الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة: **مـاســتر أكـاديـمــي**

ميدان: علوم وتكنولوجيا

شعبة: هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من اعداد:

دوغه زينة

خاوه نهى

طلاب شيماء

عنانو نزيهة

بن عبد الله عاطف خير الدين

بعنوان

دارسة الخصائص الجديدة للمواد النانونية للمركبات بطريقة الكيمياء الخضراء.

تم مناقشة المذكرة يوم:05 /2023/06

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة:

د.منصر سهيلة	أستاذ محاضر أ	رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
د. عبد المجيد قرام	أستاذ محاضر قسم ب	مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
د. رواحنة نور الدين	أستاذ مساعد ب	مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

الموسم الجامعي: 2023/2022

الإهداء

الحمد الله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين

اهدي ثمرة جهدي الى والدي الأعزاء امي الحبيبة وابي الكريم اطال الله في عمرهما تيمنا بالآية الكريمة "وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا" سورة الاسراء الآية 42

والى اخوتي عبد الكريم، محمد أنور، فضل الله واخواتي ايمان، صفاء، مارية.

وبنت عمتي امينة الغالية حفظها الله وبنت خالتي سالمة وهديل ووفقهم الله وكل عائلة الكريمة.

والى صديقات راضية ومريم واماني وفقهم الله في مذكراتهم.

والى اختي العزيزة التي رحلت عنا، هي حاضرة في قلبي وفي مذكرتي هذه

رحمها الله واسكنها فسيح جناته، واسال الله ان يجعل مثواها الفردوس الأعلى.

واهديه الى كل من ساندني ودعمني في هذا العمل وفي مشوراي الدراسي.

دوغة زينة

الإهداء

الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه. وما توفيقي الا بالله. اهدي ثمرة جهدي

الى أجمل هدية في الحياة نبع الحنان الى من تنفرج احزاني بدعائها لكي يا أغلي من في الوجود (امي الغالية) اطال الله في عمرها

والى مثلي لأعلى في الحياة. الى من احمل اسمه بكل افتخار، الدي فتح لي طريق العلم وتعب من أجلى للوصول الى هده المرحلة (ابي العزيز) حفظه الله واطال في عمره

الى مصدر الامل والعطاء الى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي الى اخواتي الكرام

(فطيمة. شهرزاد. عواطف. ايناس. هيام) أنتم سندي فلذات كبدي

والى اخي سندي (احمد) حفظهم الله ورعاهم جميعا

والى احبتي رفيقات العمر صديقات الطفولة (صبرين. منال. رانيا. سلسبيل)

والى عزيزتي ابنة خالتي (جيهان)وفقها الله.

والى مؤنستي في الدراسة وفي الغرفة غاليتي (نـــهى)

الى كل من وسعهم قلبي ولم يسعهم قلمي اهدي هذا الجهد المتواضع

طلاب شيماء

الإهداء

لله الشكر كله أن وفقني لهذه اللحظة فالحمد رب العالمين والصلاة والسلام على نبيه الكريم.

أهدي ثواب هذا البحث إلى من تربيت على يديه ومن من لا ينفصل اسمي عن اسمه إلى الذي كان الله الفضل الأول بعد الله في خوض ميادين العلم والوصول إلى هاته المراتب، إلى من أعطاني ولا يزال يعطيني بلا حدود {أبي الغالي حفظه الله ورعاه}

وأهدي ثمرة جهدي وفرحتي إلى التي رآني قلبها قبل عينيها، وحضنتني احشاؤها قبل يديها إلى من كانت ملجأي في هذه الرحلة من لهج لسانها بالدعاء لي في كل خطوة إلى الظل الذي آوي إليه في كل حين

{أمي الحبيبة حفظها الله ورعاها}

إلى الشموع التي تنير لي الطريق وضلعي الثابت الذي لا يميل {أخي الكبير علاء الدين والصغيرين ثامر عبد الرزاق}

إلى من فارقا الحياة ولم يفارقا ذاكرتي قط {أختي الحبيبة وجدي العزيز} رحمهما الله وأسكنهما فسيح جناته

إلى التي تستقبلني بابتسامة ودعوات {جدتي الحنونة بارك الله في عمرها}

إلى أعمامي وعماتي وخالاتي وكل أولادهم

إلى من تربطني بهما علاقة النسب.. وورد المحبة والأخوة.. {ابنة خالتي أماني فرح وابنة عمي رانيا}

إلى صديقات المشوار وصديقات العمر

إلى من كان عونا لنا من بداية هذا العمل حتى نهايته {الأستاذ قرام عبد المجيد}

وإلى جميع الأساتذة الكرام طيلة المشوار الدراسي.

خاوه نهى

الاهـــــــــــداء

أحمدك ربي حمدا يليق بجلال وجهك وعظيم سلطانك لا يسعدني في هذا المقام إلا أن أهدي هذا العمل إلى من قال فيهما عز وجل وبالوالدين إحسانا

لمن أوصاني الله بهم برا وغفرانا إلى فخري وإلى من حملوا طموحي على أكتافهم الزمردية وعلموني كل أمور الحياة على حساب جهدهم وطاعتهم وإلى من زرعوا بي خيرا لا يستحقه العالم أجهدني الحفاظ عليه فكيف لي أن أشكركم ولو عشت عمرا ضعف عمري لما أوفيتكم حقكم

أمـــــي وأبـــــي

إلى جسري المتين وريحانة قلبي التي حملت همي على أكتافها وعلى حساب راحتها أختي حبيبتي خليصـــــة

إلى اختي لم تلدها أمي إلى صديقة اللحظات الحلوة والمرة

خلـــــــود

إلى صديقتي الثابتة بقلبي والقادرة على إنارة عتمتي إلى أخت قلبي وبيت أسراري سميـــة

إلى شخصي الأهم إلى أفضل أشيائي وقمري بين النجوم إلى أمان قلبي وشريك حياتي خطيبي والعائلة الثانية

وإلى من أنار لي الطريق في سبيل تحصيل العلم أساتذتي عبر مراحل الدراسة وأخص بالذكر الأستاذ المشرف "عبد المجيد قرام"

إلى جميع الأهل أعمامي وأخوالي وإلى جميع الأصدقاء وكل من كان سببا في تفوقي بعد الله

وأخيرا أتوجه بالشكر والامتنان لنفسي الكبيرة التي تعبت وسهرت فتستحق أن أرفع لها قبعة الفخر والاعتزاز.

عنانو نزيهـــة

الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى،

أما بعد:

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضله تعالى

مهداة إلى "الوالدين الكريمين "حفظهما الله وأدامهما نورا لدربي.

إلى السند" الزوجة الفاضلة"

وإلى التي أنار البيت بطلتها ابنتي" ميسرة" حفظها الله ورعاها

لكل العائلة الكريمة التي ساندتني ولا تزال من إخوة وأخوات

إلى رفقاء المشوار الذين قاسموني لحظاته رعاهم الله ووفقهم.

بن عبد الله عاطف خير الدين

شكـر وتقديـر

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: "من لا يشكر الناس لا يشكر الله " رواه أحمد

وقال ": من صنع إليكم معروفا فكافئوه، فإن لم تجدوا ما تكافئوه فأدعوا له حتى تروا أنكم كافأتموه " رواه أبو داوود

نحمد الله عز وجل ونشكره على توفيقنا لإنهاء هذا العمل المتواضع

واعترافا منا بأهل الفضل علينا، يشرفنا ويسرنا أن نتقدم بكل عبارات الشكر والتقدير والامتنان للدكتور الفاضل والأستاذ المشرف قرام عبد المجيد" على وقوفه معنا جنبا إلى جنب، ومرافقته لنا طيلة هذا البحث حيث أمدنا بالكثير من المعلومات والنصائح القيمة راجين من المولى عز وجل أن يحقق أمانيه ويسدد خطاه كما نرجو له أن يدخل السرور قلبه بنيله زيارة بيت الله الحرام. كم نشكر أيضا اللجنة المناقشة

كل الشكر والتقدير والامتنان لكل من ساعدنا من قريب او بعيد في انجاز هذا البحث المتواضع ولكل من وقف معنا ولو بالدعاء

الملخص

تعد تقنية النانو من التقنيات الحديثة التي تدخل في العديد من المجالات. وتتمتع الجسيمات النانونية بالعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية نظرا لحجمها المتناهي الصغر ومساحة سطحها ما جعلها محل دراسة وتطوير، وساهم في الولوج الى العديد من التطبيقات المتنوعة. يتم تصنيع الجسيمات النانونية بعدة طرق، بما في ذلك الطريقة البيولوجيا (التصنيع الأخضر)، وهي طريقة سهلة وسريعة وغير مكلفة وآمنة بيئًيا وتعتمد على استخدام المستخلصات النباتية. وبشكل عام، لتوليف الأخضر لجسيمات النحاس النانونية هو موضوع يهدف إلى تطوير طريقة صديقة للبيئة ومستدامة لتركيب جزيئات النحاس النانونية، في هذه العملية تُستخدم المستخلصات النباتية لتقليل أيونات النحاس لتكوين جزيئات نانونية، وتجنب استخدام المواد الكيميائية الخطرة والأساليب التي تستهلك كمية كبيرًا من الطاقة.

كما قمنا بدراسة طرق التشخيص لجسيمات النانوية (CuO NPs) عن طريق الأشعة الفوق بنفسجية UV-visible، الأشعة تحت الحمراء FTIR وحيود الأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية: التصنيع الأخضر، أكسيد النحاس، الجسيمات النانونية، الاشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء.

Abstract

Nanotechnology is one of the modern technologies that enter many fields. Nanoparticles have many physical and chemical properties due to their infinitesimal size and surface area, which makes them a place to study and develop, and contribute to access to many diverse applications. Nanoparticles are manufactured in several ways, including the green biological method, which is an easy, fast, Inexpensive, and safe method, and depend on the use of plant extracts. In general, the green synthesis of copper nanoparticles, which is a research topic, aims to develop an environmentally friendly and sustainable method for synthesizing copper nanoparticles. In this process, plant extracts are used to reduce copper ions to form nanoparticles, avoiding the use of dangerous chemicals and methods that consume a large amount of energy.

We also diagnosed nanoparticle particles using UV-Visible radiation, infrared and FTIR rays.

Keyword: green syntheses, copper oxide, nanoparticle, DRX, UV –visible, FTIR.

فهرس المحتويات

الإهداء .....

شكـر وتقديـر .....

الملخص .....

فهرس المحتويات .....

قائمة الرموز والاختصارات .....ك

قائمة الجداول .....

قائمة الصور .....

قائمة الأشكال .....م

المقدمة العامة 1

الفصل الأول: الجسيمات النانوية

مدخل: 5

I-عموميات حول النانو: 5

I-1-علم النانو: 5

I-2-تقنية النانو: 5

I-3-بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو: 6

I-4-الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية: 6

I-5-المواد النانوية: 7

I-6-الجسيمات النانوية: 7

I-7-أكسيد النحاس وخصائصه: 9

المـراجـــع: 22

الفصل الثاني: الكيمياء الخضراء

II-1-مفهوم الكيمياء الخضراء:.....25

II-2-مبادئ الكيمياء الخضراء:.....26

II-3-أهداف الكيمياء الخضراء 28

II-4-المادة البيولوجية والفعالةفي الكيمياء الخضراء.....28

II-5 المركبات الفينولية :.....29

II-5-1 تعريف البوليفنول :.....29

II-5-2 – تصنيف البوليفنول :.....29

II-5-3 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليفينول :.....33

II-5-4 امتصاص الضوء فوق البنفسجي :.....34

II-5-5-أصباغ ورائحة نباتية:.....34

II-5-6 أهمية المركبات الفينولية.....35

المراجع.....36

الفصل الثالث: تشخيص وتوصيف المواد النانوية

III-1-مدخل:.....39

III-2-تقنيات التوصيف: 39

III-2-1-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية(UV-Vis) 40

III-2-2-الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) 41

III-2-3-حيود الاشعة السينية (XRD].....42

III-3-مقارنة نتائج الدراسات السابقة.....43

III-3-1-الدراسة الأولى: 44

III-3-2-الدراسة الثانية:.....44

III-3-2-الدراسةالثالثة..... 45

III-3-2-الدراسةالرابعة..... 46

III-4-مناقشة وتحليل النتائج:.....47

III 5- آلية التوليف الجسيمات النانوية: 49

III-6-البروتوكول التجريبي المقترح:.....50

المراجع.....52

الخاتمة العامة: 56

قائمة الرموز والاختصارات

الاختصار	معنى الاختصار
NPs	الجسيمات الناوية
Cu	النحاس
CuNPs	جسيمات النحاس النانوية
Nm	نانو متر
CuO	أكسيد النحاس
Cu_2O	أكسيد النحاس الأحادي
FT-IR	الأشعة تحت الحمراء
UV-Vis	مطيافية امتصاص الأشعة المرئية فوق البنفسجية
XRD	مطيافية انحراف الأشعة السينية

قائمة الجداول

جدول (I–1): الخصائص الفيزيائية لـCu_2O 11
جدول (I–2): الخصائص الفيزيائية والكيمائية لـ CuO. 13
جدول (II–1): يلخص المواد البيولوجية المستعلمة..... 27
جدول (III–1): مقارنة نتائج الدراستين بين طرق التوصيف..... 45

قائمة الأشكال

الشكل (I–1): أحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجيا في مقايس النانو. 7

الشكل (I–2): نموذج يوضح تصنيف المواد النانوية من حيت أبعادها: صفرية البعد وأحادية ثنائية وثلاثية البعد..... 8

الشكل (I–3): تصنيف جسيمات النانوية على أساس الابعاد..... 9

الشكل (I–4): أكسيد النحاسCu_2O.....10

الشكل (I–5): تخطيط لبنية Cu_2O.....10

الشكل (I–6): أكسيد النحاس الثنائي CuO.....11

الشكل (I–7): البنية البلورية لأكسيد النحاس (CuO).....12

الشكل (I–8): الطرق التقليدية لتركيب جسيمات النانوية NPs.....15

الشكل (I–9): رسم تخطيطي وصفي لطريقة سول– جل.....16

الشكل (I–10): يمثل رسم توضيحي لطرق تصنيع المواد النانوية.....18

الشكل (II–1): بنية الفلافونيدات.....30

الشكل (II–2): بنية الفلافونول.....30

الشكل (II–3): بنية الفلافون 31

الشكل (II–4): بنية الفلافانون. 31

الشكل (II–5): بنية الإزوفلافون. 31

الشكل (II–6): بنية الأنثوسياتينات.....32

الشكل (III–1): بعض طرق توصيف وتشخيص الجسيمات النانوية.....38

الشكل (III–2):يمثل جهاز الاشعة تحت الحمراء 41

الشكل (III–3): رسم تخطيطي يوضح قانون براج.....42

الشكل (III–4): آلية تكوين الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية 46

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يعتبر العلم بحر واسع، حيث نجد كل يوم ما هو جديد في شتى المجالات العلمية، وبالتالي من بين التقنيات التي أصبحت موضوع العلم الحديث ومحور اهتمام، وتكمن فيما يعرف بتقنية النانو. [1]

تُعَد تقنية النانو واحدة من التقنيات الحديثة التي تستخدم في مجالات عديدة، وذلك لأن الجسيمات النانونية تتمتع بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة وفريدة بسبب حجمها المتناهي الصغير (1. 100) نانومتر ومساحة سطحها الكبيرة، مما يجعلها محل دراسة وتطوير لمختلف التطبيقات المتنوعة. ومن بين الجسيمات النانونية العديدة تطرقنا إلى دارسة جزيئات أكسيد النحاس النانونية CuO، الذي يتميز بخصائص متنوعة مكنته من الدخول في العديد من التطبيقات منها الطبية، الاستشعار، الخلايا الشمسية.

