طفيف في شدة بعض القمم الخاصة بـZnO،مما قد يشير إلى إنخفاض في درجة التبلور نتيجة التداخل مع البوليمر أولى تقليل في الحجم البلوري.



الشكل (6.III): يوضح منحنى تحليل حيود الأشعة السينية XRD لـ ZnO NPs



الشكل (7.III) : **منحنى تحليل حيود الأشعة السينية XRD لـ ZnO NPs وZnO/PEG و PEG**

6_نشاط التحفيز الضوئي :

تمثل هذه التجربة دراسة كفاءة مركب ZnO/PEG وZnOكمحفز ضوئي في تحليل صبغة Rose bengal(RB) تحت تأثيرأشعة الشمس .وقد تم إتباع الخطوات التالية :

تم وزن 2,3 ملغ من صبغة(RB)،لتحضير محلول ملون (RB) بتركيز 2.5×10^{-5}مول/لتر، قمنا بأخذ200مل من الماء المقطر وخلطها مع الكمية الموزونة من الصبغة .بعد التحضير،تم قياس الإمتصاصية الإبتدائية للمحلول بإستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية .تم وزن 6عينات من مسحوق (ZnO/PEG) وZnO بكمية 5ملغ لكل عينة. في كل بيشر نضع10 مل من محلول الصبغة ،ثم نضيف إليه إحدى عينات المسحوقZnO/PEG و ZnO،ليتم المزج جيدا.

كل بيشر يحتوي على مزيج ZnO/PEGوRB وZnOتم تعريضه لأشعة الشمس لمدة زمنية مختلفة ،وفقا للجدول الآتي :

البيشر ZnO	البيشرZnO/PEG	الزمن
البيشر1	البيشر1	5دقائق
البيشر2	البيشر2	15دقيقة
البيشر3	البيشر3	30دقيقة
البيشر4	البيشر4	60دقيقة
البيشر5	البيشر5	90دقيقة
البيشر6	البيشر6	120دقيقة

الجدول رقم (2.III): يوضح ترقيم بيشر ZnO NPs – ZnO/PEG مع الزمن

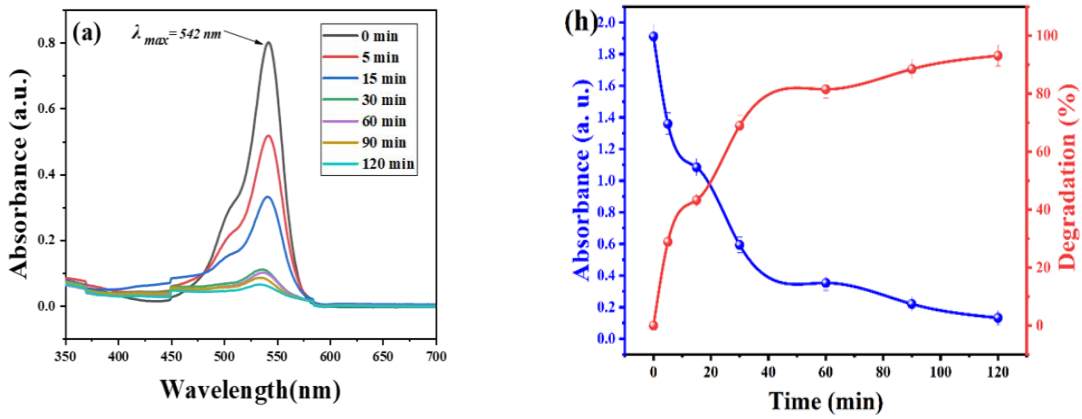
خلال هذه المدة، تمت ملاحظة تغير لون المحلول تدريجيا نحو الإختفاء، مما يشيرإلى تفكك الصبغة نتيجة التفاعل الضوئي للمحفز. بعد إنتهاء مدة التعريض، تم أخذ جزء من كل محلول ووضعه في جهاز الطرد المركزي لمدة 10 دقائق،و ذلك لفصل ZnO/PEG و ZnO عن المحلول.

ثم تم قياس الإمتصاصية النهائية لكل عينة بإستخدام مطيافUV_Vis لتقييم مدى تحلل الصبغة.

