

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة



كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر

تخصص: كيمياء تحليلية

إعداد:

دبون أكرام سويقات اميمة

دراسة حول خصائص وتطبيقات النقاط الكربونية

نوقشت يوم: 2022/05/26

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. الدراجي هادف
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. بالفار محمد الاخضر
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ مساعد (ب)	د. مسعودي عبد الجبار
مساعد مشرفا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ.د. دقموش مسعودة

السنة الجامعية 2022/2021

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

قال الله تعالى:

{وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا}

شكر وتقدير

الحمد لله عز وجل الذي ألهمنا الصبر والثبات وأمدنا بالقوة والعزم على مواصلة مشوارنا الدراسي وتوفيقه لنا في إنجاز هذا العمل، فنحمدك اللهم ونشكرك على نعمتك وفضلك ونسألك البر والتقوى ومن العمل ما ترضى والمجهودات التي سلام على حبيبك وخليتك الأمين أركى الصلاة والسلام

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير للأستاذ الفاضل **مسعودي عبد الجبار** لتفضله بالإشراف على هذا البحث وسعة صدره وحرصه على أن يكون هذا العمل في صورة كاملة لا يشوهه أي نقص وعلى المجهودات التي بذلها من أجلنا والنصائح والتوجيهات العظيمة التي كان بعضها نصب أعيننا وهي تتبع هذا البحث بكل اهتمام جعل الله ذلك في ميزان حسناته.

كما نوجه شكرنا الجزيل للأستاذة الفاضلة **دقموش مسعودة** باعتبارها مشرفا مساعدا وعلى المجهودات التي بذلتها خلال مسارنا الجامعي.

فمع وضع اللمسات الأخيرة لعملنا اغتتمنا الفرصة لنتوجه بهذه السطور التي تحمل في ثناياها أسمى عبارات الشكر والتقدير للجنة المناقشة ما عسانا إلا أن نقول شكرا لكم أيها الأساتذة الكرام الدكتور **الدرابي هادف** والدكتور **بالفار محمد الأخضر** لقبولكم دعوة المناقشة

ويطيب لنا أن نتقدم بالشكر الوافر والعرفان إلى كل منتسبي قسم الكيمياء وإلى جميع زملائنا طلبة تخصص كيمياء تحليلية لما أبدوه من عون ومساعدة طوال مدة الدراسة راجين من المولى عز وجل أن يوفقهم وأن يجعلنا ذخرا لهذه الأمة.

إهداء

بسم الله الواسع العطاء والجود والصلاة والسلام على نبيه محمد صلى الله عليه وسلم خير
الخلق سيد الجود

الحمد لله الذي وفقني لأتم عملي هذا بنعمته وبفضله أهدي هذا العمل إلى من كانت منبع الحنان
رفيقتي في دربي مشجعتي من تزرع في قلبي الأمل والإرادة إلى أُمي الغالية

إلى القلب الرؤوف الذي يحتمل الصعاب من أجلنا، رمز التواضع الرجل الذي علمني أساسيات
الحياة إلى والدي حفظه الله

إلى الشموع التي أضاءت لي مشواري إلى الذين كانوا سنداً لي.....إخوتي وأخواتي

إلى زميلتي أميمة التي عملت معي بكد وجهد من أجل إتمام هذا العمل

إلى رفيقة دربي جهاد التي جمعتني بها الحياة

إلى كل الأهل والأصدقاء و إلى كل من قدم لي دعماً معنوياً وأيدني ولو بكلمة أو دعاء

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع.

إكرام





إهداء

أيام مضت من عمري بدأتها بخطوة وها أنا اليوم أقطف ثمار جهدي

وسهري مسيرة أعوام من كان هدفي فيها واضحا وكنت اسعى

في كل يوم تحقيقه والوصول له مهما كان الثمن

إلى من أعطتني من دمها وروحها وعمرها حبا وتصميما ودفعها لغد أجمل

إلى الغالية التي لانرى الأمل الا من بريق عينيها الى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها إلى ... أمي الغالية

إلى من كان شمعة تنير دربي ومن علمني الإجتهد والمثابرة وحب الإطلاع والسير على خطى الحبيب المصطفى عليه أفضل الصلاة والسلام إلى أبي الحبيب أطال الله في عمره.

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فوادي إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البرينة إلى رياحين حياتي أخي الوحيد وأخواتي.

إلى الذي قدر الله أن يكون سندا لي... و حمل لي في قلبه الاحترام والتقدير .. عاصم

إلى التي تحملت معي متاعب هذا الجهد وتقاسمت معي الشقاء إلى رفيقتي إكرام

إلى افضل الناس الذين تعرفت عليهم في حياتي الى من لا يقوى قلبي على فراقهن فردوس، بتول، فاطمة

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع

وأسأل الله عز وجل أن يوفقنا لما فيه الخير لنا ولوطننا انه نعم المولى ونعم النصير.



أميمة

الفهرس

شكر وتقدير

الاهداء

قائمة الاشكال والجداول

1المقدمة
3الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية
31.I مقدمة
32.I المقصود بالنانو
43.I علم النانو
44.I تقنية النانو
41.4.I مبادئ تقنية النانو
55.I المواد النانوية
56.I الجسيمات النانوية
61.6.I تصنيف الجسيمات النانوية
61.1.6.I جسيمات نانوية عضوية
62.1.6.I جسيمات نانوية غير عضوية
73.1.6.I جسيمات نانوية كربونية
87.I طرق تخليق الجسيمات النانوية
91.7.I تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (Top-down Approach)
112.7.I تقنية الصعود من أسفل الى أعلى (Bottom-up Approach)
158.I الخصائص الفيزيوكيميائية للجسيمات النانوية
159.I تشخيص وتوصيف الجسيمات النانوية
20مراجع
24الفصل الثاني: النقاط الكربونية
241.II مقدمة
242.II هيكل وتسميات النقاط الكربونية
263.II خصائص النقاط الكربونية
261.3.II الخصائص الكهروكيميائية للنقاط الكربونية
271.1.3.II الناقلية الكهربائية
272.1.3.II ترتيب الهيكل الإلكتروني
273.1.3.II اثناء وتحسين الاستقرار
284.1.3.II مركز تنشيط
282.3.II الخصائص البصرية
281.2.3.II خاصية الامتصاص
282.2.3.II خاصية التألق

29II.3.2.3. التفسر الوميض الفوسفوري
29II.4.2.3. التلألؤ الكيميائي
29II.5.2.3. التلألؤ الكهربائي
30II.4. طرق تشخيص النقاط الكربونية
30II.1.4. تشخيص النقاط الكربونية عن طريق الفحص المجهرية
31II.2.4. تشخيص النقاط الكربونية بواسطة مطيافية الكتلة
31II.3.4. تشخيص النقاط الكربونية عن طريق التحليل الطيفي
31II.1.3.4. التلألؤ الضوئي والتحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي
32II.2.3.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء
32II.3.3.4. مطيافية رامان
33II.4.3.4. مطيافية الاشعة السينية
33II.5.3.4. مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
34II.6.3.4. تشتت الضوء الديناميكي
34II.7.3.4. مطيافية الاشعة السينية
35II.4.4. تشخيص النقاط الكربونية عن طريق تقنية الحيود
35II.5. تطبيقات النقاط الكربونية
35II.1.5. توصيل الأدوية ونقل الجينات
36II.2.5. الاستشعار
37II.3.5. التصوير الحيوي في الجسم الحي والمختبر
39II.4.5. التحفيز والطاقة
40 مراجع
45 الفصل الثاني: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية
45III.1. مقدمة
45III.2. نبذة عن المقال
46III.3. التحضير الأخضر للنقاط الكربونية
46III.4. تشخيص النقاط الكربونية
46III.5. الفعالية المضادة للأكسدة للنقاط الكربونية
47III.6. دراسة استشعار الأيونات
47III.7. النتائج
47III.1.7. تشخيص النقاط الكربونية المصنعة
53III.2.7. الفعالية المضادة للأكسدة
54III.3.7. استشعار الايونات
56 مراجع
43 خلاصة عامة

قائمة الاشكال

3 مقياس النانو من المتر إلى النانومتر	الشكل 1.I
5 تصنيف المواد النانوية	الشكل 2.I
5 أحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجية في مقياس النانو	الشكل 3.I
6 مثال لبوليمر عضوي	الشكل 4.I
7 مثال لجسيمات نانوية غير عضوية لمعدن الذهب وأكسيد الحديد	الشكل 5.I
7 جسيمات نانوية كربونية	الشكل 6.I
9 طرق تخليق الجسيمات النانوية	الشكل 7.I
9 رسم تخطيطي لحركة الكرة وخليط المسحوق في تقنية الطحن الميكانيكي	الشكل 8.I
10 رسم تخطيطي للطباعة الحجرية النانوية بقلم الغمس	الشكل 9.I
10 رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الليزر	الشكل 10.I
11 رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الرش من مصدر غازي	الشكل 11.I
11 رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق التحليل الحراري	الشكل 12.I
12 رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق تقنية صول-جل	الشكل 13.I
12 رسم تخطيطي لمفاعل قرص دوار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية	الشكل 14.I
13 رسم تخطيطي لتقنية الترسيب الكيميائي للبخار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية	الشكل 15.I
13 رسم تخطيطي لتقنية التحلل الحراري الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية	الشكل 16.I
14 رسم تخطيطي لتقنية التحليق الحيوي الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية	الشكل 17.I
15 تشخيص الجسيمات النانوية	الشكل 18.I
24 تصنيف النقاط الكربونية	الشكل 1.II
25 مخطط يوضح أهم الطرق المستخدمة في تصنيع النقاط الكربونية	الشكل 2.II
26 أمثلة عن طرق التصنيع النقاط الكربونية	الشكل 3.II
30 صورة مجهرية لنقاط كربونية ملتقطة بواسطة مجهر الكتروني نافذ	الشكل 4.II
30 صورة مجهرية لنقاط كربونية ملتقطة بواسطة مجهر الكتروني ماسح	الشكل 5.II
31 مثال عن طيف الكتلة لنقاط كربونية	الشكل 6.II
31 مثال عن الطيف المرئي فوق البنفسجي وطيف التلألؤ الضوئي لنقاط كربونية	الشكل 7.II
32 مثال عن طيف الأشعة تحت الحمراء لنقاط كربونية	الشكل 8.II
32 مثال عن طيف رامان لنقاط كربونية	الشكل 9.II
33 مثال عن طيف DRX لنقاط كربونية	الشكل 10.II
33 مثال عن طيف الرنين المغناطيسي النووي للكربون والبروتون لنقاط كربونية	الشكل 11.II
34 مثال عن طيف تشتت الضوء الديناميكي	الشكل 12.II
34 مثال عن طيف الأشعة السينية لنقاط كربونية	الشكل 13.II
34 مثال عن طيف حيود الأشعة السينية لنقاط كربونية	الشكل 14.II

36	رسم توضيحي تخطيطي لـ PEI-CDs / HA-DOx والمسبار النانوي المستخدم في تصوير الخلايا السرطانية المستهدفة ونقل الأدوية.....	الشكل 15.II
37	قدرة استشعار النقاط الكربونية لأيونات معدنية مختلفة أو مزيجها الثنائي والثلاثي عن طريق قياس كثافة التلألؤ.....	الشكل 16.II
38	صور ومضان لخلايا معالجة بـ Cdots-DOX عند 0.5 ساعة و 24 ساعة و 48 ساعة.....	الشكل 17.II
38	صورة ومضان سمك الزرد المعالج باستخدام Cdots.....	الشكل 18.II
39	مخطط البنية غير المتجانسة المحتملة للصفائح النانوية CQDs/Bi ₂ MoO ₆ وآليتها التحفيزية الضوئية.....	الشكل 19.II
45	صورة ملتقطة من المقال المدروس.....	الشكل 1.III
48	رسم تخطيطي يوضح التوليف من خطوة واحدة للنقاط الكربونية من أوراق الكزبرة.....	الشكل 2.III
48	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 3.III
48	أطياف الانبعاث الفلوري للنقاط الكربونية المصنعة بأطوال موجات إثارة مختلفة تتراوح من 320 إلى 480 نانومتر.....	الشكل 4.III
49	صورة بالماسح الإلكتروني النافذ للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 5.III
49	رسم بياني لتوزيع حجم النقاط الكربونية المصنعة كما هو محدد بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ.....	الشكل 6.III
49	طيف DLS (توزيع الحجم حسب الحجم) للنقاط الكربونية المعلقة في الماء.....	الشكل 7.III
50	رسم الخرائط الأولية للنقاط الكربونية.....	الشكل 8.III
50	تحليل XRD للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 9.III
51	تحليل FTIR للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 10.III
51	تحليل Zeta potential للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 11.III
52	تحليل TGA للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 12.III
52	أطياف التلألؤ للنقاط الكربونية بدلالة pH.....	الشكل 13.III
53	التغير في تحليل Zeta potential للنقاط الكربونية بدلالة pH.....	الشكل 14.III
53	نشاط كسح الجذور الحرة DPPH للنقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 15.III
54	صورة لتغير لون محلول DPPH مع زيادة تدريجية في تركيز النقاط الكربونية المصنعة.....	الشكل 16.III
54	استجابة تألق النقاط الكربونية في وجود أيونات معدنية مختلفة في محلول مائي.....	الشكل 17.III
55	: إخماد طيف التلألؤ للنقاط الكربونية عند إضافة تركيزات مختلفة من Fe ⁺³	الشكل 18.III

قائمة الجداول

14	فئات الجسيمات النانوية المصنعة من الطرق المختلفة.....	الجدول 1.I
16	طرق توصيف الجسيمات النانوية في الحالة الصلبة، السائلة والغازية.....	الجدول 2.I

مقدمة

يزداد يوماً بعد يوم اهتمام العديد من الباحثين بالمواد النانوية متناهية الصغر والتي لا تتعدى أبعادها 100 نانومتر حيث يتم استخدامها في تطبيقات عملية واسعة ومجالات عديدة كالطب الحيوي، الزراعة، البيئة والصناعة وغيرها وذلك نظير الخصائص الفريدة والاستثنائية التي تتحلى بها مقارنة مع نظيراتها ذات الأبعاد الأكبر، وهو ما فتح الباب على مصراعيه للتوغل أكثر في كيفية وطرق تصنيعها ومحاولة التحكم في الخصائص والتحسين منها وهو ما سيساعد على حل بعض المشاكل التي ستواجه البشرية الآن ومستقبلاً وهو ما يعتبر عصر صناعي جديد يدعى: عصر التقنيات الصغيرة.

طرح العالم الفيزيائي الأمريكي "ريتشارد فاينمن" فكرة التحكم في الأشياء عند مستوى متناهية الصغر لا تتعدى أحجامه حجم خليه بكتيريه، وكانت بداية تقنية النانو، هاته الأخيرة تبشر بقفزة علمية هائلة في جميع فروع العلوم وبذلك يعطي بعداً آخر وتغيراً في الكثير من المفاهيم الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية والتقنية والإلكترونية، وذلك عن طريق إعادة ترتيب جزيئات المادة إلى جانب بعضها البعض وطرق خاصة ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالحجم متناهية الصغر، وبالطبع تزامنت الدول وتجنبت المخاطر بكل أطقمها وإمكاناتها في إنتاج وتصنيع هاته المواد والمنتجات التي من الاستحالة حصرها نظراً للتطور السريع.

تعتبر النقاط الكربونية CDS أحد الجسيمات النانوية الممتازة وهي فئة جديدة من المواد النانوية الكربونية والتي تصنع أساساً من مصدر الكربون مما يجعلها مواد نانوية متوافقة بيولوجياً وغير سامة، مقارنة بالجسيمات النانوية الأخرى، وكذلك تعتبر بديلاً واعداً للنقاط الكمومية السامة ذات الأساس المعدني بسبب تكوينها وتوافقها الحيوي وأيضاً بسبب خصائصها المثيرة للاهتمام، بما في ذلك الخصائص الضوئية والفلورية الاستثنائية ذات العائد الكمي العالي.

نظراً لخصائصها الجذابة فقد استخدمت عدة طرق لتحضيرها فيزيائياً كانت أو كيميائياً اتسمت بالبساطة وقلّة التكلفة سواء كانت بطريقة من الأعلى إلى أسفل أو من الأسفل إلى الأعلى، يراعى فيها إمكانية تعديل في هاته الجسيمات بسهولة عن طريق تغيير استراتيجية التوليف، أي باستخدام مكونات مختلفة أو طرق توليف متغيرة مما يعمل على تحسين الخصائص وثباتية أعلى.

يمكن تصميم النقاط الكربونية بحيث تحتوي على مجموعات وظيفية مختلفة كالهيدروكسيل، الكربوكسيل، الكاربونيل والإيثر وغيرها بالإضافة إلى سهولة استخدامها مع الأمين، الفوسفور، الكبريت والذرات غير المتجانسة وهي بالتالي تتيح إمكانية استخدام مواد عضوية أو بيولوجية، وهنا بالضبط يبرز مصطلح التخليق الأخضر أو الحيوي وهو طريق آمن وسهل لإنتاج مستدام للنقاط الكربونية انطلاقاً من مستخلصات نباتية كمثال والتي تعتبر طريقة فعالة من حيث التكلفة وسهولة التخليق وفي نفس الوقت آمنة وصديقة للبيئة. رغم اعتبار هاته الطريقة غير شائعة جداً لكنها أعطت نتائج جد مرضية وخواص كيميائية، فيزيائية وبيولوجية مميزة للنقاط الكربونية وهو ما حث على التوجه إليها للعمل على تحسين الخصائص وتوسيع مجالات تطبيقاتها إذا ما قورنت بالمستخلصات النباتية في حد ذاتها.

يهدف العمل الحالي إلى التعمق أكثر في خبايا الجسيمات النانوية وكان لزاماً التطرق إلى عموميات حول النانو وتقنيته وإعطاء لمحة وصورة مبسطة عن طرق تصنيعها وتشخيصها وكذا تطبيقاتها لكي يتسنى للقارئ فهمها نظراً لتعقيد هذا الموضوع، وأيضاً تم التطرق إلى النقاط الكربونية وفعاليتها وطرق تخليقها وكذا تشخيصها، وفي الأخير كمثال عن التخليق الأخضر لهاته النقاط الكربونية تمت دراسة مقال علمي يتحدث عن تصنيعها والتعرف على بعض من طرق تشخيصها وأخيراً تطبيقاتها.

تمحورت دراستنا حول ثلاثة فصول:

- الفصل الأول يتمحور حول عموميات حول المواد والجسيمات النانوية يضم بعض التعاريف، التقنيات، المبادئ والخصائص العامة وكذلك طرق تخليقها.

- الفصل الثاني يتطرق إلى النقاط الكربونية والتعرف على بعض من طرق تصنيعها وكذلك عن كيفية تشخيصها.

- الفصل الثالث كان بمثابة دراسة تحليلية لمقال علمي حول التصنيع الأخضر للنقاط الكربونية لتوضيح الصورة أفضل عن طريقة من طرق التخليق وأيضاً لمعرفة بعض من تطبيقاتها وكذا عملية تشخيصها.

الفصل الأول

عموميات حول

الجسيمات النانوية

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

1.I. مقدمة

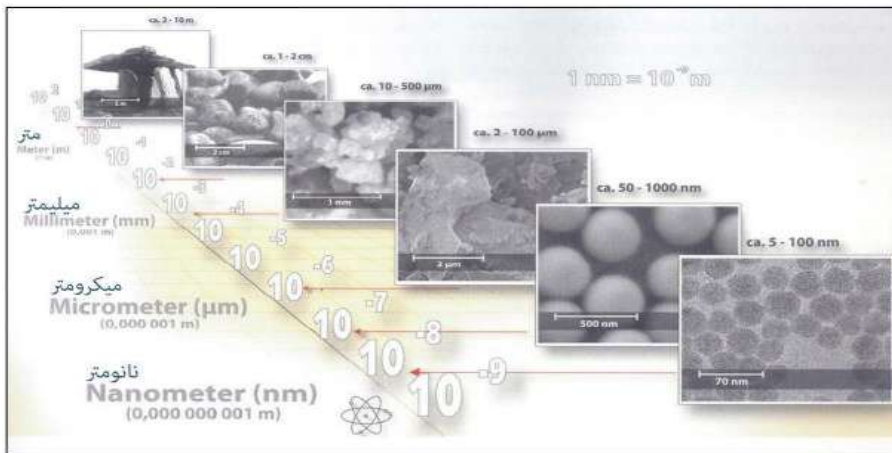
يمثل علم النانو وتقنياته اليوم مجالاً لأكثر الأبحاث الواعدة في علوم المادة، فلقد أحدث هذا الاول ثورة علمية مذهلة جاذبة للاهتمام، ثورة جعلتنا نغوص في عالم النانو بعيدا عن عالم الذرات، الجزيئات وعالم الماكرو.

نظراً للخصائص الفيزيائية والكيميائية المميز والفريدة من نوعها لها ته الجسيمات متناهية الصغر والتي جعلتها في حيز الابحاث والتطوير في استراتيجيات تركيبها وكذا تطبيقها في العديد من مجالات الحياة تبعا لحجمها، شكلها وفعاليتها مقارنة بالمواد الأخرى الغير نانوية.