على الرغم من أن الطفرة الأخيرة في الجسيمات النانونية (NPs) جديدة، إلا أن تاريخهم يعود إلى الحضارة القديمة.[2]

ولقد أصبح في الآونة الأخيرة من الضروري تطوير طرق تخليق الجسيمات النانونية التي تحترم البيئة ولا تستخدم مواد سامة ومن بين هذه الطرق طريقة "التصنيع الأخضر" وتعتمد على استخدام مستخلصات النباتات مثل النباتات المعمرة والعشبية، الأوراق، الفواكه، الخضروات والبذور، في عملية تصنيع الجسيمات النانونية. تتميز هذه الطريقة بسهولتها وسرعتها وعدم تكلفتها العالية، إضافةً إلى أنها آمنة بيئياً، مما يجعلها طريقة مفضلة للعديد من الباحثين في مجال النانو تكنولوجيا. ومن هنا نستطيع **طرح الإشكال التالي: ما هو التخليق الأخضر للجسيمات النانونية؟**

وفي هذا السياق الهدف من هذا العمل هو دارسة إمكانية التخليق أو تصنيع جزيئات أكسيد النحاس من المستخلصات النباتية وتوصيف الجسيمات النانونية بواسطة الأشعة المرئية والفوق البنفسجية UV-visible، الأشعة الحمراءFTIR و الأشعة السينية XRD.

التي أدت إلى إمكانية تصوير توصيف الجسيمات النانوية بدقة تصل إلى المستوى الذري وكذلك دراسة خصائص سطوح المواد. وفتحت مجالا جديدا وهو إمكانية دراسة الذرات وتحديد مواضعها وتحريكها إلى المواقع التي يريدها الباحث. [3]

والإجابة عن الإشكال المطروح تم تقسيم هذا العمل إلى جزئيين:

جزء نظري: يحتوي على فصلين:

الفصل الأول: جسيمات النانونية، حيث تدارسنا في هذا الفصل عموميات حول النانو، بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو، الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانونية و أكسيد النحاس وخصائصه.

والفصل الثاني: يشمل الكيمياء الخضراء والمركبات الفينولية

أما الجزء العملي: يتضمن طرق التوصيف والتشخيص وكما يحتوي على مقارنة لدراسات السابقة لتصنيع جزيئات أكسيد النحاس النانوية CuO.

المراجع

[1] شابي وداد «دارسة بيواتيقية لتقنية النانو في مجال الطب» مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، (2021).

[2] Jane Wiley and all «Biosynthesis and Sustainable Biotechnological Implications» 2015 Page 156.

[3] رحيم ام الخير، طواهر فاطمة، طواهر صبرينة «مراجعة الادب العلمي حول تحضير وتشخيص وتوصيف المواد النانوية العضوية المبنية على المركبات المعدنية "مذكرة ماستر، جامعة قصدي مرباح ورقلة، (2022).

الفصل الأول

الجسيمات النانونية

مدخل:

توقعات مستقبل التقنية النانو تشير إلى أنها ستحدث ثورة واكتشافات علمية مذهلة خلال العقدين القادمين. ومن المتوقع أن تحدث هذه التقنية قفزة هائلة في العديد من فروع العلوم، وستساهم في تحقيق تغييرات كبيرة في العديد من جوانب الحياة. ولذلك، فإن الأبحاث والتطبيقات "النانوية" أصبحت مشروعات علمية كبرى على المستوى العالمي.

ومن بين التطبيقات المحتملة لتقنية النانو هي تحسين الأداء والكفاءة في العديد من المجالات، مثل الطاقة والطب والإلكترونيات والبيئة. كما يمكن استخدام التقنية النانو في تطوير مواد جديدة ومتطورة، وتحسين العمليات الصناعية وتقليل التلوث، وتحسين الأمن والدفاع.

ويمكن القول إن التقنية النانو تعد واحدة من أهم التقنيات الحديثة التي يتم العمل عليها حاليًا، ومن المتوقع أن تحدث تغييرات كبيرة في مجالات عديدة في المستقبل القريب.[1]

I- عموميات حول النانو:

I-1- علم النانو :

هو ذلك العلم الذي يقوم بدارسة وتوصيف المواد النانوية التي لا يتجاوز قياسها 100 نانو متر، ويدرس ماهية المواد النانوية وتعين خواصها الكيميائية والفيزيائية وأيضا الميكانيكية.[2]

وكذا دارسة ماهية المواد النانوية والتراكيب التي تكون أبعادها ضمن مجال المقياس النانوي.[3]

I-2- تقنية النانو :

نانو تقنية حديثة ولها العديدة من التطبيقات التي تدخل في تصنيع جزيئات أو جسيمات في مقياس النانو. وهي مجال متقدم ومتطور في تصنيع التجهيزات والأنظمة المتكونة من وحدات متناهية الصغر.[4]

ولقد جاءت تسمية النانو من كلمة الإغريقية نانوس وهي تعني القزم، ويعبر هذا المصطلح عن تغير كل ما هو ضخم وجدري إلى مقايس صغير في جميع المجالات العلمية وعلى كل الأصعدة. [5]

و(nano) هي جسيمات التي لا تزيد أبعادها عن 100 نانو متر، وترجع الميزة والخاصية الفريدة للجسيمات النانونية إلى صغر حجمها وقياسيها وكذا تركيبها الكيمياء والبنية السطحية.[4]

I-3- بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو :

تدخل تطبيقات النانو في مجال الطب في منع الأمراض وتشخيصها وعلاجها فمثلا تقدم تقنية النانو طرقا جديدة لحاملات الدواء داخل الجسم، وصناعة الطائرات والسيارات، وصناعة الزجاج والنظارات الشمسية والمنتجات الرياضية، وكذا صناعة الدهانات والاصبغة حيث تتميز هذه الدهانات بأن لها القدرة على مقاومة الخدش والتآكل مما يجعلها مناسب لطلاء السفن والمراكب. [6]

وأيضا تدخل في معالجة المياه ومياه الصرف الصحي ل النانو خصائص فيزو كيميائية جعلتها تدخل في تطبيقات المغناطيسية المحتملة في تكنولوجيا المعلومات (تخزين البيانات)، وفي مجالات تخزين الطاقة مثل المكثفات والبطارية.[7]

I-4- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانونية :

للجسيمات النانونية خصائص فيزيائية وكيميائية مختلف مثل القوة الميكانيكية، مساحة السطح الكبيرة، النشاط البصري، والتفاعل الكيميائي مما يجعلها مميزة ومناسبة للتطبيقات المختلفة.

ومن الخصائص الفيزيائية التي تشملها الجسيمات النانونية الخصائص البصرية مثل لون الجسيمات واختراق الضوء، قدرة الامتصاص العالية للأشعة فوق البنفسجية.

وكذا الخصائص المغناطيسية باختلاف التصنيع والتوزيع الالكتروني الغير متكافئ. بالإضافة إلى الخواص الميكانيكية مثل معامل المرونة، الصلابة، الاحتكاك، الالتصاق. وتتميز بخاصية التوصيل الحرارية المحسنة بشكل جيد مقارنة مع التقليدي.

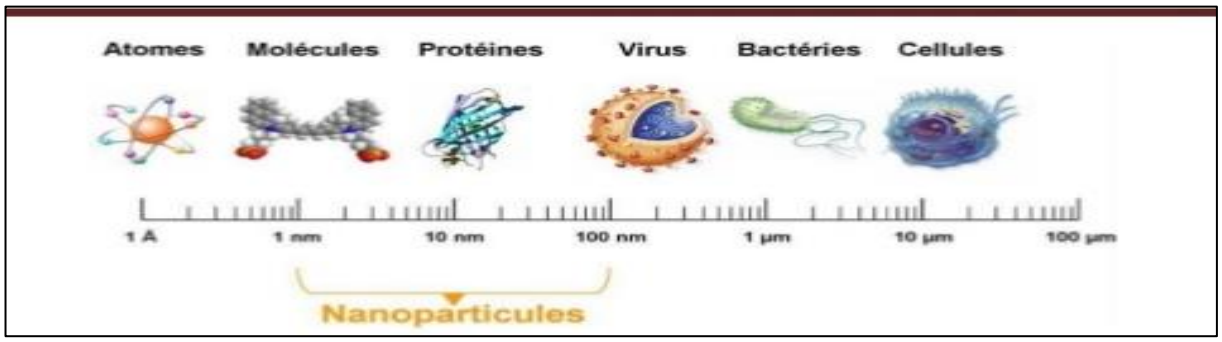
وأما عن الخصائص الكيميائية فتدخل فيها الاستقرارية والحساسية لعوامل مثل الغلاف الجوي والحرارة والرطوبة والضوء.[8]

I-5-المواد النانونية :

المواد النانونية هي تلك الفئة المتقدمة والمتميزة في الصغر من المواد يتراوح ابعاد حبيباتها الداخلية بين (1 – 100) نانو متر والتي يتم تحضرها مخبريا أو الموجودة في الطبيعة. [9]

I-6- الجسيمات النانونية :

هي عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات أو جزيئات إلى بضعة ألاف، تشكل بعد واحد على الأقل بين 1و100نانومتر. هذا التعريف يستبعد بالتالي الكائنات التي يتراوح أبعادها بين 100– 1000 نانومتر يشار إليها أنها ميكرو مترية.[8]

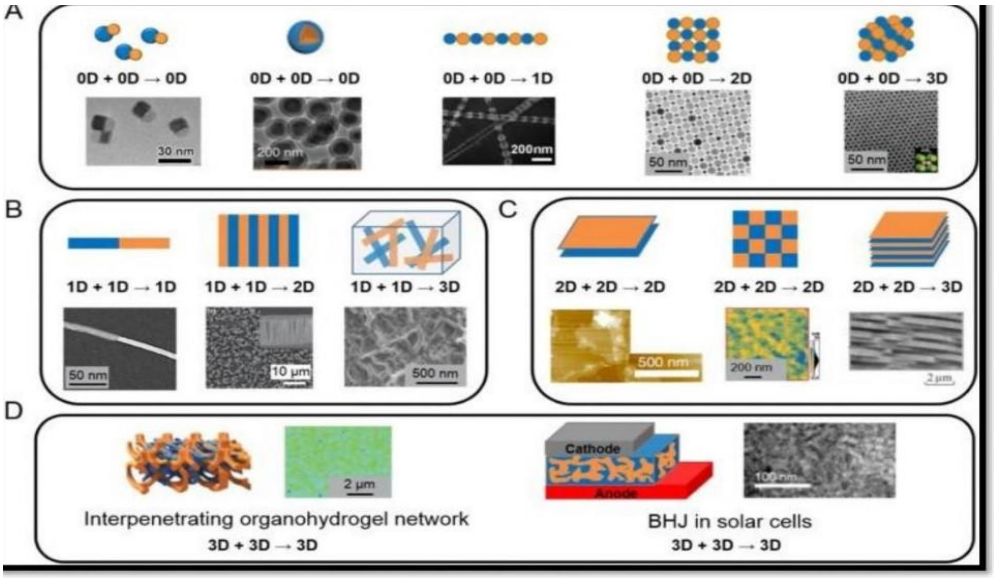


الشكل (I-1): أحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجيا في مقايس النانو.[10]

I-6-1- تصنيف الجسيمات النانونية حسب ابعادها :

Classification of Nanomaterials Based on Dimensionality

تنقسم المواد النانونية إلى أنواع حسب أبعادها، يتم تصنفها على أن أبعادها 0D، 1D، 2D، 3D يمكن أن تكون الجسيمات النانونية متبلورة أو غير متبلورة. وتعرض أشكال مختلفة وفقا الأبعاد الأنابيب النانونية، الكرة المجوفة والأغشية والألياف والأسلاك والألواح النانونية. كما هو مبين في *الشكل (I-2)*



الشكل (I-2): نموذج يوضح تصنيف المواد النانوية من حيث أبعادها: صفرية البعد وأحادية ثنائية وثلاثية البعد.[7]

✓ **جسيمات نانونية صفرية البعد 0D:**

هي المواد التي تكون جميع أبعادها أكبر من 100 نانومتر.[9] مثل العناقيد النانونية، جسيمات نانونية والنقاط الكمومية، الفوليرينات الأغلفة النانونية.[11]

✓ **جسيمات نانونية أحادية البعد 1D:**

وتدخل تحت هذا الفئة جميع المواد التي يقل قياس أبعادها عن 100 نانومتر (التي لها بعد واحد فقط) مثل الأسلاك النانونية والأنابيب والألياف النانونية. [7.11]

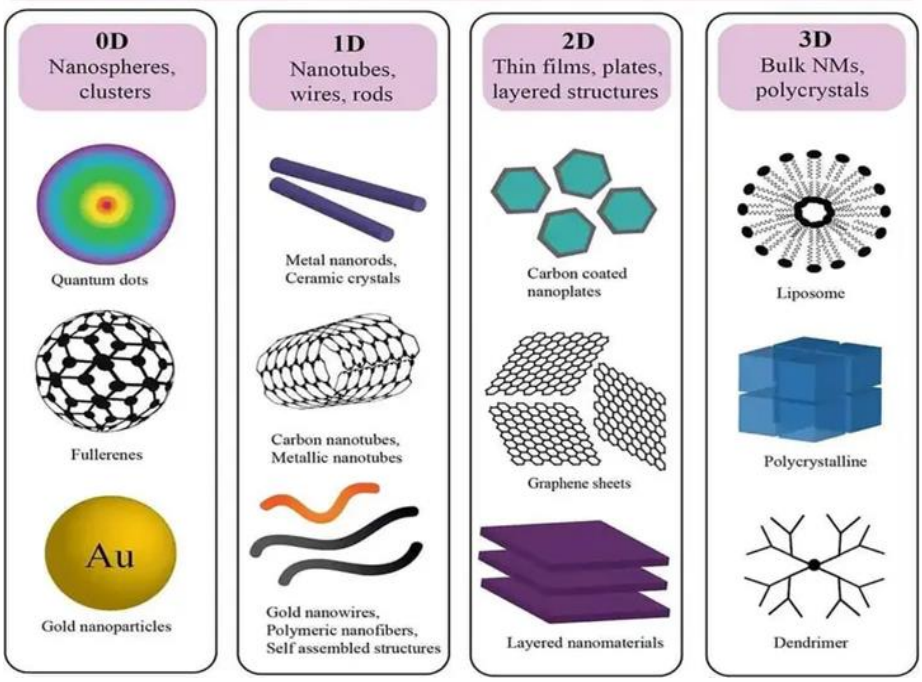
✓ **جسيمات نانونية ثنائية البعد 2D:**

هي مواد متناهية الصغر، أغشية وطبقات وألواح ذات طبقات متناهية الصغر.[11]

✓ **جسيمات نانونية ثلاثية البعد3 D:**

سميت بثلاثية الأبعاد نظرا إلى أن مقايس أبعادها على المحاور الثلاثة (Z، X،Y)، وتشمل المواد السيراميكية فائقة النعومة.[7]

وكذا الكريستالات والجسيمات الشحمية والمواد النانونية السائبة. [12]



الشكل (I-3): تصنيف جسيمات النانوية على أساس الابعاد.[12]

I-7- أكسيد النحاس وخصائصه :

في هذه المذكرة تم اختيار دراسة جزيئات أكسيد النحاس النانونية وذلك لان أكسيد النحاس يعتبر من المواد النانونية ذات الخصائص المتميزة والفريدة.