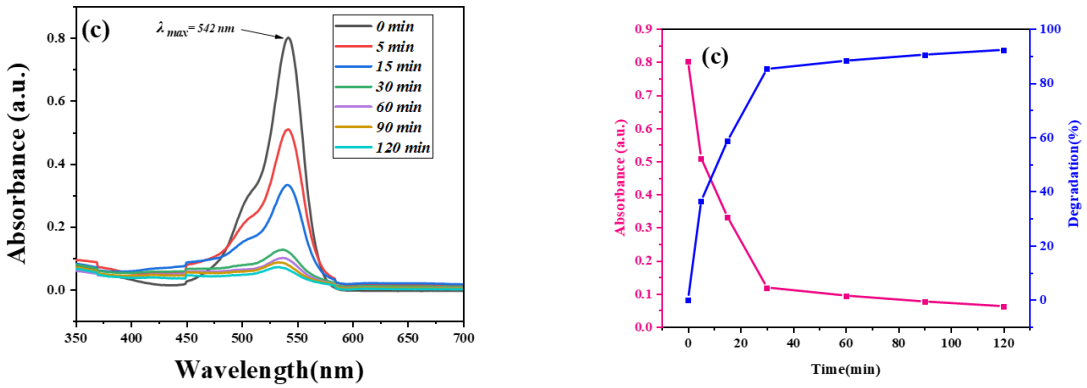
7_مناقشة نتائج التحفيز الضوئي :

تمت دراسة كفاءة الإمتزاز والتحفيز الضوئي لكل من المركب النانوي ZnO/PEGوجسيماتZnO النانوية في تحليل صبغة (RB)تحت إشعاع ضوء الشمس والتي موضحة في شكلين (3_8)و(3_9).أظهرت أطياف الإمتصاص بالأشعة فوق البنفسجية المرئية إنخفاضا تدريجيا في شدة الإمتصاص عند القمة المميزة للصبغة دون حدوث أي إنزياح في الطول الموجي الأعضمي،مما يدل على تفكك الفعال لجزيئات الصبغة .تم تتبع عملية التحلل الضوئي خلال فترات زمنية مختلفة ،أظهرت النتائج أن مركبZnO/PEG أدى إلى تحلل فعال لصبغة RB خلال 120 دقيقة،حيث بلغت نسبة التحلل 92.93 بالمئة بينما كانت نسبة التحلل لZnO فقط حوالي 88.69 بالمئة.

تظهر هذه النتائج أن مركبZnO/PEG يتمتع بكفاءة أعلى نسبيا مقارنة بZnO النانوي في تحلل الصبغة ،ويعزى هذا التحسن إلى تحسين الخصائص السطحية وزيادة عددالمواقع النشطة الناتجة عن تفاعلZnO مع البوليمر PEG،مما ساهم في زيادة إمتصاص الضوء وتعزيز عملية التحفيز الضوئي.



الشكل (8.III): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية لنشاط تحفيز الضوء لمركب ZnO NPs



الشكل (9.III): يوضح منحنى تحليل مطياف الأشعة فوق البنفسجية لنشاط تحفيز الضوء لمركب ZnO/PEG

خلاصة الفصل:

يهدف هذا الفصل إلى تحضير وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPS) وتعديلها بإستخدام بولي إيثيلين جلايكول (PEG) التحسين خصائصها الفيزيائية والكيميائية. تم تحضير جسيمات ZnO بطريقة خضراء بإستخدام مستخلص قشور الليمون كعامل مختزل ومثيت . أظهرت نتائج التوصيف بإستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV–Vis) ، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورير (FTIR) وحيود الأشعة السينية (XRD) نجاح تكوين جسيمات ZnO النقية وبلورتها، ونجاح تعديلها السطحي بواسطة PEG. كما بينت دراسة نشاط التحفيز الضوئي أن مركب ZnO/PEG يتمتع بكفاءة أعلى في تحلل صبغة Rose Bengal تحت أشعة الشمس مقارنة بـ ZnO الثانوي ويعزى هذا التحسن إلى تحسين الخصائص السطحية وزيادة المواقع النشطة الناتجة عن تفاعل ZnO مع بوليمر PEG.

الخاتمة العامة

خاتمة

في ختام هذا العمل البحثي، تم بنجاح تحضير وتوصيف جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPS) النقية وتلك المعدلة ببولي إيثيلين جلايكول (PEG) باستخدام طرق مناسبة،لقد أظهرت النتائج المتحصل عليها خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة لهذه الجسيمات، والتي تم تأكيدها بواسطة مجموعة من تقنيات التوصيف المتقدمة مثل مطياف الأشعة تحت الحمراء ، حيود الأشعة السينية (XRD)،ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV–Vis).

