

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبيتروكيمياء

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطالبات:

بن حوة أروى

بن خليفة أسماء

بن ناجي صبرينة

حشيفة صفاء

شलगوم وئام

عنوان المذكرة

توليف مركب نانوي (Fe_3O_4 / Chitosan) لإزالة البنغال الوردي من

المحاليل المائية تحت اشعة الشمس.

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة "ماستر أكاديمي"

تمت مناقشة المذكرة في 2023/06/05 على الساعة 9:45/09:15

الصفة	الجامعة	الرتبة	الإستاذ
رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	دكتور	حشاني صلاح الدين
مشرفا ومقررا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	بروفيسور	صلاح الدين لعويني
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	دكتورة	زغود سمية

الموسم الجامعي: 2023/2022



الشكر والعرفان

الحمد لله رب العالمين وفضل الصلاة والسلام والبركات على سيدنا محمد الهادي الامين
وعلى اله وصحبه اجمعين.

يسرنا أن نتقدم بخالص الشكر والامتنان الى الأستاذ الدكتور **صلاح الدين العويني**

المشرف على الرسالة (جعل الله طريقه الى الخير).

و نقدم له ايضا شكرنا وامتناننا لبذل الوقت والجهد في البحث والمساعدة والرشاد السليم

والآراء العلمية القيمة التي أدت إلى ظهور هذا البحث على المستوى المطلوب .

ونود ايضا ان نتقدم بوافر الشكر والتقدير والاحترام الى الأستاذ الدكتور **شمسة علي**

عميد الكلية الموقر.

ونقدم ايضا شكرنا وفخرنا لرئاسة قسم الكيمياء وجميع أعضاء هيئة التدريس .

و نتقدم بشكرنا وتقديرنا لأساتذة وأعضاء لجنة المناقشة بأعمالهم الشاقة وجهودهم

في قراءة وتقييم الرسالة .

أخيرا، نقدم شكرنا وتقديرنا لجميع من ساعدنا لتسهيل العمل،

ومواجهة الصعوبات وإعطاء الآراء.



الإهداء

الله الشكر كله ان وهبني لهذه اللحظة ، فالحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على نبيه الكريم
اهدي ثواب هذا البحث إلي كل من أضاء بعلمه عقل غيره أو هدى بالجواب الصحيح حيرة سائله

فأظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين

إلي قدوتي الأولى ، ونبراس ينير دربي ، إلي من أعطاني ولم يزل يعطيني بلا حدود ،

إلي من رفعت رأسي عاليا افتخارا به (أبي العزيز أحامه الله ذمرا لي)

إلي التي رآني قلبها قبل عينيها ، حضنتني أحشاؤها قبل يديها ، إلي شجرتي التي لا تذبل ، إلي

الظل الذي أوي إليه في كل حين (أمي الحبيبة حفظها الله)

إلي الشموع التي تنير لي الطريق اخوتي(بهي) واخواتي هم شجعوني وواصلوا العطاء دون مقابل إلى رفيقة

رحلة النجاح ومن كانت مصاحبتا لي اثناء دراستي اختي (اسيا) حفظها الله

والى من لم يربطني بهم علاقة دم .. بل عطر الصداقة .. وورد المحبة صديقاتي (اسماء بن خليفة ونام شلغوم

صفاء حفيظة صبرينة بن ناجي)

و إلى جميع اساتذتي الكرام ممن لم يتوانوا في مد يد العون لي وأخص بالذكر المشرف البروفيسور (صلاح

الدين العويني) وإلى عمي البروفيسور (بن حوة بوبكر) وإلى اساتذتنا (حمدي وحسن وشيما)

وأخيرا وليس آخرا اهدي هذا العمل المتواضع

إلي كل من يتكبد عناء قراءته سواء لتقييمه أو لنفذه أو لزيادة علمه أو لإشباع فضوله

بن حوة اروى

الإهداء

إلى كل من أضاء بعلمه عقل غيره أو هدى بالجواب الصحيح حيرة سائله

فأظهر بسماعته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين

إلى قدوتي الأولى ، ونبراسي ينير دربي ، إلى من أعطاني ولم يزل يعطيني بلا حدود ،

إلى من رفعت رأسي عاليا افتخارا به (أبي العزيز أدامه الله ذخر لي)

إلى التي رأيت قلبها قبل عينيها ، حضنتني أحشاؤها قبل يديها ، إلى شجرتي التي لا تذبل ، إلى

الظل الذي أوي إليه في كل حين (أمي الحبيبة حفظها الله)

إلى من ساندني ويسر لي الصعاب (زوجي المخلص)

إلى من تسعد عيني برؤيتهم ، ويطرب قلبي بنجواهم

(اولادي عبد الرحمان ، بشر ، يزن)

إلى الشموع التي تنير لي الطريق (اخوتي وأختي)

وإلى من كانوا خير رفقة وتحملوه معي تعب وجهد إنجاز هذا العمل (بن حوة أروى ، شلغوم ونام ، حشيفة صفاء ،

بن ناجي صبرينة)

وكل من أعطاني يد العون قريب أو بعيد وساعدني في إنجاز هذه المذكرة

وأخص بالذكر المشرف البروفيسور صلاح الدين العويني والى اساتذتنا (حمدي وحسن وشيما)

وأخيرا وليس اخرا اهدي هذا العمل المتواضع

إلى كل من يتكبد عناء قراءته سواء لتقييمه أو لنقده أو لزيادة علمه أو لإشباع فضوله

بن خليفة أسماء

الامهداء

الحمد لله الذي هدانا لهذا الذي كنا نجهل اننا نحتاجه الى اتمام هذا العمل و الصلاة و السلام على سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم

إلى من ساندتني في صلاتها و دعائها..... إلى من سهرت الليالي تنوير دريبي

إلى من تشاركتني أفراحها و أسأتها..... إلى نبع العطفو الخزان إلى أجمل

إبتسامة في حياتي.. إلى أروع امرأة في الوجود: (أمي الغالية) حفظها الله

إلى من علمني أن الدنيا كفاح..... وسلاحها العلم و المعرفة

إلى أعظم وأحز رجل في الكون: (أبي الغالي) ادام الله عزه

إلى النجوم التي تنير سماء حياتي..... وتذلل الصعاب في طرفاتي

إلى اخوتي الاعزاء

إلى من شاركتم كل حياتي..... انتن زهرات حياتي

إلى اخواتي العزيزات خاصة (اختي زينب و طليحة)

وإلى من كانوا خير رفقة وتحملوه معي تعب و جهد إنجاز هذا العمل (بن حوة أروى ، بن خليفة أسماء، حشيفة

صفاء ، بن ناجي صبرينة)

وكل من أعطاني يد العون قريب أو بعيد وساعدني في إنجاز هذه المذكرة

وأخص بالذكر المشرف البروفيسور صلاح الدين العويني والى اساتذتنا (حمدي وحسن وشيما)

شاغوم وئام

الاهداء

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على اشرف المرسلين

الحمد لله الذي وفقني لتثمين هذه الخطوة في مسيرة الدراسة .اولا اهدي تخرجي الى صاحب السيرة العطرة والفكر المستنير فلقد كان له الفضل الاول في بلوغي التعليم العالي والدي الغالي اطال الله في عمره

الى من منحتني القوة والعزيمة لمواصلة الدرب امي الغالية اطال الله في عمرها

الى عزوتي وسندي في الحياة اخوتي واخواتي خاصة اخي العزيز الازهر

وإلى من كانوا خير رفقة وتحملوا معي تعب وجهد إنجاز هذا العمل (بن حوة أروى ، بن خليفة أسماء، صبرينة بن ناجي، شغوم ونام)

وكل من أعطاني يد العون قريب أو بعيد وساعدني في إنجاز هذه المذكرة

وأخص بالذكر المشرفه البروفيسور صلاح الدين العويني والى اساتذتنا (حمدي وحسن وشيما)

واخيرا وليس اخرا اهدي الى اميرتنا من دخلت على حياتنا وانارتها شهد

مشيخة صفاء

الاهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الى من نطق بكلمة التوحيد الى كل من صلى على خير البرية محمد صلى الله عليه وسلم

انتهمت الحكاية ، ورفعت قبعتي مودعا للسنين التي مضت ، اهدي تخرجي الى بحر الحب والحنان والنبض
الساكن في عروقي (امي الحنونة) و(ابي العزيز) ، الذي كانا لي سندا في مسيرتي ، الى نجوم سمائي
المتألئة

والى من ساندني في الحياة الى اخوتي واخواتي الاحباء كل واحد باسمه ، فبفضلكم اقف في هذا الموقف
الجميل

والى من كانوا خير رفقة وتحملوا معي تعب و جهد إنجاز هذا العمل (بن حوة أروى ، بن خليفة اسماء، حشيفة
صفاء ، شلغوم ونام)

وكل من أعطاني يد العون قريب أو بعيد وساعدني في إنجاز هذه المذكرة

وأخص بالذكر المشرف البروفيسور صلاح الدين العويني والى اساتذتنا (حمدي وحسن وشيماء)

بن ناجي صبرينة

الفهرس

قائمة الجداول والأشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
10	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الحديد	الجدول 01
19	التركيب الكيميائي للكيتين و الشيتوزان [8]	الشكل 01
26	عملية استخراج الكيتين والشيتوزان من قواقع الجمبري [2]	الشكل 02
28	صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية	الشكل 03
29	صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه	الشكل 04
34	نمط الاشعة السينية (DRX) لـ (أ) Fe_3O_4 و (ب) $Fe_3O_4 / Chitosan$	الشكل 05
35	: طيف جسيمات الحديد النانوية (أ) Fe_3O_4 . (ب) طيف المركب $Chitosan/Fe_3O_4$	الشكل 06
36	امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لـ (أ) Fe_3O_4 و (ب) $Fe_3O_4 / Chitosan$	الشكل 07
37	الشكل 08: تفاعل التأثير الزمني للمركب النانوي ($Chitosan/Fe_3O_4$) على التحلل الضوئي لصبغة البانغال الوردية (a.b) تفاعل التأثير الزمني لـ (Fe_3O_4) النانوي على التحلل الضوئي لصبغة البانغال الوردية (c.d)	الشكل 08

قائمة المختصرات

NPS	Nano particules
FeONPs	Nano particule d ' oxyde de fer
nm	nanomètre
Cm	Centimètre
Mg	Miligrame
M	molarimla masse
DD	درجة نزع الأستيل
ph	درجة الحموضة
Nps	Nanoparticules
RB	Rose Bengal
FTIR	Infra rouge
DRX	Diffraction des rayons
%	Pourcentage
λ	Longueur d'onde des rayons
UV-Vis	مقياس الطيف الضوئي

فهرس المحتويات

الشكر والعرفان

الإهداء

1	مقدمة عامة
4	مراجع المقدمة العامة

الفصل | عموميات حول اكسيد الحديد النانوي و الشيتوزان

	مقدمة
	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
6	1. معلومات عامة عن المواد النانوية
6	1.1.1. تقنية النانو:
7	2.1.1. تأثير حجم النانومتر على الخواص الفيزيائية:
7	3.1.1. تصنيف المواد النانوية:
8	4.1.1. عمليات تصنيع الاجسام النانوية:
8	2. اكسيد المعادن النانوية:
8	3. اكسيد الحديد :
9	3.1. أيونات الحديد في الوسط المائي :
9	3.1.2. جزيئات أكسيد الحديد النانوية
10	3.3. الخصائص البصرية للهيماتيت في الاشعة فوق البنفسجية و المرئية :
10	4. تطبيقات الجسيمات النانوية للأكسيد الحديد:
11	1.4.1. التسجيل المغناطيسي :
11	2.4.1. التطبيقات البصرية :
11	3.4.1. التطبيقات الطبية الحيوية :
12	4.4.1. التطبيقات التحفيزية :
12	5.4.1. التطبيقات الزخرفية :
12	6.4.1. التطبيقات الكهرومغناطيسية :
12	5. طرق تخليق الجسيمات النانوية :
13	5.1. توليف المركبات النانوية بواسطة سول-جل:
13	5.2. التوليف بواسطة العملية الحرارية المائية:
13	5.3. التوليف بالكيمياء الخضراء:
14	6.1. عموميات عن البوليمرات

14	1.6.1. تعريف البوليمر :
14	2. 6.1. انواع البوليمرات :
14	1.2.6.1. البوليمرات الطبيعية المصدر :
15	2.2.6.1. البوليمرات المحضرة صناعيا (البوليمرات الصناعية) :
15	3.2. 6.1. البوليمرات الطبيعية المحورة :
15	3. 6.1. تطبيقات البوليمرات :
16	7.1. عموميات حول الشيتوزان:
16	7. 1. 1. إكتشاف الشيتوزان :
17	2. 7. 1. تعريف الشيتوزان :
17	3. 7. 1. مصادر الشيتوزان :
18	4. 7. 1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان :
20	5. 7. 1. استخدامات الشيتوزان :
23	قائمة مراجع الفصل