I-7-1-النحاس :

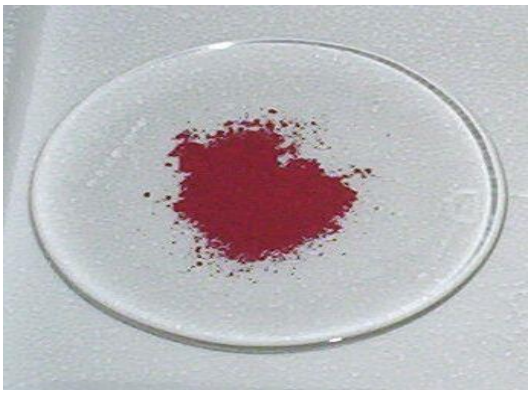
النحاس هو عنصر انتقالي برقم ذري Z=29 ورمزه الكيمائي Cu. انه معدن له حالتي أكسدة ثابتيين (+1) و(+2)، وله موصلية كهربائية وحرارية عالية بشكل خاص مما يمنحه مجموعة من الاستخدامات. تستخدم في مواد البناء وفي تشكيل العديد من السبائك.[13]

I-7-2-أكسيد النحاس CuO :

يحتوي نظام CuO على مجموعة من الاطوار المختلفة، لكن اثنين منهما فقط مستقرين تارموديناميكا هما CuOو Cu_2O، واستقرارية CuO وعدم قابلتها للذوبان في محلول مائي يسمح باستخدامها في زجاج وسيراميك وكذلك الكترونات الدقيقة. [14]

I-7-3-أكسيد النحاس الأحاديCu_2O :

هو مسحوق احمر يميل إلي البني له خصائص ضوئية عالية مما يسمح باستخدامه في تصنيع الخلايا الشمسية.[14] ويعتبر أيضا من بين أشباه الموصلات المركبة الأخرى، ذا أهمية كبيرة في فيزياء أشباه الموصلات. [15]

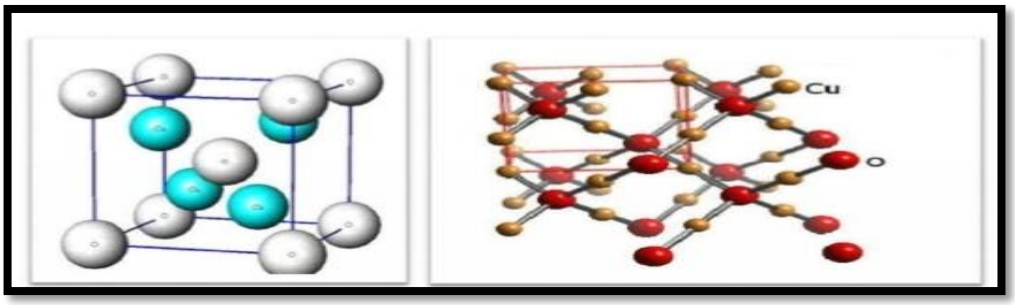


الشكل (I-4): أكسيد النحاس Cu_2O [15]

I-7-4-خصائص أكسيد النحاس Cu_2O :

❖ الخصائص البنيوية:

يتكون أكسيد النحاس أحادي التكافؤ أو ما يعرف أيضا بأكسيد الكوبريت في زمرة البلورية Pn3m. لديه بنية مكعبة بحيث تحتوي بنيته البلورية على ستة ذرات لكل منها خلية، ذرات الأوكسجين تشكل شبكة مكعبة ممركزة في حين ذرة النحاس على رؤوس رباعي السطوح حول كل ذرة أكسجين كما هو موضح في الشكل (5).[15]



الشكل (I-5): تخطيط لبنية Cu_2O [15]

❖ خصائص فيزيائية:

أكسيد النحاس الأحادي Cu_2Oهو نصف ناقل من نوع Pذو نطاق طاقي Ev (1.9 الى1.2) وبكثافة ($6.10.g\ cm^{-3}$)، ومن أهم الخصائص الفيزيائية الموضحة في الجدول التالي. [15]

جدول (I-1): الخصائص الفيزيائية لCu2O

الكتلة الحجمية	$6.10\ g.cm^{-3}$
نقطة الانصهار	1235°C
ثابت العزل النسبي	7.5
كتلة الإلكترون عند نطاق التوصيل	$0.98m_e$
كتلة الثقب عند نطاق التكافؤ	$0.58m_e$
طول الرابطةCu-O	1.58 (°A)
طول الرابطة O-O	3.68(°A)
طول الرابطة Cu-Cu	3.02(°A)
السعة الحرارية	70j/ (kg K)
الناقلية الحرارية	5.5W/k
الانتشار الحراري (α)	$0.015\ cm^2/s$
طاقة النطاق الممنوع في درجة حرارة المحيط (Eg)	2.9 Ev

I-7-5-أكسيد النحاس (CuO) :

أكسيد النحاس هو مادة صلبة شبه ناقلة، على شكل مسحوق بلوري ذو لون البني الغامق المائل للسواد، يكون غير سام وعديم الرائحة وتكون إمكانية توفره سهلة وتكلفة إنتاجه منخفضة، كما يصنف من اكاسيد المعادن الأساسية.[16]

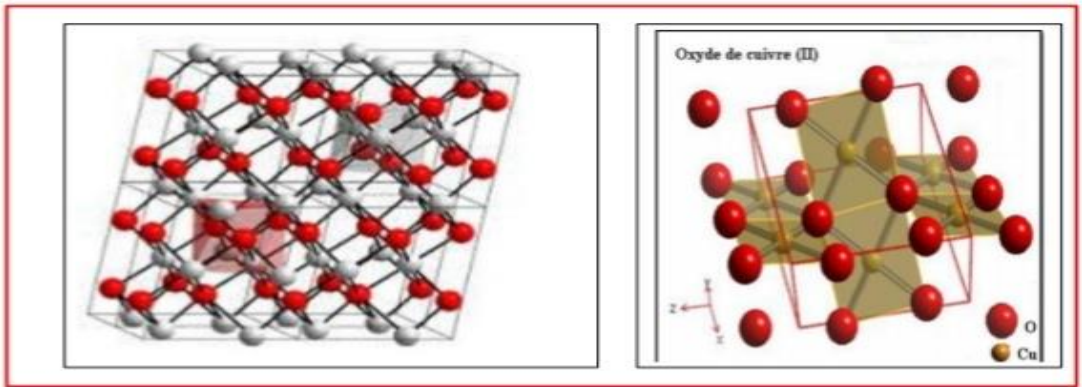
الشكل (I-6): أكسيد النحاس الثنائي CuO

I-7-5-1-خصائص أكسيد النحاس CuO :

❖ الخصائص البلورية والهيكلية CuO:

يملك أكسيد النحاس هيكل بلوري أحادي الميل، وتمتلك الشبكة أحادية الخط على أربع جزيئات من CuOوثوابت البلورية هي (a=0.47nm ،b=0,34nm, c=0.51nm و ß=99.54°). [17]. وتحتوي الخلية الوحدة لا كسيد النحاس على أربع جزيئات منCuO، بحيث يكون تنسيق الذرات كمايلي:

يحيط بكل ذرة Cuأو O أربع ذرات مجاورة من النوع الأخر عدد الجوار الأقرب Z=4، وتوجد ذرات النحاس في مركز مستطيل من الأكسجين بينما توجد ذرات الأكسجين في مركز الرباعي سطوح المشوه. و*الشكل (I-7)* يعرض ثوابت وخصائص بلورية أخرى ل (CuO).[18]



الشكل (I-7): البنية البلورية لأكسيد النحاس (CuO).[18]

❖ الخصائص الفيزيائية والكيميائية CuO:

أكسيد النحاس هو مادة صلبة سوداء بكثافة 6.4 cm^3/g كما أن لديه نقطة انصهار عالية (1330 درجة مئوية) وغير قابل للذوبان في الماء، ويعتبر من أشباه الموصلات من النوع p. له نطاق طاقة واسع (1.4 eV إلى 1.9eV). كما يمكن استخدام العديد من الطرق لتحضير أكسيد النحاس مثل الأكسدة الحرارية والتلبيد والرش والترسيب الكهرو كيميائي.[17]

في الجدول التالي نلخص بعض الخصائص الفيزيائية ل CuO

جدول (I-2): الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل CuO. [18]

الصيغة الجزيئية	CuO
الكتلة المولية	79.545g/mol
المظهر	مسحوق اسود
الكثافة	$6.4g/cm^3$
نقطة الانصهار	1330°C
نقطة الغليان	2000°C
نصف القطر الايوني	0.69A°
نوع النصف الناقل	P
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان
الفاصل الطاقوي	(1.58 .3) eV

❖ **الخصائص الكهربائية والبصرية CuO:**

يعتبر أكسيد النحاسCuO من أشباه الموصلات من النوع P نظرا لوجود مستويات متقبلة تعزى إلى الوظائف الشاغرة في النحاس، وله فجوة نطاق يمكن أن تختلف اعتمادا على طريقة التحضير بين (1v) و(2v).[19] وهو عبارة عن مواد ماصة في نطاق الأشعة تحت الحمراء المرئية والقريبة، ويملك نطاق بصري عالي ويمكن أن يتوزع على نطاق واسع مع امتصاص عالي.[20]

I-7-5-2-تطبيقات جسيمات النحاس النانونية (CuO) :

قد يكون للجسيمات النانونية (CuO)تطبيقات مختلفة اعتماد على الخصائص التي تظهرها، والتي ترتبط بشكل كبير بحجمها وخصائص سطحها وسمتها المغناطيسية والبصرية.

فهو يملك العديد من التطبيقات مثل المضادات ضد الميكروبات ومواد الطلاء، والتركيبات المضادة لسرطان.[21]

❖ **التطبيقات الطبية:**

بفضل الخواص جزيئات أكسيد النحاس النانونية الفريدة وتطبيقاتها في مختلف المجالات. بما فيها العلوم الطبية والحيوية والطب النانوي، يمكن أن تقدم في هذا المجال تطبيقات في اكتشاف

الفيروسات في جسم الإنسان. وفي دارسة حديثة تم تطوير طريقة انتقائية وحساسة للغاية للكشف عن فيروس أنفلونزا"H1N1".[21]

❖ **تطبيقات الاستشعار:**

إن الموصلية السطحية هي التي تجعل CuOكمادة مثالية تطبق كمستشعر للغاز المقاوم لأشباه الموصلات وفي الواقع تم استخدام المواد النانونية لأكسيد النحاس للكشف على العديد من المركبات المختلفة مثل Cu والهيدروجين نظرا لان خصائص الاستشعار ترتبط ارتباطا وثيقا بالتفاعل على السطح.[22]

❖ **تطبيقات في الخلايا الشمسية:**

وهي تحويل طاقة شمسية إلى طاقة كهربائية. نظرا لان CuO عبارة عن أشباه موصلات من النوع Pذات فجوة نطاقية الخلايا الشمسية عبارة عن أنظمة مصنوعة من مواد شبه موصلة لها القدرة على تحويل الطاقة تتراوح من 1.2الى2.1 فولط. فقد تم دارستها على نطاق واسع للتطبيقات الكهروضوئية نظرا لتكلفتها المنخفضة، وامتصاصها الشمسي العالي وعدم سميتها وعملية تصنيعها بسيطة بالإضافة إلى أن CuO هي طاقة شمسية واعدة للغاية.[29]

❖ **تطبيقات في الأنشطة البيولوجيا:**

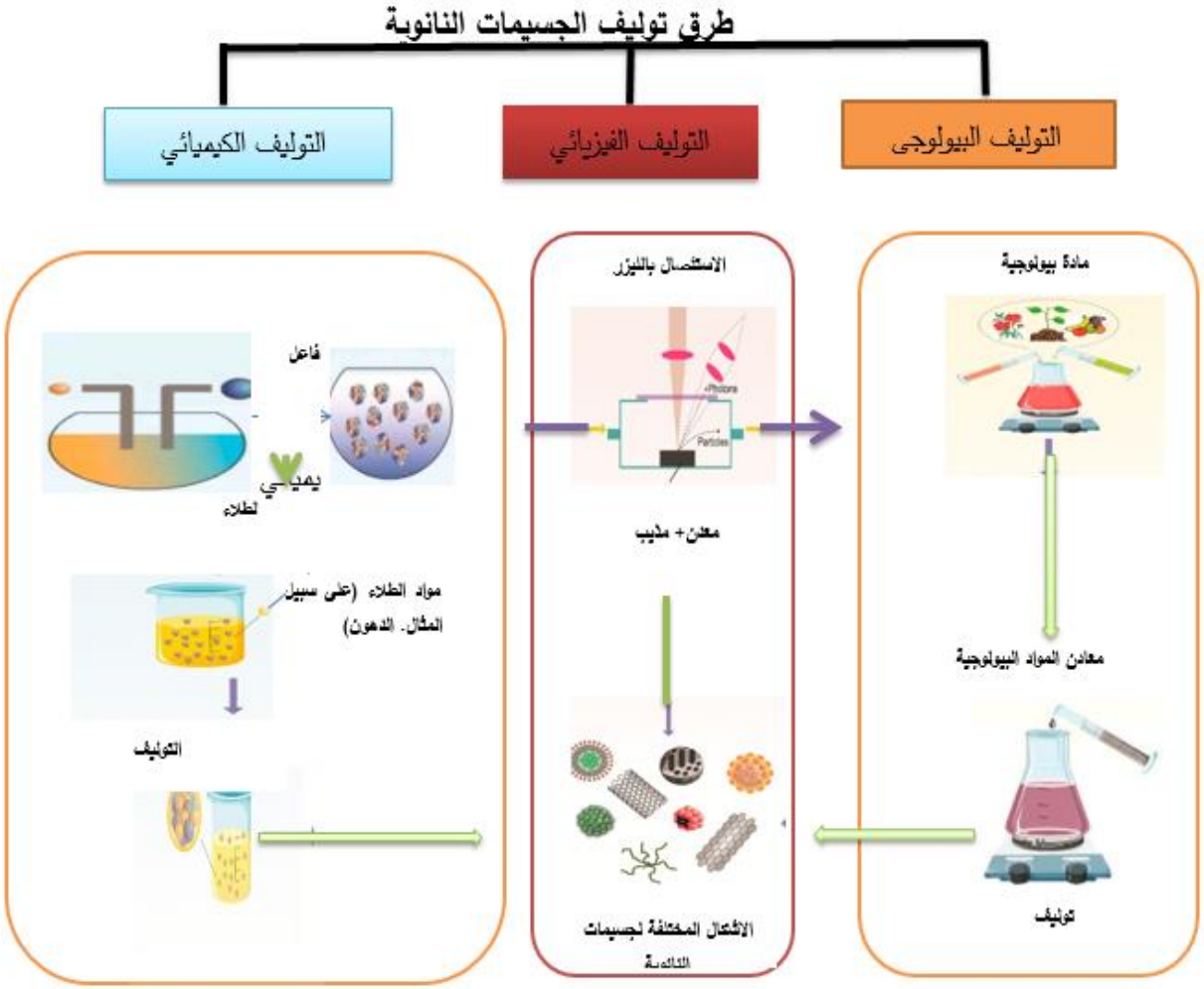
تلعب جزيئات أكسيد النحاس دورا مهما في منع هجوم الفطريات والبكتيريا والميكروبات على الخميرة والعفن. تشارك جسيمات أكسيد النحاس النانونية بشكل فعال ضد نمو البكتيريا باستخدام طريقة الانتشار الاشتريكية القولونية. واثناء تعزيز تركيز هذه الجسيمات النانونية، سوف يتم إعاقة نمو البكتيريا. [29]