لقد برهنت الدراسة على فعالية التعديل باستخدام PEG في تحسين خصائص جسيمات ZnO النانوية، حيث ساهم PEG في تقليل التكتل وزيادة استقرار الجسيمات في الوسط المائي، مما انعكس إيجابا على توزيعها وحجمها،وقد أسفر ذلك عن تعزيز واضح في الخصائص البصرية للجسيمات المعدلة، وهو ما يؤكد الدور المحوري لـ PEG كمادة تغليف ومثبتة. الأهم من ذلك، تم تقييم النشاط التحفيزي الضوئي لجسيمات ZnO/PEG و ZnO النقية في تكسير صبغة Rose Bengal (RB)،وقد أظهرت النتائج تفوقاً ملحوظا في الأداء التحفيزي الضوئي لجسيمات ZnO المعدلة بـ PEG مقارنة بالجسيمات النقية مما يشير إلى أن التعديل قد أدى إلى تحسين كفاءة هذه الجسيمات في تطبيقات إزالة الملوثات العضوية.

تقدم هذه الدراسة مساهمة قيمة في مجال تكنولوجيا النانو وتطبيقاتها البيئية، وتفتح آفاقا جديدة لاستغلال جسيمات أكسيد الزنك النانوية المعدلة في معالجة المياه والعديد من التطبيقات التحفيزية الضوئية الأخرى، يُوصى بمواصلة البحث في هذا المجال لاستكشاف تأثيرات تراكيز مختلفة من PEG أو استخدام مواد تعديل أخرى، بالإضافة إلى دراسة سلوك هذه الجسيمات في ظل ظروف بيئية متنوعة.

قائمة المصادر والمراجع

قائمة المراجع

مراجع باللغة العربية

[15] كتاب علم النانو وتقنية النانو تحضيره وتطبيقاته من قبل احمد عامر حسين الشمري ماجستير – كيمياء –كلية التربية للعلوم الضرفة جامعة ديالي 2020

[16]علي يوسف ،النانو التكنولوجي وتطبيقاته في المستقبل ،بسوريا 2014م 2015م

[24] عبد الله احمد عبد الله ، تطبيقات تقنية النانو : تأثير تطبيقات تقنية النانو على المواد المستخدمة في الواجهات الخارجية للمباني، كلية الهندسة، جامعة القاهرة، مصر 2017.

[25]د. محمد شريف الاسكندراني، تكنولوجيا النانو من اجل غد افضل، سلسلة عالم المعرفة، الكويت، 2010 افريل–ISBN–978 99904–0–304–4

[27].مجد الدين العلي، تقنية النانو: عالم االشياء الصغيرة جدا ذات الخواص الفريدة، مجلة البعث، حجم 36، العدد،11 .2

[44]سهيل حاج عمارة عبد الحق هارون، محمد العيد شليق، قدرة النباتات على تصفية المياه المستعملة. مكره تقني سامي، تخصص: تسيير واقتصاد الماء، المعهد الوطني المتخصص الشهيد لعمامرة البشير – الوادي – الدفعة أكتوبر 2016.

[49] فرح حسين الرماحي، استخدام تقنية الامتزاز لازالة الملوثات المائية. بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس علوم الكيمياء العراق، جامعة القادسية، 2018.

[50]كمرشو عباس. استعمال كربون نشط محفز من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية دراسة مقارنة. أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط، ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2017.

مراجع باللغة الأجنبية

[1]Advancements in ZnO-Based Photocatalysts for Water Treatment.

[2]A review on modified ZnO to address environmental challenges through photocatalysis.

[3] M. Salari, "Applications of nanotechnology in construction: A Short Review," Advances in Applied NanoBio-Technologies, vol. 3, pp. 82-86, 2022.

[4] C. Sequeira, "Silver Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensors," Biomedical Journal of Scientific & Technical Research, vol. 40, pp. 32438-32443, 2021.

[5] A. A. Alhamad, S. Zeghoud, I. B. Amor, A. Zaater, A. B. Amor, A. Aouadif, et al., "AA short review of nanomaterials: synthesis methods, properties, and applications," Algerian Journal of Chemical Engineering AJCE, vol. 1, pp. 01-07, 2023.

[6]V. Harish, D. Tewari, M. Gaur, A. B. Yadav, S. Swaroop, M. Bechelany, et al., "Review on nanoparticles and nanostructured materials: Bioimaging, biosensing, drug delivery, tissue engineering, antimicrobial, and agro-food applications," Nanomaterials, vol. 12, p. 457, 2022.

[7]Z. Zlámalová Cílová, V. Čisťakova, R. Kozáková, and L. Lapčák, "Chemistry and Production Technology of Hallstatt Period Glass Beads from Bohemia," Materials, vol. 15, p. 5740, 2022.