2.I. المقصود بالنانو

يقصد بالنانو الشيء الصغير جدا او الدقيق بحجمه (متناهي الصغر)، ظهرت كلمة نانو "Nano" في العصر اليوناني، وهي مشتقة من كلمة نانوس "Nanos" وتعني بالانجليزية "dwarf" أي القزم وفي مجال العلوم يعني النانو جزءا من المليار من المتر وبلغة الأرقام (10^{-9} م) [1].

يستخدم مصطلح النانو حاليا من أجل الدلالة على اختصاصات تقنية التي غالبا ما تكون في كيمياء السطوح أو صناعة شبه الموصلات، أما وحدة النانومتر فتستخدم لوصف أطوال الموجة وكذلك في قياس الجزيئات والإلكترونات في النواة الصغيرة جدا، ويوضح الشكل (1.I) مقياس النانو من المتر الى النانو متر [2].



الشكل 1.I: مقياس النانو من المتر إلى النانومتر [2]

3.I. علم النانو

هو العلم الذي يدرس ويهتم بالتعامل مع المواد على مستواها الذري والجزيئي التي لا يتجاوز قياسها 100 نانومتر، ويعمل على تصنيف الجزيئات والذرات ودراسة خصائصها المميزة، ودراسة الظواهر المرتبطة في تصغير حجمها بهدف تفسيرها، وهو ما يكشف أسرار المواد وتفاعلاتها وسبب امتالكها لخصائص ومواصفات مختلفة عن تلك السائدة على نطاق أوسع [3].

4.I. تقنية النانو

هي التقنية التي تعطينا القدرة على التحكم المباشر في المواد، ويعتمد مفهومها أيضا الجسيمات التي يقل حجمها عن 100 نانومتر التي تعطي للمادة خصائص وسلوكيات جديدة، وذلك بتصنيعها، مراقبتها، قياسها، ودراسة خصائصها [4].

أو هي تطبيق لمختلف العلوم الاحيائية، والحيوية، الصيدلانية، الكيميائية، الطبية، الكيميائية والهندسية، وتسخيرها لتصميم وصناعة أدوات ومعدات في مقياس لا يتجاوز 100 نانومتر عبر تجميع المكونات الأساسية (ذرات) للمواد، وحيث إن كل المواد مكونة من ذرات مترابطة وفق ترتيب معين، فإن استبدال ذرة عنصر بذرة عنصر آخر تنتج مواد أخرى مختلفة [5].

1.4.I. مبادئ تقنية النانو

هناك العديد من المبادئ التي تميز تقنية النانو عن التقنيات المعروفة لدينا وهو ما جعلها سببا لاهتمام العلماء بالوصول إلى هذا الحجم النانوي، نذكر منها [4]:

- امكانية التحكم بتحريك الذرات منفرد بدقة واعادة ترتيبها مما يتيح بناء أي مادة لأن الذرة هي وحدة البناء لكل المواد وهو ما يجعل خصائصها أفضل.

- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة عند مقياس النانو متر تختلف عن خصائص نفس المادة عند مقياسها الطبيعي وهو ما جعل منها محل استفادة في الكثير من المجالات التطبيقية.

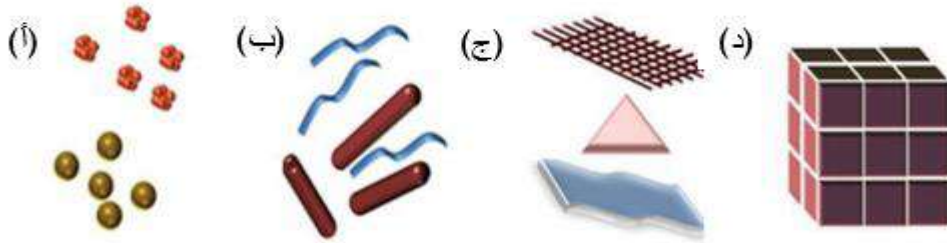
- تعتمد تقنية النانو على مبادئ الفيزياء والكيمياء والاحياء وغيرها وبالتالي ربط العلوم ببعضها.

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

5.I. المواد النانوية

هي عبارة عن مواد صغيرة جدا التي يتم تحضيرها مخبريا أو تلك المتواجدة في الطبيعة والتي تتراوح مقاييس أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 و100 نانومتر، أحجام ومقاييس هاته المواد جعلتها تسلك سلوكيات مغايرة للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد أبعادها عن 100 نانو، مما أكسبها صفات وخصال شديدة التميز لا توجد في المواد التقليدية [6].

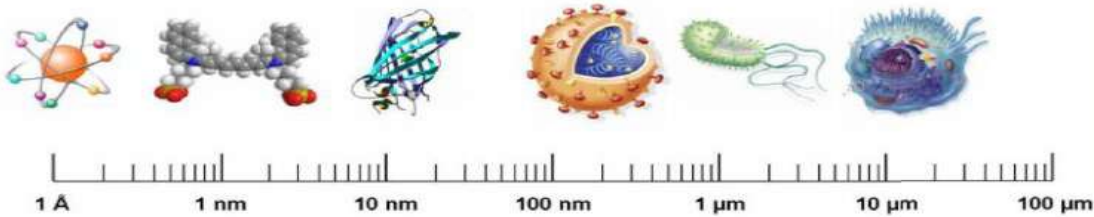
تصنف المواد النانوية بحسب أبعادها الى أربعة أصناف وهي: صفرية الابعاد، بعد واحد، بعدين وثلاثية أبعاد [7]. الشكل (2.I) يوضح أهم التصنيفات للمواد النانوية.



الشكل 2.I: تصنيف المواد النانوية. (أ) صفرية الابعاد، (ب) بعد واحد، (ج) بعدين و(د) ثلاثية الابعاد [7]

6.I. الجسيمات النانوية

عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات أو جزيئات إلى بضعة آلاف، تشكل بعدا واحدا على الأقل بين 1 و100 نانومتر. هذا التعريف يستبعد بالتالي الكائنات التي يتراوح أصغر أبعادها بين 100 و1000 نانومتر. هاته الجسيمات، على الرغم من حجمها النانومتري، يشار إليها على أنها ميكرومترية. وهي بشكل أساسي في نطاق الحجم المقابل للبروتينات [3] (الشكل 3.I).



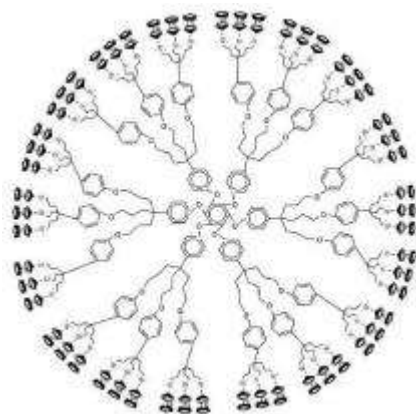
الشكل 3.I: أحجام الهياكل الكيميائية والبيولوجية في مقياس النانو [8]

1.6.I. تصنيف الجسيمات النانوية

تصنف الجسيمات النانوية حسب تركيبها الكيميائي إلى ثلاث فئات: جسيمات نانوية عضوية وجسيمات النانوية غير عضوية وجسيمات نانوية أساسها الكربون.

1.1.6.I. جسيمات نانوية عضوية

يمكن تحضير العديد من الجسيمات النانوية العضوية أو كما تعرف بالبوليمرات الشائعة كالأسلاك النانوية. كما تم تصنيع هياكل جديدة التي تمثل فئة جديدة من البوليمرات ذات الهيكل المتحكم به والأبعاد النانومترية. هذه الجسيمات قابلة للتحلل، غير سامة، حساسة للإشعاع الحراري والكهرومغناطيسي مثل الحرارة والضوء [9].



الشكل 4.I: مثال لبوليمر عضوي [9]

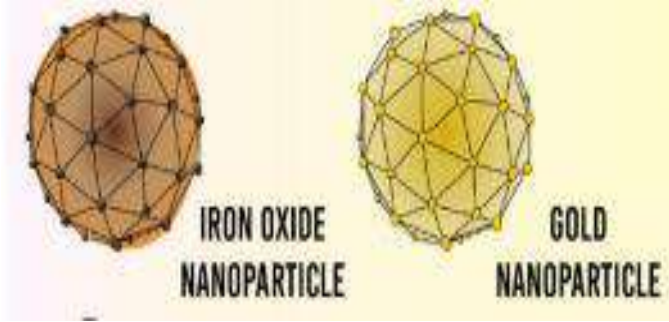
2.1.6.I. جسيمات نانوية غير عضوية

هي جسيمات تخلو تماما من الكربون. يتم تصنيف الجسيمات النانوية انطلاقا من المعادن وأكاسيد المعادن التي صنعت منها.

- انطلاقا من المعادن: الجسيمات النانوية التي يتم تصنيعها من المعادن إما عن طريق طرق مدمرة أو بناءة [10]. تُستخدم الجسيمات النانوية المعدنية (الذهب، النحاس، السيليكون، الحديد، الفضة. إلخ) على نطاق واسع نظرا لخصائصها العديدة كطبيعة السطح، حجم المسام، الهياكل البلورية وغير المتبلورة، الأشكال الكروية والأسطوانية، الألوان، والاستجابة والحساسية للعوامل البيئية [11].

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- انطلاقاً من أكاسيد المعادن: يتم تصنيع الجسيمات النانوية القائمة على أكسيد المعدن لتعديل خصائص الجسيمات النانوية ذات الأساس المعدني الخاصة بكل منها، على سبيل المثال، تتأكسد الجسيمات النانوية من الحديد (Fe) على الفور إلى أكسيد الحديد (Fe_2O_3) في وجود الأوكسجين في درجة حرارة الغرفة التي تزيد من تفاعلها مقارنة بجزيئات الحديد النانوية. يتم تصنيع الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن بشكل أساسي بسبب زيادة تفاعلها وكفاءتها وخصائصها الاستثنائية [12].



الشكل 5.I: مثال لجسيمات نانوية غير عضوية لمعدن الذهب وأكسيد الحديد [13]

3.1.6.I جسيمات نانوية كربونية

تُعرف الجسيمات النانوية المكونة بالكامل من الكربون بأنها ذات أساس كربوني [14]. يمكن تصنيفها إلى الفوليرينات، والجرافين، وأنابيب الكربون النانوية، وألياف الكربون النانوية وأسود الكربون وأحياناً الكربون المنشط بحجم النانو، وهي معروضة في الشكل (6.I).

- الفوليرينات (C_{60}): هو جزيء كربون كروي الشكل يحتوي على 60 ذرة كربون متماسكة معاً، تشبه كرة القدم مع 12 شكلاً خماسياً و 20 شكلاً سداسياً. تشكل حوالي 28 إلى 1500 ذرة كربون بنية كروية بأقطار تصل إلى 8.2 نانومتر [15].

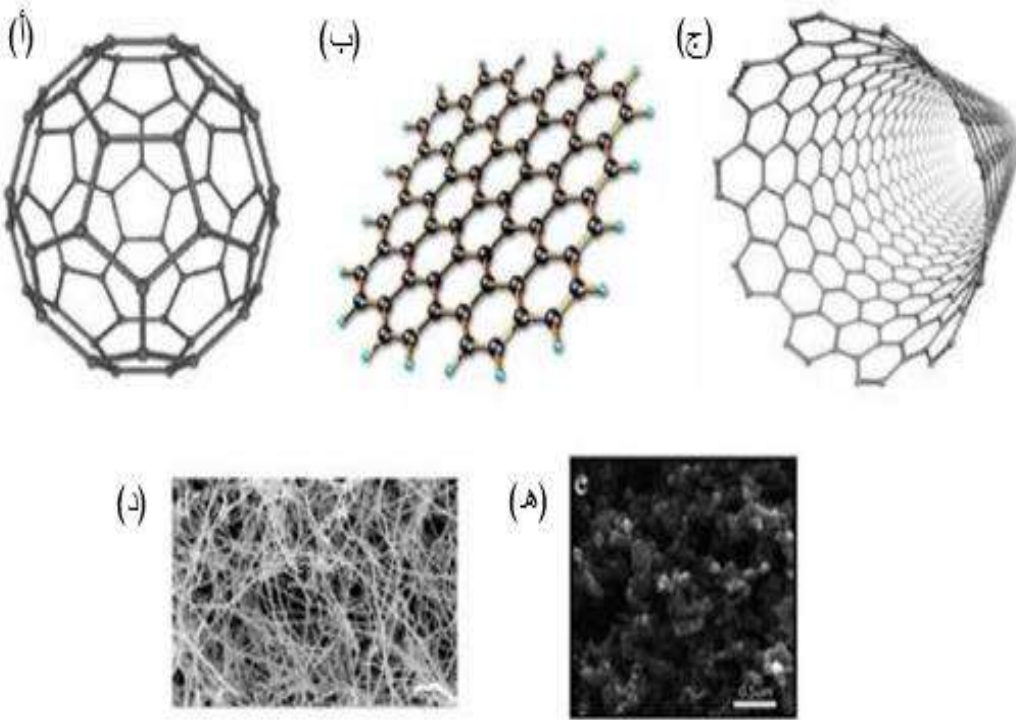
- الجرافين: عبارة عن شبكة شعيرية سداسية الشكل على شكل قرص العسل تتكون من ذرات الكربون في سطح مستو ثنائي الأبعاد. عموماً، يبلغ سمك لوح الجرافين حوالي 1 نانومتر [16].

- الأنابيب النانوية الكربونية: هي شكل بلوري جديد من الكربون. وهي عبارة عن جرافين نانوي مع شبكة قرص العسل من ذرات الكربون في أسطوانات مجوفة لتشكل أنابيب نانوية بأقطار منخفضة تصل إلى 0.7 نانومتر لطبقة واحدة. ويمكن فتح أو إغلاق كل طرف بنصف جزيء من الفوليرين [17].

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- ألياف الكربون النانوية: تُستخدم نفس صفائح الجرافين النانوية لإنتاج ألياف الكربون النانوية، ولكن يتم لفها في شكل مخروط أو كوب بدلاً من الأنابيب الأسطوانية العادية [3].

- أسود الكربون: مادة غير متبلورة تتكون من الكربون، بشكل عام كروية الشكل بأقطار من 20 إلى 70 نانومتر. يكون التفاعل بين الجسيمات مرتفعاً جداً لدرجة أنها ترتبط في مجاميع وتتكون حوالي 500 نانومتر من التكتلات [9].

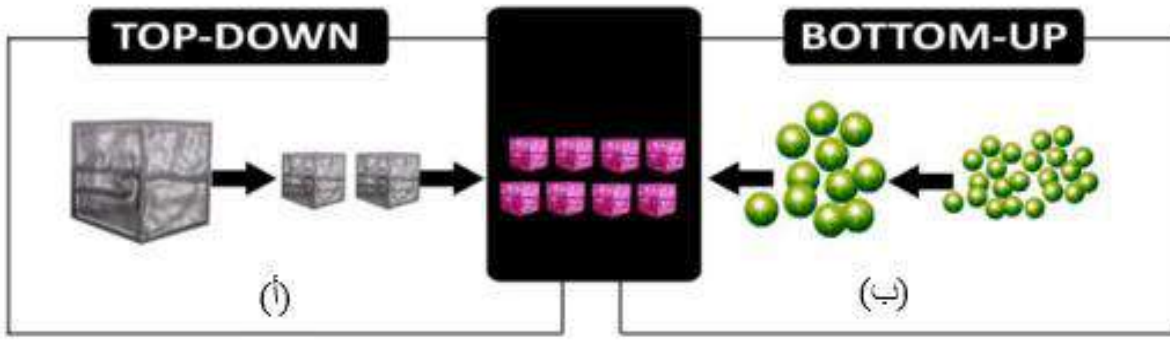


الشكل 6.I: جسيمات نانوية كربونية (أ) الفوليرينات (ب) الجرافين (ج) الانابيب النانوية الكربونية (د) ألياف الكربون النانوية (هـ) أسود الكربون [9]

7.I طرق تخليق الجسيمات النانوية

على الرغم من وجود العديد من الطرق والأساليب المستخدمة في تصنيع وتخليق المواد النانوية بمختلف أصنافها وبدرجات متفاوتة من الجودة، السرعة والتكلفة فإن كل هذه الطرق يمكن إدراجها تحت اثنين من الأساليب التقنية هما: تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (Top-down Approach) وتقنية الصعود من أسفل الى أعلى (Bottom-up Approach) (الشكل 7.I).

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

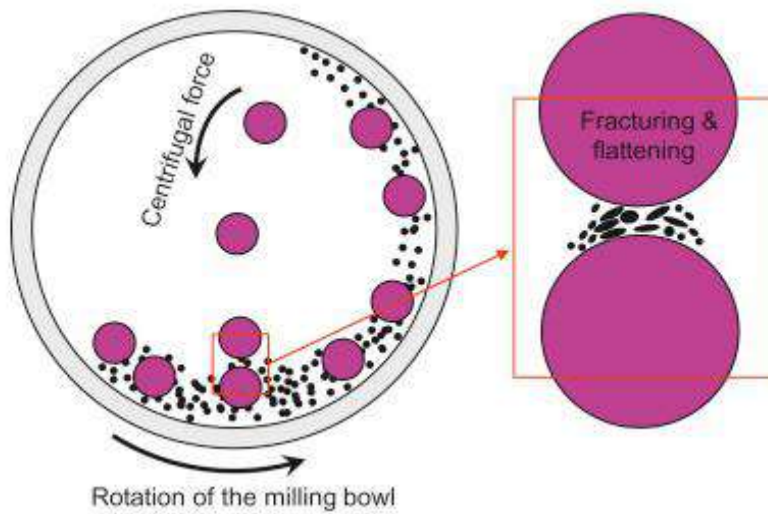


الشكل 7.I: طرق تخليق الجسيمات النانوية (أ) تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (ب) وتقنية العصور من أسفل الى أعلى [4]

1.7.I. تقنية الهبوط من أعلى الى أسفل (Top-down Approach)

مادة البداية عبارة عن نفس المادة التي يتم تصنيعها، والتي يتم تقسيمها إلى أجزاء أو إلى جسيمات نانومترية عند تطبيق مصدر للطاقة. يمكن أن تكون هاته الطاقة المطبقة ميكانيكية أو كيميائية أو حرارية، أو يمكن أن تكون ايضا شكلاً آخر من أشكال الطاقة مثل إشعاع الليزر [18].

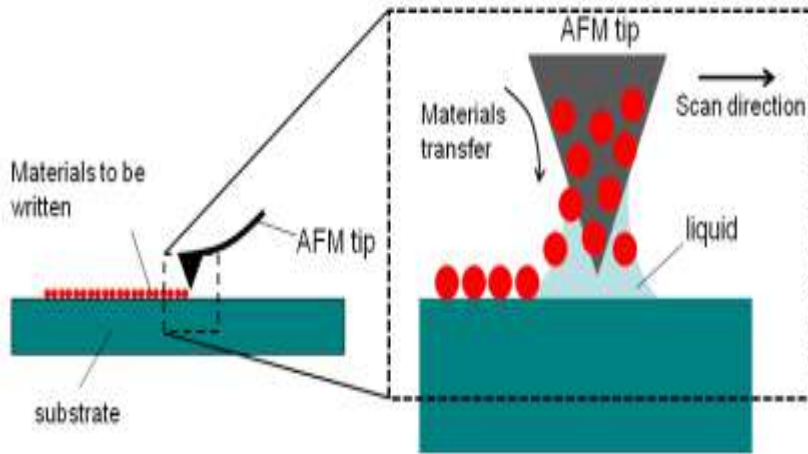
- الطحن الميكانيكي: هو الأكثر استخداماً لإنتاج الجسيمات النانوية المختلفة. يتم استخدام الطحن الميكانيكي لطحن الجسيمات النانوية وما بعدها أثناء التوليف حيث يتم طحن العناصر المختلفة في جو خامل لتقليل حجم الجسيمات [19].



الشكل 8.I: رسم تخطيطي لحركة الكرة وخليط المسحوق في تقنية الطحن الميكانيكي [20].

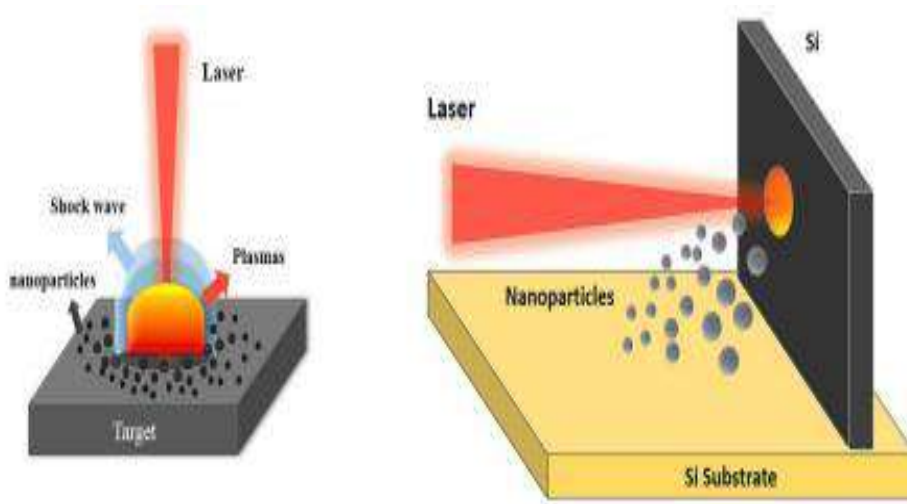
الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- الطباعة الحجرية النانوية: هي دراسة تصنيع هياكل المقاييس النانوية ذات بُعد واحد على الأقل في نطاق الحجم من 1 إلى 100 نانومتر. هناك العديد منها على سبيل المثال البصمة الضوئية وشعاع الإلكترون [21].