الفصل II طرق تخليق المركبات النانوية و الادوات المستعملة

25	مقدمة :
25	II. البروتوكول التجريبي
25	1. II. المواد و الاجهزة المستخدمة:
25	2. II. تصنيع جزيئات اكسيد الحديد النانوية بواسطة العملية الكيميائية اللينة :
26	3. II. استخراج الشيتوزان:
27	4. II. طريقة تغليف الشيتوزان بالحديد:
28	5. II. تقنيات التحليل
28	5.1. II. التحليل الطيفي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية ultraviolet-visible spectroscopy (UV vis):
29	2. 5. II. مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR):
30	3. 5. II. حيود الأشعة السينية : Diffraction des rayons X (DRX):
31	6. II. نشاط التحفيز الضوئي
31	7. II. نشاط التحفيز الضوئي للمركب النانوي Fe ₂ O ₃ /Chitosan :
33	قائمة مراجع الفصل

الفصل III النتائج والمناقشة

34	مقدمة
34	1. III . التحليل الطيفي للأشعة السينية (DRX):
35	2. III التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR
36	3. III التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية
37	4. III . النشاط التحفيزي للمركب النانوي (Chitosan/Fe ₃ O ₄)
39	قائمة مراجع الفصل III
40	الخاتمة

مقدمة عامة

يعتبر التلوث الحادث في البيئة بسبب المخلفات الناتجة عن الأنشطة الصناعية من المشاكل الأساسية التي تواجه العالم بأسره ، فإن الماء هو أحد أهم المواد على وجه الأرض التي تضررت بهذا التلوث ، حيث يعد تلوث المياه حاليًا مشكلة عالمية شكلت تحديات خطيرة في البلدان النامية بسبب تقنيات معالجة المياه غير الفعالة. يمكن تصنيف ملوثات المياه إلى فئات مختلفة مثل الملوثات غير العضوية والبيولوجية [2.1].

معظم هذه الملوثات هي السبب الرئيسي لتفشي العدوى والأمراض المعدية التي تسبب مخاطر صحية جسيمة لكل من المجتمع والنظم البيئية [3]. و من اهم الملوثات التي يتم صرفها في مياه البحار و الانهار مخلفات مصانع النسيج و صبغ الملابس و من بين هذه الاصباغ ملون البنغال في الوردى .

المواد المعدنية النانوية عبارة عن معادن وسبائك تشكل حبيبات متناهية الصغر بحجم جسيمي يبلغ حوالي 5 إلى 100 نانومتر [4] المعادن النانوية لها مساحة سطح أكبر مقارنة مع المعادن غير النانوية ، نظرًا لتأثير الحجم الصغير وتأثير السطح وتأثير الواجهة والتأثير الكمي ، فإنهم يتمتعون بغرابة الخصائص الفيزيائية والكيميائية غير الموجودة في المعادن الغير نانوية. هناك أنواع كثيرة من المعادن النانوية التي لها تطبيقات واسعة في علم الأحياء والطب والهندسة حيث تعتبر جسيمات اكسيد الحديد النانوية من الجسيمات ذات الأهمية الخاصة في ابحاث تكنولوجيا النانو الحديثة نظرا لخصائصها الفريدة ، و التي يمكن دمجها في مجموعة واسعة من التطبيقات ، مثل العوامل المطهرة في الصناعات الطبية ، و مستحضرات التجميل ، و تغليف المواد الغذائية ، و الهندسة الحيوية ، و الكيمياء الكهربائية ، و الحفز و البيئة على الرغم من الخصائص الممتازة للجسيمات النانوية Fe_3O_4 ، فإن التوسعة الوظيفية أو تعديل أسطح الجسيمات النانوية بمواد أخرى مطلوب لأن لديهم ثبات كيميائي منخفض ويسهل تجميعهم [6.5] تستخدم طريقة استخراج المرحلة الصلبة المغناطيسية لأكاسيد الحديد كجسيمات نانوية مغناطيسية وقد تم استخدامها على نطاق واسع للتخلص من الملوثات لأنها سريعة إلى حد كبير وبسيطة وحساسة وفعالة للغاية للعزل وكذلك الإزالة عالية المستوى [7]. الجسيمات النانوية فعالة للغاية نظرًا لارتفاع مساحة السطح إلى الحجم [9.8] ، خاصةً لتنقية المياه من أنواع مختلفة من الملوثات [12.11.10]. فيما يتعلق بالنشاط الكيميائي العالي للمركبات النانوية المغناطيسية العارية ، فإنها خاصة (Fe_3O_4) يمكن أن يتأكسد بسهولة في الهواء ، وينتهي به الأمر عمومًا إلى فقدان المغناطيسية والتشتت. في هذا المحتوى ، يعد طلاء السطح المناسب وتطوير طرق الحماية الفعالة أمرًا ضروريًا للحفاظ على استقرار المركبات النانوية المغناطيسية. يمكن أن تكون هذه الخطط عبارة عن تطعيم أو طلاء السطح بجزيئات عضوية (أي جزيئات عضوية صغيرة أو مواد خافضة للتوتر السطحي

، وبوليمرات وجزئيات حيوية) أو طلاء بطبقة غير عضوية (مثل السيليكا ، أو المواد المعدنية أو غير المعدنية ، أو أكسيد المعادن) [14.13]

من بين المواد المختلفة الممكنة لطلاء سطح الجسيمات النانوية Fe_3O_4 ، تم استخدام البوليمرات العضوية .الشيتوزان هوبوليمر حيوي قابل للتحلل و متوافق حيويًا ، هو واحد من مواد الطلاء الأكثر شيوعًا وفائدة للجسيمات النانوية حيث تمتلك مجموعات تفاعلية هيدروكسيل (OH) وأمين (NH_2) يمكنها ذلك توظيف سطح جزئيات Fe_3O_4 النانوية [16.15] علاوة على ذلك ، يمكن للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المعدلة بالشيتوزان زيادة الاستقرار الكيميائي، و لذلك، تم استخدام المركبات Fe_3O_4 / Chitosan النانوية على نطاق واسع في مختلف المجالات، مثل امتزاز المعادن الثقيلة، [18.17] تحديد المعادن [19] وتوصيل دواء مستهدف، مكافحة السرطان . [20] ، وإزالة الملونات العضوية في هذا السياق ، وتتم دراسة امكانية تخليق مركبات اكسيد الحديد النانوية بواسطة الطريقة الكيميائية اللينة و توصيف هذه المركبات النانوية بواسطة الاشعة السينية ،الاشعة فوق البنفسجية المرئية و مطيافية الاشعة تحت الحمراء ، وبالتالي، هدفت الدراسة الحالية إلى تحضير مركب جديد الخضراء يهدف الى ازالة الملونات باستخدام التحفيز الضوئي.

تم تقسيم بحثنا الى ثلاثة فصول :

جزء نظري : يحتوي على فصل واحد متمثل في :

الفصل الاول : عموميات حول اكسيد الحديد النانوي والشيتوزان

الجزء العملي : يحتوي على فصلين هما :

الفصل الثاني : طرق تخليق المركبات النانوية و الادوات المستعملة

الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

[1] Rahimi-Nasrabadi M, Zahedi MM, Pourmortazavi SM, Nazari Z, Banan A, Asghari A. Emulsification based dispersive liquid microextraction prior to flame atomic absorption spectrometry for the sensitive determination of Cd (II) in water samples. *MicrochimActa* 2013;180(11–12):973–9.

[2] Zahedi MM, Rahimi-Nasrabadi M, Pourmortazavi SM, Koohbijari GRF, Shamsi J, Payravi MJMA. Emulsification-based dispersive liquid microextraction and HPLC determination of carbazole-based explosives. *J Sep Sci* 2012;179:57–64.

[3] Vor € osmarty € CJ, Green P, Salisbury J, Lammers RB. Global water resources: vulnerability from climate change and population growth. *Science* 2000;289 (5477):284–8

[4] Hussain, I., et al., 2016. Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnol. Lett.* 38 (4), 545–560.

[5] Pumera, M. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 668–674. [CrossRef]

[6] Kharisov, B.I.; Kharissova, O.V.; Dias, H.V.R. *Nanomaterials for Environmental Protection*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014.

[7] Jiang L-F, Chen B-C, Chen B, Li X-J, Liao H-L, Zhang W-Y, et al. Aptamerfunctionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as a solid-phase extraction adsorbent for the selective extraction of berberine from *Cortex phellodendri*. *J Sep Sci* 2017; 40(14):2933–40

[8] Rahimi-Nasrabadi M, Akhoondi R, Pourmortazavi SM, AhmadiFarhad. Predicting adsorption of aromatic compounds by carbon nanotubes based on quantitative structure property relationship principles. *J MolStructr* 2015;1099:510–5.

[9] Pourmortazavi SM, Rahimi-Nasrabadi M, Aghazadeh M, Ganjali MR, Karimi MS, NorouziParviz. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium carbonate and neodymium oxide nanoparticles. *J MolStructr* 2017; 1150:411–8.

- [10] Rahimi-Nasrabadi M, Zahedi MM, Pourmortazavi SM, Nazari Z, Banan A, Asghari A. Emulsification based dispersive liquid microextraction prior to flame atomic absorption spectrometry for the sensitive determination of Cd (II) in water samples. *MicrochimActa* 2013;180(11–12):973–9.
- [11] Pourmortazavi SM, Rahimi-Nasrabadi M, Karimi MS, Mirsadeghi S. Evaluation of photocatalytic and supercapacitor potential of nickel tungstate nanoparticles synthesized by electrochemical method. *New J Chem* 2018;42:19934–44.
- [12] Rahimi-Nasrabadi M, Pourmortazavi SM, Ganjali MR, Hajimirsadeghi SS, Zahedi MM. Electrosynthesis and characterization of zinc tungstate nanoparticles. *J MolStruct* 2013;1047:31–6.
- [13] Wu W, He Q, Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett* 2008;3(11):397.
- [14] Wang H, Luo W, Chen J. Fabrication and characterization of thermoresponsive Fe₃O₄@PNIPAM hybrid nanomaterials by surface-initiated RAFT polymerization. *J Mater Sci* 2012;47(16):5918–25
- [15] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, and P. Stepnowski, *Mar. Drugs.*, 8, 1567 (2010).
- [16] T. M. Tiama and H. Elhaes, *Lett. Appl. Nano.*, 10, 2438 (2021).
- [17] U. L. Usman, N. B. Singh, B. K. Allam, and S. Banerjee, *Mater. Today Proc.*, 60, 1140 (2022).
- [18] H. Zhang, X. Tan, T. Qiu, L. Zhou, R. Li, and Z. Deng, *Int. J. Biol. Macromol.*, 141, 1165 (2019)
- [19] P. Sanchayanukun and S. Muncharoen, *Talanta*, 217, 121027 (2020)
- [20] J. L. Arias, L. H. Reddy, and P. Couvreur, *J. Mater. Chem.*, 22, 76

الفصل ١

عموميات حول اكسيد الحديد النانوي و

الشيتوزان

يحتوي هذا الجزء الأول على تعريفات ومفاهيم المواد النانوية وتصنيفاتها المختلفة، وطرق تصنيعها ، و تطبيقاتها. وكذلك البوليمرات و تصنيفاتها

1.1. معلومات عامة عن المواد النانوية

1.1.1. تقنية النانو:

تقنية النانو هي الهندسة على المستوى الذري أو الجزيئي. إنه مصطلح جماعي لـ مجموعة واسعة من التقنيات وتقنيات المعالجة والقياسات التي تنطوي على معالجة المادة على أصغر مقياس (من 1 إلى 100 نانومتر). وترجع أصل كلمة "النانو" مشتق من الكلمة الاغريقية نانوس فهي تعني القزم ويقصد بها كل ما هو صغير، لكن اليوم كلمة نانو مطلقة تعني أكثر من كونها وحدة رياضية وإنما تعني علم أو تقنية النانو برمتها [1] ، وهي مبدأ التلاعب بهيكل المادة في المستوى الجزيئي. يستلزم القدرة على بناء أنظمة جزيئية بدقة ذرة تلو الأخرى ، تنتج مجموعة متنوعة من الآلات النانوية.ولها خصائص غير عادية وغريبة غير موجودة في المواد السائبة التقليدية.

