



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEAR  
جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -  
UNIVERSITY KASDI MERBAH OUARGLA



Faculty of Mathematics & Matter Sciences

Departement: Chemistry

Option: Applied Chemistry

كلية الرياضيات و علوم المادة

القسم: الكيمياء

التخصص: كيمياء تطبيقية



مذكرة مقدمة ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

التصنيع الأخضر لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (TIO<sub>2</sub>) باستخدام  
مستخلصات نبات العرعار وتطبيقاتها المضادة للبكتيريا

GREEN FABRICATION OF (TIO<sub>2</sub>)NPS USING JUNIPER PLANT  
EXTRACTS AND THEIR ANTIBACTERIAL APPLICATION

نوقشت يوم: 2024 /06/23 Discussed on:



-Prepared by :- Bellabidi Anfal

- Ghilani Hafsa

-before the jury composed of:

- من اعداد الطلبة: - بلعبيدي أنفال

- غيلاني حفصة

- أمام اللجنة المكونة من :

رئيس	أستاذ محاضرة-أ-	بن منين عبد القادر
مناقش	أستاذ محاضر-ب-	حساني عبد القادر
مؤطرا	أستاذ تعليم عالي	نجيبي محمد السعيد

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبفضله  
تتحقق الأمنيات ، يَسِّرَ البدايات وأكمل النهايات  
وبلغنا الغايات .

الحمد لله حمداً يبلغ عنان السماء والأرض  
الحمد لله الذي وفقني لهذا ، لم يَكُن الوصول  
سهلاً .. ولكن لطف الله كان مصاحباً لي ..  
ف الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم  
سلطانه ..

الحمد لله قولاً ، وفعلاً ، وشكراً ، ورضى .

فالحمد لله من البداية حتى الختام

# الاهداء

{ يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ }

لم تكن الرحلة قصيرة ولا الطريق محفوفاً بالتسهيلات لكنني فعلتها، فالحمد لله الذي يسر البدايات وبلغنا النهايات بفضله وكرمه

اهدي هذا النجاح لنفسي اولاً ثم الي كل من سعى معي لإتمام هذه المسيرة، دمتم لي سنداً لا عمر له .  
الى النور الذي انار دربي والسراج الذي لا ينطقى نوره والذي بذل جهد السنين من اجل ان اعطي سلالم النجاح الى من احمل اسمه بكل فخر والى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم لطالما عاهدته بهذا النجاح ها انا اتممت وعدي واهديته اليك يا حبيبي ويا سيد احبابي  
أطال الله لي في عمرك ان شاء الله  
"أبي الغالي"

الى من علمتني الاخلاق قبل الحروف إلى الجسر الصاعد الى الجنة الى اليد الخفية التي ازالته عن طريقي الاشواك، ومن تحملت كل لحظة ألم مررت بها وساندتني عند ضعفي وهزلي  
أطال الله لي في عمرك ان شاء الله  
"والدتي العزيزة"

إلي أخوتي وكل أفراد عائلتي لكل باسمه ومقامه والى رفاق وأصدقاء السنين القريبين منهم والبعيدين ولكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق ممتنة لكم جميعاً ما كنت لأصل لولا فضلكم من بعد الله .

أنفال

بلعبيدي

# الاهداء

{ وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ }

إلى من احمل اسمه مدى الحياة بكل افتخار واعتزاز إلى من غاب نوره عن دنياي ولم يغب  
عن قلبي يوماً  
"أبي رحمك الله"

إلى من جعلت الجنة تحت أقدامها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى الإنسانية التي لطالما حلمت  
أن تقر عينها برؤيتي في يوم كهذا  
"أمي الغالية"

إلى من كان وما زال السند إلى من إستمد منه قوتي واعتزازي بنفسي  
"أخي عبد الجبار"

إلى من قال الله فيهم سنشد عضدك بأخيك إلى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي  
وجمعني بهم أجمل الذكريات  
"إخوتي وأخواتي"

إلى كل من كانوا برفقتي ومصاحبتي طوال مشواري الدراسي بمختلف الأطوار  
"صديقاتي الوفيات"

إلى من ساهم في تعليمي ولو بحرف في حياتي الدراسية  
الحمد لله على ما وهبني وأن جعلني مباركة وأن يعينني أين ما كنت  
فمن قالها أنا لها نالها فأنا لها وإن أبت رغما عنها آتيت بها  
فالحمد لله شكرا وحبا وإمتنانا على البدء والختام

حفصة

غيلاني

# شكر و عرفان

أشكر الله رب العالمين الذي خلق و هدى و سدد الخطى  
فخرج هذا العمل  
بعونه و توفيقه نحمده حمداً كثيراً في المبتدى و المنتهى .  
و بعد انطلاقا من

قولهُ تعالى : " ومن شكر فإنما يشكر لنفسه " ( النمل : 40 )  
و من قوله صلى الله عليه وسلم " مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ لَمْ يَشْكُرِ  
اللَّهَ عَزَّ وَجَلَّ " .

فإنني أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل لكل من مد يد  
العون

و المساعدة، وفي مقدمتهم أستاذي الفاضل ، البروفيسور  
نجيمي محمد السعيد

الذي تشرفت بإشرافه على هذا البحث. فله عطاء شكري  
وتقديرى و جزاه الله عني خير الجزاء

كما أتقدم بالشكر أيضا إلى أعضاء لجنة المناقشة الأستاذ  
بن منين عبد القادر كرئيسا ،

الأستاذ حساني عبد القادر مناقشا. حفظهما الله

كما و أتقدم بجزيل الشكر والعرفان لكل من ساهم و ساعد  
على إنجاز

و إتمام هذه الدراسة .

وكذلك أتقدم بشكري لجامعة قاصدي مرباح التي منحتني  
الدرجة الجامعية الأولى و

تمنحني بهذا الدرجة العلمية الثانية إن شاء الله.

## ABSTRACT :

Recent green manufacturing of nanoparticles has received widespread support and attention due to its improved and environmentally friendly properties in eliminating toxic impacts from other different chemical methods.

This is what we aimed at in our study where we green synthesis of nanotitanium dioxide particles using the water extract of the juniper plant. Particles and their properties have been diagnosed with **SCANNING ELECTRON MICROSCOPE(SEM)**, **UV-visible spectroscopy(UV-Visible)**, **Energy dispersive X-ray analysis(EDX)** and **FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY(FTIR)**. Its antibacterial activity was studied on five different species and the results showed clear biological activity against the bacteria used.

**Key Words :** Green fabrication, *Juniperus*, titanium dioxide, antibacterial

## ملخص:

حظي التصنيع الاخضر للجسيمات النانوية في الالونة الاخيرة بتأييد واهتمام واسع النطاق وذلك نظرا لخصائصه المحسنة والصديقة للبيئة في القضاء على التأثيرات السامة الناجمة عن الطرق الكيميائية الاخرى المختلفة.

وهذا ما هدفنا اليه في دراستنا هذه حيث قمنا بالتصنيع الاخضر لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي وذلك باستخدام المستخلص المائي لنبات العرعار. و تم تشخيص الجسيمات وتحديد خصائصها بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية UV-visible spectroscopy، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR، وتحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX). وتم دراسة نشاطها المضاد للبكتيريا على خمس انواع مختلفة وقد اظهرت النتائج نشاط بيولوجي واضح ضد البكتيريا المستخدمة.

الكلمات المفاتيحية: التصنيع الاخضر، نبات العرعار، ثاني أكسيد التيتانيوم، مضادات البكتيريا

## Résumé :

La fabrication écologique récente de nanoparticules a reçu un large soutien et une attention en raison de ses propriétés améliorées et respectueuses de l'environnement pour éliminer les impacts toxiques d'autres méthodes chimiques différentes. C'est ce que nous avons visé dans notre étude où nous avons vert la synthèse des particules de dioxyde de nanotitanium en utilisant l'extrait d'eau de la plante de genévrier. Les particules et leurs propriétés ont été diagnostiquées avec **Microscope électronique à balayage (MEB)**, **spectroscopie UV-visible**, **spectroscopie FT-IR (infrarouge à transformée de Fourier)** et **analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)**. Son activité antibactérienne a été étudiée sur cinq espèces différentes et les résultats ont montré une activité biologique claire contre les bactéries utilisées.

**Mots clés :** Fabrication verte, *Juniperus*, dioxyde de titane, antibactérien

4-2	الوهراء
4	شكرو عرفان
6	الفهرس
12	قائمة الجداول
13	قائمة الأشكال
18	قائمة الرموز
21	مقدمة عامة
22	مقدمة عامة

## الجزء النظري

### الفصل الاول: ماهية المواد النانوية وطرق تشخيصها

26	I. مقدمة :
26	I.1- النانو:
28	I.2- نبذة تاريخية:
31	I.3- المواد النانوية:
31	I.3-1- أين تتواجد المواد النانوية؟:
32	I.3-3- تصنيف المواد النانوية:
35	I.3-4- أشكال المواد النانوية:
35	I.3-4-1- النقاط الكمية (Quantum Dots(QDs)):

36	.....I. 2-4-3- فلورين Fullerene
36	.....I. 3-4-3- الكرات النانوية Nanoballs
37	.....I. 4-4-3- الجسيمات النانوية Nanoparticles
37	.....I. 5-4-3- الانابيب النانوية Nanotubes
38	.....I. 6-4-3- الأسلاك النانوية Nanowires
39	.....I. 7-4-3- الألياف النانوية Nanofibres
39	.....I. 5-3- خواص المواد النانوية
39	.....I. 1-5-3- الخواص الفيزيائية
40	.....I. 2-5-3- الخاصية الضوئية
40	.....I. 3-5-3- الخواص الكيميائية
40	.....I. 4-5-3- الخاصية الميكانيكية
40	.....I. 5-5-3- الخاصية المغناطيسية
40	.....I. 6-5-3- الخاصية الكهربائية
41	.....I. 4- طرق تحضير المواد النانوية
43	.....I. 2-4- الطرق الفيزيائية
43	.....I. 1-2-4- تكثيف بالغاز الخامل (IGC)
44	.....I. 2-2-4- الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD)
45	.....I. 3-2-4- الاستئصال بالليزر
45	.....I. 3-4- الطرق الكيميائية
45	.....I. 1-3-4- طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية (CVD) Chemical Vapor Deposition
46	.....I. 2-3-4- طريقة الصول - جل (Sol-gel Method)
47	.....I. 4-4- الطحن الميكانيكي
48	.....I. 5- طرق تشخيص الجسيمات النانوية
49	.....I. 1-5- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) SCANNING ELECTRON MICROSCOPE
50	.....I. 2-5- المجهر النفاذ الإلكتروني (TEM) Transmission Electron Microscopy
51	.....I. 3-5- حيود الأشعة السينية (XDR) X-ray diffraction
53	.....I. 4-5- مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscopy
54	.....I. 5-5- تقنية التشتت الضوئي الديناميكي (DLS) Dynamic Light Scattering
55	.....I. 6-5- تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) Energy dispersive X-ray analysis
56	.....I. 7-5- تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) UV-visible spectroscopy



57	8-5. مطيافية فورييه التحويلية بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) FOURIER TRANSFORM INFRARED
58	9-5. مطيافية الأشعة السينية بالإلكترون الضوئي (XPS) X-ray photoelectron spectroscopy
58	6. الخلاصة:

## الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

60	1. II - علم وتقنية النانو:
60	2. II - أهمية تقنية النانو:
62	3. II - التطبيقات الحالية والمستقبلية لتقنية النانو:
62	3. II - التطبيقات في المجال الطبي:
63	3. II - 1-1-3 - علاج السرطان:
63	3. II - 1-1-1-3 - الكشف المبكر عن الأورام السرطانية:
64	3. II - 1-1-3-2 - القضاء على الخلايا السرطانية:
65	3. II - 1-3-2 - الأدوية والعقاقير النانوية:
65	3. II - 1-3-3 - هندسة الأنسجة:
67	3. II - 2-3 - تكنولوجيا النانو والأمن الغذائي:
68	3. II - 1-2-3 - الغذاء النانوي:
70	3. II - 2-3-2 - تعبئة وتغليف المواد الغذائية:
71	3. II - 3-3 - تقنية النانو وبيئة:
71	3. II - 1-3-3-1 - تنقية المياه:
72	3. II - 1-1-3-3-1 - مرشحات المياه النانوية:
72	3. II - 1-3-3-2 - تحلية مياه البحار والمحيطات:
74	3. II - 1-3-3-3 - تنقية المياه الجوفية:
75	3. II - 2-3-3-2 - تنقية الهواء:
77	3. II - 3-3-3-3 - تقنية النانو والزراعة:
78	3. II - 4-3-3 - تقنية النانو والطاقة:
79	3. II - 1-4-3-1 - تقنية النانو والطاقة الشمسية:
80	3. II - 2-4-3-2 - تقنية النانو والنفط:
80	3. II - 3-4-3-3 - الطاقة البديلة:

82	II.3-5- تقنية النانو والالكترونيات :
82	II.3-5-1- الترانزستور:
83	II.3-5-2- تقنية النانو والحاسوب :
84	II.3-5-3- الالكترونات الضوئية وأشباه الموصلات:
85	II.3-5-4- البطاريات Batteries :
85	II.3-6- تقنية النانو والصناعة :
85	II.3-6-1- تقنية النانو في مجال النسيج:
86	II.3-6-2- تقنية النانو ومواد البناء :
86	II.4- الخلاصة :
87	قائمة المراجع للفصلين الاول والثاني

## الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (TiO<sub>2</sub>Nps)

94	III. مقدمة:
94	III.1- تعريف ثاني أكسيد التيتانيوم TiO <sub>2</sub> NPS:
94	III.2- نبذة تاريخية عن ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO <sub>2</sub> NPS):
95	III.3- خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO <sub>2</sub> NPS):
95	III.3-1- خصائص الكريستال:
96	III.3-2- الخصائص البصرية :
97	III.3-3- الخصائص الكهروكيميائية :
97	III.4- تصنيع ثاني أكسيد التيتانيوم:
97	III.4-1- الطريقة الحرارية المائية :
99	III.4-2- طريقة صول جول:
100	III.4-3- الطريقة الحرارية:
100	III.4-4- طريقة ترسيب البخار الكيميائي والفيزيائي:
101	III.4-5- طريقة التحلل الحراري:
101	III.4-6- طريقة الأكسدة:
102	III.5- الابحاث السابقة لتصنيع ثاني أكسيد التيتانيوم بالطريقة الخضراء :
102	III.5-1- مستخلص الأوراق:
104	III.5-2- مستخلص الجذور:

105	III. 3-5-مستخلص القشور:.....
106	III. 4-5-مستخلص الزهرة:.....
107	III. 5-5-خلاصة البذور:.....
107	III. 6-توصيف وتطبيقات جسيمات TiO2 النانوية المصنعة من أجزاء مختلفة من النبات:.....
107	III. 7-تطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم:.....
108	III. 1-7-التطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم في المجال الحيوي:.....
111	III. 4-7-أجهزة الطاقة:.....
113	III. 6-7-المواد الغذائية ومستحضرات التجميل:.....
114	III. 7-7-معالجة التربة:.....
114	III. 8-7-إنتاج الطلاء والورق:.....
116	III. 8- الخلاصة :.....
117	قائمة المراجع.....

## الجزء التطبيقي

### الفصل الرابع: التحضير الأخضر لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية (

### $TiO_2Nps$ ) ودراسة الفعالية ضد البكتيريا

128	IV. 1- مقدمة :.....
128	IV. 2-العرعار:.....
129	IV. 3- البرتكول التجريبي لتصنيع الاخضر لثاني اكسيد التيتانيوم النانوي TIO2NPS:.....
129	IV. 1-3-المواد المستخدمة :.....
129	IV. 2-3- تحضير المستخلص المائي لنبات العرعر:.....
130	IV. 3-3- تصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي Tio2NPs:.....
131	IV. 4- دراسة النشاط المضاد للبكتيريا :.....
131	IV. 1-4- البرتكول التجريبي المتبع :.....
133	IV. 5- النتائج والمناقشة :.....
133	IV. 1-1-5- تحليل الأشعة المرئية والفوق البنفسجية UV-VISIBLE :.....

- 134.....: (EDX) الأشعة السينية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX): **IV.5-1-2**
- 135..... : FT-IR تحت الحمراء : **IV.5-1-3**
- 135..... : (SEM) الماسح الإلكتروني : **IV.5-1-4**
- 136..... :  $TiO_2$  NPs بواسطة : **IV.5-2**
- 137.....: **IV.6** الخلاصة:
- 138.....: قائمة المراجع:

# قائمة الجداول

---

جدول (1-1) بعض الاجسام الشائعة بالنانومتر {2}.....25

---

جدول (2-1) الأدوات الأساسية لتوصيف الجسيمات النانوية {37}.....47

---

والجدول (1-1) التالي يوضح تطبيقات تقنية النانو في بعض المنتجات الغذائية {14/3}.....67

---

جدول (1-III) الخصائص البلورية لـ  $TiO_2$  {14/24}.....94

---

# قائمة الأشكال

- الشكل (1-1) مقاييس بعض الاشياء النانوية الطبيعية والمصنعة وهذا المخطط صممه مكتب علوم الطاقة الأساسية (BES) لوزارة الطاقة الأمريكية {77}..... 26
- الشكل (2-1) كأس الملك الروماني لايكورجوس باللون الأحمر عندما يضيء من الخلف وأخض عندما يضيء من الأمام. {77}..... 27
- الشكل (3-1) السيف الدمشقي {77}..... 27
- الشكل (4-1) صبغة الشعر السوداء المستخدمة من قبل المصريين لتزيين وتلوين شعرهم وأضافهم {9}..... 28
- الشكل (5-1) نو افذ أثرية ملونة {34}..... 28
- الشكل (6-1) غلاف مجلة "نيوساينتست" العالمية البريطانية الشهيرة عدد 7 مارس 1992 ويظهر عليه صورة القلب التي رسمها {4}..... 30
- الشكل (7-1) تصنيف المواد النانوية على أساس أبعادها {28}..... 32
- الشكل (8-1) أمثلة عن المواد النانوية بحسب أبعادها {10}..... 32
- الشكل (9-1) فئتان أساسيتان من المواد النانوية ، المواد العضوية/غير العضوية {46}..... 34
- الشكل (10-1) نقطة كمية QUANTUM DOT {75}..... 34
- الشكل (11-1) الفلورين (FULLERENE) {76}..... 35
- الشكل (12-1) كرة نانوية NANOBALL {74}..... 35
- الشكل (13-1) جسيم نانوي NANOPARTICLE {74}..... 36
- الشكل (14-1) الأنابيب النانوية NANOTUBES {74}..... 37
- الشكل (15-1) الأسلاك النانوية NANOWIRES {22}..... 37
- الشكل (16-1) الألياف النانوية NANOFIBRES {62}..... 38
- الشكل (17-1) مخطط يوضح الطرق المختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية ضمن الطريقتين المذكورتين سابقا {35}..... 40
- الشكل (18-1) مزايا التصنيع الأخضر والفروقات بين استخدام النباتات والكائنات الحية {39}..... 42
- الشكل (19-1) رسم تخطيطي لعملية تكثيف الغاز الخامل لتحضير مواد ذات بنية نانومترية {9}..... 43
- الشكل (20-1) رسم تخطيطي لعملية الترسيب الفيزيائي للبخار بالتسخين الكهربائي لتحضير مواد ذات بنية نانومترية على شكل أغشية رقيقة {9}..... 44
- الشكل (21-1) رسم تخطيطي لعملية CVD {9}..... 45
- الشكل (22-1) مخطط توضيحي يمثل خطوات عملية صول-جول لتصنيع الجسيمات النانوية {9}..... 46

الشكل (1-23) أنواع الطرق المختلفة للطحن (أ) مطحنة الكرة، (ب) مطحنة كرة الكواكب (ج) مطحنة الكرة الاستنزاف (د) مطحنة الكرة الاهتزازية (الهزاز) {9}.....	47.....
الشكل (1-24) توصيف الجسيمات النانوية {34}.....	47.....
الشكل (1-25) صورة لجهاز المجهر الالكتروني الماسح {71}.....	49.....
الشكل (1-26) رسم تخطيطي للمجهر الالكتروني الماسح {79}.....	49.....
الشكل (1-27) طريقة عمل المجهر الالكتروني الماسح {24}.....	49.....
الشكل (1-28) المكونات الأساسية للمجهر النافذ الالكتروني ومبدأ عمله {24}.....	50.....
الشكل (1-29) صورة للمجهر النافذ الالكتروني اضافة الى رسم تخطيطي له يبين مكوناته الداخلية {14}.....	50.....
(الشكل 1-30).....	51.....
الشكل (1-31) تركيب حيود الأشعة السينية {24}.....	51.....
الشكل (1-32) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل حيود الأشعة السينية {24}.....	51.....
الشكل (1-33) صورة مقطعية للجهاز وكيفية عمله {56}.....	51.....
الشكل (1-34) صورة فوتوغرافية وصورة مقطعية لمجهر القوة الذرية {72}.....	53.....
الشكل (1-35) رسم تخطيطي لعمل المجهر {24}.....	53.....
الشكل (1-36) رسم تخطيطي يوضح آلية عمل DLS {45}.....	54.....
الشكل (1-37) رسم تخطيطي داخلي للجهاز EDX {79}.....	55.....
الشكل (1-38) صورة للجهاز EDX {73}.....	55.....
الشكل (1-39) رسم تخطيطي للمكونات الرئيسية في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية {74}.....	56.....
(الشكل 1-40) رسمًا تخطيطيًا لجهاز التحليل FTIR {24}.....	56.....
الشكل (1-41) صورة لجهاز FTIR {35}.....	57.....
الشكل (1-42) رسم تخطيطي ل FTIR. {24}.....	57.....
(الشكل 1-II).....	60.....
(الشكل 2-II).....	60.....
الشكل (3-II) بعض تطبيقات النانو في المجال الطبي {14}.....	61.....
الشكل (II-4) رسم يوضح كيفية علاج منطقة مصابة بالسرطان بواسطة جسيمات نانوية تحقن في جسم المصاب {14}.....	62.....
الشكل (II-5) صورة لقنابل النانو التي استخدمت في قتل الخلايا السرطانية لفئران التجارب {1}.....	63.....
الشكل (II-6) المبدأ الأساسي لعمل المواد النانوية في معالجة الخلايا السرطانية. {14}.....	63.....
الشكل (II-7) هندسة الأنسجة {14}.....	65.....

66.....	الشكل (8-II) النانوروبوت {14}
71.....	الشكل (9-II) (CNT MEMBRANES) {70}
71.....	الشكل (10-II) معالجة المياه
72.....	الشكل (11-II) مقارنة أداء الأغشية التقليدية والأغشية التي تحتوي على أنابيب الكربون النانوية {69}
72.....	الشكل (12-II) غشاء نانوي مركب {69}
74.....	الشكل (13-II) معالجة المياه الجوفية الملوثة {14}
74.....	الشكل (14-II) معالجة المياه الجوفية الملوثة بالزنيك {14}
75.....	الشكل (15-II) كواشف النانولتنقية الهواء {1}
75.....	الشكل (16-II) تركيب احدى الحساسات النانوية المؤلفة من أنابيب الكربون {أ،ج}، {14}
79.....	الشكل (18-II) الخلايا الشمسية النانوية {1}
79.....	الشكل (17-II) النقاط الكمية التي يمكنها تحويل أكثر من 60% من طاقة الشمس إلى طاقة كهربائية ولها القدرة على تغيير لونها وفقاً لتغير أبعادها {1}
80.....	الشكل (19-II) رسم توضيحي لعملية التحفيز الضوئي باستخدام المحفز النانوي TiO <sub>2</sub> {68}
82.....	الشكل (20-II) ترانزستوراتصالي من النوع NPN {14}
83.....	الشكل (21-II) ذاكرة الحاسوب بتقنية النانو {1}
96.....	الشكل (1-III) عملية تصنيع أنابيب TiO <sub>2</sub> النانوية على ركيزة FTO عبر الطريقة الحرارية المائية {45}
97.....	الشكل (2-III) استراتيجية السول-جل الاصطناعية. تم تصنيع TiO <sub>2</sub> بعد التحلل المائي لمقدمة TiO <sub>2</sub>
97.....	الشكل (3-III) توضيح آلية اصطناعية SOL-GEL في وجود (A) قاعدة، (B) قاعدة، (C) قالب P123. {46}
99.....	الشكل (4-III) رسم تخطيطي ل PECVD {58}
100.....	الشكل (5-III) التمثيل التخطيطي لآلية التوليف. {71/70}
101.....	الشكل (6-III) آلية تصنيع جزيئات TiO <sub>2</sub> من مستخلص اوراق الجاتروفاكوكاس
103.....	الشكل (7-III) آلية تصنيع TiO <sub>2</sub> باستخدام مستخلص جذر الديسموديوم جانجيكوم {72}
104.....	الشكل (8-III) آلية تصنيع TiO <sub>2</sub> باستخدام مستخلص قشر ANNONA SQUAMOSA
106.....	الشكل (9-III) تطبيقات TIO <sub>2</sub> NPS والمنظور في المستقبل القريب. DSSC، الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة؛ PACT، العلاج الديناميكي الضوئي المضاد للميكروبات؛ PDT، العلاج الديناميكي الضوئي. {138}
108.....	الشكل (10-III) الآلية المحتملة للامتصاص الخلوي ل TIO <sub>2</sub> WS في خلايا السرطان {100}
110.....	الشكل (11-III) مخطط يوضح تطبيقات التحفيز الضوئي العامة لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي TIO <sub>2</sub> NPS {109}
126.....	الشكل (1-IV) شجرة نبات العرعر {1}



- الشكل (2-IV) نبات العرعر المستخدم ..... 127.....
- 
- الشكل (3-IV) طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-VIS) لجسيمات TIO<sub>2</sub>NPS المحضرة ..... 131.....
- 
- الشكل (4-IV) طيف (EDX) لجسيمات TIO<sub>2</sub>NPS المحضرة ..... 132.....
- 
- الشكل (5-IV) طيف FT-IR لجسيمات TIO<sub>2</sub>NPS المحضرة ..... 133.....
- 
- يوضح الشكل (6-IV) صور SEM لجسيمات TIO<sub>2</sub> النانوية المحضرة. تكشف صور SEM أن الجسيمات النانوية قد تكتلت بنجاح بأشكال شبه متجانسة بلورية بأحجام مختلفة. .... 133.....
- 
- الشكل (7-IV) صورة لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي المحضر بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ..... 133.....

# قائمة الموز

الرمز	التسمية بالانجليزية	التسمية بالعربية
NPs	Nanoparticles	الجسيمات النانوية
D0	Zero-Dimensional	الأبعاد الصفرية
D1	One-Dimensional	أحادي البعد
D2	Two-Dimensional	ثنائي الأبعاد
D3	Three-Dimensional	ثلاثي الأبعاد
CQDs	Carbon quantum dots	النقاط الكمومية الكربونية
GQDs	Graphene quantum dots	النقاط الكمومية للجرافين
IQDs	Inorganic Quantum Dots	النقاط الكمومية غير العضوية
Pdots	polymer quantum dots	النقاط الكمومية البوليمرية
CNT	Carbon nanotube	أنابيب الكربون النانوية
DNA	Deoxyribonucleic acid	الحمض النووي الريبي المنزوع الأكسجين
IGC	inert-gas condensation	تكاثف الغاز الخامل
He	Helium	الهيليوم
Ne	Neon	نيون
Ar	Argon	الأرجون
PVD	Physical vapor deposition	ترسيب فيزيائي للبخار

CVD	Chemical Vapor Deposition	ترسيب البخار الكيميائي
SEM	scanning electron microscopy	مجهر إلكتروني ماسح
TEM	Transmission electron microscopy	المجهر الإلكتروني النافذ
XDR	X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية
AFM	Atomic force microscope	مجهر القوة الذرية
LFM	Lateral Force Microscopy	الفحص المجهري للقوة الجانبية
DLS	Dynamic Light Scattering	تشتت الضوء الديناميكي
EDX	Energy dispersive X-ray analysis	تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy	التحليل الطيفي بتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء
XPs	X-ray photoelectron spectroscopy	التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية
WTEC	the World Technology Evaluation Center	مركز تقييم التكنولوجيا العالمي
Cdse	Cadmium selenide	سيلينيد الكاديوم
Zns	Zinc sulfide	كبريتيد الزنك
SiO <sub>2</sub>	Silicon Dioxide	ثنائي أكسيد السيليكون
VIH	Human Immunodeficiency Virus	فيروس العوز المناعي البشري
TiO <sub>2</sub>	Titanium dioxide	ثنائي أكسيد التيتانيوم
ZnO	Oxyde de zinc	أكسيد الزنك

CuO	Copper(II) oxide	أكسيد النحاس الثنائي
NaCl	Sodium Chloride	كلوريد الصوديوم
MgONPs	magnesium oxide nanoparticles	جزيئات أكسيد المغنيسيوم النانوية
DDT	dichlorodiphényltrichloroéthane	ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثلاثي كلورو الإيثان
NO <sub>x</sub>	Nitrogen oxides	أكاسيد النيتروجين
QCA	quantum-dot cellular automata	الذرات المحددة كيميائياً
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium oxide	أكسيد الألومنيوم
PTT	Photothermal therapy for cancer	العلاج الحراري الضوئي للسرطان
GHs	Globally Harmonized System	النظام المنسق عالمياً
FTO	Fluorine-Tin Oxide Anaesthetic	الفلور-مخدر أكسيد القصدير
TTIP	Titanium tetrachloride	رباعي كلوريد التيتانيوم
PEG	Polyethylene glycol	بولي إيثيلين جليكول
NIR	Near-infrared spectroscopy	الأشعة تحت الحمراء القريبة
PDT	Photodynamic therapy	علاج ضوئي حركي
DNR	the anticancer drug daunorubicin	العقار المضاد للسرطان داونوروبيسين
DPAA	Diphenylarsinic acid	حمض ثنائي فينيلارسينيك

# مقدمتہ عامتہ

# مقدمة عامة

في القرن الحادي والعشرين، ازدهرت الأبحاث في مجال تكنولوجيا النانو بسرعة من خلال قفزات وحدود في جميع أنحاء العالم في مجال العلوم والتكنولوجيا. أصبحت كلمة «نانو» مقتبس من كلمة «النانوس» اليونانية، والتي تعني أنها صغيرة للغاية، أكثر شيوعاً في الساحة العلمية عند استخدامه كبادئة. تصف هذه التكنولوجيا المتقدمة تصنيع مواد جديدة ذات مجموعة أبعاد نانوية، خاصة التي تتميز بحجم يتراوح بين 10-9 إلى 10-7 متر (1). وفقاً لمعهد المعايير البريطاني (BSI) يتم تعريف الجسيمات النانوية على أنها مادة ذات بعد واحد أو أكثر ضمن نطاق الحجم من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر .

تم استخدام أفكار ومفاهيم تكنولوجيا النانو في البداية من قبل الحائز على جائزة نوبل، ريتشارد فاينمان في اجتماع المجتمع الفيزيائي الأمريكي في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في 29 ديسمبر 1959 وفي وقت لاحق في عام 1960 نشر مقالاً بعنوان «هناك متسع كبير في القاع» حيث ناقش المواد النانوية. في عام 1970، صاغ العالم نوريو تانيجوتشي من جامعة طوكيو باليابان مصطلح «تكنولوجيا النانو» بينما صاغ المواد الهندسية على مستوى النانومتر بالضبط. إنه مجال متعدد التخصصات يجسر الطيف الواسع من العلوم، ويلمس الهندسة والفيزياء والكيمياء والطب، والخاصية المميزة الشائعة هي خاصية الحجم.

في تكنولوجيا النانو، يمكن التلاعب بالمواد في المستوى الذري والجزيئي وفوق الجزيئي لتصميم وإنتاج وتوصيف واستخدام مختلف المجالات المحتملة مع تقدم تكنولوجي جديد. في الآونة الأخيرة، يتم استخدام هذه التكنولوجيا متعددة التخصصات كأداة لاستكشاف أحلك طرق كيمياء المواد والأدوية ونظام توصيل الأدوية ومكافحة التلوث البيئي، إلخ {66}

يتطور مجال علم النانو باستمرار وهناك طلب كبير على الجسيمات النانوية لإفادة العديد من التطبيقات العملية والصناعية. مع وجود غموض محتمل في اختيار الجسيمات النانوية بين الأصول الاصطناعية والبيولوجية، تُظهر الاهتمامات الحديثة للأخوة النانوية ميلاً إيجابياً نحو استخدام المصادر الخضراء والبيولوجية والصديقة للبيئة لتصنيع الجسيمات النانوية والتي لا تفيد فقط تكلفة معالجة المواد وتجلب الجودة ولكن أيضاً تفيد البيئة في دورة حياة المنتج {7}

تيتانيوم ، مادة غير عضوية، مهمة جداً من الناحية التجارية لأنها تمتلك العديد من التطبيقات. وهو يستخدم على نطاق واسع من الناحية التكنولوجية كعزل كهربائي، وأصباغ في الدهانات، ويظهر أداءً محسناً في مجال التطبيقات الحفازة للصور لإزالة مختلف السموم العضوية من الهواء والماء ، كما يعتبر مرشحاً واعداً لإنتاج الطاقة الكهروكيميائية ، وهو مادة متوافقة أحياناً وغير سامة ؛ تجد تطبيقات التيتانيوم في العلوم الطبية الحيوية مثل هندسة أنسجة العظام وفي الصناعات الصيدلانية ، أصبح مجال البحث في علوم وتكنولوجيا النانو الحديثة يخرج بسبب التفاعل المثير للاهتمام بين الجسيمات النانوية غير العضوية والهياكل البيولوجية {10}

في بحثنا هذا تمت دراسة تحضير جسيمات أكسيد التيتانيوم عن طريق التصنيع الحيوي الأخضر بإستخدام مستخلص نبات العرعار وزيادة فاعليتها ونحسين أدائها كمضادات أكسدة , حيث قسمت هذه الدراسة إلى قسمين:

✓ الجزء النظري: يضم 3 فصول

● الفصل الأول: تمحور هذا الفصل حول ماهية المواد النانوية وخصائصها وكيفية تشخيصها.

● الفصل الثاني: شمل هذا الفصل تقنية النانو وتطبيقاتها في مجالات مختلفة .

● الفصل الثالث: شمل الدراسات السابقة لتوليف ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي  $TiO_2$  NPs وتطبيقاته.

✓ الجزء العملي: يضم فصل واحد

● الفصل الرابع: تم فيه التحضير الأخضر لجسيمات أكسيد التيتانيوم النانوية  $NPO TiO_2$  ودراسة نشاطها المضاد للبكتيريا. ونتائج تشخيص المادة النانوية المحضرة.

# الجزء النظري



# I. الفصل الأول: ماهية المواد

## النانوية وطرق تشخيصها

I. مقدمة :

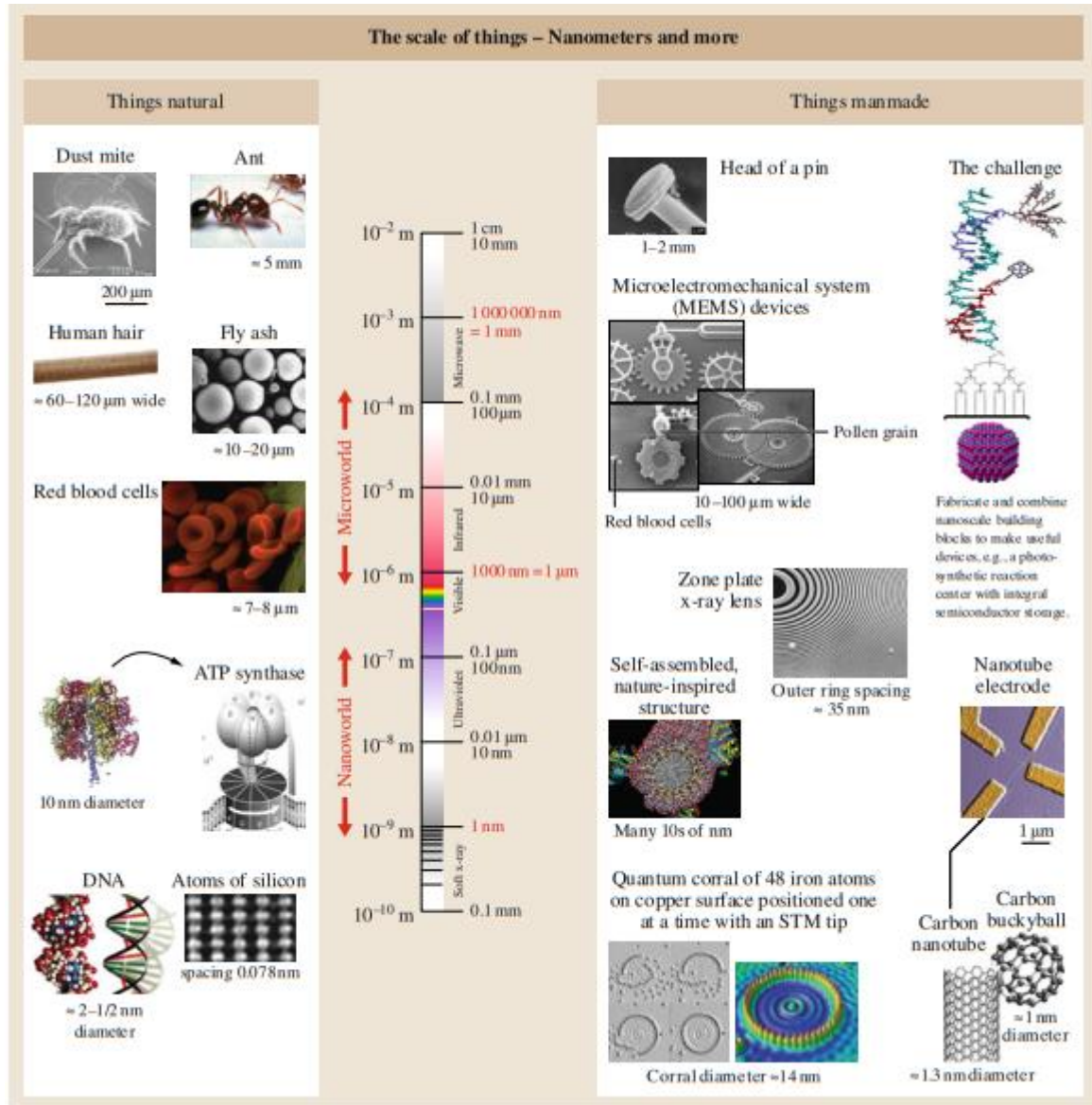
منذ تقديم مفهوم "تكنولوجيا النانو" من قبل الحائز على جائزة نوبل ريتشارد فاينمان في محاضراته الشهيرة عام 1959 بعنوان "هناك متسع كبير في القاع"، شهدت تكنولوجيا النانو تطورات ثورية. تم تطوير مواد مختلفة على مستوى النانو، بما في ذلك الجسيمات النانوية (NPs)، التي تشمل موادًا جسيمية يبلغ بعدها الأقل من 100 نانومتر على الأقل. وتتنوع هذه المواد في الأبعاد، حيث يمكن أن تكون ثنائية الأبعاد (2D) أو ثلاثية الأبعاد (3D)، وفقًا لتكوينها العام. بعدها أدرك الباحثون أهمية هذه المواد بعد اكتشاف أن حجم الجسيمات يؤثر على خصائصها الفيزيائية والكيميائية، مثل الخصائص البصرية. فمثلاً، تتميز الجسيمات النانوية من الذهب والبلاتين والفضة والبلاديوم بألوانها المميزة، مثل الحمراء النبيذية والرمادية المصفرة والأسود والأسود الداكن، وهو ما يعكس تغيرات في الحجم والشكل.

I. 1- النانو:

كلمة "نانو" وهي كلمة مشتقة من الكلمة اليونانية "نانوس" وتعني "قزم" حيث تُستخدم في العلوم للدلالة على جزء صغير جداً من الوحدة الأساسية، وتُعادل جزءاً من مليار. فعلى سبيل المثال، تُستخدم وحدة النانوثانية (Nanosecond) لقياس فترات زمنية صغيرة جداً، حيث تُعادل واحد جزء من مليار جزء من الثانية الواحدة، ويُختصر ذلك إلى "Nano Sec". بالمثل، يُستخدم النانومتر (Nanometer) لقياس أطوال الأشياء الصغيرة جداً التي لا يمكن رؤيتها إلا بواسطة المجهر الإلكتروني، حيث يُعادل النانومتر واحد جزء من مليار جزء من المتر (1/1000000) م. ويُستخدم هذا التحجيم للتعبير عن أبعاد الجسيمات الدقيقة مثل الذرات والجزيئات والخلايا والفيروسات. {3/4/5/1} ، ولفهم مقياس هذا الحجم يوضح الجدول التالي بعض الاجسام الشائعة بالنانومتر {2} :

جدول (1-1) بعض الاجسام الشائعة بالنانومتر {2}

المقياس بالتقريب	الجسيم
1 نانومتر	قطر الذرة
2 نانومتر	القطر عبر جزيء DNA
100 نانومتر	قطر السلك في الكمبيوتر
300 نانومتر	الطول الموجي للضوء فوق البنفسجي
800 نانومتر	قطر جسيم الغبار
1000 نانومتر	طول بعض البكتيريا
10000 نانومتر	قطر خلية الدم الحمراء
75000 إلى 100000 نانومتر	قطر الشعرة
1000000 نانومتر	قطر رأس ابرة
10.00.0 نانومتر	قطر الظفر للاصبع الصغير



الشكل (1-1) مقاييس بعض الاشياء النانوية الطبيعية والمصنعة وهذا المخطط صممه مكتب علوم الطاقة الأساسية (BES) لوزارة الطاقة الأمريكية {77}

I. 2- نبذة تاريخية:

إن تقنية النانو لا يمكن ربطها بعصر أو بحقبة تاريخية خاصة بل لها جذر عميق على امتداد العصور ولأجيال فقد استخدمت منذ القدم في صناعات معينة أعطتها صفات خاصة بقيت حتى وقت قريب سراً من الأسرار، حيث تم كشف النقاب عنها بواسطة أجهزة فحص النانو حديثاً. وعلى سبيل المثال لا الحصر، نورد بعض الصناعات القديمة التي دخل النانو فيها من دون أن يعلم أصحابها أنهم يستخدمون تقنية من تقنيات النانو فأقدم الأمثلة المعروفة هي كأس الملك الروماني (لايكورجوس) والسيوف الدمشقية وصبغة الشعر السوداء والزجاج الملون للنوافذ الأثرية. {16/10/7}

كأس الملك الروماني لايكورجوس :

في القرن الرابع للميلاد تم تصنيع أول كأس ملكي للملك الروماني لايكورجوس مطرز بمادتي الذهب والفضة وتم الكشف عنه مؤخراً في إحدى المتاحف البيزنطية فوجد أنه كان مصنوعاً من جسيمات ثانوية من الذهب والفضة {7}



الشكل (2-1) كأس الملك الروماني لايكورجوس باللون الأحمر عندما يضيء من الخلف وأخض عندما يضيء من الأمام. {77}

السيوف الأساسية الدمشقية :

تواجدت في بلاد الشام في العصور الوسطى وقد قام باحثون من جامعة التكنولوجيا الألمانية شفرة سيف دمشقي قديم وأظهر التحليل وجود بقايا أسلاك نانوية من الكريبد وأثار أنابيب نانوية من الكربون هي سر صلابة وحدة السيوف الإسلامية الدمشقية. ونعرف اليوم أن أنابيب الكربون الثانوية من أساسيات تقنية النانو وتعدنا باستخدامات مهمة، ولكن ما لم نكن نعرفه أن المسلمين استفادوا منها منذ قرون لصنع سيوفهم ضد الحروب الصليبية {16}



الشكل (3-1) السيف الدمشقي {77}

صبغة الشعر السوداء :

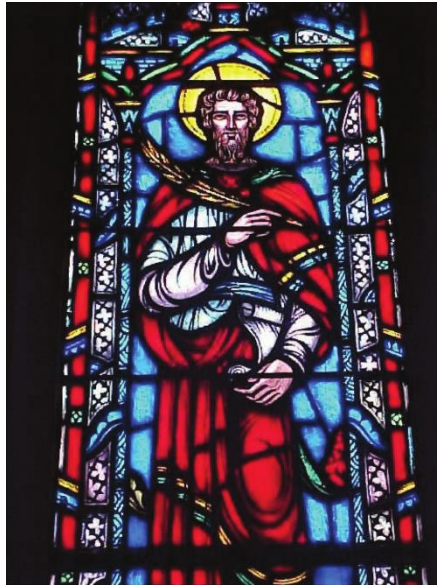
تواجدت في روما وأثينا قبل ألفي عام وقد اكتشف باحثون فرنسيون وألمان من مركز الدراسات العلمية في باريس سر تلون الشعر بالأسود بهذه المكونات، وهو تفاعل الكبريت مع البروتين البشري الموجود في الشعر الأبيض، وتكون كريستالات سوداء فعالة يتراوح قطرها بين 4 إلى 15 نانومتر تغطي الشعرة وتلونها من داخلها أيضاً {16}.



الشكل (1-4) صبغة الشعر السوداء المستخدمة من قبل المصريين لتزيين وتلون شعرهم وأضافهم {9}

الزجاج الملون للنوافذ الأثرية :

وتواجدت في عدة بلدان في العالم في القرون الوسطى واكتشف العلماء حديثاً أن خصائص المواد عند مقياس النانو تختلف عن خصائصها عند المقاييس الأكبر. فجزيئات الذهب النانوية يمكن أن تكون برتقالية أو أرجوانية أو حمراء أو خضراء وذلك على حسب حجمها. واكتشف البروفيسور الفلسطيني منير نايفة أن جزيئات السليكون النانوية تكون زرقاء عند 1 نانومتر وحمراء عند 3 نانومتر، ومن المعروف أن السليكون هو العنصر الأساسي في الرمل الذي يصنع منه الزجاج {16}



الشكل (1-5) نوافذ أثرية ملونة {34}

- أما حديثاً :

عام 1370 هـ - 1959 م:

تساءل الفيزيائي الأمريكي "ريتشارد فاينمان" ماذا سيمنح للعلماء فعله إذا استطاعوا التحكم في تحريك الذرة الواحدة وإعادة ترتيبها كما يريدون؟ في محاضراته المعروفة بعنوان ( هناك متسع كبير في القاع)، التي ألقاها أمام الجمعية الفيزيائية الأمريكية ووصف فيها مجالاً جديداً يتعامل مع الذرات والجزيئات المنفردة لصنع مواد وآلات دقيقة بخصائص مميزة. فكان تساؤله وخياله العلمي بداية الإعلان عن مجال جديد عرف لاحقاً بتقنية النانو. {16}

عام 1395 هـ - 1974 م:

أطلق الباحث الياباني "نوريو تاينغوشي" تسمية مصطلح (تقنية النانو Nano Technology ) لأول مرة، للتعبير عن طرق تصنيع عناصر ميكانيكية وكهربائية متناهية الصغر بدقة عالية. {16}

عام 1397 هـ - 1976 م:

استحدث الفيزيائي الفلسطيني "منير نايفة" طريقة ليزرية تسمى (التأين الرنيني) لكشف الذرات المنفردة وقياسها بأعلى مستويات الدقة والتحكم ورصد بها واحدة من بين ملايين الذرات و كشف هويتها لأول مرة في تاريخ العلم، وتعمل طريقته على إثارة الذرات بليزر محدد اللون، وتأيينها ومن ثم تحسس الشحنات الصابغة. ولتمكنه من رصد الذرة منفردة ومعالجتها قدم الإجابة على تساؤل الفيزيائي "ريتشارد فاينمان" عن إمكانية تحقيق ذلك. وحول خياله العلمي إلى واقع حقيقي. {16}

عام 1402 هـ - 1981 م :

اخترع الباحثان السويديان "جيرد بيننج" و "هنريك رورهر" جهاز (المجهر النفقي الماسح . Scanning Tunneling Microscope)، وحقق هذا المجهر الخارق إمكانية التعامل المباشر مع الذرات والجزيئات وتصويرها لأول مرة في التاريخ وتحريكها لتكوين جسيمات نانوية. {16}

عام 1407 هـ - 1986 م:

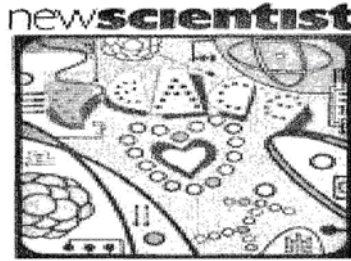
ألف "إريك دريكسلر" (كتاب محركات التكوين Engines of Creation) وذكر فيه المخاطر المتخيلة لتقنية النانو، مثل صنع محركات و مركبات ثانوية تستطيع نسخ نفسها ولا يمكن الحد من انتشارها. وبسط في كتابه الأفكار الأساسية لتقنية النانو، منها إمكانية صناعة أي مادة بواسطة رصف مكوناتها الذرية الواحدة تلو الأخرى. {16}

عام 1412 هـ - 1991 م:

اكتشف الباحث الياباني "سوميو ليجيما" ( أنابيب الكربون الثانوية - Carbon Nano Tube)، وهي عبارة عن أسطوانات من الكربون قطرها عدة نانومترات، ولها خصائص إلكترونية وميكانيكية متميزة، مما يجعلها مهمة لصناعة مواد وآلات ثانوية مدهشة. {16}

عام 1413 هـ - 1992 م:

كتب الفيزيائي الفلسطيني "منير نابفة" بالذرات أصغر خط في التاريخ (حرف P وبجانبه قلب) رمزاً لحب فلسطين وانتشرت في كبرى المجالات العلمية ووكالات الأنباء العالمية. والفائدة من الكتابة والرسم بالذرات أنه استطاع التحكم بتحريك الذرات بدقة وإعادة ترتيبها كما يشاء بالإضافة إلى تصويرها مكبرة، واستخدم في ذلك المجهر النفقي الماسح {16}.



الشكل (1-6) غلاف مجلة "نيو ساينتست" العالمية البريطانية الشهيرة عدد 7 مارس 1992 ويظهر عليه صورة القلب التي رسمها {4}

### I. 3- المواد النانوية :

المواد النانوية، وهي أنواع متناهية الصغر من المواد، يتم قياس أبعادها بوحدة النانومتر (حيث 1 نانومتر يُعادل  $10^{-9}$  متر). توجد الجسيمات النانوية بشكل طبيعي في البيئة، بالإضافة إلى أنها يمكن أن تنتج اصطناعياً نتيجة لأنشطة الإنسان. نظراً لحجمها الصغير الذي يقل عن الميكرومتر، فإن لديها خصائص مادية فريدة من نوعها. تجد تطبيقات عملية للجسيمات النانوية المصنعة في مجموعة متنوعة من المجالات، بما في ذلك الطب، والهندسة، والحفز، ومعالجة البيئة. {38}

### I. 3-1- أين تتواجد المواد النانوية؟:

جميع الأفراد يتعرضون لجسيمات صغيرة بحجم النانومتر في الحياة اليومية، حيث نستنشقها ونستهلكها بشكل مستمر مع الهواء والمشروبات. يتواجد في العالم الطبيعي العديد من الأنظمة التي تتضمن هياكل نانومترية، مثل البروتينات، والخلايا، والبكتيريا، والفيروسات، وغيرها. يتم تشكيل هذه الهياكل النانومترية عفويًا عن طريق عمليات غير متوازنة، وقد يتم العثور عليها في الغبار الكوني أو في الرذاذ الذي يتكثف من البخار في الغلاف الجوي. على الرغم من ذلك، يستثمر العلماء جهودًا كبيرة في دراسة وتطوير المواد النانومترية التي يتم تصميمها بشكل متعمد، والتي تستخدم في العديد من المنتجات التجارية والأجهزة والتراكيب الهيكلية. تتوفر هذه المنتجات الاستهلاكية في الأسواق بما في ذلك المضادات الحيوية، وواقيات الشمس، ومنتجات التجميل، والسلع الرياضية، وفلاتر السجائر، ومنظفات الملابس، والملابس المقاومة للبقع، والإطارات، والإلكترونيات. وتستخدم هذه المواد النانومترية أيضًا في مجالات مثل التشخيص الطبي، والتصوير، وتوصيل الدواء داخل الجسم، وصناعة النسيج، وفي علاج الآثار البيئية {9}.

I. 3-3- تصنيف المواد النانوية :

بناءً على الأبعاد، يتم تصنيف المواد النانوية، حيث تُصنف أي مادة على أنها نانوية عندما يكون أحد أبعاد المواد على الأقل في حدود النانومتر. وهناك أربع فئات وهي: صفيرية الأبعاد، وأحادية الأبعاد، وثنائية الأبعاد، وثلاثية الأبعاد {61/53}.

أ- صفيرية الأبعاد (D0) Zero-Dimensional :

تتبعي المواد التي تكون أبعادها كلها داخل نطاق النانومتر إلى فئة المواد النانوية صفيرية الأبعاد (D0). وعادةً ما تكون المواد النانوية D0 إما على شكل كرة أو شبه كرة، بقطر أقل من 100 نانومتر.

وتعتبر النقاط الكمومية الكربونية (CQDs) والنقاط الكمومية من الجرافين (GQDs)، والفلويرين والنقاط الكمومية غير العضوية (IQDs)، ونقاط البوليمر (Pdots)، والجسيمات النانوية المعدنية النبيلة، وما إلى ذلك، بعض الأمثلة الشائعة للمواد النانوية الصفيرية الأبعاد {49/59/64}.

ب- أحادية البعد (1D) One-Dimensional :

وهي مواد ذات بعد واحد فقط في نطاق النانومتر والبعد الآخر بمقاييس اعتيادية. أي أن سمكها لا يتجاوز 100 نانومتر، لكن طولها وعرضها يتجاوز 100 نانومتر، كالرقائق والصفائح النانوية. ويمكن تصنيع هذه الرقائق النانوية باستخدام مواد وعناصر مختلفة، ولكن أشهرها هي المواد شبه الموصلة، والتي لها العديد من التطبيقات الإلكترونية وتزداد خواصها وكفاءتها عندما يتم تصنيعها بأبعاد نانوية. ولهذا النوع من المواد النانوية نطاق واسع من الاستخدامات، مثل استخدامها لتغليف المواد المعدنية لحمايتها من التآكل والصدأ، ويمكن أيضًا استخدامها لصنع أغشية رقيقة السمك لغرض تغليف المواد الغذائية لحمايتها من التلوث،... والعديد من الاستخدامات الأخرى {10}.