[8] L .Pokrajac, A. Abbas, W. Chrzanowski, G. M. Dias, B. J. Eggleton, S. Maguire, et al., "Nanotechnology for a sustainable future: Addressing global challenges with the international network4sustainable nanotechnology," ed: ACS Publications, 2021.

[9] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, "An introduction to nanotechnology," in Interface science and technology. vol. 28, ed: Elsevier, 2019, pp. 1-27

[10] J. Olchowik, R. M. Bzdyk, M. Studnicki, M. Bederska-Błaszczyk, A. Urban, and M. Aleksandrowicz-Trzcińska, "The effect of silver and copper nanoparticles on the condition of english oak (Quercus robur L.) seedlings in a container nursery experiment," Forests, vol. 8, p. 310, 2017

[11] E. A. Loshchinina, E. P. Vetchinkina, M. A. Kupryashina, V. F. Kursky, and V. E. Nikitina, "Nanoparticles synthesis by Agaricus soil basidiomycetes," Journal of bioscience and bioengineering, vol. 126, pp. 44-52, 2018

[12] Z. Alhalili, "Metal Oxides Nanoparticles: General Structural Description, Chemical , Physical, and Biological Synthesis Methods, Role in Pesticides and Heavy Metal Removal through Wastewater Treatment," Molecules, vol. 28, p. 3086, 2023

[13]X. Liu, D. Wang, and Y. Li, "Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures," Nano Today, vol. 7, pp. 448-466, 2012

[14] T. Naseem and T. Durrani, "The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review," Environmental Chemistry and Ecotoxicology, vol. 3 ,pp. 59-75, 2021

[17]A. A. Ghassan, N.-A. Mijan, and Y. H. Taufiq-Yap, "Nanomaterials: an overview of nanorods synthesis and optimization," Nanorods and nanocomposites, vol. 11, pp. 833, 2019.

[18]B. García-Merino, E. Bringas, and I. Ortiz, "Synthesis and applications of surfacemodified magnetic nanoparticles: Progress and future prospects," Reviews in Chemical Engineering, vol. 38, pp. 821-842, 2022

[19] N. Joudeh and D. Linke, "Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists," Journal of Nanobiotechnology, vol. 20, p. 262, 2022

[20] : D. Sannino, "Types and classification of nanomaterials," Nanotechnology: Trends and Future Applications, pp. 15-38, 2021

[21] K. C. B. Ferreira, A. B. C. d. S. Valle, C. Q. Paes, G. D. Tavares, and F. Pittella، "Nanostructured lipid carriers for the formulation of topical anti-inflammatory nanomedicines based on natural substances," Pharmaceutics, vol. 13, p. 1454, 2021.

[22] B.-T. Zhang, X. Zheng, H.-F. Li, and J.-M. Lin, "Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review," Analytica chimica acta ,vol. 784, pp. 1-17, 2013

[23]: Möller, D. (Ed.). (2008). Nanoelectronics: A Lecture Note in Advanced Physics. Springer Science & .Business Media

[26] M. C. Roco, "The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years," J. Nanopart. Res., vol. 13, no. 2, pp. 427–445, 2011.

[28]P. Innocenzi, "Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial," Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 94, pp. 544-550, 2020.

[29]Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, and M. Li, "Hydrothermal synthesis of nanomaterials," Journal of Nanomaterials, vol. 2020, pp. 1-3, 2020.

[30] K. Gudikandula and S. Charya Maringanti, "Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties," Journal of experimental nanoscience, vol. 11, pp. 714-721, 2016

[31]I. Hussain, N. Singh, A. Singh, H. Singh, and S. Singh, "Green synthesis of nanoparticles and its potential application," Biotechnology letters, vol. 38, pp. 545-560,2016.

[32] M. T. Yassin, A. A. Al-Askar, K. Maniah, and F. O. Al-Otibi, "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanocrystals Utilizing Origanum Majorana Leaf Extract and Their Synergistic Patterns with Colistin against Multidrug-Resistant Bacterial Strains," Crystals, vol. 12 ،p. 1513, 2022

[33]https://www.jstor.org/stable/24108579

[34] S. M. S. Hassan, A. A. A. Al-Hammami, "Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review," Materials Today: Proceedings, vol. 45, Part 4, pp. 4880-4890, 2021

[35] Khan, A., & Ahmad, S. (2020). A review on the properties of zinc oxide nanoparticles in various industries and biomedical fields. International Journal of Chemical and Chemical Engineering,

[36] Kolay, P., & Kundu, B. (2019). Optical and structural properties of zinc oxide nanoparticles. International Journal of Advanced Research in Physical Science, 2(1), 15-18

[37] Aljabri, M. S., Almehmadi, L. S., Althobaiti, A. A., Aljabri, M. S., & Alshammari, A. S. (2024). Photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO and Mg-doped ZnO nanoparticles synthesized using Lupinus albus leaf extract. ACS Omega, 9(2), 2200-2212.