أحد الجوانب الأساسية لتقنية النانو هي ابتكار مواد جديدة لها أحد الأبعاد في المقياس النانوي. هؤلاء المواد ، المعروفة باسم المواد النانوية ، المصممة على مقياس نانوي لها خصائص مختلفة تمامًا من نظيرتها "الأكبر". يتم استخدام المواد النانوية في أشياء يومية تقريبًا مثل طلاءات النوافذ ، واقيات الشمس ومستحضرات التجميل الأخرى ، والمنسوجات ، والطلاء ، وألواح التقطيع ، والجوارب ، وما إلى ذلك ، يمكن أيضًا العثور على مواد الصوديوم في مفاصل الورك البشرية ، والثنائيات العضوية الباعثة للضوء ، شاشات عرض وغرسات أذن وجهاز تنظيم ضربات القلب وشق المياه. الأكثر استخداما هندسيا المواد النانوية في المنتجات الاستهلاكية هي الفضة النانوية والأنابيب النانوية الكربونية وأكاسيد المعادن في النانو (أكاسيد الحديد وثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك والسيليكا والذهب) و مواد نانوية هندسية أخرى تستخدم في المنتجات الاستهلاكية والطبية والصناعية هي الكربون النانوي وأكسيد السيريوم والنيكل والألمنيوم أكسيد النانو وأكسيد النحاس وأكسيد الحديد [7].

2.1.1. تأثير حجم النانومتر على الخواص الفيزيائية:

يرجع الاهتمام بالجسيمات النانوية الى قدرتها على العمل كجسر فعال بين المواد السائبة و التركيبات الذرية . مواد ضخمة تظهر خصائص فيزيائية ثابتة ، بغض النظر عن احجامها و كتلتها ، و مع ذلك فان الجسيمات النانوية لها خصائص تعتمد على احجامها بنسبة كبيرة من الذرات الموجودة على اسطحها مقارنة بأحجامها ، هذا مما ينتج عنه مساحة كبيرة محددة ، باعتبار من هذا تتغير الخصائص الالكترونية و البصرية و المغناطيسية للمواد بشكل واضح بمجرد ان تتخفض احجامها باتجاه مقياس النانو لذلك ، فان السيطرة من حجم الجسيمات النانوية ذات اهمية خاصة بسبب امكانية التأثير على خصائصها . ترتبط الخصائص البصرية للجسيمات النانوية بشدة احجامها، على سبيل المثال الجسيمات النانوية للذهب تتعرض لمجال كهرومغناطيسي يعتمد سلوكها على النسبة بين الطول الموجي للمجال الكهرومغناطيسي و حجم الجسيمات.

3.1.1. تصنيف المواد النانوية:

يمكن تصنيف المواد النانوية الى اربع عائلات وفقا لأشكالها :

- مواد ذات ابعاد 0 : مواد متفرقة او عشوائية او منظمة كما في البلورات الغروية للبصريات او السوائل المغناطيسية
- مواد ذات ابعاد 1 : مواد على شكل اسلاك نانوية او انابيب نانوية
- مواد ذات ابعاد 2 : مواد على شكل طبقة رقيقة كما هو الحال في رواسب الركام او الطلاءات السميكة التي يتم الحصول عليها عن طريق الرش بالبلازما او الكهرو كيميائية
- مواد ذات ابعاد 3 : المواد في شكل مضغوط كما في السيراميك والمعادن النانوية [3]

4.1.1. عمليات تصنيع الاجسام النانوية:

يمكن تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام طريقتين مختلفتين: هناك الطريقة الأولى تسمى "تصاعدي" (بالإنجليزية من أسفل إلى أعلى) والثانية تسمى "تنازلي" (من أعلى إلى أسفل). يتلخص النهج التصاعدي من الهندسة الكيميائية إلى رتب المادة ذرة بذرة ، أو جزيء بجزيء لبناء النانو الكائنات ذات الخصائص الخاضعة للرقابة ، هذه العملية مماثلة لتلك التي لوحظت في الطبيعة ، يتكون العالم الحي من التجميع الذاتي للمركبات الأولية. مكمل تمامًا ، للنهج من أعلى إلى أسفل من الإلكترونيات الدقيقة ، تستخدم في تصنيع الأشياء الصغيرة لدمج أقصى عدد من المكونات في سطح معين. من بين الطرق الشائعة الاستخدام ، تشمل المطبوعات الحجرية الدقيقة (الضوئية) ، RX ، (الإلكترونية) ، أو النقوش النانوية الدقيقة بواسطة الحزم الأيونية .

يعتمد الفرق بين العمليتين على الخصائص التالية: النهج "من الأسفل إلى الأعلى" يجعل من الممكن تركيب مجموعة واسعة من المواد ذات الحجم وتشكل جيد التحكم ، ولكن في نفس الوقت يتطلب استخدام العمليات الفيزيائية والكيميائية. من ناحية أخرى ، يقتصر النهج "التنازلي" على الإجراءات ميكانيكيًا ، فإنه يجعل من الممكن الحصول على كمية كبيرة من المواد مع تحكم أقل [3]

2.1. اكسيد المعادن النانوية:

المواد المعدنية النانوية عبارة عن معادن وسبائك تشكل حبيبات متناهية الصغر بحجم جسيمي يبلغ حوالي 5 إلى 100 نانومتر. المعادن النانوية لها مساحة سطح أكبر مقارنة مع المعادن غير النانوية أو الكتلة نظرائه. علاوة على ذلك ، نظرًا لتأثير الحجم الصغير وتأثير السطح وتأثير الواجهة والتأثير الكمي ، فإنهم يتمتعون بقرابة الخصائص الفيزيائية والكيميائية غير الموجودة في المعادن غير النانوية. هناك أنواع كثيرة من المعادن النانوية التي لها تطبيقات واسعة في علم الأحياء والطب والهندسة .على سبيل المثال اكسيد المغنيزيوم واكسيد الزنك واكسد الحديد.[7]

3.1. اكسيد الحديد :

الحديد عنصر انتقالي برقم ذري $Z = 26$. تركيبته الالكترونيات هي $[Ar]3d^6 4s^2$ تتميز بحالتي أكسدة مستقرتين $II + III$.

يمكن العثور عليها بسهولة في الطبيعة مثل المجمعات الجزيئية، والغرويات، أكاسيد وهيدروكسيدات، بالإضافة إلى ذلك، توجد ذرة الحديد أيضاً في المكونات البيولوجية مثل الهيموجلوبين. تستخدم على نطاق واسع في مختلف مجالات مثل: علم المعادن، والأصباغ الملونة، والمواد المغناطيسية، المحفزات... الخ [8].

1.3.1. أيونات الحديد في الوسط المائي :

مثل العديد من العناصر الانتقالية في الماء، تتشكل الكاتيونات الحديدية معقدات مائية سداسية التناسق جزيئات الماء (H_2O) تعتمد بشدة على الشحنة (حالة الأكسدة) و حجم الموجبة. هذا يجعل مجمعات الحديد المائية أكثر حمضية بقوة من المركبات الحديدية، لذلك يحدث هيدروكسيلات الكاتيونات على نطاقات منخفضة للغاية من الأس الهيدروجيني. متميز: أن الكاتيون ($Fe(II)$) يحدث في درجة حرارة الغرفة عند درجة حموضة حوالي 7-9 بينما يتراوح بين الأس الهيدروجيني 1 إلى الرقم الهيدروجيني 4-5 للحديد (III) [10]

1.3.2. جزيئات أكسيد الحديد النانوية

هناك العديد من اشكال جزيئات اكاسيد الحديد في الطبيعة ومع ذلك فان الماغهيمات ($Y-Fe_2O_3$) والمغنيتيت (Fe_3O_4) والهيمايتيت ($\alpha-Fe_2O_3$) وهي الاشكال الأكثر شيوعا، هذه الاشكال الثلاثة لأكاسيد الحديد ذات أهمية تكنولوجية وصناعية كبيرة بسبب خصائصها الفريدة [11].

• الهيمايتيت ($\alpha-Fe_2O_3$)

الهيمايتيت هو الاسم الأكثر استخداما لأكسيد الحديد صيغته ($\alpha-Fe_2O_3$) وهو يعرف باسم أكسيد الحديد أو المغرة الحمراء أو الماريتيت أو البراكولاريت أو خام الحديد المرأوي أو خام الكلى. ويعتبر الهيمايتيت اول شكل تم اكتشافه على سطح الأرض، عادة ما يتم الحصول عليه من التربة والصخور الرسوبية، لون الهيمايتيت احمر الدم اذا كان منقسم بدقة، من ناحية اخرى سيكون لونه اسودا او رماديا اذا متبلورا بشكل خشن. انه الأكثر استقرار لأنه المنتج النهائي لتحويلات اكاسيد الحديد الاخر و هو نفس هيكل أكسيد الألمنيوم ($\alpha-Al_2O_3$).

وفي الوقت نفسه يظهر أكسيد الحديد الأسود بصيغة Fe الخصائص المغناطيسية الأكثر حيوية لأكاسيد الحديد الثلاثة، يطلق على المغنتايت أيضا الفريت الحديدية، وأكسيد الحديد الأسود، وحجر التحميل خام الحديد المغناطيسي، النوع الثالث من أكسيد الحديد هو الماغهيمات ($Y-Fe_2O_3$).

الجدول 01 : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الحديد [13]

الخصائص	اكسيد الحديد		
	الهيمايتيت	الماغنتايت	الماغهيمات
الصيغة الجزيئية	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$	Fe_2O_4	$\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$
الكثافة g/Cm^3	5.26	5.18	4.87
نقطة الانصهار ($^\circ\text{C}$)	1350	1597-1583	-
الصلابة	6.5	5.5	5
نوع المغناطيسية	ضعيف المغناطيسية او مضاد المغناطيسية	مغناطيسي	مغناطيسي
النظام البلوري	معين السطوح، سداسي	مكعب	مكعب او رباع الوجوه

• تركيبة الماغنتايت و الماغهيمات :

يحتوي الماغنتايت على Fe^{+2} و Fe^{+3} . بينما يحتوي الماغهيمات على Fe . يتم ضمان حيادية خليته من خلال وجود شواغر كاتيونية . [1]

3.1.3. الخصائص البصرية للهيمايتيت في الاشعة فوق البنفسجية و المرئية :

بشكل عام في اشباه الموصلات من الاكاسيد ، تتكون نطاقات التكافؤ الخاصة بها من مدارات P والتي تتكون من عنصرين هما الحديد(III) والاكسجين، لان التركيبة الالكترونية لأيون Fe^{3+} هي $[\text{Ar}]3d^5$ ومعزولة، مستويات الخمس للاوربيبتالات و هي $3d(3dxy\ 3dxz\ 3dyz\ 3dz^2)$. في تركيبة الهيمايتيت، ذرة الحديد تحتل مواقع الاوكتاهدريك للأكسجين الذي يرفع من قيمة طاقته في الاوربيبتالات الخمس $3d[1]$.

4.1. تطبيقات الجسيمات النانوية للأكسيد الحديد:

تم استخدام الخصائص المغناطيسية للمواد التي أساسها الحديد في العديد من التطبيقات : التسجيل المغناطيسي، والحفز، والسائل الممغنط إلخ. وغالبا ماتستخدم أيضا في مجال التصوير بالرنين والعوامل العلاجية لعلاج السرطان. [3]

تتطلب هذه التطبيقات تطوير مواد نانوية محددة من حيث الحجم والشكل وخصائص المغناطيسية ، ستقدم بعد ذلك التطبيقات الحالية الأكثر إثارة للاهتمام للبنى النانوية لأكسيد الحديد وكربيد الحديد، والتي تشكل الجزء الأكبر من المواد التي تم تحضيرها خلال عمل هذه الأطروحة .

1.4.1. التسجيل المغناطيسي :

في مثل هذه التطبيقات، يجب أن تكون الجسيمات مستقرة ومقاومة أثناء التقلبات الكبيرة في درجات الحرارة. للحصول على الأداة الأمثل، يجب أن تظهر الجسيمات قوة قسرية عالية وبقايا غالبا ما يستخدم Maghemite في تطبيقات تسجيل البيانات بسبب ثباته الكيميائي والفيزيائي. أيضا، تحتوي كربيدات الحديد (Fe_3C Fe_5C_2 Fe_7C_3) على مغنطة تشيع أعلى من مغنطة الهيماتيت ومقاومة عالية للأكسدة هذه الخصائص تسمح لهم بأن يكونوا مرشحين جيدين للتطبيقات في مجال التسجيل المغناطيسي[3]

2.4.1. التطبيقات البصرية :

تم اقتراح استخدام المغنتيت في السوائل الممغنطة لتصنيع أجهزة عالية الأداء في مجال الفضاء تتكون السوائل الممغنطة من جسيمات فائقة البارامغناطيسية بحجم نانومتر مشتتة في طور مائي أو عضوي لا يحتوي الموائع الحديدي على عزم مغناطيسي صاف في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي مطبق.[3]

3.4.1. التطبيقات الطبية الحيوية :

في الأونة الأخيرة تم استخدام المغنتيت و الماغيميت في التطبيقات الطبية الحيوية ويرجع ذلك جزئيا إلى توافرها الحيوي وجزئيا إلى انخفاض سميتها في جسم الإنسان، تتطلب مثل هذه التطبيقات تخليق جسيمات تظهر سلوكا مغناطيسيا فائقا في درجة حرارة الغرفة، في الواقع فإن المغنطة المتبقية هي المسؤولة عن تكتل الجزيئات التي يمكن أن تؤدي إلى انسداد الدورة الدموية في الأوعية الدموية تتطلب هذه التطبيقات استقرار الجسيمات في الماء عند درجة حموضة محايدة قريبة من الظروف الفسيولوجية، إن عمل هذه النواقل الطبية الحيوية المعتمدة على الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد الفائق المغناطيسية تتكون في توصيل تحت تأثير مجال مغناطيسي الدواء الخارجي للهدف المنشود حيث سيطلق محليا. هذا يجعل من الممكن تقليل جرعة الدواء وبالتالي الحماية من الآثار الجانبية الضارة المحتملة بصرف النظر عن جزيئات أكسيد الحديد النانوية، فإن كربيدات الحديد المغلفة في الجرافيت تظهر خصائص مثيرة للاهتمام في الواقع تسمح طبقة الكربون بالعزل المغناطيسي والفيزيائي للجسيمات وبالتالي تمنع تفاعلاتها، وبالتالي للجسيمات النانوية أن تجعل هذه الكربيدات أكثر فاعلية للتطبيقات الطبية الحيوية بالإضافة إلى ذلك يظهر هذا النوع من الجسيمات النانوية توافقا حيويا ممتازا واستقرارا في البيئات العضوية وغير العضوية [3].