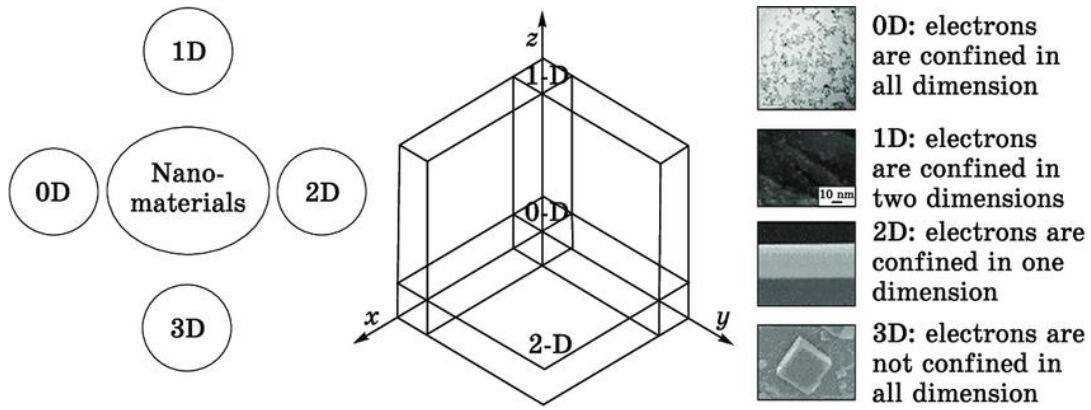
ت- ثنائية البعد (2D) Two-Dimensional :

وهي تلك المواد التي يكون بعدين من أبعادها كلاً منهما بمقياس أقل من 100 نانومتر. أي أن طولها وعرضها يقل عن 100 نانومتر، والمواد النانوية ببعدين متعددة الأشكال والأصناف منها الأعمدة والأنابيب والألياف النانوية، أشهرها أنابيب الكربون النانوية التي تمتاز بقلّة وزنها ومتانتها ومرونتها العاليتين. فهذه الأنابيب أخف من الحديد بست مرات وبنفس الوقت أقوى منه واصلب ب 100 مرة {10}.

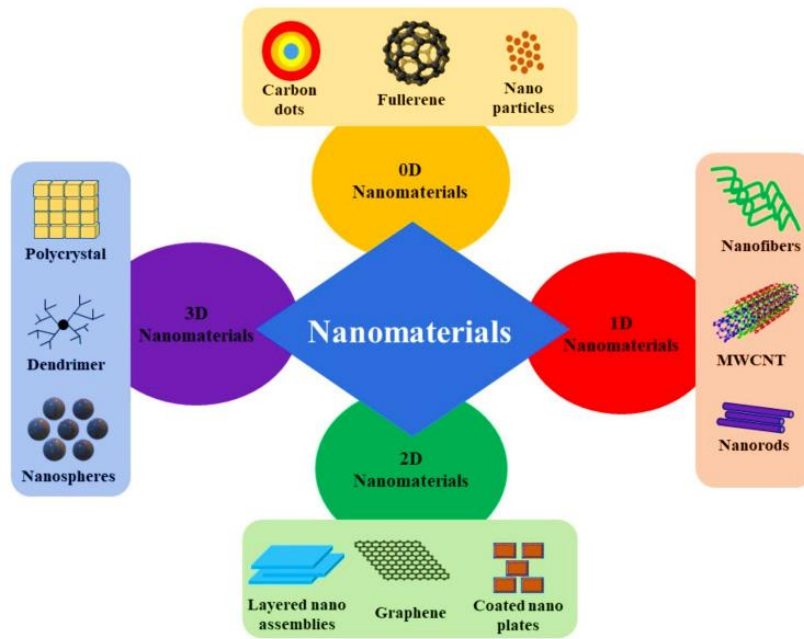
ث- ثلاثية البعد (3D) Three-Dimensional :

هي الجسيمات النانوية ثلاثية الأبعاد، أي يكون كلاً من الطول والعرض والارتفاع لها بمدى النانوميتر. ومن أمثلتها مساحيق وحببات الفضة والذهب وأكاسيد بعض المعادن كالحديد والتيتانيوم والفلويرينات، ويمكن بناء المواد النانوية ثلاثية الأبعاد استناداً إلى ترتيب وتنظيم مجموعة من البنى النانوية المكونة من D0 أو D1 أو D2 {50/10}.





الشكل (7-1) تصنيف المواد النانوية على أساس أبعادها {28}



الشكل (8-1) أمثلة عن المواد النانوية بحسب أبعادها {10}

واضافة الى ذلك يتم تصنيف المواد النانوية ايضا استناداً إلى التركيب الكيميائي والهيكلية، و يُمكن تقسيم الجسيمات النانوية والمواد النانوية إلى أربع اقسام رئيسية التالية:

أ- المواد النانوية القائمة على الكربون:

تشمل هذه المواد النانوية الفوليرين وأنايب الكربون النانوية (CNT) والجرافين ومشتقاته، وأكسيد الجرافين، والماس النانوي، ونقاط الكربون الكمية. ومن بين هذه المواد، يُعد الجرافين محل اهتمام كبير في الأبحاث الحديثة، حيث تتنوع طرق تصنيعه بما في ذلك التقشير في المرحلة السائلة، والترسيب الكيميائي بالبخار، وفك الألياف النانوية المتضامة، والنمو التبطيني على السيليكون. تتم عمليات تصنيع المواد النانوية الأخرى المستندة إلى الكربون في الغالب عن طريق التفريغ الكيميائي والتفريغ بالليزر والاستئصال بالليزر. {50}

ب- المواد النانوية غير العضوية:

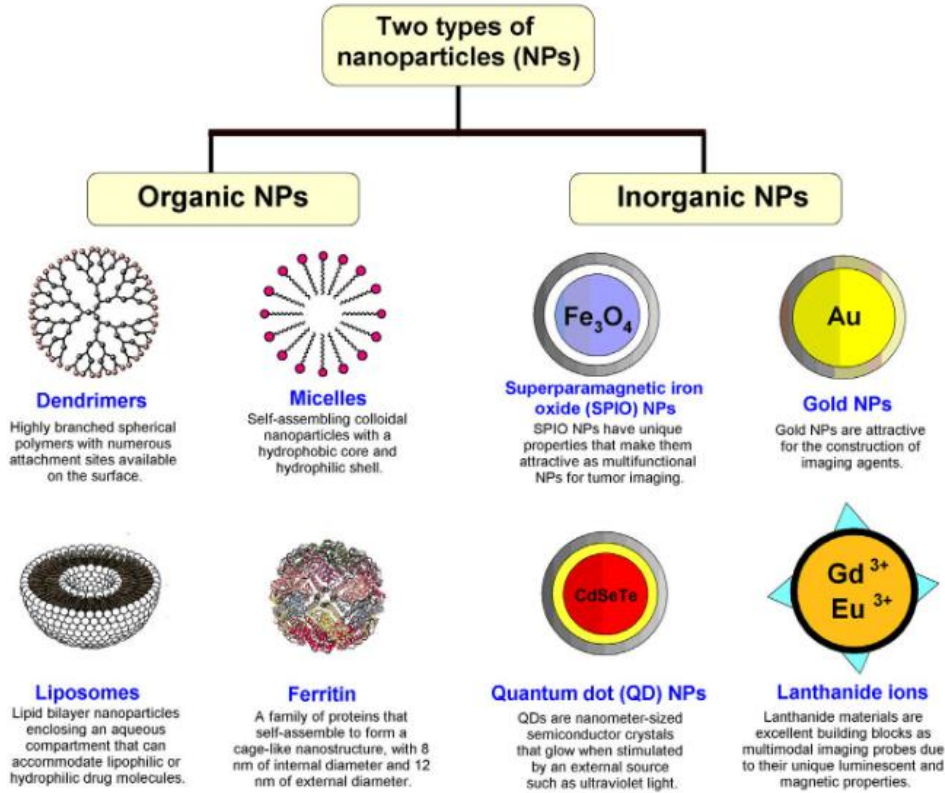
هذه المواد تشمل عمومًا جسيمات نانوية من المعادن وأكسيد المعادن ومواد غير عضوية أخرى. تتضمن هذه الفئة مثلًا جسيمات ذهبية نانوية، ونقاط الكمية، وأكسيد الحديد النانوي الفائق المغناطيسي، وأيونات اللانثانيد الشبه مغناطيسية. يتم استخدام عدة طرق لتحضير هذه المواد النانوية، بما في ذلك الترسيب، والغزل بمساعدة القوالب، والغزل الكهربائي، وتقنيات السول-جيل، وتقنيات التصوير المقطعي بالانبعاثات القلبية الوسيطة. {50}

ت- المواد النانوية العضوية:

تشمل هذه الفئة جسيمات نانوية التي تم إنتاجها في الغالب من مواد عضوية، مع استثناء الجسيمات النانوية المستندة إلى الكربون أو غير العضوية. تتضمن هذه المواد الدينديمرات (Dendrimers)، والميسيلات، والجسيمات الشحمية، والفيروسات. على الرغم من أن معظم هذه المواد متواجدة بشكل طبيعي، إلا أن بعضها يتم إنتاجه بواسطة عمليات كيميائية. {50}

ج- المواد النانوية القائمة على المركبات:

تتكوّن هذه المواد من هياكل ذات أشكال متعددة على مستوى النانو، حيث تتجمع جسيمات نانوية مختلفة معًا أو ترتبط مع مواد أكبر أو إطارات عمل أكثر تعقيدًا. تندرج هذه المواد ضمن أربع فئات رئيسية: المركبات النانوية ذات المصفوفة الخزفية، والمركبات النانوية ذات المصفوفة المعدنية، والمركبات النانوية ذات المصفوفة البوليمرية، والمركبات النانوية المغناطيسية. {50}



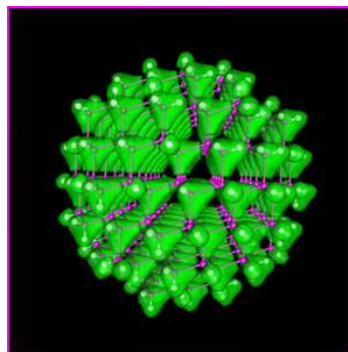
الشكل (I-9) فنتان أساسيتان من المواد النانوية، المواد العضوية/غيرالعضوية {46}

### I. 3-4- أشكال المواد النانوية :

يمكن تصنيف المواد النانوية حسب أشكالها، فهناك النقاط والكرات والأنابيب والأسلاك والألياف. ولكل منها تركيب وخصائص ومقياس لقطرها وطولها، ولكل منها أيضاً استخدامات مميزة. {16}

### I. 3-4-1- النقاط الكمية (QDs) Quantum Dots :

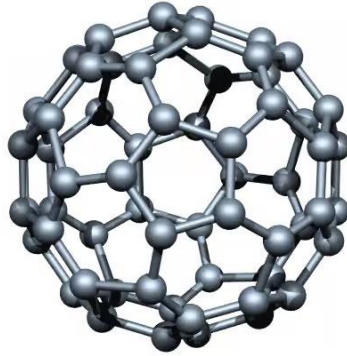
يتشكل هذا الهيكل النانوي كتركيب شبه موصل ثلاثي الأبعاد، حيث تتراوح أبعاده بين 2 و 10 نانومتر، ما يعادل تقريباً 10 إلى 50 ذرة في القطر الواحد أو ما يصل إلى حوالي 100,000 ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة. وتقوم هذه النقاط الكمية بتقييد حركة الإلكترونات والثقوب في شريط التوصيل وشريط التكافؤ، بالإضافة إلى الأكسيتونات. تظهر هذه النقاط الكمية طيفاً طاقياً مكمّماً متقطعاً، وتكون الدوال الموجية ذات الصلة متمركزة داخل النقطة الكمية. على سبيل المثال، في حالة قطر النقطة الكمية المساوي لـ 10 نانومتر، يمكن ترتيب ما يقارب 3 ملايين نقطة كمية بجانب بعضها بطول يعادل عرض إصبع الإبهام البشري. {74}



الشكل (I-10) نقطة كمية Quantum Dot {75}

I. 2-4-3- الفلورين Fullerene:

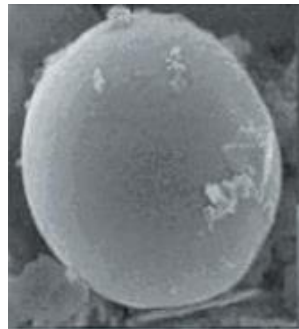
تعتبر جزيء الكربون C60، المعروف أيضًا باسم الفولورين، تركيبًا نانويًا مميزًا وغريبًا للكربون، حيث يتألف من 60 ذرة من ذرات الكربون. تم اكتشاف هذا الجزيء في عام 1985م، ويتميز بمظهر كروي يشبه كرة القدم، حيث يحتوي على 12 شكلًا خماسيًا و20 شكلًا سداسيًا. منذ تم تطوير كيفية تصنيع الفولورين عام 1990م، أصبح إنتاجه تجاريًا بكميات كبيرة. ورغم وجود جزيئات أخرى من ذرات الكربون مثل C36 و C48 و C70، إلا أن الاهتمام الأساسي كان دائمًا بجزيء C60. وقد أطلق على هذا التركيب اسم الفولورين تيمناً بالمخترع والمهندس المعماري ر. بكنستر فولر. ومنذ ذلك الحين، نشأت فرع جديد من الكيمياء يُعرف باسم "كيمياء الفولورين"، حيث تم تحديد أكثر من 9000 مركب فولورين منذ عام 1997م. وظهرت تطبيقات مختلفة لهذه المركبات، بما في ذلك المركبات ذات التوصيلية الفائقة مثل K3C60 و RbCs2C60 و C60-CHBr3. بالإضافة إلى ذلك، تم اكتشاف أشكال أخرى من الفولورين، مثل الفولورين المخروطي والأنبوبي، بجانب الشكل الكروي الأساسي. {74}



الشكل (11-1) الفولورين (Fullerene) {76}

I. 3-4-3- الكرات النانوية Nanoballs:

أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتمي إلى فئة الفولورينات، من مادة C60، ولكنها تختلف قليلاً في التركيب عن الفولورينات العادية، حيث تكون متعددة القشرة. وتتميز بخلوها من المركز، على عكس الجسيمات النانوية الأخرى، ولا تحتوي على فجوات على سطحها كما هو الحال في الأنابيب النانوية متعددة الغلاف. وبسبب تشابه تركيبها بالبصل، أطلق علماء النانو عليها لقب "البصل". وقد يصل قطر الكرات النانوية إلى 500 نانومتر أو أكثر، مما يجعلها مرشحة قوية لتطبيقات متعددة في مجالات الإلكترونيات والطب والمواد الحيوية. {74}

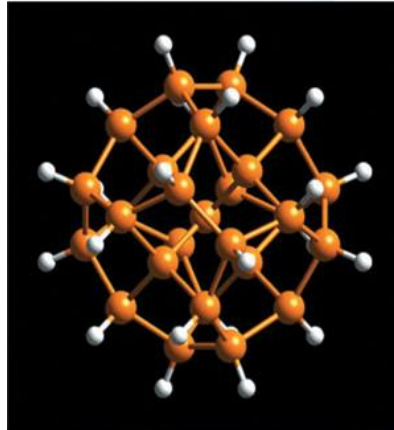


الشكل (12-1) كرة نانوية Nanoball {74}

I. 4-3-4- الجسيمات النانوية Nanoparticles:

يمكن تعريف الجسيمات النانوية على أنها تجمعات ذرية أو جزيئية تتراوح أعدادها من بضع ذرات (جزيء) إلى مليون ذرة، وهي مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريبًا وتميز بنصف قطر يقل عن 100 نانومتر. على سبيل المثال، يتكون جسيم نصف قطره نانومتر واحد من 25 ذرة تقريبًا، معظمها على سطح الجسيم. يتنوع حجم الجسيمات النانوية بحيث تتشكل أحجامًا مختلفة من الجسيمات، وهذا يؤثر على خصائصها الفيزيائية بشكل كبير، مثل توصيليتها الكهربائية. تكتسب الجسيمات النانوية أهمية كبيرة في البحث العلمي، حيث تتواجد بين الهياكل الحجمية الكبيرة للمواد وبين الهياكل الذرية والجزيئية. وعندما يصل حجم الجسيمات النانوية إلى مقياس النانو في بعد واحد، يُطلق عليها اسم "البئر الكمي"، أما عندما يكون حجمها النانوي في بعدين، فيُطلق عليها اسم "السلك الكمي"، وعندما تكون بحجم النانو في ثلاثة أبعاد، يُعرف بالنقاط الكمية. يتغير تصرف هذه الجسيمات في وجودها في هذه الهياكل الثلاثة، مما يؤدي إلى تغيير كبير في خصائصها، مثل التوصيلية الكهربائية والخواص الضوئية.

يتمتع الجسيمات النانوية بخصائص غير متوقعة، حيث تتفوق الخصائص السطحية لها على الخصائص الحجمية للمادة. وفي الحقيقة، يعتمد سلوك المادة عندما تصل إلى مقياس النانو بشكل كبير على حجمها. كما يمكن تعليق الجسيمات النانوية داخل السوائل دون أن تطفو أو تغمر، نتيجة لتفاعل قوي بين سطح الجسيمات والسائل. تُصنع حديدًا جسيمات نانوية من مجموعة واسعة من المواد مثل الفلزات والعوازل وأشباه الموصلات والتركيبات المهجنة، وكذلك النماذج الشبه-صلبة مثل الليبوزومات. {74}



الشكل (13-1) جسيم نانوي Nanoparticle {74}

I. 5-4-3- الانابيب النانوية Nanotubes:

تُصنع الأنابيب النانوية بشكل أساسي من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات مثل أكسيد الفاناديوم وأكسيد المنجنيز، وكذلك نيتريد البورون والموليبدينوم، والتي تشبه من حيث التركيب أنابيب الكربون النانوية، ولكنها تتميز بكثافة أعلى وليست بنفس القوة الميكانيكية مثل أنابيب الكربون. تعد أنابيب الكربون النانوية التي اكتشفت عام 1991 أكثر أهمية بسبب تركيبها المتمثل وخصائصها المثيرة والتطبيقات الواسعة في مختلف المجالات الصناعية والعلمية، بما في ذلك الأجهزة الإلكترونية الدقيقة والأجهزة الطبية الحيوية. {74}



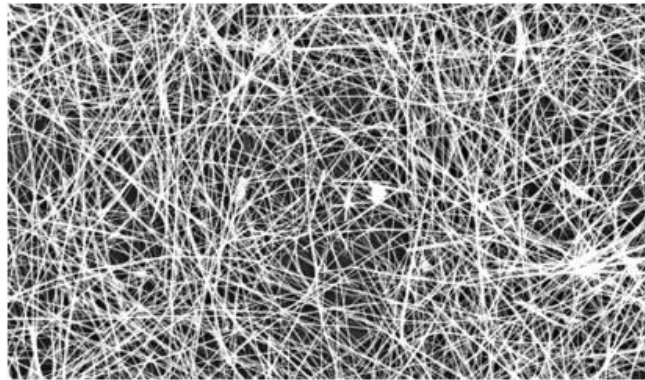
الشكل (14-1) الأنابيب النانوية Nanotubes {74}

### I. 6-4-3- الأسلاك النانوية Nanowires :

تُعرف الأسلاك النانوية على أنها أسلاك ذات قطر يمكن أن يكون أقل من نانومتر واحد، وتتمتع بأطوال متنوعة، مما يجعل نسبة الطول إلى العرض تتجاوز 1000 مرة، وهي تندرج ضمن المواد ذات البعد الواحد. وبسبب هذه الخصائص، تفوق الأسلاك النانوية على الأسلاك التقليدية ثلاثية الأبعاد، حيث تكون الإلكترونات محصورة كميًا في اتجاه جانبي واحد، مما يؤدي إلى وجود مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك الواسعة الموجودة في المواد ذات الأبعاد الثلاثة.

تتميز الأسلاك النانوية بأهمية الذرات السطحية مقارنة بالذرات الداخلية نظراً لظهور ما يُعرف بالتأثير الحافي، وذلك بسبب خضوعها للحصر الكمي المبني على ميكانيكا الكم. ونتيجة لهذه الخصائص، تكون للأسلاك النانوية توصيلية كهربية تأخذ قيمًا محددة تقريبًا، مضاعفات المقدار 12.9 كيلو أوم 1، وهي القيم التي لا توجد في الطبيعة ولكنها تُحضّر في المختبر.

تتنوع مواد الأسلاك النانوية بين الفلزات مثل النيكل والفضة والبلاتينيوم، والشبه الموصلات مثل السيليكون وترات الجاليوم وفوسفات الأنديوم، والعوازل مثل السيليكات وأكسيد التيتانيوم، وبين الأسلاك الجزيئية العضوية مثل الـ DNA وغيرها. ويمكن استخدام الأسلاك النانوية في ربط مكونات إلكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة. وفي بناء الدوائر الإلكترونية المنطقية، وتطبيقات أخرى مثل الحساسات الحيوية الجزيئية النانوية. كما تتنوع أيضا أشكالها بين حلزونية ومتماثلة خماسية الشكل، وتتوفر عادةً على شكل أسلاك متعلقة أو مترسبة على سطح آخر، وتتضمن طرق تحضيرها استخدام التدوير الكهربائي والكحت الكيميائي أو القذف بواسطة جسيمات ذات طاقة عالية. {74}

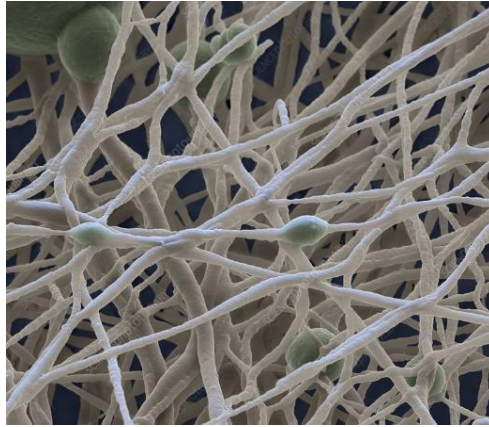


الشكل (15-1) الأسلاك النانوية Nanowires {22}

### I. 7-4-3- الألياف النانوية Nanofibres:

لقد لاقَت الألياف النانوية اهتمامًا متزايدًا في السنوات الأخيرة بسبب تطبيقاتها الصناعية المتعددة. تم اكتشاف عدة أشكال من الألياف النانوية، بما في ذلك الألياف ذات الأشكال السداسية والحلزونية والمشابهة لحبة القمح. يتميز الجانب اللويحي أو الأنبوبي للألياف النانوية بتشكيله السداسي بدلاً من الشكل الأسطواني، مما يميزها عن الألياف التقليدية. من بين الألياف النانوية الأكثر شهرة هي تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات. تتميز هذه الألياف بنسبة مساحة السطح إلى الحجم الكبيرة، مما يعني وجود عدد كبير من الذرات على السطح مقارنة بالعدد الكلي للذرات في الألياف. ونتيجة لذلك، تتمتع هذه الألياف بخصائص ميكانيكية ممتازة مثل الصلابة وقوة الشد، مما يجعلها مثالية للاستخدام في تنقية السوائل أو الغازات كمرشحات، وفي تطبيقات الطب الحيوي مثل زراعة الأعضاء ونقل الأدوية في الجسم، بالإضافة إلى التطبيقات العسكرية مثل تقليل مقاومة الهواء.

توجد عدة طرق لتحضير الألياف البوليمرية، ومن بينها التدوير الكهربائي. ومع ذلك، تواجه هذه العملية العديد من التحديات فيما يتعلق بالتحكم في خصائص الألياف المنتجة مثل استمراريتها واستقامتها وتراصفها. {74}



الشكل (I-16) الألياف النانوية Nanofibres {62}

### I. 5-3- خواص المواد النانوية :

تُعرَّف المواد النانوية عمومًا بأنها مواد تتكون من تجمعات جزيئية أو ذرية يكون بُعد واحد على الأقل منها أقل من 100 نانومتر تقريبًا. يتيح هذا الحجم النانوي الفريد من نوعه والصغير جدًا خواصًا فيزيائية وكيميائية ذات أهمية بالغة، حيث تظهر هذه الخواص تأثيرات كمية وسطحية تختلف عن تلك الموجودة في المواد الأكبر حجمًا.

### I. 1-5-3- الخواص الفيزيائية :

تتغير خواص الفيزيائية على المقياس النانوي فمثلاً درجة انصهار الذهب العادي هو 10640 ولكن الذهب المصنوع بترتيب الذرات على المقياس النانوي فتصبح درجة انصهاره حوالي 500 عندما تكون حجم حبيبات الذهب 1.35 nm وتقل درجة الانصهار هذه كلما قل حجم حبيبات الذهب {11}

I. 3-5-2- الخصائص الضوئية :

تتغير الخواص الضوئية أيضا فالذهب النقي الذي يكون حجم حبيباته حوالي 311 نانومتر في الحالة الطبيعية هو اللون الأصفر الذهبي ولكن اذا تم تصغير حبيباته لأقل من 21 نانومتر تصبح عديمة اللون وشفافة . ومع تصغير حجم الحبيبات أكثر يتحول لونه إلى اللون الأخضر ثم البرتقالي ثم الأحمر وهذا بسبب تغير أقطار الحبيبات واختلاف تشتت الضوء عليه ، ومن تطبيقات هذه الخاصية صناعة شاشات جديدة فائقة الدقة وبألوان أكثر تباينا ونقاء. {11}

I. 3-5-3- الخواص الكيميائية :

تمتلك المواد النانوية نشاط كيميائي كبير بسبب الزيادة الكبيرة في مساحة السطح بالنسبة للحجم ووجود عدد كبير من الذرات على الأسطح الخارجية لهذه المواد . فأصبحت تستخدم كمواد محفزة تعرف باسم **nanocatalysts** مؤلفة من حبيبات دقيقة بمقياس ١٠٠ نانومتر لقطر الحبيبة الواحدة وتستخدم هذه المحفزات في تحويل الغازات السامة والضارة إلى غازات غير ضارة لتلعب المواد النانوية دورا أساسيا في الحد من تلوث البيئة. كذلك استخدمت المواد النانوية المصنعة من البلاتين في تصنيع خلايا الوقود وقد تصبح هذه الخلايا من أحد أهم مصادر الطاقة الجديدة {11}

I. 3-5-4- الخاصية الميكانيكية :

تأتي الخواص الميكانيكية على رأس الخواص المستفيدة من تصغير حجم حبيبات المادة ووجود أعداد ضخمة من الذرات على أوجه سطحها الخارجي، حيث ترتفع درجة صلادة المواد الفلزية وسبائكها، وتزيد مقاومتها لمواجهة الاجهادات والأحمال الواقعة عليها، كما يتم إكساب المواد السيراميكية قدر كبير من المتانة والقابلية للتشكيل وتحمل إجهادات لم تكن تتوفر بها، وهذا يعني تصنيع أنواع جديدة من تلك المواد {7}

I. 3-5-5- الخاصية المغناطيسية:

كلما صغرت حبيبات المواد وتضاعف وجود الذرات على أسطحها الخارجية، كلما ازدادت قوة وفاعلية قدرتها المغناطيسية، مما يمكننا من استخدامها في المولدات الكهربائية الضخمة، ومحركات السفن، وصناعة أجهزة التحليل فائقة الدقة، والتصوير بالرنين المغناطيسي {7}

I. 3-5-6- الخاصية الكهربائية :

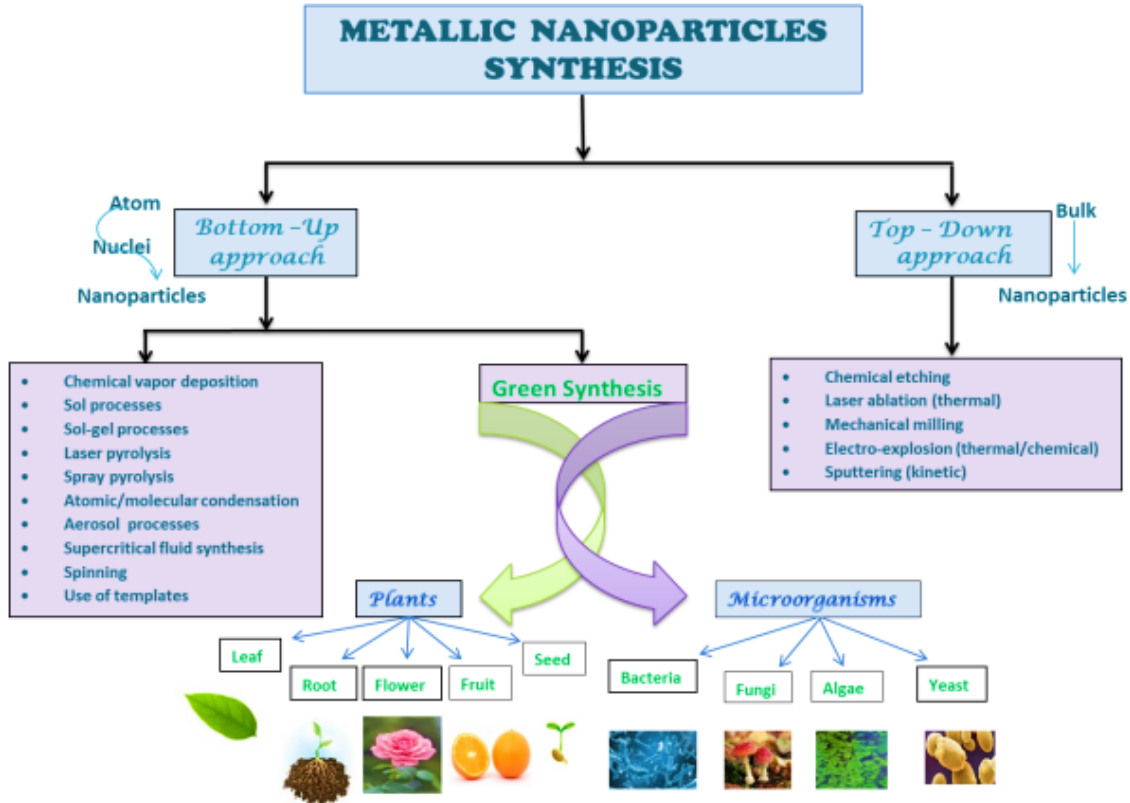
صغر حجم حبيبات المواد النانوية وزيادة المساحة السطحية انعكس على الخواص الكهربائية فالمواد العازلة مثل البوليمرات أصبحت على المقياس النانو موصلة وتمتلك قدرة على توصيل التيار الكهربائي لتستخدم في نقل التيار الكهربائي بدلا من استخدام أسلاك نحاسية مكلفة الثمن في حين أن البوليمرات أرخص . كذلك أشباه الموصلات تصبح موصلة على المقياس النانوي فيصبح السليكون موصلا جيدا للتيار الكهربائي {11}



I. 4- طرق تحضير المواد النانوية :

بشكل عام، هناك طريقتان رئيسيتان لتصنيع الجسيمات النانوية. الأولى تُعرف بـ "من الأعلى إلى الأسفل" (Top-down) حيث يتم تقليص المواد للحصول على الجسيمات النانوية. الثانية تُعرف بـ "من الأسفل إلى الأعلى" (Bottom-up)، حيث يتم بناء الجسيمات النانوية من الذرات أو الجزيئات الصغيرة. [35]

وتتفرع من هذه الطريقتين إلى عدة طرق لتحضير المواد النانوية و تندرج ضمن ثلاث فئات رئيسية: الطرق الفيزيائية، والطرق الكيميائية، والطرق البيولوجية. كما هو موضح في المخطط التالي :



الشكل (1-17) مخطط يوضح الطرق المختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية ضمن الطريقتين المذكورتين سابقاً [35]

- في الطريقة "من الأعلى إلى الأسفل" (Top-down) ، تكسر المادة الأصلية الكبيرة شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى الحجم النانوي. وهذا يتحقق عن طريق مجموعة متنوعة من الطرق الفيزيائية والكيميائية.. بعض الأمثلة البارزة منها: الحفر الكيميائي، والاستئصال بالليزر، والطحن الميكانيكي، والتكسير الكهربائي، والرش. {54/63}

- في الطريقة "من الأسفل إلى الأعلى" (Bottom-up) ، يتم تجميع الجسيمات من المستوى الجزيئي إلى المستوى النانوي. ويمكن تصنيف الطريقة إلى نوعين رئيسيين: الطريقة الفيزيائية الكيميائية، والتصنيع الأخضر، اذ تشمل الطرق الفيزيائية الكيميائية عدة تقنيات مثل ترسيب البخار الكيميائي، وعملية السول والسول-جل، والتحلل الحراري بالليزر، والتحلل الحراري بالرش، وعمليات التكتيف الذري أو الجزيئي، ... الخ. {43/27/60}

وتعتبر الطرق الكيميائية الفيزيائية ذات تكلفة عالية الاستهلاك للوقت والمادة والطاقة ، اذ تستلزم هذه الطرق درجات حرارة عالية، وأدوات مكلفة، وكذلك استخدام مواد كيميائية سامة التي تحتاج إلى استخدام صارم، بالإضافة إلى أنها لا تعتبر صديقة

للبيئة. ونظرًا للسليبيات المذكورة للطرق الكيميائية الفيزيائية والزيادة الكبيرة في الطلب على المواد النانوية، ظهر نهج جديد وهو "التصنيع الأخضر"، وهو تقنية صديقة للبيئة تتضمن تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام النباتات أو الكائنات الحية الدقيقة. {58/30}

#### I. 4-1- التصنيع الأخضر The green synthesis :

وهي تقنية تصنيعية مهمة وصديقة للبيئة تندرج ضمن طرق من الأسفل إلى الأعلى (Bottom – up) ، وتتطلب إما النباتات أو الكائنات الحية الدقيقة كأحد المواد اللازمة لتصنيع الجسيمات النانوية. وتساهم في تقليل النفايات والحد من التلوث كما انها تستخدم مذيبات ومواد كيميائية غير سامة. وتتجنب إنتاج منتجات ثانوية غير مرغوب فيها أو ضارة من خلال بناء إجراءات تركيب مستقرة ومستدامة وصديقة للبيئة. {58}

ويتضمن التصنيع الأخضر مصدرين مختلفين لإنتاج الجسيمات النانوية وهي:

- اولاً: تعد الكائنات الحية الدقيقة، مثل البكتيريا والفطريات والفيروسات، مصادر فعالة كمصانع حية لإنتاج الجسيمات النانوية، مثل الفضة والذهب والبلاديوم وكبريتيد الكاديوم. إذ يُعتبر استخدام الكائنات الحية الدقيقة في تصنيع الجسيمات النانوية مبتكرًا نظرًا لقدرتها الطبيعية على إزالة السموم، حيث يتضمن ذلك تقليل أيونات المعادن من خلال عمليات متعددة مثل التمعدين الحيوي، والامتصاص الحيوي، والتراكم الحيوي.

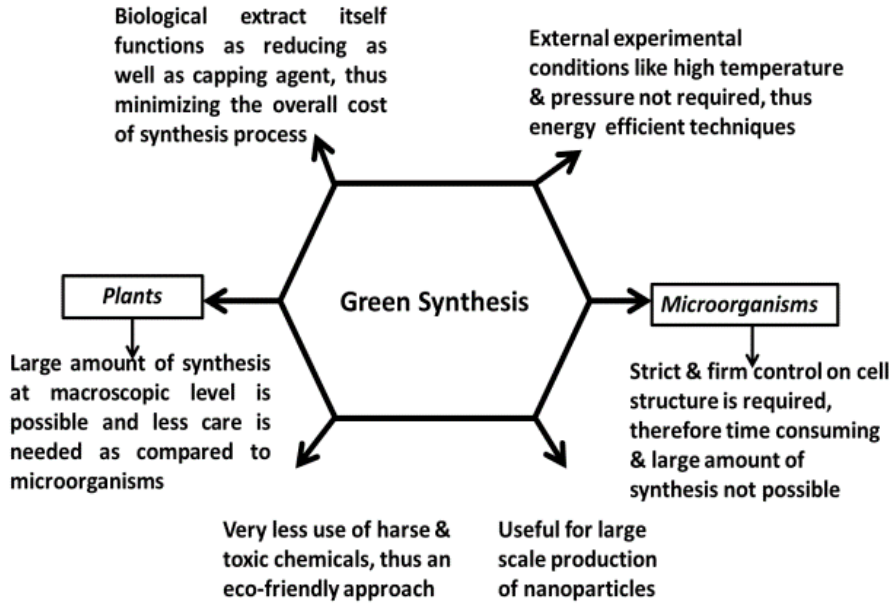
فعلى سبيل المثال من خلال البكتيريا نستطيع إنتاج جسيمات نانوية سواء داخل الخلية أو خارجها. حيث تشمل التقنية خارج الخلية عملية الاختزال الحيوي للأيونات المعدنية إما على سطح جدار الخلية أو في الوسط الخارجي المحيط، في حين تتضمن الطريقة داخل الخلايا للبكتيريا ذات الانجذاب المغناطيسي أن تُنتج فيها جسيمات نانوية مغناطيسية في الجسم الحي عبر الاختزال الحيوي الأنزيمي وتناسقها مع الجسيمات المغناطيسية. {19}

- ثانياً: عن طريق المستخلصات النباتية اوجزائها(الجزء والساق واوراقها )، تعمل مكونات المستخلصات النباتية كعوامل اختزال وتغطية في الجسيمات النانوية، إذ تحتوي هذه المستخلصات على مجموعة متنوعة من المركبات التي تتشكل بصفة طبيعية مثل القلويدات والفلافونويدات القابلة للذوبان في الماء والعديد من المركبات الفينولية الأخرى، والتي تصنف على نطاق واسع على أنها بوليفينول وترتبط هذه الجزيئات النباتية القائمة على البوليفينول بخصائص اختزال قوية ولديها ميل قوي للامتصاص على سطح الجسيمات النانوية وتعمل كمثبتات، كما ترجع الخصائص المضادة للأكسدة للجزيئات النباتية الفينولية بشكل أساسي إلى قدراتها الاختزالية التي تمكنها من العمل كمختزلات ومثبطات للأكسجين المنفرد، إضافة إلى انه يرجع تحلل أي مركبات عضوية في طريقة التصنيع الأخضر بشكل أساسي إلى وجودها. وتتضمن خطوات التصنيع إلى أولاً اختيار النبتة وتنظيفها جيداً وتجفيفها، ثم تحضير مستخلص النبات أو بعض أجزائه، والفحص الكيميائي النباتي، ثم التصنيع. مع ضرورة الأخذ بعين الاعتبار العوامل المختلفة التي تؤثر على التصنيع، كالأس الهيدروجيني (PH) ودرجة الحرارة والوقت.

وتُعد هذه الطريقة المعتمدة على المستخلصات النباتية أكثر تفضيلاً بسبب معدل التصنيع الأسرع مقارنة بالكائنات الحية الدقيقة، وتنوع الجسيمات النانوية التي يتم الحصول عليها منها من حيث الأشكال والأحجام وذلك راجع لأن التصنيع باستخدام الكائنات الحية الدقيقة يتطلب مستوى عالٍ من التحكم والدقة في هياكل الخلايا، مما يجعلها أقل تفضيلاً. وتكون الجسيمات

النانوية، المنتجة من المواد النباتية المتاحة بسهولة والطبيعة الغير الضارة للبيئة، مناسبة لتلبية الاحتياجات المتزايدة للتطبيقات النانوية في المجالات الطبية والبيئية. {52/36/39}

يوضح الشكل 1.3 مزايا التصنيع الأخضر بشكل عام ويسلط الضوء على الفروقات بين التصنيع الأخضر باستخدام النباتات والكائنات الحية.



الشكل (1-18) مزايا التصنيع الأخضر والفروقات بين استخدام النباتات والكائنات الحية {39}

#### I. 2-4-2- الطرق الفيزيائية :

#### I. 2-4-1- تكثيف بالغاز الخامل (IGC):

هي طريقة تصاعديّة من أسفل إلى أعلى، وهي إحدى أكثر التقنيات المعروفة والأكثر بساطة لتجميع الجزيئات النانوية خاصة من المعادن، والتي تنطوي على خطوتين أساسيتين الخطوة الأولى هي تبخير المادة داخل غرفة بها غاز خامل منخفض الضغط، مثل He أو Ne أو Ar الخطوة الثانية تنطوي على التكثيف السريع تحت السيطرة الإنتاج الجسيمات بالحجم المطلوب. للحصول على نتيجة عالية الجودة، يجب أن تتم العملية في بيئة مفرغة (يجب أن يكون ضغطها حوالي 10 ملي بار)، تبدأ هذه العملية بتسخين المعادن أو المواد العضوية في غاز خامل بواسطة مصدر تبخير مثل تسخين جول (بمقاومة كهربائية) أو تسخين بتردد لاسلكي أو استخدام شعاع إلكتروني أو قذف بالليزر كمصدر تسخين تتصادم ذرات المعدن المبخرة مع ذرات الغاز الحامل داخل الغرفة وتفقد طاقتها الحركية، وتبرد بسرعة وتتكتف في شكل بلورات صغيرة منفصلة من عنقيد "مسحوق ناعم يتم جمعه بعد ذلك بواسطة مكشطة في إناء بارد. إذا اصطدمت العناقيد مع عنقود آخر قبل أن تتحلل، فإنها تبدأ في التراكم وهذا يسمى بالتنوي. هذه العملية تؤدي إلى درجة كبيرة من فرط التشبع لتكوين عدد كبير جدا من الجسيمات النانو مترية، بأحجام تتراوح بين 2 و 100 نانومتر، يتم جمعها وتبريدها بواسطة جهاز تجميع مملوء بسائل النيتروجين (أصبح التبريد). {9}



الشكل (1-19) رسم تخطيطي لعملية تكثيف الغاز الخامل لتحضير مواد ذات بنية نانومترية {9}

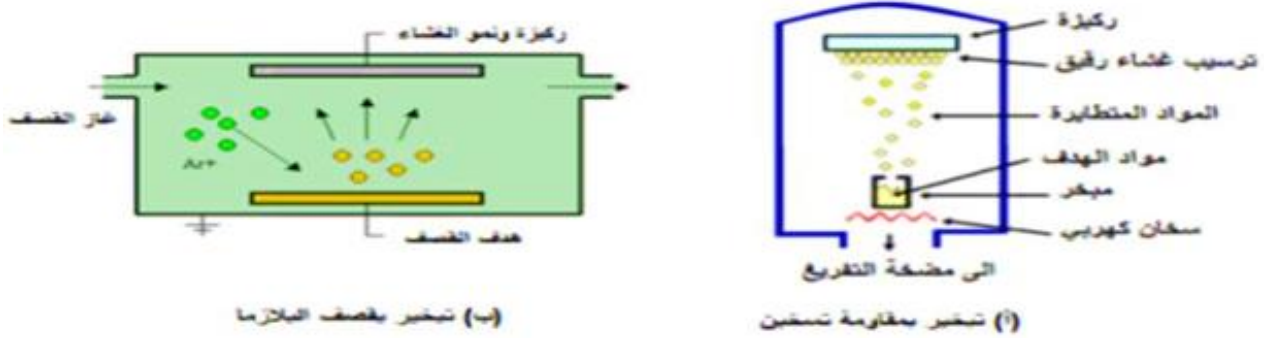
#### I. 4-2-2- الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD):

هو تقنية لتحضير الجسيمات النانوية عن طريق ترسيب طبقات رقيقة من المواد في نطاق النانومتر. تتضمن هذه الطريقة ثلاث خطوات أساسية:

- تبخير المادة داخل غرفة مفرغة (يجب أن يكون ضغطها حوالي 10 - 6 ملي بار).
- نقل البخار إلى سطح الركيزة (والتي عادة ما تكون قطعة زجاجية رقيقة أو رقاقة سيليكون).
- التكثيف على الطبقة التحتية لتكوين طبقة رقيقة أو غشاء دون أي تفاعل كيميائي.

قد تكون مادة المصدر معدنية أو خزفية أو حتى بلاستيكية. يمكن أن تحدث عملية التبخير باستخدام مصدر تبخير، والذي يمكن الحصول عليه من مصادر مختلفة تبخير شعاع إلكتروني، ليزر نبضي ولكن المصادر الأكثر شيوعاً هي التبخير الحراري عن طريق التسخين وقذف البلازما عن طريق إلكترونات مقذوف. بعد ذلك، يتم ترسيب المواد المتبخرة أو الذرات المقذوفة طبقة بطبقة على الركيزة الزجاجية. استخدام مصراع داخلي متحرك فتحة أو حاجز ضيق لحجب المادة عن الركيزة عندما نحصل على السمك المطلوب للطبقة على الركيزة.

بعد أن يبرد النظام ويرفع الضغط في الغرفة إلى الضغط الجوي مرة أخرى، نقوم باستخراج الركيزة المطلية بطبقة رقيقة. إن تشكيل الطبقة الرقيقة على الركيزة خلال عملية الترسيب يشبه إلى حد كبير تكوين البخار خارج كوب من الماء البارد في يوم حار. يستخدم الغشاء الرقيق الناتج في العديد من التطبيقات وتصنيع المواد بما في ذلك الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، أشباه الموصلات البطاريات خلايا الوقود وفي الطلاء من مزايا هذه التقنية سهولة التحكم في سماكة الغشاء بواسطة المصراع كما ذكرنا من قبل، وهذه الطبقة المحضرة تكون أكثر صلابة وأكثر مقاومة للتآكل ويستخدم في الطلاء لزيادة المتانة وإعطاء وزن أقل من الطلاءات الأخرى. إن تقنية الـ PVD هذه والتي تنتهي إلى عملية تسمى طريقة ترسيب الطلاء وهناك تقنية أخرى تسمى الترسيب الكيميائي للبخار (CVD). {9}



الشكل (I-20) رسم تخطيطي لعملية الترسيب الفيزيائي للبخار بالتسخين الكهربائي لتحضير مواد ذات بنية نانومترية على شكل أغشية رقيقة {9}

#### I. 4-2-3-الاستئصال بالليزر:

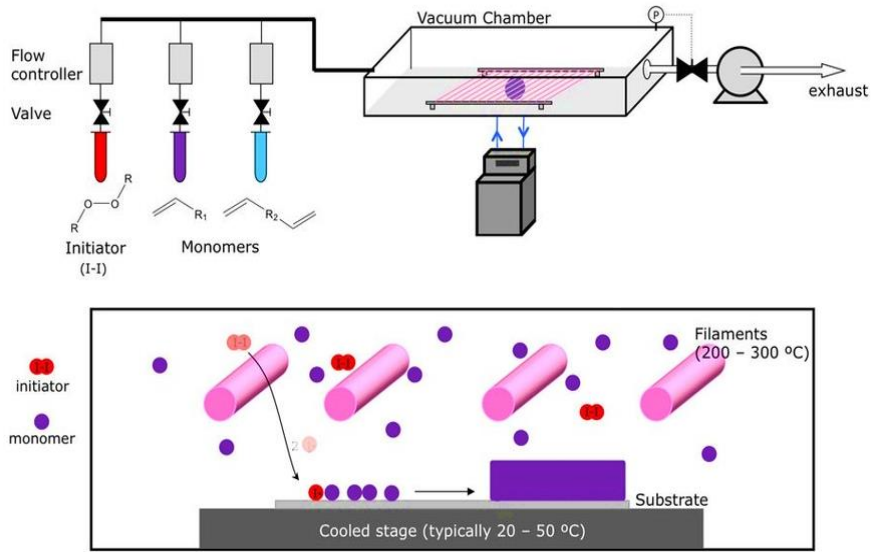
وقد استخدمت هذه الطريقة لأول مرة في عام 1960م وقد تم تحسينها(8)، وهي عملية تتم فيها إزالة المواد من الركيزة الصلبة عن طريق التشعيع باستخدام شعاع الليزر النبضي().فتتطاير الجسيمات الثانوية وترسب على القاعدة مكونة أفلام رقيقة(8). عند تدفق الليزر الصغير تمتص المادة طاقة الليزر وتسخن، وفي النهاية تتسامى المادة أو تتبخر. عند تدفق الليزر العالي، يتم تحويل المادة إلى بلازما. تعتمد الخصائص البصرية للمادة على شدة شعاع الليزر، وكمية المادة التي تمت إزالتها، وطول موجة الليزر. {16}

#### I. 4-3-الطرق الكيميائية:

#### I. 4-3-1-طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية (CVD) Chemical Vapor Deposition:

يشمل هيكل نظام ال CVD غرفة تفاعل تسخن بواسطة مصدر مناسب في النطاق 425. 900 درجة مئوية، ومادة يتم طلاءها داخل الغرفة المفرغة، والمواد الأولية التي عادة ما تكون مزيج من الغازات (غازات محفزة كالهيدروجين، غاز حامل كالأرجون وغازات تفاعلية مثل الهيدروكربونات)، ونظم قياس وتحكم في الضغط ودرجة الحرارة، والركيزة، ومرحلة تبريد ونظام تصريف غازات العادم وأجزاء أخرى .

حيث تبدأ العملية بخزانات تحتوي على خليط من الغازات "البائدة والمونومات"، حيث يساعد البادئ على تسريع العملية وترتبط المونومات لتشكيل بوليمرات على سطح ركيزة باردة في هذه العملية، بعد تبخير الغازات والدخول إلى المفاعل عند ضغط منخفض (في المدى 10 ملي تور إلى 1 تور)، يوزع نحو الركيزة وحينئذ يحدث التفاعل بينهما على سطح الركيزة أو بالقرب منها وهو التفاعل الأكثر أهمية الذي يرسب ويؤدي إلى تكوين المادة المطلوبة في طور صلب على سطح الركيزة، وهناك أيضا تفاعلات فرعية تكون مواد غير مرغوب فيها والتي يتم التخلص منها إلى الخارج عن طريق جزء العادم. لذا، يجب اختيار الغازات المستهدفة بعناية شديدة لأن بعض الغازات تنتج مواد سامة أو تآكل أثناء عملية الترسيب. {9}



الشكل (21-1) رسم تخطيطي لعملية CVD [9]

#### I. 4-2-3-4- طريقة الصول - جل (Sol-gel Method):

هذه طريقة كيميائية رطبة وهذه الطريقة تمر بطورين هما طور السائل (1) (sol) وهو محلول غروي من مواد أولية جزيئية والتي تكون في الغالب أيونات من الكوكسيد (alkoxide) فلزي في مذيب، ومقطع الهلام (gel) عبارة عن مادة هلامية تتشكل عندما يبدأ المحلول في التبخر ويترك الجسيمات أو الأيونات ملتصقة معاً في شبكة متواصلة (ولذلك سميت هذه الطريقة بطريقة الصول جل. عملية صول. جول باختصاره) تحضير المحلول كيميائي أو جسيمات نانوية غروانية وتحويلها إلى "شبكة" ثلاثية الأبعاد متكاملة بعد المرور بالعديد من الخطوات (اساسيات).

الخطوة الأولى: هي تحضير محلول من المواد الأولية وهو محلول كيميائي متجانس إما عن طريق

- أ- الكوكسيد المعدن M ، أو ذوبان المواد الأولية العضوية المعدنية في مذيب عضوي قابل للمزج مع الماء. وهو الأكثر شيوعاً
- ب- أو عن طريق كلوريد الفلز (بذوبان الأملاح غير العضوية في محلول مائي).

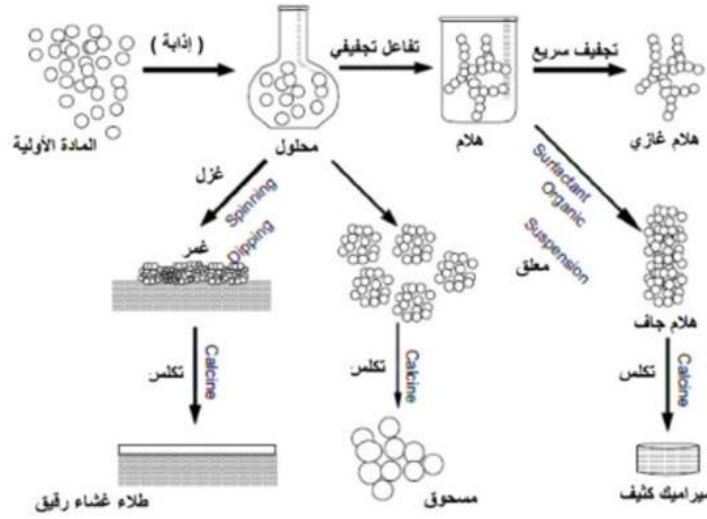
الخطوة الثانية: هي تحضير المحلول الغرواني عن طريق أخذ خليط من الطور السائل المحضر، وتحريكهما معاً عند درجة حرارة (50-90) والخضوع لتفاعلات التحلل المائي أو التكتيف لنمو جسيمات غروانية (جسيمات نانومترية موزعة في مذيب) بحجم حوالي 1-1000 نانومتر.

الخطوة الثالثة: هي الهلمنة تحول المحلول الغروي إلى هلام (Gelation) عندما يميل المحلول نحو تشكيل شبكة طور سائلة مستمرة غير عضوية، بمعنى التحول من مواد أولية جزيئية إلى جزيئات متشابكة عالية الارتباط من الهلام (gel).

الخطوة الرابعة: هي تجفيف المواد الهلامية عن طريق التخلص من الطور السائل المذيب من المحلول بطريقتين: التبخر في ظل الظروف العادية عن طريق تسخينه وذلك يرفع الضغط الذي يسبب انكماش شبكة الهلام لتشكيل هلام جاف (xerogel) أو تحت ظروف فوق حرجة من الضغط ودرجة الحرارة تؤدي إلى عدم وجود اتصال بين السائل والبخار بحيث لا تنهار الشبكة بالانكماش لتشكيل هلام غازي (acrogel).

الخطوة الأخيرة: هي طحن الهلام المجفف إلى مسحوق أو تحويله إلى مادة خزفية عن طريق المعالجة الحرارية والتليد.