الشكل 9.I: رسم تخطيطي للطباعة الحجرية النانوية بقلم الغمس [21].

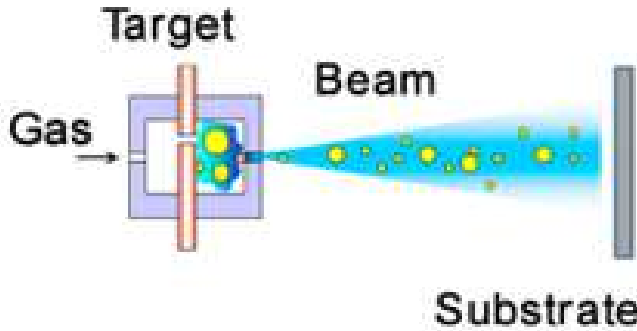
- الاستئصال بالليزر: يعد تخليق الاجتثاث بالليزر في المحلول طريقة شائعة لإنتاج الجسيمات النانوية من المذيبات المختلفة. يؤدي تشعيع المعدن المغمور في محلول سائل بواسطة شعاع الليزر إلى إنتاج جسيمات نانوية [22].



الشكل 10.I: رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الليزر [23].

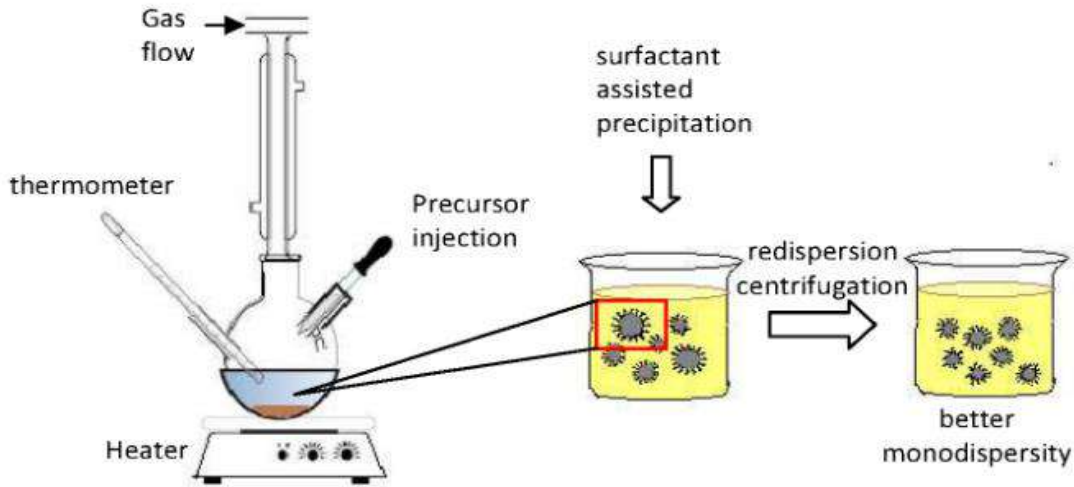
الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- الرش: هو ترسب الجسيمات النانوية على سطح عن طريق إخراج الجزيئات منه عن طريق الاصطدام بالأيونات [24].



الشكل 11.I: رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الرش من مصدر غازي [25].

- التحلل الحراري: هو تحلل كيميائي ماص للحرارة ناتج عن الحرارة التي تكسر الروابط الكيميائية في المركب [11].



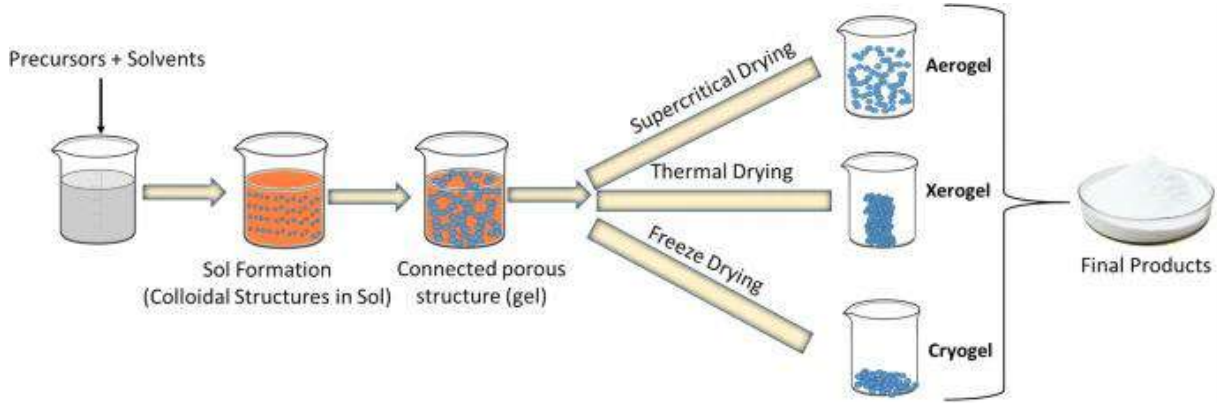
الشكل 12.I: رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق التحليل الحراري [26].

2.7.I. تقنية الصعود من أسفل الى أعلى (Bottom-up Approach)

هي تقنية التي تتجمع فيه المكونات الأصغر ذات الأبعاد الذرية أو الجزيئية معاً، وفقاً لمبدأ فيزيائي طبيعي أو قوة دافعة مطبقة خارجياً، لإحداث أنظمة أكبر وأكثر تنظيماً وتشكيل مواد نانوية [27].

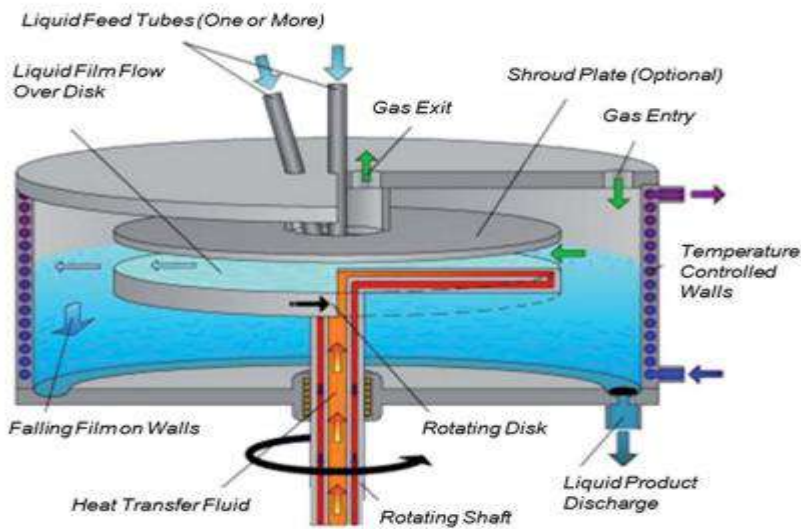
الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- سول-جل: حيث الصول هو محلول غرواني من المواد الصلبة المعلقة في مرحلة سائلة أما الجل فهو جزيء صلب مغمور في مذيب. وهي الطريقة الأكثر تفضيلاً ضمن تقنيات الصعود من أسفل إلى أعلى بسبب بساطتها ولأن معظم الجسيمات النانوية يمكن تصنيعها من هذه الطريقة. أكاسيد المعادن والكلوريدات هي المتفاعلات الأولية الأكثر استخداماً في هاته الطريقة [28].



الشكل 13.I: رسم تخطيطي لتصنيع الجسيمات النانوية عن طريق تقنية صول-جل [29].

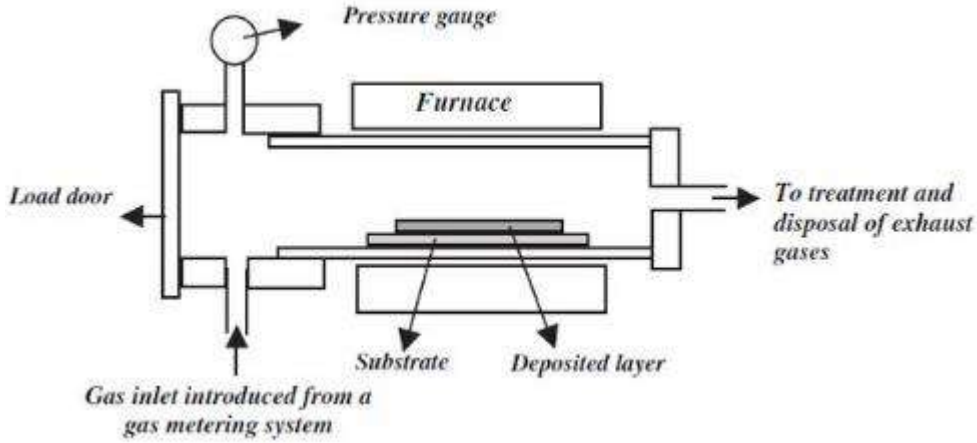
- الدوران: يتم تصنيع الجسيمات النانوية عن طريق الغزل بواسطة مفاعل قرص دوار (spinning disc reactor). يحتوي على قرص دوار داخل غرفة/مفاعل حيث يمكن التحكم في المعاملات الفيزيائية مثل درجة الحرارة. يُملأ المفاعل عمومًا بالنيتروجين أو الغازات الحاملة الأخرى لإزالة الأكسجين بالداخل وتجنب التفاعلات الكيميائية [30].



الشكل 14.I: رسم تخطيطي لمفاعل قرص دوار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [31].

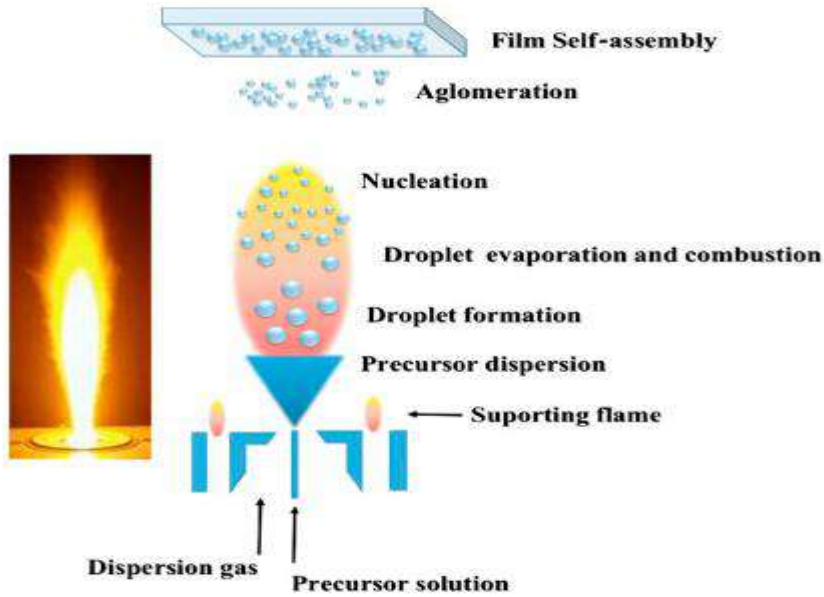
الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- الترسيب الكيميائي للبخار: هو ترسب طبقة رقيقة من المواد المتفاعلة الغازية على ركيزة. يتم الترسيب في غرفة تفاعل عند درجة حرارة معينة عن طريق دمج جزيئات الغاز. يحدث التفاعل الكيميائي عندما تتلامس الركيزة الساخنة مع الغاز المدمج [14].



الشكل 15.I: رسم تخطيطي لتقنية الترسيب الكيميائي للبخار الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [32].

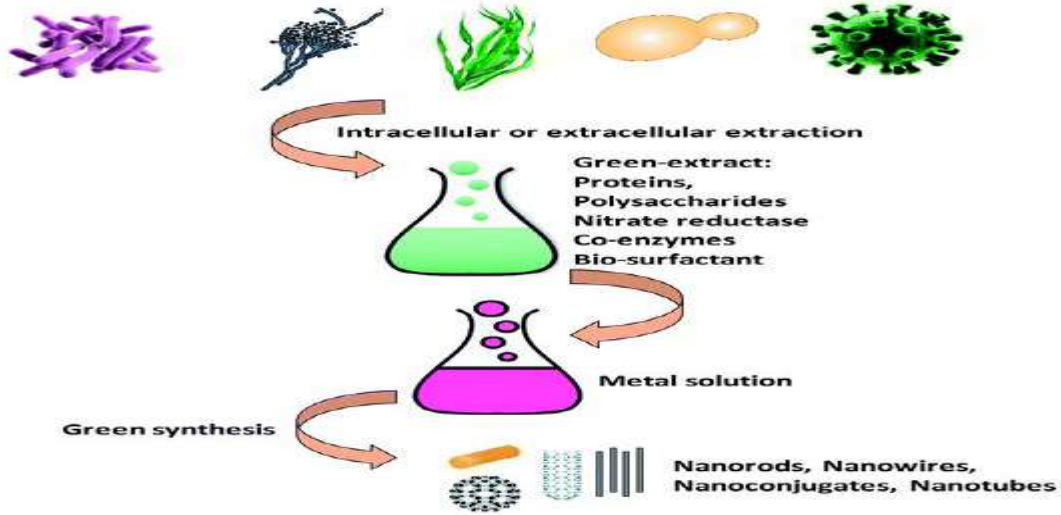
- التحلل الحراري: هو العملية الأكثر استخدامًا لإنتاج الجسيمات النانوية على نطاق واسع، إذ يتم فيها حرق المواد الأولية بواسطة اللهب. المادة الأولية هي إما سائل أو بخار توضع في الفرن حيث يتم تغذيتها عند ضغط عالٍ من خلال ثقب صغير حيث تحترق [33].



الشكل 16.I: رسم تخطيطي لتقنية التحلل الحراري الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [34].

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- التخليق الحيوي: هو نهج صديق للبيئة لتخليق يستخدم البكتيريا، والمستخلصات النباتية، والفطريات، وما إلى ذلك جنباً إلى جنب مع المتفاعلات الأولية لإنتاج جسيمات نانوية غير سامة وقابلة للتحلل ذات خصائص فريدة ومحسنة [35].



الشكل 17.I: رسم تخطيطي لتقنية التخليق الحيوي الخاص بتصنيع الجسيمات النانوية [35].

يلخص الجدول 1.I بعض الجسيمات النانوية التي تم تصنيعها من هذه الطرق.

الجدول 1.I: فئات الجسيمات النانوية المصنعة من الطرق المختلفة [9]

الجسيمات النانوية	الطريقة	التقنية
أساسها المعادن، الأكسيد والبوليمر	الطحن الميكانيكي	الهبوط من أعلى الى أسفل
أساسها المعادن	الطباعة الحجرية النانوية	
أساسها الكربون وأكسيد المعادن	الاستئصال بالليزر	
أساسها المعادن	الرش	
أساسها الكربون وأكسيد المعادن	التحلل الحراري	
أساسها الكربون، المعادن وأكسيد المعادن	سول-جل	الصعود من أسفل الى أعلى
أساسها البوليمرات العضوية	الدوران	
أساسها الكربون والمعادن	الترسيب الكيميائي للبخار	
أساسها الكربون وأكسيد المعادن	التحلل الحراري	
أساسها البوليمرات العضوية والمعادن	التخليق الحيوي	

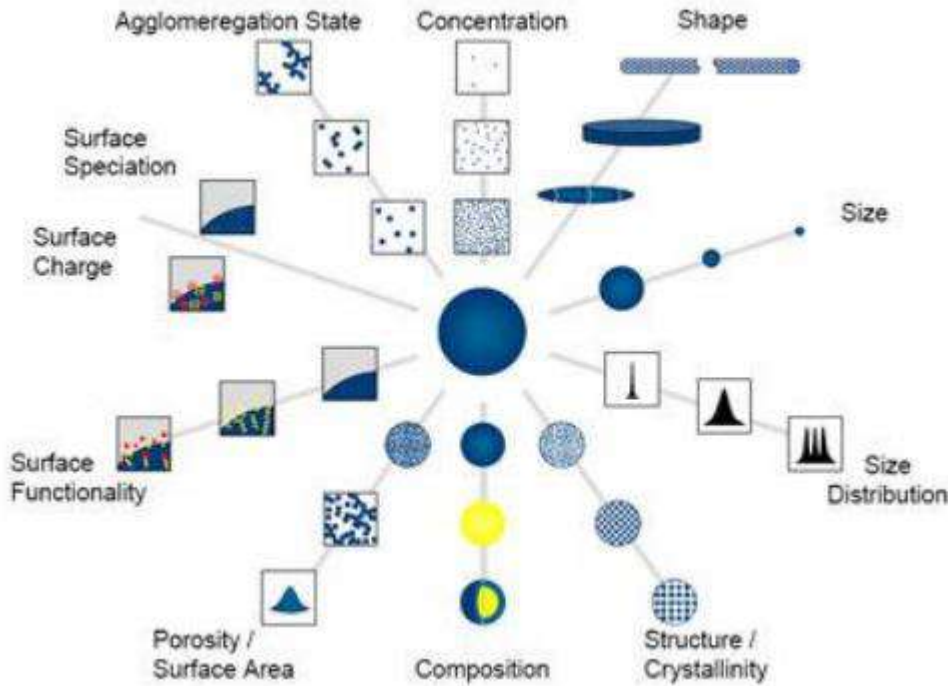
8.I. الخصائص الفيزيوكيميائية للجسيمات النانوية

للجسيمات النانوية خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة مثل مساحة السطح الكبيرة، القوة الميكانيكية، النشاط البصري والتفاعل الكيميائي ما يجعلها فريدة ومناسبة للتطبيقات المختلفة.

تشمل الخصائص الفيزيائية البصرية مثل لون الجسيمات النانوية، واختراق الضوء، وقدرات الامتصاص والانعكاس، والامتصاص القوي للأشعة فوق البنفسجية [9]. ويشمل أيضًا الخواص الميكانيكية مثل معامل المرونة، الصلابة، الإجهاد، الالتصاق والاحتكاك [36]. وكذا الخصائص المغناطيسية باختلاف طرق التصنيع والتوزيع الإلكتروني الغير المتكافئ للجسيمات [37]. ولها خاصية توصيل حرارية محسنة بشكل كبير مقارنة بالتقليدية [38]. أما الخصائص الكيميائية فتشمل الاستقرار والحساسية لعوامل مثل الرطوبة والغلاف الجوي والحرارة والضوء [9].

9.I. تشخيص وتوصيف الجسيمات النانوية

يتم توصيف الجسيمات النانوية من قبل تقنيات القياس المختلفة الملخصة في الشكل 18.I والجدول 2.I.



الشكل 18.I: تشخيص الجسيمات النانوية [39].

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

الجدول 2.I: طرق توصيف الجسيمات النانوية في الحالة الصلبة، السائلة والغازية [9]

غاز	سائل	صلب	تشخيص
 <p>Scanning Mobility Particle Sizer</p>	 <p>Photon correlation spectroscopy</p>	 <p>Electron microscope</p>	الحجم
 <p>Optical particle counter</p>	 <p>Centrifuge</p>	 <p>Laser diffraction</p>	
 <p>Differential Mobility analyser</p>	 <p>Simple titration</p>	 <p>Brunauer-Emmett-Teller model</p>	مساحة السطح
 <p>Scanning Mobility Particle Sizer</p>	 <p>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</p>		

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية



Differential Mobility
analyser



Zeta potential

شحنة
السطح



Electron microscope

مرفولوج
يا السطح



Mass spectrometry



Chemical analysis by
spectrometric



Atomic emission
spectroscopy



X-ray Photoelectron
Spectroscopy

التركيبية



Ion
chromatography

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية



التركيز

Condensation Particle
Counter



التبلور

Powder X-ray

- الحجم: يتم قياس حجم الجسيمات وتوزيعها بشكل شائع باستخدام المجهر الإلكتروني. تُستخدم صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) لقياس الجسيمات والعناقيد بينما تُستخدم طرق حيود الليزر لقياس العينات السائبة في المرحلة الصلبة حيث يحدد حجم وتوزيع الجسيم وما إذا كان يندرج تحت المقياس النانوي أو الميكروميتر [40].

- مساحة السطح: تعد مساحة السطح عاملاً مهماً في توصيف الجسيمات النانوية. مساحة سطح الجسيمات النانوية بالنسبة إلى الحجم لها تأثير كبير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية وكذلك الاداء. يتم قياس مساحة السطح بشكل أكثر شيوعاً باستخدام تحليل بروناور-ايميت-تيلر (BET) وكذا المعايرة البسيطة كافية لتحليل مساحة سطح الجسيمات في الطور السائل. ويتم أيضاً استخدام التحليل الطيفي بالرنين (NMR) [9].