4.4.1. التطبيقات التحفيزية :

التحفيزية يتم استخدام المغنيتيت والهيماتيت كمحفز لعدد كبير من التفاعلات الصناعية، مثل تخليق الأمونيا، وإزالة الكبريت من الغاز الطبيعي وأكسيد الكحولات .

5.4.1. التطبيقات الزخرفية :

غالبا ما تستخدم الأشكال الثلاثة لأكسيد الحديد المغناطيسية في تركيب أصباغ لطلاء السيراميك والخزف اعتمادا على مرحتها البلورية ، فإنها تقدم مجموعة متنوعة من الألوان تتراوح من الأحمر للهيماتيت، والبني للمغيميت والأسود للمغنيتيت كما صدر لاحقا ، يمكن أن توفر الهياكل الأساسية البلورية مثل $FeOOH$ goethite ، لقريبة جدا من الهيماتيت ،مجموعة كاملة من الألوان ذات اللون المغرة التي تحظى بشعبية كبيرة في صناعة مستحضرات التجميل [3].

6.4.1. التطبيقات الكهرومغناطيسية :

تتمتع كربيدات الحديد بالإضافة إلى خواصها المغناطيسية بخصائص كهربائية مثيرة للاهتمام في الواقع تم تصنيفها ضمن المواد الموصلة للكهرباء، ولها خصائص ميكانيكية جذابة هم مرشحون جيديون لطلاء التدريع الكهرومغناطيسي [3] .

5.1. طرق تخليق الجسيمات النانوية :

تم تصنيع الجسيمات النانوية مع عدد من التركيبات و تراكيب مختلفة ، بما في ذلك TiO_2 ، ZnO ، WO_3 ، $\alpha-Fe_2O_3$ وتعتمد عملية التصنيع على الطرق الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية ، يعتمد الاهتمام التكنولوجي على التحكم في حجم الجسيمات والتشكل الذي يكون صعب جدا. الطرق الكيميائية الرطبة ، بما في ذلك سول-جل ، هيدرومذيب حراري و يمكن أن يوفر البوليول إمكانية الحصول على الجسيمات النانوية من حيث التجانس الكيميائي والتنوع المورفولوجي مقارنة بالطرق الفيزيائية و الميكانيكية[3] .

1. 5. 1. توليف المركبات النانوية بواسطة سول-جل:

سول-جل هو مزيج من المعلق المحتفظ به في مادة صلبة هلامية يمكن تكون إما مادة غروانية أو بوليمر، طريقة تخليق أكسيد النانو بواسطة سول-جل من تحضير محلول متجانس من السلائف المعدنية ثم المعالجة الحرارية للأخير للحصول على أكسيد وتشكل البلورة ، كما تسمح لنا المعالجة الحرارية بالحصول على مساحيق .

بالإضافة إلى النقاء الكيميائي للمواد التي نحصل عليها بواسطة سول-جل ، وتتميز هذه الطريقة بالبساطة والسرعة والسهولة في جميع أنواع الطلاءات ، على الرغم من التكلفة العالية جدًا لسلائف الألكوكسيد ومناولة كمية كبيرة من المذيبات [14].

1. 5. 2. التوليف بواسطة العملية الحرارية المائية:

تم تعريف الطريقة الحرارية المائية التي أنشأها رودريك مورشيون (1792-1871) تفاعل غير متجانس تحت ظروف الضغط العالي ودرجة الحرارة، هذه الآلية الأساسية هي انحلال وترسيب السلائف غير القابلة للذوبان في ظل الظروف العادية ويعزز تبلور الجسيمات الصلبة [15].

1. 5. 3. التوليف بالكيمياء الخضراء:

غالبًا ما يتطلب تركيب الجسيمات النانوية بالطرق الكيميائية استخدام المواد الكيميائية السامة مثل الهيدرازين و بوروهيدريد الصوديوم كعامل اختزال أو التولوين والميثانول والكلوروفورم كمذيب متقلب يسمح لنا استخدام هذه المواد السامة بإنتاج جزيئات نانوية من نقاء عظيم ، لذلك تم التطوير والبحث عن بدائل جديدة من استخدام هذه المنتجات ذات الأهمية القصوى.

يتقدم التركيب الأخضر للجسيمات النانوية على الطرق الأخرى لأنه بسيط وفعال من حيث التكلفة وقابلة للتكرار نسبيًا وغالبًا ما ينتج عنها مواد أكثر استقرارًا ، فإن تقنيات الحصول على الجسيمات النانوية ذات الأصل الطبيعي باستخدام الكواشف مثل الكائنات الحية الدقيقة والنباتات (الأوراق والجذور والبذور والسيقان) يمكن اعتباره لتخليق الجسيمات النانوية المعدنية، المواد القائمة من النباتات تبدو أفضل المرشحين ، فهي تتكيف مع المقاييس الكبيرة [3].

6.1. عموميات عن البوليمرات

1.6.1. تعريف البوليمر :

ان كلمة بوليمر (Polymer) اصلها اغريقية وتتألف من مقطعين وهما (Poly) بولي بمعنى متعدد و (mer) بمعنى اجزاء او وحدات اي ان البوليمر متعدد الوحدات.

البوليمر هي جزيئة كبيرة وتتراوح اوزانها الجزيئية من 10^4 - 10^6 والتي تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة تدعى المونومرات والتي تكون مرتبطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة ، تاخذ اشكالا متعددة تكون اما خطية فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي او متفرعة ويدعى البوليمر بالبوليمر المتفرغ، و قد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي او ذات تركيب سلمي او ذات تركيب صليبي او تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك. [4]

6.1.2. انواع البوليمرات :

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة اصناف رئيسية :

1.2.6.1. البوليمرات الطبيعية المصدر :

نتقسم هذه البوليمرات الى :

- بوليمرات من مصدر عضوي :

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية او حيوانية و من الامثلة على ذلك السيليلوز ، النشأ ، القطن ، المطاط الطبيعي ، الحرير ، البروتينات ، الاحماض النيكيولية ، الصوف ، الشعر ، الجلد ، و غيرها، و تكون هذه البوليمرات غالية الثمن و ذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبيا .

- بوليمرات من مصادر غير عضوية :

مثل : الاسبستوس ، الجرافيت ، الزجاج .

2.2.6.1 . البوليمرات المحضرة صناعيا (البوليمرات الصناعية) :

و هذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة و تمثل هذه الاغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعيا ، و هذه تشمل على البلاستيكيات المختلفة ، المطاط الصناعي ، و الالياف الصناعية و غيرها و ينقسم هذا النوع الى :

بوليمرات عضوية : مثل : البولي استر ، البولي اميد ، البولي اثلين ، البولي اكريليك ، البولي كربونات ، البولي يوروبيلين و غيرها .

بوليمرات غير عضوية: مثل : بوليمرات البولي سيلكون .

3.2.6.1 . البوليمرات الطبيعية المحورة :

بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية :

و تشمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليه بعض التحويرات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمرات، او تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه او بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي و العكس .

و من الامثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة : خلات السليلوز ، نترات السليلوز ، سيليلوز مرسب ، سلوفان ، صوف صناعي ، القطن المطعم بألياف الاكريليك و غيرها . [5]

3.6.1 . تطبيقات البوليمرات :

للبوليمرات مجموعة واسعة من التطبيقات تتجاوز بكثير عن غيرها من المواد المتاحة للبشر و من أمثلتها

- **تطبيقات في الزراعة و الصناعات الزراعية:** حيث تستخدم المواد البوليمرية في التربة لتحسين التهوية، وتعزيز نمو و صحة النباتات.
- **تطبيقات في الطب :** تستخدم البوليمرات في استبدال صمامات القلب و الأوعية الدموية مثل الداكرون وتستخدم في صناعة الأدوية و صناعة مواد التجميل .
- **تطبيقات في علم المواد المستهلكة :** حاويات البلاستيك من جميع الأشكال والأحجام أخف وزن من الحاويات التقليدية، الملابس، فرش الأرضية، وأكياس التخلص من القمامة، والتعبئة والتغليف وغيرها .
- **التطبيقات في الصناعة :** مثل صناعة أجزاء وقطع غيار السيارات والزجاج الامامي للطائرات الحربية والدبابات ومركبات الفضاء و الأنابيب و الخزانات و مواد التعبئة و التغليف و العزل والمواد

اللاصقة و الصمغ والخشب الصناعي و الصناعات الخزفية و صناعة الخيام المقاومة للاحتراق و هي عبارة عن بوليمرات لها مقاومة عالية للحريق وأغلفة الأدوات الكهربائية و هياكل الأجهزة المنزلية وأجهزة التلفزيون والهاتف والمسجلات السمعية والبصرية وأعمدة الإنارة والملابس وفي صناعة هياكل الجسور و واجهات المباني، حيث إن الملابس مصنوعة من البولي فينيل، ناهيك عن أجهزة الكمبيوتر التي تتغذى باسطوانات مصنوعة من البولي أسيتات الفينيل المرنة اما خراطيم المياه والاقمشة المشمعة مصنوعة من بولي كلوريد الفايثيل. [4]

7.1. عموميات حول الشيتوزان:

7.1.1. إكتشاف الشيتوزان :

تم اكتشاف الكيتين من قبل العالم الإنجليزي هاشيت الذي قدم تقريراً في عام 1799 على مادة مقاومة بشكل خاص للمواد الكيميائية المعتادة ، ولكن نظراً لأنه لم يتابع تحقيقاته، فقد تم اكتشاف الكيتين وينسب عموماً إلى عالم الطبيعة الفرنسي هنري براكونو. في عام 1811 عزل الأستاذ هنري براكونو مادة ليفية من نوع معين من الفطريات أطلق عليها إسم الفطر، ولاحظ أن هذه المادة غير قابلة للذوبان في المحاليل المائية الحمضية ، وفي عام 1823 ومن خلال دراسة تم العثور على نفس المادة في بعض الحشرات مثل الخنفساء، وسميت فيما بعد كيتين و هي مشتقة من الكلمة اليونانية kitos و التي تعني سترة (مغلف) ، وفي عام 1843 إكتشف لاسين وجود النيتروجين في الكيتين ، تم الحصول على الشيتوزان أول مرة من الكيتين في محلول قلوي قوي مع ملاحظة أن المركب الناتج كان قابل للذوبان في الاحماض العضوية، علاوة على ذلك عرف العالم Fselies أن الشيتوزان هو الشكل المنزوع الأستيل من الكيتين ، وهو الذي أعطاه اسمه الحالي.

بدأ إنتاج الشيتوزان في عام 1920 ، ولكن لم يتم تحديد التركيب الكيميائي إلا بعد مرور 50

عاماً ، وهذا بفضل علم البلورات ومطيافية الأشعة تحت الحمراء.[6]

1.7.2. تعريف الشيتوزان :

الشيتوزان هو بوليمر حيوي وهو الأكثر وفرة في الطبيعة بعد السليلوز، و هو مركب عديد السكاريد (أحد أنواع السكريات)، وهو بوليمر مكون من اتحاد أعداد كبيرة من السكريات الأحادية برابطة جليكوزيد، مشتق من الكيتين (والذي يتم الحصول عليه من القشرة الخارجية لجميع المفصليات)القشريات والحشرات (والهياكل الداخلية لرؤسيات الأرجل)الحبار ،الروبيان ،الكركدن...إلخ (و يتم الحصول عليه بشكل رئيسي من قشرة الجمبري)، وهو بوليمر غير سام ومتوافق حيوي ونشطاً ا بيولوجي وقابل للتحلل. وهو عبارة عن بوليمر خطي يتكون من وحدات D_glucoamine D_glucoamine N_acetyl مرتبطة بواسطة السندات (4 ← 1.β) و يوجد أيضا بشكل طبيعي في جدار الخلية لدى بعض الكائنات الحية الدقيقة (الفطريات والبكتيريا والخمائر والطحالب) ولكن بكميات مغيرة نسبيا. و يتم إنتاجه بشكل أساسي بواسطة نزع الأستيل من الكيتين. [6]

1.7.3. مصادر الشيتوزان :

الشيتوزان مادة لا تتوفر بكثرة في الطبيعة ، انه نادر و يوجد فقط في جدران الخلايا لفئة معينة من الفطريات الفطرية للبكتيريا و الخمائر وفي بعض الحشرات مثل جدران البطن من النمل الأبيض . لذلك لا يوجد مصدر أساسي للشيتوزان القابل للاستغلال .