ومميزات هذه الطريقة تكمن في إمكانية التحكم في تجانس وهيكل المادة في السلم النانومتري في المراحل الأولى للتحضير وتوزيع الجزيئات، كما أنها تحضر في درجة حرارة منخفضة بالمقارنة مع التقنيات الأخرى، وتسمح هذه التقنية أيضاً بتحضير قطع ضخمة، أو سطحية على ألواح أو ألياف. كما تستعمل في صنع ألياف متعددة العناصر. {9/1}

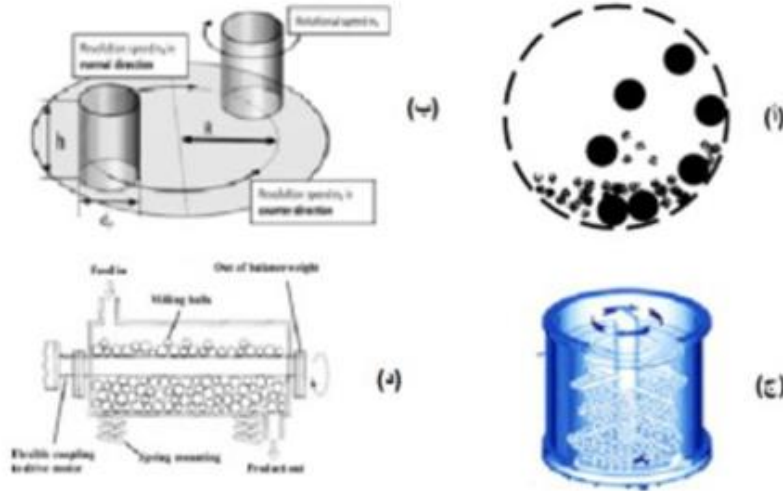


الشكل (1-22) مخطط توضيحي يمثل خطوات عملية صول-جول لتصنيع الجسيمات النانوية {9}

#### I. 4-4- الطحن الميكانيكي :

يعتبر الطحن الميكانيكي مثلاً نموذجياً للطريقة التنازلية لتحضير المواد النانومترية، وهو عبارة عن معالجة صلبة تستخدم بشكل خاص في المعادن ومعالجة السيراميك وصناعة المسحوق المعدني بالحجم من 3 إلى 25 نانومتر. يتم الطحن بطرق مختلفة اعتماداً على أغراضه باستخدام مطحنة الكرة عالية الطاقة مطحنة كرة الكواكب مطحنة الاحتكاك بالكرة (الاستنزاف)، مطحنة الكرة المهتزة أو المطاحن الدوارة منخفضة الطاقة، وهي طريقة ميكانيكية تعتبر مثلاً نموذجياً للطريقة التنازلية لتحضير المواد النانومترية، حيث تنتج مسحوق نانوي (بودرة) بحجم من 3 إلى 25 نانومتر، حيث توضع المادة تحت طاقة عالية جداً ويتم طحنها بواسطة كرات فولاذية اعتماداً على أغراضه متحركة بعدة طرق :

- مطحنة الكرة عالية الطاقة
- مطحنة كرة الكواكب
- مطحنة الاحتكاك بالكرة (الاستنزاف)،
- مطحنة الكرة المهتزة أو المطاحن الدوارة منخفضة الطاقة. {9/16}

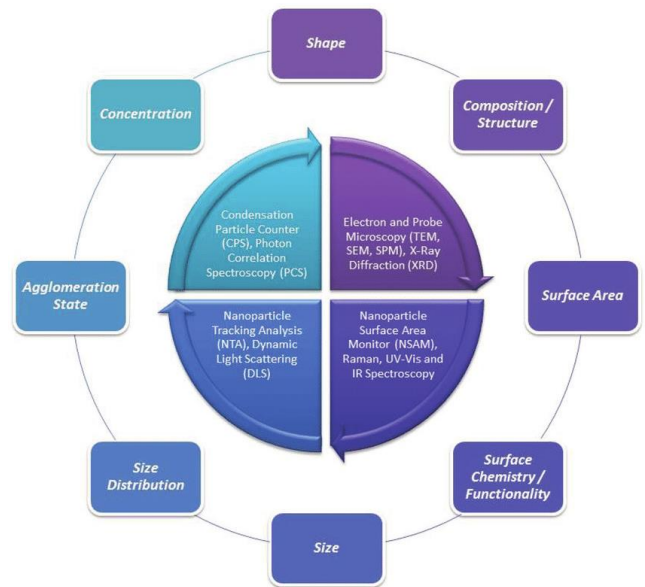


الشكل (1-23) أنواع الطرق المختلفة للطحن (أ) مطحنة الكرة، (ب) مطحنة كرة الكواكب (ج) مطحنة الكرة الاستنزاف (د) مطحنة الكرة الاهتزازية (الهزاز) {9}

### I. 5- طرق تشخيص الجسيمات النانوية:

طرق التوصيف الأدوات والتقنيات المستخدمة لاختبار المواد النانوية المنتجة لتحديد خصائصها واكتشاف الميزات الجديدة التي تمتلكها. ونظرًا لأن حجم المواد النانوية يتراوح من 1 إلى 100 نانومتر والتي لا يزيد حجمها عن مجموع أقطار عدة ذرات، فيمكننا أن نتوقع جهودًا كبيرة من جانب علماء النانو لإيجاد طرق جديدة أو تطوير طرق سابقة للتعامل مع هذه الأجسام الصغيرة الحجم وتحديد أبعادها..، و الخصائص التي تتم دراستها في توصيف وتشخيص المواد النانوية في العديد من الفحوصات الكيميائية و الفيزيائية تتمثل في الحجم والشكل وتوزيع الحجم والتكتل والشحنة السطحية ومساحة السطح. {79/5}

Characterization techniques	Analyzing features
Microscopic characterization	SEM: Particles size, morphology, and distribution
	TEM: Particles size, morphology, and distribution
	AFM: Topographic or surface structure
Scattering characterization	XRD: Crystallinity, average particles size
	EDX: Purity and composition
	DLS: Size distribution in solution
Spectroscopic characterization	UV-vis: Surface plasmon resonance of nanoparticles
	FTIR: Identification of functional groups on nanoparticles surface
	XPS: Analysis of surface atoms



جدول (1-2) الأدوات الأساسية لتوصيف الجسيمات النانوية {37}

الشكل (1-24) توصيف الجسيمات النانوية {34}



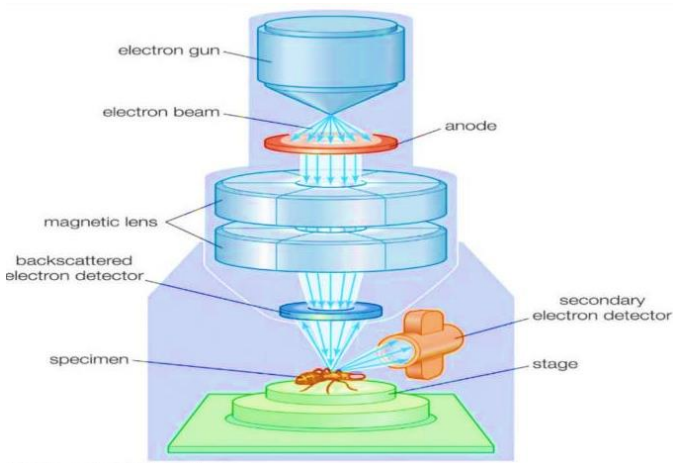
## I. 1-5- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) SCANNING ELECTRON MICROSCOPE :

يُعتبر المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) واحدًا من أبرز الأدوات في مجال البحث العلمي والتحليل السطحي. يستخدم SEM لتحليل وتقييم خصائص أسطح العينات، سواء كانت سميكة أو رقيقة، ولتحديد شكلها وبنيتها المورفولوجية، بالإضافة إلى قياس أبعادها الخارجية. تتراوح قوة تكبير SEM تصل إلى 1 nm. فقد أدت قدرة المجهر الإلكتروني على تصوير الأجسام ذات الحجم دون الميكرون، حتى المواقع الذرية الفردية، وصولاً إلى تطوير تقنيات النانو إلى مستويات جديدة، كما مكنت من حدوث تطورات ملحوظة من خلال هندسة النانو للمكونات الكبيرة. وقد أصبح المجهر الإلكتروني تقنية رئيسية لتصنيف المواد عبر مختلف الصناعات. ففي المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، يُوجَّه شعاع من الإلكترونات نحو العينة بدلاً من شعاع الضوء المستخدم في المجاهر الضوئية التقليدية. يتم توليد هذا الشعاع الإلكتروني عالي التركيز من خلال مدفع إلكترون موجود في الجزء العلوي من المجهر والنوعان الرئيسيان لمسدس الإلكترون هما مسدسات الانبعاثات الحقلية (field emission guns) ، التي تولد مجالاً كهربائياً قوياً يمزق الإلكترونات من الذرة، ومسدسات التأين الحراري (Thermionic guns) ، حيث يتم تسخين الفتيل حتى تتدفق الإلكترونات بعيداً يقوم جهاز SEM بمسح سطح العينة باستخدام أشعة إلكترونية ذات طاقة عالية. وبالتالي تختلف تقنية SEM عن المجاهر الضوئية التقليدية في استخدامها للإلكترونات بدلاً من الضوء لإنتاج صور مكبرة. عندما تصطدم حزمة الإلكترونات بسطح العينة، يتفاعل الإلكترونات مع السطح، مما يؤدي إلى إطلاق أشعة سينية وثلاثة أنواع من الإلكترونات: الإلكترونات المرتدة (الأولية) (backscattered electrons) والإلكترونات الثانوية (secondary electrons)

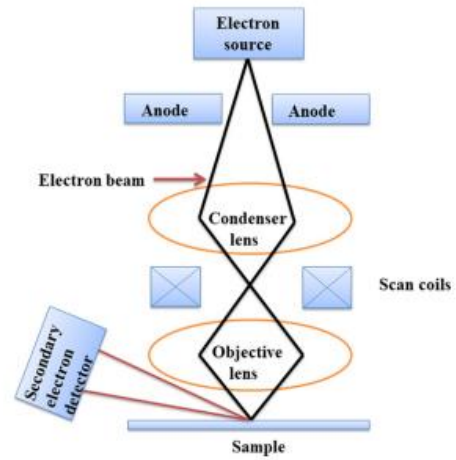
والإلكترونات اوجيه (Auger electron). يُستفاد من الإلكترونات الثانوية والمرتدة لإنتاج صور عالية الدقة تكشف عن تفاصيل دقيقة في نطاق يتراوح بين 1 و 5 نانومتر تقريباً. ويوضح الشكل- 9- رسم تخطيطي لعمل SEM اذ يحتوي عمود الإلكترون على ملفات مسح ضوئي اين يتم تمرير شعاع الإلكترون من خلالها إلى العدسة النهائية و يؤدي ذلك إلى انحراف الشعاع في الاتجاهين الرأسي والأفقي بحيث يمكن إجراء مسح نقطي على مساحة السطح المستطيلة. و يتم اكتشاف الإشارات وتكبيرها بمساعدة الأجهزة الإلكترونية، وعرضها كصور على أنبوب أشعة الكاثود. تتم مزامنة المسح النقطي مع المجهر. تكون الصورة المعروضة عبارة عن خريطة توزيع لشدة الإشارة المنبعثة من المنطقة المسوحة من العينة. و يتطلب توصيف SEM تجهيزاً مناسباً للعينات، حيث أن المعادن الموصلة للكهرباء بالفعل عند قصفها بالإلكترونات، لا تتطلب أي تحضير. عكس العينات غير الموصلة اذ ان تحضيرها قبل التوصيف أمراً أساسياً ويتم ذلك باستخدام جهاز طلاء الرذاذ. اين يتم تغطية العينة بطبقة رقيقة من مادة موصلة للكهرباء وعادة ما تكون الذهب باستخدام غاز الأرجون ومجال كهربائي. {45/79/24}



الشكل (1-25) صورة لجهاز المجهر الالكتروني الماسح {71}



الشكل (1-26) رسم تخطيطي للمجهر الالكتروني الماسح {79}



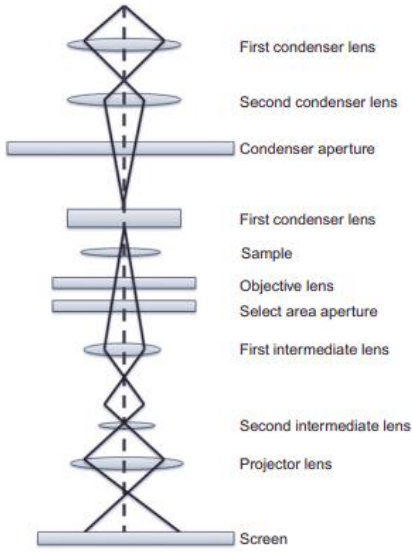
الشكل (1-27) طريقة عمل المجهر الالكتروني الماسح {24}

## I. 2-5- المجهر النافذ الإلكتروني (TEM) : Transmission Electron Microscopy

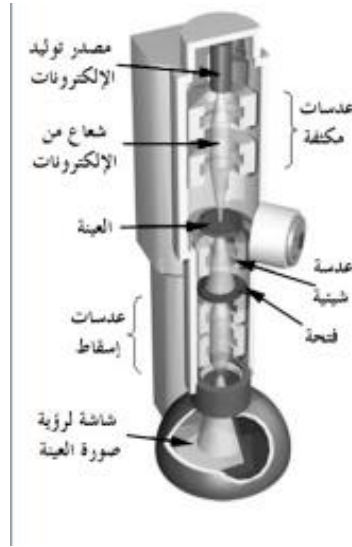
يعتبر المجهر النافذ الإلكتروني (TEM) (Transmission Electron Microscope) أحد أهم تقنيات توصيف الجسيمات النانوية وتحديد أبعادها وشكلها المورفولوجي، بالإضافة إلى تحديد بنيتها وفصلتها البلورية. يمكن استخدامها أيضاً لتحديد بعض الخصائص الفيزيائية للمادة مثل نقطة الانصهار والصلادة ومقاومة الإجهاد الميكانيكي والخصائص الكهربائية والكيميائية.

يستخدم TEM شعاعاً إلكترونياً مركزاً على عينة رقيقة (عادةً أقل من 200 نانومتر) لتوليد صور مجهرية للمواد النانوية ذات الاستبانة المكانية الجانبية العالية. فعندما تنتقل حزمة الإلكترونات عبر العينة، فإنها تتفاعل مع العينة، وتستخدم الإلكترونات المنقولة لتكوين الصورة عن طريق تكبيرها وتركيزها باستخدام عدسة موضوعية. إذ إن المجاهر النافذة الحالية قادرة على تحقيق دقة تصل إلى 0.05-0.1 نانومتر من خلال تقليل تشوه الصورة باستخدام أجهزة قياس الانحراف. ويوضح الشكل 5 المكونات الأساسية في TEM. ويختلف تباين صورة TEM عن تباين الصورة المجهرية الضوئية. فبدلاً من الامتصاص، يحدث الحيود عندما تتفاعل حزمة الإلكترونات مع العينة. وتختلف شدة الحيود اعتماداً على اتجاه المستوى بالنسبة لحزمة الإلكترونات. حيث ينحرف شعاع الإلكترونات بقوة عن المحور عند زوايا معينة، بينما ينتقل في زوايا أخرى. ويتم تركيب حاملات للمواصفات بحيث يمكن إمالة العينة للحصول على حيود معين، ويسمح حجب الإلكترونات المنحرفة عن طريق وضع الفتحة بمرور

الإلكترونات غير المبعثرة من خلالها، ويشار إلى استخدام هذه الإلكترونات للحصول على صورة متباينة باسم المجال الضوئي. يمكن أيضاً استخدام الإلكترونات المنحرفة لتكوين صورة تُعرف باسم صورة المجال المظلم. {14/45/24}



الشكل (I-28) المكونات الأساسية للمجهر النافذ الإلكتروني ومبدأ عمله {24}



الشكل (I-29) صورة للمجهر النافذ الإلكتروني اضافة الى رسم تخطيطي له يبين مكوناته الداخلية {14}

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

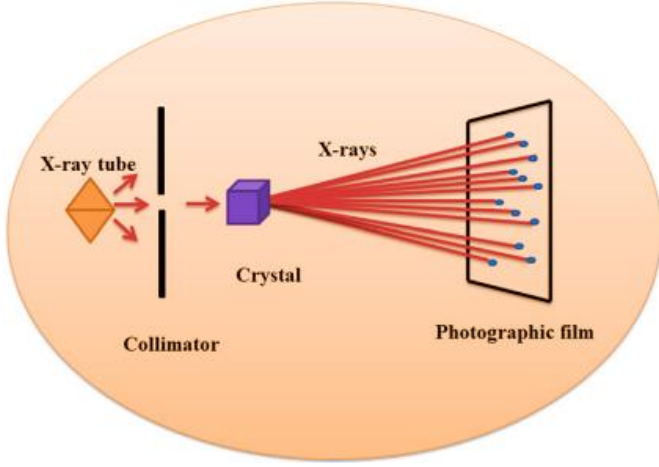
تُعتبر تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) من التقنيات متعددة الاستخدامات التي تُستخدم لفحص العديد من الجوانب البنائية في العينات البلورية. تشمل المعلومات التي يمكن الحصول عليها من السمات المجهرية، مثل ترتيب المكونات البلورية، إلى المعلومات العيانية مثل متوسط شكل البلورات وحجمها، و الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات طول موجي أقصر. فعندما تتباطأ الجسيمات المشحونة كهربائياً ذات الطاقة الكافية فتنتج الأشعة السينية. يؤدي التفاعل بين شعاع الأشعة السينية والمستويات الذرية إلى انتقال جزئي للشعاع، ويتم امتصاص الباقي وانكساره وتشتته وانحرافه بواسطة العينة. أي الحفاظ على الجهد العالي بين الأقطاب الكهربائية، والذي يؤدي إلى جذب الإلكترونات نحو الهدف المعدني. وعند نقطة التصادم، تتولد الأشعة السينية وتشتت في كل اتجاه، فيتم موازاة هذه الأشعة السينية المتولدة وتوجيهها إلى العينة، وهي عبارة عن مسحوق مطحون ناعم. ويتم الكشف عن الأشعة السينية بواسطة الكاشف، وتتم معالجة الإشارات باستخدام معالج دقيق أو تتم إلكترونياً. ويتم الحصول على مسح للأشعة السينية أو مطياف الأشعة السينية عن طريق تغيير الزاوية بين المصدر والعينة والكاشف. يحدث التشتت عندما تصطدم الأشعة السينية بشبكة بلورية. ويتم التخلص من التشتت الأقصى عندما يتداخل مع نفسه، وهو ما يُعرف بالتداخل الهدام. عندما يأتي التشتت في الطور مع التشتت من مستوى آخر يحدث الحيود. ويحدث التداخل البناء هنا حيث تتحد الانعكاسات لتكوين جهات موجية جديدة. وتحدد الأشعة السينية لكل مادة بلورية بطريقة مختلفة وذلك اعتماداً على الترتيب الذري ونوع الذرات لكل منها. وتُستخدم معادلة Bragg's).

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

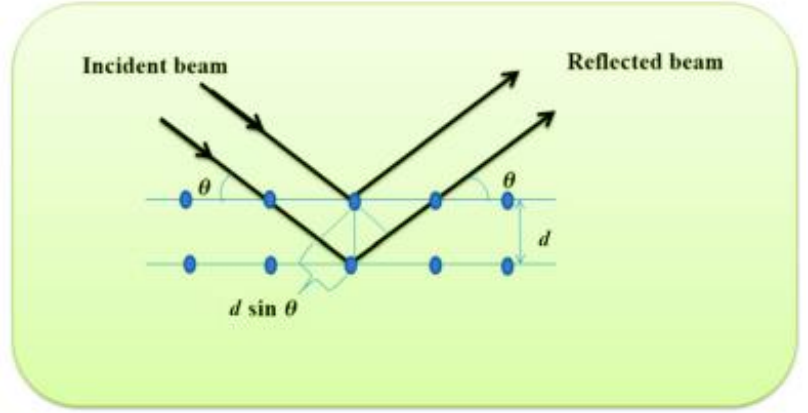
(equation) لقياس زاوية الحيود والتي تُعطى:

حيث  $d$  هو التباعد بين المستويات، و  $\theta$  هو زاوية السقوط، و  $n$  هو عدد صحيح، و  $\lambda$  هو الطول الموجي للحزمة

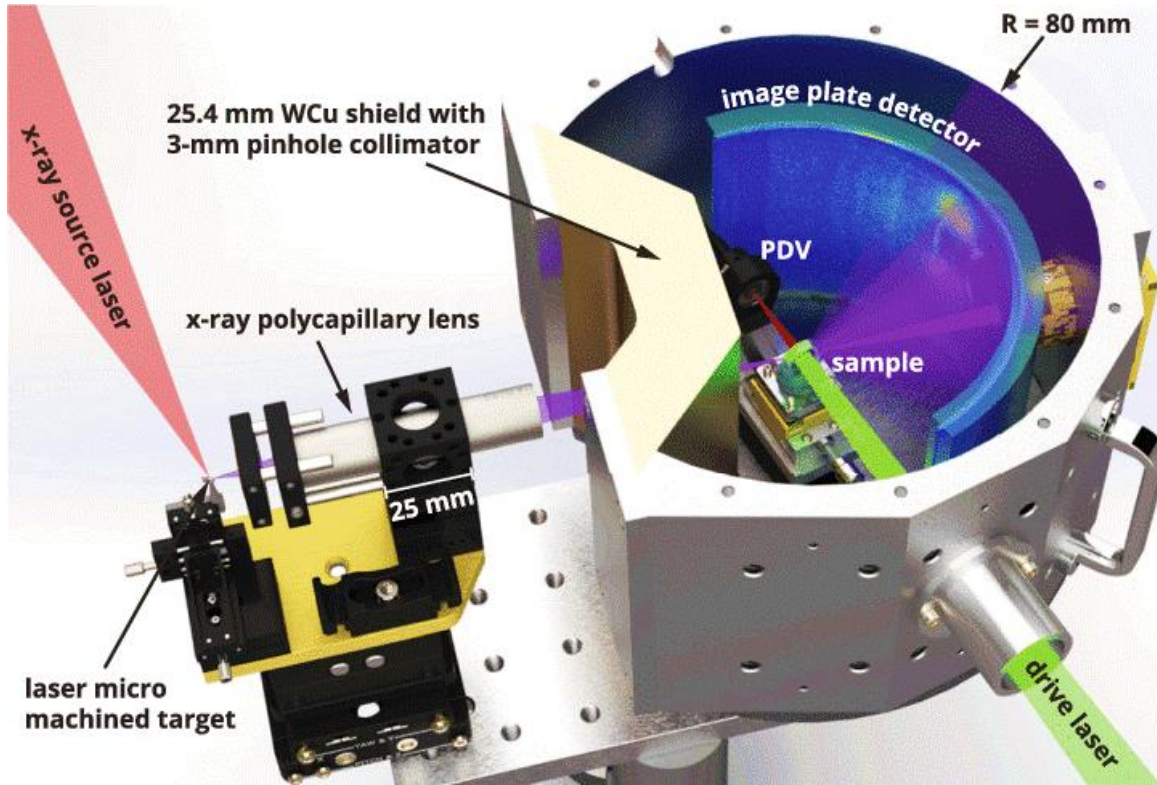
(الشكل-1-30)



الشكل (1-31) تركيب حيود الأشعة السينية {24}



الشكل (1-32) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل حيود الأشعة السينية {24}.



الشكل (1-33) صورة مقطعية للجهاز وكيفية عمله {56}

I. 4-5- مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscopy :

تُعد تقنية مجهر القوة الذرية المسحي (AFM) أحد التقنيات المجهرية المتطورة والمتعددة الاستخدامات التي تُستخدم لدراسة العينات على مقياس نانوي. تُمكن AFM من تسجيل صور ثلاثية الأبعاد في طبوغرافيا السطح وتوفير أنواع متعددة من قياسات السطح، مما يُلبى احتياجات المهندسين والعلماء.

تستطيع هذه التقنية توليد صور بدقة ذرية مع معلومات عن ارتفاع تصل إلى مقياس الأنجستروم. في سياق مركبات البوليمر النانوية، يمكن استخدامها لقياس خشونة السطح وتصوير نسيج السطح على العديد من أنواع المواد. وعلاوة على ذلك، فهي تقنية غير تدميرية وتتميز بدقة مكانية ثلاثية الأبعاد عالية.

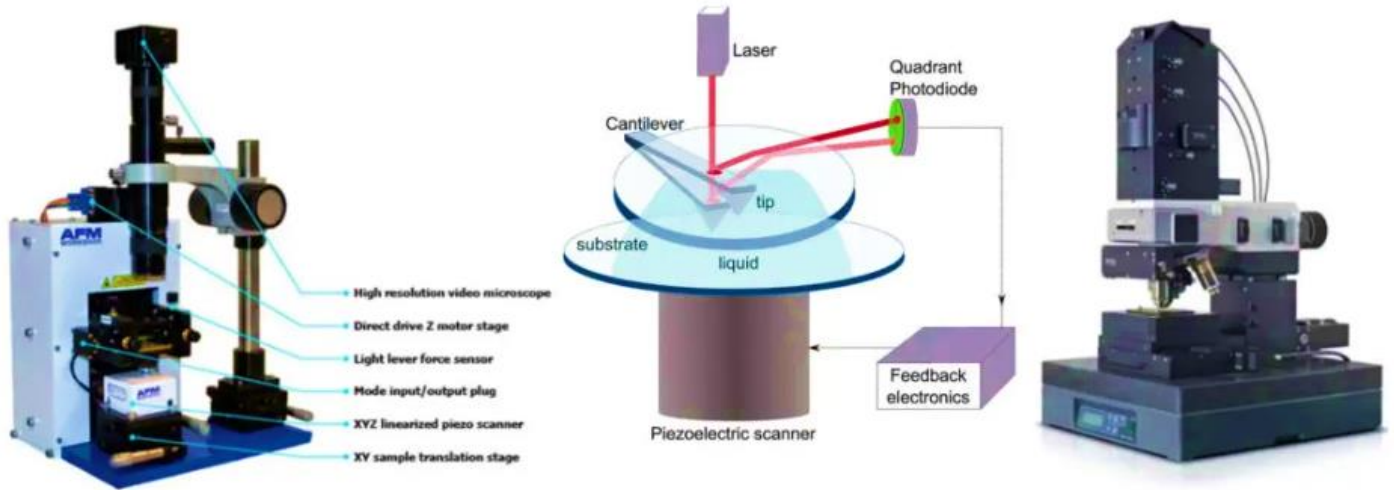
يعتمد مجهر AFM على استخدام كابول برأس حاد (a cantilever with a sharp tip) يمكنه مسح سطح العينة، وعندما يقترب السطح من الطرف يُلاحظ انحرافاً صغيراً في الكابولي باتجاه السطح بسبب قوة الجذب بين الطرف والسطح. وعلى الرغم من أن الكابولي يقترب من السطح بحيث يتلامس الطرف مع السطح، إلا أن قوى التنافر تكون أعلى، مما يؤدي إلى انحراف الكابولي عن السطح. ويُكتشف انحراف الكابولي بعيداً عن السطح أو حركته نحو السطح باستخدام شعاع الليزر، حيث يُمكن . يمكن أن يتسبب انحراف الكابولي في حدوث تغيير طفيف في اتجاه الشعاع المنعكس، والذي سيتم تتبعه بمساعدة الصمام الثنائي الضوئي الحساس للضوء ، بالتالي عندما يمر جهاز AFM فوق سطح مرتفع يتم تسجيل انحراف الكابولي بواسطة الصمام الثنائي الضوئي.

إضافة إلى أنه يتم استخدام ثلاثة أوضاع مختلفة: وضع التلامس ووضع عدم التلامس ووضع النقر . في وضع التلامس، يكون الطرف دائماً على تلامس مباشر مع سطح العينة، ويؤدي تنافر الطرف وذرات سطح العينة إلى انحراف رأسي للكابولي اعتماداً على التضاريس الأساسية. يمكن استخدام الانحراف الجانبي للكابولي في الفحص المجهرية للقوة الجانبية (LFM) وقياس التغيرات في الاحتكاك التي تحدث غالباً عند حدود مادتين مختلفتين. هذا الوضع قوي جداً بشكل عام، ويمكن أن يؤدي إلى إزاحة الأجسام النانوية على السطح، وتآكل أو حتى تلف العينة أو الطرف.

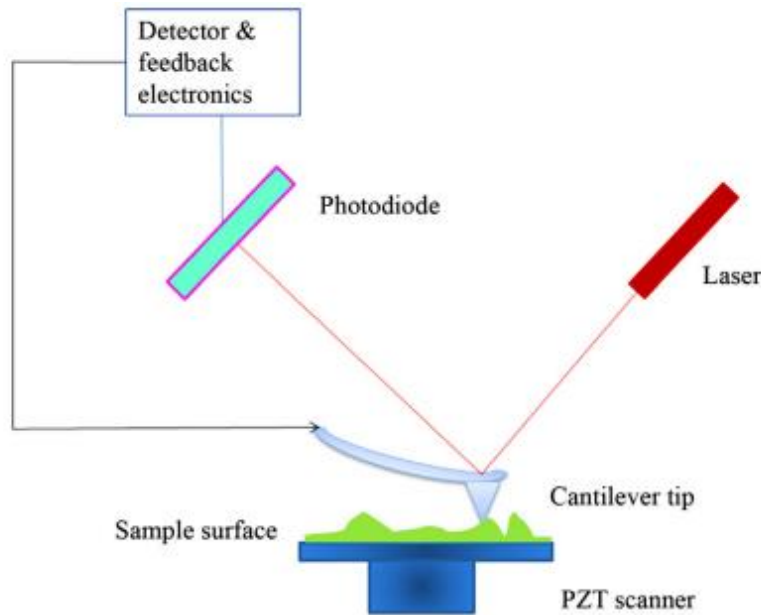
في وضع عدم التلامس، يتم استخدام بلورة بيزوكريستالية لدفع تذبذبات الكابولي عند أو بالقرب من تردد الرنين الخاص به، وتحدث هذه التذبذبات فوق سطح العينة بقليل، ولا يكون الطرف أبداً على اتصال مباشر مع سطح العينة.

يشبه وضع النقر (أو وضع التلامس المتقطع) وضع عدم التلامس. يتم استخدام الكابولي المتذبذب أيضاً، ولكن بدلاً من التذبذب بدقة فوق سطح العينة، "ينقر" الطرف على السطح أثناء التذبذبات. ويُلاحظ أن هذا الوضع أقل توغلاً بكثير من وضع

التلامس. {45/24}



الشكل (I-34) صورة فوتوغرافية وصورة مقطعية لمجهر القوة الذرية {72}.



الشكل (I-35) رسم تخطيطي لعمل المجهر {24}

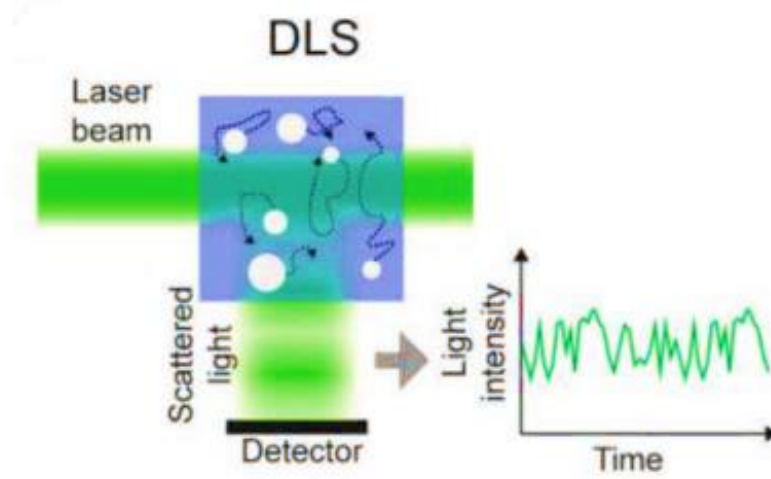
### I. 5-5- تقنية التشتت الضوئي الديناميكي (DLS) Dynamic Light Scattering :

يتم استخدام تقنية الحيود الديناميكي للضوء (DLS) في وصف المحاليل الغروية والجسيمات النانوية. اذ تقوم هذه تقنية (DLS) بقياس حجم الجسيمات المعلقة في المحلول من خلال تحليل الانتشار البراوني لهذه الجسيمات. تعتبر DLS مناسبة للقياسات الروتينية والسريعة بسبب العديد من العوامل، بما في ذلك الحاجة إلى كميات عينة صغيرة، وفترات قصيرة للاستحواذ والتحليل، (في حدود دقائق قليلة في المجموع لكل عينة)، وتنوع واسع في تركيبات المذيبات المتوافقة مع التقنية، ومدى الحجم الديناميكي الواسع الذي يمكن أن تتراوح بين النانومتر و-10 ميكرومتر. ويُقاس الضوء المتناثر من الليزر الذي يمر عبر المحلول الغروي باستخدام DLS، اين يتم تحليل تغير شدة الضوء المتناثر على مدار الزمن، ويمكننا من هذه البيانات استنتاج حجم الجسيمات. اذ يستند تقدير حجم الجسيمات في DLS على تحليل معامل

الانتشار الحر للجسيمات المعلقة. اين يتم إرسال شعاع ليزري خلال خلية القياس التي تحتوي على الجسيمات المعلقة، وتتأثر شدة الضوء المتناثر بتقلبات الجسيمات الناتجة عن حركتها الحرارية العشوائية مع مرور الوقت. ويتم تحليل الارتباط الزمني لهذه التقلبات لتقدير معاملات انتشار الجسيمات، ومن ثم تحديد توزيع حجم الجسيمات الذي يؤثر على شكل الارتباط الزمني. ويتم استخدام معادلة ستوكس-آينشتاين (the Stokes–Einstein equation) لتقدير حجم الجسيمات بناءً على معامل الانتشار:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}$$

حيث يُعتبر  $D$  معامل الانتشار، و  $k_B$  هو ثابت بولتزمان (the Boltzmann constant) و  $T$  درجة الحرارة، و  $n$  اللزوجة الحركية للمذيب، و  $R_h$  نصف القطر الهيدروديناميكي للجسيمات. {45/24}

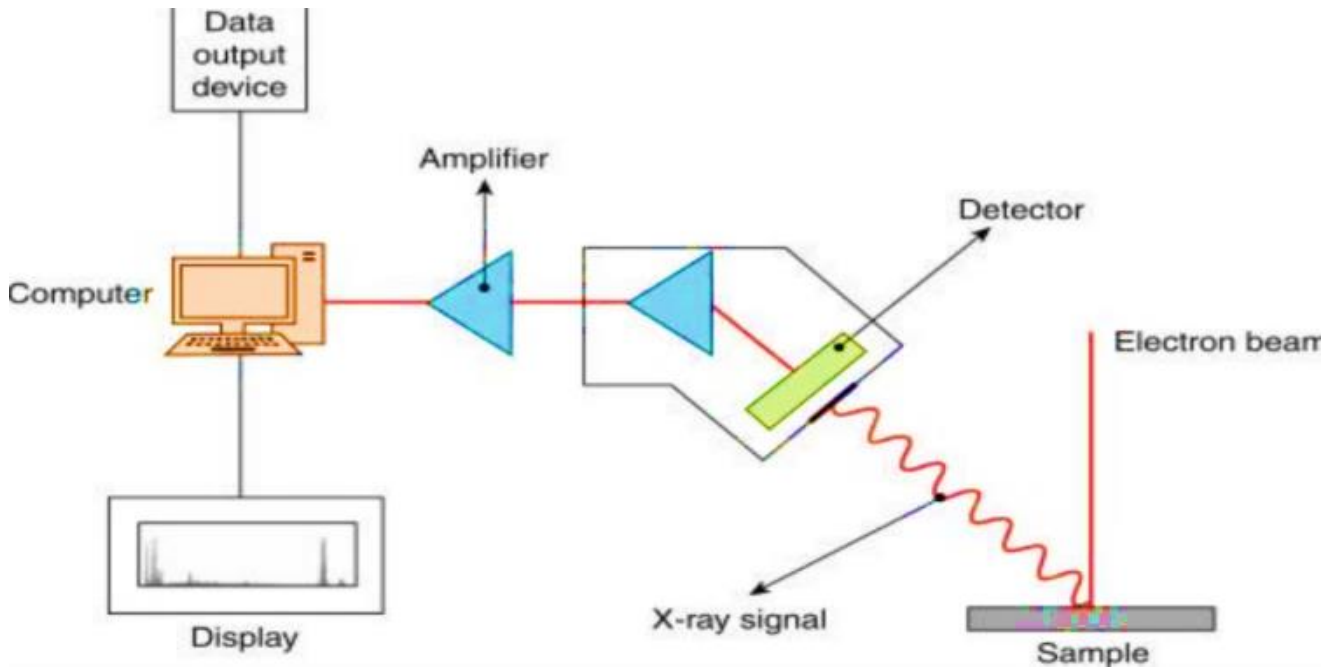


الشكل (I-36) رسم تخطيطي يوضح آلية عمل DLS {45}

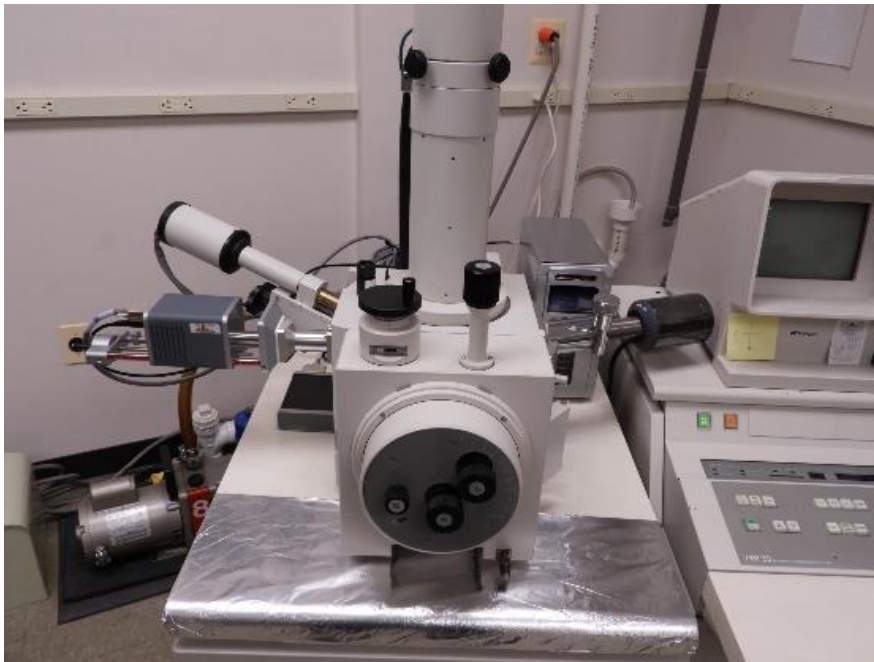
### I. 5-6- تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) Energy dispersive X-ray analysis :

تقدم هذه التقنية تحليلاً شاملاً للعينة من خلال تحليل العناصر القريبة من السطح وتقدير نسبتها في المواضع المختلفة. يتم استخدام التحليل الطيفي للإلكترونات المنبعثة (EDX) بالتزامن مع المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) اذ يُوجّه شعاع الإلكترونات بطاقة تتراوح بين 10 و 20 كيلو فولت نحو سطح العينة الموصل للإلكترونات، مما يسبب انبعاث أشعة سينية من المادة. تعتمد طاقة هذه الأشعة السينية على المادة الموجودة تحت الفحص. يجدر بالذكر أن تقنية EDX لا تُعتبر تقنية لعلوم السطح، حيث يتم توليد الأشعة السينية في منطقة عمقها حوالي 2 ميكرون. ومن خلال تحريك شعاع الإلكترونات عبر المادة، يمكن الحصول على صورة لكل عنصر في العينة. وعلى الرغم من أنه قد يستغرق وقتاً طويلاً للحصول على الصور بسبب انخفاض شدة الأشعة السينية.

يمكن استخدام تقنية EDX لتحديد تركيبة أو كمية الجسيمات النانوية القريبة من السطح أو المتواجدة على السطح، شريطة أن تحتوي على بعض أيونات المعادن الثقيلة. على سبيل المثال، يمكن بسهولة تحديد الجسيمات النانوية مثل الفضة والذهب والبلاديوم على السطح باستخدام EDX. ومع ذلك، يصعب اكتشاف العناصر ذات العدد الذري المنخفض باستخدام هذه التقنية. {79/24}



الشكل (I-37) رسم تخطيطي داخلي للجهاز EDX. {79}



الشكل (I-38) صورة للجهاز EDX {73}.

### I. 5-7- تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible spectroscopy) :

تقوم تقنية التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية على قياس كمية الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي التي تتفاعل مع العينة. يتم ذلك من خلال مقارنتها بعينة مرجعية أو عينة فارغة. يتأثر هذا التفاعل بتركيب العينة، مما يمكن أن يوفر معلومات حول تكوينها وتركيز المواد الموجودة فيها. هذه الطريقة تعتمد على استخدام مصباح ديوتيريوم (deuterium lamp) أو مصباح تنجستن (tungsten lamp) لإنتاج الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية على التوالي، إلى جانب استخدام عينة وحزم مرجعية وكاشف وجهاز كشف وجهاز أحادي اللون. يتم تعريض العينة للأشعة فوق البنفسجية للحصول على مواصفات الأشعة فوق البنفسجية،



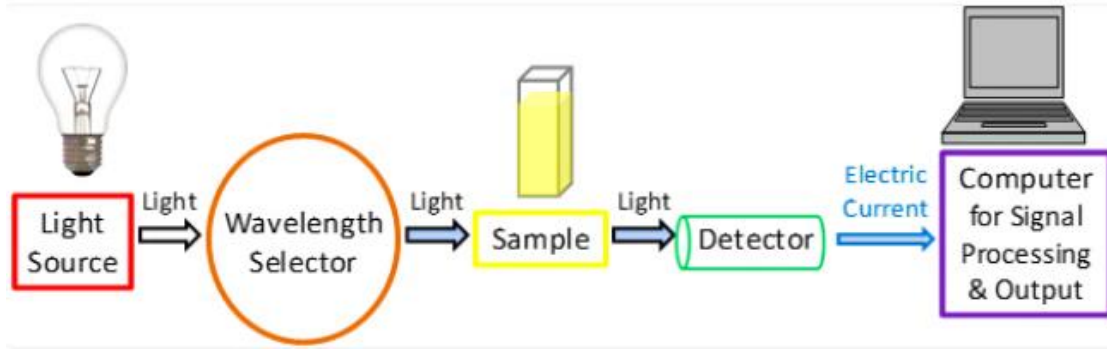
ويستخدم كويب مخبري (Cuvettes) لحمل العينة وتوضع داخل الجهاز لإدخال العينات إلى مسار الضوء. الكويبات المخبرية (Cuvettes) تكون زجاجية أو بلاستيكية أو من السيليكا أو خلايا الكوارتز. يُمتص الطول الموجي الأقصر من 310 نانومتر بواسطة الكويبات البلاستيكية والزجاجية، لذلك لا يمكن استخدامها لدراسات الامتصاص تحت هذا الطول الموجي، لذلك يتم استخدام كويبات الكوارتز لقياسات الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية نظرًا لشفافيتها للأطوال الموجية التي تزيد عن 180 نانومتر.

يُستخدم شعاع لينتقل من مصدر الضوء إلى الكاشف دون تفاعل العينة كحزمة مرجعية. تتفاعل حزمة العينة مع العينة بحيث تتعرض للأشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي المتغير باستمرار. تمتص الطاقة عندما يتوافق الطول الموجي المنبعث مع مستوى الطاقة الذي يرقى الإلكترون إلى مدار جزيئي أعلى. تسجل النسبة بين كثافة الحزمة المرجعية والعينة بواسطة الكاشف، ويُحدد الطول الموجي حسب مستوى الامتصاص الأقصى للعينة. عندما يوجد فرق في الشدتين، يُرسم الطول الموجي المحدد على أنه ذو امتصاصية عالية للأشعة فوق البنفسجية.

عندما يمر شعاع الضوء عبر المحلول، قد يتم امتصاص جزء من الضوء، وينتقل الباقي عبر المحلول. تسمى نسبة الضوء الداخل إلى العينة إلى الضوء الخارج من العينة عند طول موجي ثابت بالإنفاذية. ويسمى اللوغاريتم السالب للإنفاذية بالامتصاصية. يُنطبق قانون بير-لامبرت (Beer-Lambert law) عند طول موجي معين، حيث تتناسب امتصاصية العينة طرديًا مع تركيز المادة الماصة وطول المسار. ويجب أن يكون الإشعاع الساقط أحادي اللون، ويجب أن يكون الوسط الممتص متجانسًا ولا يشتت الإشعاع:

$$A = \epsilon cl$$

حيث  $A$  هي الامتصاصية، و  $\epsilon$  هي معامل الامتصاصية، و  $C$  هو التركيز، و  $l$  طول المسار الذي يقطعه الضوء خلال المادة. {74/24}

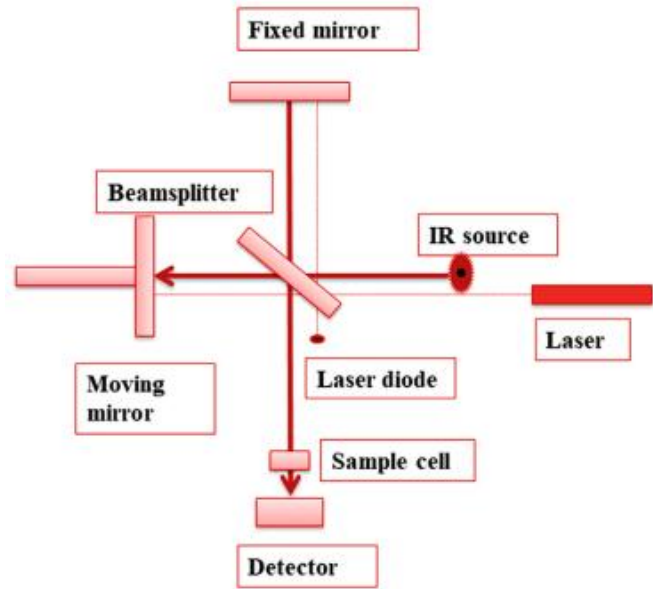


الشكل (I-39) رسم تخطيطي للمكونات الرئيسية في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية {74}

## I. 5-8- مطيافية فورييه التحويلية بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) SPECTROSCOPY

تقوم تقنية تحليل الأشعة تحت الحمراء بالتحفيز والاستجابة لتفاعلات العينات العضوية وغير العضوية والبوليميرية عن طريق توجيه أشعة تحت الحمراء نحو العينات وقياس الامتصاص والتفاعل الناتج. يُعتبر التغيير في الأنماط المميزة لأطوال الموجة الممتصة مؤشرًا واضحًا على التغيرات في تركيب وهيكل المادة. تُعتبر تقنية FTIR ذات أهمية بالغة في تحديد وتوصيف المواد غير المعروفة، وكشف الملوثات الموجودة في المواد، وتحديد المواد المضافة، والتعرف على العمليات التحليلية والأكسدة. يظهر (الشكل I-40)) رسمًا تخطيطيًا لجهاز التحليل FTIR الذي يتألف من مصدر إشعاع، وخلية عينة، وكاشف، ومضخم،

ومحول A/D، وحاسوب. يُبث الإشعاع من المصدر ويمر عبر العينة ومن ثم يُحسب بواسطة الكاشف بعد المرور عبر مقياس التداخل. يتم تضخيم الإشارة وتحويلها إلى إشارة رقمية بواسطة محول A/D ومضخم الصوت، ويتم نقل الإشارة إلى الحاسوب للتحليل الفوري. تتراوح طول الأمواج للأشعة تحت الحمراء التي تُبث من العينة عادةً بين 10000 و 400 سم، ويُمثل هذا النطاق الطيفي بصمة جزيئية فريدة لكل عينة، مما يجعل تقنية FTIR أداة قيمة لتحديد الهوية الكيميائية للمواد. {24}



الشكل (I-42) رسم تخطيطي لـ FTIR. {24}



الشكل (I-41) صورة لجهاز FTIR. {35}

### I. 9-5- مطيافية الأشعة السينية بالإلكترون الضوئي (XPS) X-ray photoelectron spectroscopy:

تقنية الطيفية السطحية XPS هي تقنية تحليلية كمية تستخدم لتقدير التركيب العنصري للمواد. يتم ذلك من خلال تحليل المادة باستخدام الأشعة السينية، مما يؤدي إلى انبعاث الإلكترونات من المدارات الأساسية للعناصر على السطح، وذلك تحت تفريغ فائق. توفر قياسات الطاقة الحركية وعدد الإلكترونات التي تسربت من سطح المادة أطياف XPS. يمكن حساب طاقة الارتباط للإلكترونات من الطاقة الحركية، وهذا يعكس حالة أكسدة العناصر السطحية. أعداد الإلكترونات تعكس نسبة العنصر في العينة. يمكن حساب طاقة الارتباط باستخدام المعادلة:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{photon}} - E_{\text{kinetic}} - \Phi$$

حيث  $E_{\text{binding}}$  هي طاقة الإلكترون المنبعث، و  $E_{\text{photon}}$  هي طاقة فوتون الأشعة السينية المستخدمة، و  $E_{\text{kinetic}}$  هي الطاقة الحركية للإلكترون المنبعث، و  $\Phi$  هي دالة العمل. {24}

### I. 6-الخلاصة:

المواد النانوية تتميز بأبعادها النانومترية، وهي تتراوح بين 1 إلى 100 نانومتر في الحجم. تتمتع هذه المواد بخصائص فريدة تجعلها محط اهتمام في مجالات عديدة مثل الطب، الإلكترونيات، الطاقة، وتطبيقات صناعية متعددة.

## II. الفصل الثاني: تقنية النانو

### وتطبيقاتها

### II. 1- علم وتقنية النانو:

كبادئة يمكننا ارجاع اول ظهور لعلم النانو وتكنولوجيا النانو الى محاضرة بعنوان "هناك حيز كبير في القاع" القاها الفيزيائي فاينمان ريتشارد في اجتماع الجمعية الفيزيائية الامريكية في 29 ديسمبر 1959 والذي استضافه معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا "كالتيك"؛ في هذه المحاضرة شرح فاينمان المبادئ والافكار التي يقوم عليها هذا المجال والتي ستمكن العلماء التعامل والتحكم بالذرات والجزيئات الفردية. وبعد مرور عقد من الزمن قدم البروفيسور نوريو تانيجوشي مصطلح تقنية النانو خلال مساعيه البحثية المكثفة في مجال الالات الدقيقة جدا

وقد احدث تطور المجهر النفقي الماسح في عام 1981 (scanning tunnelling microscope) ثورة في التكنولوجيا من خلال السماح برؤية الذرات الفردية المتناهية في الصغر مما مثل بداية حقبة جديدة لتقنية النانو.

ونظراً لاتساع نطاق علم وتقنية النانو وطبيعتها المتداخلة وجذورها المتشعبة من مجالات وعلوم مختلفة كالطب والهندسة والعلوم الاخرى، الى يومنا هذا لم يتم وضع تعريف شامل وموحد لعلم وتقنية النانو. وهذا التنوع والتداخل والطبيعة الواسعة جعل لكل علم منظور مختلف وخاص لعلم النانو وتقنيته، حيث هناك فرق بين علم النانو وتقنية النانو كالفرق بين علم الكيمياء وهندسة طرائق وهندسة البترول والذين هم تطبيقات لمبادئ الكيمياء. ولذلك يظهر تعريفان متميزان: علم النانو - تقنية النانو.

"فعلم النانو" يعرف على انه العلم الذي يشمل دراسة المبادئ الاساسية والخواص التركيبية والهيكلية للمواد في المقياس النانوي في بعد او بعدين او جميع الابعاد بحيث يكون احد ابعاد المادة على الاقل في نطاق ما بين 1-100 نانومتر. {6-10}

اما "تقنية النانو" فهناك من يعرفها على انها تقنية إنتاج وتصميم وتطبيق نماذج وآليات وأنظمة من خلال التحكم في البعد على مقياس النانو و الذي ينتج مواد وتراكيب محسنة تحقق دقة عالية في الوظائف.. واخر يعرفها على انها تطبيق مختلف العلوم الفيزيائية والكيميائية والحيوية والهندسية والطبية وتسخيرها لصنع وتصميم معدات وادوات على المقياس النانوي وفي المستخلص يمكننا القول انها تقنية تكثرت بالاساس على تطبيق المفاهيم النانوية في صناعة المواد دون النظر المععم لصفاتها الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية. {51/29/55}

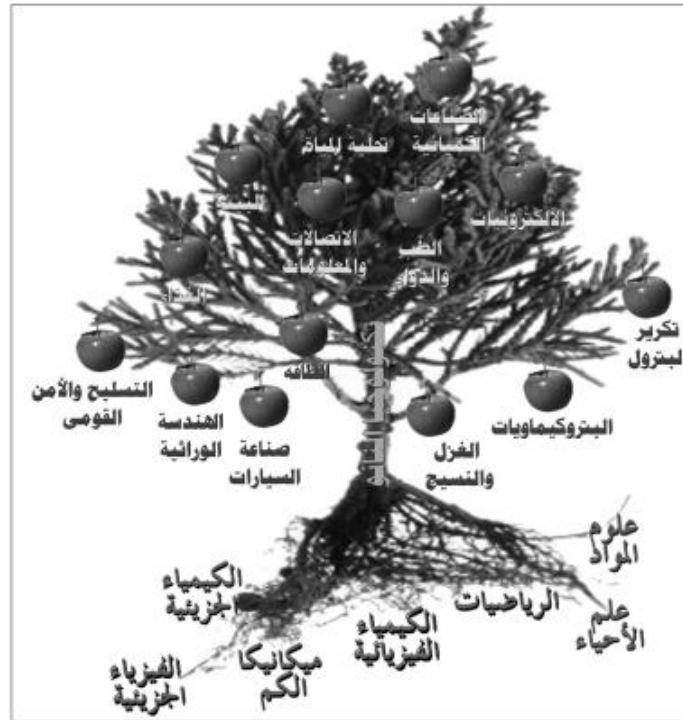
### II. 2- اهمية تقنية النانو:

مما لا شك فيه أن تكنولوجيا النانو أشعلت شرارة ثورة علمية هائلة، أشبه بالثورات الرائدة التي رافقت اختراع الترانزستور، وأجهزة الكمبيوتر، وما شابه ذلك من الاختراعات والتطورات. وقد برزت تكنولوجيا النانو كمجال مهم للغاية وأسرى مختلف التخصصات مثل الفيزياء والكيمياء والأحياء والهندسة وغيرها... وذلك لنطاقها الواسع وتأثيرها عبر مختلف الصناعات.