I-7-6-طرق توليف الجسيمات النانونية :

NPs عالية الإنتاج بجودة جيدة والمراقبة أمر مرغوب فيها لتسويقها في مختلف المجالات والتطبيقات. هناك طريقتان أساسيتان تستخدمان بشكل شائع لإعداد NPs.

1. طريقة من **الأعلى إلى الأسفل** أو تسمى (من الكبير إلى الصغير) **Top-Down Rout**.
2. طريقة من **الأسفل إلى الأعلى** أو تسمى (من الصغير إلى الكبير)Bottom-up Rout .

✓ ويمكن تقسيم طرق تخليق جسيمات النانوية العامة الى ثلاث مجموعات: طرق فزيائية، طرق كيمائية، وطرق بيولوجية التي يدخل تحتها التوليف الأخضر.[23]



الشكل (I-8): الطرق التقليدية لتركيب جسيمات النانوية NPs

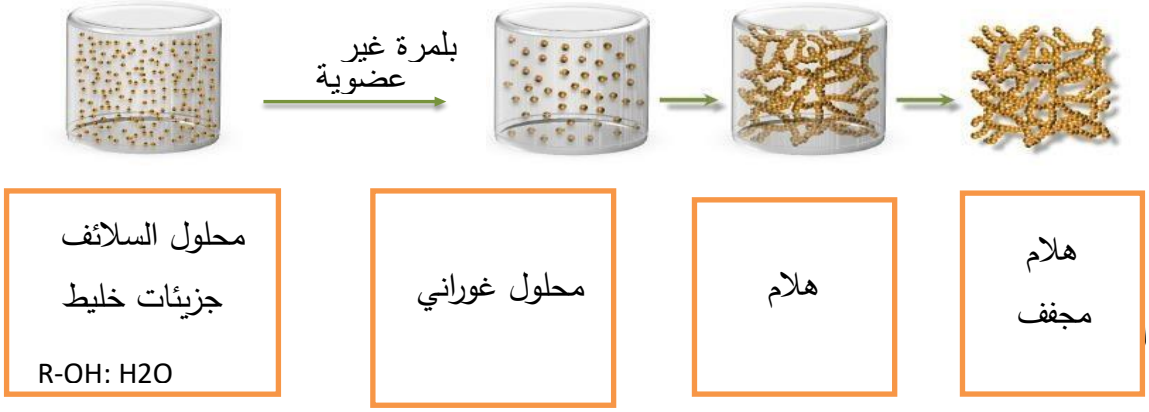
I-7-6-1-التوليف الكيميائي للجسيمات النانونية :

التوليف الكيميائي هو تقنية تستخدم مواد بسيطة (مثل الذرات أو الجزيئات الأصغر) ومن بعض الطرق الأكثر شيوعا لاستخدام التوليف NPs هي طريقة سول . جل.[12]

❖ **الطريقة الكيميائية لـ سول . جل (Sol -gel):**

وفي طريقة المعالجة هناك نوعان من المكونات"Sol "وهو تعليق غوراني للجسيمات الصلبة في السائل والهلام وهي بوليمرات تحتوي على سائل وبالتالي، تتضمن هذه العملية إنشاء "سول" في السائل الذي يؤدي إلى تكوين شبكة من الجسيمات المنفصلة أو بوليمرات الشبكة عن طريق

توصيل جسيمات محلول غوراني، حيث يكون الاستخدام الأول للماء لتفكيك روابط التي تعد أيضا الخطوة الأولى في تكوين الهلام. يتبع هذه العملية تكثيف يؤدي إلى تكوين المواد النانونية يتم بعدها إزالة الماء الزائد لتحديد الهيكل النهائي للمادة، على سبيل المثال تم تصنيع CuO) NPs).[23]



الشكل (I-9): رسم تخطيطي وصفي لطريقة سول- جل.[28]

• حيث يتبلمر محلول البداية الذي يحتوي على مادة سلائف وجزيئية مذابة في خليط من المذيبات (كحول /ماء) للحصول على محلول غوراني من الجسيمات النانوية والذي يتحول إلى هلام. [29]

❖ طريقة من الأسفل إلى الأعلى:

طريقة من أسفل إلى أعلى (هي طريقة كيميائية وبيولوجية)، يتم إنتاج تراكم NPs بواسطة الذرات أو الجزيئات أو المجموعات. لإنشاء مجموعة متنوعة من NPs، تتضمن هذه التقنية تجمع الذرات أو الجزيئات وهذا يوفر تحكما كاملا في حجم الجسيمات. تتضمن أمثلة هذه الطريقة التوليف الأخضر والاختزال الكيميائي ...الخ.[12]

طرق تصنيع من الأسفل إلى الأعلى:

✓الترسيب البخاري بالطريقة الفيزيائية Physical Vapour Deposition **PVD**.

✓الترسيب البخاري بالطريقة الكيميائية Chemical Vapour Deposition **CVD**.

✓الحزمة الجزيئية الامحورية (خارج المحور أو فوق المحور).

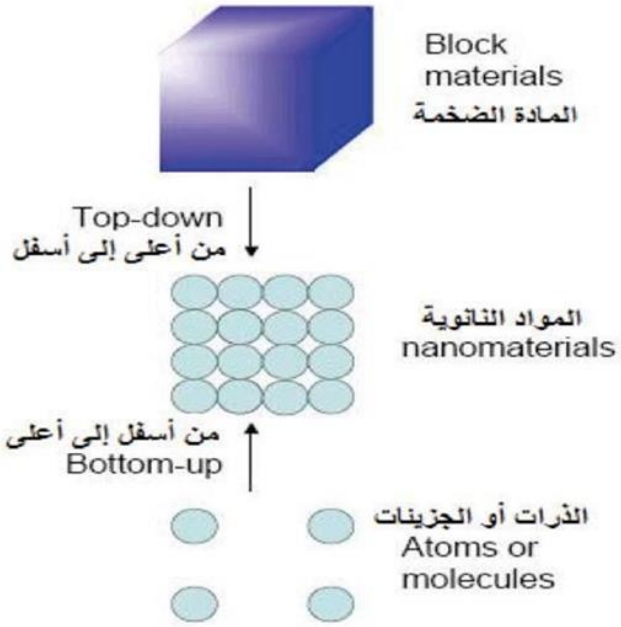
- ✓معالجة الذرات بمهارة Atom Manipulation.
- ✓طريقة سول جل Sol-Gel process.
- ✓عملية تحويل الرذاذ Spray conversion processing .
- ✓طريقة الكيميائية الرطبة synthesis chemical wet.[30]

I-7-6-2-التوليف الفيزيائي للجسيمات النانونية :

التوليف الفيزيائي ل NPs هو تقنية تستخدم المواد السائبة التي يتم تقسيمها إلى وحدات أصغر من خلال الطحن أو بروتوكولات التحلل الأخرى. يتبع التوليف الفيزيائي لـ NPs طريقة من الأعلى إلى الأسفل. [22]

❖ **طريقة من الأعلى إلى الأسفل:**

باستخدام تقنيات القطع والطحن والخدش، يتم تقسيم المواد السائبة إلى أبعاد نانونية من الأعلى إلى الأسفل. ومن خلال التفكك الميكانيكي للهيكل المعدني الواسع يتم تطبيق قطعة معدنية لتطوير NPs من خلال عملية فيزيائية، من المعروف أنها طريقة اقتصادية وتستهلك الكثير من الطاقة وطويلة الأمد. عيبه الرئيسي هو أنه لا يتحكم في حجم الجسيمات NPs نتيجة لذلك، تبدأ الطريقة التنازلية بالمكملات السائبة، والتي تتسرب تدريجيا خارجا، مما أدى إلى تكوين NPsصغيرة جدا. بالنسبة للتوليف الإجمالي لNPs ، هناك العديد من الأساليب الفيزيائية مثل الاستئصال بالليزر، يتم استخدام التحلل الحراري والطباعة الحجرية وما إلى ذلك. [12]



الشكل (I-10): يمثل رسم توضيحي لطرق تصنيع المواد النانونية [29]

I-7-6-3-التوليف البيولوجي لجسيمات النانونية :

يشمل التوليف البيولوجي لتخليق الجسيمات النانونية استخدام الكائنات الحية (خميرة البكتيريا والفطريات) واستخراج من أجزاء مختلفة من النبات كعامل مختزل للأيونات المعدنية. على رغم من الميزة التي تميزها وهي أنها صديقة للبيئة لتخليق الجسيمات النانونية من الكائنات الحية الدقيقةً، فان لها بعض الحدود في سمية بعض البكتيريا، صعوبة في العزل وعملية الحضانة. ومع ذلك تظل النباتات هي الإمكانية الوحيدة المثالية لجزيئات النانو المعدنية وأكسيد المعادن.[28]

❖ **التوليف الأخضر للجسيمات النانونية:**

يمكن من خلال التوليف الأخضر للجسيمات أكسيد المعادن النانونية التي يمكن تحضروها من المستخلصات النباتية بطريقة بسيطة وصديقة للبيئة [23]. يوفر التوليف الأخضر للجسيمات النانونية مزايا مميزة نظرا للاستخدام المباشر للمواد الطبيعة والبيولوجية من خلال طرق تركيبية بسيطة وغير سامة ومتوافقة حيويا وغير مكلفة [24]. تحتوي المستخلصات النباتية على مركبات نشطة بيولوجيا مثل حمض الاسكوربيك والفلافونيدات والبوليفنول وحمض الستريك [25]. وتعمل هذه المركبات النشطة بيولوجيا كعوامل استقرار واختزال، تساهم في تقليل ايونات المعادن وتشكيل

الهياكل النانونية المرغوبة فيها [26]. وهذا ما جعل تركيب الجسيمات النانونية يجذب الكيميائيين نظرا لإمكانية التحول إلى استخدام المصادر الخضراء والمستدامة [27].

وهذا الذي سوف نتطرق إليه في الفصل الثاني بدارسة الكيمياء الخضراء أو متعرف أيضا بالكيمياء المستدامة.

المـــراجـــع:

[1] احمد عوف محمد عبد الرحمان، " طب النانو (تكنولوجيا النانو وتطبيقاتها في الطب)،" الهيئة المصرية العامة للكتاب، (2013) صفحة 13.

[2] أ.د. محمد شريف الإسكندراني، تكنولوجيا النانو من أجل غد أفضل، سلسلة كتب ثقافية شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب، الكويت، أفريل 2010. ص 25.

[3] استخدام تقنية النانو في الطب، هناء مضوي، رشا مضوي زائد، عمر، نازك جاه الله النور، زيدان، نضال العجب إسماعيل الزين محمود. جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا.(2018) ص11.

[4] محمد حمزة سليمان أحميدة، نجوى حمزة سليمان أحميدة، عزيزة أنور أحميدة. «مقدمة مبسطة عن تقنية النانو: تعريفها مصطلحاتها وتطبيقاتها وتواجدها في البيئة» مجلة الجامعة الطبية الدولية، المجلد 2، صفحة12- 27، 2017.

[5] محمد حسن حياوي الحلو مفهوم تقنية النانو وانعكاسها على السمات المظهرية للمنتج الصناعي *journal of the college* العدد 104 المجلد 25. ص 353-354.

[6] علي يوسف، النانو تكنولوجي وتطبيقاته في المستقبل (وزارة التربية العربية السورية المركز الوطني المتميزين) 2015/2014 ص 17.18.19.

[7] Ahmed Amer. AlShammari « ScienceNanotechnology : Nanotechnology Nanoscience(vol1). 2022.page 3.4.5.6.

[8] بلقيس محمد ضياء، حسن طلال جعفر «استخدامات النانو تكنولوجي وتطبيقاتها»، كلية الرافدين الجامعة قسم التبريد والتكييف،2022.

[9] Boukhenoufa Noureddine, « Contribution à étude des propriètès des films minces à base de ZnO », thèse doctorat, Universitè de Batna 2, (2017), page88

[10] SHARMA, PAWAN, BHARGAVA, MANISH, « Applications and characteristics of Nanomaterials in industrial environnent». *Res Dev (IJCSEIERD)*, 2013, 3.4: 63-72.

[11] Gaffet. E, « Les Nanomatériaux : effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement » AFSSET, France (2006), p 18

[12] Shuaibu, Lawal, AbduRahman Abdul Audu, Kingsley John Igenepo. "The Application of Nanosensors in Illicit Drugs Determination: A Review." *Current Journal of Applied Science and Technology* 40.20 (2021): 39.

[13] Said, Latifa, Ahlam Zenguila, Hamza LAKSACI. « *Biosynthèse et caractérisations de l'oxyde de Cuivre. Application dans la dégradation d'un composes organique*. Diss. UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR, 2022.

[14] Fatima Zohra NOUASRLA, «Elaboration of electrode materials based on metal. se miconductor by electrochemical method» THESIS DOCTORATE, Environmental process Engineering، University of Kasdi Merbah Ouargla, (2022).