المصدر الرئيسي للشيتوزان يأتي من نزع الأستيل من الكيتين ، وهذا الأخير يتم الحصول عليه من الهياكل الخارجية لبعض الكائنات البحرية مثل الجمبري ، السلطعون و القشريات ،الحشرات... الخ . وتختلف نسبة وجوده من كائن إلى آخر، في الواقع في السنوات الاخيره اتجهت الابحاث الى انتج الشيتوزان من مصادر حيوانيه كالجمبري وسرطان البحر والتي تعتبر مصدر جيد للشيتوزان [6].

- التركيب الكيميائي للشيتوزان والكيتين :

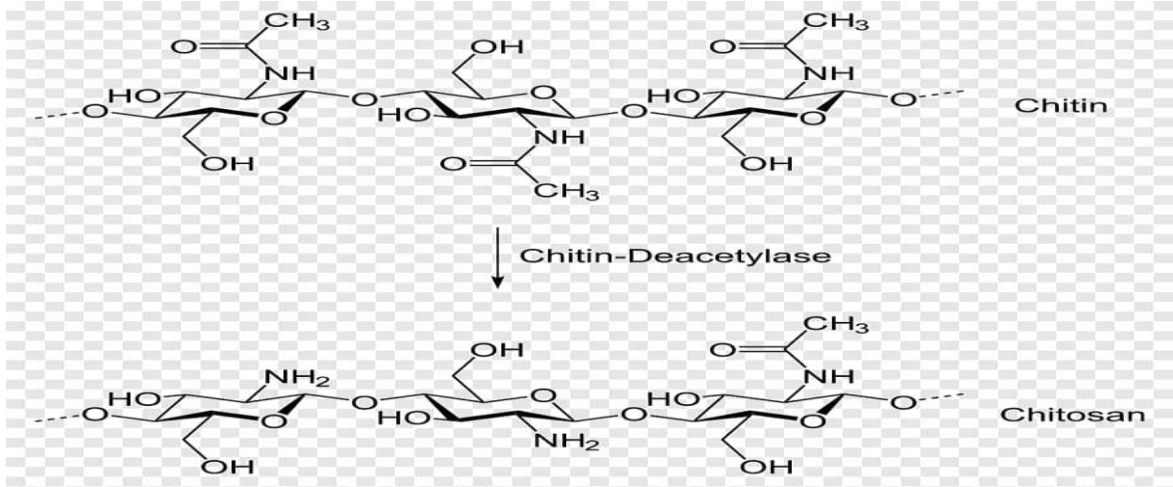
تختلف التركيبات الكيميائية للكيتين والشيتوزان فقط في نسبة وحدات الأستيل على طول السلسلة.

الشيتوزان عبارة عن بوليمر مشترك يتكون من 2-acètamido-2-dèsoxy-β-Dflucose و

de 2-amino-2-désoxy-β-D-glucose

بشكل عام يحتوي الشيتوزان على ثلاثة أنواع من المجموعات الوظيفية التفاعلية مجموعة الأمين

على الكربون C2 ومجموعة الهيدروكسيل الأولية والثانوية على الكربون C3 والكربون C6 [6]



الشكل 01: التركيب الكيميائي للكيتين و الشيتوزان [8]

4.7.1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان :

وهي النسبة المولية إزالة مجموعات الأستيل تؤثر درجة نزع الأستيل على جميع الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للشيتوزان يعتبر هذا المعامل مهما للغاية لأنه يؤثر على خصائص السلاسل الجزيئية للبوليميرات وسلوكها في المحلول مثل : قابلية الذوبان والمرونة، هناك العديد من الطرق لتحديد قيمة (DD) على العينات الصلبة منها: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي الصلب، أو على العينات في المحلول بواسطة: مقايسة الأشعة فوق البنفسجية، الرنين المغناطيسي النووي

للسائل. [6]

• الكتلة المولية :

تعتبر الكتلة المولية واحدة من أهم الخصائص التي تؤثر على وظيفة البوليمر، ومن بين الطرق المستخدمة لتحديد الوزن الجزيئي للشيتوزان هي: مقياس اللزوجة و الكروموتغرافيا، ويعتبر مقياس اللزوجة أبسط وأسرع طريقة للقياس، يختلف الوزن الجزيئي للشيتوزان باختلاف المصدر والمواد الخام وطريقة تحضيره، درجات الحرارة والأكسجين المذاب والظروف القاسية هذه العوامل يمكن أن تسبب في تحلل الشيتوزان مما يؤدي إلى انخفاض وزنه الجزيئي [6].

• اللزوجة :

تعتمد لزوجة الشيتوزان على درجة نزع الأستيل (DD) لهذا البوليمر كلما تم نزع الأستيل منه كلما كانت المجموعات الأمينية أكثر حرية، وكلما زادت قابلية الذوبان للشيتوزان تكون اللزوجة أعلى.

و تعتمد اللزوجة أيضا على :

- تركيز البوليمر (تزداد اللزوجة مع التركيز)

- درجة الحرارة (تنخفض اللزوجة عندما ترتفع درجة الحرارة)

- الوزن الجزيئي (تزداد اللزوجة مع زيادة الوزن الجزيئي)

- درجة الحموضة ph (كلما إنخفضت زادت اللزوجة). [6]

• الخصائص الكهروكيميائية للشيتوزان:

يعرف الشيتوزان بأنه موجب الشحنة لذلك يظهر الشيتوزان خصائص التصاق أفضل للأسطح سالبة

الشحنة، تسمح طبيعته الكاتيونية في الوسط الحمضي بالتفاعل مع المركبات البيولوجية سالبة الشحنة.

إلى جانب ذلك ، فإن طبيعة الروابط الجليكوزيدية تعطي الشيتوزان خاصية تشكيل فيلم ممتازة وهي موثبة

لتصنيع المستشعرات.

لا يظهر الشيتوزان الموصلية الكهربائية ، لذلك يتم دمجها بشكل عام مع الجسيمات النانوية مثل الجرافين، والأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران وكذلك مع البوليمرات الموصلة مثل بولي بيروول و بوليأنيلين ، لتعزيز خصائصه الكهربائية من أجل تطبيقات الاستشعار. [6]

1.7.5. استخدامات الشيتوزان :

- **الزراعة :** الشيتوزان ومشتقاته لها خصائص صحية نباتية ومضادة للفطريات، وهو يؤدي إلى تحفيز آلية الدفاع لدى النباتات ضد العدوى والهجمات الطفيلية ، وهذا بتراكيز منخفضة للغاية، ويتم استخدامه على شكل محلول أو طلاء للبذور ، ويعمل كسماد من خلال تسريع عملية نمو النباتات.
- **التطبيقات الغذائية:** يعد استخدام الشيتوزان في قطاع الأغذية واعداداً للغاية بسبب توافقه الحيوي وعدم سميته. في عام 1992 سمحت وزارة الصحة اليابانية باستخدام مادة الشيتوزان كمكون غذائي وظيفي، تم وصف تطبيقات الشيتوزان في صناعة المواد الغذائية بواسطة- :

-إضافات (مستحلب ،مثبت ،مادة حافظة)

- إزالة الحموضة و إزالة السموم من المشروبات والسوائل الغذائية .

- مضاد للجراثيم (حفظ الطعام)

- مضاد للأكسدة.[6]

- **الطب والصيدلة :** الخصائص البيولوجية والتوافق الحيوي للشيتوزان تسمح بالعديد من التطبيقات الصيدلانية والطبية الحيوية والسرييرية، يعمل الشيتوزان كمضاد للميكروبات وهو فعال لجميع أنواع الضمادات ،الجلد الصناعي، ضمادات القرنية وفي جراحة الأسنان .ويستخدم في الأعضاء الاصطناعية

مثل الكبد والعظام والجلد ، يساعد الشيتوزان على خفض مستويات الكولسترول وأصبح رقم واحد لمنتجات التخسيس الطبيعية.

• مستحضرات التجميل :

يستخدم الشيتوزان كعامل مرطب، وهو يتشكل على سطح الجلد كطبقة واقية قادرة على تثبيت المكونات النشطة الأخرى للبشرة ويستخدم أيضا في إنتاج الشامبو والبلسم وما إلى ذلك، ويدخل في تركيبة معجون الأسنان، لديه أيضا القدرة على الاحتفاظ بالرطوبة وتليين الشعر والجلد.[6]

مراجع الفصل 1

1.المراجع باللغة العربية

[1]حنان حمادي ، دلال سعد الله ، رميسة باوية ، تحضير وتشخيص دقائق أكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص قشور ثمار الرمان (Punicagranatum.L) جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي كمية العموم الدقيقة قسم الكيمياء

[4] بشرى حسني موسى ، كيمياء البوليمرات ،الجامعة التكنولوجية ، قسم العلوم التطبيقية المرحلة الثانية/ فرع علم المواد .

[5] د عمر بن عبد الله الهزازي ، كتاب علم البوليمرات ، صفحة (99-102) ، السبت 2018

[6] تامة مريم / عازب عثمان عائشة ، برايكة وسيلة ،الخصائص الكهروكيميائية للمستشعرات الحيوية القائمة على عديد سكاريد الشيتوزان :مراجعة نظرية ، جامعة الشهيد حمة لخضر –الوادي ، هندسة كيميائية

2.المراجع باللغة الأجنبية

[2] Seied Mahdi Pourmortazavi , HamedSahebi , HamedZandavar , SomayehMirsadeghi . Fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles coated by extracted shrimp peels chitosan as sustainable adsorbents for removal of chromium contaminates from wastewater: The design of experiment.1359-8368/© 2019 Elsevier Ltd. All rightsreserved

[3] ABDULLAH Johar Amin Ahmed, SOLTANI Mebarka , Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe₂O₃) par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L et évaluation de leur activité catalytique, Université EchahidHamma Lakhdar. El Oued Faculté de la Technologie, : Génie Chimique

[7]Waseem. S. Khan , Nawaf. N. Hamadneh , Waqar A. Khan. Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties. All content following this page was uploaded by NawafHamadneh on 14 January 2017.

[8] <https://www.pngegg.com/ar/png-pvwza>

[9] J.-P. Jolivet, E. Tronc, and C. Chanéac, ComptesRendusGeosci. 338, 488 (2006).

- [10] S. Li, Structural Design, Characterization, and Property Investigation of IronOxide : Nanoparticleswith Visible Light Photoactivity, ElectronicThesis or Dissertation (2009).
- [11]-Tedjani.M.L, 2021/2022," Optimizing the Biosynthesis temperature of iron oxide nanoparticles using Moringa a Oleifera extract and study of their biological activities", Thesis of Doctora LMD¹, Departement of process engineering and petrochemicals, University of EchahidHammaLakhdar, El Oued, 2021.
- [12] - A.S. Teja, P.Y. Koh, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles", Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 55 ,22–45, 2009.
- [13] - S. Tiquia-Arashiro, D.F. Rodrigues, "Nanoparticles Synthesized by Microorganisms, in: (Eds.)", Extrem. Appl. Nanotechnol., Springer International Publishing, Cham, pp1–51, 2016.
- [14] L. Marusak, J. Phys. Chem. Solids 41, 981 (1980).
- [15] K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, in Handb. Cryst. Growth Second (2015). [32] S. Li, T., Gaowu W. Qin, W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, and L. Zuo, J. Am. Ceram. Soc. 92, 631 (2009).

الفصل II

طرق تخليق المركبات النانوية و الأدوات
المستعملة

مقدمة :

تطرقنا في هذا الفصل لطرق مختلفة لتحضير الجسيمات النانوية ينبغي علينا ان نتأكد من صحة وجودها وكذلك معرفة خصائصها مثل الحجم والشكل ومساحة السطح و ذلك من خلال وصف تقنيات تحليلية مختلفة مثل التحليل الطيفي للأشعة البنفسجية و حيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء فورييه FTIR

1.1. البروتوكول التجريبي

1.1.1. المواد و الاجهزة المستخدمة:

تم الحصول على حمض الخليك و هيدروكسيد الصوديوم وملون البنغال الوردي وكلوريد الحديد من شركة سيجما الدرتش المانيا. قشور الجمبري تم شرائها من السوق في الوادي، الجزائر.