و بين عامي 1996 و1998 كان هناك فضول هائل حول تكنولوجيا النانو. ويرجع ذلك إلى المراجعة الشاملة والتحليل التقييمي الذي أجراه المركز الأمريكي الدولي لتقييم التكنولوجيا (WTEC) حول أبحاث تكنولوجيا النانو، وخاصة دورها في تعزيز الابتكار التكنولوجي وقد أسفر التقييم عن ان هذه التقنية تقدم مجموعة واسعة من المزايا، مثل التقدم في تقنيات التصنيع، وأنظمة تنقية المياه، وشبكات الطاقة، والتحسينات في الصحة البدنية من خلال الطب النانوي. كما أنها تلعب دوراً حاسماً في تحسين إنتاج الغذاء والتغذية والبنية التحتية على نطاق واسع لمختلف الصناعات، بما في ذلك قطاع السيارات. {1/55}

## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

- ويمكن إجمال فوائد والمزايا العديدة لهذه التقنية فيما يلي:
- تتميز المواد المنتجة بتقنية النانو بتركيبية آمنة وأجود وأخف وزناً وأصغر حجمًا .
  - زيادة القدرة التصنيعية النظيفة وذات الكفاءة العالية .
  - تحول ثوري في عمليات التصنيع للصناعات الإلكترونية. ولن يقتصر ذلك على تقليل أبعاد المنتجات الإلكترونية فقط ، مثل الترانزستورات النانوية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء، بل سيعزز أيضًا سرعة أدائها.
  - عملية تصنيع أجهزة النانو تستهلك القدر الأدنى من الطاقة، كما أن أجهزة النانو نفسها تظهر استهلاكًا منخفضًا للطاقة أيضًا
  - وفرة المواد الحميدة بيئيًا والمستخدمة في توفير موارد نظيفة للمياه والهواء .
  - القدرة على معالجة القضايا الصحية، بما في ذلك الأمراض المزمنة وغير القابلة للشفاء كالسرطان . من خلال المساهمة في توفير مواد وأجهزة طبية وصحية.
- و ينتسب علم وتكنولوجيا النانو في جذوره إلى العلوم الأساسية التي أنبتت جذعه الذي منه تفرعت أغصانه المثمرة لتظل كل التطبيقات و لا تقتصر هذه الاخيرة على فرع واحد بعينه من أفرع العلوم أو الهندسة أو الطب، بل تمتد تطبيقاتها لتشمل جميع الفروع والتطبيقات (الشكل 1-11).
- و يُعتبر بالفعل اندماج المعرفة لمختلف التخصصات والعلوم في المجال النانوي واحدًا من الفوائد العظيمة التي يمكن أن يقدمها الباحثون والعلماء للبشرية {5}



الشكل (2-11)

II. 3- التطبيقات الحالية والمستقبلية لتقنية النانو :

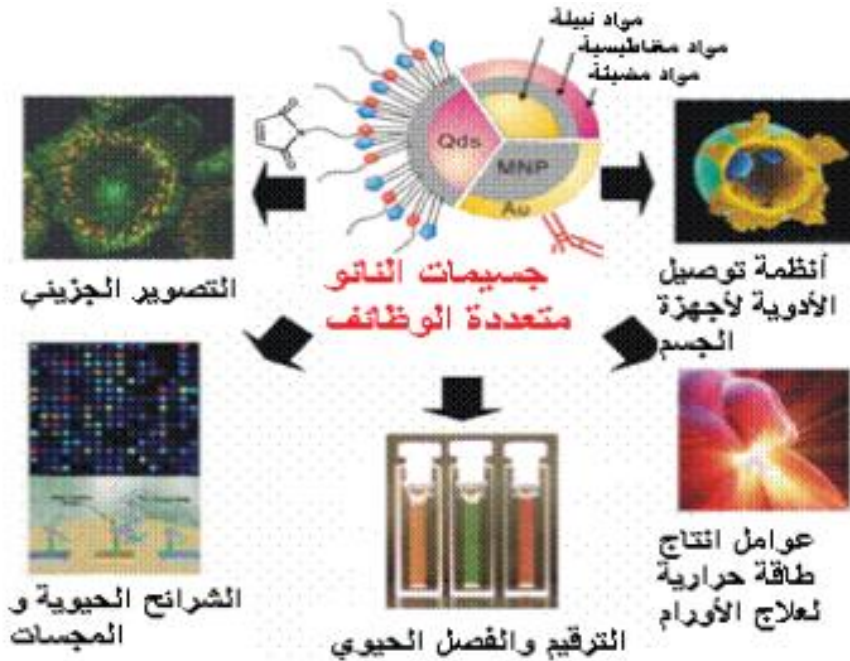
تعد تقنية النانو واحدة من التقنيات الواعدة التي يُتوقع أن تحدث تغييرات جذرية في مجموعة متنوعة من المجالات، لاسيما في المجالات الطبية والصناعية. من خلال استخدام التقنيات النانوية، يُمكن تطوير مواد جديدة ومنتجات مبتكرة. لقد تم بالفعل تسويق منتجات الجيل الأول من التقنيات النانوية، مثل الدهانات والأغلفة ومستحضرات التجميل، وهناك المزيد من المنتجات التي يتم تحضيرها حالياً، مثل المستحضرات الدوائية ووسائل التشخيص وتطبيقات تخزين الطاقة وإنتاجها ، وسنعرض في هذا الجزء أهم التطبيقات الحالية والمستقبلية لتقنية النانو .

II. 3-1- التطبيقات في المجال الطبي :

ليس من الغريب ان يحتل المجال الطبي والرعاية الصحية مكانة بارزة في قائمة اهتمامات وتطبيقات تقنية النانو، وذلك نتيجة للجهود المستمرة التي بُدلت في توظيف التكنولوجيا النانوية لتعزيز صحة وسعادة الانسان.

فقد فتح التقدم في القطاع الطبي النانوي أفقاً وفرصاً جديدة ومثيرة لتطوير وتحسين العلاجات للأمراض المزمنة كالداء السكري والسرطان، وذلك بفضل احتمال وجود أجهزة نانوية قابلة للزرع يمكنها مراقبة كيمياء الدم وتقديم الدواء بدقة وفعالية بناءً على احتياجات كل فرد. بالإضافة إلى المساهمة في تطوير مواد اصطناعية تتوافق مع الأنسجة والمناعة البشرية، مثل العظام الاصطناعية والغضاريف والجلد، مما يعزز قدرة الجسم على الاستجابة والتعافي ، وكذلك العديد من الاجهزة والمواد النانوية الاخرى التي ستوفر العلاج الطبي لمجموعة واسعة من الأمراض من خلال تمكين العلاج المباشر والدقيق إلى الخلايا المستهدفة، وتحليل البيانات والمؤشرات لتحديد الآليات الدقيقة للأمراض، وتطوير العلاجات المناسبة بكفاءة

أكبر. {1/5}

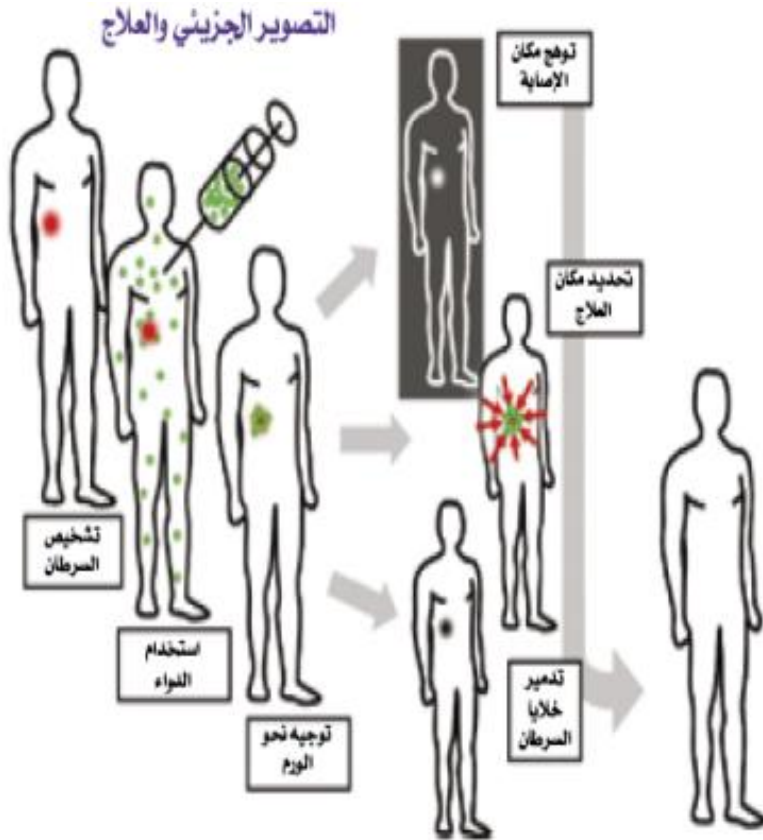


الشكل (II-3) بعض تطبيقات النانو في المجال الطبي {14}

II. 1-1-3- علاج السرطان :

II. 1-1-1-3- الكشف المبكر عن الأورام السرطانية :

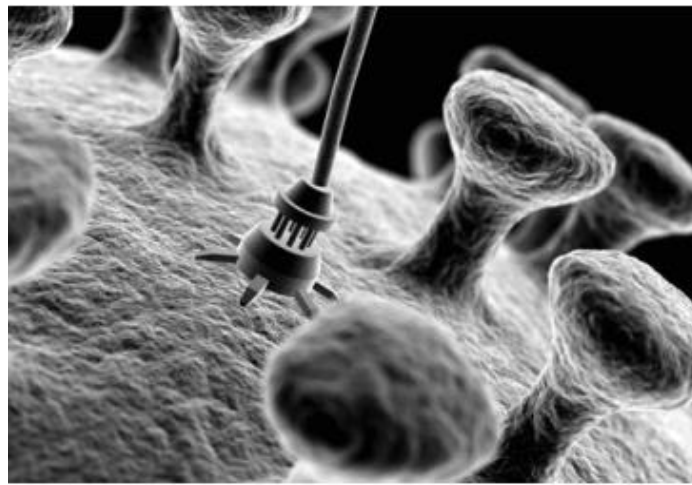
تقنية النانو أو التكنولوجيا النانوية قد فتحت آفاقا جديدة لتطوير أساليب تشخيص السرطان في مراحله المبكرة. يتمثل جزء مهم من هذه التقنية في استخدام البلورات النانوية، المعروفة أيضا بالنقاط الكمومية، والتي تُعرف بأنها تكون أشباه موصلات مثل الكاديوم سيلينيد (CdSe) والكاديوم سلفيد (CdS)، وتتميز بأحجامها الصغيرة جدا التي تتراوح بين 2 و 10 نانومتر. تعتمد فعالية هذه البلورات النانوية على خواصها البصرية والموصولية الفريدة، والتي تجعلها قادرة على التفاعل بشكل مميز مع الأنسجة الحية. لتعزيز استخدامها في تشخيص السرطان، يتم تغليف هذه البلورات بطبقتين، الأولى مكونة من سلفيدات الزنك (ZnS) والثانية من مادة السيليكا (SiO<sub>2</sub>)، مما يضمن توجيهها إلى الخلايا السرطانية بشكل دقيق. عندما يتم حقن البلورات المعالجة في جسم المريض، يتم توجيهها بفضل البروتينات المستهدفة نحو الخلايا السرطانية دون التأثير على الخلايا السليمة. وبعد ذلك، يتم استخدام أشعة الليزر لتنشيط هذه البلورات داخل الخلايا السرطانية، مما يتيح توليد صور ذات دقة عالية لمواقع وانتشار الخلايا السرطانية داخل الجسم. هذه التقنية المتقدمة للتصوير الجزيئي تعد أداة قيمة للكشف عن الأورام السرطانية في مراحلها المبكرة، وتمثل خطوة مهمة نحو تحسين فرص العلاج وتقديم الرعاية الصحية الشخصية الموجهة. {5}



الشكل (II-4) رسم يوضح كيفية علاج منطقة مصابة بالسرطان بواسطة جسيمات نانوية تحقن في جسم المصاب {14}

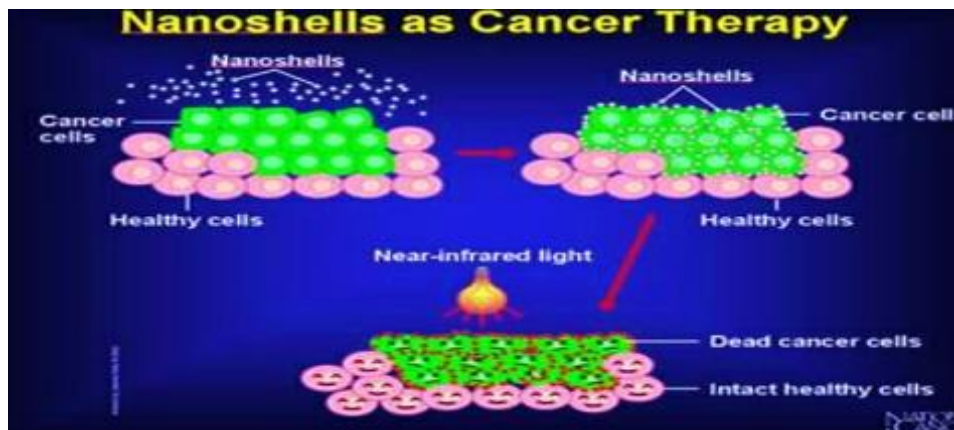
II. 3-1-1-2-القضاء على الخلايا السرطانية :

في مركز السرطان الأمريكي (ميموريال كيترينج)، نجح باحثون في تطوير تقنية متفجرات نانوية ذكية تستهدف الخلايا السرطانية بشكل فعال. بقيادة الباحث ديفيد شينبرج، استخدم الفريق تقنية النانو لتصميم وتصنيع القنابل النانوية. تم استخدام هذه القنابل النانوية في التجارب المعملية على الفئران لتدمير الخلايا السرطانية داخلياً. تمكن الباحثون من إطلاق الأكتينيوم 225، وهو عنصر مشع، داخل الخلايا السرطانية باستخدام قفص جزيئي يتصل بجسم مضاد محدد. هذا الاختراق المستهدف سمح للأكتينيوم بالتراكم داخل الخلايا السرطانية وتدميرها بفعالية. وما لفت الانتباه في هذه التجارب هو أن استخدام القنابل النانوية أدى إلى زيادة ملحوظة في عمر الفئران المصابة بالسرطان، حيث امتدت حياتها من 43 يوماً فقط إلى 300 يوم، مما يظهر فعالية هذه التقنية وإمكانيتها في مكافحة السرطان بطرق مبتكرة وفعالة. {1}



الشكل (II-5) صورة لقنابل النانو التي استخدمت في قتل الخلايا السرطانية لفئران التجارب {1}

اضافة الى ذلك يتم استخدام قذائف حبيبات الذهب النانوية Nano Gold Particles لعلاج والقضاء على الأورام السرطانية ، وقد ارتبطت الحبيبات الذهبية باسم القذائف نظراً لأنها تنطلق عند حقنها بالجسم مثل طلقات القذائف الموجهة فتصيب الأورام السرطانية دون ، و تتميز هذه الحبيبات بقدرتها على امتصاص الضوء وتحويله إلى حرارة، لذلك عندما يتم حقنها في الأورام يمكنها تدمير الخلايا المصابة دون التأثير على الخلايا المجاورة والسليمة. الشكل {5/14/23}



الشكل (II-6) المبدأ الأساسي لعمل المواد النانوية في معالجة الخلايا السرطانية. {14}



### II. 3-1-2-الأدوية والعقاقير النانوية:

تحظى العقاقير الطبية المركبة من حبيبات نانوية، التي يقل قطرها عن 20 نانومتر، بمكانة بارزة في مجال الأدوية والعقاقير بفضل فعاليتها وسلامتها المحسنة. تم تصميم المواد النانوية الخاصة بهذه العقاقير لتتماشى مع تنوع أحجام الجزيئات الحيوية (البيولوجية) في الجسم، وأحجام الفيروسات والبكتيريا التي قد تصيبه. وتعتمد فعالية هذه الأدوية النانوية على صغر أحجامها، مما يمنحها القدرة على تجنب استجابة الجهاز المناعي، وهو الذي يتعرف على الجسم الغريب ويهاجمه. ومنذ فترة وجيزة بدأ تصنيع و تقديم أدوية وعقاقير نانوية طبية فريدة تتوافر فيها المزايا التالية:

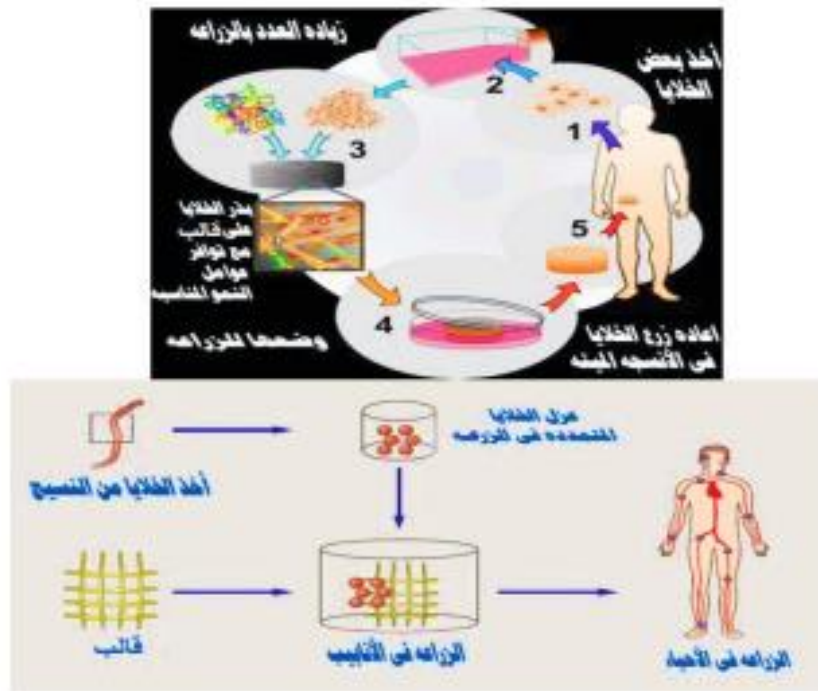
- زيادة في التوافر البيولوجي للدواء.

- تقليل سمية الدواء من خلال تمكين الدواء من الوصول بصورة مباشرة إلى الخلية المصابة دون غيرها.
- تحسين توزيع المادة الفعالة في الجسم.
- ضبط إطلاق المادة الفعالة في الجسم.

ويعتبر استخدام حبيبات الدواء النانوية في مجال علاج الحالات النفسية، مثل مضادات الاكتئاب، مثالاً بارزاً على كيفية تأثيرها في تحسين الصحة النفسية عن طريق التدخل في مسارات الناقلات العصبية وتعديل التوازن الكيميائي في الدماغ. بالإضافة إلى ذلك، يُعدّ استخدام حبيبات الدواء النانوية في مكافحة فيروس **VIH**، الذي يسبب مرض فقدان المناعة المكتسبة (**AIDS**)، خطوة مهمة. حيث يهدف هذا النهج إلى منع اختراق الفيروس لخلايا الدم البيضاء، مما يستند إلى صغر حجم حبيبات المواد الكيميائية المستخدمة في تركيب العقاقير الطبية المخصصة لهذا الغرض. {14} / {13}

### II. 3-1-3- هندسة الأنسجة :

يمكن لتقنية النانو أن تسهل عملية إعادة تصنيع أو إصلاح الأنسجة التالفة. لأن هندسة الأنسجة تستخدم الجسيمات النانوية وعوامل النمو لتحفيز عملية تكاثر الخلايا بشكل مصطنع. وقد أصبح هذه التكنولوجيا في يوم من الأيام بديلاً لزراعة الأعضاء أو الأعضاء الاصطناعية. ومن ناحية أخرى، تظل هندسة الأنسجة متأثرة بالجدل الأخلاقي المحيط باستخدام الخلايا الجذعية. ووفقاً لرؤية العالم كريلمان، فإن علم النانو يجمع بين جميع أنواع العلوم ويحتوي على إمكانيات لا حصر لها، لا يمكن التنبؤ بنتائجها.



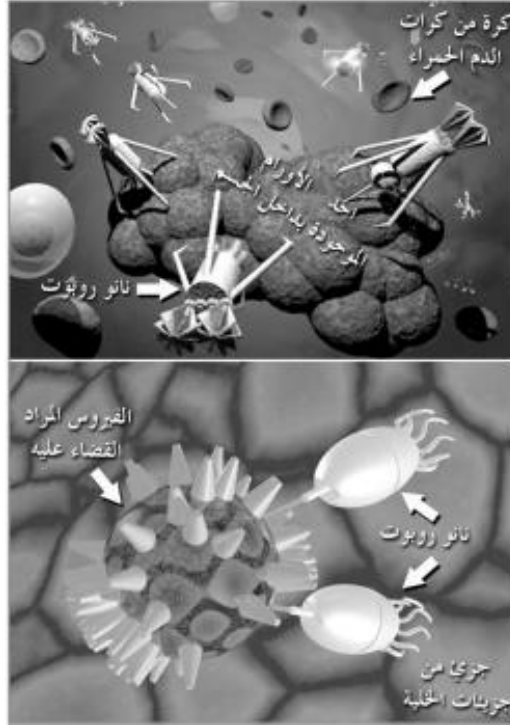
الشكل (II-7) هندسة الأنسجة {14}

II. 3-1-4- تم استخدام أنابيب الكربون النانوية في إنتاج دعامات مرنة ومتينة، تُقبلها الجسم دون رفض من الجهاز المناعي، ويتم استخدامها حالياً بجانب الأنابيب المعدنية. تُوضع هذه الدعامات داخل الشرايين التي تعاني من تراكم الكوليسترول، مما يعوق تدفق الدم الذي يحمل الأكسجين والغذاء إلى كافة أنحاء الجسم. بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدام الأنابيب الكربونية النانوية في صنع حساسات بيولوجية، تتحرك مع الدم وتقدم معلومات عن آلية تكون الكوليسترول داخل الشرايين والأوردة. تُرسل هذه الحساسات إشارات يتم استقبالها وتحليلها من قبل أجهزة خارج الجسم، بهدف تطوير علاج مخصص لكل حالة على حدة. بفعل ذلك، يمكن للعقار الشخصي أن يحل محل العقار العام ويكون فعالاً أكثر. {14}

II. 3-1-5- تم استخدام الفولورين (وهو عبارة عن كريات كربون) في إنتاج أدوية لعلاج اعتلال المخ الناجم عن مرض الزهايمر واعتلال الأعصاب الحركية. كما تم استخدامه في عمليات ترميم واستبدال الأنسجة التالفة، حيث تُغطى بمواد نانوية تتفق معها بشكل حيوي وتلتصق بها بقوة، مما يؤدي إلى نجاح عمليات الترميم والاستبدال. تساعد حبيبات الفولورين في استبدال الجينات المريضة التي تسبب أمراضاً وراثية لا علاج لها بجينات سليمة، وذلك لأن بقاء الجينات المريضة مع الشخص المصاب يمكن أن ينتقلها إلى أجياله من بعده.

بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام الفولورين في تصميم جهاز نانوي يستطيع إزالة أي انسداد في الشرايين والأوردة وحتى الشعيرات الدموية دون الحاجة لجراحة، وبذلك يتم حل مشكلة الأشخاص الذين يعانون من الجلطات. {14}

II. 3-1-6- ويتجلى تطبيق هذه التكنولوجيا في المجال الطبي وتحديدا في الممارسات العلاجية والوقائية، من خلال استخدام أجهزة النانو روبوت. حيث تُمكن هذه الروبوتات الجراحين من السيطرة على أجهزة دقيقة أثناء إجراء العمليات الجراحية الحرجة والدقيقة. يستخدم الجراح عصاة التحكم التي تمكنه من التحكم بذراع الروبوت الذي يحمل الأجهزة الدقيقة وكاميرا مصغرة. هذا يسمح بتحويل التحركات الكبيرة إلى حركات دقيقة، مما يتيح مزيداً من الدقة في الجراحة. {14}



الشكل (II-8) النانو روبوت {14}

يوضح الشكل العلوي شكلا افتراضيا للنانو روبوت المتوقع إنتاجه مستقبلا في أثناء إجرائه لاستئصال موضعي لورم سرطاني داخلي، بينما يوض الشكل السفلي نوعا آخر من النانو روبوت يُتوقع إنتاجه مستقبلا حيث يُستخدم عن طريق توجيهه إلى أحد الفيروسات الغازية لعضو ما بالجسم حيث يسحقه عن طريق إطلاق أشعة من الليزر بدقة عالية، من دون أن تتأثر بذلك خلايا الجسم الحاضنة لهذا الفيروس.

### II. 3-2- تكنولوجيا النانو والأمن الغذائي:

للغذاء أهمية كبيرة كونه التحدي الأول الذي يواجه البشرية منذ القدم وأيضاً في العصر الحالي. و مع التطورات الهائلة والزيادة في التعداد السكاني، أصبحت قضية الأمن الغذائي أكثر أهمية من أي وقت مضى. مما دفع العلماء والباحثين إلى العمل بجد وتوظيف مختلف التقنيات الحديثة ومن أهمها تقنية النانو لاستكشاف حلول تساهم في تعزيز جودة وسلامة الغذاء المتناول. {1}

و تعد تقنية النانو في تحسين منتجات الصناعات الغذائية ورفع قيمتها وجودتها، أحد أهم التطبيقات الحديثة المهمة المرتبطة مباشرة بمجال الرعاية الصحية للإنسان وسلامته وحمايته من الأمراض والمخاطر الناجمة عن عشوائية تناول الطعام. ومن المؤسف أن تتجلى هذه المشكلة بكل أثارها السلبية الخطيرة في منطقتنا العربية. فقد أدت العادات الغذائية المتوارثة لدينا إلى

أن تعاني فئات عريضة من أفراد شعوبنا العربية، في مختلف الأعمار من زيادة الوزن والسمنة المفرطة، مما أدى إلى زيادة مخيفة في نسبة المصابين بداء السكري، وارتفاع ضغط الدم المزمن، وتأثير ذلك في سلامة وصحة القلب والشرايين والكبد والكلية. {14}

### II. 3-2-1- الغذاء النانوي :

في الآونة الأخيرة، اكتسب مصطلح "الأغذية النانوية" شهرة كبيرة في حياتنا اليومية، متخذاً أشكالاً مختلفة. لقد حدثت زيادة ملحوظة في عدد المنتجات والمكملات الغذائية التي تفتخر بأنها تم تطويرها باستخدام تقنيات النانو، مما أدى إلى إنشاء أقسام مخصصة في متاجر المواد الغذائية لعرض هذه العناصر. بالنسبة للعديد من الأفراد الذين عانوا منذ فترة طويلة من محدودية الوصول إلى الأطعمة المغذية التي تجمع بين الصفات المرغوبة غير الموجودة في المنتجات الغذائية الأخرى، مثل المذاق الرائع والعناصر الغذائية الوفيرة والمحتوى المنخفض من السعرات الحرارية، ويشير مصطلح "الأغذية النانوية" إلى الأغذية والمنتجات الغذائية التي تخضع لتقنيات تكنولوجيا النانو في مراحل مختلفة من الإنتاج، بما في ذلك الزراعة والمعالجة والتعبئة والحفظ. ، و تشمل طرق تصنيع الغذاء والطعام بواسطة "الطريقة النانوية" جميع العمليات الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية التي تهدف إلى تحسين جودة الغذاء وخفض محتواه الضار، من خلال التحكم في بنية وتركيب مكوناته الأساسية على المستوى الجزيئي. ويُعبّر هذا المصطلح أيضاً عن العمليات الخاصة المتعلقة بإضافة جزيئات وذرات العناصر ومركبات أخرى

إلى مادة الغذاء الرئيسية بهدف زيادة توازنها وتكاملها مع الحفاظ على مذاقها ونكهتها ورائحتها المحببة. {3/14}

والجدول (II-1) التالي يوضح تطبيقات تقنية النانو في بعض المنتجات الغذائية {14/3}

آلية عمل المواد النانوية	المواد النانوية الداخلة في تركيب المنتج
<p>بفضل تصميمها النانوي، تتمتع حبيبات النانو بمساحة سطحية هائلة نسبيًا نظرًا لتناقص أقطار حبيباتها. هذا التصميم يزيد من قدرتها على امتصاص الرطوبة، مما يؤدي إلى إطلاق وتحرير أيونات غاز الهيدروجين من سطحها. تلعب هذه الأيونات الحرة دورًا فعالًا كمضادات أكسدة عالية القدرة على المستوى الجزيئي، مما يسهم في تحسين الخصائص الوظيفية وفعاليتها.</p>	<p>المكملات الغذائية                      هياكل جزيئية تتألف من حبيبات نانوية لمعادن مختلفة كالحديد ، الزنك، وكذلك الكبسولات الجيلاتينية نانوية المسام المحتوية على تركيزات عالية من زيوت الأسماك الشهيرة "الأوميغا 3 Omega3" ومواد الأنزيمات المصاحبة لها ، التي تعمل على تشغيل تلك الأنزيمات بكفاءة ويسر مثل الـ Q10 ، وغيرها ضمن الأغذية النانوية. وتتكون المواد النانوية المراد إضافتها إلى الأغذية من هياكل جزيئية لهيدريدات السيليكا المؤلفة من حبيبات نانوية تتراوح أقطارها من 1 إلى 5 نانومترات.</p>
<p>صغر أحجام حبيبات الحديد يؤدي إلى سهولة بالغة في امتصاص خلايا الجسم لها والتفاعل السريع معه على مستوى الخلية الأحادية من الجسم. وليس بالضرورة تناول تلك المشروبات إذ أن الحبيبات المخلفة للحديد يمكن إضافتها إلى أنواع الدقيق المختلفة المستخدمة في صناعة مختلف المخبوزات والحلويات، دون أن يكون لهذا أية آثار سلبية تنعكس على مذاق ورائحة المنتج</p>	<p>المشروبات الغازية والصحية                      تحتوي على حبيبات نانوية لفلز الحديد الحر، تصل أبعاد أقطارها إلى نحو 300 نانومتر ، وهناك العديد من الأمثلة الخاصة بتصنيع عناصر المواد الفلزية المهمة الأخرى كالسيلينيوم، الزنك، الكالسيوم، الماغنيسيوم وغيرها وتوظيفها كمكملات غذائية فعالة</p>
<p>تظهر أنابيب الكربون النانوية عن الكائنات الدقيقة بدقة فائقة، بما في ذلك البروتينات السامة المرتبطة بتلف وفساد الأطعمة والمشروبات المحفوظة ، مما يسمح بالكشف المبكر عن التلف. ويقوم كذلك الكربون بلاك بالمهام نفسها، وذلك عن طريق التغير في لونه المصاحب لأي أنشطة بكتيرية يتم تعيينها</p>	<p>الحساسات النانوية                      أنابيب الكربون النانوية حبيبات الكربون بلاك النانوية فائقة النعومة (50 نانومترا).</p>
<p>تمنع الطبقات النانوية المغلفة للأسطح الخارجية للأطعمة والمنتجات الغذائية، تسرب الغازات إلى سطح الأطعمة، لذلك يضمن وجودها عدم تأثر الأطعمة بالعوامل الخارجية المحيطة، مثل الرطوبة والإشعاعات والتي تؤدي دائما إلى فساد الغذاء أو تلوثه . وتتميز الطبقات الواقية المضادة للأكسدة، بكونها عناصر لمواد نانوية آمنة غير سامة متوافقة حيويًا مع الإنسان، لذا فلا تلزم إزالتها عند تناول المنتج الغذائي. و تتمتع تلك الأكاسيد بقدرتها على تحليل الملوثات من المواد العضوية</p>	<p>وقاية أسطح الأطعمة الطازجة من التلوث البكتيري                      للحفاظ على مجموعة واسعة من المنتجات الغذائية الطازجة بما في ذلك اللحوم والفواكه والخضروات ومنتجات الألبان والحلويات والخبز. يتم ذلك عن طريق معالجة أسطحها الخارجية وتغطيتها بطبقة رقيقة شفافة لا ترى بالعين المجردة يقل سمكها عن 5 نانومترات . وتتكون هذه الطبقات الرقيقة من جسيمات نانوية آمنة غير سامة مثل فلز الفضة وبعض أكاسيد الفلزات مثل ثاني أكسيد التيتانيوم و TiO2 ، وأكسيد الزنك ZnO وأكسيد النحاس</p>

<p>CuO، وهي المواد الأكثر شيوعاً واستخداماً في هذا المجال. وتجدر الإشارة إلى أن حبيبات فلز الفضة التي لا تتعدى أبعاد أقطارها عن 100 نانومتر.</p>	<p>والبكتيريا، ومقاومة ودحر الميكروبات التي قد تتراكم على الأسطح الخارجية للمنتجات الغذائية خلال فترات الحفظ.</p>
<p>تصغير مقاييس جسيمات الملح والسكر إلى المستوى النانوي يؤدي إلى زيادة مساحة أسطحها التي تتلامس السطح الخارجي للسان داخل الفم وبالتالي فإن هذا يؤدي على زيادة إحساسه بالمذاق الحاذق" لتلك الجسيمات مما يعني أنه في الإمكان إضافة ربع الكمية التي أُلْفنا إضافتها من الملح على طعامنا ، وذلك دون أن نشعر بأي تغير في المذاق و الشيء نفسه لجسيمات السكر حيث يتم التحكم في مقاييس أبعاد أقطارها ، كي تستخدم في صناعة الحلويات لتناسب احتياجات مرضى السكر والأشخاص الذين يتبعون برامج غذائية خاصة</p>	<p>التصدي للسموم البيضاء "الملح والسكر" توقّر حبيبات الملح والسكر بأحجام نانوية يُعدّ خطوة مهمة في مجال الأغذية والمذاقات. يرجع هذا التقدم إلى مبدأ تقنية النانو، الذي يعتمد على تصغير أحجام المواد. أي تقليص أحجام حبيبات الملح والسكر كتصغير مقاييس الحبيبات البلورية من كلوريد الصوديوم (ملح الطعام NaCl) إلى نحو 10 نانومتر.</p>

### II. 2-2-3- تعبئة وتغليف جدول (II-1) تطبيقات تقنية النانو في بعض المنتجات الغذائية {14/3} المواد الغذائية

تشمل التطبيقات الرئيسية لتكنولوجيا النانو في قطاع الصناعات الغذائية تعبئة وتغليف المنتجات الغذائية بمواد نانوية، حيث يتم تعبئة وتغليف أكثر من 500 نوع من المنتجات الغذائية، وتقدم هذه التقنية فئة جديدة من المواد المترابطة إذ تُضاف حبيبات أو أنابيب نانوية إلى المواد البوليمرية المستخدمة في التغليف لتحسين أدائها وتعزيز خواصها الميكانيكية وممانتها ، مما يؤدي إلى زيادة القوة والتحمل لمختلف الأحمال والظغوط والظروف الخارجية التي قد تتم مواجهتها أثناء النقل والتخزين. بالإضافة إلى ذلك، فإن إدراج هذه المواد النانوية في العبوات يساهم في تقليل وزنها.

و على مدى السنوات الماضية تولت الشركات المتخصصة في صناعة العبوات الغذائية اهتماماً متزايداً في تطوير منتجاتها، وخاصة القوارير البلاستيكية المستخدمة في حفظ مجموعة متنوعة من المنتجات الغذائية والمشروبات والسوائل. إذ يهدفون إلى تجهيز هذه العبوات بمستوى متقارب من القوة والصلابة لنظيراتها الزجاجية، وفي الوقت نفسه تجاوزها في مقاومة الكسر الذي يمكن أن يحدث نتيجة للتداول أو النقل غير الحذر. لتحقيق هذا الهدف، تُعزز مادة البلاستيك بإضافة أنابيب وحبيبات نانوية من الصلصال، مما يمنحها القوة اللازمة للمنافسة مع القوارير الزجاجية. بفضل هذه التقنية، تستطيع القوارير البلاستيكية الاحتفاظ بالسوائل داخلها دون تأثر بمشاكل التخزين المعروفة مثل التلف، مما يضمن بقاء السوائل سليمة لفترات تتراوح بين 6 إلى 18 شهراً. {3/14}.

### II. 3-3- تقنية النانو وبيئة :

نظراً للارتباط الوثيق بين صحة الإنسان والظروف البيئية التي يعيش فيها، فإن مجال حماية البيئة وإزالة الملوثات البيئية يعد من أبرز المجالات التطبيقية التي حظيت فيها تكنولوجيا النانو بأكبر قدر من الاهتمام. ويُتوقع أن تتجه تطبيقات هذه التقنية نحو ابتكار مواد نانوية جديدة وأنظمة حديثة وأدوات فعالة لحماية البيئة من خلال المحاور التالية :

- تنظيف البيئة والقضاء على الملوثات البيئية التي تراكمت على مر السنين.
- تطوير وتحديث الأساليب والأنظمة الحالية لإزالة ومراقبة الملوثات
- إنتاج مواد نانوية متطورة وتوفير طرق فعالة واقتصادية للحصول على الطاقة النظيفة
- تطوير أنظمة تنبؤ حديثة للحماية المستقبلية من مشاكل بيئية محتملة {14}

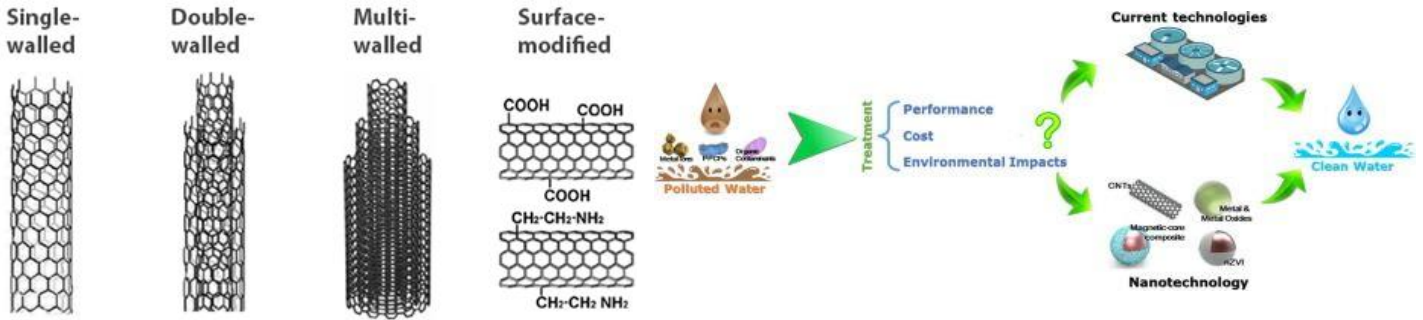
### II. 3-3-1- تقنية المياه :

يعتبر نقص المياه من بين المشاكل الجادة التي تواجه العديد من الدول النامية. فالماء جوهر الحياة والعجز والفشل في توفير مصادر آمنة ونظيفة لن يؤدي إلى تدمير صحة الإنسان فحسب، بل سيؤدي أيضاً إلى تدمير كل أشكال الحياة على سطح كوكبنا..

وفي هذا الإطار فإن البشرية بحاجة ماسة إلى إيجاد طرق مبتكرة ومواد فعالة لمعالجة وتنقية المياه فقد وجد ان استخدام تقنية النانو في تطوير تقنيات معالجة المياه التقليدية، كالمعالجات الكيميائية وتحلية المياه والمعالجة بالأشعة فوق البنفسجية، يمكن أن يساهم في تعزيز كفاءة هذه التقنيات، وبالتالي توفير مياه صالحة للاستخدام . تقدم تقنية النانو حالياً ثلاث تقنيات معالجة لهذا المجال المهم، بما في ذلك: أغشية أنابيب النانو الكربونية (CNT membranes) ، وشباك النانو (Nano mesh) ، ومسام الخزف النانوية (Nano porous ceramics) اذ تعمل هذه التقنيات بطرق مختلفة تناسب مع خصائص كل منها، فمثلاً، تعمل تقنية مسام الخزف النانوية على حجز ومنع مرور العوالق الدقيقة والكائنات الحية الدقيقة والفيروسات من المياه العذبة كالأنهار والبحيرات.

ويجري حالياً تطوير مرشحات نانوية (Nano filters) عملية يمكنها تنقية المياه بسرعة حتى يتمكن الناس من شرب المياه المفلترة مباشرة من مصادر مختلفة: على سبيل المثال المياه الجوفية والمياه الراكدة والمياه الموحلة .

كما يجري العلماء البحث في استخدام عملية التحفيز الضوئي النانوي كبديل عن استخدام الكلور في معالجة المياه المستعملة. تعتمد هذه العملية على استخدام أشعة الشمس والمحفزات الضوئية كـ (TiO<sub>2</sub>Nps) لتطهير الماء، وتتميز بكونها عملية اقتصادية ولا تنتج مواد جانبية ضارة. يمكن تصور أن سكان الدول الفقيرة قد يكون بإمكانهم وضع المياه الملوثة في زجاجات شفافة رخيصة، وبمجرد تعريضها لأشعة الشمس، يتم تنقية المياه فيها باستخدام هذه التقنية النانوية الفعالة {14/1}.



الشكل (9-II) (CNT membranes) {70}

الشكل (10-II) معالجة المياه

### II. 3-3-1-1- مرشحات المياه النانوية :

تقدم تكنولوجيا النانو بشكل متزايد مجموعة متنوعة من مرشحات المياه المستخدمة في تحسين جودة مياه الشرب الملوثة. تُعتبر الأغشية **Membranes** والمرشحات **Filters** بأشكالها وأحجامها المختلفة حلولاً فعالة تُعمل على تنقية المياه من البكتيريا والفيروسات والمعادن الثقيلة، وكذلك تخليصها من المواد العضوية العالقة بها. تُعتبر طريقة الترشيح الفائق **Ultrafiltration** أحد أبرز الطرق الميكانيكية لتنقية المياه، حيث تُستخدم مرشحات مكونة من طبقات مترابطة مصنوعة من صفائح الألياف الزجاجية التي تحتوي على مسام نانوية الأقطار. تبدأ عملية الترشيح والتنقية بتعرض المياه لتيار من الهواء المضغوط، مما يجبرها بما تحتويه من مركبات عالقة خفيفة الوزن على الاندفاع إلى مسام أغشية أحد أوجه المرشح التي تسمح فقط بمرور جزيئات الماء **H2O Molecules** دون غيرها، وذلك رجوعاً إلى تدني جزيئات الماء عن أبعاد أقطار الفتحات المسامية لأغشية المرشح، ومن ثم تحجز جسيمات الفيروسات والبكتيريا الميكرومترية وجميع جزيئات المواد العالقة بالماء والتي تزيد أبعاد أقطارها عن مقاييس أقطار فتحات غشاء المرشح. قام فريق عمل تابع لمركز تكنولوجيا النانو للعلوم البيئية والبيولوجية في جامعة رايس الأمريكية بتطوير مرشحات غشائية عن طريق إنشاء أغشية ترشيح مصنوعة من مواد سيراميكية من أكسيد الحديد **Iron Oxide Ceramic Membrane** نانوية وتسمى هذه الأغشية بالأغشية التفاعلية **Reactive Membranes** بسبب قدرتها الاستثنائية على إزالة وتحليل الملوثات والنفائات العضوية من الماء، وكذلك تطهيرها. {14}

### II. 3-3-1-2- تحلية مياه البحار والمحيطات :

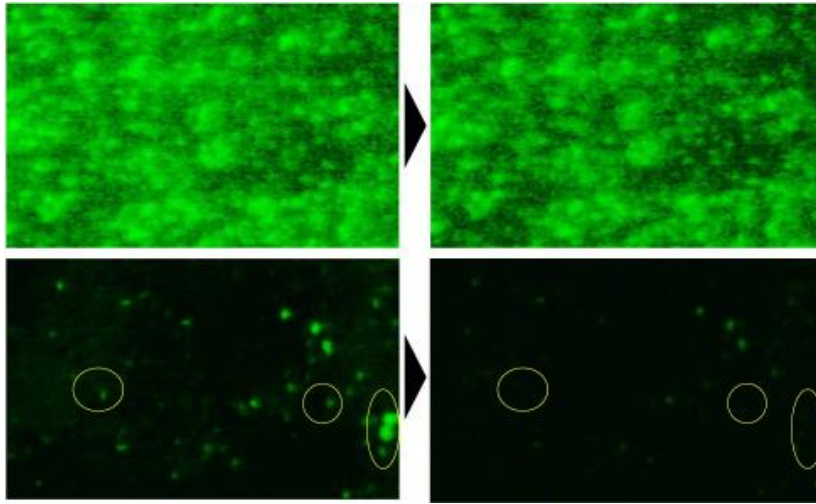
تعتبر مياه البحر من أهم مصادر المياه العذبة للإنسان وأنشطته المختلفة، إذ أنها تحتوي على أملاح ذائبة تجعلها غير صالحة للشرب أو الاستخدام في الزراعة والصناعة. تقنية التحلية **Desalination** هي العملية المستخدمة لإزالة هذه الأملاح وتحويل المياه المالحة إلى مياه صالحة للاستخدام. تعتمد التحلية على مجموعة متنوعة من التقنيات، بما في ذلك التناضح العكسي **Reverse Osmosis** ، والذي تطبق فيه ضغوط عالية لإرغام الماء المذابة به الأملاح على العبور خلال أغشية **Membrane** تقوم بالاحتفاظ بالأملاح الذائبة في الماء بينما تسمح للماء النقي بعد انتزاع الأملاح منه بالعبور من خلالها. ومن المعروف أن تقنية تحلية المياه بواسطة التناضح العكسي تعد من التقنيات عالية التكلفة، حيث يتطلب تشغيلها كميات ضخمة من المياه ومن الطاقة.



## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

تقنية النانو، وبالتحديد استخدام الأنابيب الكربونية النانوية، قد أظهرت فعالية في تقليل تكلفة عمليات التحلية بنسبة كبيرة. تتميز هذه الأنابيب بفتحات نانوية لعمليات الترشيح والفلترية إذ تسمح بتمرير جزيئات الماء النقي وحجب الأملاح المذابة فيه، وتزداد فاعلية عملية الترشيح وفلترية المياه مع استخدام حبيبات أول أكسيد المغنسيوم النانوية **MgoNPs**، وكذلك حبيبات نانوية لفلز المغنسيوم الحر **Mg**. وتبدي هذه المواد فاعلية شديدة في القضاء على البكتيريا وإبادة الجراثيم البكتيرية التي قد توجد بمياه الشرب.

بالإضافة إلى ذلك تحضّر البلورات النانوية أو ما يعرف باسم نقاط الكم **Dots Quantum** للمغنيسيا والمغنسيوم على هيئة مساحيق فائقة النعومة تتألف من كريات متناهية في الصغر تقل أقطارها عن 20 نانومترا، مما يكسبها مساحة أسطح عالية، وهذا يؤدي إلى زيادة كبيرة في فاعليتها، للقضاء على الجسيمات البكتيرية.



الشكل (II-11) مقارنة أداء الأغشية التقليدية والأغشية التي تحتوي على أنابيب الكربون النانوية {69}



الشكل (II-12) غشاء نانوي مركب {69}

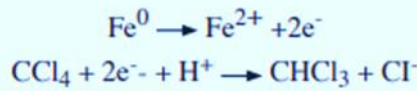
وحدة تحلية مياه البحر باستخدام غشاء نانوي مركب. يتم تمرير مياه البحر من خلال هذه الوحدة لإزالة الملح. يبدو المقطع العرضي باللون الأسود لأن أنابيب الكربون النانوية مركبة (الصورة مقدمة من جامعة شينشو) {69} ذات اللون الأخضر بالغشاء، ولكن في الغشاء النانوي المركب، تتقشر كتل البروتين الصغيرة الملتصقة بعد 52 ساعة وتختفي تقريبا (الصورة مقدمة من جامعة شينشو). {69}

II. 3-1-3-3- تنقية المياه الجوفية :

في السنوات الأخيرة، مع تزايد الاهتمام بالمواد النانوية واكتشاف خصائصها واستخداماتها المحتملة، تبين أن حبيبات بعض العناصر الفلزية وأشياء الفلزات التي تتمتع بالتكافؤ الصفري **Zero- valence Metals** ، مثل فلز الحديد صفري التكافؤ (**Fe<sup>0</sup>**)، تمتلك قدرة فعّالة على تنقية المياه الملوثة عندما يتم تصغير حجمها إلى أقل من عشرة نانومترات. إذ تسمح الأبعاد الصغيرة لجسيمات الحديد بتركيز وتواجدها بصورة مكثفة على السطح، مما يعزز من تفاعلها ونشاطها. وتعمل جزيئات الحديد النانوية على التخلص بشكل فعال من مركبات الهالوجين ومركبات الكلور الخطرة، بما في ذلك رابع كلوريد الكربون (**CCl<sub>4</sub>**) ، عن طريق تحطيم تركيبها الجزيئي، ونزع عنصر الكلور منه، وتحويل المركبات إلى مواد عضوية بسيطة لا تشكل أي ضرر على البيئة.

كما تقوم أيضا هذه الجسيمات النانوية بانتزاع عنصر الأكسجين من جميع أكاسيد النيتروجين **NO** السامة الموجودة بالمياه الملوثة وتحريرها من عنصر النيتروجين الذي ينطلق في شكل نيتروجين جوي غير ضار ولا يقتصر دور جسيمات الحديد النانوية على ماسبق فقط، بل يمتد دورها إلى تنقية المياه الملوثة من عناصر الفلزات الثقيلة مثل الزنك **As**، وأكسدته وتحويله إلى صورة كيميائية غير ضارة .

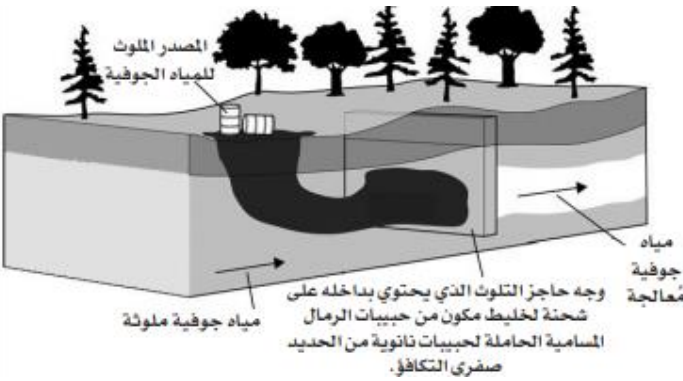
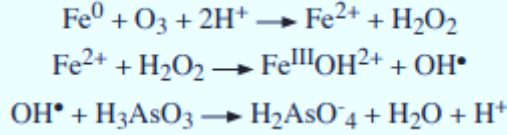
عملية تنقية المياه الجوفية من الملوثات العضوية تتضمن ضخ خليط من جسيمات الحديد النانوية وحبيبات مسامية من الرمال التي تقوم بدور ناقل لها في بئر رأسية تصل إلى طبقة صخر القاع **Bed Rock** الموجودة تحت السطح السفلي لطبقة المياه الجوفية المراد تنقيتها. تُنقذ هذه البئر، المشحونة بالحبيبات، بشكل متوازي المستطيلات لتعترض مسار سريان الطبقة المائية، كما هو موضح في الشكل (11 - 2). يُطلق على هذا النوع من البئر العمودية مصطلح "حاجز التلوث" أو "حاجب التلوث". **Contamination Barrier** "وبمجرد دخول المياه الجوفية الملوثة إلى سطح البئر بشكل عمودي على مسارها وتخرق المسام الرملية التي تحتوي على جزيئات الحديد النانوية على طول سمك البئر، تبدأ المركبات الملوثة في مواجهتها لجزيئات الحديد، التي تقوم بدورها في تكسير روابط تلك المركبات وتحويلها إلى صور عضوية غير ضارة. فعلى سبيل المثال ينتج عن عملية تنقية المياه من جزيئات رباعي كلوريد الكربون **CCl<sub>4</sub>** شديد الخطورة غاز الكلور **Cl** والكلور فورم **CHCl<sub>3</sub>** الأقل خطورة. إذ اعتمدت آلية التفاعل السابقة على تفاعل الأكسدة والاختزال، حيث تتأين جزيئات الحديد، وتتحول إلى أيونات موجبة الشحنة مضاعفة، وينطلق معها إلكترونين. وتبدأ الإلكترونات السالبة في وجود أيونات الهيدروجين بالتفاعل مع رابع كلوريد الكربون على النحو الآتي: {14}



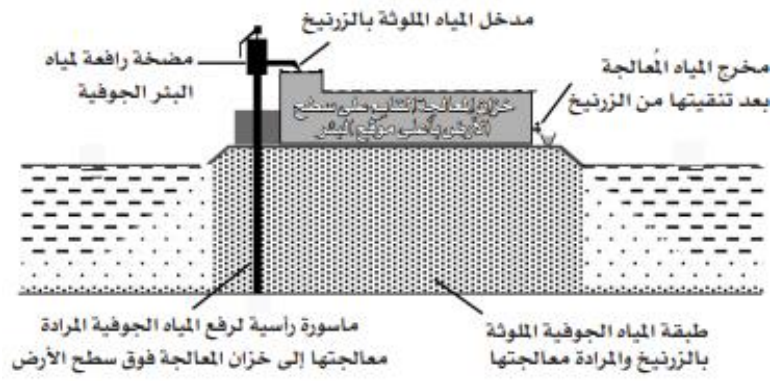
وكما هو مبين في الشكل (11-2)، تخرج المياه، بعد أن أصبحت معالجة خالية من المركبات العضوية السامة والمسرطنة، من الناحية المقابلة للبئر ، وذلك تحت تأثير الميل الطبيعي المتحكم في اتجاه سريان طبقة المياه الجوفية أظهرت نتائج التجارب الميدانية التي أجراها فريق بحث في الجامعة الأمريكية في لاهاي أن استخدام جزيئات الحديد والسبائك النانوية يمكن أن ينقي المياه الجوفية بشكل فعال ويزيل المركبات العضوية القاتلة شديدة السمية مثل مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور والمبيدات الحشرية. مثل **DDT** .

## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

كما تعتبر جزيئات الحديد عديمة التكافؤ من المحفزات الواعدة أيضاً. لإزالة مركبات الزرنيخ As من المياه الجوفية الملوثة والتي تقع بالقرب من المناطق الصناعية. وتعتمد آلية عمل جسيمات الحديد النانوية على أكسدة الزرنيخات الثلاثية عالية الذوبان في الماء لتكوين مركب الزرنيخات الخماسية ضعيفة الذوبان والذي يمكن إزالتها من الماء بسهولة بعد أن تترسب به . ويتم التفاعل على النحو التالي: {14}



الشكل (II-13) معالجة المياه الجوفية الملوثة {14}



الشكل (II-14) معالجة المياه الجوفية الملوثة بالزرنيخ {14}

### II. 3-2-3- تنقية الهواء :

يعد الارتفاع المستمر لنسبة الملوثات الغازية في الهواء من أبرز المشكلات التي تواجه البشرية في العالم اليوم، حيث يؤدي بحياة أكثر من ثلاثة ملايين شخص كل عام. لطالما ربط علماء الطب والصحة تلوث الهواء، وارتفاع تركيز الملوثات في الغلاف الجوي، بحدوث العديد من الأمراض والوفيات. تعتبر أمراض الربو والحساسية وانتفاخ الرئة والتهاب الشعب الهوائية المزمن وسرطان الرئة وأمراض القلب من أخطر الأمراض التي تصيب الإنسان بسبب استنشاق الهواء الملوث على المدى الطويل. ولا تقتصر مشكلة تلوث الهواء على الدول النامية والأقل نمواً في الجنوب، إذ يعاني مواطنو الدول الصناعية الكبرى، وخاصة الولايات المتحدة، من هذه المشكلة، حيث يعاني منها أكثر من 60% من السكان. الربو والحساسية الناتجة عن استنشاق الهواء الملوث

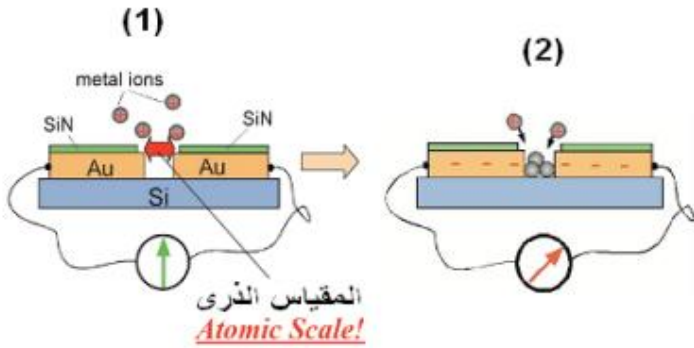
لذلك يعتبر تلوث الهواء أكثر أنواع التلوث خطورة، إذ يكمن تلوثه بالعناصر، والغازات السامة التي تكون في كثير من الحالات غير مرئية، وغير محسوسة. وعلى الرغم من وجود عدد من التقنيات التقليدية التي تعمل على اكتشاف هذا التلوث إلا أن تقنية النانو توفر أجهزة كشف ذات حساسية عالية جداً تسمى كواشف النانو، حيث يمكنها اكتشاف أي ملوثات في الهواء بدقة شديدة، قد تصل إلى حد اكتشاف بضعة جزيئات من الغازات، أو الأبخرة الملوثة.