- شحنة السطح: تحدد شحنة السطح أو شحنة الجسيم النانوي تفاعلاته مع المحيط والوسط. وبشكل عام، يتم استخدام مقياس جهد زيتا (Zeta potential) لقياس الشحنات السطحية واستقرار تشتتها في محلول [40].

الفصل الاول: عموميات حول الجسيمات النانوية

- مرفولوجيا السطح: تمتلك الجسيمات النانوية أشكالاً وبنى سطحية مختلفة تلعب دوراً رئيسياً في إعطائها خصائص معينة. تشمل بعض الأشكال على أشكال كروية، مسطحة، أسطوانية، أنبوبية، مخروطية وغير منتظمة، وقد يكون السطح بلوري أو غير المتبلور. يتم تحديد السطح بشكل عام بواسطة تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني [41].

- التركيبة: يحدد التركيب الكيميائي درجة نقاء الجسيمات النانوية. قد يؤدي وجود عناصر ثانوية أعلى أو عناصر غير مرغوبة في الجسيمات النانوية إلى تقليل كفاءتها ويؤدي أيضاً إلى تفاعل ثانوي. عادة ما يتم إجراء قياس التركيب عن طريق التحليل الطيفي للإلكترون بالأشعة السينية (XPS) [42].

- التركيز: يتم قياس تركيز الجسيمات النانوية في المرحلة الغازية لتحديد حجم الهواء أو الغاز. تركيز وحجم وتوزيع الجسيمات النانوية في وحدة حجم من الهواء أو الغاز يحدد الأداء أو كفاءته. عادة ما يتم إجراء قياسات التركيز من خلال عداد جزيئات التكثيف (CPC) [9].

- التبلور: يتم دراسة ترتيب الذرات والجزيئات في المواد الصلبة البلورية. وذلك بواسطة مسح الأشعة السينية أو الإلكترون أو حيود النيوترون لتحديد الترتيب الهيكلي [43].

- [1] Teizer, J., Venugopal, M., Teizer, W., & Felkl, J. (2012). Nanotechnology and its impact on construction: bridging the gap between researchers and industry professionals. *Journal of Construction Engineering and management*, 138(5), 594-604.
- [2] Sylvia, L. (2008). *Nano materials in architecture, interior architecture and design*. BirkhauserVerlag AG.
- [3] Berra, D. (2020). *Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques*. Thèse de doctorat. Université El Oued.
- [4] ع. حسب الله. (2017). *تطبيقات تقنية النانو (تأثير تطبيقات تقنية النانو على المواد المستخدمة في الواجبات الخارجية لمباني)*. رسالة للحصول على درجة الماجستير. كلية الهندسة - جامعة القاهرة.
- [5] Ahmeda, M. H. S., Ahmida, N. H. S., & Ahmeida, A. A. (2017). Introduction to nanotechnology: definition, terms, occurrence and applications in environment. *Libyan International Medical University Journal*, 2(1), 12.
- [6] Sharma, P. A. W. A. N., & Bhargava, M. A. N. I. S. H. (2013). Applications and characteristics of nanomaterials in industrial environment. *Res Dev (IJCSEIERD)*, 3(4), 63-72.
- [7] Singh, R., & Singh, R. K. (2017). A review on nano materials of carbon. *J. Appl. Phys*, 9, 42-57.
- [8] Goutayer, M. (2008). *Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- [9] Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.
- [10] Singh, A. K. (2015). *Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity*. Academic Press.
- [11] Salavati-Niasari, M., Davar, F., & Mir, N. (2008). Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27(17), 3514-3518.
- [12] Tai, C. Y., Tai, C. T., Chang, M. H., & Liu, H. S. (2007). Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(17), 5536-5541.

- [13] Lôbo, G. C., Paiva, K. L., Silva, A. L. G., Simões, M. M., Radicchi, M. A., & Bão, S. N. (2021). Nanocarriers Used in Drug Delivery to Enhance Immune System in Cancer Therapy. *Pharmaceutics*, 13(8), 1167.
- [14] Bhaviripudi, S., Mile, E., Steiner, S. A., Zare, A. T., Dresselhaus, M. S., Belcher, A. M., & Kong, J. (2007). CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 129(6), 1516-1517.
- [15] Sano, N., Wang, H., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Teo, K. B. K., Amaratunga, G. A. J., & Imura, K. (2002). Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*, 92(5), 2783-2788.
- [16] Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a Review. *Mater. Sci. Pol*, 33(3), 566-578.
- [17] Aitken, R. J., Creely, K. S., & Tran, C. L. (2004). Nanoparticles: an occupational hygiene review (pp. 41-44). London: HSE books.
- [18] Habiba, K., Makarov, V. I., Weiner, B. R., & Morell, G. (2014). Fabrication of nanomaterials by pulsed laser synthesis. *Manufacturing nanostructures*, 10, 263-292..
- [19] Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48.
- [20] Faraji, G., Kim, H. S., & Kashi, H. T. (2018). Severe plastic deformation: methods, processing and properties. Elsevier.
- [21] Pimpin, A., & Srituravanich, W. (2012). Review on micro-and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal*, 16(1), 37-56.
- [22] Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, 11(20), 3805-3821.
- [23] Zhou, R., Huang, T. T., & Lin, S. D. (2016, November). Synthesis of nanoparticles by pulsed laser ablation in air: A versatile means for flexible synthesis and separation. In *Advanced Laser Processing and Manufacturing* (Vol. 10018, p. 100180C). International Society for Optics and Photonics.
- [24] Shah, P., & Gavrin, A. (2006). Synthesis of nanoparticles using high-pressure sputtering for magnetic domain imaging. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 301(1), 118-123.
- [25] Benetti, G., Cavaliere, E., Banfi, F., & Gavioli, L. (2020). Antimicrobial nanostructured coatings: A gas phase deposition and magnetron sputtering perspective. *Materials*, 13(3), 784.

- [26] Umut, E. (2013). Surface modification of nanoparticles used in biomedical applications. *Modern Surface Engineering Treatments*, 20, 185-208.
- [27] Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1, 89-93.
- [28] Ramesh, S. (2013). Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag.
- [29] Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5), 3729-3749.
- [30] Tai, C. Y., Tai, C. T., Chang, M. H., & Liu, H. S. (2007). Synthesis of magnesium hydroxide and oxide nanoparticles using a spinning disk reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(17), 5536-5541.
- [31] Pask, S. D., Nuyken, O., & Cai, Z. (2012). The spinning disk reactor: an example of a process intensification technology for polymers and particles. *Polymer Chemistry*, 3(10), 2698-2707.
- [32] Amin, S. K., Abdallah, H. A. M., Roushdy, M. H., & El-Sherbiny, S. A. (2016). An overview of production and development of ceramic membranes. *Int. J. Appl. Eng. Res*, 11(12), 7708-7721.
- [33] Kammler, H. K., Mädler, L., & Pratsinis, S. E. (2001). Flame synthesis of nanoparticles. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 24(6), 583-596.
- [34] Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures*, 21-57.
- [35] Hasan, S. (2015). A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Res. J. Recent Sci*, 2277, 2502.
- [36] Guo, D., Xie, G., & Luo, J. (2013). Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of physics D: applied physics*, 47(1), 013001.
- [37] Qi, M., Zhang, K., Li, S., Wu, J., Pham-Huy, C., Diao, X., ... & He, H. (2016). Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: synthesis by a solvothermal process and functionalization for a magnetic targeted curcumin delivery system. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4480-4491.
- [38] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.

- [39] Hassellöv, M., & Kaegi, R. (2009). Analysis and characterization of manufactured nanoparticles in aquatic environments. *Environmental and human health impacts of nanotechnology*, 1.
- [40] Marsalek, R. (2014). Particle size and zeta potential of ZnO. *APCBEE procedia*, 9, 13-17.
- [41] Hodoroaba, V. D., Rades, S., & Unger, W. E. (2014). Inspection of morphology and elemental imaging of single nanoparticles by high-resolution SEM/EDX in transmission mode. *Surface and interface analysis*, 46(10-11), 945-948.
- [42] Sharma, V., & Rao, L. J. M. (2014). An overview on chemical composition, bioactivity and processing of leaves of *Cinnamomum tamala*. *Critical reviews in food science and nutrition*, 54(4), 433-448.
- [43] Yano, F., Hiraoka, A., Itoga, T., Kojima, H., Kanehori, K., & Mitsui, Y. (1996). Influence of ion-implantation on native oxidation of Si in a clean-room atmosphere. *Applied surface science*, 100, 138-142.

الفصل الثاني

النقاط الكربونية

1.II. مقدمة

تم ملاحظة النقاط الكربونية (CDs) لأول مرة في عام 2004 بواسطة Xu et al وذلك أثناء التنقية بالرحلان الكهربائي للأنابيب النانوية الكربونية المُصنَّعة بواسطة التفريغ الكهربائي [1]. على عكس المواد النانوية الكربونية الأخرى، يمكن تصنيع النقاط الكربونية من كواشف غير مكلفة وبدون أدوات معقدة. ومع ذلك فهي تتمتع بخصائص فيزيائية كيميائية مثيرة للاهتمام.

2.II. هيكل وتسميات النقاط الكربونية

منذ اكتشافهم، تم تصنيع العديد من النقاط الكربونية بشكل متزايد وتطبيقها في مجالات متنوعة. لذلك من الضروري إنشاء تسمية متسقة من أجل التعرف على الجسيمات المختلفة المنتجة وتصنيفها بناءً على شكلها وهيكلها، وذلك إلى ثلاث فئات [2]:

- نقاط الجرافين الكمومية (GQDs): تتكون من قرص جرافين (قطره 2-20 نانومتر) يحتوي فقط على ذرات كربون تهجين sp^2 وتوجد على سطحها مجموعات وظيفية مختلفة (أحماض كربوكسيلية، كحول... إلخ). تؤدي الكربنة الإضافية إلى تكوين أكاسيد الجرافين، التي تتكون من صفائح جرافين أكبر.

- النقاط الكمية الكربونية (CQDs): يتكون هيكلها من ترانس أقراص الجرافين، وتوجد على سطحها مجموعات وظيفية مختلفة. يعطي هذا التراص هاته الأجسام النانوية بنية بلورية شبه كروية مصنوعة من خليط من ذرات الكربون من تهجين sp^2 و sp^3 .

- النقاط النانوية الكربونية (CNDs): لها بنية شبه كروية غير متبلورة تتكون أساسًا من ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 .

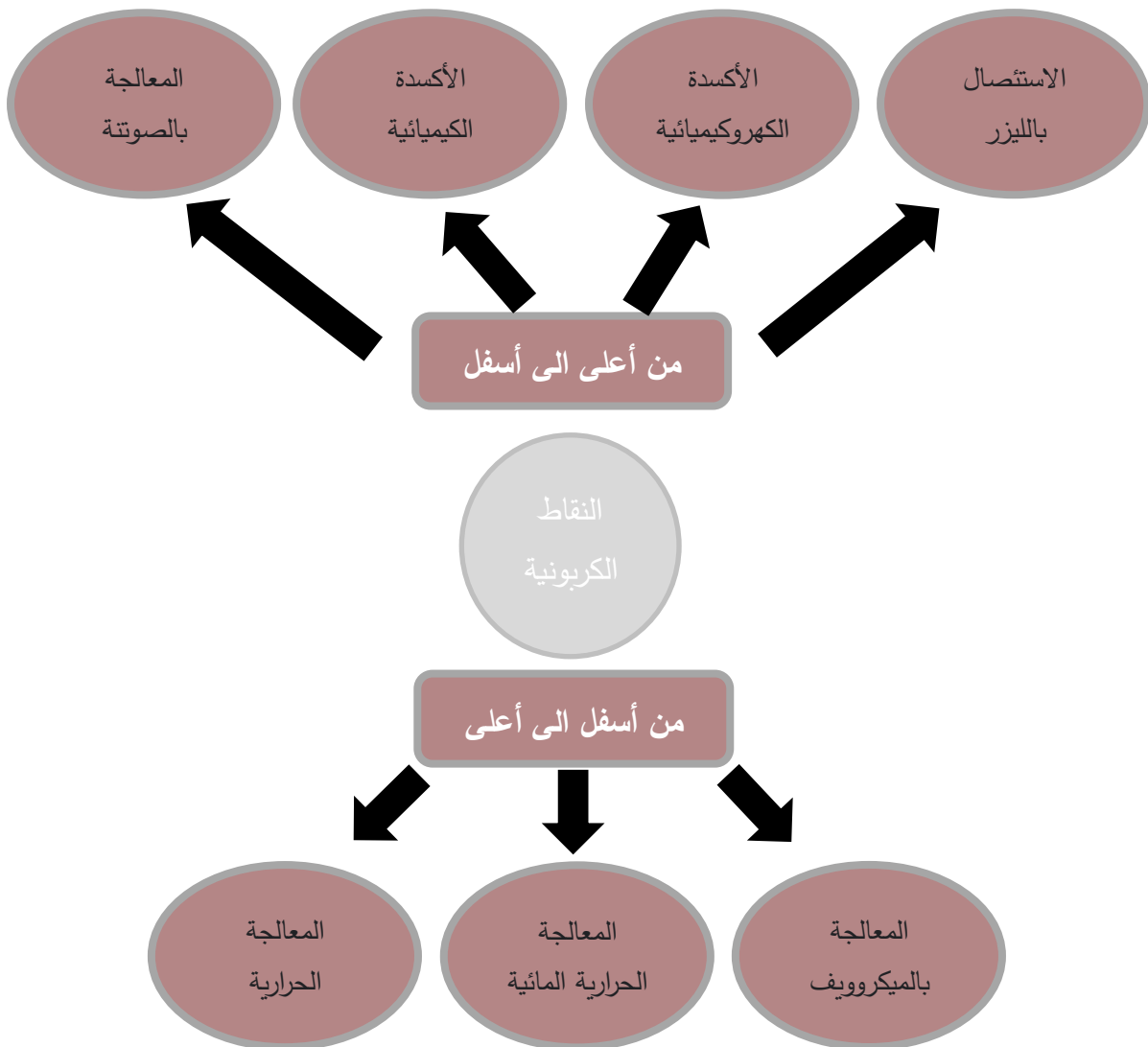


الشكل 1.II: تصنيف النقاط الكربونية: نقاط الجرافين الكمومية (GQDs)، النقاط الكمية الكربونية

(CQDs)، النقاط النانوية الكربونية (CNDs) [3]

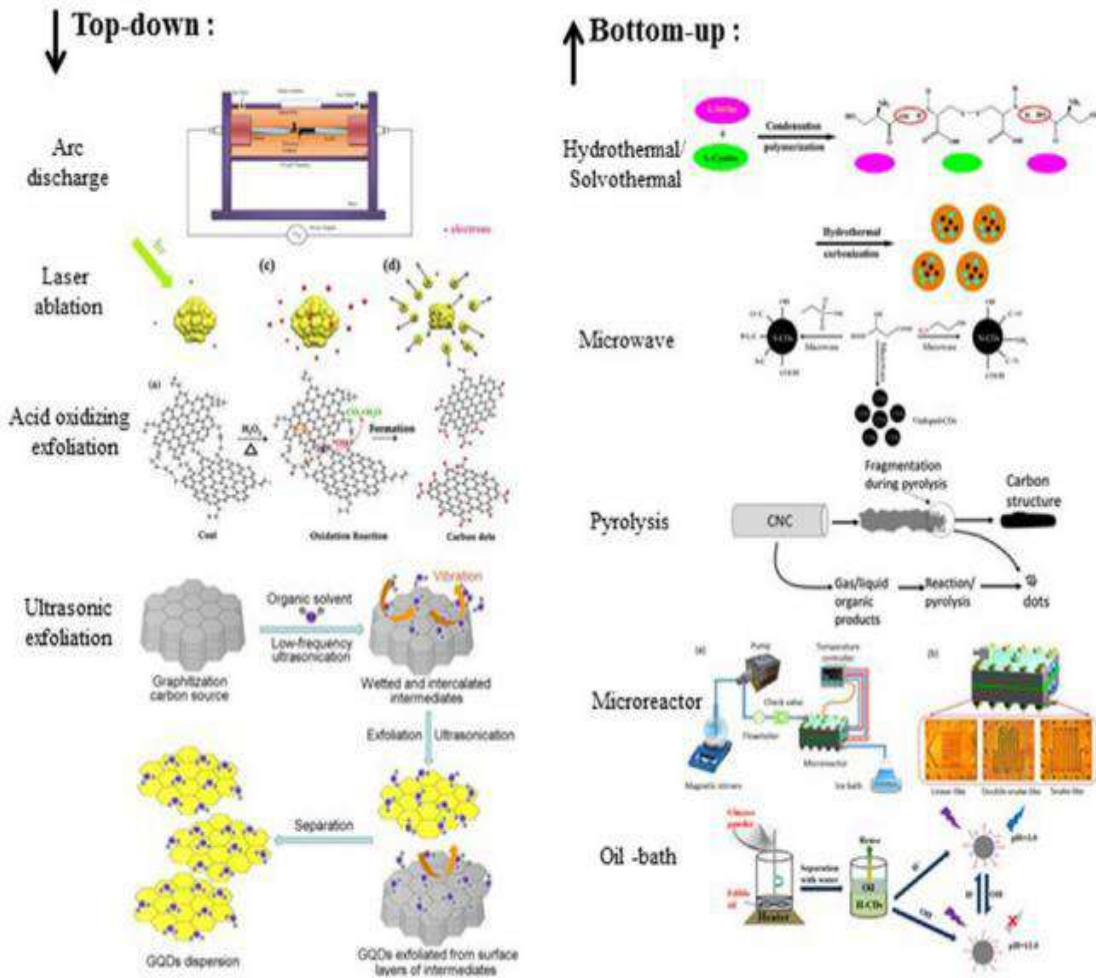
الفصل الثاني: النقاط الكربونية

تم استخدام العديد من الطرق في تركيب النقاط الكربونية، بعضها يستخدم نهج "أعلى لأسفل" والبعض الآخر نهج "من أسفل إلى أعلى" [4]. تتبع معظم الدراسات طرقاً سهلة الاستخدام وفعالة من حيث التكلفة ويمكن التحكم في الحجم وعلى نطاق واسع لتجميع النقاط الكربونية التي تمتلك وظائف متقدمة بتركيبات وهياكل مختلف الشكّل (الشكّل 2.II). من بين الطرق التنازلية التي تم اعتمادها في توليف وتصنيع النقاط الكربونية نجد الاستئصال بالليزر [5-6]، الأكسدة الكهروكيميائية [7-8]، الأكسدة الكيميائية [9-10] والمعالجة بالصوتة [11-12]. من ناحية أخرى، تستخدم الطرق التصاعدية كالمعالجة بالميكروويف [13-14]، التحلل الحراري [15-16] والمعالجة الحرارية المائية [17-18].



الشكّل 2.II: مخطط يوضح أهم الطرق المستخدمة في تصنيع النقاط الكربونية بطريقة من أعلى إلى أسفل ومن أسفل إلى أعلى

الفصل الثاني: النقاط الكربونية



الشكل 3.II: أمثلة عن طرق التصنيع النقاط الكربونية [18]

3.II. خصائص النقاط الكربونية

نظرًا للخصائص المتميزة التي توفرها النقاط الكربونية، يتم استخدامها على نطاق واسع في العديد من المجالات الطبية الحيوية، بما في ذلك التحسس الحيوي، والتصوير الحيوي، وتطوير العلاج [19].

1.3.II. الخصائص الكهروكيميائية للنقاط الكربونية

تعمل النقاط الكربونية حاليًا في مجال الكيمياء الكهربائية والتحفيز الكهربائي، بحكم بعض المزايا

نذكر منها:

- تُظهر النقاط الكربونية قابلية استثنائية لنقل الشحنة، الموصلية الكهربائية، ومساحة سطح أكبر

فعالية، وسمية أقل عند مقارنتها بالمواد النانوية الأخرى التي أساسها الكربون [20].

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

- يحتوي سطح النقاط الكربونية على مجموعات وظيفية وفيرة مثل الهيدروكسيل، الكربوكسيل والأمين وما إلى ذلك، والتي يمكن أن توفر عددًا كبيرًا من المواقع لتعديل السطح، وكذلك للنشاط التحفيزي المعزز عن طريق تسريع التوصيل الكهربائي بين الجزيئات [21].

- عندما يتم تعديل النقاط الكربونية باستخدام ذرات غير متجانسة مثل النيتروجين والفسفور والكبريت والبور وغيرها، يمكن تحسين سماتها الإلكترونية بشكل كبير بسبب قابلية نقل الشحنة داخل الجزيء [22].

- يمكن للنقاط الكربونية أن تعزز بشكل ملحوظ عملية التحفيز الكهربائي أثناء التفاعلات الكهروكيميائية مثل تفاعل تطور الأكسجين (OER)، تفاعل تطور الهيدروجين (HER)، تفاعل تقليل الأكسجين (ORR)، تفاعل أكسدة الكحول (AOR) [23].