لوحظ إنتاج Fe3O4 NPs و CS / Fe3O4 باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (نموذج V-670 ، شركة JASCO ، الولايات المتحدة الأمريكية) في حدود 200 إلى 600 نانومتر. تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) للتحقق من التركيب البلوري للعينات وحجم الجسيمات النانوية. تم استخدام طيف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (نموذج بيركين إلمر ، ألمانيا) لتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في Fe3O4 NPs و CS / Fe3O4 nanocomposite ومكوناتها.

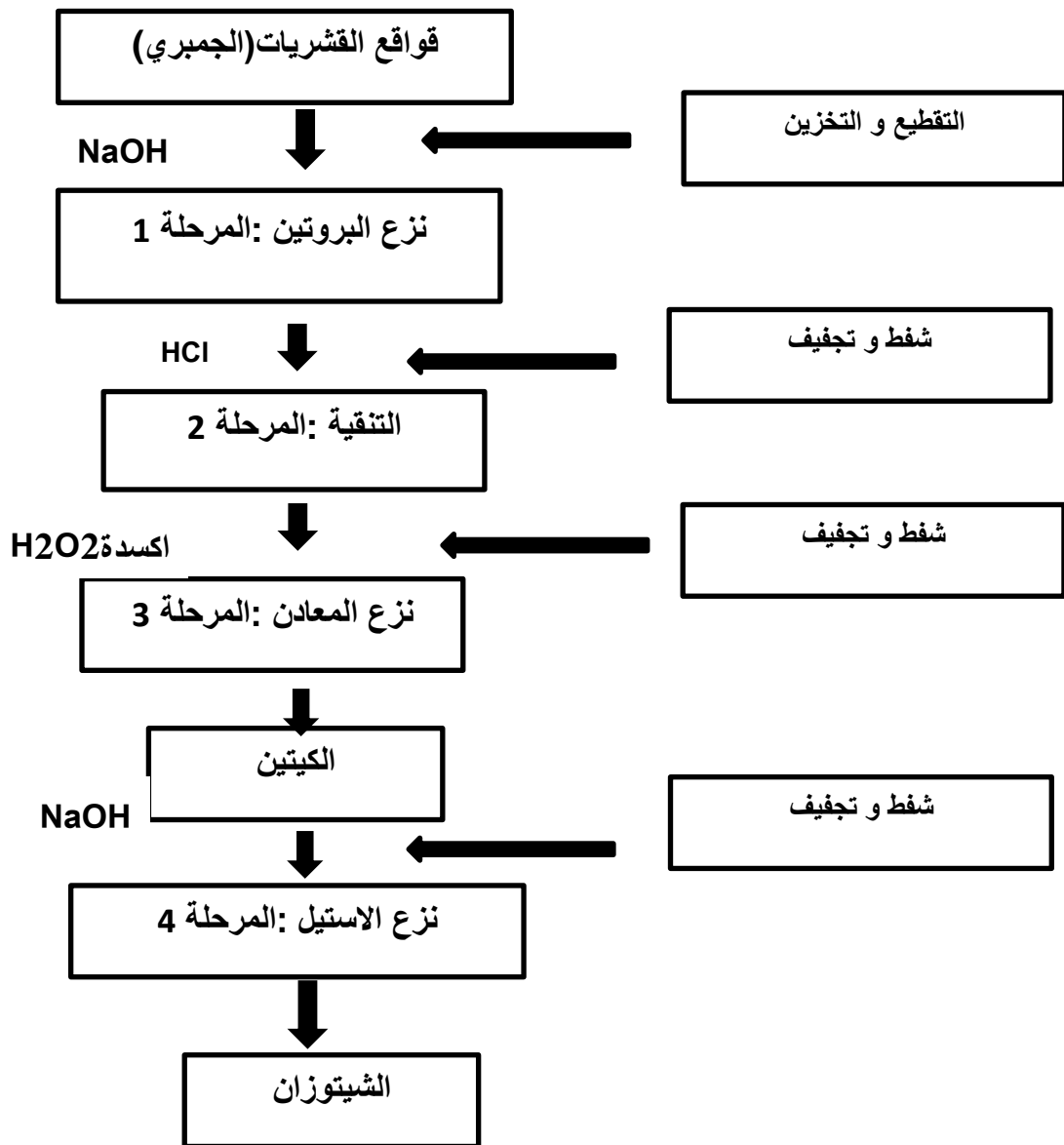
2.1. تصنيع جزيئات اكسيد الحديد النانوية بواسطة العملية الكيميائية الليفة :

تم استخدام طريقة كيميائية ناعمة لتصنيع Fe3O4 NPs. تضمنت العملية تحضير محلول من 0.2 مولار من FeCl3، والذي تم تقلبيه بعد ذلك عند 76 درجة مئوية لمدة 10 دقائق تقريباً. بالإضافة إلى ذلك، تم أيضاً تحضير ورق يحتوي على 0.4 مولار من محلول هيدروكسيد الصوديوم. يضاف محلول NaOH تدريجياً إلى محلول FeCl3 بالتنقيط تحت التحريك المستمر لمدة 3 ساعات، ثم عزل المعلق الناتج عن طريق الطرد المركزي لمدة 10 دقائق، ثم الغسل بالماء المقطر عدة مرات بالطرد المركزي عند 4000 دورة في الدقيقة وعند درجة حرارة الغرفة لضمان إزالة أي شوائب، لإكمال التوليف، تم تجفيف المعلق لمدة 18 ساعة عند 80 درجة مئوية في فرن، وتم سحق المسحوق مرة أخرى باستخدام ملاط، تعرض المسحوق الناتج للتكلس عند 500 درجة مئوية لمدة 4 ساعات، مما أدى في النهاية إلى تكوين مسحوق Fe3O4 NPs.

II. 3 . استخراج الشيتوزان:

تم غسل قشور الجمبري أولاً بالماء المقطر ثم تجفيفها في فرن مفرغ عند 50 درجة مئوية لمدة 24 ساعة قبل طحنها إلى مسحوق. خضع جزء من هذه القشور للتحلل الذاتي لإزالة أي بقايا لحوم متبقية. ثم تم غمر هذه القشور في محلول حمض الساليسيليك لمدة 6 ساعات لاستخراج المعادن والبروتينات ، مما يساعد في عزل الكيتين. تم بعد ذلك غمر الأصداف المطحونة في محلول حمض الهيدروكلوريك بنسبة 7% حجم / حجم لمدة 24 ساعة ، ثم ترشيحها وغسلها بالماء المقطر حتى يتم الوصول إلى درجة حموضة متعادلة. لتحويل الخليط إلى صورة بروتينية ، تم غمره في محلول هيدروكسيد الصوديوم بنسبة 10% وزن / حجم لمدة 24 ساعة ، ثم ترشيحه وغسله بماء مقطر للحفاظ على درجة حموضة متعادلة. تم بعد ذلك غمر الجسيمات في الإيثانول المطلق وشطفها بالماء منزوع الأيونات للتخلص من المواد القابلة للذوبان في الدهون والحصول على الكيتين النقي. تم تجفيف الكيتين الناتج في فرن عند 60 درجة مئوية لمدة 6 ساعات. بالنسبة لنزع الأتلة ، تمت معالجة الكيتين بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بنسبة 50% وزن / حجم ، وتم تسخينه إلى درجة الغليان ، وتكررت العملية مرتين لتعزيز نزع الأسيتيل. أخيراً ، تم معادلة الكيتوزان الناتج عن طريق شطفه بالماء المقطر.

الشكل 02: عملية استخراج الكيتين والشيتوزان من قواقع الجمبري [2]



II. 4 . طريقة تغليف الشيتوزان بالحديد:

تم خلط حوالي 200 مجم من Fe_3O_4 NPs المركب مع 20 مجم من الشيتوزان في 20 مل من محلول حمض الخل ($C_2H_4O_2$ تركيزه 99.5%) بشكل ثابت مع التحريك في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين. كان المركب النانوي الذي تم الحصول عليه مفصول بقطب خارجي وتغسل بقطر مزدوج الماء لإزالة محلول الشيتوزان الزائد في محلول المركب النانوي الذي تم الحصول عليه ثم تجفيفه عند 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

II. 5 . تقنيات التحليل

II. 5.1 . التحليل الطيفي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية ultraviolet-visible spectroscopy (UV vis):

ان القياس الطيفي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية (UV vis) هي تقنية تشخيص سريعة وشائعة تستخدم لاستغلال السمات البصرية الفريدة للجسيمات المعدنية النانوية ، وفقا لنظرية مي "Mie" تنتج الجسيمات النانوية المختلفة القائمة على المعادن او المعادن الوانا مختلفة ذات صلة بسبب امتصاص وانعكاس الاشعاع الكهرومغناطيسي ، يعزز الفوتون ذو الاشعاع الكهرومغناطيسي الالكترون من رابطة التكافؤ لسطح الجسيمات البلازمية النانوية (الجسيمات التي يمكن ان تتفاعل كثافتها الالكترونية مع الاشعاع الكهرومغناطيسي) الي نطاق التواصل يتبع استثمار الفوتون قانون لا مبرت -بير لذي يربط شدة الفوتون الساقط (I_0) (بالفوتون المرسل عبر عينة (I) بواسطة المعادلة :

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon c l$$

حيث $\log_{10}(I_0/I)$ عبارة عن امتصاص (A) او الكثافة الضوئية ، يمثل ϵ معامل الافتراض المولى للمادة و C هو تركيز المولى ويكون l هو سمك المادة

ينتج التذبذب الجماعي المترابط الالكترونات نطاق التوصيل المذكورة نطاق رنين بلازموني سطحي في المنطقة المرئية بالأشعة فوق البنفسجية (200-800 nm) حيث تتبع الالكترونات وضع اهتزاز معين يعتمد على حجم الجسيمات وشكلها تتكون مقاييس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية من مصدر ضوئي (مصباح زينون) عينات وحزم مرجعية جهاز احادي اللون وكاشف، تتحرك الشعاع المرجعي من مصدر الضوء الي الكاشف دون التفاعل مع عينة بينما تتفاعل شعاع العينة مع العينة التي تتعرض للضوء فوق البنفسجي يغير الطول الموجي باستمرار، عندما يعزز الطول الموجي المنبعث الالكترون الي مستوى جزيئي اعلى فان الطاقة يتم امتصاصه، يحسب الكاشف النسبة المرجعية الي كثافات شعاع العينة (I_0/I) يكتشف الكمبيوتر اخيرا الطول الموجي الذي امتصت عنده العينة الكمية الكبيرة من الضوء الاشعة فوق البنفسجية من خلال مسح الفجوة القصى بين الحزمتين . عند تحديد فجوة كبيرة بين معدلات الشدة المذكورة، حيث تكون شدة شعاع العينة أضعف بشكل كبير من الشعاع المرجعي، يعتبر الكمبيوتر أن هذا الطول الموجي المحدد له أعلى امتصاص ويخطط نطاق امتصاص الأشعة فوق البنفسجية يكشف موضع وأعداد الأطياف المرئية بالأشعة فوق البنفسجية عن حجم المحور الذي يمكن أن يتردد صدى الإلكترونات على طوله ومن خلال تحليل التباين في أقصى حد للامتصاص

باستخدام أطياف الأشعة فوق البنفسجية، يمكن ملاحظة التغيرات في SPR للجسيمات المعدنية بحجم النانو وتفسير المعلومات المرتبطة بحجم، شكل، وتركيبية محددة للجسيمات بحجم النانو. [1]



الشكل 03: صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

II. 5. 2. مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR):

يعد مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) أداة مثالية وحساسة لتوصيف المجموعات الوظيفية ونوع الروابط بين الذرات والتحقق من السمات الهيكلية للجسيمات النانوية المعدنية أو المعدنية. كما انها تستخدم للتعريف عامل الاختراق أو عوامل التثبيت الملحقة بسطح الجسيمات النانوية غير العضوية أو العضوية، تمتص الشقوق الوظيفية المختلفة الموجودة في الجزيء الترددات الخاصة في منطقة الأشعة تحت الحمراء الساقطة (4000 إلى 400 سم⁻¹) من الطيف الكهرومغناطيسي، يتعامل المبدأ الأساسي للتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء مع الطول الموجي لضوء الأشعة تحت الحمراء الممتص وهو خاص بالرابطة الجزيئية التي يمكن تمثيلها كطيف. تهتز الروابط الكيميائية بترددات مختلفة تعتمد على ذلك على نوع الروابط والمواد. يزداد تواتر اهتزاز الرابطة الكيميائية مع امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي، مما يؤدي إلي الانتقال بين حالة القاعية وحالات الإثارة المختلفة. تكشف ترددات الامتصاص هذه عن إثارة اهتزازات الروابط، وبالتالي فهي مميزة لنوع الرابطة أو المجموعة الوظيفية للذرات المشاركة في الاهتزاز. [3].