[15] وهاب امينة، بنادي زهرة، دارسة تأثير طريقة التلدان على الخصائص البنيوية والضوئية لجزيئات أكسيد النحاس النانوية، مذكرة ماستر، قسم علوم مادة جامعة محمد خيضر بسكرة. (2019)

[16] مدخل عبد العالي، ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر، ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة الشهيد حمه الخضر الوادي (2019).

[17] NOUIOUA RIMA, « Synthèse èlectrochimique, caractérisation et application d'oxyde de Cuivre CuO de type « p », Master chimie des matèriaux, Universitè Mohammed EI Bachir EL Ibrahimi-Bordj Bou Arreridj, (2020).

[18] حوامدي رجاء، دارسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO)، ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة الوادي (2019).

[19] Amina BEJAOUI, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de Cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » thèse doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage, page 27.

[20] Trotta, Francesco, Andrea Mele. "Nanomaterials : classification and Properties." *Nanosponges Synth. Appl* (2019) : 1-26.

[21] Grigore, M. E., Biscu, E. R., Holban, A. M., Gestal, M. C., Grumezescu, A. M.« Methods of Synthesis, Properties and biomedical applications of CuO nanoparticules. *Pharmaceuticals*, *9*(4), 75,2016.

[22] Tran, Thi Ha, Viet Tuyen Nguyen. "Copper oxide Nanomaterials prepared by solution méthodes, some Properties, and potentiel applications : a brief review." International scholarly research notices, P15, 2014.

[23] Varghese, R. J, Zikalala. Oluwafemi, «Green synthesis protocol on metal oxide nanoparticles using plant extracts, in colloidal metal oxide nanoparticles .2020, Elsevier.P. 67_82.

[24] Wang, Y, O'connor, D, Shen, Z, Tsang, D., Pehkonen, « Green Synthesis of nanoparticules for the remédiation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing méthodes, and influencing factors». *Journal of Cleaner Production*, *226*, 540,549.2019.

[25] Yassine Yahia, Mohamed Ali Benabderrahim, Nizar Tlili, Mohamed Bagues, « Bioactive compounds, antioxidant and antimicrobial activities of extracts from different plant parts of tow Ziziphus Mill». Species. Plos one, 2020. 15(5).

[26] Harsh Kumar , Kanchan Bhardwaj , Kamil Kuča , Anu Kalia , Eugenie Nepovimova , Rachna Verma , Dinesh Kumarr, «Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: Application beyond fragrance». Nanomaterials,2020.10(4): p766.

[27] Joy Sarkar , Nilanjan Chakraborty, Arindam Chatterjee , Avisek Bhattacharjee, Disha Dasgupta , Krishnendu Acharya ,« Green synthesized copper oxide nanoparticles ameliorate defence and antioxidant enzymes in Lens culinaris». Nanoparticles ,2020.10(2): p312.

[28] Ségolène Palussière « Dela synthèse de nanoparticules CuO par voie organométalliqueàl'assemblagede matèriauxénergétiques Al/CuO », Thèse doctoresse. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), (2019) Page27-31

[29] محمود محمد سليم صالح "تقنية النانو وعصر علمي جديد"، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية - KACSTالسعودية،0109. 7119\0340. (2010)، صفحة 60.

[30] عباس خماس الساعدي "النانو تكنولوجي،" مكتبة اليمامة للطباعة والنشر والتوزيع، الطبعة الأولى(2020) . صفحة 306،305.

الفصل الثاني

الكيمياء الخضراء

مدخل:

الكيمياء موجودة في كل مكان في حياتنا اليومية، البلاستيك أو كريمات الوقاية من الشمس، في جميع المنتجات التي يتم إنتاجها باستخدام عمليات كيميائية.

الكيمياء الخضراء مستوحاة من مفهوم التنمية المستدامة التي تعمل على تحسين الكفاءة وتكلفة الطاقة للعمليات، وتوفير إعادة تدوير المواد الخام والمنتجات النانونية للتفاعلات الكيميائية، وتقليل النفايات النهائية والتأثير على صحة الإنسان والبيئة. لأن الكيمياء الحديثة تقوم على مفارقة: الحاجة إلى الإنتاج بكميات كبيرة بشكل متزايد (بسبب النمو السكاني من أجل تنميتنا أو راحتنا). هذا هو التحدي الذي يوجه الصناعة اليوم.

إنها مسألة التكيف مع تطور البشرية واستهلاك منخفض للحفاظ على كوكب الأرض عن طريق أخذ كميات أقل من المواد الخام، ورفض قدر أقل من النفايات واستهلاك في الطاقة.

وهكذا في فجر القرن الحادي والعشرين حدثت ثورة الكيمياء الخضراء.

تهدف الكيمياء الخضراء إلى مواجهة خمس تحديات رئيسية: إنتاج الغذاء (الزراعة، التربية)، إنتاج الأدوية، إنتاج الطاقة، إنتاج مياه الشرب وحماية البيئة.[1]

ولقد ظهر مفهوم الكيمياء الخضراء في الولايات المتحدة، وكان متوافقا تماما مع قانون منع التلوث. سمح هذا القانون بوضع سياسة للوقاية والحد من التلوث من خلال التنظيم على سبيل المثال تصميم منتجات أو عمليات تقلل من استخدام المواد التي تشكل خطرا سواء على البيئة أو الصحة. وتوصلنا من هذا إلى أربعة مفاهيم أساسية والتي سيتم تناولها لاحقا بواسطة المبادئ الإثنى عشرة (12) المعترف بها في جميع أنحاء العالم كأساسيات الكيمياء الخضراء.[2]

II-1-مفهوم الكيمياء الخضراء :

هي فرع حديث من فروع علم الكيمياء أو كما تدعى الكيمياء المستدامة، التي ترتكز على تصميم المنتجات والعمليات التي تقلل من استخدام المواد الخطرة وكذلك ترتكز على النهج التكنولوجي لمنع التلوث والحد من استهلاك المواد غير المتجددة، وتهدف إلى تقليل الانبعاثات

الناتجة عن عمليات التصنيع الكيميائي الأخرى إلى أقل مدى ممكن، كما تهدف إلى ابتكار مواد جديدة مفيدة للبيئة.[3]

II-2-مبادئ الكيمياء الخضراء :

تعتبر الكيمياء الخضراء بأنها صديقة لبيئة، حيث يكمن دورها في الحفاظ على البيئة ومنع الملوثات، فهي تعمل على التقليل من وقوع الحوادث الكيميائية وإجراء التفاعلات الكيميائية الخطيرة، وتسعى إلى التخلص من النفايات وتحقيق الاستدامة.[4]

كما أنه يمكن التقليل والحد من مجموع الآثار السلبية للأبحاث والصناعات الكيميائية بإتباع المبادئ الاثنى عشرة للكيمياء الخضراء.[5]

1/ سياسة المنع Preventation: وهو عبارة عن منع تكوين المخلفات عن تصميم التفاعلات الكيميائية بدلا من معالجتها أو التخلص منها بعد تكوينها.

2/ اقتصاديات الذرة Atom economy: ويعني تصميم التفاعلات الكيميائية، حيث تندمج معظم المتفاعلات لتكوين المنتج النهائي وذلك بدون تكوين نواتج جانبية لا قيمة لها.

3/ استخدام مذيبات آمنة ntsusing Safersolve: ويقصد بها إجراء التفاعلات دون استخدام أي مواد إضافية كالمذيبات أو مواد الفصل أو المواد الكيميائية المساعدة الأخرى.

4/ تصميم النواتج الآمنة Safer Chemicals Designing: ويعني بها تصميم كيماويات آمنة لتحقيق الكفاءة الوظيفية والاتزان، وللحصول على نواتج كيميائية آمنة يجب استخدام مواد كيميائية آمنة.

5/ استخدام مصادر متجددة Use Of Reneable Feedstocks: ويقصد أن تكون المواد البادئة في التفاعل مواد متجددة، تكون إما ذات أصل حيوي أو نباتي.

6/استخدام المحفزات Use of Catalysis: وتعني استخدام المحفزات الخضراء (مواد كيميائية تعمل على تسريع التفاعل الكيميائي) عوض المحفزات الضارة بالبيئة وصحة الإنسان.

7/ بناء تفاعل كيميائي أقل خطورة: chemical Synthesis lesshazardous يعمل على تصميم طرق التصنيع بحيث تكون المواد البادئة للتفاعل والناتجة أقل ضررا على البيئة والإنسان، كما يهتم هذا المبدأ بإنتاج وتكوين كيماويات صديقة للبيئة.

8/ زيادة كفاءة الطاقة efficiency Design for energy: ويتم الأخذ في الاعتبار كمية الطاقة للتفاعلات الكيميائية المستخدمة، وذلك لتأثيرها البيئي وتكلفتها.

9/ تجنب استخدام المشتقات Reducederivatives: ويقصد به الابتعاد عن استعمال المشتقات (مواد تضاف إلى التفاعلات الكيميائية للحماية من ظروف التفاعل أو إجراء تعديلات).

10/ تصميم مواد قابلة للاضمحلال Design for degradation: ويعنى به الأخذ في الاعتبار إلى مدى قابلية تحلل المركبات الكيميائية بدلا من التركيز على خواص المنتج النهائي.

11/كيمياء منع الحوادث chemistry Accident prevention: ويعني أن تكون المواد الكيميائية المستخدمة آمنة في التفاعلات الكيميائية من حيث التركيب والنوع وأشكالها الفيزيائية، بحيث تقلل احتمال حدوث الحوادث الكيميائية.

12/تحديد الوقت الحقيقي لمنع التلوثReal-time analysis for pollution Preventation: يقصد به تطوير طرق التحليل الكيميائي، حيث تسيطر على التفاعل الكيميائي قبل أن تكون مواد ضارة، واستخدام أجهزة تحليل دقيقة.

II-3-أهداف الكيمياء الخضراء :[6]

- ❖ تعزيز تطوير كيميائيات جديدة لتطبيقات الصناعية الأقل خطورة على بيئة وصحة الإنسان.
- ❖ استخدام الموارد المادية واستخدام الطاقة بكفاءة.
- ❖ تقليل المخاطر والأخطار.
- ❖ منع التلوث على مستوى جزيئي.
- ❖ تقليل أو القضاء على الاستخدام أو توليد المواد الضارة بالبيئة.

❖ معالجة النفايات بطريقة أكثر حميدة من ناحية البيئة.

II-4-المادة البيولوجية والفعالة في الكيمياء الخضراء

أظهرت الدراسات الحديثة أن الأساليب الخضراء القائمة على أساس بيولوجي هي أحسن واءمن وأنظف واقل تكلفة من طرق التوليف الكيميائي. حيث يعتمد التوليف الأخضر على استخدام الكائنات الحية الدقيقة (الفطريات، الخمائر والبكتيريا)، والنباتات. (أوراق، ساق، جذور).[7]

جدول (II-1): يلخص المواد البيولوجية المستعلمة

المادة البيولوجية المستعملة		المرجع
بكتيريا	Bacteria	[17]
فطريات	Fusarium oxysporum	[8]
طحالب	Bifurcaria bifurcata	[9]
نباتات	• Ocimum sanctus (أوراق) • Saussurea lappa(جذور) • Phoenix dastylifera L (أوراق النخيل)	[10]

II-5 المركبات الفينولية :

قام الباحثون بالتحقيق في القضايا على مدى السنوات الماضية أثناء تطوير تطبيقات البوليفنول في الأطعمة الوظيفية. تكتسب الصناعات الغذائية والصيدلانية ومستحضرات التجميل المزيد والمزيد من الاهتمام. علاوة على ذلك، مع المزايا الحديثة في معالجة الأغذية (على سبيل المثال: التقنيات غير الحرارية، تقنيات التغليف الحديثة...الخ). التطورات الجديدة والبيانات وأحدث ما توصلت إليه التكنولوجيا في هذا المجال. كل هذه التطورات المتسارعة تربط كيميائيا الأغذية والعلماء والتقنيين والمعاصرين الذين يسعون للحصول على المزيد من المعلومات

المتكاملة حول تطبيقات البوليفنول. بعد ذلك، هناك حاجة إلى مرجع جديد يربط الخصائص والتأثيرات الصحية للبوليفينول مع قضايا الاسترداد والمعالجة والتغليف قبل استكشاف التطبيقات الصناعية.

تمثل المركبات الفينولية مجموعة واسعة من المواد النباتية التي تعرف على أنها مستقبلات ثانوية في المملكة النباتية، تستعملها للدفاع ضد الأشعة فوق البنفسجية أو الأجسام الغريبة، تصنف هذه المركبات إلى مجموعات مختلفة حسب عدد الحلقات الفينولية المكونة لها بالإضافة إلى عدد المجاميع التمثيلية والهيدروكسيلية المرتبطة، يؤدي هذا الاختلاف إلى إعطاء العديد من المركبات منها: أحماض فينولية وفلافونويدات.

II-5-1 تعريف البوليفنول :

البوليفنول عبارة عن مستقبلات تفاعلية ثانوية وفيرة في الأطعمة المشتقة من النباتات (خاصة الفواكه البذور والنباتات) التي لها خصائص مضادة للأكسدة وتمارس نشاطا وقائيا ضد الأمراض المزمنة.