تعتمد آلية هذه التقنية على استخدام أنابيب الكربون النانوية (CNTs)، أو جزيئات البلاتيوم النانوية (Palladium nanoparticles)، أو أسلاك أكسيد الزنك النانوية zinc oxide nanowires. تتمتع هذه الكاشفات بالقدرة على اكتشاف

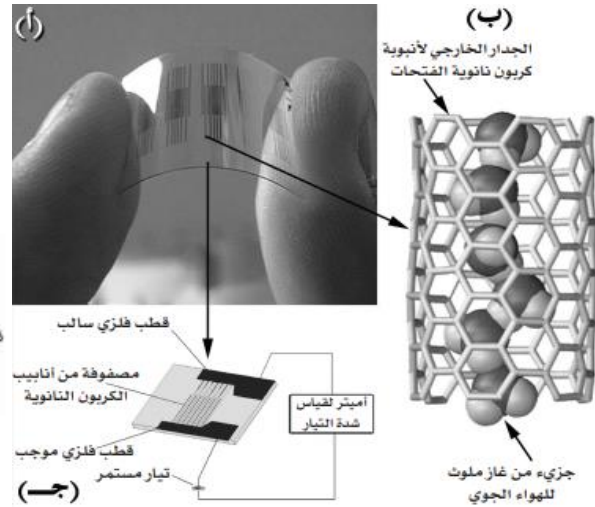
## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

جزيئات الغاز الملوثة من خلال مراقبة التغيرات في خواصها الكهربائية، بما في ذلك المقاومة والسعة. بالإضافة إلى ذلك، عندما تلتقط كاشفات النانو جزيئات الغاز الملوثة، فإنها توصل الدائرة الكهربائية، مما يسمح لكاشف النانو بالعمل، ونلاحظ أن دقة هذه الكواشف تصل إلى حد اكتشاف بضعة أيونات؛ مما يجعلها ذات حساسية فائقة.

كما يعد ثاني أكسيد التيتانيوم بصورته النانوية محفزاً ضوئياً فعالاً، حيث يتميز بسطحه المؤكسد الذي يمكنه من مقاومة وجود البكتيريا والمركبات العضوية الأخرى، مثل الأوساخ والعفن والبكتيريا، وذلك عند تعرضه لمصادر الضوء، و نظراً لهذه الخصائص الفريدة، فإن لثاني أكسيد التيتانيوم مجموعة واسعة من الاستخدامات الفريدة في مختلف المجالات، ومن بينها تنقية الهواء الجوي، حيث قامت إحدى الشركات اليابانية بفتح المجال لتطبيق حبيبات التيتانيا النانوية كمحفزات ضوئية فعالة، للتخلص من أكاسيد النيتروجين السامة (NOx) وتنقيتها من الهواء الجوي. ويتم ذلك من خلال تفكيكها وتحويلها إلى مركبات غير ضارة بالبيئة. هذا وتعد بلورات التيتانيا النانوية، التي يقل قطر حبيباتها عن 10 نانومتراً، مادة واعدة للتعامل مع أبخرة الزئبق التي تنبعث في الهواء جراء احتراق الفحم في محطات توليد الطاقة الكهربائية. وفي وجود أشعة الشمس فوق البنفسجية، تقوم هذه البلورات بأكسدة أبخرة الزئبق وتحويلها إلى أكسيد الزئبق الصلب الذي لا يشكل تهديداً على الصحة البشرية. ومن المتوقع أن تجذب بلورات التيتانيا النانوية اهتماماً كبيراً في مجالات تنقية الهواء وإزالة الملوثات، ويستند هذا التوقع إلى الاهتمام المتزايد الذي تلقاه هذه المادة الفريدة الخواص من عدة مدارس علمية تابعة لمعاهد بحثية وجامعات. {1/14}



الشكل (II-15) كواشف النانو لتنقية الهواء {1}



الشكل (II-16) تركيب إحدى الحساسات النانوية المؤلفة من أنابيب الكربون {أ، ج}. {14}

رسم تخطيطي يوضح طريقة تركيب إحدى الحساسات النانوية المؤلفة من أنابيب الكربون (أ، ج) حيث يؤدي التصاق جزيئات الغازات الملوثة للهواء بالجدران نانوية الفتحات (ب) إلى تغيير في قيم الموصلية الكهربائية لها وبالتالي يمكن التعرف على نوع الغاز الملوثة للبيئة الجوية. {14}

### II. 3-3-3- تقنية النانو والزراعة:

تلعب تكنولوجيا النانو دوراً هاماً في الزراعة، حيث توفر مجموعة كبيرة ومتنوعة من المواد النانوية التي تستخدم كأسمدة، وتعزيز نمو المحاصيل وتحسين التربة. وهذا له تأثير إيجابي على جودة المحاصيل وزيادة إنتاج الأراضي الزراعية. كذلك تُستخدم تقنية النانو في إنتاج أنواع خاصة من المبيدات الآمنة والصديقة للبيئة والمتوافقة بيولوجياً بهدف مكافحة واستهداف الآفات الضارة بشكل فعال وسريع.

ومن ناحية المبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات الزراعية فإنها تعتبر موضوعاً مثيراً للجدل في الوقت الحالي، نظراً لتأثيراتها الضارة على صحة الإنسان والحيوان، والآثار المدمرة التي تخلفها على البيئة، وقد أظهرت الأبحاث والدراسات استخدام كميات هائلة من هذه المبيدات، تصل إلى حوالي 2.5 مليون طن سنوياً، مما يؤدي إلى تلوث التربة والمياه والمحاصيل الزراعية، وزيادة حالات التسمم لدى الإنسان والحيوان، ولذلك فقد دخلت تقنية النانو في مجال تصنيع جسيمات الكيماويات الزراعية المستخدمة في مكافحة الحشرات والفطريات والآفات الزراعية التي تصيب التربة والنباتات والبذور وتتميز تلك الجسيمات بارتفاع قيمة مساحة أسطحها، مما يساهم في تقليل الكميات المستخدمة منها وبالتالي تقليل الآثار البيئية المترتبة.

وإضافة إلى مجال الإنتاج الكيميائي الزراعي، فهناك الشركات أيضاً تقوم بإنتاج حبوب نانوية بأقطار أقل من 100 نانومتر. تستخدم في صناعة المحاليل والمستحلبات الكيميائية الخاصة بتسميد التربة وتغذية النباتات الزراعية. وفقاً لسياسات حماية البيئة العالمية، هناك ميل متزايد نحو تغليف الحبوب النانوية النشطة المستخدمة في تسميد التربة داخل كبسولات بوليمر صغيرة. تمتلك هذه الكبسولات خاصية فريدة للتحلل عند تعرضها لعوامل خارجية مثل ضوء الشمس أو البيئة القلوية. مما يساعد على تحرير الجزيئات النانوية لتقوم بدورها في تخصيب التربة الزراعية، بالإضافة إلى ذلك يمكن استخدام تقنية النانو لتطوير كواشف نانوية قادرة على اكتشاف الأمراض التي تصيب النباتات وعرضها بشكل واضح، مما يساعد المزارعين على مراقبة محاصيلهم بشكل أكثر دقة واحترافية.

الطرق التقليدية المستخدمة في ري المحاصيل الزراعية تسبب هدراً كبيراً للمياه، حيث يبلغ معدل التبخر حوالي 50% في المناطق ذات الحرارة العالية، مما يؤدي إلى زيادة ملوحة التربة وانخفاض خصوبتها. فقد توصل الباحثون إلى حل لمشكلة نقص مياه الري وتوفيره باستخدام تقنية النانو والتي تعتبر من الطرق الحديثة للزراعة ومن الملاحظ أن تقنية النانو سيكون لها أثر واضح في المستقبل القريب. حيث تمت زراعة محصول القمح على أرض مشروع، وتبين أن تطبيق هذه التقنية في زراعة المناطق الصحراوية وفر أكثر من 30% من مياه الري للمحصول، مما يعني أنه تم استخدام التقنية لري الأراضي في المناطق الصحراوية حيث هناك نقص خطير في المياه وفي ظل النقص المتوقع في مياه الري مستقبلاً ستزداد المساحة الزراعية في المناطق الصحراوية

وأيضاً نال هذا المشكل اهتماماً من قبل علماء النانو لحلّه وذلك من خلال ابتكار طريقة فريدة تستهدف تقليل تبخر المياه وتحكم في معدل جريانها السطحي، وذلك باستخدام معدن الزيوليت. إذ يعتبر هذا الأخير معدن بلوري يتكون من السيليكون والألمنيوم والأكسجين، ويتميز بتركيبه الأسفنجي الذي يتضمن مساماً دقيقة وفجوات نانوية. الذي يمنحه ميزة على امتصاص السوائل بنسبة تعادل نصف حجمه، وقد استُغل هذا التميز في مجال ري النباتات والمحاصيل الزراعية.

## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

ويتم وضع حبيبات الزيوليت في التربة، حيث تقوم بتخزين كميات كبيرة من مياه الري داخل مسامها، ثم تُخرج هذه المياه ببطء لتحقق استدامة عملية الري. وتقدم طريقة الري هذه مزايا عديدة، منها تخفيض كميات المياه المستخدمة والحد من فقدانها بسبب التبخر أو التسرب إلى داخل التربة، بالإضافة إلى:

- تحقيق نمو جيد للمحاصيل الزراعية.

- تحسين كفاءة الأسمدة المستخدمة في تغذية التربة.

- زيادة إنتاجية المحصول.

- تحسين جودة التربة واستدامتها على المدى الطويل.

- تقليل فقدان العناصر الغذائية الطبيعية في التربة الزراعية.

ومن المتوقع أن يتزايد دور هذه التكنولوجيا في السنوات المقبلة، حيث ستساهم إلى جانب تقنيات الهندسة الوراثية، في خلق وسائل اقتصادية وأساليب فريدة جديدة تهدف إلى تحسين جودة المحاصيل ورفع جودتها عبر التحكم الآمن في التلاعب الجيني للمزروعات وهذا يضمن زيادة في إنتاجية المحاصيل وجودتها. {3/1/14}

### II. 3-4- تقنية النانو والطاقة :

لقد شهدت العقود القليلة الماضية جهودًا مكثفة في مجالات العلوم والهندسة بهدف تطوير تقنيات الطاقة، والتي من شأنها تحسين الحياة على مستوى العالم بشكل عام. يُعدّ التصنيع النانوي أحد الفروع الهامة لتقنية النانو المرتبطة بالطاقة، حيث يتضمن تصميم وتصنيع أجهزة على مقياس النانومتر. يُساعد تصنيع الأجهزة التي يقل حجمها عن 100 نانومتر في ابتكار وتطوير أساليب جديدة لاستحداث الطاقة وتخزينها ونقلها، مما يمنح العلماء والمهندسين مستوى عالٍ من التحكم . يُؤهل هذا التقدم لحل مجموعة من المشكلات المتعلقة بالتقنيات الحالية للطاقة، التي يواجهها العالم اليوم. وقد بدأ العلماء والمهندسون في العمل على تطبيق هذه التقنية في تطوير منتجات استهلاكية، حيث تشمل فوائد هذه المنتجات زيادة كفاءة الإنارة والتدفئة، وزيادة سعة التخزين الكهربائي، والحد من التلوث الناتج عن استخدام الطاقة. ونتيجة لذلك أصبح استثمار رأس المال في البحث وتطوير التقنية النانوية أمرًا ذا أولوية قصوى.

ومن أكثر المشاريع المتقدمة في قطاع الطاقة هي التخزين والتحويل، وتحسين التصنيع من خلال تقليل المواد المستخدمة ومعدلات عملية التصنيع، وتوفير الطاقة من خلال طرق العزل الأمثل، وتوفير مصادر الطاقة المتجددة.

ويمكن تحقيق ذلك باستخدام طرق الإضاءة أو الحرق المناسبة، بالإضافة إلى استخدام مواد إنارة أقوى في قطاع النقل. يمكن للمصابيح الكهربائية المستخدمة حاليًا تحويل حوالي 5٪ فقط من الطاقة الكهربائية إلى طاقة ضوئية. ومع ذلك، فإن أساليب تكنولوجيا النانو، مثل مصابيح الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) أو الذرات المحددة كميًا (QCA) ، قد تؤدي إلى ترشيد استهلاك الكهرباء لأغراض الإضاءة.

بالإضافة إلى أن أحد أنماط الطاقة الصديقة للبيئة هو خلية وقود تستخدم الهيدروجين لإشعالها، والتي يتم توليدها بصورة مثالية من مصدر طاقة متجدد. وتعد المواد النانوية المثالية المستخدمة في خلايا الوقود هي المحفزات المكونة من جزيئات المعادن النبيلة المدعمة بالكربون، والتي يبلغ قياسها بين 1 إلى 5 نانومتر. وتحتوي المواد المناسبة لتخزين الهيدروجين على أعداد كبيرة من المسام النانوية الصغيرة .

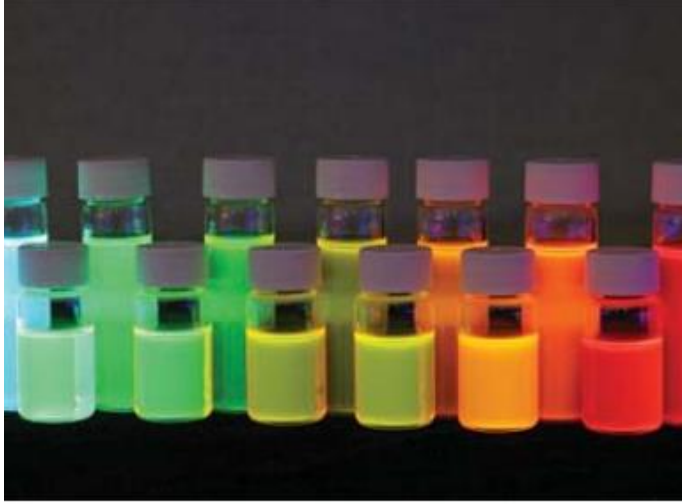
ويتم استخدام العديد من المواد النانوية منها الأنابيب النانوية، والزيوليت، والألوانيت في مجالات البحث والتحقيق. كما قد تساهم تقنية النانو أيضاً في تقليل الملوثات المنبعثة من محركات الاحتراق الداخلي من خلال استخدام مرشحات النانوية، والتي يمكنها تنقية وتنظيف العوادم ميكانيكياً من خلال المحولات المحفزة والقائمة على جزيئات المعادن النبيلة الثانوية أو من خلال المغلفات المحفزة على جدران الاسطوانة والجزيئات النانوية المحفزة والتي قد تستخدم كذلك كإضافات للوقود. {1/3}

### II. 3-4-1- تقنية النانو والطاقة الشمسية :

الطاقة الشمسية تُعد من المصادر الأساسية حالياً على كوكبنا ، فمنذ اكتشاف الظاهرة الكهروضوئية، بدأ الإنسان ينظر إلى الشمس كمصدر للطاقة الكهربائية.

تقوم خلايا الطاقة الشمسية بتحويل طاقة الشمس الضوئية إلى طاقة كهربائية، ومنذ القرن العشرين بدأت الجهود في تطوير هذه الخلايا لزيادة كفاءتها وتقليل تكلفتها. ومع ذلك، ما زالت تقنية الطاقة الشمسية تواجه بعض التحديات مثل انخفاض كفاءة الخلايا التقليدية وارتفاع تكلفة إنتاجها ، ففي خلايا الطاقة الشمسية المستخدمة حالياً، توجد طبقات متعددة من أشباه الموصلات المكسدة معاً لامتصاص الضوء بصور عدة للطاقة، لكن هذه الخلايا لا تزال تستخدم فقط نسبة قليلة من طاقة الشمس، وتتراوح كفاءتها بين 15-20%. ورغم أنه تم تحسين كفاءة محرك الاحتراق الداخلي في الوقت الحالي لتتراوح بين 30-40%، إلا أنه في العصر الحالي، توفر التقنيات النانوية حلاً واعداً لهذه المشكلة. فالجسيمات النانوية تتميز بخصائص فريدة تمكنها من تحسين استخدام الطاقة الشمسية فعلى سبيل المثال: تعد رقائق النانو (Nano-flakes) إحدى تراكيب النانو البلورية التي لها القدرة على تحويل أكثر من 30% من الطاقة الشمسية إلى كهرباء ، والسبب في ذلك الأبعاد الدقيقة (أبعاد النانو التي تتميز بها هذه التراكيب ومن التطبيقات المستقبلية الفريدة التي تعد بها تقنية النانو تحويل أكثر من 60% من الطاقة الشمسية إلى كهرباء، وذلك حسب ما صرحت به الحسابات النظرية، وباستخدام النقاط الكمية (Quantum Dots) وهي جسيمات نانو شبه موصلة ، والتي تتراوح أبعادها ما بين 2 إلى 10 نانو مترات، أي ما يعادل 10 إلى 50 ذرة. وتتميز النقاط الكمية بقدرتها على تحويل نطاق واسع من الطيف الكهرومغناطيسي إلى طاقة كهربائية بكفاءة عالية .

كما استخدم باحثون في معهد علوم المواد بمدينة تسكوبا باليابان، وعلى رأسهم العالم المصري المسلم البروفيسور شريف الصفقي أنابيب النانومترية كضوء حثي؛ لزيادة كفاءة الخلايا الشمسية في تحويل الطاقة الشمسية وتخزينها. ومن أهم الفوائد التي تعطيها الأكاسيد البلورية داخل الأنابيب أو الأسلاك النانومترية كأكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) ، هي استطاعتها على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، وتعزيز الانبعاث الطيفي في المنطقة المرئية. وثبتت هذه الخاصية أنها مفيدة للغاية في إنتاج وتطوير الخلايا الشمسية، التي تحمل وعداً كبيراً كمصدر للطاقة المتجددة. ويعمل البروفيسور الصفقي وفريقه حالياً بجد على مشروع بحثي يهدف إلى تصميم وبناء الأنابيب النانوية والأسلاك المبطنه داخلياً بالأصبغ الحفزية. الهدف من هذا المشروع هو تعزيز امتصاص الطاقة الشمسية، وبالتالي إحداث ثورة في صناعة الخلايا الشمسية وتوسيع إمكانيات تحويل الضوء المرئي إلى طاقة كهربائية من خلال قدرات الامتصاص الواسعة لأكاسيد أشباه الموصلات داخل الأنابيب والأسلاك النانوية. ومن خلال هذا التصميم المبتكر، من المتوقع أن يتم امتصاص الضوء الشمسي بسهولة وتحويله إلى طاقة ضوئية بكفاءة غير مسبوقة تتجاوز المعايير الحالية، ومن المحتمل أن تصل إلى نسبة ملحوظة تبلغ 21%. وستكون نتائج هذا المشروع مؤثرة بشكل خاص في المناطق التي تتمتع بأشعة الشمس الوفيرة على مدار العا. {3/1}.



الشكل (17-II) الخلايا الشمسية النانوية {1}

الشكل (18-II) النقاط الكمية التي يمكنها تحويل أكثر من 60% من طاقة الشمس إلى طاقة كهربائية ولها القدرة على تغيير لونها وفقاً لتغيير أبعادها {1}

### II. 3-4-2- تقنية النانو والنفط :

يظل النفط السلعة الرئيسية في إنتاج الطاقة والتصنيع في معظم دول العالم، مع استمرار التوقعات العلمية في وجود احتياطات كبيرة منه في الدول المنتجة والمناطق الواعدة. تتعاون الشركات النفطية مع معاهد البحوث العلمية للاستفادة من التقنيات المتطورة في الصناعة النفطية، بما في ذلك تقنية النانو، التي يمكن استخدامها في مراحل متعددة من عمليات الإنتاج النفطي.

تسعى بعض الشركات إلى استخدام تقنيات حديثة مثل مجسات الإنسالات النانوية (النانو روبوت) لرصد مستوى المخزون النفطي ومواقعه في الحقول. يعتبر هذا المجس بمثابة روبوت في غاية الصغر، حيث لا يتعدى حجمه بضع مئات من النانومترات، ويمكنه المرور عبر الفجوات المسامية والمجازات الضيقة في الصخور التي تحتوي على المكنم النفطي. تُصنع هذه المجسات بأعداد كبيرة وتُضخ إلى باطن الأرض مع الماء الذي يحقن في المكنم لدفع النفط.

أثناء مرورها عبر المكنم، تقوم المجسات بجمع معلومات عن الضغط والحرارة ونوعية السوائل، وتُخزن هذه المعلومات في ذاكرة حاسوبية. وعند وصول النفط إلى الآبار المنتجة، يتم استخراج المجسات منه واستخلاص المعلومات المخزنة فيها. يُمكن من خلال هذه الطريقة رسم خريطة دقيقة لخواص المكنم بصورة لا تصدق في الوقت الحالي، مما يمثل نقلة نوعية في قدرة الرصد والمراقبة في صناعة النفط. {1}

### II. 3-4-3- الطاقة البديلة :

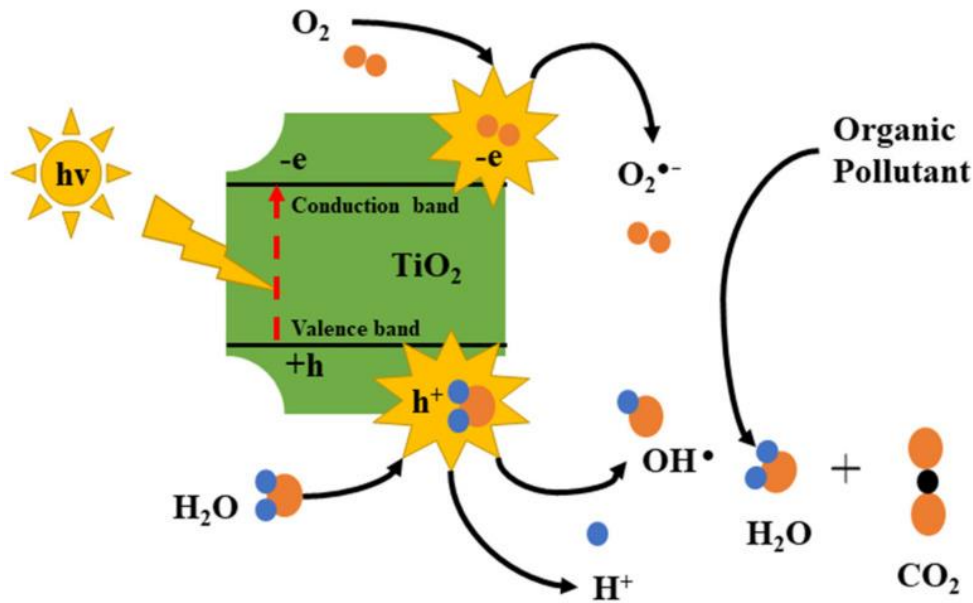
تواجه الطاقة التقليدية المستمدة من الوقود الأحفوري العديد من التحديات والقيود بسبب طبيعتها غير المتجددة، مما يثير القلق بشأن توافرها للاستخدام المستدام في المستقبل. وبالتالي، هناك حاجة ملحة للباحثين والعلماء للبحث عن مصادر طاقة متجددة ومتاحة بسهولة. على العكس من الوقود الأحفوري، تُعتبر طرق إنتاج الطاقة الخضراء، مثل تقسيم الماء واختزال ثاني أكسيد الكربون الكهروكيميائي، والمولدات النانوية القائمة على الكهرباء الانضغاطية، خيارات ممتازة لإنتاج الطاقة الكهربائية. وعند تقليص حجمها إلى أبعاد نانوية، يمكن للمواد النانوية تخزين الطاقة بأشكال مختلفة مما يجعلها مناسبة لتطبيقات تخزين الطاقة.



## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

خلال التفاعلات التحفيزية الضوئية، يمكن للإلكترونات والثقوب المستحثة ضوئياً أن تؤدي إلى إنتاج أنواع مختلفة من الأكسجين التفاعلية، والتي تساهم في تفاعلات تطور الهيدروجين وتفاعلات اختزال الأكسجين. تُظهر هذه الأنواع التفاعلية فعالية في التخلص من التلوث في البيئة، مثل جزيئات الصبغة العضوية والمضادات الحيوية المتبقية. ونظراً لمساحة السطح الواسعة وإمكانية الأكسدة المناسبة والنقل الفعال للحامل، فإن المواد النانوية شبه الموصلة تعتبر مناسبة لإنتاج وتخزين الطاقة بتكلفة منخفضة. ومثال على ذلك، يمكن استخدام الأنود الضوئي المركب النانوي  $TiO_2$  مع جسيمات نانوية معدنية لإنتاج الطاقة عن طريق تقسيم الماء الكهروكيميائي باستخدام آليات الكهروكيميائية الضوئية (PEC) إذ يُعدّ إنتاج الهيدروجين بواسطة التحفيز الضوئي من انقسام الماء باستخدام أشباه الموصلات العاملة بالطاقة الشمسية تقنية مثيرة للاهتمام لتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كيميائية. في سياق معالجة مياه الصرف الصحي، يُعتبر التحلل التحفيزي الضوئي للجزيئات العضوية الضارة باستخدام أشباه الموصلات الضوئية نهجاً واعداً لمعالجة مشكلات التلوث البيئي. يُعرف  $TiO_2$  بأنه محفز ضوئي تقليدي لأشباه الموصلات، يتمتع بمزايا عديدة، بما في ذلك استجابة ضوئية جيدة، واستقرار كيميائي ممتاز، وسعر منخفض، وعدم السمية، وطبيعة صديقة للبيئة. يُستخدم عادة لتعزيز تحلل الملوثات العضوية السامة والضارة للحد من الأضرار البيئية. يمكن تفسير نشاط التحلل الضوئي الأساسي لـ  $TiO_2$  من خلال تكوين الحاملة الشحنة وتوليد الأنواع التفاعلية.

بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدام حصادات الطاقة النانوية الذكية التي تستجيب لمحفزات خارجية معينة، مثل درجة الحرارة والمجال الكهربائي والقوة الميكانيكية، كطريقة لتصنيع أجهزة ذاتية الاعتماد. على سبيل المثال، يمكن لحصادات الطاقة الذكية القائمة على الكهرباء الانضغاطية الاستفادة من الطاقة الميكانيكية لتوفير خرج كهربائي مرغوب فيه، مما يوفر طريقة أخرى لحصاد الطاقة. {47/42/41/68}



الشكل (II-19) رسم توضيحي لعملية التحفيز الضوئي باستخدام المحفز النانوي  $TiO_2$  {68}.

### II. 3-5- تقنية النانو والالكترونيات :

تعد الإلكترونيات العمود الفقري للتكنولوجيا الحديثة وتعد الركيزة الأساسية لجميع التقنيات التي تشكل جزءًا من تكنولوجيا المعلومات والاتصالات. منذ منتصف القرن الماضي وحتى الوقت الحالي، أصبحت الإلكترونيات عنصرًا مهمًا ومكونًا رئيسيًا لجميع المعدات الكهربائية الحديثة التي نستخدمها اليوم.

تلعب تكنولوجيا النانو دورًا كبيرًا في تقدم وتطوير صناعة الإلكترونيات، المعروفة أيضًا بمصطلح "الإلكترونيات النانوية"، تُعتبر النقاط الكمية من بين أهم التطبيقات النانوية، إذ تعتبر الأساس لتطبيقات أشباه الموصلات في العديد من الصناعات. يمكن استخدام البلورات النانوية في تطبيقات التصوير البيولوجي والمرشحات الضوئية، كمكونات نشطة في الثنائيات الباعثة للضوء، وكأجهزة استشعار في التطبيقات الخلايا الفولتية ضوئية {51/14}. Photovoltaic application cells

### II. 3-5-1- الترانزستور:

يعود تاريخ اختراع الترانزستور إلى عام 1948، عندما أعلن الفيزيائيون جون باردين **John Bardeen** ووالتر براتن **Walter Brattain** وويليام شوكلي **William Shockley**، الباحثون في مختبرات بيل للهاتف في الولايات المتحدة عن اختراع الترانزستور. وفي عام 1956، حصل هؤلاء العلماء على جائزة نوبل في الفيزياء عن اختراعهم الذي غير مسار البشرية أخيرًا، و الترانزستور هو جهاز صغير جدًا يعمل كمنظم لتدفق التيار الكهربائي بمقدار غير ثابت، حيث يختلف هذا التيار بناءً على قيمة التيار الداخل إليه. يعتبر الترانزستور جزءًا أساسيًا في بناء الدوائر المتكاملة في مختلف الأجهزة الإلكترونية مثل الحواسيب والراديو والمركبات الفضائية. وبفضل تقنية النانو، نجحت شركة إنتل في مضاعفة عدد الترانزستورات المستخدمة في معالجاتها من خلال تقليص أبعادها. وصلت أبعاد الترانزستورات اليوم إلى 90 نانومتر، ومن المتوقع أن تصل إلى 50 نانومتر في المستقبل القريب. ويعني هذا المضاعفة في عدد الترانزستورات ووجود أعداد هائلة منها يؤدي إلى تحسينًا ملموسًا في قدرات الحواسيب وسرعتها في إجراء العمليات الحسابية المعقدة في أجزاء من الثانية، بالإضافة إلى تحسين قدرتها على معالجة الصور والوسائط السمعية والبصرية..

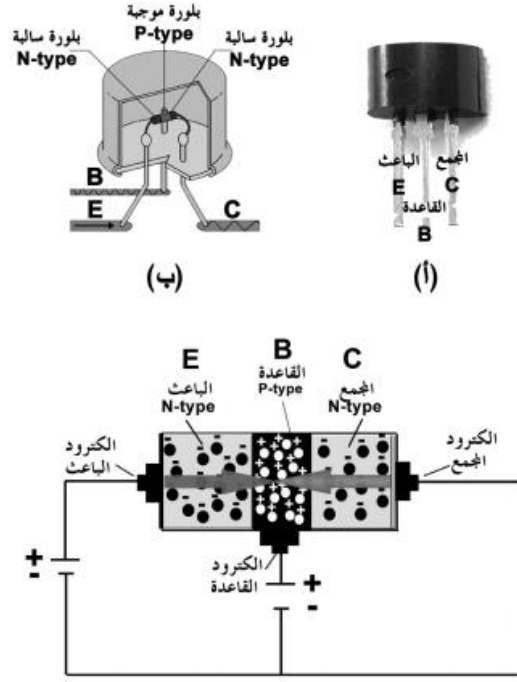
تتألف الترانزستورات من بلورات موصلة بشحنات مختلفة (السالبة والموجبة) ، حيث تكون هذه البلورات متلاصقة لتشكل ما يعرف بالترانزستور الاتصالي. **Junction Transistor** ويوضح الشكل (26) رسماً تخطيطيًا لمكونات الترانزستور الاتصالي حيث يتكون من ثلاثة أطراف رئيسية:

- الباعث **Emitter** ويرمز له ب E وهو بلورة متوسطة الحجم من أشباه الموصلات سالبة الشحنة من نوع **N-type** باعثة للإلكترونات.

- القاعدة **Base** ويرمز لها بالرمز ، B، وهو بلورة لمادة من أشباه الموصلات صغيرة الحجم موجبة الشحنة (**P-type**) تسمح للإلكترونات بالمرور من خلالها.

- والمجمع **Collector** ويرمز له بالرمز C ويمثل الطرف الثالث الأخير من الترانزستور الاتصالي وهو عبارة عن بلورة لمادة من أشباه الموصلات كبيرة الحجم سالبة الشحنة (**N-type**) تجمع الإلكترونات المنبعثة من الباعث.

تتبع الترانزستورات أسلوب عمل يشبه طريقة عمل المفاتيح في الدوائر الكهربائية، حيث يمكن تشغيلها أو إغلاقها بدقة عالية. وتقوم القاعدة بالتحكم في مرور التيار بين الباعث والمجمع، حيث يتم فتح طريق المرور للتيار عند مرور التيار إلى القاعدة، ويتم إغلاقه عندما يكون التيار غير موجود. {12/14}



الشكل (II-20) ترانزستور اتصالي من النوع NPN {14}

توضح الصورة ترانزستور اتصالي من النوع NPN مبين فيه رسم تخطيطي لمقطعه الداخلي (ب) وكيفية انتقال الإلكترونات من البلورات السالبة C و E لتحتل مواقع الفراغات الموجبة الموجودة بالقاعدة B (ج)

### II. 3-5-2- تقنية النانو والحاسوب :

كان اول تطبيق لعلم تقنية النانو في مجال علم الحاسوب، وبالتحديد في تكنولوجيا الأقراص الصلبة، اذ يرجع ذلك إلى عام 1988، حيث قام العالم الفرنسي فير والعالم الألماني جرونبرج ببحوث مستقلة ادت إلى اكتشاف نظرية جديدة تتعلق بالمقاومة المغناطيسية العملاقة. تلك النظرية تظهر كيفية تأثير التيار الكهربائي والحقل المغناطيسي على مستوى الذرات. وقد طبقت عملياً على تخزين المعلومات في الأقراص الصلبة، حيث يقوم الحاسوب بتحويل المجالات المغناطيسية إلى تيار كهربائي لقراءتها.

نجحت شركة آي بي إم (IBM) في تطوير أساليب لاستخدام التقنيات التجارية الحالية في تصنيع أنظمة التحكم باستخدام مجموعات من الأسلاك الصغيرة. يتوقع أن يؤدي هذا التطور إلى تصميم شرائح ذاكرة للحاسوب تكون أربعة أضعاف أكثر كثافة من الذاكرة الحالية. ورغم زيادة الكثافة للذاكرة، فإن هذا النمط الجديد من التقنية سيمكن من التقدم التقني بشكل كبير مع تقليل تكاليف التصنيع بشكل ملحوظ.

## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

وعلى صعيد آخر، قدمت شركة آي بي إم (IBM) أيضا تقنيات جديدة لصناعة مكونات الحاسوب باستخدام الإلكترونيات النانوية، والتي تتيح حفظ المعلومات بكفاءة عالية مقارنة بالذاكرة الحالية. كما نجح باحثون في شركة آي بي إم وجامعة كولومبيا وجامعة نيو أورليانز في اختراع مادة غير موجودة في الطبيعة، تسمى "ماغنسيوم"، والتي تتميز بخصائص مولدة للضوء وتصنع من مواد نانوية. ومن المتوقع أن يتم الاستفادة من هذه الابتكارات في مجالات متعددة مثل معالجات الحاسوب، مما سيؤدي إلى ثورة في عالم الإلكترونيات. {1}



الشكل (II-21) ذاكرة الحاسوب بتقنية النانو {1}

### II. 3-5-3- الالكترونات الضوئية وأشباه الموصلات:

تُسهّم صناعة الإلكترونيات الضوئية والضوئيات الحديثة في إنتاج مجموعة واسعة من المنتجات الأساسية، بما في ذلك المقارنات الضوئية وخلايا حصاد الطاقة الشمسية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء وصمامات الليزر الثنائية وأجهزة الكشف الضوئي وعواكس براغ وغيرها. من بين أشباه الموصلات الإلكترونيات الضوئية لإضاءة الحالة الصلبة، تعتبر أشباه الموصلات ذات الفجوة الواسعة النطاق مثل GaN و ZnO من الأهمية البالغة. تتميز هذه المواد ببنية نطاق طاقة مباشرة مناسبة، وإزاحة مناسبة للنطاق، ونقل فعال للحامل، وخواص كيميائية مستقرة مما يجعلها ملائمة للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية الضوئية والإلكترونية. يتوقف الإنتاج التجاري لمصابيح LED الزرقاء الحيوية على تليد الطور المعدني العضوي بالبخار المعدني العضوي، ويتطلب زراعة طبقة رقيقة من الغاليوم الغاوية فوقية على ركائز من الياقوت، مما يتسبب في تحديات مثل الخلع بسبب عدم التطابق في معاملات التمدد الحراري وثوابت الشبكة. للتغلب على هذه التحديات، تم اقتراح استراتيجيات مثل عملية النمو الجانبي الفوقي واعتماد ركائز بديلة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن التغلب على هذه العوائق من خلال استخدام قرون نانوية أحادية البعد من أشباه الموصلات أو أغشية نانوية. تم وجود أن قرون الزنك النانوية المحضرة بواسطة النهج الكيميائي الرطب منخفض التكلفة لها خاصية إنارة جيدة.

فيما يتعلق بأشباه الموصلات النانوية، يلعب شكل المادة وحجمها دورًا مهمًا في تفاعلات الإلكترون-الثقب داخل أشباه الموصلات من النوع القشري الأساسي. تُستخدم الجسيمات النانوية في علم الضوئيات النانوية لتحويل الفوتونات إلى فوتونات أخرى مع قاطع كمي متعدد الفوتونات. يمكن أن توفر ثنائيات الكالكوجينات المقترنة بالبلورات الضوئية التقليدية مواد ذات وظائف بصرية جديدة أو محسنة. {48/31/32/33}

### II. 3-5-4 البطاريات Batteries :

لم يعد استخدام الطاقة التقليدية المستمدة من الوقود الأحفوري ملائمًا لتحقيق الاقتصاد المستدام، وذلك نظرًا للقلق المتزايد بشأن أزمة الطاقة وتأثيرها الخطير على مجتمعاتنا. تتجلى أهمية تطوير تقنيات تخزين الطاقة ذات كثافة عالية وعمر دورة طويل في استيعاب وتخزين الطاقة المتجددة. في سياق حياتنا اليومية، تعد البطاريات القابلة لإعادة الشحن أساسية لعدة تطبيقات، مثل الأجهزة الإلكترونية المحمولة، والأدوات الكهربائية، وحتى السيارات الكهربائية. تُشكل استكشاف الأجهزة الكهروكيميائية المختلفة لبطاريات أيونات الفلزات مصدر اهتمام كبير. على سبيل المثال، تظل المواد النانوية الكربونية ذات البنية الجرافيتية، مثل الجرافين قليل الطبقات، خيارًا مغريًا لتطبيقات البطاريات. ومع ذلك، يظل من الصعب الحصول على كميات كبيرة من الجرافين عالي الجودة باستخدام الطرق التحضيرية التقليدية مثل التقشير الكيميائي والنهج الفوق.

تبدى الطرق الحالية لتصنيع الجرافين بمساعدة الكبريت الواعدة بالفعل، حيث تتيح هذه الطرق تصنيع كرات مجهرية ثلاثية الأبعاد من الجرافين بتكلفة منخفضة. تظهر هذه الطرق حركية ممتازة للإلكترونات وخفضًا لمقاومة التلامس بين الصفائح، مما يسهم في تحسين أداء البطاريات التي تعتمد على الجرافين.

وفي الأبحاث الحديثة، تم الإبلاغ عن أداء ممتاز لبطاريات أيونات البوتاسيوم والليثيوم والألومنيوم باستخدام أنودات قائمة على الجرافين. هذه الأبحاث توضح الإمكانيات الكبيرة لاستخدام الجرافين في تطوير بطاريات فعالة وعالية الأداء. {67/65}

### II. 3-6-6 تقنية النانو والصناعة :

تؤثر تقنية النانو في مختلف المجالات، حيث يتضمن العديد من المنتجات الحالية موادًا نانوية دون أن يلاحظها الناس، إذ تتمتع هذه المنتجات بوظائف جديدة مثل سهولة التنظيف ومقاومة الخدوش. فعلى سبيل المثال، يتم صناعة عينات المصدات الخاصة بالسيارات بوزن أخف، وقد تحتوي على مواد تساعد في طرد البقع، بينما قد تتميز المراهم بمقاومة أعلى للإشعاع. وتصبح العظام الاصطناعية أقوى، وشاشات الهواتف أخف وزنًا، وتحافظ عبوات المشروبات الزجاجية على جودتها لفترات طويلة. وباستخدام تقنية النانو، تتم تطوير كرات مختلف الألعاب الرياضية، وتصبح المنسوجات العصرية "ذكية" عبر دمج تقنيات النانو في الأقمشة، مما يفتح الباب أمام تطبيقات متعددة في مجال مستحضرات التجميل والصناعات الأخرى. {53}

### II. 3-6-1- تقنية النانو في مجال النسيج:

ازدادت أهمية تكنولوجيا النانو في صناعة المنسوجات والأقمشة نتيجة لإمكانياتها الواسعة في تحسين الخصائص الاقتصادية والوظيفية للمنتجات النهائية. تعتبر التطبيقات المحتملة لتقنية النانو في صناعة القطن والنسيج متعددة ومربحة، حيث يمكنها تعزيز الوظائف المتعددة للأقمشة وتحسين خصائصها بما في ذلك مقاومة الماء والبقع، وحماية من الأشعة فوق البنفسجية، والمقاومة للكهرباء الساكنة، ومقاومة التجاعيد، ومقاومة البكتيريا. حيث تتمتع ألياف النسيج النانوية بعدة خواص تشمل:

- مقاومة الماء: يتيح حجم النانو وتراكيب السطح الثلاثية الأبعاد للألياف النانوية مقاومة الماء عند خلطها مع النسيج، مما يساعد على تشكيل طبقة هلامية تطرد الماء وتمنع التصاق الأوساخ.

- حماية من الأشعة فوق البنفسجية: يتم استخدام أكاسيد أشباه الموصلات مثل أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك لحجز وتشتيت الأشعة فوق البنفسجية، مما يوفر حماية فعالة.

## II. الفصل الثاني: تقنية النانو وتطبيقاتها

- مضاد للبكتيريا: تشمل المواد المضادة للبكتيريا السيليكونات العضوية والميتال العضوية والفينولات التي تعزز مقاومة الألياف للبكتيريا.

- مقاومة التجاعيد: يمكن استخدام مواد مثل ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي لتعزيز مقاومة التجاعيد وتحسين جودة الألياف. بشكل عام، يتضمن النجاح الطويل الأمد لتكنولوجيا النانو في تطبيقات المنسوجات دمج المبادئ الجديدة في وظائف متينة مع عدم تغيير الخصائص الأساسية للأقمشة، مما يضمن استمرارية الجودة والأداء المتفوق للمنتجات النهائية. {53}

### II. 3-6-2- تقنية النانو ومواد البناء :

تساهم تقنية النانو في تحسين أداء الهياكل والعناصر الإنشائية، وزيادة متانتها، وتعزيز فعالية استخدام الطاقة، وتوفير راحة معيشية متفوقة، وسلامة الهياكل.

اذ يُعد تطبيق مفهوم التنظيف الذاتي باستخدام أغشية نانوية وعمليات معالجة سطحية مثل التفلون والبولي سيلوكسان أحد المجالات الواعدة في التطور التقني للهندسة المعمارية والإنشائية. فقد أصبحت هذه الميزة مرغوبة بشكل كبير في أسواق العملاء، مثل البناء وصناعة المنسوجات، نظرًا لفوائدها المتعددة في تحسين أداء ومتانة المواد والهياكل.

يتم استخدام الجسيمات النانوية مثل  $TiO_2$  أو  $Al_2O_3$  أو  $ZnO$  كطلاء نهائي على السيراميك المستخدم في مجال البناء لتعزيز خصائصها السطحية، مما يجعلها أكثر مقاومة للأوساخ والتلوث ويسهل تنظيفها بالمطر.

علاوة على ذلك، فإن دمج الجسيمات النانوية والألياف النانوية مثل ألياف CNTs يعزز قوة ومتانة مركبات مواد البناء، كما يساهم في التقليل من التلوث البيئي. تتيح هذه التقنيات إنتاج مواد بناء جديدة بأداء فائق، مثل الفولاذ المقاوم للتآكل والمواد العازلة للحرارة، إضافة إلى تطوير معاطف وأغشية نحيفة ذات قدرة على التنظيف الذاتي وتعديل اللون لتخفيف استهلاك الطاقة. مما يساهم في تطوير البنية التحتية للبناء بطرق مستدامة وفعالة من حيث التكلفة. {53}.

### II. 4- الخلاصة :

في السنوات الأخيرة، شهدت أبحاث علوم النانو تقدمًا كبيرًا وهو ما أدى إلى ابتكارات متقدمة في مختلف المجالات. حيث تتميز البنى النانوية لأشباه الموصلات بمساحة سطح كبيرة مقارنة بحجمها، مما يؤدي إلى ظواهر سطحية وكيميائية فريدة، وتأثيرات تآزرية تعزز تطبيقاتها المتعددة. يتناول هذا المقال تاريخ موجز لتطور المواد النانوية وتكنولوجيا النانو، وقد تم تصنيف المواد النانوية بحسب أبعادها.

كما تم استعراض التقنيات الأساسية للتصنيع المواد النانوية بشكل موسع، بما في ذلك النهج التصاعدي والتنازلي. كما تم عرض تقنيات توصيف مختلفة للمواد النانوية. ويتناول القسم الأخير التطبيقات الهامة للمواد النانوية.

في المستقبل، من المتوقع أن تستمر التقنيات المتقدمة في مجال تكنولوجيا النانو وعلوم النانو في التطور، مما يعزز التطبيقات المتعددة للمواد النانوية ذات الأبعاد المنخفضة. ومن بين التحديات القائمة تحقيق إنتاج مواد ثنائية الأبعاد من خلال تقنيات التفرغ القابل للقطع على القسطرة (CVD)، وكذلك تطوير تقنيات المعالجة المتوافقة مع التكنولوجيا الحالية القائمة على السيليكون. ومع ذلك، من المتوقع أن تصل المركبات النانوية شبه الموصلة منخفضة الأبعاد إلى السوق التجارية بشكل أسرع في العديد من المجالات الأخرى، مثل أجهزة الاستشعار وتخزين الطاقة والتحويل.

# قائمة المراجع للفصلين الاول والثاني

## المراجع باللغة العربية:

{1} أ.د. محمد محمود سليم صالح. (2015). تقنية النانو وعصر علي جديد. مكتبة الملك فهد الوطنية. مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية KACST _السعودية. 9007/1433.
{2} احمد فرج منصور، محمد السيد. (2018/2017). المواد النانوية. جامعة الاسكندرية كلية العلوم.
{3} حجازي أحمد توفيق. (2012). تكنولوجيا النانو: الثورة التكنولوجية الجديدة. دار كنوز المعرفة العلمية. 9957741802, 9789957741808.
{4} البروفيسور منير نايفة. (2001). النانوتكنولوجيا عالم صغير ومستقبل كبير.
{5} حسن عز الدين بلال. (2015). النانو وتطبيقاته.
{6} د- محمد بن صالح الصالحي، و د-عبد الله بن صالح الضويان . (2007). مقدمة في تقنية النانو. قسم الفيزياء و الفلك، كلية العلوم. جامعة الملك سعود. الرياض. السعودية.
{7} د . أحمد عوف عبد الرحمن. (2019). الطب النانوي. العبيكان للنشر. 6035091938, 9786035091930.
{8} سميرة عبود. (2018). آفاق استخدام تقنية النانو تكنولوجي وتطبيقاتها. Tishreen University Journal-Engineering Sciences Series.
{9} ديسرى مصطفى. (2023). أساسيات وتكنولوجيا المواد النانومترية.
{10} عبد الله، د. رافد أحمد. (2014). مدخل إلى عالم النانو. E-Kutub Ltd.
{11} علي درباله وأمني حمزة، الدكتور. (2016). تكنولوجيا النانو وتطبيقات في مجالات عديدة (الزراعة-تكنولوجيا الغذاء-المياه-البيئة-مكافحة الآفات). دار الكتب العلمية. 2745188801, 9782745188809.
{12} علي يوسف، حسام حاج قاسم . (2015/2014). النانو تكنولوجيا وتطبيقاته في المستقبل. الجمهورية العربية السورية وزارة التربية المركز الوطني للمتميزين.
{13} مارك راتنر - دانيان راتنر . (2012). التقانة النانوية - مقدمة مبسطة للفكرة العظيمة القادمة. المنظمة العربية للترجمة. مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية .
{14} محمد شريف الإسكندراني. (2010). تكنولوجيا النانو: من أجل غدٍ أفضل. المجلس الوطني للثقافة و الفنون والأدب – الكويت. 006/2010.
{15} محمد مزهر راضي. (2014). مبادئ تقنية النانو وتطبيقاتها. دار دجلة. 9789957713317.
{16} نهي علوي الحبشي. (2009). ما هي تقنية النانو؟. دار كنوز المعرفة.

- {17} Applications of Nanotechnology: A Review Ankush Singh, Madhura Suki, Ruchira Sharma, Pradnya Ingle\* Department of Chemical Engineering, Shivajirao S.Jondhale College of Engineering, Dombivli (E), University of Mumbai, India
- {18} Ayyub, P., Chandra, R., Taneja, P., Sharma, A. K., & Pinto, R. (2001). Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures. *Applied Physics A*, 73, 67-73.
- {19} Baumgartner, J., Morin, G., Menguy, N., Perez Gonzalez, T., Widdrat, M., Cosmidis, J., & Faivre, D. (2013). Magnetotactic bacteria form magnetite from a phosphate-rich ferric hydroxide via nanometric ferric (oxyhydr) oxide intermediates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(37), 7883-14888
- {20} Byrappa, K., Ohara, S., & Adschiri, T. (2008). Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, 60(3), 299–327.
- {21} Caudullo, G., & de Rigo, D.(2016). *Juniperus phoenicea*. European Atlas of Forest Tree Species.
- {22} Choubey, R., Sonker, N., Bajpai, J., Jain, P., & Singh, A. (2021). Synthesis of polymer nanomaterials, mechanisms, and their structural control. In *Advances in Polymeric Nanomaterials for Biomedical Applications* (pp. 41-63). Elsevier.
- {23} Das, S. C., Paul, D., Hassan, S. M. M., Chowdhury, N., & Bain, S. (2014). Application of nanotechnology in textiles: a review. In *Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering and Renewable Energy (2013)(ICMERE2013) 1-3, Chittagong*.
- {24} Deena Titus, E. James Jebaseelan Samuel, Selvaraj Mohana Roopan, 2019, Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques, Editor(s): Ashutosh Kumar Shukla, Siavash Iravani, In *Micro and Nano Technologies, Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier.
- {25} El-Bana, M., Shaltout, K., Khalafallah, A., & Mosallam, H. (2010). Ecological status of the Mediterranean *Juniperus phoenicea* L. relicts in the desert mountains of North Sinai, Egypt. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 205(3), 171-178.
- {26} El-Sawi, S. A., Motawae, H. M., Sleem, M. A. F., El-Shabrawy, A. R. O., Sleem, A., & Ismail, M. A. N. (2014). Phytochemical screening, investigation of carbohydrate contents, and antiviral activity of *Juniperus phoenicea* L. growing in Egypt. *Journal of herbs, spices & medicinal plants*, 20(1), 83-91.
- {27} Farjon, A. (2013). *Juniperus phoenicea* ssp. *phoenicea*. The IUCN Red List of Threatened Species .16348983A16349427.
- {28} Guglya, O. G., Gusev, V. A., & Lyubchenko, O. A. (2018). From nanomaterials and nanotechnologies to the alternative energy. *Успехи физики металлов*.
- {29} Gupta, R. B. (2006). Fundamentals of drug nanoparticles. In *Nanoparticle Technology for Drug Delivery* (pp. 25-44). CRC Press.
- {30} Guzmán, M. G., Dille, J., & Godet, S. (2009). Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *Int J Chem Biomol Eng*, 2(3), 104-111.
- {31} Hang, D. R., Islam, S. E., Chen, C. H., & Sharma, K. H. (2016). Full Solution-Processed Synthesis and Mechanisms of a Recyclable and Bifunctional Au/ZnO Plasmonic Platform for Enhanced UV/Vis Photocatalysis and Optical Properties. *Chemistry—A European Journal*, 22(42), 14950-14961.



{32} Hang, D. R., Islam, S. E., Sharma, K. H., Kuo, S. W., Zhang, C. Z., & Wang, J. J. (2014). Annealing effects on the optical and morphological properties of ZnO nanorods on AZO substrate by using aqueous solution method at low temperature. <i>Nanoscale research letters</i> , 9, 1-7.
{33} Im, J. S., & Wiederrecht, G. P. (2004). Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference and Photonic Applications Systems Technologies.
{34} Imbraguglio, D., Giovannozzi, A. M., & Rossi, A. M. (2013). Nanometrology. In <i>Metrology and Physical Constants</i> (pp. 193-220). IOS Press.
{35} Iqbal, P., Preece, J. A., & Mendes, P. M. (2012). Nanotechnology: the “top-down” and “bottom-up” approaches. <i>Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials</i> .
{36} Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. <i>Green chemistry</i> , 13(10), 2638-2650.
{37} Jain, S., & Mehata, M. S. (2017). Medicinal plant leaf extract and pure flavonoid mediated green synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial property. <i>Scientific reports</i> , 7(1), 15867.
{38} Jarvie, H., King, . Stephen and Dobson, . Peter (2024, January 8). nanoparticle. Encyclopedia Britannica.
{39} Komes D, Belščak-Cvitanović A, Horžić D, Rusak G, Likić S, Berendika M. Phenolic Composition and Antioxidant Properties of Some Traditionally Used Medicinal Plants Affected by the Extraction Time and Hydrolysis. <i>Phytochemical analysis</i> , 22 (2011) 172–180.
{40} Lauterwasser, C. (2005). Opportunities and risks of Nanotechnologies. <i>Report in cooperation with the OECD Futures Programme. London/Ismaning</i> .
{41} Maarisetty, D., Hang, D. R., Chou, M. M., & Parida, S. (2022). Tuning the Ni/Co ratios and surface concentration of reduced molybdenum states for enhanced electrocatalytic performance in trimetallic molybdates: OER, HER, and MOR activity. <i>ACS Applied Energy Materials</i> , 5(11), 14059-14070.
{42} Maarisetty, D., Mary, R., Hang, D. R., Mohapatra, P., & Baral, S. S. (2022). The role of material defects in the photocatalytic CO2 reduction: Interfacial properties, thermodynamics, kinetics and mechanism. <i>Journal of CO2 Utilization</i> , 64, 102175.
{43} Mackenzie, J. D., & Bescher, E. P. (2007). Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol–gel process. <i>Accounts of chemical research</i> , 40(9), 810-818.
{44} Mariana, R. A. T. I. U. (2009). Nanotechnology in textile industry. <i>Fascicle of textiles, leatherwork</i> , 16.
{45} Modena, M. M., Rühle, B., Burg, T. P., & Wuttke, S. (2019). Nanoparticle characterization: what to measure?. <i>Advanced Materials</i> , 31(32), 1901556.
{46} Mongillo, J. F. (Ed.). (2007). <i>Nanotechnology 101</i> . Bloomsbury Publishing USA.
{47} Mueller, N. C., & Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. <i>Environmental science &amp; technology</i> , 42(12), 4447-4453.
{48} Nguyen, H. P., Arafin, S., Piao, J., & Cuong, T. V. (2016). Nanostructured optoelectronics: materials and devices. <i>J. Nanomater</i> , 2016, 2051908.
{49} Pandit, S., Behera, P., Sahoo, J., & De, M. (2019). In situ synthesis of amino acid functionalized carbon dots with tunable properties and their biological applications. <i>ACS Applied Bio Materials</i> , 2(8), 3393-3403.