الشكل 04 : صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه

II. 3. 5 . التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية Diffraction des rayons X

:(DRX):

تتكون هذه التقنية من حيود الأشعة السينية المنبعثة على سطح عينة وجمع إشارة من تداخل الموجات المنتشرة بواسطة المستويات الذرية لإبلاغنا بجودة المادة وبنيتها البلورية، الشعاع المنعرج يعطى بموجب قانون براج، تتم مقارنة مخططات الحيود المسجلة للعينات مع تلك الخاصة بالبيانات المرجعية لصحيفة ASTM . [4]

تم تسجيل الانعراج على مقياس حيود PAN التحليلي يتم تجميد العينة المسطحة في وضع افقي على العينة يتحرك المصدر والكاشف باتجاه بعضهما البعض يدوران بنفس الزاوية بالنسبة لسطح العينة.يسمح هذا التكوين بتجميد المسحوق وتحديد الاتجاه التفضيلي المحتمل لعائلة من المستويات الشبكية بالإضافة إلي التحليل الكمي لمزيج من المراحل، مصدر الأشعة السينية هو مضاد كاثود نحاس $Cu\lambda = 1.5418$ (درجة مئوية)، تم تسجيل الانعراج بين 10 درجات و 90 درجة في 28 لمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من عينة إلي أخرى ولتحسين دقة النتائج، تم تطبيق صيغة Scherrer دائما على أكثر القمم كثافة في المراحل التي تم النظر فيها (الذروة (104) للمرحلة α - Fe_2O_3)).

6. II. نشاط التحفيز الضوئي

تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة دون ان تتأثر هذه المادة او ان تستنزف وتعرف هذه المادة باسم المحفز . وتقوم زيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له .

وبالتالي فان عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون ان يكون له دور في التفاعل نفسه، في الآونة الاخير تم استخدام عملية التحفيز الضوئي في ازالة الملونات و منن بينها البنغال الوردي فهو مركب كيميائي قابل للذوبان في الماء بدرجة عالية ، تمت الموافقة عليه كملون غذائي في عام 1973، إلى جانب ذلك يظهر الروز بنغال كمادة سامة جوهرية تجاه الخلايا السرطانية المختلفة والخلية الميكروبية.[5]

7. II. نشاط التحفيز الضوئي للمركب النانوي Fe₂O₃/Chitosan :

تم التحقيق في الانشطة التحفيزية الضوئية لأكسيد الحديد النانوي المغلف بالشيتوزان و ذلك باختبار تحلل صبغة البنغال الوردي تحت أشعة الشمس للقيام بذلك، تم تشتيت 3 mg من اكسيد الحديد المغلف بالشيتوزان في 30ملي لتر من محلول البنغال الوردي في 6 بيشرات، حيث كان تركيز محلول الصبغة 3×10^{-5} ، تم بعد ذلك تعريض الملون و Fe₂O₃/Chitosan مباشرة لأشعة الشمس عند درجة حرارة 30 درجة مئوية لمدة ساعتين مع اخذ بيشر كل 15 دقيقة ثم طرد العينات في جهاز الطرد المركزي و قراءة الامتصاص باستخدام مطيافية فوق البنفسجية.

مراجع الفصل II

1.المراجع باللغة العربية

[2] تامة مريم. عازب عثمان عائشة. برايكة وسيلة. الخصائص الكهروكيميائية للمستشعرات الحيوية القائمة على عديد سكاريدالشيتوزان : دراسة نظرية جامعة الشهيد حمه لخضر 2021\2020

[3] سعاد نجاه. نعام مروة. دراسة الطرق المختلفة لتحضير وتشخيص الجسيمات النانوية وتطبيقاتها في المجالات العلمية المتعددة جامعة قاصدي مرباح قسم هندسة الطرائق والبيتروكيمياء 2022/2021.
[5] خالد أحمد الفلوس، مختار المبروك، أبو رزيزة،سعاد عبد السلام ساس، إزالة صبغة النيل الزرقاء باستخدام التحفيز الضوئي في وجود مادة التأتنيوم، مجلة الجامعة السمرية،العدد1يونيو2020.

2. المراجع باللغة الأجنبية

[1] MERINA PAUL DAS, GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL AND METAL OXIDE NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS, A THESIS, FACULTY OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY DEPARTMENT OF INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY BHARATH INSTITUTE OF HIGHER EDUCATION AND RESEARCH, CHENNAI – 600 073, [Reg. No. D14BT001] , DECEMBER 2018.

[4] ABDULLAH Johar . Amin Ahmed . SOLTANI Mebarka. Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe₂O₃) par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L et évaluation de leur activité catalytiqueUniversité EchahidHamma Lakhdar. El Oued Faculté de la Technologie 2016/2017.

الفصل III

النتائج و المناقشة

مقدمة

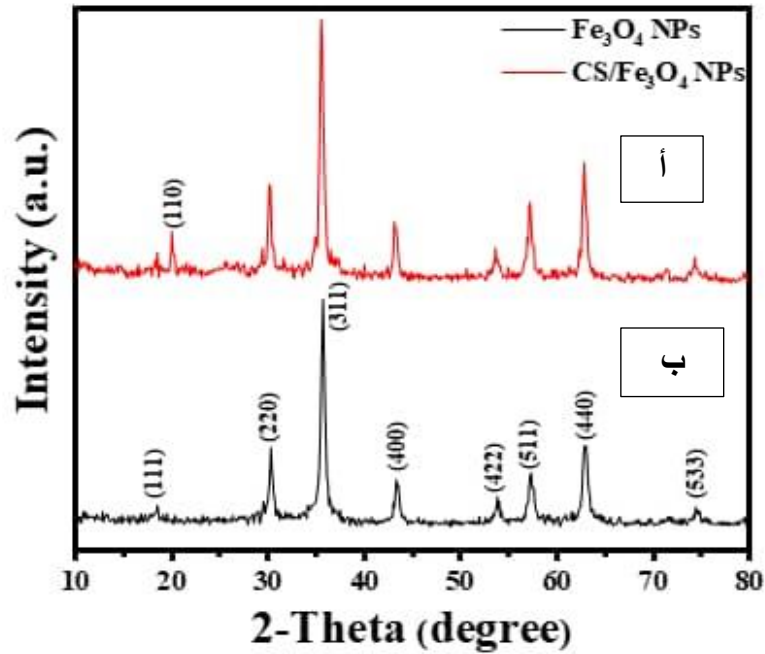
تم تمييز اكسيد الحديد المحضر باستخدام التحليل الطيفي فوق البنفسجي المرئي ، حيود مسحوق الأشعة السينية و التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه بالإضافة الى تقنية التحفيز الضوئي ، و في هذا الفصل ستم مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها

1.III . التحليل الطيفي للأشعة السينية (DRX):

يوضح الشكل 05 نمط للأشعة السينية الخاص بـ Fe_3O_4 و $Chitosan / Fe_3O_4$ المحضر. القمم التي لوحظت في الشكل (5ب) حوالي 18.45° , 30.36° , 35.76° , 43.47° , 53.94° , 63.17° , 66.42° و 74.76° على التوالي المقابلة لـ (111)، (220)، (311) و (400) و (422) و (511) و (440) (531) و (533) على التوالي يتم تفسيرها إلى بنية بلورية مكعبة، والتي أيضاً متطابقة مع اللجنة المشتركة لمعايير حيود المسحوق (JCPDS رقم الملف 01-075-0449). تم الإبلاغ عن نتائج مماثلة من قبل Muthukumar وآخرون. [2].

يوضح الشكل (5أ) نمط الأشعة السينية مركب اكسيد الحديد المغلف بالشيتوزان عن وجود قمتين حيود متميزتين تقعان عند 10.4° و 20.0° . يمكن أن تُعزى هذه القمم إلى الطائرات الشبكية البلورية (020) و (110)، على التوالي (رقم الملف 01-088-0315 JCPDS)، و التي تشير إلى الترابط بين جزيئات Fe_3O_4 و الشيتوزان.

تم حساب المواد النانوية باستخدام صيغة شيرر: $D = 0.9\lambda / \cos \theta$ ، حيث "λ" هو الطول الموجي للأشعة السينية، β هو FWHM (العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى) بالراديان و θ زوايا الحيود. المتوسط تم العثور على حجم بلوري من Fe_3O_4 ليكون 21 نانومتر بينما تم حساب حجم المركب $Chitosan / Fe_3O_4$ النانوي ليكون 28 نانومتر. [2].



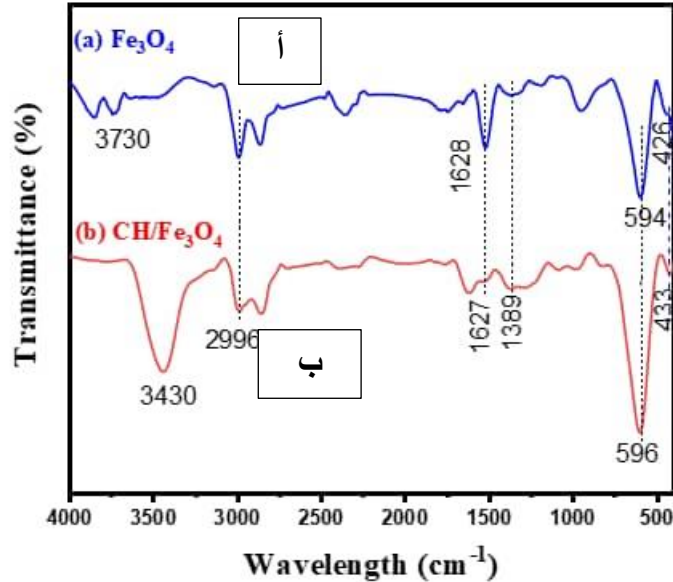
الشكل 05 : نمط الاشعة السينية (DRX) ل (أ) Fe_3O_4 و (ب) $Fe_3O_4 / Chitosan$

III.2 التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR

أطياف الاشعة تحت الحمراء لأكسيد الحديد Fe_3O_4 ، و مركب $Fe_3O_4/Chitosan$ النانوي موضحة في الشكل 06. يمكن أن يوفر التحليل الطيفي FTIR معلومات عامة عن طبيعة المجموعات الوظيفية للعينات يبين طيف الاشعة تحت الحمراء ل Fe_3O_4 و في الشكل (6أ) يظهر كل من المغناطيت نطاقات Fe-O في منطقة 400-800 سم⁻¹، حيث اظهرت النتائج وجود قمم عند 594 و 426 سم⁻¹ و التي تنتمي الى مجموعة Fe-O و نطاق امتصاص عند 1628 سم⁻¹ مما يشير الى تمدد O-H

يشير طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب النانوي $Fe_3O_4/Chitosan$ في الشكل (6ب) الاطياف عند 2996 و 3430 و 1389 سم⁻¹ من القمم المميزة للشيتوزان و التي ترمز الى روابط O-H و C-O و C-H على التوالي. [2]

كما تظهر عند الأعداد الموجية من 3430 و 2996 سم-1 على التوالي في كلا الشكلين و ظهور انحراف في الموجة من 426 الى 430 سم-1 مشيرا إلى الترابط بين جزيئات الشيتوزان و Fe_3O_4 .