تعتمد فعالية البوليفنول على الحفاظ على ثباتها ونشاطها الحيوي وتوافرها الحيوي أثناء المناولة كذلك الاستخراج والمعالجة. [11]

II-5-2 – تصنيف البوليفنول :

يتم تصنيف البوليفنول حسب العدد الإجمالي للذرات وهياكلها الهيكلية، ونحن نميز الفئات التالية:

أ- البوليفينولات البسيطة:

- **أحماض الفينول:** تشتمل هذه العائلة الكبيرة على مركبات ذات حلقات عطرية غاليا ما تذوب في الماء وتتواجد في شكل مركبات جلايكو كونجوجات، وهي مركبات عضوية ذات وظيفة كربوكسيلية واحدة على الأقل وهيدروكسيل فينولي واحد. [12]

- **أحماض هيدروسينامیك:** تمتلك هيكل كربون (C6- C3) وتشمل حمض الكافيك، حمض السينامیك وحمض السيكوريك.[12]

- **أحماض هيدروكسي بنزويك:** وهي مشتقات هيدروكسيلي من حمض البنزويك ولها هيكل كربون من (C_6 .C_1) مثل حمض الصفصاف، حمض البروتوكاتيك وحمض الفانيليك.[12]

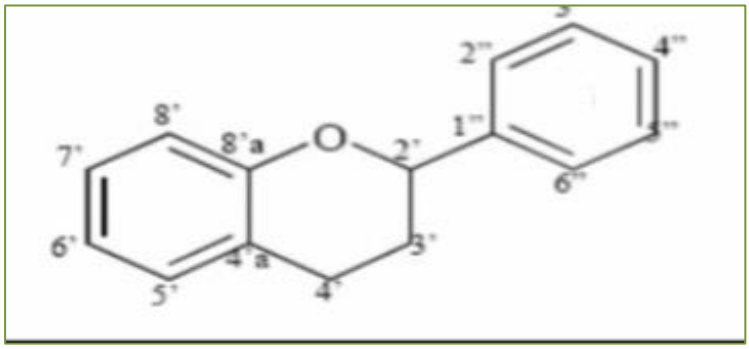
- **الكومارين:** هي عبارة عن مشتقات هيدروكسيلية هيكلها الكربوني هو (C_6-C_3). الكومارين لا ترتبط بالسلسلة العضوية، وكثيرا ما يكون للكومارين دور بيئي أو بيولوجي.[12]

ب- البوليفينولات المركبة: تتمثل في:

- **الفلافونيدات:**

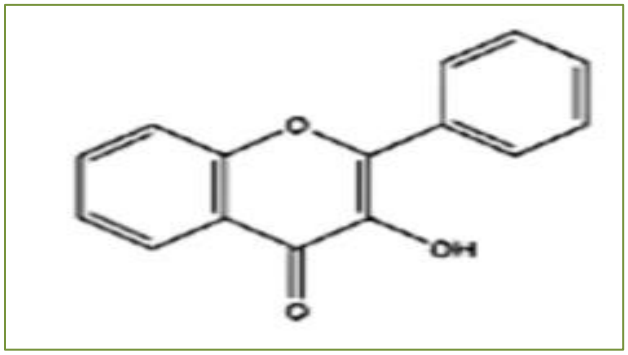
تمثل الفلافونيدات مجموعة واسعة من المركبات الفينولية الموجودة في النباتات، حيث شخص حوالي 8000 مركبا فلافونويديا تختلف فيما بينها في عدد وتوزع المجاميع الهيدروكسيلية وكذلك إضافة المجاميع السكرية والمثيلية، تملك الفلافونويدات بنية موحدة ممثلة في C_6-C_3-C_6 وتمثل الوحدتين C_6 الحلقة (أ) و(ب) أما C_3 فتمثل حلقة .pyrane وحسب درجة إضافة المجاميع الهيدروكسيلية والتغيرات الحاصلة على مستوى الحلقة C تقسم الفلافونويدات إلى مختلف المجاميع: الفلافونولات الفلافونات، الفلافانونات، الإزوفلافونات الأنثوسياتينات.[13]

الشكل (II-1): بنية الفلافونيدات [13]



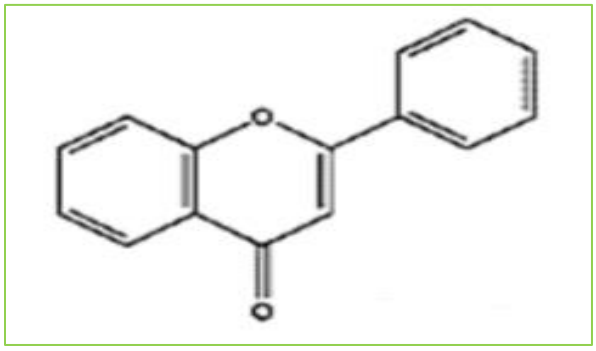
الفلافونول(Flavonol) : تملك الفلافونولات رابطة مزدوجة بين C_2 و C_3 مع وجود مجموعة هيدروكسيل في الكربون 3 للحلقة C وتمثل المجموعة الأكثر انتشارا في الأغذية ومن أهم أمثلتها quercetien ويعتبر البصل من أهم مصادر الفلافونولات (أكثر من 1.2 غ/كغ من الوزن الطازج)

ووجد أن بناء هذه المركبات يكون محفزا بواسطة الأشعة الضوئية وبذلك تكون مخزنة في الأجزاء الهوائية للفواكه.[13]



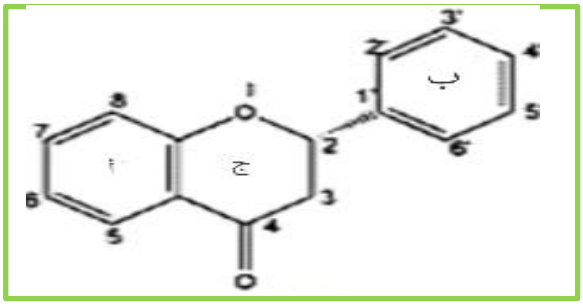
الشكل (II-2): بنية الفلافونول [13]

الفلافون (Flavone): تتميز بنية الفلافونات بوجود رابطة مزدوجة أيضا بين C_2 وC_3 وتعتبر هذه المجموعة الأقل معرفة من بين الفلافونويدات الأخرى.[13]



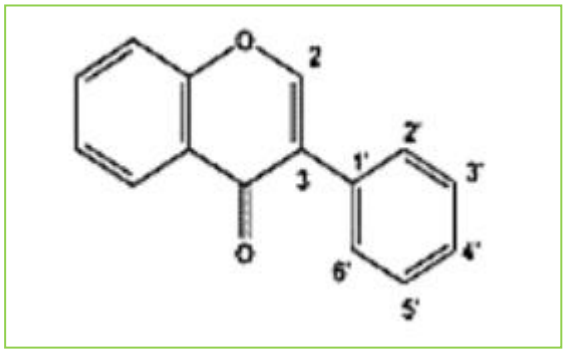
الشكل (II-3): بنية الفلافون [13]

الفلافانون (Flavanone): تتميز مركبات الفلافانونات بغياب الرابطة المزدوجة في الحلقة Cووجود ذرة أكسجين في الكربون رقم4 لنفس الحلقة كما تتميز بإضافة سكريات ثنائية على مستوى الكربون رقم 7، وتتواجد هذه المركبات بتراكيز عالية في ثمار الليمون كما يمكن أن ينتشر في الطماطم والنباتات العطرية.[13]



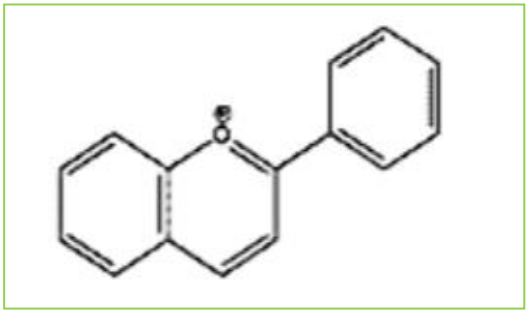
الشكل (II-4): بنية الفلافانون.[13]

الإزوفلافون (Isoflavone): يميزها وجود مجموعة الهيدروكسيل في الكربون رقم7و4، تتواجد في البقوليات وتعتبر الصويا من أهم مصادرها، حيث نجدها في الغالب بشكل مركبات غير سكرية.



الشكل (II-5): بنية الإزوفلافون.[13]

الأنثوسياتينات(Anthocyanidines): تظهر بشكل مركبات سكرية، ترتبط أساسا في الكربون رقم 3 للحلقة (ج)أو في الكربون رقم5و7للحلقة (أ)، هي صبغات ذائبة في الماء ومسؤولة عن أغلب الألوان الحمراء والزرقاء والبنفسجية للفواكه والخضر والأزهار، تظهر بشكل مركبات سكرية ترتبط أساسا في الكربون 3 للحلقة ج أو في الكربون 5و7 للحلقة أ، كما أنه نادرا ما يتم إضافة السكريات على مستوى '3 و'4 و'5 للحلقة ب. تكون هذه المركبات واسعة الانتشار في غذاء الإنسان حيث توجد في بعض الحبوب والخضر مثل الكرنب والفاصوليا والبصل ولكن بكميات أكبر في الفواكه. [13]



الشكل (II-6): بنية الأنثوسيانينات.[13]

II-5-3 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليفينول :

تعرض البوليفنول مجموعة واسعة من الخصائص. اعتمادا على هياكلها الخاصة وعدد لا يحصى من الأدبيات حول البوليفينولات النباتية وخصائصها، يمكن تقسيم خصائصها الرئيسية إلى عدة جوانب:

درجة الغليان:

تتميز الفينولات بدرجة غليان المرتفعة ويرجع ذلك إلى مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها، مقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات الغليان الفينولات أعلى وسبب ذلك حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من استقطاب الرابطة الهيدروكسيلية (OH)، [14]

الذوبان:

عادة ما تكون الفينولات النباتية قابلة للذوبان في المذيبات العضوية القطبية ما لم يتم أسترتها بالكامل أو معالجتها بالجليكوزيلات. معظم الجليكوسيدات الفينولية هي محلولة في الماء، ولكن عادة ما تكون الجليكوسيدات المقابلة أقل من ذلك. مع استثناءات قليلة، تزداد قابلية الذوبان في الماء مع عدد مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في الماء.[12]

II-5-4 امتصاص الضوء فوق البنفسجي :

تظهر جميع المركبات الفينولية امتصاصا مكثفا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية من الطيف وتلك الملونة تمتص بقوة في المنطقة المرئية أيضا. كل فئة من المركبات الفينولية لها

خصائص امتصاص مميزة. على سبيل المثال، تظهر الفينولات والأحماض الفينولية الحد الأقصى للطيف في النطاق (250 – 290 نانومتر)، مشتقات حمض سناميك لها حدود قصوى رئيسية في حدود (290 – 330)، تظهر مركبات الفلافون والفلافونول نطاقات امتصاص بنفس الكثافة تقريبا عند حوالي (250 – 350 نانومتر)، تمتلك الشالكون والأورونات ذروة امتصاص بكثافة عالية أعلى من 350 نانومتر وشريط أقل كثافة عند 250نانومتر.[12]

II-5-5-أصباغ ورائحة نباتية :

تعمل مركبات البوليفينول كأصباغ رئيسية صفراء، حمراء زرقاء وأرجوانية بالإضافة إلى العديد من المركبات التي تدخل في نكهة الطعام. بعض مركبات البوليفينول المتطايرة، مثل الفانيلين والأوجينول(المسؤولة عن الرائحة المميزة للقرنفل) هي روائح قوية للغاية لكن النكهات الرئيسية المرتبطة بالبوليفينول هي المرارة والقابضة.

بصرف النظر عن الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأساسية المذكورة، فإن مادة البوليفنول لها علاقة اثنين من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأساسية التي تكمن وراء نشاطهم:

النشاط المختزل، الذي يتحكم في خصائصها المضادة للأكسدة وحساسيتها.

خصائص الارتباط، التي تنسب لأنشطتها المخلبية للمعادن الخاصة بها وتقاربها للبروتينات بما في ذلك الإنزيمات وبروتينات النقل والمستقبلات.

للخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليفينول، وخاصة تفاعلها الكيميائي وتحولاتها، آثار محتملة في مجال التغذية البشرية، وتمثل حاليا أحد أكثر موضوعات البحث جاذبية في مجال مركبات البوليفنول. [11]

II-5-6 أهمية المركبات الفينولية :[15]

- التخلص من الأضرار الضوء الزائد بامتصاص الطاقة الضوئية وحماية المواد الحيوية.
- تنظيم نمو وتطور النبات وذلك بالتأثير على فعالية الهرمونات.
- تعطي بعض الأزهار ألوان زاهية تؤذي إلى جذب الحشرات وحدوث تلقيح.

- تكييف بيئة الخلية بتنظيم درجة الغليان والتجمد وتنظيم محتوى الأسموزي.

المراجع:

[1] Chimie verte : Repenser La Chimie Pour le Monde De Mana, Point Presse Du 20 Janvier 2015.

[2] Remmy T. Gard, «LA CHIMIE VERTE ». Universite de Rennes, page227.

[3] إسراء عادل، «الكيمياء الخضراء مجلة الباحثون المصريون العلمية» ، 2016

[4] كريمة عبد الله محمود محمد، «منهج مقترح في العلوم قائمة على مبادئ الكيمياء الخضراء وتطبيقاتها لتنمية الوعي بالاستدامة البيئية والتفكير الايجابي لدى تلميذ المرحلة الإعدادية»، كلية التربية بالغردقة، مجلة كلية التربية جامعة عين الشمس، العدد 44، الجزء4 2020 صفحة 224,225,226.

[5] الصغير محمد الغربي، «ماهي الكيمياء الخضراء؟» منظمة المجتمع العلمي العربي، (2018).

[6] Goel, Malti et al, éd. Changement climatique et chimie vert de la Séquestration du Co_2. Springer,2021, Page 4.

[7] Benedek Mebarka, « Lamour Siham, évaluation de l'activité antioxidant des nanoparticules de ZnO prèparèepar la synthèse vert», Mémoire Master, Université El Oued (2019) page 19

[8] Majumder, D. R. Bioremediation: coppe nanoparticles from electronic-waste. International Journal of Engineering Science and Technology, (2012) 4(10).

[9] Abboud, Y., Saffaj, T., Chagraoui, A., El Boueri, A., Brouzi, K., Tanane, O., & Ihssane, B. Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles (CONPs) produced using brown alga extract (Bifurcaria bifurcata). Applied Nanoscience. (2014), 4(5), 571-576.

[10] Harne, S., Sharma, A., Dhaygude, M., Joglekar, S., Kodam, K., & Hudlikar, M. Novel route for rapid biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of Calotropis procera L. latex and their cytotoxicity on tumor cells. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. (2012), 95, 284-288.
[11] Charis M. Galanakis, Polyphenols: Properties, Recovery, and Application.2017page11.
[12] Frédéric élie, « Les phénols et les polyphénols », Article-Décembre 2022
[13] جيدل صليحة، «تقدير المحتوى الفينولي والتأثير المضاد للأكسدة المستخلصات النباتية» أطروحة دكتورة جامعة فرحات عباس سطيف 1، (2015) صفحة 39-40-41.
[14] بكاكرة ابتسام، بشيري مريم، «مقارنة نتائج دراسات سابقة حول تقدير كمية الفينولات ومضادات أكسدة لطلع النخيل "الذكار"،مذكرة ماستر جامعة الوادي 2022 صفحة 42.
[15] بالقط خولة، «سباع نجوى دراسة مقارنة المردودية والنشاطية المضاد للأكسدة في مستخلص الكحولي والمائي عند النبات (Plantago albicans L)، مذكرة ماستر جامعة الوادي 2015، صفحة 8.

[17] Varshney, R., Bhadauria, S., Gaur, M. S., & Pasricha, R. «Characterization of copper nanoparticles synthesized by a novel microbiological method». Jam, 62(12).