{50} Paramasivam, G., Palem, V. V., Sundaram, T., Sundaram, V., Kishore, S. C., & Bellucci, S. (2021). Nanomaterials: Synthesis and applications in theranostics. <i>Nanomaterials</i> , 11(12), 3228.
{51} Parthenopoulou, N. K., & Malindretos, M. (2016). The use of innovative materials in innovative architectural applications. Combining forces for high performance structures. <i>Materials Today: Proceedings</i> , 3(3), 898-912.
{52} Parveen, K., Banse, V., & Ledwani, L. (2016, April). Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. In AIP conference proceedings (Vol. 1724, No. 1). AIP Publishing.
{53} Ponarulselvam, S., Panneerselvam, C., Murugan, K., Aarthi, N., Kalimuthu, K., & Thangamani, S. (2012). Synthesis of silver nanoparticles using leaves of <i>Catharanthus roseus</i> Linn. G. Don and their antiplasmodial activities. <i>Asian Pacific journal of tropical biomedicine</i> , 2(7), 574-580.
{54} Rajkumari, J., Magdalane, C. M., Siddhardha, B., Madhavan, J., Ramalingam, G., Al-Dhabi, N. A., ... & Kaviyarasu, K. (2019). Synthesis of titanium oxide nanoparticles using <i>Aloe barbadensis</i> mill and evaluation of its antibiofilm potential against <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1. <i>Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology</i> , 201, 111667.
{55} Sahoo, S. K., Parveen, S., & Panda, J. J. (2017). The present and future of nanotechnology in human health care. <i>Nanomedicine in Cancer</i> , 775-806.
{56} Schollmeier, M., Ao, T., Field, E. S., Galloway, B. R., Kalita, P., Kimmel, M. W., ... & Porter, J. L. (2018). Polycapillary x-ray lenses for single-shot, laser-driven powder diffraction. <i>Review of Scientific Instruments</i> , 89(10).
{57} Sellers, K., Mackay, C., Bergeson, L. L., Clough, S. R., Hoyt, M., Chen, J., ... & Hamblen, J. (2008). <i>Nanotechnology and the Environment</i> . CRC press.
{58} Singh, J., Dutta, T., Kim, K. H., Rawat, M., Samddar, P., & Kumar, P. (2018). 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. <i>Journal of nanobiotechnology</i> , 16, 1-24.
{59} Sondhi, P., Maruf, M. H. U., & Stine, K. J. (2019). Nanomaterials for biosensing lipopolysaccharide. <i>Biosensors</i> , 10(1), 2.
{60} Swihart, M. T. (2003). Vapor-phase synthesis of nanoparticles. <i>Current opinion in colloid &amp; interface science</i> , 8(1), 127-133.
{61} Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. <i>Progress in Materials Science</i> , 57(4), 724-803.
{62} Vajtai, R. (Ed.). (2013). <i>Springer handbook of nanomaterials</i> . Springer Science & Business Media.
{63} Verma, S., Gokhale, R., & Burgess, D. J. (2009). A comparative study of top-down and bottom-up approaches for the preparation of micro/nanosuspensions. <i>International journal of pharmaceuticals</i> , 380(1-2), 216-222.
{64} Wang, Z., Hu, T., Liang, R., & Wei, M. (2020). Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing. <i>Frontiers in chemistry</i> , 8, 320.
{65} Xu, X., Xiong, F., Meng, J., Wang, X., Niu, C., An, Q., & Mai, L. (2020). Vanadium-based nanomaterials: a promising family for emerging metal-ion batteries. <i>Advanced Functional Materials</i> , 30(10), 1904398.
{66} Zayed, M. F., & Eisa, W. H. (2014). Phoenix dactylifera L. leaf extract phytosynthesized gold nanoparticles; controlled synthesis and catalytic activity. <i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> , 121, 238-244
{67} Zhang, Q., Cheng, X., Wang, C., Rao, A. M., & Lu, B. (2021). Sulfur-assisted large-scale synthesis of graphene microspheres for superior potassium-ion batteries. <i>Energy &amp; Environmental Science</i> , 14(2), 965-974.

{68}	Zhou, W., Yin, Z., Du, Y., Huang, X., Zeng, Z., Fan, Z., ... & Zhang, H. (2013). Synthesis of few-layer MoS2 nanosheet-coated TiO2 nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities. <i>small</i> , 9(1), 140-147.
{69}	<a href="https://www.nippon.com/ar/in-depth/d00739/">https://www.nippon.com/ar/in-depth/d00739/</a> / 2024.05.15/12:15 12:20/2024.05.2_
{70}	<a href="https://nanopartikel.info/en/knowledge/materials/carbon-nanotubes/">https://nanopartikel.info/en/knowledge/materials/carbon-nanotubes/</a> / 2024.05.18/10:54
{71}	<a href="https://www.jeolusa.com/NEWS-EVENTS/Press-Releases?Category=microscopy/">https://www.jeolusa.com/NEWS-EVENTS/Press-Releases?Category=microscopy/</a> / 2024.05.18/20:10
{72}	<a href="https://www.tribonet.org/wiki/atomic-force-microscopy/">https://www.tribonet.org/wiki/atomic-force-microscopy/</a> / 2024.05.20
{73}	<a href="https://andersonmaterials.com/edx-eds/">https://andersonmaterials.com/edx-eds/</a> / 2024.05.06/15:30
{74}	<a href="https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865">https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865</a> 16:12/2024.05.8
{75}	<a href="https://nano.ksu.edu.sa/ar/nanotech-shapes/">https://nano.ksu.edu.sa/ar/nanotech-shapes/</a> / 2024.05.09/ 19.35
{76}	<a href="https://phys.org/news/2005-06-quantum-dots-rethinking-electronics.html">https://phys.org/news/2005-06-quantum-dots-rethinking-electronics.html</a> 21:30/2024.05.09
{77}	<a href="https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-fullerenes-danger-sante-15679/">https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-fullerenes-danger-sante-15679/</a> / 11:51/2024.05.14
{78}	<a href="https://www.sciencephoto.com/media/90091/view/nanofibres-sem">https://www.sciencephoto.com/media/90091/view/nanofibres-sem</a> 18:14/2024.05.21
{79}	Al Shammari, A. A. (2022). علم النانو تكنولوجي    Science Nanotechnology: Nanotechnology and Nanoscience (Vol. 1). Ahmed Amer.

# III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني

أكسيد التيتانيوم

النانوية (TiO<sub>2</sub>Nps)

#### III. مقدمة:

في السنوات الأخيرة، أظهر المجتمع العلمي اهتمامًا كبيرًا بثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) وقد بلغ الاستخدام السنوي له في جميع أنحاء العالم حوالي 4 ملايين طن وهو أكثر أكاسيد المعادن التي تم التحقيق فيها. {1} ولقد عززت الخصائص الرائعة لجسيمات  $TiO_2$  النانوية بشكل كبير من تطبيقاتها في جوانب مختلفة. على سبيل المثال، تم استغلال كفاءتها العالية في تحويل الضوء لتصنيع أجهزة الطاقة. ثباتها الكيميائي، وشفافية الأغشية الرقيقة، وتكاليف الإنتاج المنخفضة هي المسؤولة عن فائدتها كمحفزات ضوئية لمختلف استراتيجيات المعالجة البيئية مثل معالجة مياه الصرف الصحي، وتلوث الهواء، وتحسين صلاحية التربة {2/3/4/5}. في الآونة الأخيرة، تم تطبيق جسيمات  $TiO_2$  النانوية في العلاج الحراري الضوئي للسرطان (PTT)، مستغلة قدرتها على إعادة التركيب غير الإشعاعي. {6}

#### III. 1- تعريف ثاني أكسيد التيتانيوم $TiO_2$ NPS:

ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ NPS هو مادة صلبة غير عضوية، وهي عبارة عن أكسيد فلز أبيض اللون. ضعيف الذوبان وغير قابل للاشتعال ومستقر حراريًا وغير مصنف على أنه غير خطر وفقًا للنظام المنسق عالميًا (GHS) التابع للأمم المتحدة لتصنيف المواد الكيميائية ووسمها. يتكون  $TiO_2$  من عناصر التيتانيوم ذات العدد الذري 22 من المجموعة IV B والأكسجين ذو العدد الذري 8 من المجموعة VI A. ويمكن أن يظهر ثلاث مراحل مختلفة في نطاق النانو عند درجات حرارة مختلفة، مثل Anatase وRutile وBrookite. {9/1}

يملك التيتانيوم وزنًا ذريًا يبلغ 47.87 وحدة ذرية، وهو تاسع أكثر العناصر ذريًا. عنصر متوافر على الأرض (24% من القشرة الأرضية). يوجد التيتانيوم بشكل رئيسي في معادن الإلمنيت، واللوكوكسين، والروتيل. يتمتع التيتانيوم بخصائص هندسية ممتازة، حيث يتمتع بكثافة منخفضة (أقل بنسبة 60% من الفولاذ) ولكنه يتمتع بمقاومة ميكانيكية عالية (مثل الفولاذ) وضعف الألومنيوم)، ويظهر تآكلًا منخفضًا في معظم الأحماض المعدنية و الكلوريدات. وهي مادة غير سامة ومناسبة للزراعات الطبية ثاني أكسيد التيتانيوم، المعروف أيضًا باسم تيتانيا، هو أكسيد التيتانيوم الموجود بشكل طبيعي؛ والأاناتاز والروتيل والبروكيت هي أشكالها البلورية الثلاثة الرئيسية وهي الصبغة البيضاء الأكثر استخدامًا في العالم في الدهانات والمينا والمنسوجات والألياف والبالستيك وواقبات الشمس والأغذية. {1/10}

#### III. 2- نبذة تاريخية عن ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ NPS):

في عام 1791 اكتشف ويليام جريجور (1761-1817)، وهو رجل دين وعالم معادن بريطاني، التيتانيوم أثناء دراسة الرمال المغناطيسية السوداء من ميناشان في كورنوال (إنجلترا). وبعد فترة وجيزة، في عام 1795، تمكن الكيميائي الألماني مارتن هاينريش كلابروث (1743-1814) من عزل  $TiO_2$  من معدن الروتيل، والذي أسماه التيتانيوم، نسبة إلى **Τίταν** ("تيتان" باليونانية). وقد فسر كلابروث هذا الاسم على النحو التالي: "عندما لا يمكن العثور على عرف لأحفورة جديدة مما يدل على خصائصها المميزة والمميزة" (في هذا الوضع الذي أجد نفسي فيه الآن)، أعتقد أنه من الأفضل اختيار مثل هذه المذهبية التي لا تعني شيئًا في حد ذاتها، وبالتالي لا يمكن أن تؤدي إلى أي أفكار خاطئة. ونتيجة لذلك، كما فعلت في حالة اليورانيوم، سأستعير اسم هذه المادة المعدنية من الأساطير، وعلى وجه الخصوص من الجبابرة، أبناء الأرض الأوائل. ولذلك أطلق على هذا الجنس المعدني الجديد اسم تيتانيوم؛ والذي يعتبر هذا التيتانيوم هو الأول بالفعل، ولكن ربما ليس النوع الوحيد. وبعد ثلاثين عامًا، في عام 1825،

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

كان يونس جاكوب بيرزيليوس (1779-1848)، الذي يعتبر أحد مؤسسي الكيمياء الحديثة، أول شخص يعزل التيتانيوم. وبالإضافة إلى ذلك، تم إنتاج الأصباغ الأولى (على شكل أناتاز) عن طريق الخلط. إلمينيت ( $FeTiO_3$ ) مع حامض الكبريتيك، لإجراء عملية التحلل المائي عن طريق إضافة كبريتات الكالسيوم أو الباريوم. وهكذا، في عام 1916، بدأت شركة **Titanium Pigment Corporation** في شلالات نياجرا، نيويورك، وشركة **Titan Co. AS**، النرويج، في نفس الوقت في الإنتاج التجاري. من أصباغ ثاني أكسيد التيتانيوم. وفي وقت لاحق، في أربعينيات القرن العشرين، تم الحصول على أصباغ التيتانيوم (في شكل الروتيل) باستخدام حمض الكبريتيك. ثم، في الخمسينيات من القرن العشرين، باتباع طريق الكلوريد (الذي طورته شركة دوبونت)، تم تصنيع هذا الصباغ أيضًا في الروتيل أخيرًا، بدأ تصنيع معدن **Ti** أيضًا في عقد 1950 (بعد عملية كروول)، ويرجع ذلك أساسًا إلى التقدم الكبير في صناعة الطائرات {12}

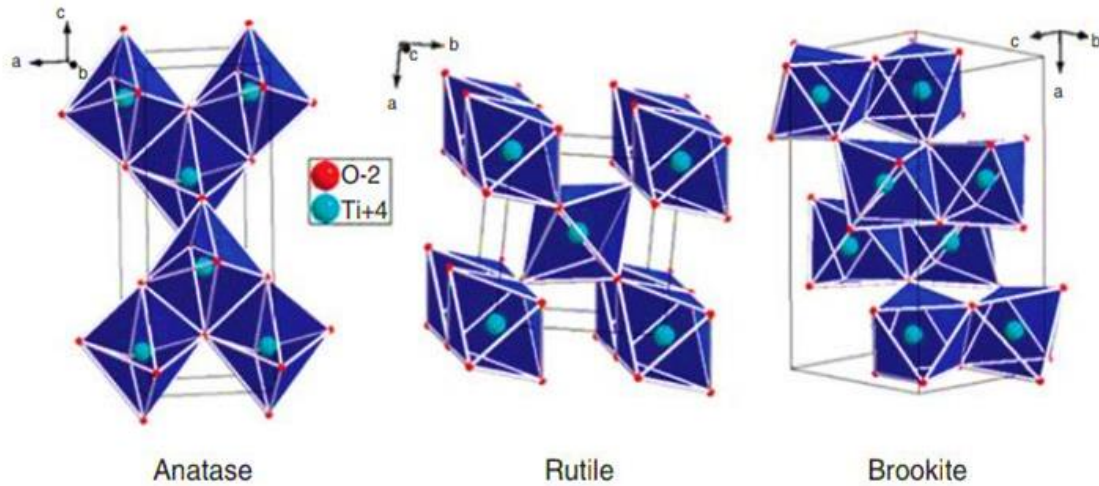
### III. 3- خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ NPS):

### III. 3-1- خصائص الكريستال:

يوجد  $TiO_2$  البلوري النانوي في ثلاثة أشكال رئيسية متعددة الأشكال، والتي تشمل الروتيل، والأناتاز، والبروكيت، بناءً على ظروف التصنيع والمعالجة الحرارية بعد التصنيع. أما الشكل الرابع متعدد الأشكال ( $TiO_2$ (B)) فهو غير شائع تمامًا. {14/13} بصرف النظر عن هذه الأشكال الأربعة، أفاد بعض الباحثين عن تصنيع ناجح لمرحلتين عالي الضغط من مرحلة الروتيل:  $TiO_2$ (II) الذي يحتوي على بنية تشبه  $PbO_2$  و  $TiO_2$ (H) الذي يشبه الهيكل أكثر مثل الأهلانديت. {16/3} يمتلك كل من مرحلتي الأناتاز والروتيل هياكل بلورية رباعية الزوايا على الرغم من أنهما لا ينتميان إلى نفس مجموعات الطور، في حين أن البروكيت له بنية تقويمية ومرحلة  $TiO_2$  (B) غير الشائعة أحادية الميل كما هو مبين في الشكل في الشكل 1.1، يكون تشويبه هيكل ثماني السطوح لمرحلة أناتاز أكبر قليلاً من تشويه الروتيل. {18/17/14/19} وقد تم الإبلاغ عن أنه على الرغم من أن مرحلة الروتيل أقل استقرارًا من مرحلة أناتاز عند 0 كلفن، فإن فرق الطاقة المقابل بين هذه المراحل صغير نوعًا ما (حوالي 2-10 كيلوجول/مول). فيما يتعلق بتطبيق الخلايا الشمسية، يتم اختيار مرحلة **Anatase**  $TiO_2$  على المراحل الأخرى نتيجة لكثافته المنخفضة وحركته الإلكترونية العالية وثابت العزل الكهربائي المنخفض. ومن المثير أيضًا أنه في بلورة **Anatase**، تكون تفاعلية (101) جوانبه أقل بكثير من جوانبه (001). ونتيجة للكثافة المنخفضة لمرحلة الأناتاز، فإنه يخضع بسهولة للانتقال إلى مرحلة الروتيل في درجات حرارة عالية (عادة حوالي 450-1200 درجة مئوية) {21/14/20} لا يعتمد هذا التحول الملحوظ على درجة الحرارة فحسب، بل يتأثر أيضًا ببعض العوامل الأخرى مثل تركيز المنشط والمرحلة الأولية وحجم الجسيمات. وقد لوحظ أيضًا أن مرحلتي البروكيت والأناتاز تتحول عادةً إلى مرحلة الروتيل عند جسيم محدد مسبقًا. الأحجام، حيث تكتسب مرحلة الروتيل ثباتًا أعلى مقابل مرحلة الأناتاز بأحجام جزيئات أكبر من 14 نانومتر. بالإضافة إلى ذلك، تم الإبلاغ عن أنه كلما تم تشكيل مرحلة الروتيل، فإنها تنمو بشكل أسرع مقارنة بمرحلة الأناتاز {22/23/14} ويتم تلخيص الخصائص البلورية لـ  $TiO_2$  في الجدول التالي:

جدول (1-III) الخصائص البلورية ل  $TiO_2$  {14/24}

Properties	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.894	4.250	4.120
Space group	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
Molecule (cell)	2	2	4
Lattice constant (Å)	$a = 3.784$ $b = 9.515$	$a = 4.594$ $b = 2.959$	$a = 9.184$ $b = 5.447$ $c = 5.154$
Ti—O bond length (Å)	1.937(4) 1.965(2)	1.949(4) 1.980(2)	1.87–2.04
O—Ti—O bond angle	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°	77.0°–105.0°
Volume/molecule (Å <sup>3</sup> )	34.061	31.216	32.172



الشكل (III) الهياكل البلورية Brookite/Rutile/Anatase {19}.

### III. 2-3- الخصائص البصرية:

يُعد استخدام المكثف لجزيئات  $TiO_2$  النانوية في الأجهزة البصرية إلى متانتها الميكانيكية الممتازة، وشفافيتها العالية في المنطقة المرئية، واستقرارها الكيميائي في الوسط المائي. والعديد من المعلمات الهيكلية الأخرى مثل تكوين الطور، وفجوة النطاق، والجودة البلورية، والحجم تم الإبلاغ عن تأثير التوزيع والتشكل والمسامية وحجم الجسيمات على الأنشطة البصرية للجسيمات النانوية  $TiO_2$  ومن اللافت للنظر أن تقليل حجم الجسيمات للجسيمات النانوية  $TiO_2$  من 200 نانومتر إلى مواد أصغر تبلغ حوالي 10 نانومتر أو أقل يغير الخصائص البصرية لهذه الجسيمات النانوية من معتمة إلى شفافة في المنطقة المرئية من طيف الضوء وبالتالي إلى حاصرات الأشعة فوق البنفسجية المثيرة للاهتمام في  $TiO_2$  النقي {27/26/25}، تُظهر مرحلة الأناز قدرة تحفيزية فائقة وحركة إلكترونية مقارنة بمراحل الروتيل أو البروكيت، وهي خاصة مفيدة للتطبيقات الكهروضوئية

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

والتحفيز الضوئي [20، 34]. وقد تم ربط النشاط الضوئي المتزايد لمرحلة الأناز بخصائصه. انخفاض قدرة امتصاص الأكسجين وزيادة درجة الهيدروكسيل ومستوى فيرمي أعلى قليلاً. من ناحية أخرى، يُظهر طور الروتيل معامل انكسار عاليًا وامتصاصًا بصريًا عاليًا، وهما المسؤولان عن تطبيقه في أجهزة الاتصالات الضوئية مثل المفاتيح والعوازل {24/28}.

#### III. 3-3- الخصائص الكهروكيميائية :

يتم تغيير الخواص الكيميائية والفيزيائية لـ  $nanoTiO_2$  من خلال بنيتها الإلكترونية المتأصلة وحجمها وشكلها وخصائص سطحها وتنظيمها. وقد تم الإبلاغ عن الخواص الإلكترونية لجسيمات  $TiO_2$  النانوية كمساهمة كبيرة في توزيعات حجم الجسيمات والبلورات. {27/38}

$TiO_2$  في شكله النقي عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة نطاق واسعة من النوع n والتي تمتلك فجوات نطاق طاقة غير مباشرة لمراحل الروتيل والأناز والبروكيت البالغة 3.02 و 3.2 و 2.96 فولت، على التوالي تم الإبلاغ أيضًا عن أن مستوى فيرمي الروتيل أقل من الأناز بمقدار  $\sim 0.1$  فولت. بالإضافة إلى ذلك، يحتوي الأناز على كتلة إلكترونية فعالة أصغر من الروتيل، مما يؤدي إلى زيادة في حركة حاملات الشحنة في الأناز، وهي خاصية مميزة. مناسبة للغاية لإنتاج الأجهزة الإلكترونية الضوئية {24/31/30}.

#### III. 4- تصنيع ثاني أكسيد التيتانيوم:

توفر أنواع مختلفة من الأساليب لتصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، وهي الاحتراق بالمحلول، والسول-جل، والطاقة الحرارية المائية، والمذيبات الحرارية، بمساعدة الميكروويف، والترسيب المشترك، ترسيب البخار الكيميائي والتوليف الأخضر. {32}

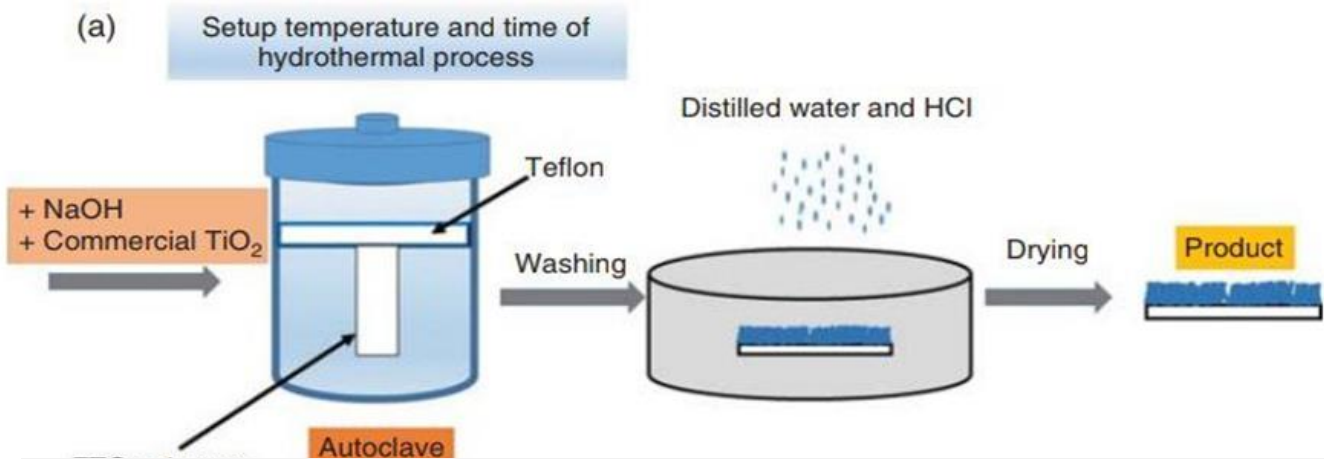
#### III. 1-4- الطريقة الحرارية المائية :

عادة ما يتم إجراء الطريقة الاصطناعية الحرارية المائية في أوعية الضغط الفولاذية، أي الأوتوكلاف مع بطانات التفلون تحت ضغط ودرجة حرارة منظمة. ويمكن زيادة درجة الحرارة هذه من نقطة غليان الماء حتى ضغط بخار التشبع، ولكن الضغط الناتج يعتمد أيضًا على كمية المحلول المضاف. ولذلك تم استخدام الطريقة الحرارية المائية من قبل العديد من الباحثين لتصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية. {34/33}. وفي هذا الصدد، قام داو سون وآخرون بتركيب جسيمات  $TiO_2$  النانوية بالطريقة الحرارية المائية، حيث تعرضوا تركيبات مختلفة وأحجام جسيمات من مساحيق  $TiO_2$  المختلطة إلى التفاعل الحراري المائي في وجود NaOH. عند درجة حرارة 140 درجة مئوية، تتشكل أنابيب التريتيتانات النانوية بسهولة من مرحلة الأناز للمادة الأولية وعند درجة حرارة 170 درجة مئوية، تتشكل أحزمة وألواح التريتيتانات من مكون طور الروتيل. تؤدي زيادة وقت التفاعل إلى سبعة أيام إلى تحويل كل  $TiO_2$  إلى ألواح وأحزمة نانوية تريتيتانات. دون تكوين الأنابيب النانوية. حتى الآن لا يوجد وصف واضح لتركيب الأنابيب النانوية  $TiO_2$  لكن الباحثين افترضوا وجود تيتانات الهيدروجين حيث يتم فصل الأنابيب بأيونات الهيدروجين. وفي تجربة ذات صلة، تم تصنيع أنابيب نانوية من الروتيل النقي مع تم تصنيع أقطار متوسطة أقل من 20 نانومتر من جزيئات الروتيل-أناز  $TiO_2$  باستخدام طريقة هيدروثر مال في محلول الماء والإيثانول من هيدروكسيد الصوديوم. وقد لوحظ أن بنية وتشكل المنتجات تعتمد على نوع الكحول، كما وكذلك نسبة الكحول إلى الماء. وقد تم تفسير ذلك من خلال التباين في السلوكيات الإلكترونية الضوئية لأنابيب الروتيل النانوية و  $TiO_2$  الخام. كما تم استخدام الطريقة الحرارية المائية أيضًا لتصنيع أنابيب تيتانات نانوية لتحلل الحمض الأحمر 18. {38/37/36/35}



### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

وقام هؤلاء الباحثون أيضاً بالتكليس الأنابيب النانوية عند درجات حرارة مختلفة (400-700 درجة مئوية) ولاحظوا أن الأنابيب النانوية المكلسة عند درجة حرارة 600 درجة مئوية كانت أكثر نشاطاً تجاه تحلل الحمض الأحمر 18. وقد تم الإبلاغ عن أن آلية تكوين الأنابيب النانوية  $TiO_2$  تتضمن تغليف صفائح نانوية متعددة الطبقات، بدلاً من ذلك. من التفاف أو تمرير أوراق النانو أحادية الطبقة، والتي عادة ما تكون مصحوبة بتبلور طبقات متتالية. كما تم تصنيع  $TiO_2$  بحجم النانو من  $TiO_2$  التجاري على ركيزة أكسيد القصدير (FTO) المخدر بالفلور كما هو موضح في الشكل (1 III). تم تنفيذ التفاعل لمدة 24 ساعة عند 135 درجة مئوية في محلول NaOH، مما أدى إلى إنتاج أنابيب  $TiO_2$  النانوية بمتوسط قطر 10-12 نانومتر. {40/39} وفي دراسة أخرى، تم الحصول على نانو- $TiO_2$  من التيتانيوم، الكوكسيد في محلول الماء والإيثانول المحمض إن الإضافة قطرة من رباعي أيزوبروكسيد التيتانيوم (TTIP) إلى محلول الماء والإيثانول عند درجة الحموضة 0.7، متبوعة بتفاعل لمدة أربع ساعات عند 240 درجة مئوية، أسفرت عن جسيمات  $TiO_2$  النانوية التي يسيطر عليها مرحلة الأناز. وقد لوحظ أن ضبط نظام المذيبات وسلائف Ti كانا قادرين على التحكم في حجم الجسيمات النانوية المصنعة إلى حوالي 7-25 نانومتر. تم أيضاً الحصول على أسلاك نانوية من  $TiO_2$  بالطريقة الحرارية المائية باستخدام مساحيق  $TiO_2$  البيضاء في 10-15 مولار هيدروكسيد الصوديوم عند درجات حرارة حوالي 150-200 درجة مئوية دون التحريك في الأوتوكلاف لمدة 24-72 ساعة. {42/41} قام Gao و Zhang بمعالجة محلول  $TiCl_4$  بحامض أو ملح عضوي لمدة 12 ساعة عند درجة حرارة 33-423 درجة مئوية للحصول على أعواد  $TiO_2$  النانوية. كما أفادوا أيضاً أن التغيير في المادة الخافضة للتوتر السطحي أو تركيبة المذيب يمكن أن يؤثر على شكل الأعواد النانوية المركبة. تم أيضاً استخدام الطريقة الحرارية المائية من قبل Chong et al. لتصنيع ألياف  $TiO_2$  النانوية بمتوسط سمك يتراوح بين 40-100 نانومتر. تم إجراء الطريقة الاصطناعية الحرارية المائية في وجود NaOH والتبادل الأيوني بعد التصنيع في محلول حمض الهيدروكلوريك. وعلى وجه التحديد، تفاعل الباحثون مع 3 جم من أناتاز  $TiO_2$  (في 10 مولار NaOH مل)، يليه التعقيم لمدة 48 ساعة. عند 180 درجة مئوية في حاوية بولي رباعي فلورو إيثيلين. لقد حصلوا على راسب من ألياف تيتانات الصوديوم النانوية التي خضعت لتبادل H+ وتكليس لمدة ثلاث ساعات عند 700 درجة مئوية للحصول على ألياف  $TiO_2$  النانوية. {15/43}

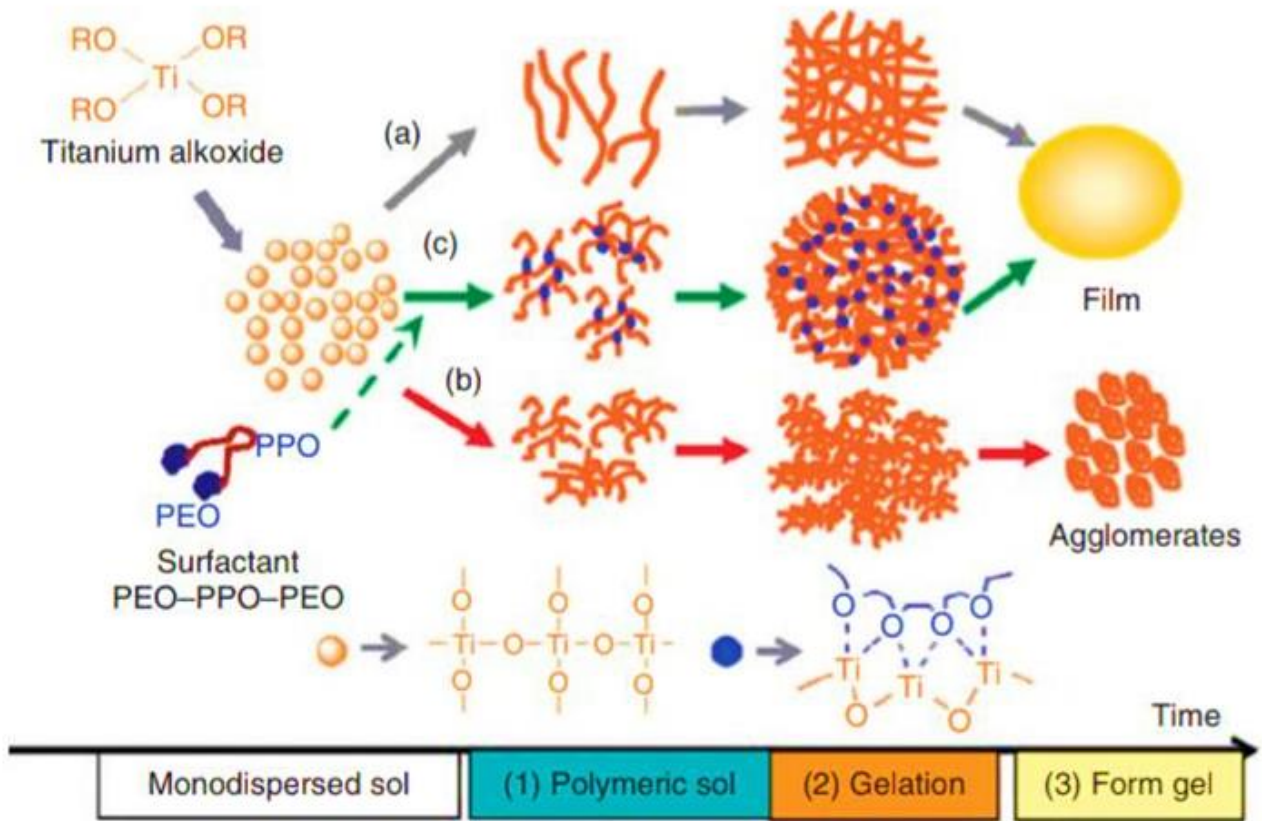


الشكل (III-1) عملية تصنيع أنابيب  $TiO_2$  النانوية على ركيزة FTO عبر الطريقة الحرارية المائية {45}

III. 2-4- طريقة صول جول:

باستخدام استراتيجية السول-جل، يمكن استخدام استراتيجية السول-جل الاصطناعية. تم تصنيع  $TiO_2$  بعد التحلل المائي لمقدمة  $TiO_2$  كما هو مبين في الشكل (III-2). يتم ذلك عادةً عن طريق التحلل المائي لألكوكسيد التيتانيوم بواسطة الحمض، والذي يتبعه تفاعل تكثيف. وقد تم الإبلاغ عن تكوين سلاسل  $Ti-O-Ti$  بواسطة معدلات التحلل البطيء، والكمية العالية من التيتانيوم ألكوكسيد، وكمية صغيرة من الماء. من ناحية أخرى، من الممكن الحصول على أشكال وأحجام مختلفة من الجسيمات النانوية  $Anatase TiO_2$  ذات التبلور العالي بواسطة تكثيف متعدد ألكوكسيد التيتانيوم بواسطة هيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم. {48/47/46/33}

وعادة يمكن استكمال ألكوكسيد التيتانيوم بـ  $NaOH$  وكحول عند درجة حرارة 2 درجة مئوية وتسخينه لمدة 13 يومًا عند درجة حرارة 50-60 درجة مئوية أو ست ساعات عند درجة حرارة مرتفعة (90-100 درجة مئوية) لغرض تحسين الطبيعة البلورية للجسيمات النانوية المركبة، يمكن إجراء معالجة حرارية ثانوية (175 و 200 درجة مئوية) في الأوتوكلاف. علاوة على ذلك، لتجنب التكتل أثناء عملية تبلور الجسيمات النانوية، يمكن إجراء معالجة حرارية مطولة عند درجات حرارة أقل من 100 درجة مئوية. {33/47}



الشكل (III-3) توضيح آلية اصطناعية sol-gel في وجود (a) قاعدة، (b) قاعدة، (c) قالب P123. {46}

III. 4-3- الطريقة الحرارية:

ترتبط الإستراتيجية الاصطناعية الحرارية ارتباطاً وثيقاً بتقنية الطاقة الحرارية المائية ولكن لاستخدام المذيبات غير المائية في السابق. ونظراً لاستخدام مجموعة واسعة من المذيبات العضوية ذات نقاط الغليان المرتفعة بشكل ملحوظ في السابق، فإن درجات حرارة العمل يمكن رفعها بطريقة أعلى بكثير مما يمكن تحقيقه في وقت لاحق. علاوة على ذلك، توفر الطريقة الحرارية مزايا مثيرة للاهتمام بما في ذلك تحسين ضبط التشكل، وحجم الجسيمات، وبلورة الجسيمات النانوية المركبة، والتحكم في درجة الحرارة والضغط للمذيبات المستخدمة في التوليف. بالإضافة إلى ذلك، توفر هذه الطريقة طريقاً متعدد الاستخدامات لتصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية مع تشتت محسّن وتوزيع ضيق الحجم. {47/49/33}

تم استخدام الإستراتيجية التصنيعية الحرارية لتحضير أقطاب  $TiO_2$  النانوية والجسيمات النانوية مع أو بدون وساطة الفاعل بالسطح وفي ضوء ذلك، تم استخدام التولوين اللامائي عند درجة حرارة 250 درجة مئوية لمدة 20 ساعة لإذابة TTIP، باستخدام حمض الأوليك ك خافض للتوتر السطحي. في تفاعل تحلل مائي متحكم فيه، تم تصنيع أعواد  $TiO_2$  النانوية والجسيمات النانوية القابلة لإعادة التشتت مع  $Ti(OC_4H_9)_4$  في وجود حمض اللينوليك. تم تنفيذ هذا التفاعل باستخدام محفز (ثلاثي إيثيل أمين) لمساعدة  $Ti-O$  غير العضوي - تكثيف  $Ti$  من أجل الحصول على بلورات ذات شكل متناسق.

{47/50/51}

III. 4-4- طريقة ترسيب البخار الكيميائي والفيزيائي:

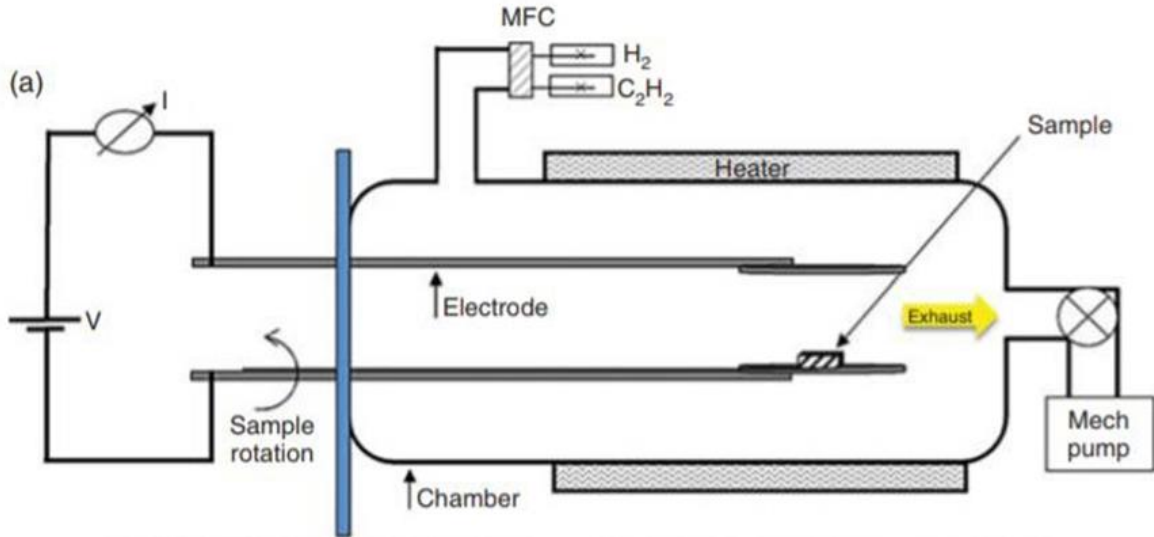
يمكن الإشارة إلى ترسيب البخار على أنه تكثيف المواد في مرحلة البخار إلى الطور الصلب. في حالة عدم وجود تفاعل كيميائي في الحجرة المفرغة، تسمى العملية ترسيب البخار الفيزيائي (PVD)، وإلا فإنها تسمى كيميائية ترسيب البخار (CVD). {47/51}

في عملية CVD النموذجية، يكون تفاعل الترسيب مدفوعاً بالطاقة الحرارية التي تسخن الغازات الموجودة في حجرة الطلاء. استخدام الانحلال الحراري TTIP في جو من الأكسجين/الهيليوم باستخدام مادة سائلة أولية تم تصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية بمتوسط أحجام أقل من 10 نانومتر بنجاح. {33/53}

نجح Yu و Wu في زراعة أعواد ثاني أكسيد التيتانيوم على ركائز السيليكا المنصهرة، حيث استخدام تدفق  $O_2/N_2$  لنقل أسيتيل أسيتونات التيتانيوم التي كانت تتبخّر في منطقة درجة الحرارة المنخفضة للفرن (200-230 °C) إلى منطقة درجة الحرارة المرتفعة (500-700 °C) مما أدى إلى نمو وإثبات أن أعواد النانو  $TiO_2$  على الركائز مباشرة. وتم إثبات أن شكل وطور الأعواد النانوية قابلان للضبط مع ظروف التفاعل. لتوضيح ذلك، عند ضغط قدره 5 تور، تم الحصول على أناتاز أحادي البلورة وأعواد نانوية روتيل عند (560 و 630 °C)، على التوالي، بينما عند 3.6 تور، تم الحصول على جدران نانوية Anatase تتكون من قضبان نانوية محاذاة بشكل جيد عند 535 درجة مئوية {54/8}.

تشتمل طرق PVD الأولية على الطلاء الأيوني، والرش، وسبائك سطح الليزر، والترسيب الحراري، والتبخير بالليزر. تم استخدام طريقة PVD أو الترسيب الحراري لتصنيع أسلاك  $TiO_2$  النانوية. {56/33} وفي تجربة نموذجية أجريت في فرن أنبوبي، تم العثور على مصدر تيتانيوم (معدن Ti نفي) على قارب كوارتز، وتحت جو من الأرجون، تم رفع درجة الحرارة إلى 850 درجة مئوية. وأعقب ذلك ضخ غرفة الفرن إلى حوالي 300 تور بمعدل تدفق أرجون يبلغ 100 سم مكعب لمدة ثلاث ساعات. {57}

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$



الشكل (III-4) رسم تخطيطي ل PECVD {58}

### III. 5-4- طريقة التحلل الحراري:

تم استخدام طريقة التحلل الحراري في العقد الماضي من قبل العديد من الباحثين لتصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية. على سبيل المثال، أدى التحلل الحراري لبخار TTIP عند 300 درجة مئوية إلى إنتاج جسيمات  $TiO_2$  النانوية في دراسة أجراها Moravec لقد قاموا بإشباع الغاز الحامل (النيتروجين الجاف، الخالي من الجسيمات، ومنزوع الأكسدة) ببخار TTIP في جهاز مشبع تم تسخينه خارجياً. وقد لوحظ أن تكوين جسيمات نانوية  $TiO_2$  الدقيقة بدأ بواسطة التحلل غير المتجانس لـ TTIP وفي تجربة أخرى تم الحصول على جزيئات  $TiO_2$  النانوية عن طريق التحلل الحراري لبوتوكسيد التيتانيوم n في 1,4-بوتانيدول. كما تم إجراء التفاعل في الأوتوكلاف عند درجة حرارة 300 درجة مئوية لمدة ساعتين عند 25 درجة مئوية. تم تكليسها مرة أخرى لمدة ساعتين عند 500 درجة مئوية في فرن صندوقي وتم الحصول عليها على شكل بلورات من جسيمات Anatase  $TiO_2$  النانوية بمتوسط قطر 15 نانومتر. {61/60/59}

علاوة على ذلك، تم تصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية ذات القدرة التحفيزية المحسنة بنجاح باستخدام طريقة التحلل الحراري عن طريق معالجة سلائف كبريتات التيتانيوم مع مركبات البيروكسو مثل بيروكسيد الهيدروجين، وبيروكسيد الهيدروجين اليوريا، وكبريتات الأمونيوم. وكانت درجات حرارة التلدين 600، 850، و700 درجة مئوية. يتم استخدامه في الهواء لمدة 60 دقيقة للمراحل المحتوية على بيروكسيد الهيدروجين وبيروكسيد اليوريا وبيروكسيد الأمونيوم، على التوالي، للحصول على جسيمات نانوية من مرحلة الأنازات  $TiO_2$ . {62/60}

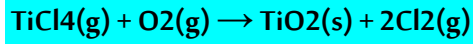
### III. 6-4- طريقة الأكسدة:

تتضمن هذه الطريقة الأكسدة المباشرة لعنصر التيتانيوم عن طريق استخدام المواد المؤكسدة أو التفاعلات الأنودية لإنتاج الجسيمات النانوية. على سبيل المثال، باستخدام جهد 10-20 فولت و0.5% فلوريد الهيدروجين، نجح فارغيز وآخرون في إعداد محاذاة جيدة أنابيب  $TiO_2$  النانوية. إن تلدين صفيحة التيتانيوم المؤكسدة عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ست ساعات في وجود الأكسجين كان ضرورياً للحصول على الأنابيب النانوية. وقد لوحظ أنه يمكن التحكم في قطر وطول الأنابيب النانوية عن طريق ضبط الجهد المطبق. {63} تم الإبلاغ عن أن أكسدة عنصر التيتانيوم فعالة في تصنيع الأنابيب النانوية  $TiO_2$  عن طريق وضع معدن التيتانيوم في 50 مل من محلول بيروكسيد الهيدروجين (30% بالوزن) لمدة 72 ساعة عند

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

353 كلفن. في التوليف التأكسدي للجسيمات النانوية  $TiO_2$  ، تم التحكم في مرحلة المنتجات عن طريق إضافة أملاح غير عضوية معينة في عملية التحضير، خاصة أثناء ترسيب الذوبان. على سبيل المثال، يتم إضافة  $NaCl$  عادة لتوليد مرحلة الروتيل، ويلزم  $NaF$  أو  $Na_2SO_4$  للحصول على جسيمات  $TiO_2$  النانوية في مرحلة (Anatase). {65/64/66}

كما تم استخدام الأسيتون أيضًا كمصدر للأكسجين عند درجة حرارة 850 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة للحصول على مصفوفات نانوية  $TiO_2$  عالية الكثافة ومتوافقة جيدًا. علاوة على ذلك، يمكن تصنيع الجسيمات النانوية  $TiO_2$  إما عن طريق العمليات الرطبة أو الجافة. في العملية الجافة، يتم إجراء أكسدة طور البخار لـ  $TiCl_4$ ، مما يؤدي إلى تكوين جسيمات  $TiO_2$  النانوية غير المتبلورة كما هو موضح في المعادلة التالية:



وعادة ما يتبع ذلك التلدين لجسيمات  $TiO_2$  النانوية غير المتبلورة المركبة عند درجات حرارة مختلفة للحصول على المراحل البلورية المرغوبة من الأناتاز أو الروتيل. في العملية الرطبة، يمكن الحصول على منتجات متجانسة ومركبات نانوية ذات أشكال معقدة، وهناك أيضًا إمكانية التحكم في قياس العناصر الكيميائية. ومع ذلك، فإن وجود الكربون (شوائب في هذه الحالة)، وأوقات المعالجة الطويلة، والسلائف الباهظة الثمن هي العوامل المسببة. العيوب الرئيسية لهذه العملية {69/68/67}.

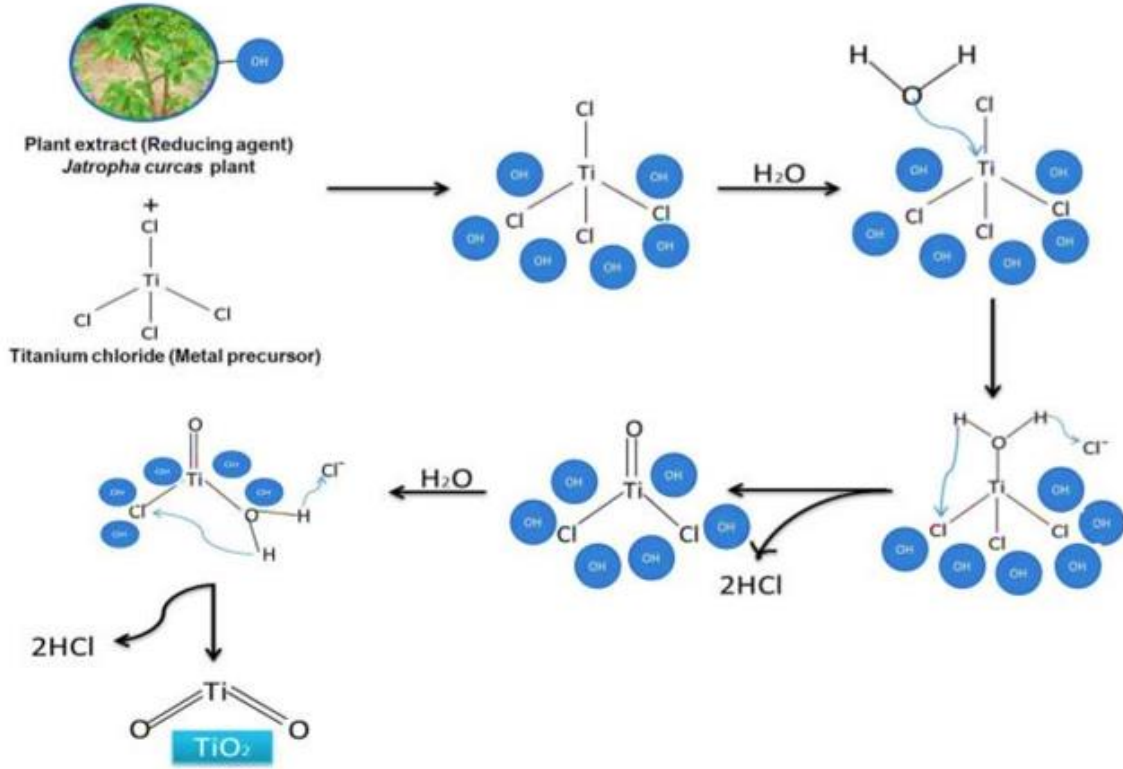
### III. 5-الابحاث السابقة لتصنيع ثاني أكسيد التيتانيوم بالطريقة الخضراء :

يتضمن التوليف الأخضر من النباتات استخدام مستخلصات من أجزاء نباتية مختلفة مثل الجذر والساق والأوراق والفاكهة والزهور وما إلى ذلك. وتساعد الجزيئات الحيوية الموجودة فيها على تصنيع جزيئات النانو من خلال آليات الاختزال والتثبيت. وقد تم استخدام مقتطفات من أجزاء مختلفة من النباتات.

### III. 5-1-مستخلص الأوراق:

تم استخدام مستخلص أوراق نبات *Jatropha curcas* (الاسم الشائع: الجوز الفيزيائي) لأول مرة لإجراء تخليق جسيمات  $TiO_2$  النانوية (، حيث تم استخدام كلوريد التيتانيوم، كمقدمة أظهر خلط مستخلص *Jatropha curcas* مع  $TiCl_4$  بنسبة حجم 1:1 تغييرًا في اللون من الشفاف إلى البني المبيض، وذلك بسبب اختزال أيونات  $Ti^{4+}$  إلى  $Ti^{2+}$ ، مما يدل على تخليق جسيمات  $TiO_2$  النانوية. وقد حدث التخفيض بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل ( $OH^-$ ) المسؤول عن (تقليل/تغطية أيونات  $Ti^{4+}$ ) في أوراق *Jatropha curcas* ، والذي يمكن أن يكون بسبب وجود الفينولات في العفص متعدد الفينول في مستخلص أوراق *Jatropha curcas*، والتي تعمل كعامل تغطية لتغطية سطح الجسيمات النانوية  $TiO_2$  لمنع التكتل. ويوضح الشكل (III-5) التمثيل التخطيطي لآلية التوليف. {71/70}

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$



الشكل (III-6) آلية تصنيع جزيئات  $TiO_2$  من مستخلص أوراق الجاتروفا كوكاس

تم استخدام أوراق صحية من نبات *Eclipta prostrata* (*E. prostrata*)، المعروف باسم الأقحوان الكاذب، وهو نوع من عائلة عباد الشمس للحصول على جزيئات  $TiO_2$  النانوية بمتوسط حجم 49.5 نانومتر بواسطة طريقة الاختزال المائي. في درجة حرارة الغرفة، تم استخراج مستخلص الأوراق المائي لـ *E. prostrata* وقد تمت إضافته إلى  $TiO(OH)_2$  مع التحريك ومع استمرار التفاعل، يشير التغير في اللون إلى اللون الأخضر الفاتح إلى تخليق جسيمات  $TiO_2$  النانوية. وقد استنتج أن وجود الألكانات والفينولات والكحولات والأمينات الأولية والأمينات الأليفاتية في *E. prostrata* هو ما ساعد في تكوين الجسيمات النانوية. كما أن وجود مركبات حلقة غير متجانسة قابلة للذوبان في الماء مثل الفلافونوات قد يساعد في تحقيق الحجم المتحكم فيه للجسيمات من خلال العمل كغطاء وتقليل روابط الجسيمات النانوية. {73}

*Momordica charantia* (*M. Charantia*)، وهو دواء عشبي الأكثر استخدامًا على نطاق واسع ينتمي إلى عائلة Cucurbitaceae، تم استخدامه لتخليق جسيمات  $TiO_2$  النانوية ولقد تم إجراء التجربة باستخدام المستخلص المائي الطازج من *M. charantia* ومحلل  $TiCl_4$  في درجة الحرارة المحيطة، حيث أصبح المحلول الناتج وردي اللون. وتم استنتاج أن مشاركة المجموعات الوظيفية وهي مجموعات الهيدروكسيل، مجموعات الأميد والأمين، مجموعة حمض الكربوكسيل والأمينات الأليفاتية في المستخلص كانت مسؤولة عن تقليل وتثبيت جزيئات ثاني أكسيد الكربون النانوية.

تم الإبلاغ عن عمل مماثل باستخدام مستخلص أوراق نبات طبي آخر في الأدبيات. حيث تم استخراج مستخلص أوراق صحية من *Trigonella foenum graecum* (الاسم المحلي: الحلبة) لتصنيع الحيوي للجسيمات النانوية  $TiO_2$ . تم تحضير مستخلص الورقة ويضاف إلى محلول كبريتات أوكسي التيتانيوم ويقلب. يتم ضبط الرقم الهيدروجيني المتساقط عند 8. يتم غسل الراسب

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

وتلبد عند درجة حرارة عالية لتكوين  $TiO_2$  متبلور جيداً. وهنا أيضاً فإن وجود المجموعات الوظيفية مثل مجموعة الأمين ومجموعة الهيدروكسيل في المستخلص غير مسؤول عن تثبيت جسيمات  $TiO_2$  النانوية. {74}

#### III. 5-2- مستخلص الجذور:

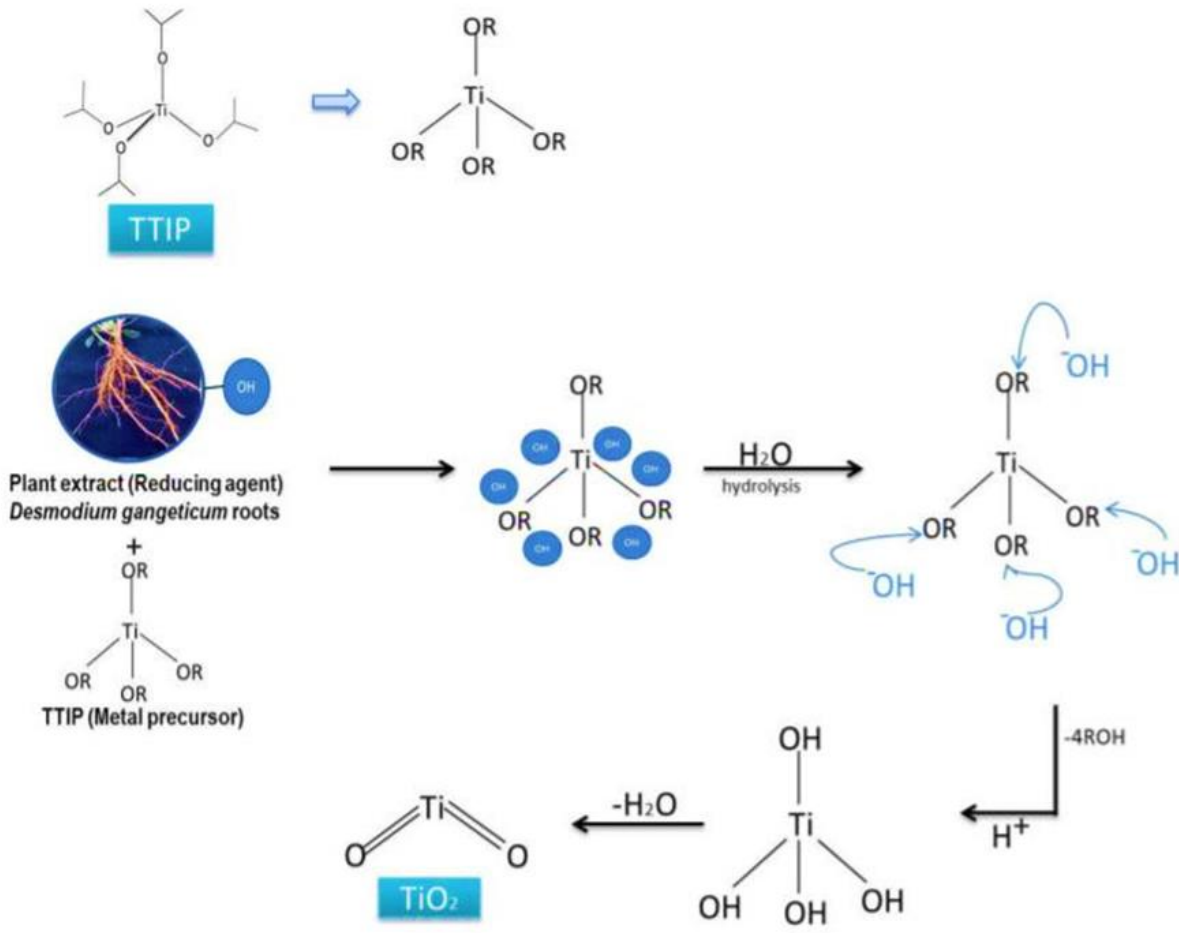
تم استخدام المستخلص الجذري لنبات *Euphorbia heteradena* Jaub ، من عائلة *Euphorbiaceae* ، الذي يحتوي على مواد كيميائية نباتية مثل الفينول والإسترات العطرية والصابونين والمنشطات، في تصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية {75}.