1.1.3.II. الناقلية الكهربائية

تُظهر النقاط الكربونية موصلية كهربائية فائقة، حيث يتم استخدامها كمحفزات كهربائية أثناء تفاعلات التحفيز الكهربائي وأيضاً يمكنها أن تنقل الإلكترونات بسرعة كبيرة أثناء التفاعلات الكهروكيميائية بسبب توصيلها الممتاز [24].

2.1.3.II. ترتيب الهيكل الإلكتروني

عندما يتم تنشيط النقاط الكربونية بواسطة ذرات غير متجانسة مثل النيتروجين والفسفور والكبريت والبور وما إلى ذلك، فإنه ينتج عن ذلك التغيير المطلوب في تركيبها الكيميائي، بينما يمكن نقل الشحنة الكهربائية بكفاءة من ذرات الكربون المجاورة [25].

3.1.3.II. اثرء وتحسين الاستقرار

نظرًا لوجود عدد كبير من المجموعات الوظيفية النشطة على أسطح النقاط الكربونية، فضلاً عن ثباتها الكيميائي طويل المدى في مجموعة واسعة من المذيبات، فهي أثبتت أنها المواد النانوية المثالية من حيث تحسين الاستقرار الكيميائي للمحفزات الهجينة [23].

II.4.1.3. مركز تنشيط

أثناء التفاعلات الكهروكيميائية، يمكن أن تعمل النقاط الكربونية بكفاءة كمراكز نشطة بفضل الموصلية الكهربائية الممتازة، فضلاً عن مساحة سطحها الكبيرة نسبة إلى الحجم. من الآن فصاعداً، عندما يتم دمج النقاط الكربونية مع المواد الموصلة، فإنها يمكن أن تسهل بشكل كبير الأداء الكهروكيميائي [26].

II.2.3. الخصائص البصرية

بفضل الميزات البصرية المذهلة التي توفرها النقاط الكربونية، فقد تم استخدامها بشدة في تطبيقات الرعاية الصحية، لا سيما في مجال الاستشعار البيولوجي والتصوير الحيوي [19]. من الأهمية بمكان دراسة وفهم الخصائص البصرية للنقاط الكربونية من أجل إعداد مجموعة متنوعة منها لخدمة التطبيقات الحيوية المتنوعة.

II.1.2.3. خاصية الامتصاص

نظراً للانتقال $\pi - \pi^*$ للروابط $C = C$ في بنية النقاط الكربونية، حيث يتم إنشاء امتصاصها في منطقة الطول الموجي القصير. تكشف النقاط الكربونية عن امتصاص بصري مكثف من 260 إلى 320 نانومتر (أي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية) [27].

II.2.2.3. خاصية التألق

- التألق التصاعدي: هو ظاهرة يكون فيها الطول الموجي للإثارة أكبر من الطول الموجي للانبعاش. يؤدي الطول الموجي للإثارة الأكبر إلى تقليل التألق الذاتي للخلفية، وهو أمر مهم في تطبيق التصوير الحيوي [28].

- التألق ذو التحويل السفلي: آلية الإثارة للنقاط الكربونية لم يتم التحقيق فيها بعمق. ومع ذلك، النقاط الكربونية عادةً ما تتضمن مراكز متعددة الانبعاثات، ومواقع متعرجة حرة، وهيكلها المقترنة وحالاتها السطحية [29].

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

- خصائص الانبعاث: يمكن الحصول على انبعاثات مختلفة من النقاط الكربونية من خلال التحكم في طول موجة الإثارة، والتي يمكن تحقيقها من خلال تنظيم العديد من المعلمات الفيزيائية والكيميائية أثناء تخليق هاته النقاط الكربونية. على سبيل المثال، يتأثر تألق النقاط الكربونية بدرجة كبيرة بدرجة الحموضة والتركيز وكذلك درجة الحرارة [28].

- الاستقرار الكيميائي وخصائص التبييض الضوئي: يتطلب التصوير الحيوي الفلوري أو الاستشعار البيولوجي فترات انبعاث طويلة. هذا يمكن أن يكون يتم تحقيقه بمساعدة النقاط الكربونية، نظرًا لأنها تميل إلى إنتاج إشارات مستقرة عند تخزينها في وسط مائي [30].

II.3.2.3. التفسفر الوميض الفوسفوري

تعتبر هاته الخاصية للنقاط الكربونية ذات أهمية كبيرة نظرًا لعمرها الطويل. يجب أن تؤخذ جانبين بشكل مثالي في الاعتبار للحصول على التفسفر عند درجة حرارة الغرفة. الأول يتضمن قمع الانتقالات غير الإشعاعية عن طريق تقييد الدوران والاهتزاز، بينما يهدف الثاني إلى تسهيل النظام المشترك عبور القدرة عن طريق إثراء اقتران مدار الدوران من خلال استخدام الفلزات الانتقالية [28].

II.4.2.3. التلألؤ الكيميائي

في التلألؤ الكيميائي، ينتج الضوء عن طريق تفاعل كيميائي. في ظل الظروف المناسبة في تفاعل الأكسدة والاختزال، يمكن أن تولد النقاط الكربونية تلالؤًا كيميائيًا في مذيبات مائية، حيث يتم إنتاج المنتجات غير مستقرة من الجذور الوسطية [21].

II.5.2.3. التلألؤ الكهربائي

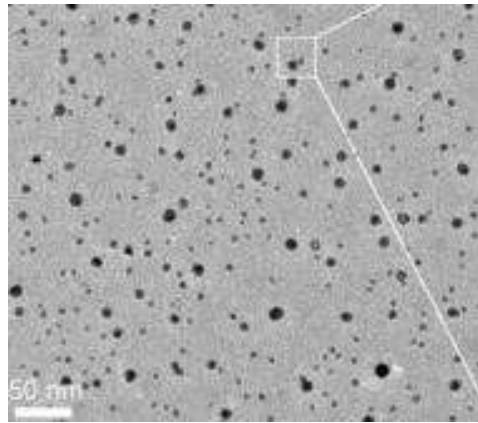
النقاط الكربونية قادرة على إصدار فوتونات في المنطقة المرئية تحت الإثارة الكهربائية، وهو أمر مهم لدراسة خاصية التلألؤ الكهربائي. بسبب النقل المعزز للإلكترون بسبب كمية كبيرة من الكربون sp^2 في النقاط الكربونية وهو ما ينتج عنه استقرار [31].

4.II. طرق تشخيص النقاط الكربونية

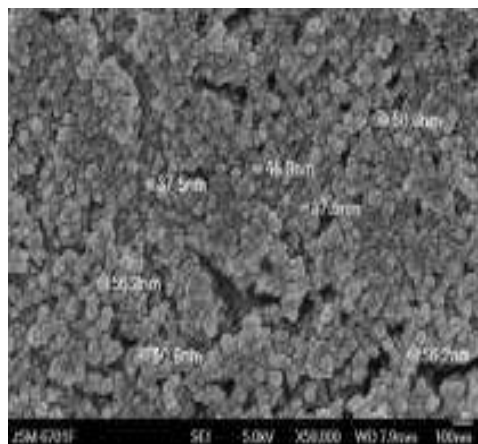
يتم حاليًا استخدام مجموعة واسعة من تقنيات التوصيف لدراسة التشكل (أي الحجم والشكل والبنية)، التكوين الأولي، المعلومات البلورية، توزيع الحجم، والتوجيه الحبيبي لأنواع مختلفة من النقاط الكربونية المعدة من خلال الطرق التركيبية المختلفة. تشمل هذه الطرق بشكل أساسي الفحص المجهر، والقياس الطيفي، التحليل الطيفي، بالإضافة إلى تقنيات الانعراج.

1.4.II. تشخيص النقاط الكربونية عن طريق الفحص المجهر

يتم استخدام الطرق المجهرية المختلفة بشكل شائع لوصف مورفولوجيا النقاط الكربونية. من خلال الأساليب الميكروسكوبية كمجهر القوة الذرية، المجهر الإلكتروني الماسح، المجهر الإلكتروني النافذ.



الشكل 4.II: صورة مجهرية لنقاط كربونية ملتقطة بواسطة مجهر الكتروني نافذ [32].



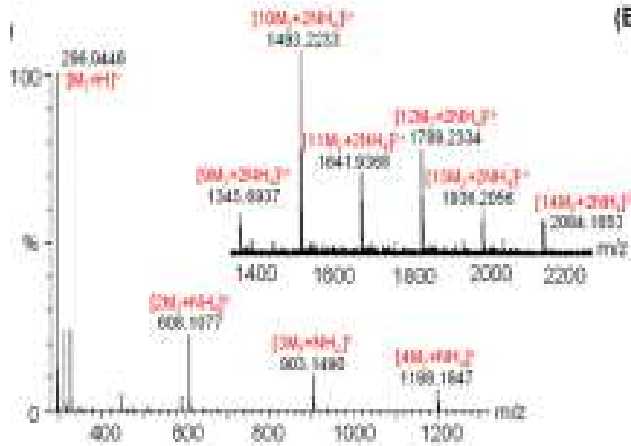
الشكل 5.II: صورة مجهرية لنقاط كربونية ملتقطة بواسطة مجهر الكتروني ماسح [33].

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

2.4.II. تشخيص النقاط الكربونية بواسطة مطيافية الكتلة

يتم استخدام التحليل الطيفي الكتلي كتقنية بارزة لوصف النقاط الكربونية، والتي تتيح توضيح الهياكل

الكيميائية للنقاط الكربونية النانوية المرغوبة [34].



الشكل 6.II: مثال عن طيف الكتلة لنقاط كربونية [34].

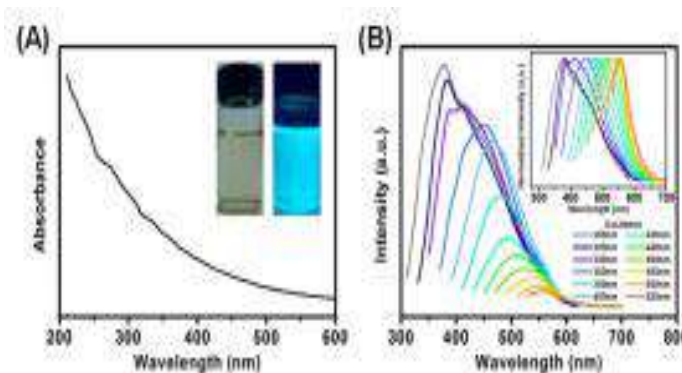
3.4.II. تشخيص النقاط الكربونية عن طريق التحليل الطيفي

1.3.4.II. التلألؤ الضوئي والتحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي

هي طرق مستخدمة على نطاق واسع لدراسة الخصائص البصرية للنقاط الكربونية. وتُظهر جميع

أشكال هاته الاخيرة أنشطتها في منطقة UV-Vis من الطيف الكهرومغناطيسي. ويستخدم التلألؤ

الضوئي بشكل شائع لتحديد عمر الضيائية الضوئية للنقاط الكربونية [35].

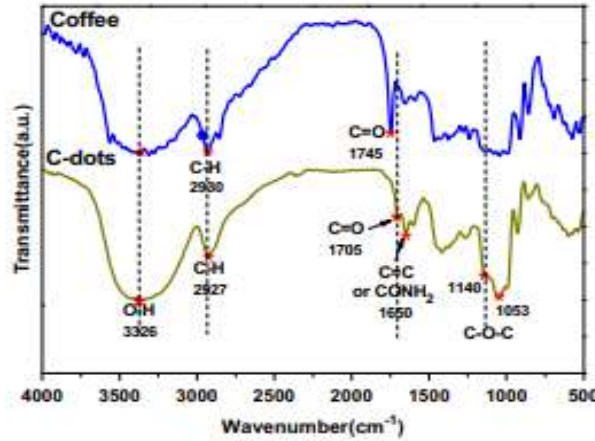


الشكل 7.II: مثال عن الطيف المرئي فوق البنفسجي وطيف التلألؤ الضوئي لنقاط كربونية [36].

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

II.3.4.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء

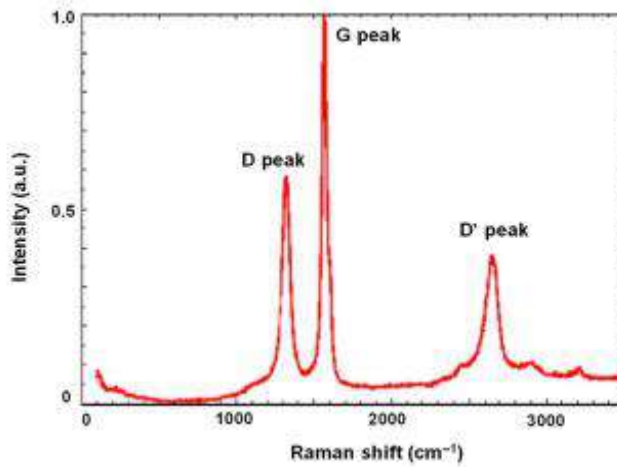
هي تقنية مستخدمة على نطاق واسع لوصف الوظائف الكيميائية للنقاط الكربونية وهي ليست فقط لتقييم مجموعات الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (OH-) على سطح النقاط الكربونية، ولكن يمكنها أيضًا تحديد الذرات غير المتجانسة المضافة على سطحها [37].



الشكل II.8: مثال عن طيف الأشعة تحت الحمراء لنقاط كربونية [38].

II.3.3.4. مطيافية رامان

يعد التحليل الطيفي لرامان أحد أكثر طرق التحليل الطيفي غير الغازية الأكثر استخدامًا، والتي يتم استخدامها لتحديد حالة الكربون في عينات النقاط الكربونية [39].

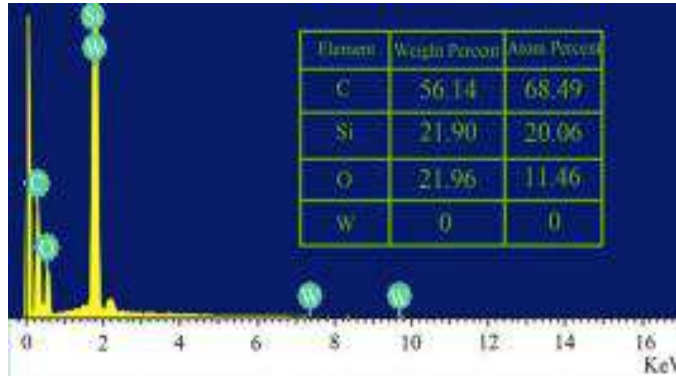


الشكل II.9: مثال عن طيف رامان لنقاط كربونية [40].

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

4.3.4.II. مطيافية الاشعة السينية

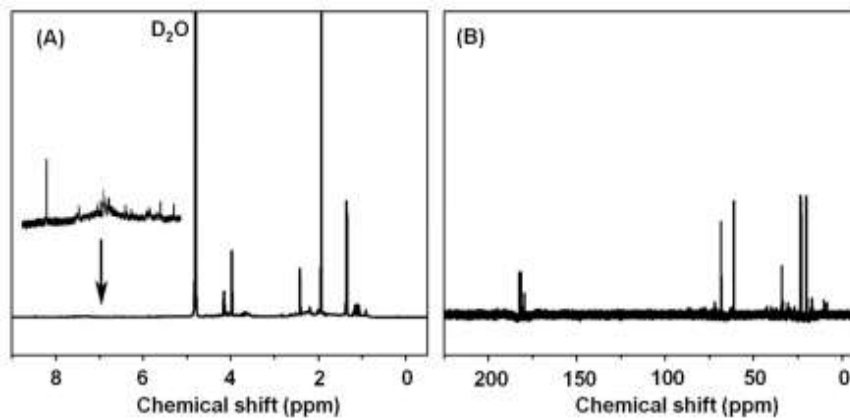
يتم تطبيق هاته التقنية لتحليل التركيب الأولي للنقاط الكربونية، على سبيل المثال محتواها من C و N و O في النقاط الكربونية، بالإضافة إلى وجود عناصر مضافة أخرى مثل السيليكون (Si). وتوفر هاته التقنية أيضاً معلومات حول نقاء هاته الجسيمات النانوية [41].



الشكل 10.II: مثال عن طيف DRX لنقاط كربونية [41].

5.3.4.II. مطيافية الرنين المغناطيسي النووي

يتم استخدام التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي لتوفير معلومات هيكلية إضافية وهامة للنقاط الكربونية. تتيح هذه التقنية التعرف على تكوينات الرابطة الكيميائية، التركيب الأولي، وكذلك المجموعات الوظيفية الموجودة على سطحها. علاوة على ذلك، يمكن للرنين المغناطيسي النووي تحديد التعديلات الكيميائية التي حدثت أثناء الكربنة بسبب تعديلات على السطح [19].

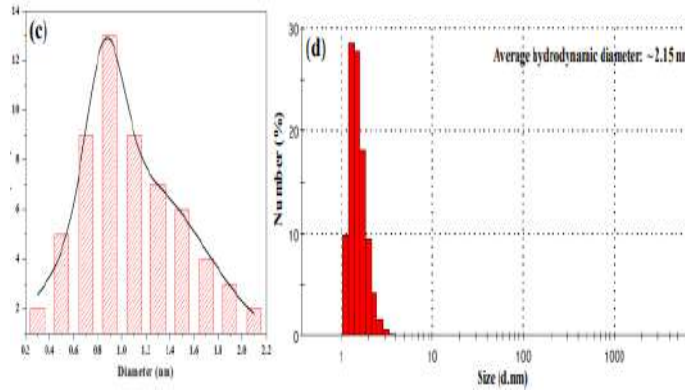


الشكل 11.II: مثال عن طيف الرنين المغناطيسي النووي للكربون والبروتون لنقاط كربونية [42].

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

6.3.4.II. تشتت الضوء الديناميكي

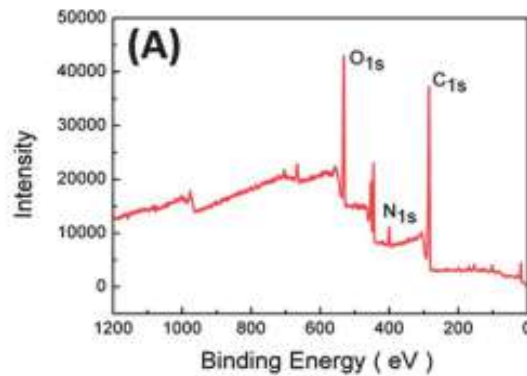
وهي طريقة لتحديد حجم الجسيمات الهيدروديناميكية لتوصيف النقاط الكربونية. من خلال هذه التقنية، يمكن تقييم نصف قطر هاته الجسيمات عن طريق قياس معدل انتشار النقاط الكربونية في وسط سائل. ومع ذلك فهي تعتبر تقنية غير دقيقة فهي تعطي معلومات فقط حول توزيع حجم النقاط الكربونية [43].



الشكل 12.II: مثال عن طيف تشتت الضوء الديناميكي [44].

7.3.4.II. مطيافية الأشعة السينية

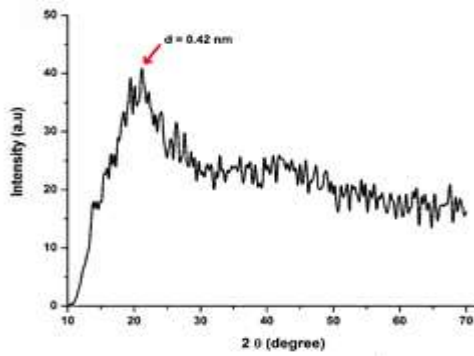
يتم استخدام هاته التقنية لتوصيف الحالة الإلكترونية للعناصر الموجودة على سطح النقاط الكربونية وتكوينها الأساسي، بالإضافة إلى سمات سطحها الأخرى حيث يتم توجيه حزمة من الأشعة السينية إلى عينة هات الجسيمات النانوية، يليها تشعيع العينة والقياس المتزامن للطاقة الحركية وعدد الإلكترونات [45].



الشكل 13.II: مثال عن طيف الأشعة السينية لنقاط كربونية [46].

4.4.II. تشخيص النقاط الكربونية عن طريق تقنية حيود

يمكن تحديد خصائص النقاط الكربونية باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، والتي يمكن من خلالها تحديد البنية البلورية ونقاء الطور وحجم الجسيمات بسرعة كبيرة، اعتمادًا على نمط الانعراج. عندما تتعرض الأشعة السينية للتركيبات البلورية للنقاط الكربونية، فإنها تتحرف، تُعالج وتُحسب، مما يكشف عن البنية المتوسطة لهاته الجسيمات. ومع ذلك، من الجدير بالذكر أن XRD غير فعال لتوصيف النقاط الكربونية غير المتبلورة [19].