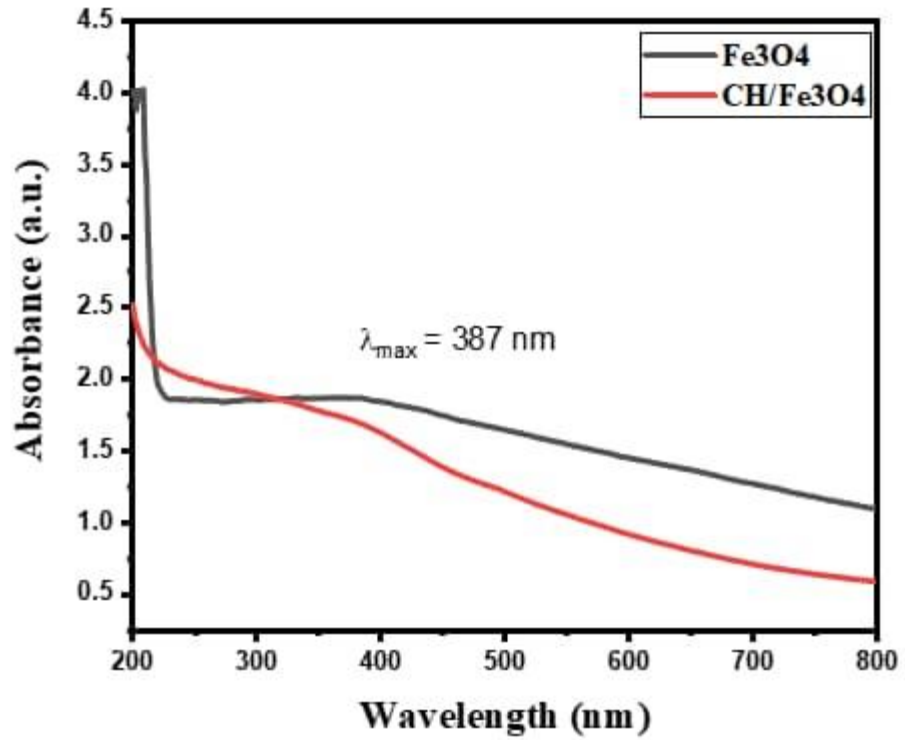


الشكل 06: طيف جسيمات الحديد النانوية (Fe_3O_4) (أ) طيف المركب Chitosan/ Fe_3O_4 (ب)

3. III. التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية

يتم تمثيل الخصائص البصرية للجسيمات النانوية التي تم تصنيعها بواسطة الطريقة الكيميائية اللينة في الأشكال 07 تمثل الأشكال الانعكاس المنتشر للجسيمات النانوية في الأشعة فوق البنفسجية المرئية، ونلاحظ نطاق امتصاص واسع في النطاق الطيفي بأكمله خاصة بين 350 و 500 نانومتر. ومع ذلك، تكشف مركبات Fe_3O_4 المُصنَّعة عن امتصاص مستمر في النطاق المرئي من 500 إلى 800 نانومتر دون أي ذروة امتصاص قوية

تمت مراقبة تشكيل Fe_3O_4 والمركب النانوي Chitosan/ Fe_3O_4 بواسطة التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. تم إجراء التحليل الطيفي في حدود 200-800 نانومتر و الذي تم عرضه في الشكل فقد اظهر Fe_3O_4 امتصاص طيفي عند 387 نانومتر و في المركب Chitosan/ Fe_3O_4 النانوي لوحظ التغيير في تحول الامتصاص عند 400 نانومتر و التغييرات الطفيفة للامتصاص التي تدعم التعديلات السطحية ل Fe_3O_4 مما يدل على ان المركب النانوي Chitosan/ Fe_3O_4 تم تصنيعه بنجاح. [1]



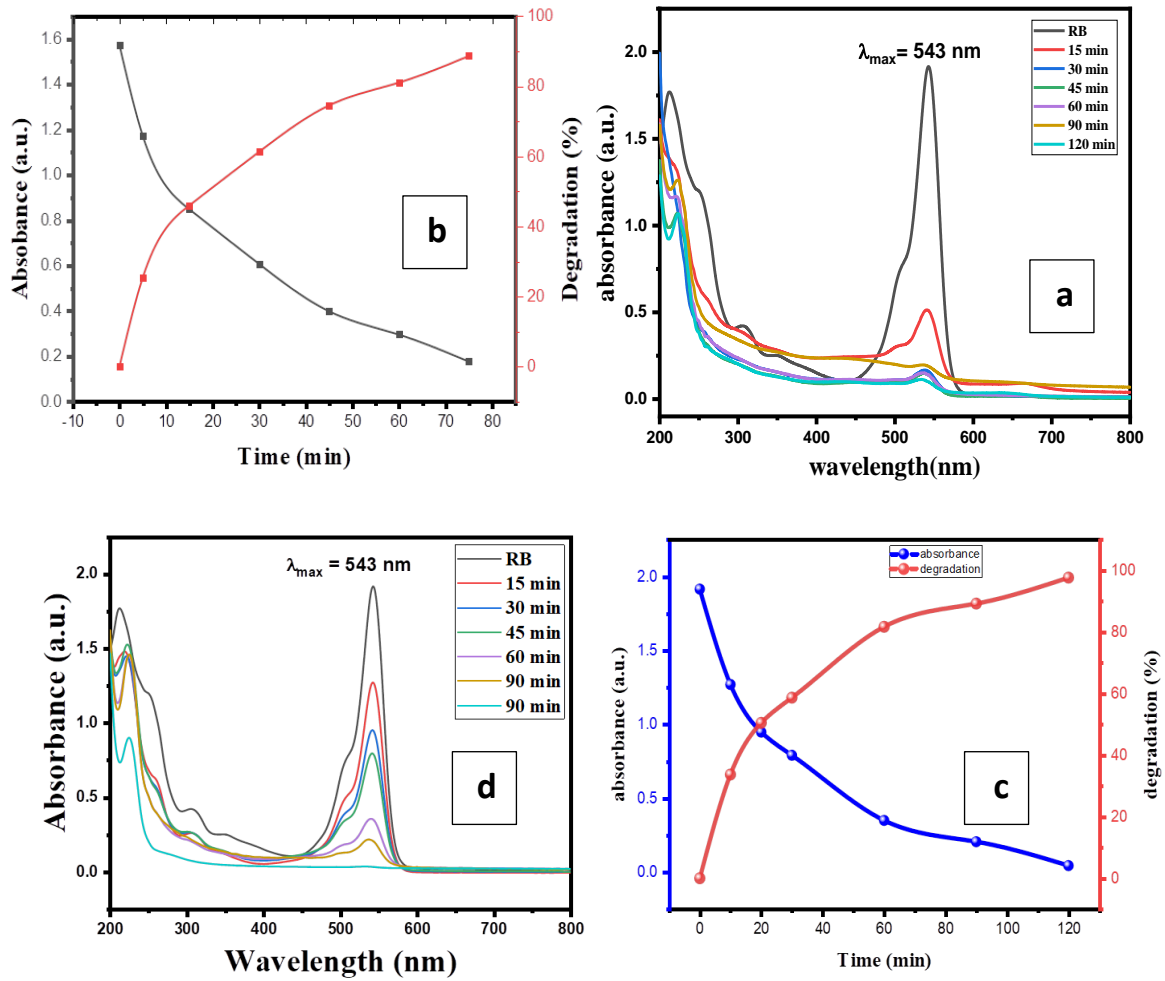
الشكل 07: امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لـ Fe_3O_4 و $Fe_3O_4 / Chitosan$

III. 4 . النشاط التحفيزي للمركب النانوي ($Chitosan/Fe_3O_4$)

تمت دراسة كفاءة التحفيز الضوئي لـ Fe_3O_4 و المركب النانوي $Chitosan/Fe_3O_4$ من أجل تحلل صبغة البنغال الوردي تحت إشعاع أشعة الشمس. شدة امتصاص البنغال الوردي انخفضت تدريجياً دون حدوث تحول في الطول الموجي الأقصى للامتصاص، مما يشير إلى تدهور كبير في الصبغة، أعطى جهاز أطياف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية خاصية الامتصاص النشط شار عند نانومتر $\lambda_{max} = 543$ ، في عملية التحلل الضوئي تم فحص الأصباغ تحت أشعة الشمس في عدة فترات زمنية مختلفة. بالنسبة إلى المركب فقد أظهرت النتائج أن غالبية الملون أزيلت خلال 120 دقيقة بمعدل 98 % (الشكل 8). في حين 94% بالنسبة للأكسيد Fe_3O_4 .

من النتائج التي تم الحصول عليها اظهر المركب النانوي فعالية اكثر من اكسيد الحديد في تحلل

الملون. مما يدل على زيادة السطح [4.3]



الشكل 08: تفاعل التأثير الزمني للمركب النانوي (Chitosan/Fe₃O₄) على التحلل الضوئي لصبغة

البنغال الوردي (a.b)

تفاعل التأثير الزمني لـ (Fe₃O₄) النانوي على التحلل الضوئي لصبغة البنغال الوردي (c.d)

مراجع الفصل III

- [1]DevarajBharathi a, R. Ranjithkumar a, S. Vasantharaj b, B. Chandarshekar c, V. Bhuvaneshwari a,□, Synthesis and characterization of chitosan/iron oxide nanocomposite for biomedical applications, International Journal of Biological Macromolecules 132 (2019) 880–887,© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.act
- [2]Rona Cuana,AndiMarwantiPanre,Nurullmanilstiqomah,RivaldoMarselTumbelaka.Sunaryono,Sigit Tri Wicaksono,and Edi Suharyadi.Green Synthesis of Fe₃O₄/Chitosan NanoparticlesUtilizing MoringaOleifera Extracts and TheirSurface Plasmon Resonance Properties, . ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022 11 083015 . Published August 30, 2022.act
- [3]Hamdi Ali Mohammed Mohammed . MeneceurSouhaila . Laouini Salah Eddine . GamilGamalHasan. ImanKir . Mohammed SadokMahboub , A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation, Environmental Science and Pollution Research, Received: 9 November 2022 / Accepted: 8 March 2023,© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023. act .
- [4]Iman Kir . Salah Eddine Laouini . SouhailaMeneceur . AbderrhmaneBouafia . Hamdi Ali Mohammed Mohammed. Biosynthesis and characterization of novel nanocompositeZnO/BaMg₂efficiency for high-speed adsorption of AZO dye. Biomass Conversion and Biorefinery . Received: 20 December 2022 / Revised: 10 February 2023 / Accepted: 20 February 2023© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023.act.

الخاتمة

الخاتمة :

في هذا العمل تم تصنيع اكسيد الحديد الثلاثي بواسطة الطريقة الكيميائية اللينة نظرا لأهميته و تطبيقاته الواسعة الانتشار من ضمنها استعماله في ازالة الملونات (البنغال الوردي) و لزيادة كفاءته قمنا بتغليفيه بالشيتوزان للحصول على نتائج افضل في ازالة الملونات.

قمنا بدراسة الخصائص المرو فولوجيه والبنيه التركيبية للمركب بواسطة تقنيات مختلفة، حيث اظهرت نتائج الاشعة السينية عن الطبيعة البلورية للمركب $Chitosan/Fe_3O_4$ فكان شكله عبارة على مكعب كما دعم تحليل الاشعة تحت الحمراء ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية عن وجود الشيتوزان في المركب النانوي المحضر فكان حجم النانو الذي تم الحصول عليه 21 نانومتر بالنسبة لأكسيد الحديد النانوي (الهيماتيت) بينما كان الحجم 28 نانومتر بالنسبة للمركب النانوي $(Chitosan/Fe_3O_4)$ ، علاوة على ذلك فان تعديل سطح الشيتوزان يعزز الخصائص التحفيزية للهيماتيت.

و لمعرفة التحسين التحفيزي للمركب النانوي $(Chitosan/Fe_3O_4)$ على ازالة الملونات، قمنا بتجربة ازالة ملون البنغال الوردي من المحاليل المائية باستخدام اشعة الشمس. حيث وجدت ان المركب النانوي قد ازال حوالي 98% من الملون في وقت حوالي 120 دقيقة.

وبالتالي اثبتنا لهذا المركب قدرة كبيرة في الازالة حيث يمكن استخدامه في تطبيقات ازالة الملونات من مياه الصرف الصحي.

المخلص:

تم تصنيع مساحيق Fe₃O₄ النانوية بطريقة كيميائية ناعمة بسيطة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم كملح أولي. بعد ذلك تم تحضير مركب النانو Chitosan/Fe₃O₄. تم فحص هذه المركبات النانوية المركبة باستخدام تقنيات توصيف متنوعة، بما في ذلك XRD و FTIR و UV-vis. حجم النانو 28 نانومتر للمركب في حين 21 نانومتر بالنسبة لأكسيد الحديد. يشير نشاط التحفيز الضوئي لصبغة البنغال الوردي Rose Bengal RB بتركيز صبغة 3×10^{-5} مول / لتر إلى كفاءة تحلل ممتازة تبلغ 94 % بالنسبة للميغنايت النانوي و 98 % بالنسبة للمركب النانوي في 90 دقيقة تحت إشعاع أشعة الشمس. تشير النتائج إلى أن Fe₃O₄/Chitosan هي مادة مرشحة ممتازة للعديد من التطبيقات ويمكن استخدامها لقدرتها المحتملة على تطوير الأساليب المستخدمة تقليديًا.

الكلمات المفتاحية:

المركب النانوي ، الجسيمات النانوية ، الشيتوزان ، اكسيد الحديد الثلاثي ، التحفيز الضوئي ، ازالة الملونات

Summary:

Fe₃O₄ nanopowders were synthesized using a simple fine chemical method using sodium hydroxide as the primary salt. After that, the Chitosan/Fe₃O₄ nanocomposite was prepared. These synthesized nanocomposites have been investigated using various characterization techniques, including XRD, FTIR, and UV-vis. The nano size is 28 nanometers for the compound, while it is 21 nanometers for the iron oxide. The photocatalytic activity of Rose Bengal RB at a dye concentration of 5-10×3 mol/L indicates an excellent decomposition efficiency of 94% for the magnetite nanocomposite and 98% for the nanocomposite in 90 minutes under sunlight irradiation. The results indicate that Fe₃O₄/Chitosan is an excellent candidate material for many applications and can be used for its potential ability to advance traditionally used methods.

key words:

Nanocomposite, nanoparticles, chitosan, iron trioxide, photocatalysis, color removal