[38] https://www.mdpi.com/2073-4352/12/8/1076

[39] Photocatalytic Activity of Metal- and Non-Metal-Anchored ZnO and TiO2 Nanocatalysts for Advanced Photocatalysis: Comparative Study"

[40]M.F vitha. Spectroscopy: principles and instrumentation: johnwiley & sons, 2018.

[41] dutta, fouriertransforminfraredspectroscopy, spectroscopicmethods for nanomaterials chara cterization, pp.73-93.2017

[42] A.A.Bussaciu, E.G.Udiristioiu, and H.y.aboul-eniem, ¨X-ray diffraction: instrumentation and applications ,¨ criticalreviews in analyticalchemistry, vol. 45, pp.289-299, 2015.

[43]A.MojammedA.Abdullah,scanningeletronmicroscopy (SEM):Areview, in proceeding of the 2018 international conferce on hydraulics and pneumatics-HERVEX, baile gooora. Romania, 2018, pp.7-9.

[45]G.Grini and E.lichtfouse. astertreatment: an overview green obserbents for pollutantremoval:fundamental and design, pp. 1-21, 2018.

[46]M.C Van loosfrecht, p.h.nielse, c.m.lopez-vazquez, and D.brdjanovic, experimenitalmthods in wasterwater treatment: IWA publishing, 2016.

[47]Balbayeva, A.yerkinova. v.j.imglez-akis, and S,G. Poulopoulos? Photochemical degradation of organic pollutants in wastewaters in IOP Comference series: materials science and engineering, 2018, p.012099.

[48]G.E.Cea-barcia, identification des mécanismes qui gérent la disponibilité en vue de l'optimisation de la dégradation des micropolluantes épuratoires Montpellier 2, 2012.

.[51]"Enhanced photocatalytic activity in ZnO nanoparticles developed using novel Lepidagathis ananthapuramensis leaf extract" ،RSC Advances2023 ،. https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/ra/d2ra06967a "The

[52]Importance of Poly(ethylene glycol) Alternatives for Overcoming PEG Immunogenicity in Drug Delivery and Bioconjugation"

[53] Ultrasonic innovation in the food industry. from the laboratory to the industrial productionInnovative Food Science and Emerging Technologies, 9 (2008), pp. 147-156

[54]Application of graphene oxide in the adsorption and extraction of bioactive compounds from lemon peelValeh Sharif Nasirian, Seyed-Ahmad Shahidi, Hasan Tahermansourhttps://doi.org/10.1002/fsn3.2363Suresh J, Pradheesh G, Alexramani V, Sundrarajan M, Hong SI (2018)

[55] Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle usinginsulin plant (Costus pictus D Don) and investigation of its antimicro- bial as well as anticancer activities. Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol 9(1):015008. https://doi.org/10.1088/2043-6254/aaa6f1

[56] Zheng Y, Chen C, Zhan Y, Lin X, Zheng Q, Wei K et al (2007) Luminescence and photocatalytic activity of zno nanocrystals: cor- relation between structure and property. Inorg Chem 46(16):6675– 82. https://doi.org/10.1021/ic062394m

[57]Santhoshkumar J, Kumar SV, Rajeshkumar S (2017) Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen. Res-Efcient Technol 3(4):459–465. https://doi. org/10.1016/j.reft.2017.05.001

[58]Muhammad W, Ullah N, Haroon M, Abbasi BH (2019) Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using Papaver somniferum L. RSC Adv 9(51):29541– 29548. https://doi.org/10.1039/C9RA04424H

[59] Lateef A, Akande MA, Ojo SA, Folarin BI, Gueguim-Kana EB, Beukes LSJB (2016) Paper wasp nest-mediated biosynthesis of silver nanoparticles for antimicrobial, catalytic, anticoagulant, and thrombolytic applications. 3 Biotech 6 (2):1–10

[60] Ghaderi A, Abbasi S, Farahbod F (2015) Synthesis of SnO2 and ZnO nanoparticles and SnO2-ZnO hybrid for the photocatalytic oxidation of methyl orange. Iranian J Chem Eng 12(3):96–105