الفصل الثالث

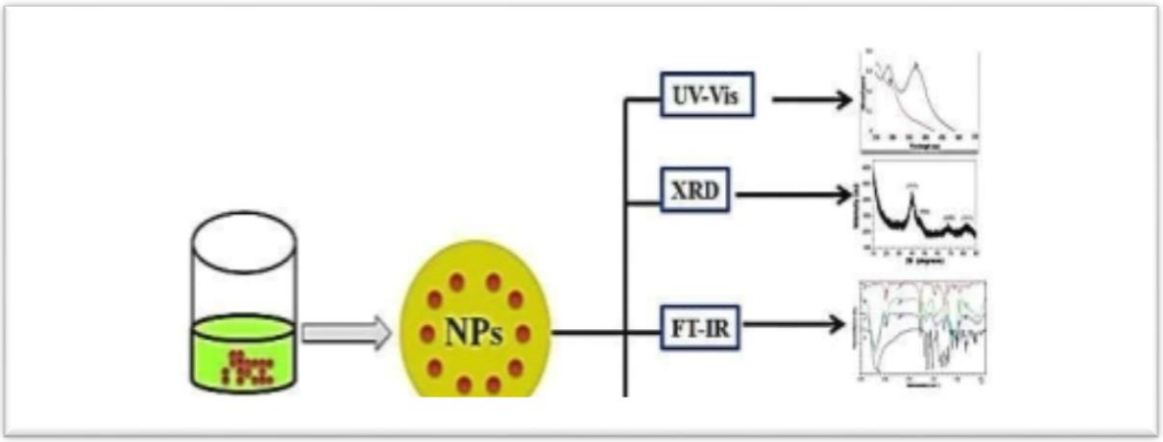
تشخيص وتوصيف المواد النانونية

III-1-مدخل :

يعتبر التوصيف أحد أهم أجزاء البحث المتعلق بالجسيمات النانونية، حيث يساعد على فهم وتحليل خصائص هذه الجسيمات وتحسين تطبيقاتها المختلفة في مختلف المجالات الصناعية والطبية والإلكترونية والطاقوية وغيرها. ويعتمد التوصيف بشكل عام على عدة عوامل، بما في ذلك حجم الجسيمات النانونية وتشكلها وتبلورها وشحنتها وتكوينها.

تستخدم عدة تقنيات لتوصيف الجسيمات النانونية، ومن بينها التحليل الطيفي المرئي وحيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. يتم استخدام التحليل الطيفي المرئي لتحديد خواص الامتصاص والانبعاث الضوئي للجسيمات النانونية، بينما يستخدم حيود الأشعة السينية لتوصيف تركيب الجسيمات وتحديد حجمها وتبلورها. ويتم استخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحديد تركيب وشكل وحجم الجسيمات وتحليل الروابط الكيميائية بين مكونات الجسيمات النانونية.

بشكل عام، فإن عملية التوصيف الدقيق للجسيمات النانونية تعد أساسية لفهم خصائص هذه الجسيمات وتحسين تطبيقاتها المختلفة في مختلف المجالات.[1]



الشكل (III-1): بعض طرق توصيف وتشخيص الجسيمات النانونية.[2]

III-2-تقنيات التوصيف :

III-2-1-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية(UV-Vis) :

يلعب طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية دورًا مهمًا للغاية في دراسة الخصائص البصرية للجسيمات النانونية. يعتمد على دراسة تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية للمادة.

•المبدأ:

يعتمد قياس طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية على انتقال إلكترونات التكافؤ التي تنتقل من الطبقة السفلية إلى الطبقة المثارة بعد امتصاص الفوتون للأشعة فوق البنفسجية المرئية.

عندما تواجه الإلكترونات موجة ضوئية بتردد يتوافق مع ترددداتها الاهتزازية، فإنها تمتص طاقة الموجة الضوئية وتكتسب حركة اهتزازية. يتفاعل الإلكترون المهتز مع الإلكترونات القريبة ويحول الاهتزاز إلى طاقة حرارية. لذلك يشير التحليل الطيفي للامتصاص 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 الامتصاص. [3]

- ✓ **قانون بير لامبرت (Beer -Lambert Law)**

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c l \quad \text{.....III} \quad (1)$$

حيث:

I_o: شدة الضوء الساقط.

I: شدة الضوء المنقول بواسطة محلول العينة.

C: تركيز العينة.

L: طول مسار العينة.

ε: معامل الامتصاص المولي.

❖ تُعرف نسبة I / Io بالنفاذية (T) ويعرف لوغاريتم نسبة Io / I المعكوسة بالامتصاصية (A).

نتيجة ل:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \varepsilon c l \quad \text{.....III} \quad (2)$$

او

$$A = \varepsilon c l$$

لذا

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

III-2-2-الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

يعتمد FTIR على امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة المادة التي يتم تحليلها يسمح من خلال اكتشاف الاهتزازات المميزة بتحديد الروابط الكيميائية الموجودة. القياسات بواسطة تحويل الأشعة تحت الحمراء للامتصاص تجعل من الممكن إجراء الجرعات بمستويات وكميات منخفضة جدًا من المواد. هذا يتيح الوصول المباشر لتركيب الجزيئي للمواد التي تم تحليلها. تحويل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لـ(FTIR) ، "التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل **الاشعة تحت الحمراء**"هي تقنية التحليل الطيفي الحصول على امتزاز أو انبعاث أو موصلية ضوئية في الأشعة تحت الحمراء لعينة. من الضروري المرور عبر تحويل فورييه تحويل البيانات إلى نتيجة طيفية.[4]

الشكل (III-2): يمثل جهاز الأشعة تحت الحمراء [4]

III-2-3-حيود الأشعة السينية (XRD):

يعد علم البلورات بالأشعة السينية أو قياس حيود الأشعة السينية هي تقنية تحليل تعتمد على حيود الأشعة السينية في المادة. قياس حيود الأشعة السينية هو طريقة تحليل فيزيائية – كيمائية. يعمل فقط على المواد المتبلورة (المعادن، السيراميك). من ناحية أخرى، فانه يجعل من الممكن التعرف على منتجات التي لها نفس التركيب الكيميائي الإجمالي ولكن بشكل مختلف من التبلور. [5]

- **المبدأ:**

الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية قصيرة جدا (بين 0.01 نانومتر و5 نانومتر تقريبا). بسب خصائصها يتم استخدام الأشعة السينية في مختلف المجالات وهي قادرة على إعطاء معلومات حول الهياكل البلورية.

يتكون مبدأ التحليل عن طريق حيود الأشعة السينية من التفاعل الأخير مع المادة المراد تحليلها. هذه التفاعلات الجسدية الفوتون والإلكترون، تفاعلات الفوتون والنواة لا تذكر.[5]

- ✓ **قانون براج'(Bragg):**

في الشبكة البلورية، يكون ترتيب الذرات منتظما ودوريا، والمسافة بين المستويات الذرية العائلة من المستويات (h,k,l) تسمى المسافة بين الاسطح عندما يتم تشعيع نوع بلوري بالإشعاع السيني ذي الطول الموجي λعند حدوث انحراف للإشعاع إذا تم تحقيق قانون من براج:

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin\theta \ldots\ldots\ldots (3)\ III$$

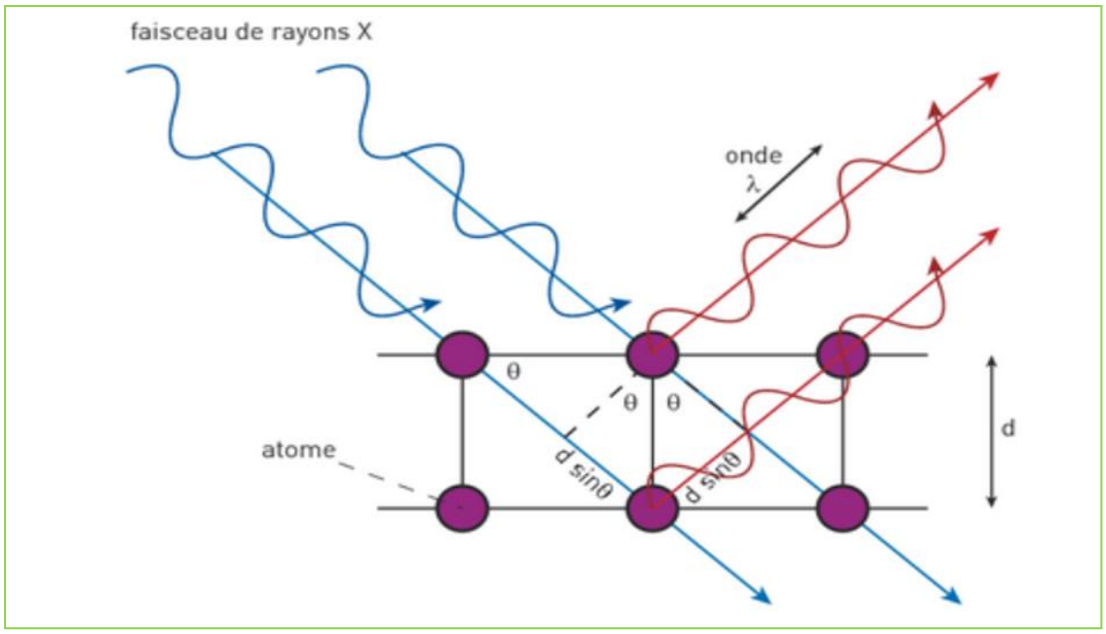
حيث:

d :مسافة شبكية بين مستويين متتاليين.

λ :الطول الموجي للأشعة السينية.

θ :زاوية الانعراج.

n :ترتيب الانعراج.



الشكل (III-3): رسم تخطيطي يوضح قانون براج [5]

بشكل عام، تتيح دراسة الحيود إمكانية تتبع كمية كبيرة من المعلومات مثل اتجاه بلورة واحدة والخصائص الهيكلية وحجم العينات وشكلها.

تحديد حجم الحبيبة:

على الرغم من وصف العديد من الطرق لتحديد الحجم باستخدام XRD، إلا أن معادلة ديباي–شيرير هي الأكثر استخدامًا لتحديد الحجم.[6]

$$D = 0.9\,\lambda / \beta \cos\theta \ldots\ldots III\ (4)$$

حيث

D: هو حجم الحبوب بالنانومتر.

λ: هو الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

θ: هي زاوية الانعراج.

β: هو العرض عند نصف ارتفاع معبراً عنه بالراديان.

III-3-دارسة المقارنة :

نتطرق إلى دراسة مقارنة بين مقالين علميين يتمحوران حول التخليق الأخضر انطلاقا من مستخلصات نباتية مختلفة، من اجل تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية والتعرف على طرق تشخيصها (UV-Vis ،FT-IR DRX,).

III-3-1-الدراسة الأولى :

هذه الدراسة لطالبة جميلة برا وفريقها قسم هندسة الطرائق لكلية التكنولوجيا جامعة الشهيد حمه لخضر، مقال علمي بعنوان GREEN SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NQNOPQRTICLES BY PHEONIX DQCTYLIFERA L EAVES EXTRQCT سنة2018.

حيث قامت الطالبة بتحضير مستخلص الأوراق Phoenix dastylifera انطلاقا من خليط التفاعل بإضافة 100 ملل من المستخلص النباتي إلى 1 ملل من محلول كبريتات النحاس في دورق سعة 250 مل. تم إجراء التفاعل باستخدام التركيب الراجع مع الخلط المستمر حوالي 30 دقيقة عند 70 درجة مئوية لمدة ساعتين. تم تأكيد تكوين أكسيد النحاس من خلال تغيير اللون من الأخضر إلى البني الداكن.[7]

III-3-2-الدراسة الثانية :

هذه الدراسة ل Sanpa Thakur, Sushma Sharma وآخرون، قسم الفيزياء جامعة افيرو. سنة 2018 ، مقال علمي بعنوان green Synthesis of Copper Nanoparticules Using

Asparagus adscendens Roxb_Root and Leaf Extract and Their Antimicrobien Activistes،

حيث قام الطلبة بتحضير مستخلص الجذور والاورق من نبات الهليونadscendens . تم جمع الهليون حيث كانت الأوراق والجذور المختارة ناضجة وغسلها جيدا بالماء المقطر تم تقشير الجذور وفصل اللب على القشرة ثم سحقها في مدقه هاون وبعد ذلك اخذ 5غرام من المسحوق ووضعها في 100 ملل من الماء المقطر هذا من ناحية. ومن ناحية أخرى جلب 5غراماالأوراق المقطعة ووضعها في100 ملل من الماء المقطر. ثم غلي المحلولين لمدة تصل إلى 10 دقائق عند 110درجة مئوية. في دورق زجاجي وبعده يتم الترشيح

وبعدها أخذ 10 ملل من المستخلصين (الأوراق والجذور) ثم إضافة100 ملل من ملح النحاس بواسطة التقطير. ثم لاحتفاظ بعينة التحكم في مستخلص نباتي واحد وفي محلول أخر من كبريتات النحاس. تم تعريض المخاليط التفاعل جبنا إلى جنب مع عناصر التحكم إلى درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة تحت ظروف ثابتة مع تغير اللون من لاصفر الباهت إلى الأزرق السماوي في حالة مستخلص الجذر وفي حالة مستخلص لأوراق من البني إلى الأخضر في حالة مستخلص لأوراق. [8]

III-3-3-الدراسة الثالثة :

هذا الدارسة الطالب Lalitha Ammadu Kolahalam، K.R.S. Prasad واخرون قسم الكيمياء معهد بارالا للتكنولوجيا مقال علمي بعنوان The exploration of bio-inspired copper oxide nanoparticles: synthesis, characterization and in-vitro biological investigations.، سنة2022

حيث قام الطلاب باستخدام مستخلص بذور Ocimum sanctum و(root (rhizome من Saussurea lappa لتحضير المواد النانوية لأكسيد النحاس. تم الحصول على المستخلص عن طريق جمع البذور الطازجة من Ocimum sanctum في فيجاي وادا، أندرا براديش، الهند. غسل البذور التي تم جمعها جيدًا بالماء المقطر المزدوج وتجفيفها تحت الظل. وبعدها سحق البذور

المجففة. يضاف إلى 100 مل من الماء المقطر g 1من مسحوق البذور، ثم يغلي عند 70 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة، ثم يبرد، ويصفى، ويخزن عند 4 درجات مئوية في الثلاجة للاستخدام مرة أخرى.

تم تحضير مستخلص جذر نبات Saussurea-lappa باتباع نفس الطريقة السابقة.[13]

III-3-4-الدراسة الرابعة :

هذه الدارسة لطالب وفريقه Worku Wubet Andualem,Fedlu kedir Sabir، قسم الكيمياء التطبيقية، جامعة Adana، مقال عملي بعنوان Synthesis of Copper Oxid Nanoparticles Using plant Leaf Extract of Catha edulis and Its Antibacterial Activity.، سنة 2020 حيث قام طالب وفريقه بجمع أوراق نبات Catha edulisمن المزارع الريفية وغسلها بالماء المقطر ثم تجفيف الأوراق التي تم تنظيفها بالماء لمدة 7 أيام عند درجة حرارة الغرفة تحت ظل بعد ذلك طحنها الى مسحوق ناعم واخذ 10g من المسحوق واضافة 150ملل من المقطر وتركه يغلي لمدة 30 دقيقة عند 80 درجة مئوية، يتغير لون من الأخضر الغامق الى البني الغامق.[14]

III 4-3 المقارنة:

الجدولIII .1: مقارنة نتائج الدراسات بين طرق التوصيف

الدراسات	طيف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية	طيف FT-IR	مخطط حيود DRX
الدراسة الأولى [7]	امتصاص قوي عند حوالي 275نانومتر والأخر ضعيف عند 349نانومتر	618-512Cm^{-1}	تم انتاج CuO ومكعب مخطط الحيودXRDوCu_2Oلمعظم العينات المحضرة يتراوح قطرها 18.10-25.40 نانومتر.