تمت إضافة  $TiO(OH)_2$  إلى المحلول المائي للمستخلص الجذري لنبات *E. heteradena* Jaub مع التحريك المستمر ولوحظ أن لون المحلول تغير إلى اللون الرمادي الفاتح وذلك بسبب إثارة رنين البلازمون السطحي وهو ما يشير إلى التكوين الناجح لجسيمات النانو. تم تحديد المجموعات الوظيفية المسؤولة عن اختزال وتغطية  $TiO(OH)_2$  على أنها OH حرة في الجزيء ومجموعة OH التي تشكل روابط هيدروجينية، ومجموعة الكربونيل (C=O) وحلقات عطرية تمتد C=C مجموعات الهيدروكسيل تلعب الفينولات الموجودة في مستخلص جذر *E. heteradena* Jaub دوراً ثنائي الوظيفة، فهي تعمل كعامل اختزال وبالتالي فهي مسؤولة عن تقليل هيدروكسيد التيتانيوم وكذلك تغطية الروابط لتجنب تكتل جسيمات  $TiO_2$  النانوية {75}

تم استخدام مستخلص *Glycyrrhiza glabra* ( *G. glabra* ) ، والذي يشار إليه عادةً باسم عرق السوس لتخليق جزيئات  $TiO_2$  النانوية. تم تحضير مستخلص مائي من جذور *G. glabra* وإضافته إلى أوكسي سلفات التيتانيوم. تم إبقاء الخليط تحت التحريك حتى تكوين راسب أبيض حليبي، وتجفيفه في فرن هوائي ساخن لمدة ليلة كاملة للحصول على جزيئات  $TiO_2$  النانوية وأشارت الجزيئات إلى وجود الأمين الأولي العطري، امتداد NH ، امتداد الهيدروكسيل مما يحرض على مشاركة مجموعات الهيدروكسيل من الأحماض الكربوكسيلية في عملية التصنيع. وقد يكون هذا بسبب وجود مختلف الفينولات والفلافونويدات في جذور النباتات. وهنا أيضاً *G. glabra* root يلعب المستخلص دور عامل الاختزال بالإضافة إلى عامل التثبيت {76}

تم استخدام مستخلص جذور *Desmodium ganticum* ، من عائلة *Fabaceae* ، وهو العشب الأكثر أهمية في الأيورفيدا، لإجراء تخليق جزيئات  $TiO_2$  النانوية تمت إضافة تيترايسوبروبوكسيد التيتانيوم (TTIP) كمقدمة معدنية إلى مستخلص الجذر وخلطه جيداً للحصول على هلام محلول تم تجفيفه بالهواء وتكلسه للحصول على  $TiO_2$  البلوري النانوي {77}

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

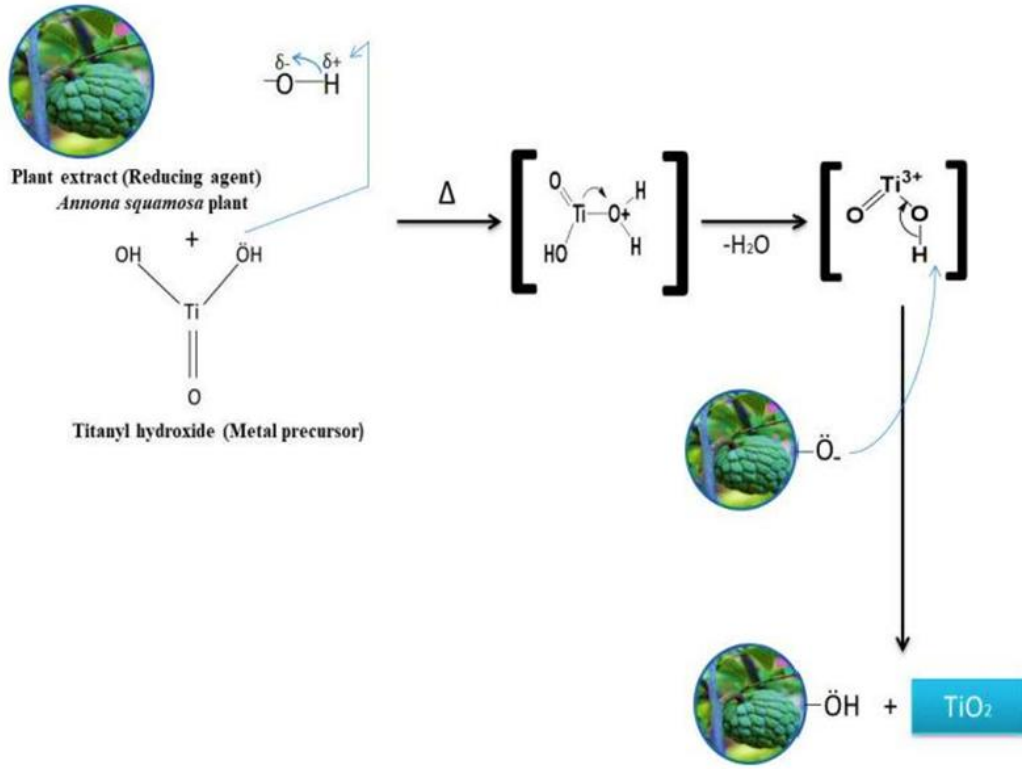


الشكل (III-7) آلية تصنيع  $TiO_2$  باستخدام مستخلص جذر الديسموديوم جانجيكوم {72}

### III. 3-5- مستخلص القشور:

*Annona squamosa* (A. squamosa)، المعروف باسم تفاح الكسترد، هو مصدر لمجموعة متنوعة من المنتجات الطبية والصناعية.. تم استخدام مستخلص قشر الفاكهة من *A. squamosa* لتصنيع جسيمات الروتيل  $TiO_2$  النانوية. تم طحن القشور الطازجة من *A. squamosa* وتم تحضير المستخلص وإضافته إلى محلول  $TiO(OH)_2$  تحت التحريك المستمر تم تجفيف هيدروكسيد التيتانيوم لإعطاء جسيمات  $TiO_2$  النانوية عند التسخين باستخدام مستخلص قشر مائي *A. squamosa* عند حوالي 60 درجة مئوية. تعمل مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في مستخلص الحرشفية كعامل محفز. ويوضح الشكل 2.3 مسار التفاعل المحتمل. ومن ثم، وجد أن المركبات القابلة للذوبان في الماء والتي تحتوي على مجموعات وظيفية من الهيدروكسيل مسؤولة عن تثبيت جسيمات  $TiO_2$  النانوية. {78}





الشكل (8-III) آلية تصنيع  $TiO_2$  باستخدام مستخلص قشر *Annona squamosa*

في دراسة أخرى، تم إجراء تصنيع الجسيمات النانوية  $TiO_2$  باستخدام مستخلص قشر البرتقال. تمت إضافة المستخلص المحضر ببطء إلى رابع كلوريد التيتانيوم ( $TiCl_4$ ) تحت التحريك المغناطيسي عند درجة الحموضة 7. تم غسل الجسيمات النانوية المحضرة بالماء منزوع الأيونات. لإزالة الشوائب ثم تجفيفها وتكليسها. إن وجود الجلوكوز والفورفورال وعديدات السكريد غير القابلة للذوبان والمجموعات الكربوكسيلية المتبقية في مستخلص قشر البرتقال ساعد في تصنيع جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية. {79}

### III. 4-5- مستخلص الزهرة:

تم استخدام زهرة *Calotropis gigantea* (C. gigantea)، والمعروفة باسم زهرة التاج، لتنفيذ تصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية. تم تحضير مستخلص الزهرة الطازجة لـ *C. gigantea* ودمجه مع  $TiO(OH)_2$  تحت التحريك المستمر. تم تعريض الخليط لصوتنة فائقة لفصل التكتلات المتكونة وتم ترشيح المسحوق للحصول على جسيمات  $TiO_2$  النانوية المركبة. تم التأكد من وجود المجموعات الوظيفية الكحول، الألكيل، الألدريد والأمين الأولي. في المستخلص يعمل كعوامل تغطية/اختزال لتصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية. تم استخدام *Kigelia africana* (K. africana)، وهي الزهرة التي تشكل الأنثوسيانين كصبغة فلانونويد سائدة، أيضاً في التصنيع الأخضر لجسيمات  $TiO_2$  النانوية، باستخدام حمض الهيدروكلوريك مع إيزوبروكسيد التيتانيوم كسلائف معدنية. تم غسل وتجفيف زهرة *afriana* ونقعها في حامض الستريك ثم غسلها في النهاية عدة مرات بالمهكسان لإزالة الشوائب. تحتوي الزهرة على *terpenoids* التي تولد جذور OH الحرة وهذه الجذور تقلل TTIP إلى جسيمات  $TiO_2$  النانوية. {81/80}

III. 5-5- خلاصة البذور:

تم الإبلاغ عن تخليق جزيئات  $TiO_2$  النانوية باستخدام مستخلص بذور *Vignaun guiculata* (اللوبياء). يتضمن تحضير مستخلص البذور الغسيل والتجفيف والغليان في الماء المقطر. ويخلط المستخلص بمحلول أكسيد التيتانيوم ثم يحضن في درجة حرارة الغرفة يليه الترشيح والتكليس. إن وجود الأمينات الأولية والمجموعات الوظيفية الألكانات في المستخلص ساعد على تشكل جزيئات  $TiO_2$  النانوية {82}

تم استخدام بذور القرع، وهي مصدر طبيعي غني للأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة والستيرول النباتي والبروتينات وعناصر أخرى مختلفة لتنفيذ تخليق جزيئات ثاني أكسيد الكربون النانوية.

تم تحضير مستخلص البذور وإضافته إلى محلول ثلاثي كلوريد التيتانيوم ( $TiCl_3$ ) وتعريض الخليط للتحرّك. تقوم الجزيئات الحيوية ذات المجموعات الكحولية ومجموعات  $C=O$  الموجودة في المستخلص باختزال الجسيمات النانوية  $TiCl_3$  إلى  $TiO_2$ . {83}

III. 6- توصيف وتطبيقات جسيمات  $TiO_2$  النانوية المصنعة من أجزاء مختلفة من النبات:

يتم تطبيق عدد قليل من تقنيات التوصيف لتأكيد الجسيمات المركبة والمعلومات الأخرى التي تلعب دورًا رئيسيًا في تطبيق معين.

يتم تحليل البنية البلورية والطور بواسطة حيود الأشعة السينية المسحوقة. (XRD)

يتم تحديد شكل وحجم  $TiO_2$ NPs بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني عالي الدقة. (HRSEM)

يتم تحديد تركيبة  $TiO_2$  NPs بواسطة مطياف تشتت طاقة الأشعة السينية. (EDS)

يحدد تشتت الضوء الديناميكي (DLS) متوسط توزيع حجم الجسيمات.

تم تأكيد المجموعات الوظيفية المستهدفة المشاركة في التوليف الأخضر لـ  $TiO_2$  NPs بواسطة مطياف تحويل الأشعة تحت الحمراء فورييه. (FTIR)

يتم تحليل المساحة السطحية وحجم المسام وحجم  $TiO_2$  NPs الأخضر المركب قبل استخدامها في أي تطبيق بواسطة التقنيات، مثل Brunauer-Emmett-Teller (BET) و Barret-Joyner-Halenda (BJH).

تم تحليل الخواص البصرية لـ  $TiO_2$  NPs بواسطة مقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي {72}

III. 7- تطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم:

نظرًا لخصائصها الرائعة، وجدت جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية مجموعة واسعة من التطبيقات مثل التكنولوجيا الحيوية النانوية، والطب النانوي، وأجهزة الطاقة، ومعالجة التربة، والأغذية، والرعاية الصحية ومنتجات التجميل، ومعالجة مياه الصرف الصحي والطلاء، والورق وإنتاج البلاستيك {84/85/6}.



الشكل (9-III) تطبيقات  $TiO_2$  NPs والمنظور في المستقبل القريب. DSSC، الخلايا الشمسية الحساسة للصبغة؛ PACT، العلاج الديناميكي الضوئي المضاد للميكروبات؛ PDT، العلاج الديناميكي الضوئي. {138}

### III. 7-1- التطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم في المجال الحيوي:

في السنوات الأخيرة، أظهر عدد كبير من الجسيمات النانوية أنشطة بيولوجية مشجعة، خاصة فيما يتعلق بالعلاج البكتيري، من بين هذه الجسيمات النانوية، نال النانو  $TiO_2$ -الاهتمام بناءً على خصائصه في التحلل المائي والأكسدة، وقد لوحظ أيضًا أن عمل المبيد الحيوي للنانو  $TiO_2$ -هو جزئيًا نتيجة لتعديل حامل الشحنة (ثقب الإلكترون) في الوسط الخارجي لسطح البيئي للجسيمات النانوية، مما يؤدي إلى قدرات ملحوظة مضادة للميكروبات من خلال تحسين الاتصال البيئي غير العضوي وتشتت الطور غير العضوي {87/84/86}

بالإضافة إلى ذلك، تم تصميم النانو  $TiO_2$ -ليتفوق على الأنظمة القائمة على المعادن والمواد الكيميائية الأخرى مثل  $H_2O$ ،  $NO_2$ ، وغيرها من الجزيئات الصغيرة بسبب الملاءمة البيئية الجوهرية والعمل المضاد للميكروبات غير الملامس لمركبات  $TiO_2$ -النانوية وعلى هذا النحو، لا يحدث أي إطلاق للجسيمات النانوية السامة إلى الوسائط المحيطة من أجل الحصول على كفاءات التطهير العالية {90/89/88}

تم استخدام  $Nano-TiO_2$  أيضًا لتطهير طيف واسع من الكائنات الحية الدقيقة، ولكن حتى الآن، لا تزال الآلية التي تتسبب بها هذه الجسيمات النانوية في موت الميكروبات غير مفهومة جيدًا. وبدلاً من ذلك، ركزت معظم الدراسات على تغيير أنشطة الإنزيم التي تعتمد على الإنزيم المساعد وتلف الحمض النووي الناجم عن جذور الهيدروكسيل والهجوم التأكسدي الشائع بواسطة النانو  $TiO_2$ -على أغشية الخلايا الداخلية والخارجية للكائنات الحية الدقيقة {84/92/91}

فيما يتعلق بالطلاء المضاد للبكتيريا، فإن الكثافة العالية لـ  $nano-TiO_2$  على السطح تعزز من توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) مع زيادة ناتجة في الفعالية المضادة للبكتيريا وعلى الرغم من ذلك، تم توثيق العديد من التطبيقات الأخرى المضادة للميكروبات المعتمدة على توليد أنواع الأكسجين التفاعلية كآلية للعمل وتشمل هذه المطهرات أو المبيدات الحيوية مثل برمجنات البوتاسيوم، والأوزون، وبيروكسيد الهيدروجين، والحمض، وما إلى ذلك {95/94/93}

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

قام بعض الباحثين بدمج هذه المبيدات الحيوية في المركبات النانوية للبوليمرات، وبالتالي توليد مواد مضادة للميكروبات مع مجموعة واسعة من التطبيقات مثل الطب الحيوي، والتعبئة والتغليف، وما إلى ذلك. ولسوء الحظ، فإن الحواجز الحركية والديناميكية الحرارية تقلل من تشتت هذه المبيدات الحيوية لجسيمات النانوية غير العضوية (المحببة للماء غالبًا) في مصفوفات البوليمرات الكارهة للماء، مما يشكل تحديات خطيرة أمام تطوير مثل هذه المواد {97/96}.

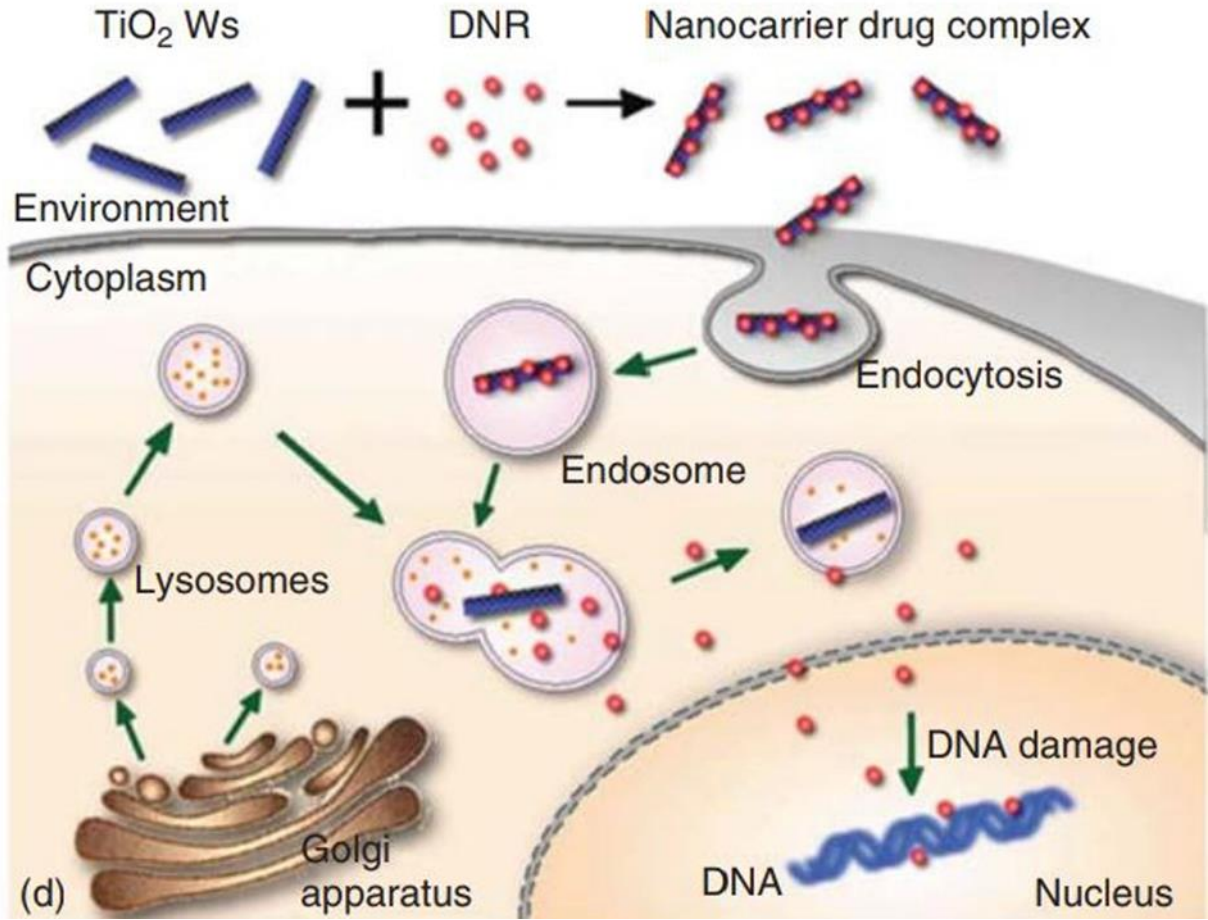
#### III. 7-2- ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي ( $TiO_2$ NPs) في المجال الطبي :

من خلال استغلال الخصائص البصرية لجسيمات  $TiO_2$  النانوية، طبق بعض الباحثين نفس الشيء على سرطان PTT في المختبر وفي الجسم الحي {3/14}.

أظهر بحث استراتيجي حديث استخدام جسيمات  $TiO_2$  النانوية المهدرجة في سرطان PTT، حيث تُعزى القدرة الحرارية الضوئية للجسيمات النانوية إلى إعادة التركيب غير الإشعاعي المحسنة بشكل كبير. لقد استخدموا جسيمات  $TiO_2$  النانوية السوداء في عملية PTT للخلايا السرطانية نظرًا للقيود المفروضة على جسيمات  $TiO_2$  النانوية البيضاء فيما يتعلق بالطفرات والاختراق للضوء فوق البنفسجي. وتم طلاء جسيمات  $TiO_2$  النانوية المهدرجة بالبولي إيثيلين جلايكول (PEG) ولوحظ أنها تمتلك توافقًا حيويًا وفعالية جيدة وسمية منخفضة و تكلفة منخفضة واستراتيجية تحضير بسيطة، وتأثير ممتاز للأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR). وقد لوحظت قدرة أفضل على السرطان PTT الناجمة عن NIR للجسيمات النانوية  $TiO_2$  المهدرجة مقابل العلاج الديناميكي الضوئي (PDT) للجسيمات النانوية  $TiO_2$  المستحثة بالأشعة فوق البنفسجية {98/6}.

علاوة على ذلك، تم أيضًا استخدام جسيمات  $TiO_2$  النانوية كحاملات دوائية للعلاج الكيميائي للسرطان. وفي هذا الصدد، تم تشغيل أسطح جسيمات  $TiO_2$  النانوية بواسطة مجموعات الفوسفات والكبريتات والأمين في الأستراتيجية الإصطناعية-sol-gel مع بوتوكسيد التيتانيوم وتم تحميل هذه الجسيمات النانوية  $TiO_2$  الوظيفية بمجموعات نحاسية للحصول على أنظمة توصيل الدواء المحتملة بمتوسط أحجام يتراوح بين 4-10 نانومتر. ومن المثير للاهتمام أن شكل جسيمات  $TiO_2$  النانوية الوظيفية وهياكل مجمعات النحاس ظلت دون تغيير بعد تحميل الدواء. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت اختبارات صلاحية الخلية باستخدام هذه الجسيمات النانوية بقاء على قيد الحياة بنسبة 90% على الأقل لجميع خطوط الخلايا التي تم اختبارها {99}.

وفي دراسة أخرى، تم استغلال مسامية شعيرات  $TiO_2$  النانوية (Ws) لتحميل عقار داونوروبيسين المضاد للسرطان (DNR) وأظهرت هذه الشعيرات  $TiO_2$  توافقًا حيويًا جيدًا وقدرة تحفيز ضوئي معززة وعند التشعيع باستخدام ضوء الأشعة فوق البنفسجية، تمت ملاحظة كفاءة PDT على خلايا سرطان الكبد حيث كانت هناك زيادة في تركيز DNR داخل الخلايا مما أدى بوضوح إلى زيادة فعاليته المضادة للورم وعلاوة على ذلك تم ربط القدرة الممتازة لمركبات  $TiO_2$  Ws على توصيل الدواء بمساحة سطحها الكبيرة وتفاعليتها {36,100}.



الشكل (III-10) الآلية المحتملة للامتصاص الخلوي ل  $TiO_2$ Ws في خلايا السرطان {100}

### III. 7-3- ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي ( $TiO_2$ NPs) ومعالجة الهواء :

إن ملوثات الهواء مثل النترات وثاني أكسيد الكبريت لديها القدرة على توليد آثار سلبية مستمرة على صحة الإنسان والحيوان. كما هو الحال مع معالجة المياه، تعد جزيئات  $TiO_2$  النانوية من أكثر المحفزات الضوئية التي تمت دراستها على نطاق واسع لتحسين تنقية الهواء و تقف جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم شامخة كواحدة من مختلف عمليات الأكسدة المتقدمة الفعالة لتحلل المركبات العضوية المتطايرة المستقرة ميكروبيولوجياً وكيميائياً. (VOCs) ولسوء الحظ، تم إعاقة التقدم في التحفيز الضوئي لهذه الجسيمات النانوية بشكل كبير بسبب مساحة سطحها المنخفضة نسبياً وضعف خصائص الامتصاص للمركبات العضوية {101}.

أبلغت مجموعة من الباحثين عن تحسين إزالة أكسيد النيتروجين باستخدام جسيمات  $TiO_2$  النانوية المغلفة بالكربون. ولهذا الغرض، قاموا بإذابة 0.03 جرام من الجسيمات النانوية في الأسيتون تحت اهتزاز أسرع من الصوت. تم بعد ذلك نشر الجسيمات النانوية المذابة على ورق ترشيح وتعرضها لفقاعات هواء تحتوي على أكسيد النيتروجين في عمود ماء مقطر بتركيز أكسيد النيتروجين بمقدار 0.6 جزء في المليون ومعدل تدفق قدره 3 لتر/دقيقة عند درجة حرارة الغرفة {102}.

تم إضاءة الجسيمات النانوية بالأشعة فوق البنفسجية لمدة 60 دقيقة و30 دقيقة أخرى بدون إضاءة لمدة 10 دورات متكررة. تم استخدام مصباحين للأشعة فوق البنفسجية بقوة 19 وات وبعيداً عن الجسيمات النانوية بمسافة 158 ملم للإضاءة من خلال نظارات الكوارتز بسمك 5 ملم. تم قياس تركيز NO في الغاز وتركيز منتج التفاعل ( $NO_2$ ) بواسطة اللعنان الكيميائي

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

بفاصل زمني دقيقة واحدة. وقد لاحظوا انخفاضاً في تركيز أكسيد النيتروجين في الغاز المتدفق خلال دقيقة واحدة من التعرض للأشعة فوق البنفسجية. وأدى إطفاء مصباح الأشعة فوق البنفسجية إلى عودة تركيز أكسيد النيتروجين إلى تركيزه الأولي، أيضاً خلال دقيقة واحدة. بالإضافة إلى ذلك، تحلل عالي لأكسيد النيتروجين، أي ارتفاع تم تسجيل النشاط الضوئي باستخدام جسيمات  $TiO_2$  النانوية المغلفة بالكربون المكلسة عند 500 و600 درجة مئوية مقابل تلك المكلسة عند درجات حرارة تتراوح بين 700 و1000 درجة مئوية. ويعزى ذلك إلى الوفرة العالية لـ  $Anatase TiO_2$  التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة التخليص من 500 و600 درجة مئوية. في حين كانت مرحلة الروتيل بارزة فوق درجات الحرارة تلك، أي ما بين 700 و1000 درجة مئوية. علاوة على ذلك، لوحظت قيمة أكبر لكسر التحلل في الدورة الأولى، يليها تحلل شبه ثابت من الدورة الثانية فصاعداً {103}.

### III. 7-4-أجهزة الطاقة:

أظهر النمو المتزايد باستمرار في أبحاث علوم النانو وتكنولوجيا النانو خصائص كيميائية وفيزيائية جديدة للجسيمات النانوية  $TiO_2$ ، مما يوفر سبباً جديدة لتطوير خلايا شمسية بحجم النانو مكونة من  $TiO_2$  وفي هذا الصدد، تم مؤخراً تصنيع جسيمات  $TiO_2$  النانوية في أشكال مختلفة، حيث يتم تكبير مساحات سطحها إلى الحد الأقصى لتسهيل تفاعل الواجهة بين الوسائط المتفاعلة والجسيمات النانوية  $TiO_2$  في الأجهزة الكهروضوئية {105/104}.

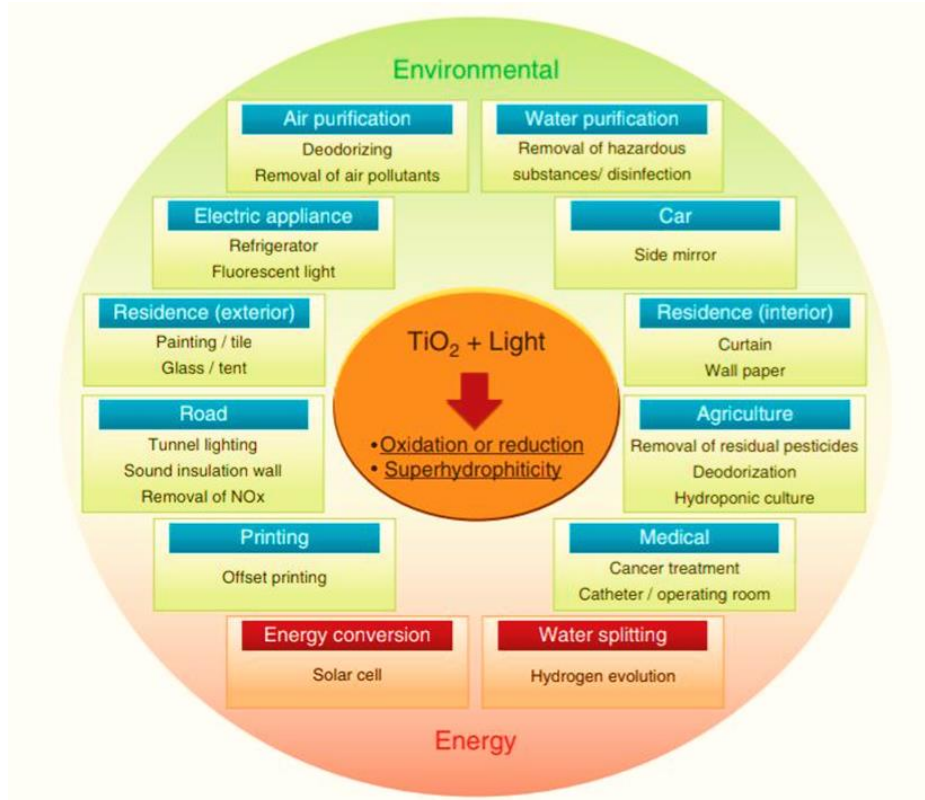
وقد أثبت تعديل السطح أنه يؤثر على إزاحة الطاقة البينية ونقلها، وفصل الشحنات، وعمليات إعادة التركيب جسيمات  $TiO_2$  النانوية {106/33}.

من بين أشكال جسيمات  $TiO_2$  النانوية المختلفة، تم الإبلاغ عن أن الشعيرات النانوية هي الأكثر ملاءمة لتصنيع الخلايا الشمسية والزجاج الأمامي نظراً لقدرتها على نقل الشحنة المعززة من أجل تعزيز التجميع الفعال للإلكترونات التي تكون عند حلقها في جسيمات  $TiO_2$  النانوية، وتكون الحركة الإلكترونية العالية للجسيمات النانوية مرغوبة جداً {104,107}.

نتيجة لمساحة السطح المكشوفة والتفاعلية السطحية العالية لـ  $TiO_2$ ، فإنه يخضع لتحويلات فيزيائية وكيميائية من خلال تفاعله مع بعض العوامل البيئية (أشعة الشمس، المواد العضوية الطبيعية، الأنواع الأيونية، الخ) في التطبيقات العملية. يُعزى ذلك إلى عملية التجميع حيث تتفاعل مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح  $TiO_2$  على سبيل المثال مع مكونات مختلفة في الوسط المائي أو تباين الأس الهيدروجيني أثناء عملية التحفيز الضوئي مما يؤدي إلى تجميع الجسيمات ولذلك، فإن المعرفة المتعمقة بتحويلات الجسيمات النانوية  $TiO_2$  في المعلمات المائية المشبعة أمر ضروري لفهم سلوكيات التحفيز الضوئي الخاصة بهم. يتم عرض نظرة عامة على تطبيقات التحفيز الضوئي للجسيمات النانوية ( $TiO_2$ ). {35/105}.

لقد تم الإبلاغ عن أن النكسة الرئيسية لاستخدام جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية في أجهزة الاستشعار القائمة على أشباه الموصلات هي حساسيتها للرطوبة النسبية، مما يجعل استجابة هذه المستشعرات في البيئات ذات الرطوبة المتغيرة غير موثوقة. ووجود مجموعات الهيدروكسيل على أسطح هذه الجسيمات النانوية يُعزى إلى أنها مسؤولة عن هذه الاختلافات في

الحساسية {18/106}



الشكل (III-11) مخطط يوضح تطبيقات التحفيز الضوئي العامة لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي  $TiO_2NPs$  {109}

### III. 5-7- تقسيم الماء لإنتاج الهيدروجين :

يعتبر إنتاج الوقود الكيميائي عن طريق تحويل الطاقة الشمسية بمثابة استراتيجية حاسمة لتخفيف تحديات الطاقة العالمية الحالية ومباشرة منذ الاكتشاف المبكر لتقسيم الماء على قطب كهربائي من  $TiO_2$  في عام 1972 ، التحفيز الضوئي وقد اجتذبت الكثير من الاهتمام باعتبارها تقنية واعدة لإنتاج الهيدروجين ( $H_2$ ) الصديق للبيئة والنظيف ومنخفض التكلفة باستخدام الطاقة الشمسية. {20/111/18}

بالنسبة لتقسيم الماء بشكل فعال، أثبتت تيتانيا تفوقها على المحفزات الضوئية لأشباه الموصلات الأكسيدية الأخرى بسبب خمولها الكيميائي والبيولوجي، وملاءمتها للبيئة، واستقرارها طويل المدى ضد التآكل الكيميائي والضوئي، وتوافرها، وفعالية التكلفة {114/43}

تم إعداد التصنيع الناجح لأنابيب  $TiO_2$  النانوية المشبعة بالكربون من أجل تطور فعال لـ ( $H_2$ ) وقد نمت الأنابيب النانوية عمودياً وأظهرت نسب أبعاد عالية مكنت من الانقسام الضوئي لجزيئات الماء في وجود إشعاع الضوء الأبيض. وقد لوحظ أن الأنابيب النانوية المُصنَّعة تظهر كفاءة أعلى بكثير في تقسيم الماء وكثافة تيار ضوئي عند التعرض للضوء المرئي بطول موجي يزيد عن 420 نانومتر مقارنةً بأنابيب  $TiO_2$  النانوية العارية. بالإضافة إلى ذلك، تفوقت مصفوفات الأنابيب النانوية المشبعة بالكربون على المحفز الضوئي التجاري (P-25) بأكثر من تيار ضوئي أعلى بمقدار 20 مرة تحت إشعاع الضوء المرئي {114}

وأظهرت استراتيجية مختلفة من الناحية المفاهيمية لتعزيز امتصاص الطاقة الشمسية وفائدتها اللاحقة لتقسيم الماء بواسطة بلورات نانوية سوداء من  $TiO_2$  بعد إدخال الاضطراب في الطبقات السطحية للطور النانوي عن طريق الهدرجة، وقد تم تحضير البلورات النانوية  $TiO_2$  باستخدام مقدمة TTIP في الوجود من الإيثانول، والماء منزوع الأيونات، وقالب عضوي Pluronic

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

F127، وحمض الهيدروكلوريك. وأدى ذلك إلى ظهور البلورات النانوية التي تم تكتيلها بشكل إضافي لمدة ست ساعات عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لغرض إزالة Pluronic F127 وتعزيز تبلور  $TiO_2$ {65}

### III. 6-7- المواد الغذائية ومستحضرات التجميل:

في الواقع، قدم التقدم في علم النانو وتكنولوجيا النانو فوائد ملحوظة لمختلف المجالات، بما في ذلك الصناعات الغذائية ومستحضرات التجميل، وعلى هذا النحو، تم تطبيق بعض المواد النانوية وخاصة جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية على نطاق واسع في تصنيع الأغذية والتعبئة والتغذية ومنتجات الرعاية الصحية {28/124/123} على سبيل المثال، تمت دراسة تطبيق جسيمات  $TiO_2$  النانوية في تغليف المواد الغذائية باستخدام نفس المادة المستخدمة في تطهير أسطح التغليف الملوثة بالأغشية الحيوية للجينات الأحادية، وقد لوحظ أن الجسيمات النانوية قللت من تكوين الأغشية الحيوية بمقدار  $log CFU/cm^2$  بعد التعرض للأشعة فوق البنفسجية لمدة 90 دقيقة {50} في تجربة ذات صلة، تم طلاء جسيمات  $TiO_2$  النانوية على طبقة تغليف طعام (بولي إيثيلين منخفض الكثافة) وتم فحص قدرتها على تعطيل نشاط الإشريكية القولونية تحت أضواء الفلوروسنت والأشعة فوق البنفسجية، وتحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية، كان التأثير المضاد للميكروبات للجسيمات النانوية أعلى من ما لوحظ تحت ضوء الفلوروسنت ويعتمد على تركيز الجسيمات النانوية وزمن التعرض {2}.

مؤخرًا، قام العلماء بدمج جسيمات  $TiO_2$  النانوية في الفيلم القابل للتحلل الحيوي من خلات السليلوز وتم تشجيعها باستخدام ضوء فوق بنفسجي بقوة  $1.3 cm^2/wm$  لمدة ساعتين، ولاحظوا أن الفيلم المضمن بالجسيمات النانوية أظهر انخفاضًا بمقدار  $1.69 log CFU/ml$  لنمو بكتيريا الإشريكية القولونية، مما يشير إلى إمكانية استخدام هذا الغشاء كمادة تغليف أغذية مضادة للبكتيريا. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام  $TiO_2$  بحجم النانو منذ فترة طويلة كمحسن للنكهة الغذائية وملون في منتجات الألبان والحلويات والبذور والمشروبات ومعجون الأسنان وبعض الأدوية {130/129/128} من ناحية أخرى، تُستخدم جسيمات  $TiO_2$  النانوية على نطاق واسع كمنتجات غير عضوية للأشعة فوق البنفسجية في منتجات الوقاية من الشمس، مما يتيح تطبيق طبقة شفافة بصريًا على جلد الإنسان وقد تم الإبلاغ عن إضافة جسيمات  $TiO_2$  النانوية في منتجات الواقي من الشمس لمنع تهيج الجلد. واضطراب في نظام الغدد الصماء {22/131/28} قام العديد من الباحثين أيضًا بتقدير كميات هذه الجسيمات النانوية كمكونات مفيدة لمنتجات الوقاية من الشمس، وفي ضوء ذلك. تم تحديد التركيبة العنصرية والشكل والأبعاد والمساحة السطحية والمرحلة البلورية للجسيمات النانوية  $TiO_2$  في منتجات الوقاية من الشمس التجارية ولاحظوا أن المنتجات تحتوي بشكل أساسي على بلورات نانوية من الروتيل ذات أشكال شبه كروية أو تشبه الإبرة ومتوسط حجم يبلغ حوالي 25 نانومتر. وبالمثل، لاحظوا جسيمات نانوية من الأناز والروتيل بأشكال كروية وشبهية بالإبرة، على التوالي، في عينات واقية من الشمس التجارية {133/22/131} كما تم تحديد وجود جسيمات  $TiO_2$  النانوية في العديد من العلامات التجارية لمنتجات العناية الشخصية التجارية، وأفادوا أن حوالي 10% من جسيمات  $TiO_2$  النانوية من حيث الوزن تم العثور عليها في واقيات الشمس، في حين تحتوي كريمات الحلاقة ومزيلات العرق والشامبو على حوالي 0.1 ميكروغرام/ملغ {133}.



#### III. 7-7- معالجة التربة:

يعد تطبيق جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية في الزراعة أمرًا جديدًا نسبيًا، وبالتالي يتطلب المزيد من الاستكشاف في أعقاب المكاسب التي تم تحقيقها بالفعل من استخدام هذه الجسيمات النانوية لتحلل المبيدات الحشرية، والكشف عن بقاياها، وحماية النباتات {33}

هناك العديد من التقارير المثيرة للاهتمام حول معالجة التربة الملوثة بالنانو  $TiO_2$ ، خاصة فيما يتعلق بتحليل الملوثات العضوية في التربة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، والجدير بالذكر أن عمليات التجوية البيئية بما في ذلك التحلل الحيوي والذوبان والتطاير بشكل عام تزيل المزيد من التوافر البيولوجي الهيدروكربونات الأخف، في حين يتم ترك الهيدروكربونات الثقيلة المتمردة والأقل توفرًا حيويًا (HHCs) في الخلف {31/32}.

تم أيضًا فحص Nano- $TiO_2$  ومشتقاته لمعرفة قدراتها على تنظيف الملوثات العضوية الأخرى من خلال عملية الأكسدة التحفيزية الضوئية كما هو موضح في التحلل الضوئي لحمض ثنائي فينيل أرسينيك (DPAA) باستخدام جسيمات  $TiO_2$  النانوية، ويتكون DPAA عادة من تسربات أسلحة الزرنينخ وتسبب أضرارًا صحية ضارة على الإنسان ومن المؤسف أن استراتيجيات معالجتها لا تزال نادرة. ووجد أن الظروف المثلى لمعالجة 4 g من التربة الملوثة بـ 20 ملغ /كجم DPAA كان 5% من جسيمات  $TiO_2$  النانوية، وكثافة الضوء 40 ميغاوات/سم<sup>2</sup>، وزمن التشعيع ثلاث ساعات، ونسبة التربة إلى الماء 1:10. ولوحظ أن المعلومات المذكورة أعلاه أسفرت عن كفاءة إزالة 82.7% من DPAA. وقام الباحثون أيضًا بالتحقق من صحة هذه الطريقة في تسع عينات مختلفة من التربة ولكنهم غيروا وقت التشعيع إلى 1.5 ساعة وحصلوا على كفاءة إزالة تتراوح بين 57.0-78.6%. بالإضافة إلى ذلك، لاحظوا أن كفاءة الإزالة ترتبط سلبًا مع الرقم الهيدروجيني ومحتوى الفوسفور والتوصيل الكهربائي والمواد العضوية {48}.

#### III. 8-7- إنتاج الطلاء والورق:

نظرًا لقدرته على تشتيت الضوء، يعد  $TiO_2$  بمثابة الصبغة البيضاء الأكثر استخدامًا على نطاق واسع في صناعات الطلاء والورق. وتعود فائدة  $TiO_2$  في صناعة الطلاء إلى أواخر عشرينيات القرن العشرين عندما كانت مرحلة الأنتاس أكثر هيمنة. في أربعينيات القرن العشرين، حيث بدأ الصناعيون في استخدام مرحلة الروتيل ولكن بدون معالجات سطحية. واليوم، حلت أشكال مرحلة الروتيل المعالجة سطحيًا محل الأشكال السابقة عمليًا {116/58}

لقد ثبت أن المادة المرشحة للطلاء القديم تحتوي على كميات ملحوظة من جسيمات  $TiO_2$  النانوية ولقد تم استخدام المادة المرشحة للتحقيق في السمية النباتية لجسيمات  $TiO_2$  النانوية على أوراق الخس عن طريق التعرض للأوراق. على الرغم من عدم ملاحظة أي سمية نباتية حادة، تم استيعاب جسيمات  $TiO_2$  النانوية في الأوراق وجميع أنواع أنسجة نبات الخس، وبالتالي تعرض هذه الجسيمات النانوية كمكونات نشطة للدهانات {117}.

علاوة على ذلك، تم الإبلاغ عن أن الجسيمات النانوية  $TiO_2$  هي مكونات لدهانات الواجهات الجديدة والقديمة، وقد استخدموا تقنية إعداد العينات القائمة على الطرد المركزي لاستعادة حوالي 20-300 نانومتر من الجسيمات النانوية، مما يؤكد أيضًا فائدتها في إنتاج الطلاء {118}

في مكان آخر، تم دراسة المصير البيئي للجسيمات النانوية  $TiO_2$  من خلال مقارنة تأثيرات الجسيمات النانوية  $TiO_2$  الأصلية وتلك المنطلقة من الجسيمات النانوية  $TiO_2$  المحتوية على طلاء. عن طريق هز مسحوق الطلاء القديم في الماء، 580

### III. الفصل الثالث: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية، $TiO_2$

ميكروغرام/لتر من الجسيمات النانوية  $TiO_2$  (متوسط القطر) تم الحصول على 300.200 نانومتر، مما يوضح الدمج الفعلي لهذه الجسيمات النانوية في إنتاج الطلاء {17}

في صناعة الورق، تُستخدم الحشوات عادةً لتعزيز الخصائص البصرية، وجودة الطباعة، وقابلية الكتابة، والصدقة البيئية، وتشكيل الأوراق، واستقرار الأبعاد للأوراق، وقد أدى ذلك إلى زيادة الاهتمام العام لصناعات صناعة الورق لتعزيز محتويات حشو الأوراق، وعلى الرغم من ذلك، من المهم جدًا أيضًا التغلب على العيوب الرئيسية المرتبطة باستخدام الحشوات المعدنية، والتي تشمل تقليل ترابط الألياف بالألياف. ومن الواضح أن تقليل ترابط الألياف بالألياف يؤدي إلى انخفاض لاحق في خصائص القوة للورقة وتحديات إضافية مثل الغبار، وتداول المياه البيضاء، والاحتفاظ بها، وعادةً ما يتم خلط هذه الحشوات مثل جسيمات  $TiO_2$  النانوية وكربونات الكالسيوم والتلك والكاولين مع لب الألياف النقية لإنتاج صفائح الورق، والأهم من ذلك، أنه تم استخدام جسيمات  $TiO_2$  النانوية كمادة حشو إلى حد كبير بسبب مؤشر انكسارها المذهل وعدم قابليتها للذوبان. في المحاليل الحمضية والقلوية، ودرجة عالية من البياض {122/121/120}

### III. 8- فعالية جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية ( $TiO_2$ NPs) ضد البكتيريا :

العديد من البكتيريا الخطرة مثل الإشريكية القولونية، المطثية العسيرة، النيسرية البنية، الزائفة الزنجارية، المتفطرة السلية، الكليبيسيلا الرئوية، والمكورات العنقودية الذهبية تسبب العديد من الأمراض بسبب تحريض مسارات العدوى {139} الأدوية الشائعة ضد هذه الكائنات الحية الدقيقة هي العوامل المضادة للفطريات والمضادات الحيوية؛ ومع ذلك، فإن زيادة السلالات المتعددة المقاومة للأدوية دفعت العلماء إلى البحث عن بعض البدائل، مثل NPs المعدنية وأكسيد المعادن بالمقارنة مع الأنظمة المعتمدة على حج المعادن، أظهر  $TiO_2$  مزايا كبيرة ضد البكتيريا والفطريات سالبة الجرام وإيجابية الجرام {42/140}

في الواقع، في حالة  $TiO_2$ ، ليست هناك حاجة لإطلاق مواد لتنشيط عمل المبيد الحيوي كما هو مطلوب بدلاً من ذلك لـ  $AgNPs$ ، وهي سامة بسبب إطلاق أيونات الفضة ( $Ag$ )

يعتمد النشاط المضاد للبكتيريا لـ  $TiO_2$  على خصائصه الفيزيائية والكيميائية مثل الشكل والحجم والتركيبات البلورية. ومع ذلك، فإن توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) بعد تشعيع الضوء هو الآلية المسؤولة عن موت البكتيريا بالمقارنة مع كميات كبيرة من  $TiO_2$ ، يؤدي تقليل الحجم على المستوى النانوي إلى زيادة مساحة السطح/نسبة الحجم مما يعزز التفاعلات مع البيئة المحيطة، وفي الوقت نفسه، يحدث اختراق البكتيريا بسهولة من خلال الحواجز الفسيولوجية مثل جدار الخلية وغشاء الخلية {142}.

ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي هو مادة تتكون من جسيمات صغيرة جداً من ثاني أكسيد التيتانيوم، وتتميز بخصائص فريدة تجعلها مادة مثيرة للاهتمام في مجالات عدة، مثل الصناعة والطب والبيئة. من بين الخصائص الهامة لهذا المركب، امتصاص الأشعة فوق البنفسجية يتمتع بقدرة فائقة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، مما يجعله مادة مثالية للاستخدام في واقيات الشمس. إضافة إلى توليد الأوكسجين النشط يقوم بإنتاج الأوكسجين النشط عند التعرض للضوء، مما يجعله فعالاً في تطبيقات التطهير وتنقية المياه والهواء. وكذلك تحفيز التفاعلات الكيميائية يتمتع بقدرة على تحفيز التفاعلات الكيميائية، مما يجعله مادة مفيدة في عمليات التحفيز الكيميائي. بالإضافة إلى ذلك، يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي آمناً للاستخدام في العديد من التطبيقات ولا يشكل خطراً على البيئة.

## قائمة المراجع

{1} Isley, S. L., Jordan, D. S., & Penn, R. L. (2009). Titanium dioxide nanoparticles: Impact of increasing ionic strength during synthesis, reflux, and hydrothermal aging. <i>Materials Research Bulletin</i> , 44(1), 119-125.
{2} Govindasamy, G., Murugasen, P., & Sagadevan, S. (2016). Investigations on the synthesis, optical and electrical properties of $TiO_2$ thin films by chemical bath deposition (CBD) method. <i>Materials Research</i> , 19, 413-419.
{3} Arora, B., Murar, M., & Dhumale, V. (2015). Antimicrobial potential of $TiO_2$ nanoparticles against MDR <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . <i>Journal of Experimental Nanoscience</i> , 10(11), 819-827.
{4} Mo, S. D., & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. <i>Physical review B</i> , 51(19), 13023.
{5} Li, Y., Zhang, S., Yu, Q., & Yin, W. (2007). The effects of activated carbon supports on the structure and properties of $TiO_2$ nanoparticles prepared by a sol-gel method. <i>Applied Surface Science</i> , 253(23), 9254-9258.
{6} Ren, W., Yan, Y., Zeng, L., Shi, Z., Gong, A., Schaaf, P., ... & Wu, A. (2015). A near infrared light triggered hydrogenated black $TiO_2$ for cancer photothermal therapy. <i>Advanced Healthcare Materials</i> , 4(10), 1526-1536.
{7} Parrino, F., & Palmisano, L. (Eds.). (2020). <i>Titanium dioxide (<math>TiO_2</math>) and its applications</i> . elsevier.
{8} Khadar, A., Behara, D. K., & Kumar, M. K. (2016). Synthesis and characterization of controlled size $TiO_2$ nanoparticles via green route using Aloe vera extract. <i>International Journal of Science and Research (IJSR)</i> , 5(1), 1913-1916. Mohan, R., Drbohlavova, J., & Hubalek, J. (2013). Water-dispersible $TiO_2$ nanoparticles via a biphasic solvothermal reaction method. <i>Nanoscale research letters</i> , 8, 1-4.
{9} Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Abd Hamid, S. B., & Juan, J. C. (2016). Recent advances of titanium dioxide ( $TiO_2$ ) for green organic synthesis. <i>Rsc Advances</i> , 6(110), 108741-108754.
{10} Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known $TiO_2$ photocatalyst. <i>Catalysts</i> , 3(1), 36-73.
{11} Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known $TiO_2$ photocatalyst. <i>Catalysts</i> , 3(1), 36-73. Hoang, V. V., Zung, H., & Trong, N. B. (2007). Structural properties of amorphous $TiO_2$ nanoparticles. <i>The European Physical Journal D</i> , 44, 515-524.
{12} Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of $TiO_2$ nanoparticles. <i>chinese science bulletin</i> , 56, 1639-1657.
{13} Simons, P. Y., & Dacheille, F. J. A. C. (1967). The structure of $TiO_{2II}$ , a high-pressure phase of $TiO_2$ . <i>Acta Crystallographica</i> , 23(2), 334-336.
{14} Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R., & Tournoux, M. (1989). New hollandite oxides: $TiO_2$ (H) and $K_0.06TiO_2$ . <i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 81(1), 78-82.

{15} Kingon, A. I., Maria, J. P., & Streiffer, S. K. (2000). Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. <i>Nature</i> , 406(6799), 1032-1038.
{16} Li, W., Ni, C., Lin, H., Huang, C. P., & Shah, S. I. (2004). Size dependence of thermal stability of Ti O 2 nanoparticles. <i>Journal of Applied Physics</i> , 96(11), 6663-6668.
{17} Dambournet, D., Belharouak, I., & Amine, K. (2010). Tailored preparation methods of TiO2 anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. <i>Chemistry of materials</i> , 22(3), 1173-1179.
{18} Selloni, A. (2008). Anatase shows its reactive side. <i>Nature Materials</i> , 7(8), 613-615.
{19} Tripathi, A. K., Singh, M. K., Mathpal, M. C., Mishra, S. K., & Agarwal, A. (2013). Study of structural transformation in TiO2 nanoparticles and its optical properties. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 549, 114-120.
{20} Selloni, A. (2008). Anatase shows its reactive side. <i>Nature Materials</i> , 7(8), 613-615. Zhang, Q., Gao, L., & Guo, J. (2000). Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO2 powders prepared by TiCl4 hydrolysis. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 26(3), 207-215. Zhang, Q., Gao, L., & Guo, J. (2000). Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO2 powders prepared by TiCl4 hydrolysis. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 26(3), 207-215.
{21} Mo, S. D., & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. <i>Physical review B</i> , 51(19), 13023.
{22} Govindasamy, G., Murugasen, P., & Sagadevan, S. (2016). Investigations on the synthesis, optical and electrical properties of TiO 2 thin films by chemical bath deposition (CBD) method. <i>Materials Research</i> , 19, 413-419.
{23} Christy, P. D., Jothi, N. N., Melikechi, N., & Sagayaraj, P. (2009). Synthesis, structural and optical properties of well dispersed anatase TiO2 nanoparticles by non-hydrothermal method. <i>Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography</i> , 44(5), 484-488.
{24} Auvinen, S., Alatalo, M., Haario, H., Jalava, J. P., & Lamminmaki, R. J. (2011). Size and shape dependence of the electronic and spectral properties in TiO2 nanoparticles. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , 115(17), 8484-8493.
{25} Shaikh, S. F., Mane, R. S., Min, B. K., Hwang, Y. J., & Joo, O. S. (2016). D-sorbitol-induced phase control of TiO2 nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells. <i>Scientific reports</i> , 6(1), 20103.
{26} Christy, P. D., Jothi, N. N., Melikechi, N., & Sagayaraj, P. (2009). Synthesis, structural and optical properties of well dispersed anatase TiO2 nanoparticles by non-hydrothermal method. <i>Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography</i> , 44(5), 484-488. Tripathi, A. K., Singh, M. K., Mathpal, M. C., Mishra, S. K., & Agarwal, A. (2013). Study of structural transformation in TiO2 nanoparticles and its optical properties. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 549, 114-120.
{27} Kumar, S. G., & Devi, L. G. (2011). Review on modified TiO2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. <i>The Journal of physical chemistry A</i> , 115(46), 13211-13241.
{28} Wu, J., Bai, G. R., Eastman, J. A., Zhou, G., & Vasudevan, V. K. (2005). Synthesis of TiO2 nanoparticles using chemical vapor condensation. <i>MRS Online Proceedings Library (OPL)</i> , 879, 27-12.
{29} Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. <i>Chemical reviews</i> , 107(7), 2891-2959.
{30} Akakuru, O. U., Iqbal, Z. M., & Wu, A. (2020). TiO2 nanoparticles: properties and applications. <i>TiO2 Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine</i> , 1-66.