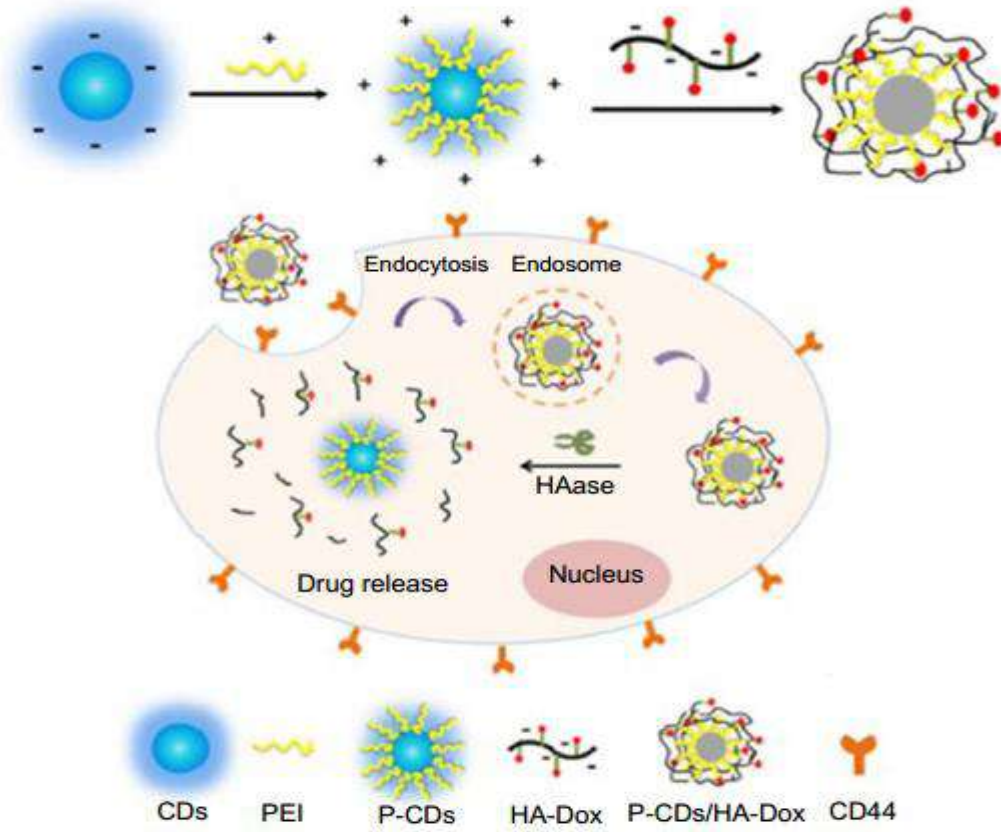
الشكل 14.II: مثال عن طيف حيود الأشعة السينية لنقاط كربونية [47].

5.II. تطبيقات النقاط الكربونية

1.5.II. توصيل الأدوية ونقل الجينات

أظهرت النقاط الكربونية إمكانات كبيرة كحاملات للجينات وتطبيقات توصيل الأدوية. على سبيل المثال، تم استخدام هاته الجسيمات النانوية المعدلة بحمض الفوليك عن طريق تفاعل تكثيف الأמיד للتعرف على الخلايا السرطانية، مما وفر طريقًا فعالًا لتطوير فحص الخلايا وتشخيص المرض [48]. وكذلك تم اعداد نقاط كربونية موجبة الشحنة من عديد السكاريد البورفيريا وسلائف إيثيلين ديامين مع QY عالي بنسبة 56.3% للبحث على التمايز العصبي للخلايا الجذعية البالغة من خلال توصيل الجينات غير الفيروسية [49]. وتم تعديل نقاط كربونية سالبة الشحنة باستخدام البولي إيثيلين أمين الكاتيوني (PEI) من خلال التفاعل الكهروستاتيكي لتحضير أقراص P-CD ووظيفتها مع حمض الهيلورونيك - Doxorubicin المقترن (P-CDs / HA-Dox) [50] الشكل 15.II.

الفصل الثاني: النقاط الكربونية



الشكل 15.II: رسم توضيحي تخطيطي لـ PEI-CDs / HA-Dox والمسبار النانوي المستخدم في تصوير الخلايا السرطانية المستهدفة ونقل الأدوية [50].

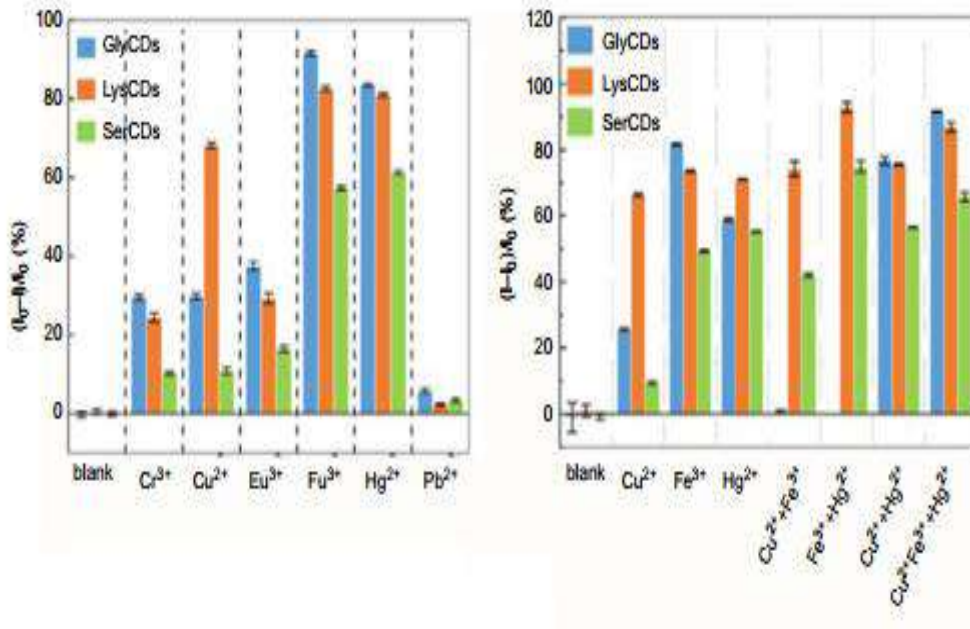
2.5.II. الاستشعار

يمكن استخدام النقاط الكربونية كمستشعرات لاكتشاف وتحديد مجموعة واسعة من الكاتيونات، الأنيونات، الأدوية، الجزيئات الصغيرة والجزيئات الكبيرة، وذلك اعتمادًا على الحساسية والانتقائية العالية [51]. هناك ثلاثة عوامل تجعل من النقاط الكربونية مواد استشعار [52]:

- نظرًا لتفاعل النقاط الكربونية المعدة مع المادة التحليلية وبذلك يمكن تغيير إشارات التلألؤ.
- يمكن اقتران مستقبلات محددة أو مجموعات وظيفية خاصة عن طريق التعديل على النقاط الكربونية المدمجة لجعلها قادرة على الاستشعار.
- يمكن استخدام مواد التبريد والفلور والركائز المدمجة للنقاط الكربونية كمواد حسية مستشعرة.

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

كمثال على ذلك يمكن ان تتفاعل المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح النقاط الكربونية مع العديد من الأيونات المعدنية مثل Cr^{+3} ، Cu^{+2} و Eu^{+3} وغيرها أو مع مزيج ثنائي أو ثلاثي منها مع استشعار غير محدد [53] الشكل 16.II.



الشكل

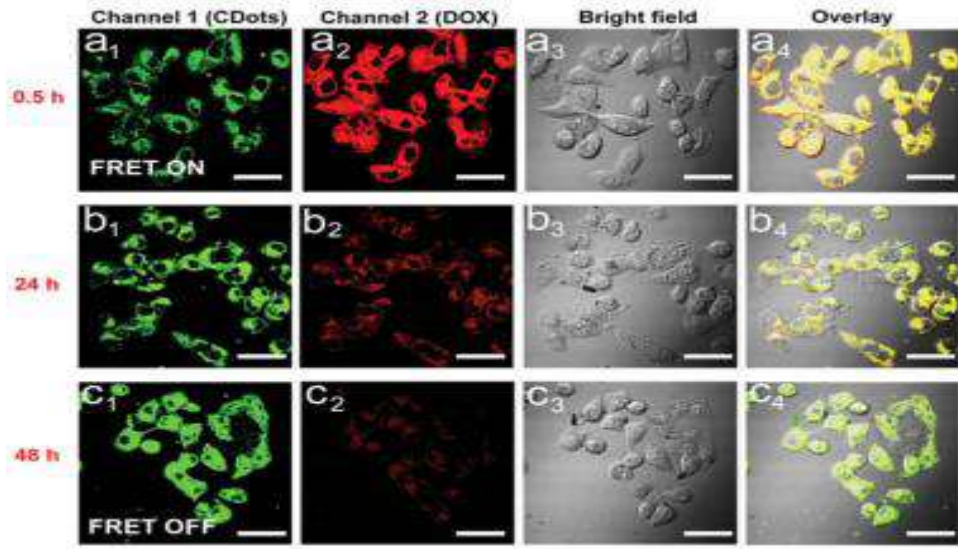
16.II: قدرة استشعار النقاط الكربونية لأيونات معدنية مختلفة أو مزيجها الثنائي والثلاثي عن طريق قياس كثافة التلاؤ [53].

3.5.II. التصوير الحيوي في الجسم الحي والمختبر

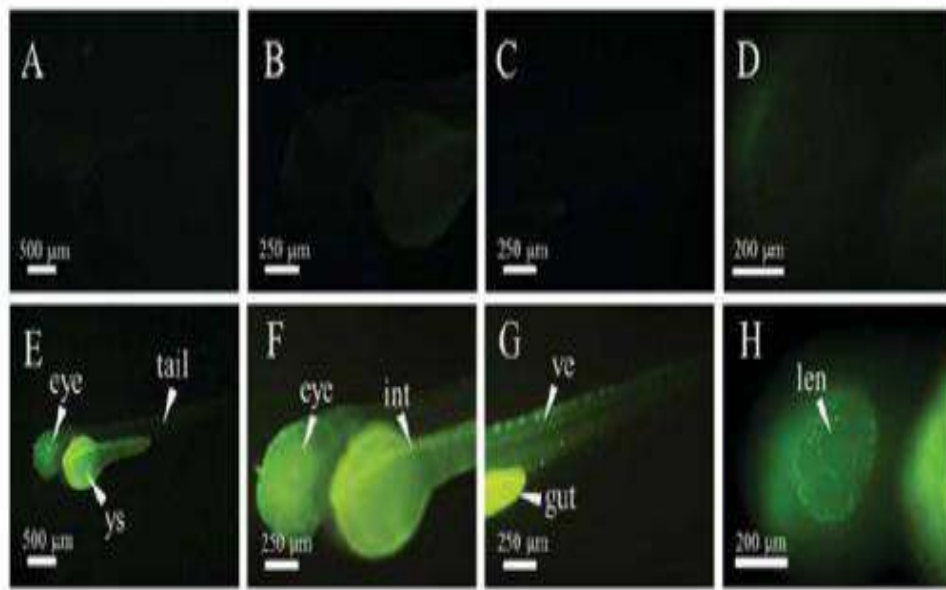
تستخدم النقاط الكربونية في التصوير الحيوي للخلايا والأنسجة من أنظمة حية مختلفة في الجسم الحي وفي المختبر وذلك للتطبيقات الطبية الحيوية نظراً لتوافق الحيوي الممتاز، والحجم النانوي الصغير وخصائص ومضان متعددة الألوان من هاته الجسيمات حيث يمكن تحضيرها من مجموعة متنوعة من المصادر وبالكثير من الطرق. يعتبر التصوير في الجسم الحي للخلايا النباتية أكثر تعقيداً مقارنة بالخلايا الحيوانية بسبب بنية الخلية المعقدة. تحتوي جدران الخلايا، والبلاستيدات الخضراء، الفجوات والأنسجة الليفية وعملية على بعض المشاكل المهمة مما يضطر الى استخدام التصوير الحيوي في الجسم الحي لمحاولة حل تلك المشاكل [51]. كمثال على استخدام هاته النقاط الكربونية التي تم تعديلها بحمض الفوليك و DOX للتعرف

الفصل الثاني: النقاط الكربونية

على خصوصية الخلايا السرطانية، نقل الأدوية والتصوير الفلوري [54] الشكل II.17. وأيضا كمثل تم اختيار سمك الزرد التي تستخدم على نطاق واسع في علوم الطب الأساسي كنموذج للتصوير الفلوري ووجدت أن النقاط المتراكمة بشكل انتقائي في كيس العين والصفار [55] الشكل II.18.



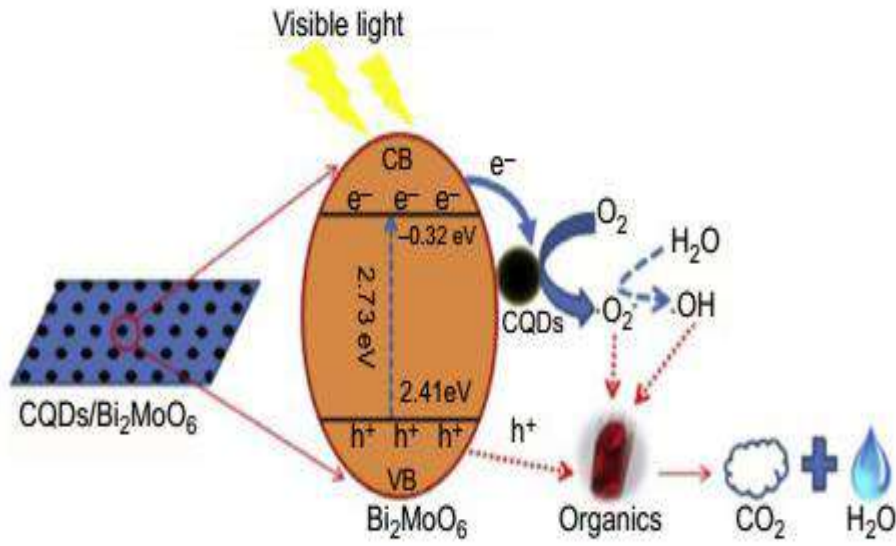
الشكل II.17: صور ومضان لخلايا معالجة بـ Cdots-DOX عند 0.5 ساعة و 24 ساعة و 48 ساعة [54].



الشكل II.18: صورة ومضان سمك الزرد المعالج باستخدام Cdots [55].

4.5.II. التحفيز والطاقة

يتم استخدام النقاط الكربونية في تحويل الطاقة وتخزينها وكذلك أجهزة التحفيز الكهربائي والتحفيز الضوئي، نظرًا لميزاتها البارزة مثل التكلفة المنخفضة، والامتصاص البصري الواسع، والاستقرارية، انخفاض السمية وطرق التوليف القابلة للتطوير [51]. كمثل على ذلك تم توضيح البنية غير المتجانسة المحتملة لصفائح CQDs/Bi₂MoO₆ وآلية التحفيز الضوئي [56] الشكل II.19.



الشكل II.19: مخطط البنية غير المتجانسة المحتملة للصفائح النانوية CQDs/Bi₂MoO₆ وآليتها التحفيزية الضوئية [56].

- [1] Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736-12737.
- [2] Cayuela, A., Soriano, M. L., Carrillo-Carrión, C., & Valcárcel, M. (2016). Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chemical Communications*, 52(7), 1311-1326.
- [3] Himaja, A. L., Karthik, P. S., & Singh, S. P. (2015). Carbon dots: the newest member of the carbon nanomaterials family. *The Chemical Record*, 15(3), 595-615.
- [4] Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P., ... & Xie, S. Y. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756-7757.
- [5] Yang, S. T., Wang, X., Wang, H., Lu, F., Luo, P. G., Cao, L., ... & Sun, Y. P. (2009). Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(42), 18110-18114.
- [6] Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T. K., Sun, X., & Ding, Z. (2007). An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 744-745.
- [7] Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., ... & Lee, S. T. (2010). Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26), 4430-4434.
- [8] Hu, S., Tian, R., Wu, L., Zhao, Q., Yang, J., Liu, J., & Cao, S. (2013). Chemical regulation of carbon quantum dots from synthesis to photocatalytic activity. *Chemistry—An Asian Journal*, 8(5), 1035-1041.
- [9] Qiao, Z. A., Wang, Y., Gao, Y., Li, H., Dai, T., Liu, Y., & Huo, Q. (2010). Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chemical Communications*, 46(46), 8812-8814.
- [10] Park, S. Y., Lee, H. U., Park, E. S., Lee, S. C., Lee, J. W., Jeong, S. W., ... & Lee, J. (2014). Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(5), 3365-3370.
- [11] Li, H., He, X., Liu, Y., Yu, H., Kang, Z., & Lee, S. T. (2011). Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles directly from active carbon via a one-step ultrasonic treatment. *Materials Research Bulletin*, 46(1), 147-151.

- [12] Wang, Q., Liu, X., Zhang, L., & Lv, Y. (2012). Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application. *Analyst*, 137(22), 5392-5397.
- [13] Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X., ... & Lau, S. P. (2012). Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS nano*, 6(6), 5102-5110.
- [14] Chen, B., Li, F., Li, S., Weng, W., Guo, H., Guo, T., ... & Chen, S. (2013). Large scale synthesis of photoluminescent carbon nanodots and their application for bioimaging. *Nanoscale*, 5(5), 1967-1971.
- [15] Martindale, B. C., Hutton, G. A., Caputo, C. A., & Reisner, E. (2015). Solar hydrogen production using carbon quantum dots and a molecular nickel catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 137(18), 6018-6025.
- [16] Mehta, V. N., Jha, S., & Kailasa, S. K. (2014). One-pot green synthesis of carbon dots by using *Saccharum officinarum* juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 20-27.
- [17] Bian, J., Huang, C., Wang, L., Hung, T., Daoud, W. A., & Zhang, R. (2014). Carbon dot loading and TiO₂ nanorod length dependence of photoelectrochemical properties in carbon dot/TiO₂ nanorod array nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(7), 4883-4890.
- [18] Sagbas, S., & Sahiner, N. (2019). Carbon dots: preparation, properties, and application. In *Nanocarbon and its Composites* (pp. 651-676). Woodhead Publishing.
- [19] Mansuriya, B. D., & Altintas, Z. (2021). Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care—An Updated Review (2018–2021). *Nanomaterials*, 11(10), 2525.
- [20] Saliha, D. İ. N. Ç., & GÜNHAN, R. G. Ö. (2020). Carbon dots applications in electrochemical and electrochemiluminescence sensors: Some examples of pathogen sensors. *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 2(1), 37-46.
- [21] Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921-6939.
- [22] Xu, Q., Kuang, T., Liu, Y., Cai, L., Peng, X., Sreeprasad, T. S., ... & Li, N. (2016). Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(45), 7204-7219.
- [23] Tian, L., Li, Z., Wang, P., Zhai, X., Wang, X., & Li, T. (2021). Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis. *Journal of Energy Chemistry*, 55, 279-294.

- [24] Jana, J., Ngo, Y. L. T., Chung, J. S., & Hur, S. H. (2020). Contribution of carbon dot nanoparticles in electrocatalysis: Development in energy conversion process. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(3), 220-237.
- [25] Kou, X., Jiang, S., Park, S. J., & Meng, L. Y. (2020). A review: recent advances in preparations and applications of heteroatom-doped carbon quantum dots. *Dalton Transactions*, 49(21), 6915-6938.
- [26] Gayen, B., Palchoudhury, S., & Chowdhury, J. (2019). Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *Journal of Nanomaterials*, 2019.
- [27] Bhartiya, P., Singh, A., Kumar, H., Jain, T., Singh, B. K., & Dutta, P. K. (2016). Carbon dots: Chemistry, properties and applications. *Journal of the Indian Chemical Society*, 93(7), 759-766.
- [28] Liu, M. (2020). Optical properties of carbon dots: a review. *Nanoarchitectonics*, 1-12.
- [29] Tuerhong, M., Yang, X. U., & Xue-Bo, Y. I. N. (2017). Review on carbon dots and their applications. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(1), 139-150.
- [30] Jorns, M., & Pappas, D. (2021). A review of fluorescent carbon dots, their synthesis, physical and chemical characteristics, and applications. *Nanomaterials*, 11(6), 1448.
- [31] Anwar, S., Ding, H., Xu, M., Hu, X., Li, Z., Wang, J., ... & Bi, H. (2019). Recent advances in synthesis, optical properties, and biomedical applications of carbon dots. *ACS Applied Bio Materials*, 2(6), 2317-2338.
- [32] Chen, W., Hu, C., Yang, Y., Cui, J., & Liu, Y. (2016). Rapid synthesis of carbon dots by hydrothermal treatment of lignin. *Materials*, 9(3), 184.
- [33] Wang, Q., Zhang, S., Ge, H., Tian, G., Cao, N., & Li, Y. (2015). A fluorescent turn-off/on method based on carbon dots as fluorescent probes for the sensitive determination of Pb²⁺ and pyrophosphate in an aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 25-33.
- [34] Hu, Q., Gong, X., Liu, L., & Choi, M. M. (2017). Characterization and analytical separation of fluorescent carbon nanodots. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- [35] Jorns, M., & Pappas, D. (2021). A review of fluorescent carbon dots, their synthesis, physical and chemical characteristics, and applications. *Nanomaterials*, 11(6), 1448.
- [36] Hu, Y., Yang, J., Tian, J., Jia, L., & Yu, J. S. (2014). Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence. *Carbon*, 77, 775-782.
- [37] Kazemifard, N., Ensafi, A. A., & Rezaei, B. (2020). Green synthesized carbon dots embedded in silica molecularly imprinted polymers, characterization and application as a rapid

and selective fluorimetric sensor for determination of thiabendazole in juices. *Food Chemistry*, 310, 125812.