الدراسة الثانية [8]	طول موجة تتراوح من 500الى 700نانومتر.	–	أظهرت الجسيمات الشكل والحجم الكروي من 50 الى 60 نانومتر.
الدراسة الثالثة [13]	امتصاص قوي عند حوالي 270 نانومتر و500 نانومتر لجسيمات CuO.	$4000- 500Cm^{-1}$	متوسط حجم CuO المصنعة كانت جسيمات النانونية حوالي 38±1.
الدراسة الرابعة [14]	امتصاص عالي على طول الموجة من 800-200.	$603-531Cm^{-1}$	تم انتاج CuO البلوري حيث كانت العينات المحضرة يتراوح قطرها من 28.10- 25.30 نانومتر.

III-4-مناقشة وتحليل النتائج :

•**بالنسبة لـ UV_ViS**: في الدراسة الأولى ظهر لنا شرطين امتصاص الأول قوي والأخر ضعيف مقارنة بالدراسة الثانية ظهر شريط امتصاص واحد فقط ممتد بين مجالين. اما عن الدارسة الثالثة ظهور شريط امتصاص قوي عند 270و500نانومتر، ودارسة الرابعة كان امتصاص عالي على طول الموجة الممتد من 200الى 800نانومتر.

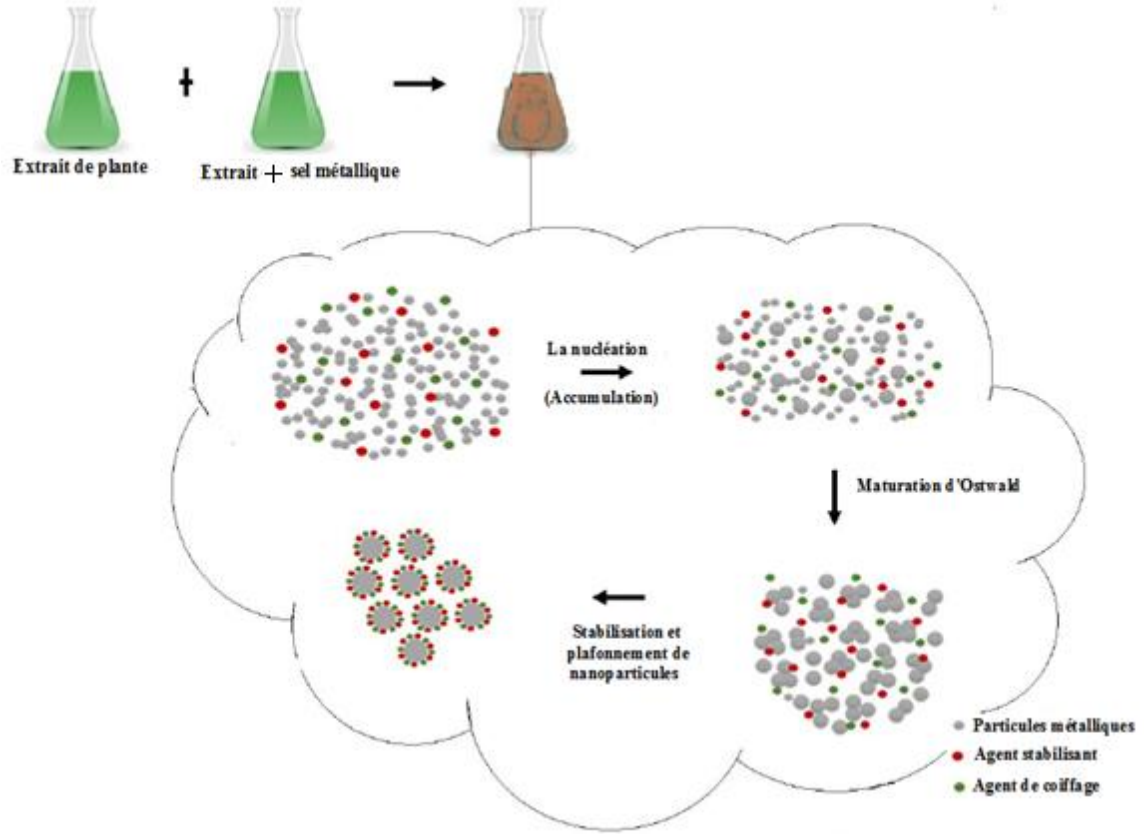
•**FT_IR**: في الدراسة الأولى لوحظ شريط الامتصاص متوافق مع اهتزاز التمدد CuO، مقارنة بالدارسة الثالثة كانت قيمة $602Cm^{-1}$ متعلقة بالاهتزازات انحناء C-Oو $540Cm^{-1}$ ذات صلة بالاهتزازات Cu-O.و الدارسة الرابعة لوحظ شريط الامتصاص متوافق مع اهتزاز التمدد CuO.

•XRD: في الدراسة الأولى نلاحظ إنتاج CuO وCu_2O للعينات المحضرة يتراوح قطرها بين 18.10_25.40، بينما في الدراسة الثانية نلاحظ أن إنتاج الجسيمات النانونية بحجم أقطار كبيرة. حيث في دارسة الثالثة متوسط حجم CuO المصنعة كانت جسيمات النانونية حوالي 38±1نانومتر، بينما في دارسة الرابعة نلاحظ انتاج CuO البلوري حيث كانت العينات المحضرة يتراوح قطرها بين 28.10-25.30نانومتر.

ومنه نستخلص انه كلما كان قطر النانو أصغر كلما زادت مساحة الاتصال لان جميع التطبيقات مثل: ضد البكتيريا والمحفزات تعتمد على مساحة لتعط مردود أكبر.

III 5- آلية التوليف الجسيمات النانوية :

تتضمن الآلية العامة لتشكيل الجسيمات النانوية مرحلة تنشيط أولية. هذا هو المكان الذي يتم فيه اختزال أيونات المعادن من حالة الأكسدة أحادية أو ثنائية التكافؤ إلى حالات صفرية التكافؤ وحيث تتشكل النواة الأولى غير متجانسة لذرات المعدن المختزلة. ويتبع ذلك مرحلة نمو تسمى نضج "**Ostwald**"، والذوبان الجزيئات الصغيرة المتجاورة على أسطح الجسيمات الكبيرة [9] مرحلة الإنهاء هي المرحلة الأخيرة حيث يكتسب النبات القدرة على تثبيت الجسيمات النانوية المعدنية الأكثر ملاءمة (أكثر استقرارًا) بشكل نشط [10، 11] .يوضح (الشكلIII-4) الآلية التخطيطية التفصيلية لتشكيل الجسيمات النانوية.



الشكل (III-4): آلية تكوين الجسيمات النانونية باستخدام المستخلصات النباتية [11]

على الرغم من أن الآلية دقيقة لتخليق الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية لم يتم وضعها بعد، فقد تم اقتراح أن المكونات الفينولية مسؤولة عن تخليق الجسيمات النانوية. [12]

III-6-البروتوكول التجريبي المقترح :

تحضير أكسيد النحاس انطلاقا من مستخلص قشور البرتقال:

حيث نقوم بجمع قشور البرتقال ثم نقوم بغسلها جيدا بالماء المقطر، وتركها تجف في الظل لمدة ثلاثة أيام، نقوم بسحقها جيدا بواسطة مهراس هاون.

ثم نزن 5 غرام من المسحوق ونضيف له 100 ملل من الماء المقطر ثم نقوم بغليه لمدة 25 دقيقة، وبعد ترشيح المستخلص وتعرض للطرد المركزي للتخلص من أي شوائب ثم نضيف محلول الايثانول إلى 5غرام من المستخلص النباتي للحصول على تركيز نهائي، ثم نقوم بخلط

المزيج مع تسخن عند ^{o}C 90 لمدة 1 ساعة حتى يتم حدوث تغيير في اللون أي يبدأ تغير لون المزيج تدرجيا إلى اللون البني.

شروط التركيب:

يعتمد حجم وشكل الجسيمات النانوية بشكل عام على عدة عوامل مثل نوع النبات وكمية المستخلص المضافة وتركيز المعدن ودرجة حرارة المعالجة الحرارية ووقت التفاعل.

يتم الحصول علىCuO NPs النقي بعد المعالجة الحرارية (التكليس) عند 500 درجة مئوية لمدة 3 ساعات.

المـــراجـــع:

[1] رحيم ام الخير، طواهر فاطمية، طواهر صبرينة، «مراجعة الادب العلمي حول تحضير وتشخيص وتوصيف المواد النانوية العضوية المبنية على المركبات المعدنية»، مذكرة ماستر، جامعة قصدي مرباح ورقلة، (2022)، صفحة 65.

[2] علي محمد عباس التميمي « تحضير وتشخيص بعض اكاسيد المعادن النانوية ودارسة نشاطها البايولوجي » ، مذكرة ماجستير ، جامعة ديالى ، (2019) صفحة 16،

[3] Gourchala. F, « Caractérisation physicochimique, phytochimique et biochimique de cinq variétés de dattes d'Algérie, *Phoenix dactylifera L* (*Deglet noor, Ghars, h'mira, Tamesrit et Tinissine*). Effets de leur ingestion sur certains paramètres biologiques (*Glycémie, profil lipidique, index glycémique et pression artérielle) » Thèse Doctorat en biochimie, Universite Badji Mokhtar –Annaba2015, p 6.*

[4] MyriamTalantikit, « EFFETS ANTIBACTÉRIENS DES NANOPARTICULES DE CUIVRE, OXYDE DE CUIVRE ET OXYDE DE FER », UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL, (2014), page 27.

[5] Boukhenoufa Noureddine. « Contribution à étude des propriètès des films minces à base de ZnO », thèse doctorat, Universitè de Batna 2, (2017), page 43,44,45.

[6] Chevalierl.Aug, « Le Sahara centre d'origine des plantes cultivées », (1937) Soc. *Bio., vol. 6, hors serie, Paris.*

[7] D BERRA, S.E. LAOUINI, B. BENHAOUA, M. R. OUAHRANI, D. BERRANI, A. RAHAL « GREEN SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES BY PHEONIX DACTYLIFERA L LEAVES EXTRACT » Digest *Journal of Nanomaterials and Biostructures, vol. 13, no. 4, 2018.*

[8] *Sapna Thakur, Sushma Sharma, Shweta Thakur and Radheshyam Rai «Green Synthesis of Copper Nano-Particles Using Asparagus adscendens Roxb. Root and Leaf Extract and Their Antimicrobial Activities» International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences ISSN: 2319-7706 Volume 7 Number 04 (2018).*

[9] M. Manokari, C. Ravindran and M. Shekhawat, "Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles using Melia azedarach L. extracts and their characterization," International *Journal of Pharmaceutical Science and Research*, vol. 1, no. 1, 2016, *pp. 31-36*.

[10] V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliansky and N. Kalinina, "Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants," Acta Naturae, vol. 6, no. 1, 2014, *pp. 35-44*.

[11] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. Tripathy and G. Poinern, «Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities», Materials, vol. 8, no. 1, 2015, *pp. 7278-7308*.

[12] Muhammad Ovais, Ali Talha Khalil, Nazar Ul Islam, Irshad Ahmad, Muhamamd Ayaz, Muthupandian Saravanan, Zebra Khan Shinwari, Sudip Mukherjee, «Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles», Applied Microbiology and Biotechnology, volume 102, 2018, pp.6799–6814.

[13] Lalitha Ammadu Kolahalam, K.R.S. Prasad, « The exploration of bio-inspired copper oxide nanoparticles: synthesis, characterization and in-vitro biological investigations» Heliyon -Vol 8 e0972 6,2022.

[14] Worku Wubet Andualem, Fedlu kedir Sabir, « The exploration of bio-inspired copper oxide nanoparticles: synthesis, characterization and in-vitro biological investigations» Journal of Nanotechnologe,2020.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

وفي ختام هذا البحث نستنتج أن تقنية النانو ذات أهمية أساسية كبيرة، ومن المرجح أن تؤدي إلى العديد من التطبيقات، بالإضافة إلى أنها تعطي أملا كبيرا للثروات العلمية في المستقبل في الكيمياء وعلم الأحياء والهندسة والطب والصناعة وغيرها.

الجسيمات النانونية هي مجال جديد تركز على تخليق واستخدام المواد النانونية، على سبيل المثال طريقة «الكيمياء الخضراء» والتي بدورها تفتح أفاقا جديدة في التحويلات الكيميائية والفيزيائية إن تم توظيفها في علم النانو ومن هنا نستنتج أن التخليق الأخضر للجسيمات النانونية من بين الطرق أكثرا استعمالا، وتتميز هذه الطريقة بسهولتها وعدم تكلفتها العالية إضافة إلى أنها آمنة بيئيا مما يجعلها طريقة مفضلة.

تشير الدراسات الحديثة إلى أن الجسيمات النانونية تتمتع بخصائص فريدة ومفيدة في تطبيقات مختلفة، ولكن من لأجل الاستفادة الكاملة من هذه الخصائص يجب تحديد حجم وشكل تركيب الجسيمات بدقة عالية. هناك العديد من التقنيات المختلفة حيث أشرنا إلى بعض منها والتي تتمثل في: تحليل الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية لتحديد تركيب الجسيمات النانونية بدقة عالية، وأيضا مما يساعدنا على تحسين فهمنا للخصائص المميزة لNPs واستخداماتها في التطبيقات المختلفة.

كما تم التطرق إلى دراسة مقارنة بين مقالين علميين يتمحوران على التخليق الأخضر انطلاقا من مستخلصات نباتية مختلفة، من اجل تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانونية والتعرف على طرق تشخيصها (UV–Vis،DRX,FT–IR).

كما أنه قمنا بوضع برتوكول تجربي خاص بنا كنا نأمل بتجربته في المخبر لكن موضوع مذكرتنا يدور حول بحث مكتبي فقط.

وفي الأخير نأمل أن يزداد اهتمام الطلبة والباحثين والعلماء المتخصصين بعلم النانو وتقنية النانو وكتابة ونشر المزيد من الأبحاث حول هذه التقنية التي أصبحت تغزوا العالم،

والعمل على الاستفادة من خواص المواد النانونية في ابتكارات واختراعات تفيد البشرية في كل مجالات الحياة وتسهيلها، وبما أن النانو هو محور اهتمام العالم لذلك نأمل أن يزداد الاهتمام به في بلدنا الجزائر، ويصبح بلدنا من أكثر الدول سعيا للبحث في هذه التقنية وجديدها لتتمكن من اللحاق بالركب العالمي وإطلاق العنان للطاقات العلمية والعقول الموجودة في البلد لأثبات جدارتهم وكفاءتهم.