{31} Dawson, G., Chen, W., Zhang, T., Chen, Z., & Cheng, X. (2010). A study on the effect of starting material phase on the production of trititanate nanotubes. <i>Solid state sciences</i> , 12(12), 2170-2176.
{32} Rehman, F. U., Zhao, C., Jiang, H., & Wang, X. (2016). Biomedical applications of nano-titania in theranostics and photodynamic therapy. <i>Biomaterials science</i> , 4(1), 40-54.
{33} Yan, J., Feng, S., Lu, H., Wang, J., Zheng, J., Zhao, J., ... & Zhu, Z. (2010). Alcohol induced liquid-phase synthesis of rutile titania nanotubes. <i>Materials Science and Engineering: B</i> , 172(2), 114-120.
{34} Mozia, S. (2010). Application of temperature modified titanate nanotubes for removal of an azo dye from water in a hybrid photocatalysis-MD process. <i>Catalysis Today</i> , 156(3-4), 198-207.
{35} Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A., & Walsh, F. C. (2004). The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of $TiO_2$ nanotubes. <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 14(22), 3370-3377.
{36} Van Viet, P., & Thi, C. M. (2016). The directed preparation of $TiO_2$ nanotubes film on FTO substrate via hydrothermal method for gas sensing application. <i>AIMS Materials Science</i> , 3(2), 460-469.
{37} Chae, S. Y., Park, M. K., Lee, S. K., Kim, T. Y., Kim, S. K., & Lee, W. I. (2003). Preparation of size-controlled $TiO_2$ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. <i>Chemistry of Materials</i> , 15(17), 3326-3331.
{38} Zhang, Y. X., Li, G. H., Jin, Y. X., Zhang, Y., Zhang, J., & Zhang, L. D. (2002). Hydrothermal synthesis and photoluminescence of $TiO_2$ nanowires. <i>Chemical Physics Letters</i> , 365(3-4), 300-304.
{39} Zhang, Q., & Gao, L. (2003). Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: insights from rutile $TiO_2$ . <i>Langmuir</i> , 19(3), 967-971.
{40} Van Viet, P., & Thi, C. M. (2016). The directed preparation of $TiO_2$ nanotubes film on FTO substrate via hydrothermal method for gas sensing application. <i>AIMS Materials Science</i> , 3(2), 460-469.
{41} Cao, X., Jing, W., Xing, W., Fan, Y., Kong, Y., & Dong, J. (2011). Fabrication of a visible-light response mesoporous $TiO_2$ membrane with superior water permeability via a weak alkaline sol-gel process. <i>Chemical communications</i> , 47(12), 3457-3459.
{42} Xiaobo, C. H. E. N. (2009). Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. <i>Chinese Journal of Catalysis</i> , 30(8), 839-851.
{43} Bessekhoud, Y., Robert, D., & Weber, J. V. (2003). Synthesis of photocatalytic $TiO_2$ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i> , 157(1), 47-53.
{44} Rao, A. R., & Dutta, V. (2007). Low-temperature synthesis of $TiO_2$ nanoparticles and preparation of $TiO_2$ thin films by spray deposition. <i>Solar energy materials and solar cells</i> , 91(12), 1075-1080.
{45} Li, X. L., Peng, Q., Yi, J. X., Wang, X., & Li, Y. (2006). Near monodisperse $TiO_2$ nanoparticles and nanorods. <i>Chemistry—A European Journal</i> , 12(8), 2383-2391.
{46} Kim, C. S., Moon, B. K., Park, J. H., Choi, B. C., & Seo, H. J. (2003). Solvothermal synthesis of nanocrystalline $TiO_2$ in toluene with surfactant. <i>Journal of Crystal Growth</i> , 257(3-4), 309-315.
{47} Ayllon, J. A., Figueras, A., Garelik, S., Spirkova, L., Durand, J., & Cot, L. (1999). Preparation of $TiO_2$ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor. <i>Journal of materials science letters</i> , 18(16), 1319-1321.

{48} Ayllon, J. A., Figueras, A., Garelik, S., Spirikova, L., Durand, J., & Cot, L. (1999). Preparation of $TiO_2$ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor. <i>Journal of materials science letters</i> , 18(16), 1319-1321.
{49} Borrás, A., Sanchez-Valencia, J. R., Widmer, R., Rico, V. J., Justo, A., & Gonzalez-Elipe, A. R. (2009). Growth of crystalline $TiO_2$ by plasma enhanced chemical vapor deposition. <i>Crystal Growth and Design</i> , 9(6), 2868-2876.
{50} Pradhan, S. K., Reucroft, P. J., Yang, F., & Dozier, A. (2003). Growth of $TiO_2$ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. <i>Journal of Crystal Growth</i> , 256(1-2), 83-88.
{51} Xiang, B., Zhang, Y., Wang, Z., Luo, X. H., Zhu, Y. W., Zhang, H. Z., & Yu, D. P. (2005). Field-emission properties of $TiO_2$ nanowire arrays. <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> , 38(8), 1152.
{52} Wu, J. M., Shih, H. C., & Wu, W. T. (2005). Electron field emission from single crystalline $TiO_2$ nanowires prepared by thermal evaporation. <i>Chemical physics letters</i> , 413(4-6), 490-494.
{53} Baghgar, M., Abdi, Y., & Arzi, E. (2009). Fabrication of low-pressure field ionization gas sensor using bent carbon nanotubes. <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> , 42(13), 135502.
{54} Ritala, M., Leskela, M., Niinisto, L., & Haussalo, P. (1993). Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films. <i>Chemistry of materials</i> , 5(8), 1174-1181.
{55} Im, J. H., Kang, E., Yang, S. J., Park, H. J., Kim, J., & Park, C. R. (2014). Simple preparation of anatase titanium dioxide nanoparticles by heating titanium-organic frameworks. <i>Bulletin of the Korean Chemical Society</i> , 35(8), 2477-2480.
{56} Moravec, P., Smolík, J., & Levdansky, V. V. (2001). Preparation of $TiO_2$ fine particles by thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide vapor. <i>Journal of Materials Science Letters</i> , 20, 2033-2037.
{57} Savinkina, E. V., Obolenskaya, L. N., Kuzmicheva, G. M., Morozov, I. D., & Chumakov, R. G. (2018). Effects of peroxo precursors and annealing temperature on properties and photocatalytic activity of nanoscale titania. <i>Journal of Materials Research</i> , 33(10), 1422-1432.
{58} Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., & Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. <i>Journal of Materials Research</i> , 18(1), 156-165.
{59} Kim, H., Noh, K., Choi, C., Khamwannah, J., Villwock, D., & Jin, S. (2011). Extreme superomniphobicity of multiwalled 8 nm $TiO_2$ nanotubes. <i>Langmuir</i> , 27(16), 10191-10196.
{60} Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., & Mao, S. S. (2011). Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. <i>Science</i> , 331(6018), 746-750.
{61} Wu, J. M., Zhang, T. W., Zeng, Y. W., Hayakawa, S., Tsuru, K., & Osaka, A. (2005). Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity. <i>Langmuir</i> , 21(15), 6995-7002.
{62} Peng, X., & Chen, A. (2004). Aligned $TiO_2$ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 14(16), 2542-2548.
{63} Hoang, V. V., Zung, H., & Trong, N. B. (2007). Structural properties of amorphous $TiO_2$ nanoparticles. <i>The European Physical Journal D</i> , 44, 515-524.
{64} Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of $TiO_2$ nanoparticles. <i>chinese science bulletin</i> , 56, 1639-1657.
{65} Goutam, S. P., Saxena, G., Singh, V., Yadav, A. K., Bharagava, R. N., & Thapa, K. B. (2018). Green synthesis of $TiO_2$ nanoparticles using leaf extract of <i>Jatropha curcas</i> L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater. <i>Chemical Engineering Journal</i> , 336, 386-396.

{66} Rajakumar, G., Rahuman, A. A., Priyamvada, B., Khanna, V. G., Kumar, D. K., & Sujin, P. J. (2012). Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles. <i>Materials Letters</i> , 68, 115-117.
{67} Peng, X., & Chen, A. (2004). Aligned $TiO_2$ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 14(16), 2542-2548. Gandhi, P. R., Jayaseelan, C., Kamaraj, C., Rajasree, S. R., & Mary, R. R. (2018). In vitro antimalarial activity of synthesized $TiO_2$ nanoparticles using Momordica charantia leaf extract against Plasmodium falciparum. <i>Journal of Applied Biomedicine</i> , 16(4), 378-386.
{68} Subhapiya, S., & Gomathipriya, P. J. M. P. (2018). Green synthesis of titanium dioxide ( $TiO_2$ ) nanoparticles by Trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties. <i>Microbial pathogenesis</i> , 116, 215-220.
{69} Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S. M. (2015). Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles using Euphorbia heteradena Jaub root extract and evaluation of their stability. <i>Ceramics International</i> , 41(10), 14435-14439.
{70} Bavanilatha, M., Yoshitha, L., Nivedhitha, S., & Sahithya, S. (2019). Bioactive studies of $TiO_2$ nanoparticles synthesized using Glycyrrhiza glabra. <i>Biocatalysis and agricultural biotechnology</i> , 19, 101131.
{71} Jamuna, K. S., Banu, S., Brindha, P., & Kurian, G. A. (2014). Nano-scale preparation of titanium dioxide by Desmodium gangeticum root aqueous extract. <i>Ceramics International</i> , 40(8), 11933-11940.
{72} Roopan, S. M., Bharathi, A., Prabhakarn, A., Rahuman, A. A., Velayutham, K., Rajakumar, G., ... & Madhumitha, G. (2012). Efficient phyto-synthesis and structural characterization of rutile $TiO_2$ nanoparticles using Annona squamosa peel extract. <i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> , 98, 86-90.
{73} Amanulla, A. M., & Sundaram, R. J. M. T. P. (2019). Green synthesis of $TiO_2$ nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications. <i>Materials Today: Proceedings</i> , 8, 323-331.
{74} Subhapiya, S., & Gomathipriya, P. J. M. P. (2018). Green synthesis of titanium dioxide ( $TiO_2$ ) nanoparticles by Trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties. <i>Microbial pathogenesis</i> , 116, 215-220. Shalini, S., Prabavathy, N., Balasundaraprabhu, R., Kumar, T. S., Velauthapillai, D., Balraju, P., & Prasanna, S. (2018). Studies on DSSC encompassing flower shaped assembly of Na-doped $TiO_2$ nanorods sensitized with extract from petals of Kigelia Africana. <i>Optik</i> , 155, 334-343.
{75} Chatterjee, A., Ajantha, M., Talekar, A., Revathy, N., & Abraham, J. (2017). Biosynthesis, antimicrobial and cytotoxic effects of titanium dioxide nanoparticles using Vigna unguiculata seeds. <i>International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research</i> , 9(1), 95-99.
{76} Abisharani, J. M., Devikala, S., Kumar, R. D., Arthanareeswari, M., & Kamaraj, P. (2019). Green synthesis of $TiO_2$ nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract. <i>Materials today: proceedings</i> , 14, 302-307.
{77} Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., & Jacoby, W. A. (1999). Bactericidal activity of photocatalytic $TiO_2$ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. <i>Applied and environmental microbiology</i> , 65(9), 4094-4098.
{78} Carneiro, J. O., Teixeira, V., Portinha, A., Magalhaes, A., Coutinho, P., Tavares, C. J., & Newton, R. (2007). Iron-doped photocatalytic $TiO_2$ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. <i>Materials Science and Engineering: B</i> , 138(2), 144-150.



{79} Hamming, L. M., Qiao, R., Messersmith, P. B., & Brinson, L. C. (2009). Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of $TiO_2$ polymer–matrix nanocomposites. <i>Composites science and technology</i> , 69(11-12), 1880-1886.
{80} Kubacka, A., Ferrer, M., Cerrada, M. L., Serrano, C., Sanchez-Chaves, M., Fernández-García, M., ... & Fernández-García, M. (2009). Boosting $TiO_2$ -anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 89(3-4), 441-447.
{81} Wiener, J., Quinn, J. P., Bradford, P. A., Goering, R. V., Nathan, C., Bush, K., & Weinstein, R. A. (1999). Multiple antibiotic–resistant <i>Klebsiella</i> and <i>Escherichia coli</i> in nursing homes. <i>Jama</i> , 281(6), 517-523.
{82} AshaRani, P. V., Low Kah Mun, G., Hande, M. P., & Valiyaveetil, S. (2009). Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. <i>ACS nano</i> , 3(2), 279-290.
{83} Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., & Fernandez, A. (2012). Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. <i>Trends in Food Science &amp; Technology</i> , 24(1), 19-29.
{84} Gogniat, G., & Dukan, S. (2007). $TiO_2$ photocatalysis causes DNA damage via Fenton reaction-generated hydroxyl radicals during the recovery period. <i>Applied and environmental microbiology</i> , 73(23), 7740-7743.
{85} Kiwi, J., & Nadtochenko, V. (2005). Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the $TiO_2$ interface by ATR-FTIR and laser kinetic spectroscopy. <i>Langmuir</i> , 21(10), 4631-4641.
{86} Amezaga-Madrid, P., Nevarez-Moorillon, G. V., Orrantia-Borunda, E., & Miki-Yoshida, M. (2002). Photoinduced bactericidal activity against <i>Pseudomonas aeruginosa</i> by $TiO_2$ based thin films. <i>FEMS Microbiology Letters</i> , 211(2), 183-188.
{87} Vatansever, F., de Melo, W. C., Avci, P., Vecchio, D., Sadasivam, M., Gupta, A., ... & Hamblin, M. R. (2013). Antimicrobial strategies centered around reactive oxygen species–bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond. <i>FEMS microbiology reviews</i> , 37(6), 955-989.
{88} Maillard, J. Y. (2002). Bacterial target sites for biocide action. <i>Journal of applied microbiology</i> , 92(s1), 16S-27S.
{89} Kubacka, A., Diez, M. S., Rojo, D., Bargiela, R., Ciordia, S., Zapico, I., ... & Ferrer, M. (2014). Understanding the antimicrobial mechanism of $TiO_2$ -based nanocomposite films in a pathogenic bacterium. <i>Scientific reports</i> , 4(1), 4134.
{90} Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. <i>Biotechnology advances</i> , 27(1), 76-83.
{91} Mou, J., Lin, T., Huang, F., Chen, H., & Shi, J. (2016). Black titania-based theranostic nanoplatform for single NIR laser induced dual-modal imaging-guided PTT/PDT. <i>Biomaterials</i> , 84, 13-24.
{92} López, T., Ortiz, E., Guevara, P., Gómez, E., & Novaro, O. (2014). Physicochemical characterization of functionalized-nanostructured-titania as a carrier of copper complexes for cancer treatment. <i>Materials Chemistry and Physics</i> , 146(1-2), 37-49.
{93} Li, Q., Wang, X., Lu, X., Tian, H., Jiang, H., Lv, G., ... & Chen, B. (2009). The incorporation of daunorubicin in cancer cells through the use of titanium dioxide whiskers. <i>Biomaterials</i> , 30(27), 4708-4715.
{94} Šuligoj, A., Štangar, U. L., & Tušar, N. N. (2014). Photocatalytic air-cleaning using $TiO_2$ nanoparticles in porous silica substrate. <i>Chemical Papers</i> , 68, 1265-1272.
{95} Matsunaga, T., & Inagaki, M. (2006). Carbon-coated anatase for oxidation of methylene blue and $NO$ . <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 64(1-2), 9-12.

{96} Taranto, J., Frochot, D., & Pichat, P. (2009). Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and pressure drop of a $TiO_2$ -coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4 m <sup>3</sup> close-loop reactor. <i>Separation and Purification Technology</i> , 67(2), 187-193.
{97} Bai, Y., Mora-Sero, I., De Angelis, F., Bisquert, J., & Wang, P. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. <i>Chemical reviews</i> , 114(19), 10095-10130.
{98} Carbajo, J., Tolosana-Moranchel, A., Casas, J. A., Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2018). Analysis of photoefficiency in $TiO_2$ aqueous suspensions: Effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , 221, 1-8.
{99} Baraton, M. I., & Merhari, L. (2004). Surface chemistry of $TiO_2$ nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties. <i>Journal of the European Ceramic Society</i> , 24(6), 1399-1404.
{100} Rehman, F. U., Zhao, C., Jiang, H., & Wang, X. (2016). Biomedical applications of nano-titania in theranostics and photodynamic therapy. <i>Biomaterials science</i> , 4(1), 40-54.
{101} Liu, X., Chen, G., Keller, A. A., & Su, C. (2013). Effects of dominant material properties on the stability and transport of $TiO_2$ nanoparticles and carbon nanotubes in aquatic environments: from synthesis to fate. <i>Environmental Science: Processes &amp; Impacts</i> , 15(1), 169-189.
{102} Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). $TiO_2$ photocatalysis: Design and applications. <i>Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews</i> , 13(3), 169-189.
{103} Hou, Y., Abrams, B. L., Vesborg, P. C., Björketun, M. E., Herbst, K., Bech, L., ... & Chorkendorff, I. (2011). Bioinspired molecular co-catalysts bonded to a silicon photocathode for solar hydrogen evolution. <i>Nature materials</i> , 10(6), 434-438.
{104} Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. <i>nature</i> , 238(5358), 37-38.
{105} Maeda, K., Xiong, A., Yoshinaga, T., Ikeda, T., Sakamoto, N., Hisatomi, T., ... & Domen, K. (2010). Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light. <i>Angewandte Chemie</i> , 24(122), 4190-4193.
{106} Liu, S., Yu, J., & Jaroniec, M. (2011). Anatase $TiO_2$ with dominant high-energy {001} facets: synthesis, properties, and applications. <i>Chemistry of Materials</i> , 23(18), 4085-4093.
{107} Park, J. H., Kim, S., & Bard, A. J. (2006). Novel carbon-doped $TiO_2$ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. <i>Nano letters</i> , 6(1), 24-28.
{108} Karlsson, M. C., Álvarez-Asencio, R., Bordes, R., Larsson, A., Taylor, P., & Steenari, B. M. (2019). Characterization of paint formulated using secondary $TiO_2$ pigments recovered from waste paint. <i>Journal of Coatings Technology and Research</i> , 16, 607-614.
{109} Siddle, G. R. (1975). The prospects for titanium dioxide in the paint industry. <i>Pigment &amp; Resin Technology</i> , 4(8), 4-12.
{110} Larue, C., Castillo-Michel, H., Sobanska, S., Trcera, N., Sorieul, S., Cécillon, L., ... & Sarret, G. (2014). Fate of pristine $TiO_2$ nanoparticles and aged paint-containing $TiO_2$ nanoparticles in lettuce crop after foliar exposure. <i>Journal of hazardous materials</i> , 273, 17-26.
{111} Kägi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., ... & Boller, M. (2008). Synthetic $TiO_2$ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. <i>Environmental pollution</i> , 156(2), 233-239.
{112} Al-Kattan, A., Wichser, A., Zuin, S., Arroyo, Y., Golanski, L., Ulrich, A., & Nowack, B. (2014). Behavior of $TiO_2$ released from nano- $TiO_2$ -containing paint and comparison to pristine nano- $TiO_2$ . <i>Environmental science &amp; technology</i> , 48(12), 6710-6718.

{113} Tao, H., He, Y., & Zhao, X. (2015). Preparation and characterization of calcium carbonate–titanium dioxide core–shell (CaCO <sub>3</sub> @ TiO <sub>2</sub> ) nanoparticles and application in the papermaking industry. <i>Powder technology</i> , 283, 308-314.
{114} Shen, J., Song, Z., Qian, X., & Yang, F. (2010). Carboxymethyl cellulose/alum modified precipitated calcium carbonate fillers: Preparation and their use in papermaking. <i>Carbohydrate Polymers</i> , 81(3), 545-553.
{115} Lu, Z., Ren, M., Yin, H., Wang, A., Ge, C., Zhang, Y., ... & Jiang, T. (2009). Preparation of nanosized anatase TiO <sub>2</sub> -coated kaolin composites and their pigmentary properties. <i>Powder Technology</i> , 196(2), 122-125.
{116} Chen, H., Zhao, R., Wang, B., Cai, C., Zheng, L., Wang, H., ... & Feng, W. (2017). The effects of orally administered Ag, TiO <sub>2</sub> and SiO <sub>2</sub> nanoparticles on gut microbiota composition and colitis induction in mice. <i>NanoImpact</i> , 8, 80-88.
{117} Singh, P. K., Jairath, G., & Ahlawat, S. S. (2016). Nanotechnology: a future tool to improve quality and safety in meat industry. <i>Journal of food science and technology</i> , 53, 1739-1749.
{118} Jaroenworarluck, A., Sunsaneeyametha, W., Kosachan, N., & Stevens, R. (2006). Characteristics of silica-coated TiO <sub>2</sub> and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications. <i>Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films</i> , 38(4), 473-477.
{119} Dai, K., Peng, T., Chen, H., Zhang, R., & Zhang, Y. (2008). Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous titania suspension. <i>Environmental science &amp; technology</i> , 42(5), 1505-1510.
{120} Othman, S. H., Abd Salam, N. R., Zainal, N., Kadir Basha, R., & Talib, R. A. (2014). Antimicrobial activity of TiO <sub>2</sub> nanoparticle-coated film for potential food packaging applications. <i>International journal of photoenergy</i> , 2014(1), 945930.
{121} Xie, J., & Hung, Y. C. (2018). UV-A activated TiO <sub>2</sub> embedded biodegradable polymer film for antimicrobial food packaging application. <i>Lwt</i> , 96, 307-314.
{122} Manesh, R. R., Grassi, G., Bergami, E., Marques-Santos, L. F., Faleri, C., Liberatori, G., & Corsi, I. (2018). Co-exposure to titanium dioxide nanoparticles does not affect cadmium toxicity in radish seeds ( <i>Raphanus sativus</i> ). <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i> , 148, 359-366.
{123} Dufou, W., Moniz, K., Allen-Vercoe, E., Ropers, M. H., & Walker, V. K. (2017). Impact of food grade and nano-TiO <sub>2</sub> particles on a human intestinal community. <i>Food and Chemical Toxicology</i> , 106, 242-249..
{124} Lu, P. J., Huang, S. C., Chen, Y. P., Chiueh, L. C., & Shih, D. Y. C. (2015). Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. <i>Journal of food and drug analysis</i> , 23(3), 587-594.
{125} Lewicka, Z. A., Benedetto, A. F., Benoit, D. N., Yu, W. W., Fortner, J. D., & Colvin, V. L. (2011). The structure, composition, and dimensions of TiO <sub>2</sub> and ZnO nanomaterials in commercial sunscreens. <i>Journal of Nanoparticle Research</i> , 13, 3607-3617.
{126} Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., & Von Goetz, N. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. <i>Environmental science &amp; technology</i> , 46(4), 2242-2250.
{127} Wang, Y., Sun, C., Zhao, X., Cui, B., Zeng, Z., Wang, A., ... & Cui, H. (2016). The application of nano-TiO <sub>2</sub> photo semiconductors in agriculture. <i>Nanoscale Research Letters</i> , 11, 1-7.
{128} Ahmari, H., Heris, S. Z., & Khayyat, M. H. (2018). The effect of titanium dioxide nanoparticles and UV irradiation on photocatalytic degradation of Imidaclopride. <i>Environmental technology</i> , 39(4), 536-547.

- {129} Higarashi, M. M., & Jardim, W. F. (2002). Remediation of pesticide contaminated soil using  $TiO_2$  mediated by solar light. *Catalysis Today*, 76(2-4), 201-207.
- {130} Wang, A. N., Teng, Y., Hu, X. F., Wu, L. H., Huang, Y. J., Luo, Y. M., & Christie, P. (2016). Diphenylarsinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatalysis: degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties. *Science of the total environment*, 541, 348-355.
- {131} Ziental, D., Czarczynska-Goslinska, B., Mlynarczyk, D. T., Glowacka-Sobotta, A., Stanisiz, B., Goslinski, T., & Sobotta, L. (2020). Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine. *Nanomaterials*, 10(2), 387.
- {132} Jha, A. K., & Prasad, K. (2010). Biosynthesis of metal and oxide nanoparticles using *Lactobacilli* from yoghurt and probiotic spore tablets. *Biotechnology journal*, 5(3), 285-291.
- {133} Davies, J., & Davies, D. (2010). Origins and evolution of antibiotic resistance. *Microbiology and molecular biology reviews*, 74(3), 417-433.
- {134} Wang, L., Hu, C., & Shao, L. (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International journal of nanomedicine*, 1227-1249.
- {135} Kittler, S., Greulich, C., Diendorf, J., Koller, M., & Epple, M. (2010). Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions. *Chemistry of materials*, 22(16), 4548-4554.

# الجزء التطبيقي

IV. الفصل الرابع: التحضير الأخضر

لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم

النانوية (TiO<sub>2</sub>Nps) ودراسة

الفعالية ضد البكتيريا

#### IV. 1- مقدمة :

تعتبر عملية التحضير الأخضر وسيلة بديلة لتحضير الجسيمات النانوية باستخدام الموارد الطبيعية مثل النباتات الطبية والكائنات الحية الدقيقة. تتميز هذه الطريقة بتكلفتها المنخفضة وثباتها كما انها صديقة للبيئة، إلى جانب كونها أقل سمية وأمنة للاستخدام في أغراض التشخيص والعلاج. بما أن التحضير الأخضر يعتمد على مصادر متنوعة من المواد، فإنه يمثل طريقة مبتكرة واعدة لتصنيع الجسيمات النانوية ولقد نجحت دراسات عديدة سابقة في تصنيع ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) باستخدام مستخلصات نباتية مختلفة {6/5}.

وستنظر في هذا الفصل الى البرتكول المتبع لتصنيع الأخضر لجسيمات ثاني اكسيد التيتانيوم بواسطة المستخلص النباتي للعرعر والنتائج المتحصل عليها لفعاليتها ضد البكتيريا. وكذلك نتائج التشخيص بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية UV-visible spectroscopy، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR، وتحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).

#### IV. 2- العرعر:

جنس العرعر (*Juniperus*) يُعدُّ جزءًا أساسيًا من فصيلة الكوبريدياتية *Copperaceae*، العرعر وهو نبات شجيري أو شجرة صغيرة تشبه السرو، تتحول أوراقه إلى حراشيف، وعادة ما تكون هناك صورتان منها على نفس النبات؛ إحداها تشبه الإبر والأخرى حشافية. تتميز ثماره بعلبة برتقالية محمرة تحتوي على بذور بيضاء بيضوية ذات قمة مدببة. يتزهّر ويثمر هذا النبات في فصلي الصيف والخريف ويتواجد حوالي سبعة وستين نوعًا منه منتشرة على نطاق واسع حول العالم، في شمال نصف الكرة الأرضية، من القطب الشمالي إلى أفريقيا الاستوائية في العالم القديم، وحتى جبال أمريكا الوسطى. تستخدم أوراق العرعر كمادة توابل، ويُعتبر في المطبخ الأوروبي كمانع للحمل لدى النساء، وكعلاج لمرض السكري من قبل السكان الأصليين في أمريكا. تم العثور على نبات العرعر الفينيقي في المقابر المصرية القديمة، حيث كانت تنمو في مناطق مصر في سيناء ومنطقة البحر الأبيض المتوسط.

أظهرت الدراسات الكيميائية على النبات أن أوراقه وثماره غنية بالزيوت العطرية والكربوهيدرات والجليكوسيدات والستيرولات والتريتيربينات والفلافونويدات. ويفضل هذا النوع المناخ القاحل الجاف الحار مع الكثير من الضوء، ينمو في الأراضي الصخرية أو الرملية، وعلى الرغم من الجذور الضحلة للنبات إلا أنه يستطيع البقاء على قيد الحياة مع كمية أمطار قليلة حولي 200 مم / سنة، ويمكن للنبات أن ينمو مع أنواع نباتية أخرى. {2/4/3}



الشكل (IV-1-IV) شجرة نبات العرعر {1}.

#### IV. 3- البرتكول التجريبي لتصنيع الاخضر لثاني اكسيد التيتانيوم النانوي Tio2NPs:

#### IV. 3-1-المواد المستخدمة :

كلوريد التيتانيوم الرباعي (أو رباعي كلوريد التيتانيوم)  $TiCl_4$ ، ماء مقطر، نبات العرعر، المستخلص المائي لنبات العرعر.

#### IV. 3-2- تحضير المستخلص المائي لنبات العرعر:

- اولاً:

- تم شراء شجرة لنبات العرعر من مشتلة لولاية-تقرت  
- بعدها قمنا بقطع اغصانها واوراقها ثم غسلهم وتنظيفهم جيدا بلماء المقطر

- بعدها قمنا بتجفيف النبات تحت الظل لمدة 5 ايام .



الشكل (IV-2) نبات العرعر المستخدم

- ثانياً :

- أخذنا 15 غرام من اغصان واوراق نبات العرعر في دورق مع 150 مل من الماء المقطر وتركت لمدة ساعتين فوق جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة حرارة لا تتجاوز 50 درجة مئوية .

- بعد مرور ساعتين نقوم بترشيح الخليط بورق ترشيح للحصول على مستخلص مائي لنبات العرعر.



اغصان واوراق نبات العرعر  
المجفف



15 غرام عرعر + 150 مل  
ماء مقطر



الخليط فوق جهاز الرج  
المغناطيسي تحت درجة حرارة  
50 مئوية



بعد مرور ساعتين



المستخلص بعد  
الترشيح



#### IV. 3-3- تصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي Tio2NPs:

- ناخذ 10 غرامات من كلوريد التيتانيوم الرباعي (أو رباعي كلوريد التيتانيوم)  $TiCl_4$  ونذيبه في 100 مل من الماء المقطر
- فوق جهاز الرج المغناطيسي نضع دورق به المحلول المائي لملح التيتانيوم ثم نسكب عليه 50 مل من المستخلص النباتي المحضر تدريجيا ومع التحريك المستمر في درجة حرارة لا تتجاوز 50 درجة مئوية لمدة ثلاثة ساعات .
- وبعد مرور ثلاثة ساعات تحت الرج المغناطيسي تشكلت اسفل الدورق جسيمات النانو
- تم فصل الجسيمات النانوية عن طريق الطرد المركزي
- بعد عملية الطرد المركزي والفصل التام للجسيمات النانوية وضعت في المجفف تحت درجة 100 درجة مئوية ل 24 ساعة.
- بعد مرور 24 ساعة في الفرن تستخرج العينات ونقوم بطحنها لنتحصل على بودرة لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم
- وتوضع ايضا بعد طحنها في بوتقات داخل فرن وتحت درجة 500 درجة مئوية ل 24 ساعة اخرى .
- في الاخير تستخرج العينات ونتحصل على الجسيمات النانوية لثاني اكسيد التيتانيوم النهائية المحضرة بواسطة المستخلص النباتي للعرعر.



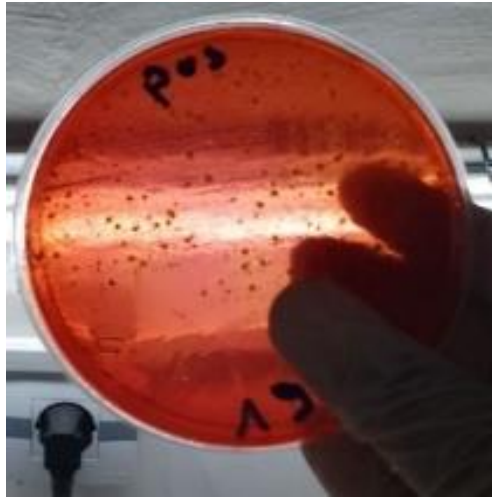
#### IV. 4- دراسة النشاط المضاد للبكتيريا :

تُعتبر البكتيريا مجموعة من الكائنات الحية البدائية التي تتفاعل معها البشر بشكل أساسي من خلال تأثيراتها، حيث كان الإدراك الأول لوجودها من خلال آثارها قبل رؤيتها، حيث تم التعرف على قدرتها على التسبب في الأمراض واستخدام بعض أنواعها في عمليات التخمير المختلفة. لعب اكتشاف المجهر دورًا كبيرًا في فهمنا لهذه الكائنات، وقد كان الكيميائي الفرنسي "باستير" أول من اكتشف البكتيريا الهوائية والغير هوائية من خلال تجاربه على التخمير، كما اكتشف خصائصها وتاريخها الفاحص، وتم ارتباط اسمه بعملية البسترة التي تقضي على الكائنات الحية المجهرية في السوائل مثل الحليب. بالمقابل، ساهم العالم الألماني روبرت كوخ في فهم العلاقة بين البكتيريا والأمراض، وكان أول من أنشأ المزارع النقية للبكتيريا. ورغم أن البكتيريا كانت مرتبطة بشكل كبير في صناعات عديدة، بما في ذلك الصناعات الغذائية والدوائية ومعالجة المياه العادمة وتحلية المخلفات الزراعية، وحتى في إنتاج الطاقة وإنتاج غاز الميثان.

#### IV. 4-1 البرتكول التجريبي المتبع :

قمنا بدراسة وتقييم النشاط المضاد للبكتيريا بطريقة انتشار اجار لجسيمات ثاني اكسيد النانوية ضد خمسة انواع

مختلفة من بكتيريا سالبة وموجبة الغرام التالية :



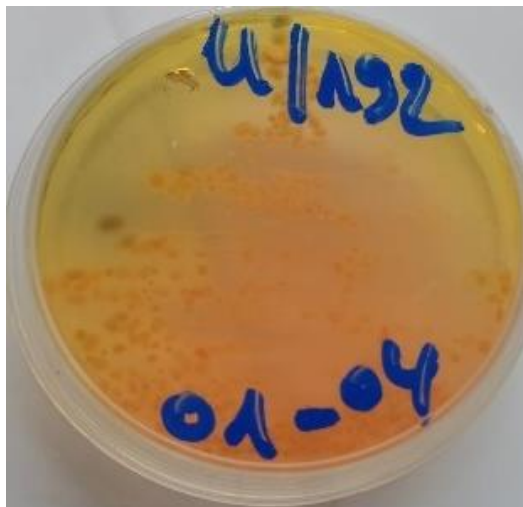
Streptococcal Infections



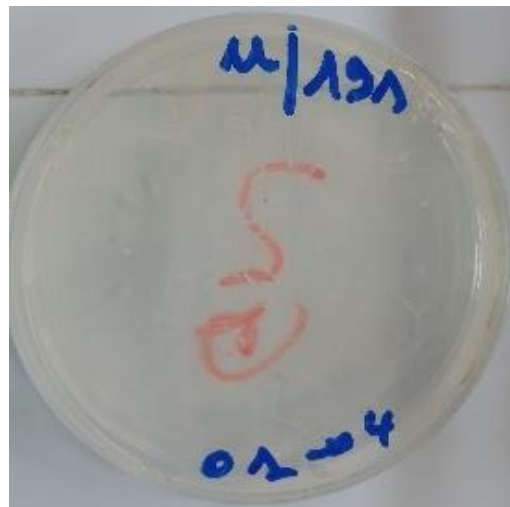
*Staphylococcus aureus*



Escherichia coli



bacilles gram négatif



coagulase-negative staphylococci

## - اولا :

نقوم بتحضير 3 تراكيز مختلفة :

التركيز	المذيب	الكتلة
0.05(mg/ ml)	6 ml	$m_1=8 \text{ mg}$
0.1(mg/ml)	8 ml	$m_2=10 \text{ mg}$
0.2(mg/ml)	9 ml	$m_3=20\text{mg}$

## - ثانيا: تحضير اوساط الزرع

- قبل البدء في العمل يجب أولا تعقيم كافة الأدوات اللازمة في جهاز التعقيم، كذلك نقوم بتنظيف الجيد لمكان العمل وأيضا العمل بالقرب من موقد بنزن .

- أولانقوم باذابة الوسط MH (Hinton-Muler) في حمام مائي.

- نسكب من الوسط (MH) في علبة بترى حتى النصف تقريبا ونتركها تتماسك في الثلاجة ل24 ساعة.

- بواسطة آلة خاصة بالقص نقوم بقص ورق الترشيح وت -مان 1 إلى أقراص، ثم تعقم في Autoclave.

- بعد مرور 24 ساعة نستخرج اوساط الزرع من الثلاجة ونقوم بتحضير المعلق البكتيري

- نأخذ باستخدام ملقاط بالتيي جذمة بكتيرية إحدى الأنواع البكتيرية، ونغمسها في أنبوب اختبار يحتوي 10مل من كلوريد الصوديوم.

- ثم نسكب 01 مل من المعلق الميكروبي في علب بترى ونوزعها بإستعمال ساحة (Rateau)، بحيث تشمل كل الحواف ونتركها في الحاضنة لمدة 15 د في درجة حرارة 37 °م.

- بعد تحضير الأوساط الزراعية وزراعة السلالات البكتيرية الخمسة، نضع الأقراص ورق الترشيح المحضرة والمعقمة مسبقا والمشبعة بالمحاليل المحضرة بثلاثة تراكيز معلومة اضافة الى القرص الشاهد للمذيب. كل منها على حدى داخل اوساط الزرع

المحضرة ، بعد ذلك تترك لمدة 30 دقيقة قرب الموقد الحراري ومن ثم توضع في حاضنة بوضع مقلوب في درجة حرارة 37 ° لمدة 24 ساعة، وبعد انتهاء مدة الحضانة يتم قياس قطر منطقة التثبيط.

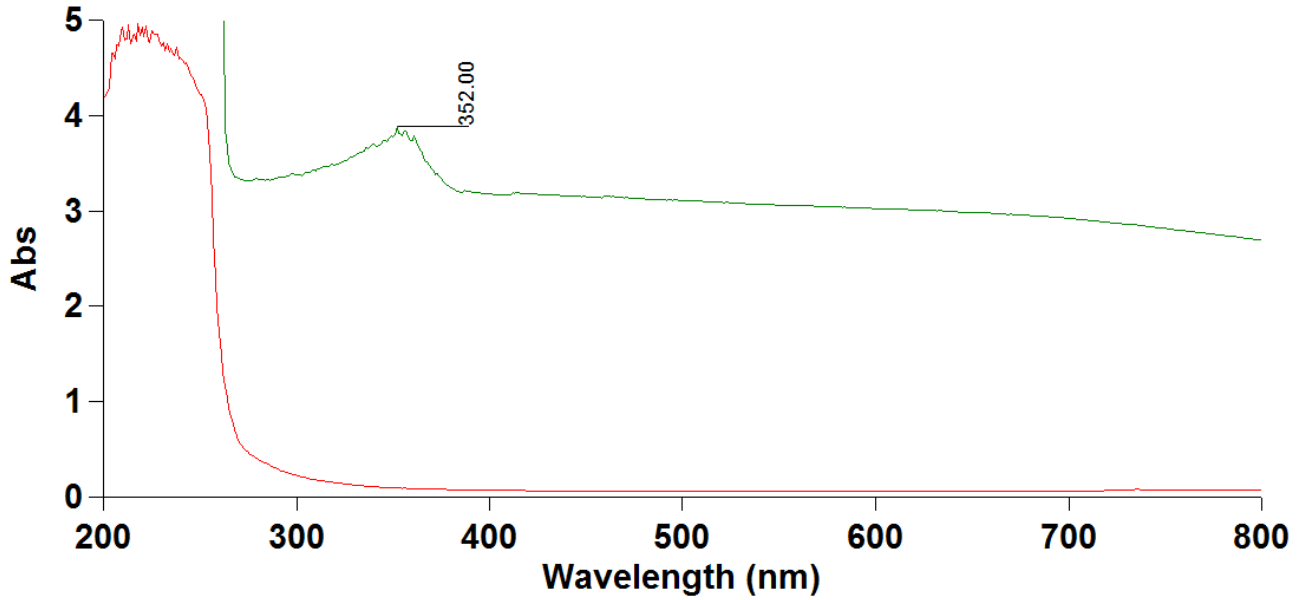
## IV. 5- النتائج والمناقشة :

#### IV. 1-5-التشخيص :

تم تصنيع جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية باستخدام مستخلص نبات العرعر *Juniperus* وتم توصيفها باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-visible، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR، و تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)،

#### IV. 1-1-5 تحليل الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-visible :

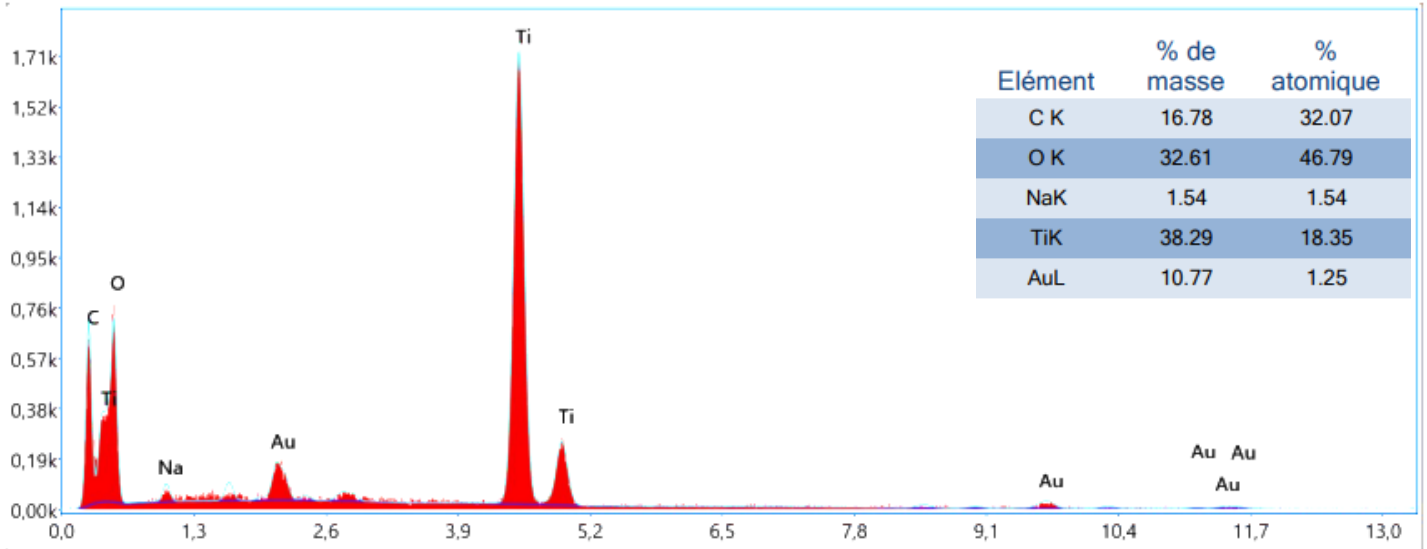
تم استخدام تقنية التحليل الطيفي لامتناس الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) لدراسة الخصائص البصرية لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي TiO<sub>2</sub>NPs المصنع بواسطة مستخلص نبات العرعر *Juniperus*، إذ تم قياس أطياف الامتناس البصري في نطاق الطول الموجي 200-800 نانومتر، يُظهر طيف امتناس الجسيمات النانوية لـ TiO<sub>2</sub> في الشكل (4-2) ذروة امتناس تقريباً عند الطول الموجي 216.7 نانومتر مع امتناسية تساوي 4.9.



الشكل (3-IV) طيف الامتناس للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) لجسيمات TiO<sub>2</sub>NPs المحضرة

#### IV. 2-1-5- تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

تم إجراء تحليل نوعي وكيمي للجسيمات التي تم تصنيعها بواسطة مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)، اذ يوضح الشكل نتائج الطيف حيث تظهر ذروات لعناصر التيتانيوم (Ti)، الأكسجين (O)، الكربون (C)، و الصوديوم (Na)، والذهب (Au). بالإضافة إلى النسب الذرية والوزنية المقابلة، اين يلاحظ وجود التيتانيوم (Ti) بنسبة 38.29% والأكسجين (O) بنسبة 32.61%، مما يشير ذلك بشكل واضح إلى وجود مركب ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO2). بالإضافة إلى وجود عناصر أخرى مثل الكربون، والذي يُعتقد أن مصدره مستخلص نبات العرعر المستخدم للحصول على مركب ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO2). وكذلك عنصر الصوديوم والذي مصدره هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المستخدم، وعنصر الذهب (Au) الذي يعود مصدره الى جهاز المطيافية المستخدم.

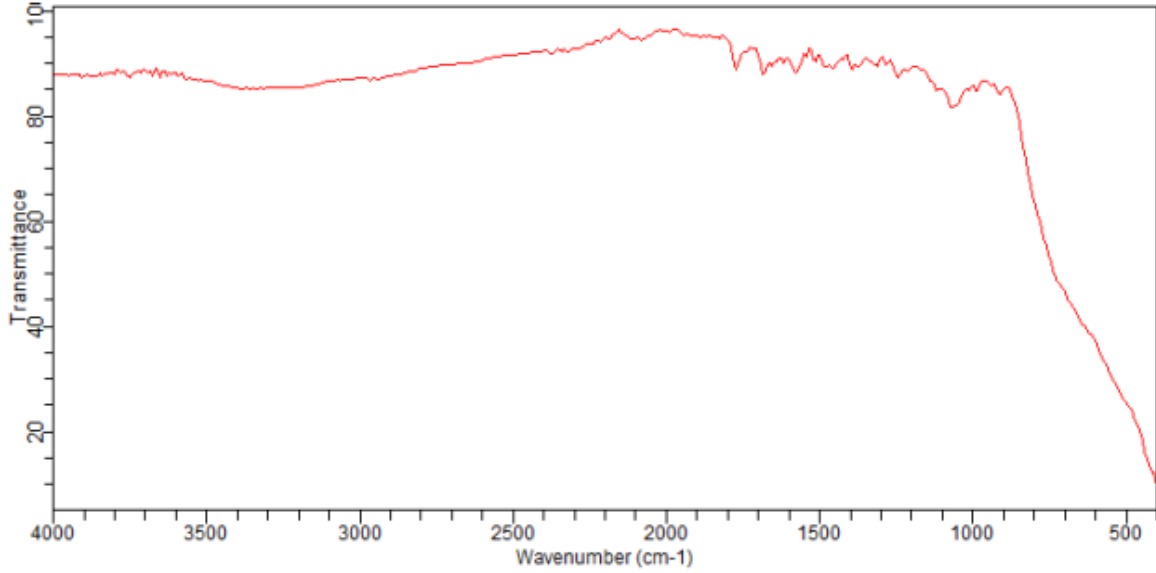


الشكل (4-IV) طيف (EDX) لجسيمات TiO2NPs المحضرة.

#### IV. 3-1-5- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR :

كشفت طيف FTIR لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية المُصنَّعة بالطريقة الخضراء باستخدام مستخلص نبات العرعر *Juniperus* عن قمم وذروات ضعيفة عند 2000، 500، 1000، 1500، 1700، 1800، حيث تشير الذروات التي لوحظت عند المجال من 2000 إلى 1000 تقريباً إلى C-O ، C=C ، C=O للمجموعات الوظيفية الكربونية في الإسترات والإثيرات و الأحمض.

وتشير الذروة عند 500 تقريباً إلى Ti-O-Ti من TiO<sub>2</sub> NPs

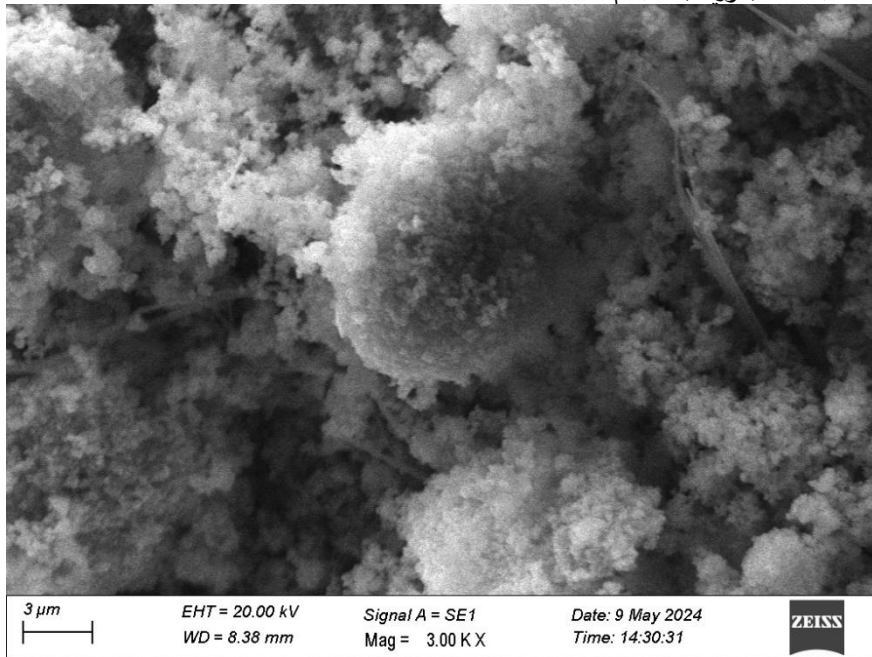


الشكل (5-IV) طيف FT-IR لجسيمات TiO<sub>2</sub> NPs المحضرة.

#### IV. 4-1-5- تحليل صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) :

يوضح الشكل (6-IV) صور SEM لجسيمات TiO<sub>2</sub> النانوية المحضرة. تكشف صور SEM أن الجسيمات النانوية قد تكتلت

بنجاح بأشكال شبه متجانسة بلورية بأحجام مختلفة.

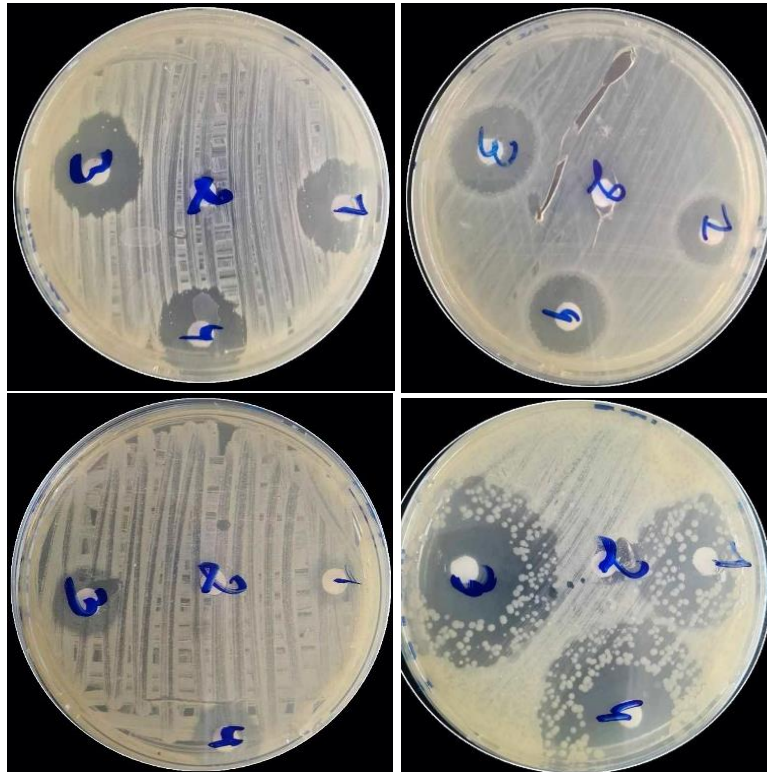


الشكل (7-IV) صورة لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي المحضر بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM)

IV. 5-

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لثلاثة تراكيز متمايضة لمحلول  $TiO_2NPs$ ، لخمسة أنواع من البكتيريا (-coagulase *Staphylococcus* -Streptococcal Infections-Escherichia coli -bacilles gram négatif-negative staphylococci *aureus*) ، فقط لوحظ بعد مرور 24 ساعة من الحضانة رد فعل تثبتي ضد أربعة أنواع من البكتيريا فقط (-coagulase *Staphylococcus aureus* -Streptococcal Infections-Escherichia coli - negative staphylococci) لتراكيز الثلاثة بينما في البكتيريا (bacilles gram négatif) لم يظهر اي رد فعل تثبتي لجميع التراكيز. الشكل ( ) يوضح النتائج المتحصل عليها. والجدول التالي يعرض نتائج وقياسات اقطار التثبيط لكل تركيز في كل بكتيريا :

	قطر التثبيط (cm)		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
Escherichia coli	1.7	2.3	2
<i>Staphylococcus aureus</i>	3.3	4.4	4
Streptococcal Infections	2.2	2	2
coagulase-negative staphylococci	1	1.7	1.7



الشكل (8-IV) نتائج التثبيط لاربع انواع من البكتيريا

IV. 6-الخلاصة:

تم تحضير نانوجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2NPs$  بنجاح باستخدام مستخلص نبات العرعر كعامل تغطية واختزال في عملية صديقة للبيئة. وقد أظهرت نتائج التشخيص انه تم تحضير نانوجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم ذات تركيب بلوري ، ووُجد أن النانوجسيمات لثاني أكسيد التيتانيوم تظهر نشاط جيد مضاد للبكتيريا.



## قائمة المراجع :

- |     |  |
|-----|--|
| {1} | Caudullo, G., & de Rigo, D.(2016). <i>Juniperus phoenicea</i> . European Atlas of Forest Tree Species.   |
| {2} | El-Bana, M., Shaltout, K., Khalafallah, A., & Mosallam, H. (2010). Ecological status of the Mediterranean <i>Juniperus phoenicea</i> L. relicts in the desert mountains of North Sinai, Egypt. <i>Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants</i> , 205(3), 171-178.  |
| {3} | El-Sawi, S. A., Motawae, H. M., Sleem, M. A. F., El-Shabrawy, A. R. O., Sleem, A., & Ismail, M. A. N. (2014). Phytochemical screening, investigation of carbohydrate contents, and antiviral activity of <i>Juniperus phoenicea</i> L. growing in Egypt. <i>Journal of herbs, spices &amp; medicinal plants</i> , 20(1), 83-91 |
| {4} | Farjon, A. (2013). <i>Juniperus phoenicea</i> ssp. <i>phoenicea</i> . The IUCN Red List of Threatened Species .16348983A16349427.  |
| {5} | Ponarulsevam, S., Panneerselvam, C., Murugan, K., Aarthi, N., Kalimuthu, K., & Thangamani, S. (2012). Synthesis of silver nanoparticles using leaves of <i>Catharanthus roseus</i> Linn. G. Don and their antiplasmodial activities. <i>Asian Pacific journal of tropical biomedicine</i> , 2(7), 574-580.                     |
| {6} | Rajkumari, J., Magdalane, C. M., Siddhardha, B., Madhavan, J., Ramalingam, G., Al-Dhabi, N. A., ... & Kaviyarasu, K. (2019). Synthesis of titanium oxide nanoparticles using <i>Aloe barbadensis</i> mill and evaluation of its antibiofilm potential against <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1. <i>Journal of</i>            |