[38] Jiang, C., Wu, H., Song, X., Ma, X., Wang, J., & Tan, M. (2014). Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe® original instant coffee: applications to bioimaging. *Talanta*, 127, 68-74.

[39] Saraswat, V., & Yadav, M. (2020). Carbon dots as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *ChemistrySelect*, 5(25), 7347-7357.

[40] Mewada, A., Pandey, S., Shinde, S., Mishra, N., Oza, G., Thakur, M., ... & Sharon, M. (2013). Green synthesis of biocompatible carbon dots using aqueous extract of *Trapa bispinosa* peel. *Materials Science and Engineering: C*, 33(5), 2914-2917.

[41] Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Vinodh, R., & Lee, Y. R. (2018). In-situ green synthesis of nitrogen-doped carbon dots for bioimaging and TiO₂ nanoparticles@ nitrogen-doped carbon composite for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 12-24.

[42] Kong, W., Wu, H., Ye, Z., Li, R., Xu, T., & Zhang, B. (2014). Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications. *Journal of luminescence*, 148, 238-242.

[43] Rojas-Valencia, O. G., Regules-Carrasco, M., Hernández-Fuentes, J., Reza-San Germán, C. M., Estrada-Flores, M., & Villagarcía-Chávez, E. (2021). Synthesis of blue emissive carbon quantum dots from *Hibiscus Sabdariffa* flower: Surface functionalization analysis by FT-IR spectroscopy. *Materialia*, 19, 101182.

[44] Mehta, V. N., Jha, S., Singhal, R. K., & Kailasa, S. K. (2014). Preparation of multicolor emitting carbon dots for HeLa cell imaging. *New Journal of Chemistry*, 38(12), 6152-6160.

[45] Joseph, J., & Anappara, A. A. (2016). White light emission of carbon dots by creating different emissive traps. *Journal of Luminescence*, 178, 128-133.

[46] Yang, Z., Xu, M., Liu, Y., He, F., Gao, F., Su, Y., ... & Zhang, Y. (2014). Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate. *Nanoscale*, 6(3), 1890-1895.

[47] De, B., & Karak, N. (2013). A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *Rsc Advances*, 3(22), 8286-8290.

[48] Song, Y., Shi, W., Chen, W., Li, X., & Ma, H. (2012). Fluorescent carbon nanodots conjugated with folic acid for distinguishing folate-receptor-positive cancer cells from normal cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(25), 12568-12573.

[49] Chen, J., Wang, Q., Zhou, J., Deng, W., Yu, Q., Cao, X., ... & Xu, X. (2017). Porphyra polysaccharide-derived carbon dots for non-viral co-delivery of different gene combinations

and neuronal differentiation of ectodermal mesenchymal stem cells. *Nanoscale*, 9(30), 10820-10831.

[50] Gao, N., Yang, W., Nie, H., Gong, Y., Jing, J., Gao, L., & Zhang, X. (2017). Turn-on theranostic fluorescent nanoprobe by electrostatic self-assembly of carbon dots with doxorubicin for targeted cancer cell imaging, in vivo hyaluronidase analysis, and targeted drug delivery. *Biosensors and Bioelectronics*, 96, 300-307.

[51] Sagbas, S., & Sahiner, N. (2019). Carbon dots: preparation, properties, and application. In *Nanocarbon and its Composites* (pp. 651-676). Woodhead Publishing.

[52] Sun, X., & Lei, Y. (2017). Fluorescent carbon dots and their sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 89, 163-180.

[53] Wang, Z., Xu, C., Lu, Y., Chen, X., Yuan, H., Wei, G., ... & Chen, J. (2017). Fluorescence sensor array based on amino acid derived carbon dots for pattern-based detection of toxic metal ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 1324-1330.

[54] Tang, J., Kong, B., Wu, H., Xu, M., Wang, Y., Wang, Y., ... & Zheng, G. (2013). Carbon nanodots featuring efficient FRET for real-time monitoring of drug delivery and two-photon imaging. *Advanced materials*, 25(45), 6569-6574.

[55] Xu, Y., Li, Y. H., Wang, Y., Cui, J. L., Yin, X. B., He, X. W., & Zhang, Y. K. (2014). 13 C-engineered carbon quantum dots for in vivo magnetic resonance and fluorescence dual-response. *Analyst*, 139(20), 5134-5139.

[56] Sun, C., Xu, Q., Xie, Y., Ling, Y., Jiao, J., Zhu, H., ... & Zhou, D. (2017). High-efficient one-pot synthesis of carbon quantum dots decorating Bi₂MoO₆ nanosheets heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 333-344.

الفصل الثالث

دراسة سابقة للتصنيع

الأخضر للنقاط

الكربونية

1.III. مقدمة

في السعي لتطوير مواد متناهية الصغر حميدة بيئيًا ومتوافقة حيويًا، ظهرت النقاط الكربونية (CDs) تدريجيًا كبديل ممتازة للنقاط الكمومية الثقيلة (QDs) لتطبيقات مماثلة. في الماضي، تلقوا اهتمامًا هائلًا بسبب خصائصهم الفريدة والمرغوبة وهو ما أدى إلى تكثيف النشاط العلمي نحو تحضير المواد النانوية بشتى الطرق الممكنة وتطبيقها على عدة مجالات أخرى. ومع ذكر تحضير هاته النقاط الكربونية كان لزامًا ذكر التوليف الأخضر حيث يعد موضوعًا بحثيًا جذابًا للغاية، حيث من المثير دائمًا الاستكشاف المصادر الخضراء للنقاط الكربونية لأنها غير مكلفة، نظيفة وغير سامة، ويمكن الوصول إليها بسهولة.

في هذا الصدد ولإثراء ذات الموضوع والتغلغل في حيثياته وجب التطرق إلى مقال علمي والذي تم فيه استخدام مستخلص أوراق الكزبرة لتحضير النقاط الكربونية وكذا تشخيص هاته الجسيمات بعدة طرق، والتطرق إلى نشاطها المضاد للأوكسدة، الاستشعار والتصوير الحيوي.

2.III. نبذة عن المقال

هذا العمل تحت عنوان *Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents* لصاحبيه P. Gopinath و Abhay Sachdev المدرجان في جامعات ومخابر بحث هندية. تم قبول العمل في السابع عشر من أبريل لسنة 2015 في مجلة *Analyst* في العدد رقم 140 والرابط الخاص بالمقال هو كالتالي <https://doi.org/10.1039/C5AN00454C> الشكل 1.III.

Analyst

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue



Cite this: *Analyst*, 2015, 140, 4260

Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents†

Abhay Sachdev^a and P. Gopinath^{*a,b}

In the present study, a facile one-step hydrothermal treatment of coriander leaves for preparing carbon dots (CDs) has been reported. Optical and structural properties of the CDs have been extensively studied by UV-visible and fluorescence spectroscopic, microscopic (transmission electron microscopy, scanning electron microscopy) and X-ray diffraction techniques. Surface functionality and composition of the CDs have been illustrated by elemental analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Quenching of the fluorescence of the CDs in the presence of metal ions is of prime significance, hence CDs have been used as a fluorescence probe for sensitive and selective detection of Fe²⁺ ions. Eventually, biocompatibility and bioimaging aspects of CDs have been evaluated on lung normal (L-132) and cancer (A549) cell lines.

الشكل 1.III: صورة ملتقطة من المقال المدروس [1]

3.III. التحضير الأخضر للنقاط الكربونية

تم تقطيع 5 جم من أوراق الكزبرة الى قطع ناعمة جداً وإضافتها الى 40 مل من الماء المقطر. ثم بعد ذلك ينقل المستخلص إلى وعاء سعة 80 مل ثم يخضع للمعالجة الحرارية المائية لمدة 4 ساعات عند 240 درجة مئوية. يترك المحلول ليبرد بشكل طبيعي يتم إزالة الجسيمات الكربونية السوداء الكبيرة غير القابلة للذوبان عن طريق الترشيح عبر مرشح 0.22 ميكرومتر. أخيراً، يتم تركيز المحلول بالماء للحصول على نقاط كربونية بتركيز 10 مجم/مل لمزيد من التوصيف والاستخدام.

4.III. تشخيص النقاط الكربونية

تم إجراء قياسات الانبعاث والتسجيل الطيفي الفلوري باستخدام مقياس الطيف الضوئي F-4600 من Hitachi وقارئ الصفيحة الدقيقة متعدد الأوضاع Biotek, Cytation 3 لتجارب استشعار الأيونات. تم تسجيل أطياف الامتصاصية باستخدام مقياس الطيف الضوئي ذو الحزمة المزدوجة LI-2800 من Lasany. تم الحصول على صور المجهر الإلكتروني للإرسال النافذ على مجهر FEI Technai G2. تم تحليل حجم الجسيمات باستخدام برنامج Image J. تم إجراء الرسم الأولي للأقراص المضغوطة باستخدام المجهر الإلكتروني لمسح انبعاث المجال الكهربائي من Carl Zeiss Ultra Plus (FE-SEM) إلى جانب مرفق قياس طيف الأشعة السينية المشتت للطاقة (EDS). تم الحصول على أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) للأقراص المضغوطة باستخدام مقياس حيود مسحوق الأشعة السينية المتقدم Bruker AXS D8. تم إجراء تحليل عنصري على Elementar Analysensysteme GmbH variomicro. تم تحديد المجموعات الوظيفية باستخدام Thermo Nicolet FTIR. تم إجراء قياسات DLS باستخدام Malvern Nano ZS 90. تم إجراء التحليل الحراري الوزني (TGA) باستخدام محلل حراري EXSTAR TG / DTA SII 6300.

5.III. الفعالية المضادة للأكسدة للنقاط الكربونية

تم قياس الفعالية المضادة للأكسدة للنقاط الكربونية بمقاييسه الجذور الحرة diphenyl-1-2,2 picrylhydrazyl (DPPH) مع تعديلات قليلة [2]، تمت إضافة تراكيزات مختلفة من النقاط الكربونية إلى 0.5 مل من 50 ميكرومولاري من المحلول ميثانولي لـ DPPH. الحجم النهائي لجميع المحاليل هو

الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

0.6 مل. تم تحضير العينات لمدة 30 دقيقة في وسط مظلم. تمت إضافة 0.1 مل قسامات من جميع العينات إلى 96-well plate. تم قياس التغيير في امتصاص DPPH عند 517 نانومتر باستخدام قارئ الصفيحة الدقيقة متعدد الأوضاع.

تم حساب نشاط مضادات الأكسدة بواسطة المعادلة:

$$\% \text{ نشاط الكسح الجذري} = (\text{امتصاصية الشاهد} - \text{امتصاصية الاختبار}) / \text{امتصاصية الشاهد}$$

6.III. دراسة استشعار الأيونات

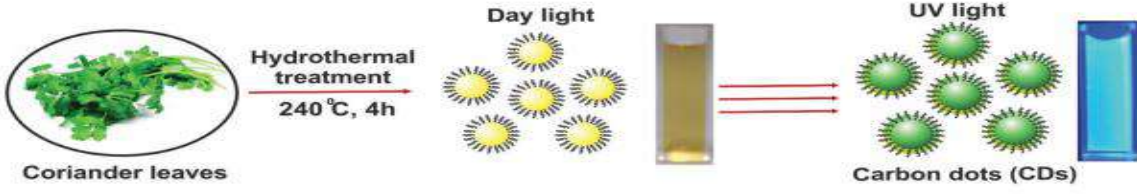
تم تحضير جميع محاليل الأيونات المعدنية من خلال أملاحها. كانت المحاليل المائية لهذه الأيونات المعدنية مخففة بالماء منزوع الأيونات للحصول على تركيز نهائي 60 ميكرومولاري. تم مزج كل من محلول أيون معدني مع النقاط الكربونية (10 ميكرو لتر ، 0.1 مجم/مل) ، وتم التقليب جيدا والحضانة لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة. تم النقل إلى 96-well plate وأجريت قياسات الومضان. بالنسبة لاستشعار Fe^{+3} ، تم اتباع خطوات مماثلة. في اختبار نموذجي، تمت إضافة 10 ميكرو لتر من محلول النقاط الكربونية إلى 1 مل من محلول Fe^{+3} بتركيز مختلفة. تم تسجيل شدة وأطياف التألق عند طول موجة إثارة 320 نانومتر.

7.III. النتائج

1.7.III. تشخيص النقاط الكربونية المصنعة

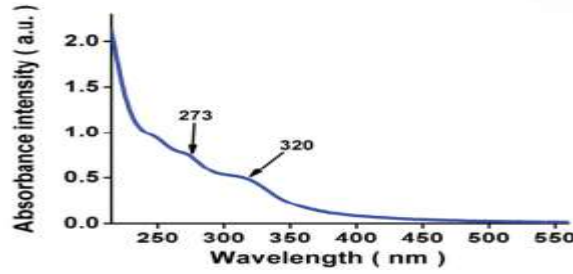
تعتبر الكزبرة عشب طبيعي وتستخدم بشكل شائع في جميع أنحاء العالم كتوابل، وفيرة بعناصر كالسيوم والأكسجين والنيتروجين. علاوة على ذلك، يمكن أن تعمل أوراق الكزبرة كمادة سليفة خضراء وطبيعية ممتازة لتحضير النقاط الكربونية دون مساعدة من أي عامل تخميل إضافي. تم إجراء التحضير الناجح لهاته النقاط الكربونية بواسطة معالجة حرارية من خطوة واحدة، والتي أنتجت محلولاً مائياً أصفر أو بني فاتح، مما يشير إلى الكربنة الناجحة لأوراق الكزبرة. إن اللعان الأخضر الساطع تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية يعني ضمناً توليفاً لنقاط كربونية (الشكل 2.III).

الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية



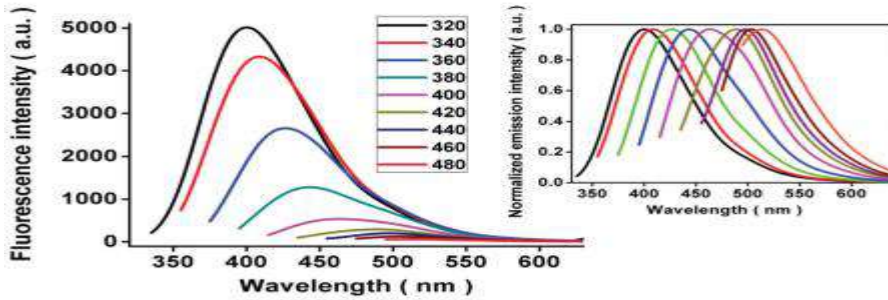
الشكل 2.III: رسم تخطيطي يوضح التوليف من خطوة واحدة للنقاط الكربونية من أوراق الكزبرة

يُظهر المحلول المائي للنقاط الكربونية المحضرة ذرتي امتصاص عند 273 و 320 نانومتر والتي تُعزى إلى انتقال $\pi-\pi^*$ لروابط C=C و انتقال $n-\pi^*$ لروابط C=O في النقاط الكربونية [3,4] (الشكل 3.III).



الشكل 3.III: طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للنقاط الكربونية المصنعة

من ناحية أخرى ، صورت أطياف التلاؤم سلوكًا يعتمد على الإثارة. مع زيادة الطول الموجي للإثارة من 320 نانومتر إلى 480 نانومتر، تحول الحد الأقصى للانبعاثات من 400 نانومتر إلى 510 نانومتر مع انخفاض متزامن في شدة الانبعاث (الشكل 4.III).



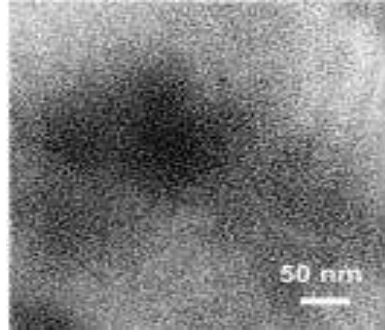
الشكل 4.III: أطياف الانبعاث الفلوري للنقاط الكربونية المصنعة بأطوال موجات إثارة مختلفة تتراوح من

320 إلى 480 نانومتر

الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

أما صور الماسح الإلكتروني النافذ فقد كشفت عن نقاط سوداء موحدة مع مورفولوجيا شبه كروية

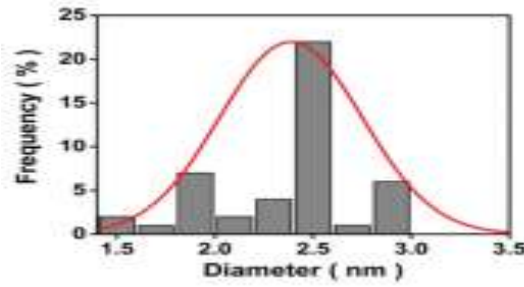
(الشكل 5.III).



الشكل 5.III: صورة بالماسح الإلكتروني النافذ للنقاط الكربونية المصنعة

وفيما يخص القطر المتوسط لهاته الجسيمات المصنعة فقد كان 2.387 نانومتر مع توزيع حجم

تراوح من 1.5 إلى 2.98 نانومتر ، كما هو مقدر من التوزيعات الإحصائية (الشكل 6.III).



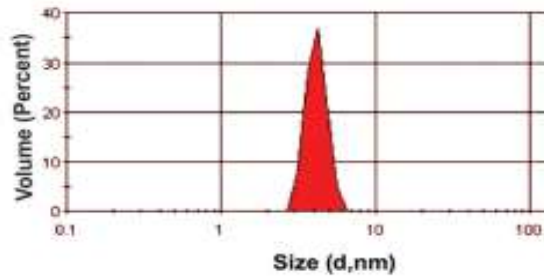
الشكل 6.III: رسم بياني لتوزيع حجم النقاط الكربونية المصنعة كما هو محدد بواسطة المجهر الإلكتروني

النافذ

كان للتعليق المائي للنقاط الكربونية المصنعة متوسط قطر هيدروديناميكي يبلغ 4.158 نانومتر،

وهو أكثر بقليل من متوسط قطر هاته الجسيمات النانوية في الحالة الجافة كما هو موضح ومبين في نتائج

المجهر الإلكتروني النافذ (الشكل 7.III).



الشكل 7.III: طيف DLS (توزيع الحجم حسب الحجم) للنقاط الكربونية المعلقة في الماء

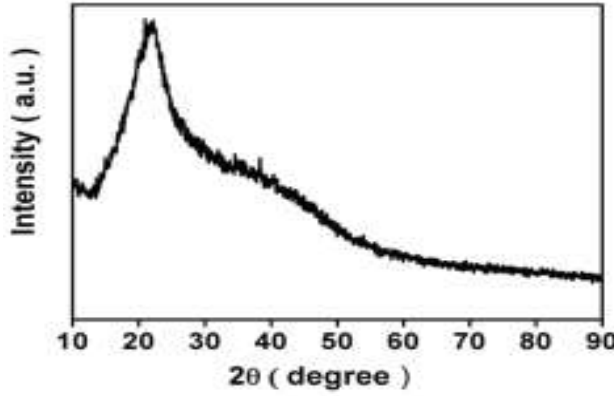
الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

أشار تحليل EDS أيضًا إلى وجود عناصر الكربون (C) والنيتروجين (N) والأكسجين (O) في النقاط الكربونية المصنعة (الشكل 8.III).



الشكل 8.III: رسم الخرائط الأولية للنقاط الكربونية. (c-a) التوزيع العنصري الفردي (الأحمر للكربون والأصفر للآزوت والأخضر للأكسجين).

أما تحليل XRD فقد أظهر ذروة عريضة غير متبلورة عند $2\theta = 21.5^\circ$ جنبًا إلى جنب مع ذروة ضعيفة عند $2\theta = 38.5^\circ$ تقابل (002) و (101) مستوى من الكربون غير المتبلور وفقًا لنتائج SAED [5] (الشكل 9.III)

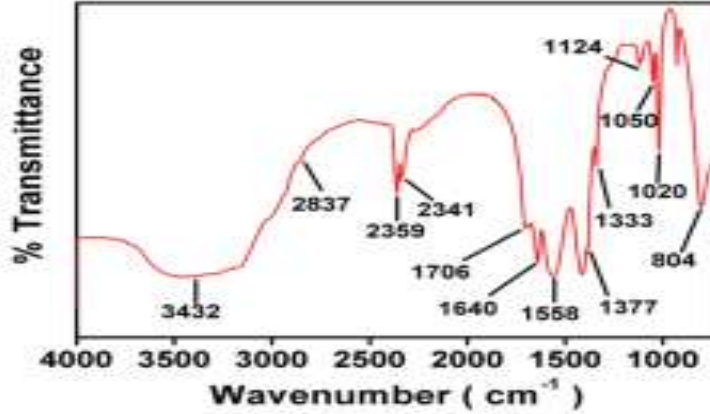


الشكل 9.III: تحليل XRD للنقاط الكربونية المصنعة

تم تسجيل طيف FTIR كذلك لمعرفة التركيب الكيميائي الدقيق للنقاط الكربونية المصنعة (الشكل 10.III). تم اكتشاف شرائط تمدد متداخلة O-H/N-H عند 3432 سم^{-1} بينما تتوافق القمم عند 2837 و 804 سم^{-1} مع اهتزازات التمدد والانحناء مع C-H [6]. القمم عند 2359 و 2341 سم^{-1} يمثل امتداد لـ C-N، بينما لوحظ اهتزاز تشوه N-H عند 1558 سم^{-1} [7]. علاوة على ذلك، فإن القمم عند 1706 و 1640 سم^{-1} تتوافق مع امتداد C=O و C=C أما القمم عند 1377 و 1333 و 1020 سم^{-1}

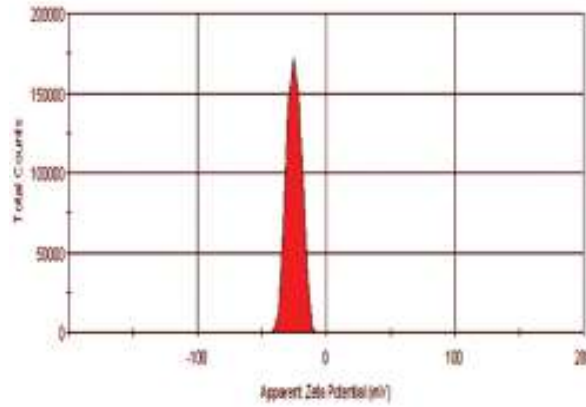
الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

تشير إلى اهتزازات غير متناظرة ومتماثلة من C-O-C ، بينما القمم عند 1124 و 1050 سم⁻¹ تمثل اهتزازات تمدد وانحناء من روابط C-O في مجموعات الكربوكسيل [6].



الشكل 10.III: تحليل FTIR للنقاط الكربونية المصنعة

تحليل Zeta potential للنقاط الكربونية أشار أنها سالبة (24.9 ملي فولت)، بسبب وفرة مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل على سطحها (الشكل 11.III).

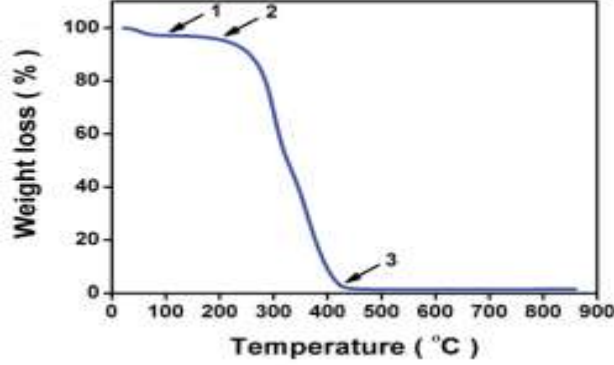


الشكل 11.III: تحليل Zeta potential للنقاط الكربونية المصنعة

تم توضيح الاستقرار الحراري للنقاط الكربونية المصنعة من خلال منحنى TGA (الشكل 12.III). لوحظ في الرسم الحراري فقدان وزن أولي بنسبة 3% عند 100 درجة مئوية بسبب التخلص من جزيئات الماء أو الرطوبة المرتبطة بهاته الجسيمات النانوية. ومن ثم حدث نقص طفيف في الوزن 7% بين 100 و 200 درجة مئوية، مما يشير إلى الاستقرار الحراري للنقاط الكربونية حتى 200 درجة مئوية. أما التحلل

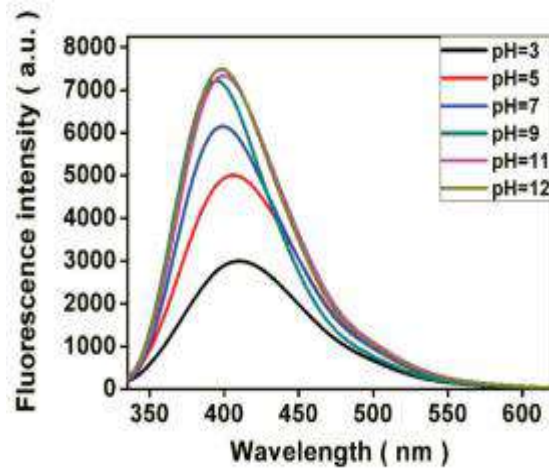
الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

النهائية فقد أدى إلى فقد كبير في الوزن 93% في حدود 200-435 درجة مئوية بسبب تكسر المجموعات الوظيفية السطحية للنقاط الكربونية [8].



الشكل 12.III: تحليل TGA للنقاط الكربونية المصنعة

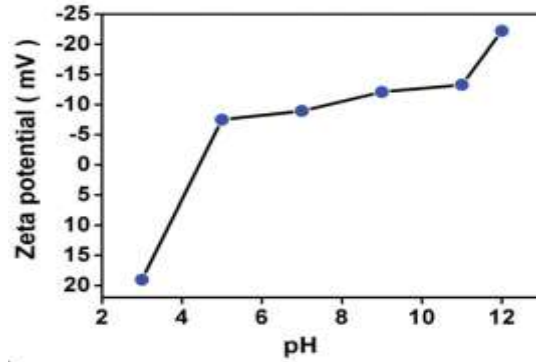
تم تسجيل أطياف تلافؤ للنقاط الكربونية عند قيم pH مختلفة عن طريق ضبطه بمحلول HCl و NaOH بتركيز 0,1 نظامي. مع زيادة pH في النطاق من 3 إلى 12، تم تسجيل زيادة مطردة في شدة التالفؤ، مع أقصى شدة عند pH= 12، وبعد ذلك لم يتم العثور على تغييرات كبيرة (الشكل 13.III).



الشكل 13.III: أطياف التلافؤ للنقاط الكربونية بدلالة pH ($\lambda_{ex} = 320 \text{ nm}$)

تحليل Zeta potential للنقاط الكربونية أشار أنه يمكن أن السلوك المعتمد على pH ناتجًا عن التغييرات في الحالة السطحية للنقاط الكربونية المصنعة بسبب تأين مجموعات الكربوكسيل والهيدروكسيل [9] (الشكل 14.III).

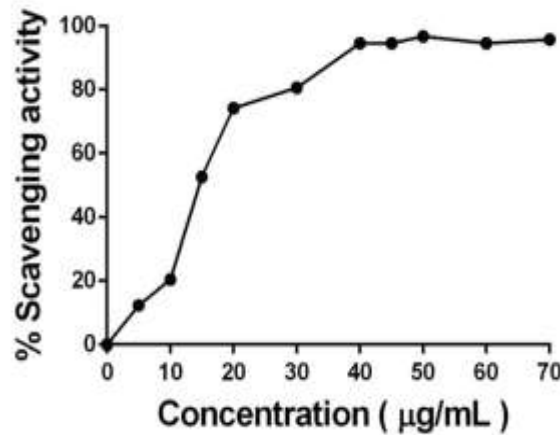
الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية



الشكل 14.III: التغير في تحليل Zeta potential للنقاط الكربونية بدلالة pH

2.7.III. الفعالية المضادة للأكسدة

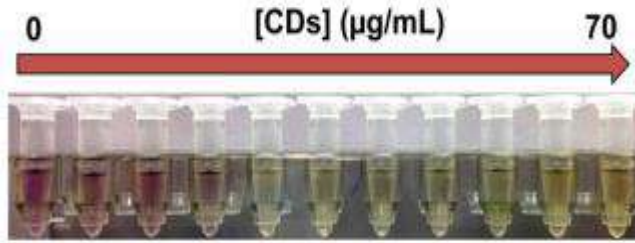
النشاط المضاد للأكسدة هو من الطرق شائعة الاستخدام لتقييم قدرة المادة على كسح الجذور الحرة. هناك معتبر من التقارير حول نشاط مضادات الأكسدة للنقاط الكربونية [11,10]. المقايسة المعتمدة على DPPH هي واحدة من أكثر الطرق شيوعاً لتقييم نشاط مضادات الأكسدة. هذا الأول لونه أرجواني غامق يتحول إلى اللون الأصفر بمجرد تفاعله مع أحد مضادات الأكسدة. تمت إضافة تركيزات مختلفة من النقاط الكربونية إلى 50 ميكرومولاري من محلول DPPH الميثانولي. تم الكشف عن انخفاض في الامتصاصية عند 517 نانومتر (الشكل 15.III)، حيث وجد أن نشاط الكسح الجذري للنقاط الكربونية يزداد بطريقة تعتمد على الجرعة. نظراً لزيادة تركيز هاته الجسيمات النانوية من 5 إلى 70 ميكروغرام مل⁻¹، كانت هناك زيادة في نشاط الكسح من 12 إلى 94%. من المنحنى، قُدرت قيمة IC₅₀ (كمية مضادات الأكسدة المطلوبة لتقليل تركيز DPPH بنسبة 50%) للنقاط الكربونية بـ 15 ميكروغرام مل⁻¹.



الشكل 15.III: نشاط كسح الجذور الحرة DPPH للنقاط الكربونية المصنعة

الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

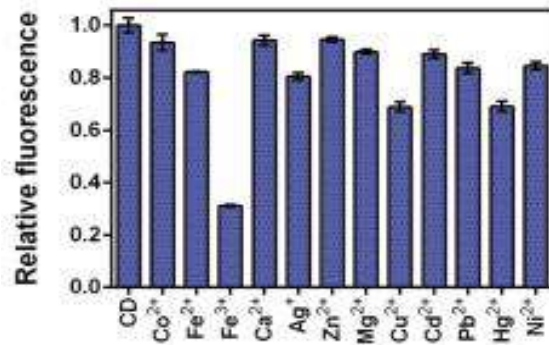
ومن المثير للاهتمام أن محلول DPPH أصبح عديم اللون إلى اللون الأصفر مع زيادة تركيزات النقاط الكربونية مما يدل على فعالية هاته الأخيرة واعتبارها كمضاد للأكسدة (الشكل 16.III).



الشكل 16.III: صورة لتغير لون محلول DPPH مع زيادة تدريجية في تركيز النقاط الكربونية المصنعة

3.7.III. استشعار الايونات

في السنوات الأخيرة، طورت مجموعات بحثية مختلفة مستشعرات تعتمد على التألق للكشف الانتقائي والحساس عن أيونات المعادن حيث يتم رصد وجود أيونات معدنية أحادية او في شكل مجموعات مختلفة. التغيير النسبي في شدة تألؤ النقاط الكربونية (0.1 مجم مل⁻¹) في وجود أيونات معدنية مختلفة (كل منها بتركيز 60 ميكرومولاري). من بين 12 نوعاً من أيونات المعادن، تسببت أيونات Ag^+ و Cu^{+2} و Hg^{+2} و Fe^{+2} في انخفاض طفيف في شدة التألق. قد يكون هذا بسبب التفاعلات غير المحددة بين المجموعات الوظيفية وأيونات المعادن (الشكل 17.III).

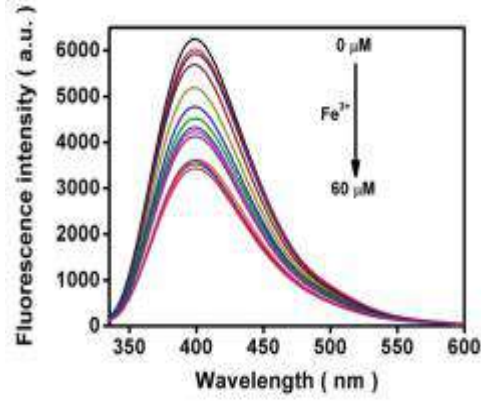


الشكل 17.III: استجابة تألق النقاط الكربونية في وجود أيونات معدنية مختلفة في محلول مائي

تسببت أيونات Fe^{+3} في أقوى تأثير تبريد تألق على النقاط الكربونية المصنعة، مما يصور انتقائية أعلى نحو أيونات Fe^{+3} من أيونات المعادن الأخرى. ينشأ تأثير التمييز هذا للأيونات Fe^{+3} بسبب التنسيق الاستثنائي بين هاته الايونات ومجموعات الهيدروكسيل للنقاط الكربونية [12-14]. لاستكشاف حساسية

الفصل الثالث: دراسة سابقة للتصنيع الأخضر للنقاط الكربونية

النقاط الكربونية المصنعة تجاه أيونات Fe^{+3} حضرت تراكيز مختلفة من هاته الأيونات في نطاق 0-60 ميكرومولاري الى محلول النقاط الكربونية (0.1 مجم مل⁻¹) (الشكل 18.III). حيث يلاحظ انخفاضًا في شدة التألق مع زيادة تركيز Fe^{+3} .



الشكل 17.III: إخماد طيف التلاؤ للنقاط الكربونية عند إضافة تراكيز مختلفة من Fe^{+3}

- [1] Sachdev, A., & Gopinath, P. (2015). Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents. *Analyst*, 140(12), 4260-4269.
- [2] Pyrzynska, K., & Pękal, A. (2013). Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples. *Analytical Methods*, 5(17), 4288-4295.
- [3] Sachdev, A., Matai, I., & Gopinath, P. (2014). Implications of surface passivation on physicochemical and bioimaging properties of carbon dots. *RSC advances*, 4(40), 20915-20921.
- [4] Sachdev, A., Matai, I., Kumar, S. U., Bhushan, B., Dubey, P., & Gopinath, P. (2013). A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolour fluorescent carbon dots for potential biolabeling application. *Rsc Advances*, 3(38), 16958-16961.
- [5] Mewada, A., Pandey, S., Shinde, S., Mishra, N., Oza, G., Thakur, M., ... & Sharon, M. (2013). Green synthesis of biocompatible carbon dots using aqueous extract of *Trapa bispinosa* peel. *Materials Science and Engineering: C*, 33(5), 2914-2917.
- [6] Mehta, V. N., Jha, S., Singhal, R. K., & Kailasa, S. K. (2014). Preparation of multicolor emitting carbon dots for HeLa cell imaging. *New Journal of Chemistry*, 38(12), 6152-6160.
- [7] Zhu, L., Yin, Y., Wang, C. F., & Chen, S. (2013). Plant leaf-derived fluorescent carbon dots for sensing, patterning and coding. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(32), 4925-4932.
- [8] Wang, Q., Huang, X., Long, Y., Wang, X., Zhang, H., Zhu, R., ... & Zheng, H. (2013). Hollow luminescent carbon dots for drug delivery. *Carbon*, 59, 192-199.
- [9] Sachdev, A., Matai, I., & Gopinath, P. (2014). Implications of surface passivation on physicochemical and bioimaging properties of carbon dots. *RSC advances*, 4(40), 20915-20921.
- [10] Das, B., Dadhich, P., Pal, P., Srivas, P. K., Bankoti, K., & Dhara, S. (2014). Carbon nanodots from date molasses: new nanolights for the in vitro scavenging of reactive oxygen species. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(39), 6839-6847.
- [11] Das Purkayastha, M., Manhar, A. K., Das, V. K., Borah, A., Mandal, M., Thakur, A. J., & Mahanta, C. L. (2014). Antioxidative, hemocompatible, fluorescent carbon nanodots from an "end-of-pipe" agricultural waste: exploring its new horizon in the food-packaging domain. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(20), 4509-4520.

[12] Gong, X., Lu, W., Paa, M. C., Hu, Q., Wu, X., Shuang, S., ... & Choi, M. M. (2015). Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots for Fe³⁺ sensing and cellular imaging. *Analytica chimica acta*, 861, 74-84.

[13] Wang, J., Peng, F., Lu, Y., Zhong, Y., Wang, S., Xu, M., ... & He, Y. (2015). Large-scale green synthesis of fluorescent carbon nanodots and their use in optics applications. *Advanced Optical Materials*, 3(1), 103-111.

[14] Teng, X., Ma, C., Ge, C., Yan, M., Yang, J., Zhang, Y., ... & Bi, H. (2014). Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from konjac flour with "off-on" fluorescence by Fe³⁺ and L-lysine for bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(29), 4631-4639.

خلاصة

عامّة

خلاصة عامة

جاء علم النانو ليحدث ثورة علمية مذهلة، فيوما بعد يوم تتجلى بوضوح هوية النانو في الضالة المتناهية نظرا لحجم المواد النانوية متناهية الصغر، وهو ما يميز ظهور جيل جديد من الجسيمات بخواص مميزة وفريدة سواء على المستوى الكيميائي، الفيزيائي والبيولوجي وغيره مقارنة بالمواد الأخرى الغير نانوية.

الجسيمات النانوية بما في ذلك النقاط الكربونية فتحت آفاقا كبيرة في شتى ومختلف الميادين العلمية نظرا لخصائصها الفريدة من نوعها كنقل الجينات والأدوية والتصوير والتوافق الحيوي والاستشعار وغيرها الكثير مما يلزم البحث في طرق توليف جديدة نظيفة وغير مكلفة وأيضا استعمال مواد بسمية أقل وبكفاءة أعلى كالمستخلصات النباتية. هاته الأخيرة وان تم توظيفها جيدا في هذا العلم الحديث قد تعطيه بعدا آخر يرجع بالنفع على الجميع حاضرا ومستقبلا.

كرست هذه الدراسة لمعرفة الجسيمات النانوية عموما وعلى النقاط الكربونية خصوصا، وهنا كان لزاما تعريف علم النانو وما يحويه سواء كان تقنية أو جسيمات، وأيضا التعرف على طرق تصنيع هاته الأخيرة وكذا تطبيقاتها المتعددة والتي في كل يوم تطرق بابا من العلوم التي تتجدد في كل يوم، ومن ثم التعرف على النقاط الكربونية والتغلغل أكثر في أهم طرق تخليقها وتشخيصها، ونهاية كانت بالتطرق الى مقال علمي يتمحور على التخليق الأخضر انطلاقا من مستخلص الكسبرة والتعرف على طرق تشخيصها (UV-Vis، MET وDRX) وتقييم نشاطها المضاد للأكسدة واستشعارها للأيونات.

واستكمالا للدراسة النظرية، سيكون من الضروري العمل المخبري لتطبيق وتجسيد ما تم التعرف إليه من خلال النبذة التعريفية لهاته الجسيمات النانوية (النقاط الكربونية) وتطبيق واحدة من طرق التصنيع سواءا بالتخليق الأخضر أو غيره، وأيضا ولما لا التعرف على طرق تشخيص أخرى قد تكون مجدية أكثر غير التي تم التطرق إليها من خلال هذا الجزء النظري وبالتالي يكون ترسيخ للأفكار عمليا وليس نظريا فقط.

ملخص

تلعب تقنية النانو دورًا مهمًا في العديد من التقنيات الحديثة. تمتلك الجسيمات النانوية العديد من الخصائص البيولوجية والكيميائية والفيزيائية التي تمكنها من أداء مجموعة واسعة من التطبيقات وذلك نظرًا لحجمها المتناهي الصغر، ونسبة مساحة السطح الكبيرة إلى الحجم والتفاعل الكبير... الخ. النقاط الكربونية (C-dots) هي مواد نانوية جديدة تم اكتشافها مؤخرًا. تنتمي هذه الجسيمات النانوية إلى عائلة المواد النانوية الكربونية. حظيت C-Dots باهتمام أكبر نظرًا لسهولة توفرها وبساطتها تحضيرها. يعتبر التخليق الأخضر أحد الطرق المستعملة في التصنيع والذي يعتبر طريقة سهلة وسريعة وغير مكلفة وآمنة بيئيًا. كجزء من دراسة سابقة، تم استخدام مستخلص من الكسبرة لتشكيل النقاط الكربونية، حيث تمت تشخيص الجسيمات الناتجة بالعديد من تقنيات التشخيص بالإضافة إلى تقييم نشاطها كمضاد للأكسدة واستشعارها للأيونات.

الكلمات المفتاحية: تقنية النانو، الجسيمات النانوية، النقاط الكربونية، التصنيع الأخضر، مضاد للأكسدة، استشعار أيوني.

Abstract

Nanotechnology is playing a critical role in many modern technologies. Nanoparticles have many biological, chemical and physical properties that enable them to perform a vast array of applications due to their infinitesimal size, huge surface-area-to-volume ratio and great reactivity...etc. Carbon dots (C-dots) are novel nanomaterials recently discovered. These nanoparticles belong to the carbon nanomaterials family. C-Dots have been gaining much more attention due to their easy availability and simple synthesis. Green synthesis is one of the methods used in synthesis which is an easy, fast, inexpensive and environmentally safe method. As part of a previous study, the extract of coriander was used to form the carbon dots, where the C-dots obtained were characterized by several techniques, besides the evaluation of their antioxidant and ion sensing.

Keywords: Nanotechnology, Nanoparticles, Carbon dots, Green Synthesis, Antioxidant, Ion Sensing.

Résumé

La nanotechnologie est l'une des technologies modernes récemment utilisées dans de nombreux domaines. Les nanoparticules possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques en raison de leur taille et de leur surface infinitésimales, ce qui en a fait l'objet d'études et de développement et a contribué à l'accès à de nombreuses applications diverses. Les nanoparticules sont synthétisées de plusieurs façons, y compris la méthode biologique (Synthèse Verte), qui est une méthode facile, rapide, peu coûteuse et sans danger pour l'environnement et qui dépend de l'utilisation d'extraits de plantes. Dans le cadre d'une précédente étude, coriandre a été utilisé pour former les points de carbone, où les nanoparticules obtenus ont été caractérisées par plusieurs techniques, outre l'évaluation de leur activité antioxydante et détecter les ions.

Mots clés: Nanotechnologie, Nanoparticules, Points de Carbone, Synthèse Verte, Antioxydante, Détecter les ions.