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 تطبيقية

التحضير الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس النانوية باستخدام المستخلص المائي لنبات الشيح *(Artemisia herba alba)* ودراسة نشاطها المضاد للبكتيريا

Green biosynthesis of copper oxide nanoparticles using aqueous extract of *(Artemisia herba Alba)* and studying their antibacterial and antioxidant activity.

اعداد :

كوثر غراب   كوثر غريسي

نوقشت يوم : 06 جوان 2024

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

منال زاوي	أستاذ تعليم عالي	رئيسة
لويزة زنخري	أستاذ تعليم عالي	مناقشة
محمد السعيد نجيمي	أستاذ تعليم عالي	مؤطر

السنة الجامعية 2024/2023

الاهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات ...

اهدي تخرجي لـ أبي اليك يا سندي في هذه الحياة اليك يامن زرعت عندي طموحاً أصبح يدفعني الى الامام الى مستقبل ناجح فهنيئاً لي بك أيها الأب العظيم، لـ أمي انتِ الرضا والنور وطهر الحياة وطريق مختصر للجنة، إلى المجاهدين والمرابطين في غزة وفلسطين إلى أرواح شهداء الضفة الغربية والداخل المحتل الذين ثأروا لتحرير الأقصى الى كافة أسرتي وعائلتي وأصدقائي ....

شكر وتقدير

ربِّ أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليَّ وعلى والدَيّ، وأن أعمل صالحًا ترضاه، وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين...الحمد لله على فضله وتوفيقه والشكر له على إنعامه وتيسيره...

قال رسول الله (ﷺ): "مَنْ لمْ يَشكُرِ الناسَ ، لمْ يَشكُرِ اللهَ" رواه أبو هريرة

شكرا لوالدينا على دعمهم لنا معنويا وماديا ومساندتهم لنا خلال كل هذه السنوات

نتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ المشرف "محمد السعيد النجيمي"

كما نشكر الأساتذة الكرام أعضاء لجنة المناقشة على تفضلهم قبول وتقييم المذكرة

ونشكر كل أساتذتنا الكرام الذين علمونا ووجهونا خلال مسيرتنا الدراسية والجامعية

نشكر كل من ساهم وبذل جهدا ولو بالقليل في إنجاز هذه المذكرة، ونتوجه بالشكر أيضا إلى جميع موظفي وعمال المخابر الذين ساعدونا وساهموا بإنجاح هذا العمل بعد توفيق من الله

والحمد لله

الفهرس

الاهداء

شكر وتقدير

الفهرس

فهرس الجداول

فهرس الأشكال

فهرس الرموز

الملخص

المقدمة العامة 1

القسم النظري:

الفصل الاول: ماهية الجسيمات النانوية وطرق تحضيرها وتشخيصها وتطبيقاتها المختلفة

I) المقدمة 3

I .1) ماهية الجسيمات النانوية.. 3

I .2)تصنيف المواد النانوية... 4

I .3) خصائص المواد النانوية... 5

I 1.3) الخواص الميكانيكية 5

I 3.2) الخصائص البصرية.. 6

I 3.3) الخصائص الكهربائية... 6

I 4.3) الخواص الكيميائية.. 7

I 5.3) الخصائص الحرارية.. 7

I 4) طرق تحضير الجسيمات النانوية...7

I .1.4) طريقة من الأعلى الى الأسفل..8

I.2.4) طريقة من الأسفل الى الأعلى...8

I .3.4) طرق التركيب الكيميائية والفزيائية..9

I.1.3.4) التقنية الحرارية 9

I. 2.3.4) الترسيب الكيميائي..10

I .3.3.4)طريقة سول – جل.. 10

I. 4.3.4) الاستئصال بالليزر..11

I. 5.3.4) تقنية الانحلال الحراري..12

I .6.3.4) ترسيب البخار الكيميائي CVD 12

I .7.3.4) التخفيض الكيميائي 12

I. 8.3.4) تكثيف الغاز الخامل 12

I .4.4) الطريقة البيولوجية..13

I 5) تشخيص جسيمات النانو...13

I .1.5) وسائل التشخيص...13

I .2.5) المجهر الالكتروني الماسح SEM 15

I .3.5) المجهر الالكتروني النافذ TEM 17

I .4.5) الفحص المجهري للقوة الذرية AFM 18

I .5.5) حيود الأشعة السينية XRD 18

I .6.5) تشتت الضوء الديناميكي DLS 19

I .7.5) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية 19

I .8.5) التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه 21

I .9.5) التحليل الطيفي للأشعة السينية الضوئية 21

I .6) تطبيقات النانو المختلفة 22

I .1.6) الجسيمات النانوية في الطب 22

I .1.1.6) توصيل الأدوية 22

I .2.1.6) هندسة الأنسجة 23

I .2.6) الجسيمات النانوية كمستحضرات صيدلانية 23

I .3.6) الجسيمات النانوية كمستشعر كهرو كيميائي 24

I .4.6) الجسيمات النانوية في مستحضرات التجميل 25

I .5.6) الجسيمات النانوية في صناعة الأغذية 25

I .6.6) الجسيمات النانوية كمحفز 26

I .7.6) الجسيمات النانوية في الزراعة........ 26

الفصل الثاني: تحضير النحاس النانوي والدراسات السابقة

II .1) مقدمة........ 28

II .2) المعادن........ 28

II.1.2) العناصر الانتقالية........ 28

II .2.2) الفلزات بعد الانتقاليّة 28

II .3) النحاس 29

II .1.3) الجسيمات النانوية المعدنية..29

II .3.2) النحاس النانوي 30

II.3.3.) جزيئات أكسيد المعادن النانوية..31

II .4) الدراسات سابقة..32

الدراسة الأولى 32

الدراسة الثانية.. 32

الدراسة الثالثة.. 33

الدراسة الرابعة.. 33

خلاصة 39

القسم التطبيقي

الفصل الثالث: التطبيق العملي

III .1) المقدمة..40

III .2) التحضير الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس بواسطة نبتة الشيح ***Artemisia herba Alba***)..40

III .1.2) تحضير النبتة المدروسة..40

III.2.2.) تحضير المستخلص..40

III .3.2) تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوي..41

III .3). تشخيص جسيمات أكسيد النحاس النانوية ومناقشة نتائج التحاليل..43

III .1.3) تشخيص جسيمات أكسيد النحاس النانوية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء............ 43

III .2.3) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية UV-vis...................................... 44

III.3.3) تشخيص أوكسيد النحاس النانوي بواسطة EDX.. 45

III .4.3) تشخيص جسيمات أوكسيد النحاس النانوي بواسطة SEM 46

III .4) دراسة فعالية جسيمات أكسيد النحاس النانوية المتحصل عليها كمضادات للبكتريا.............. 47

III 1.4) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة 47

III 2.4) الأوساط الزراعية.. 47

III.3.4) المضادات الحيوية المستخدمة في الدراسة... 47

III .4.4) العازلات البكتيرية المستخدمة في فحص المضادات الحيوية 48

III .5.4) دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا 49

III .6.4) مناقشة نتائج الفاعلية المضادة للبكتيريا 49

III.7.4) مقارنة بين فعالية النشاط المضاد للبكتيريا لأوكسيد النحاس النانوي المحضر والمضادات الحيوي ... 50

فهرس الجداول

الجدول (1): الأدوات التحليلية الأساسية المستخدمة في تشخيص الجسيمات النانوية 15

الجدول (III-1) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة 47

الجدول (III-2) الوسط الزراعي 47

الجدول (III-3) المضادات الحيوية 47

الجدول (III-4) البكتريا المعزولة المستخدمة في الدراسة 48

الجدول (III-5) أقطار تثبيط البكتيريا من طرف أكسيد النحاس النانوي المصنع 48

الجدول -6(III): مقارنة نشاط اكسيد النحاس المحضر ضد بكتيريا E.Coli مع المضاد الحيوي............. 49

الجدول 7-(III): مقارنة نشاط اكسيد النحاس المحضر ضد بكتيريا K.P مع المضاد الحيوي 50

الجدول -8(III): مقارنة نشاط اكسيد النحاس المحضر ضد بكتيريا S.aureus مع المضاد الحيوي 50

الجدول (III-9) نتائج طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة لأوكسيد النحاس النانوي 50

فهرس الاشكال

الشكل(I–1) : مقارنة حجم المادة من المستوى الكلي إلى المستوى الذري 4

الشكل (I-2): تصنيف المواد النانوية...5

الشكل (1–3): رسم تخطيطي مبسط يبين مراحل انتاج المواد النانوية من خلال طريقة سول–جل الكيميائي

التي تعد الطريقة الأولى المستخدمة في انتاج كميات ضخمة من مواد النانو على النطاق الصناعي 11

الشكل (I–4) : بعض طرق توصيف وتشخيص المواد النانوية..15

الشكل (1-5): صورة فوتوغرافية لأحد أنواع المجهر الالكتروني الماسح الشائعة الاستخدام 17

الشكل(1-6) : صورة فوتوغرافية للمجهر الالكتروني النافذ عالي الدقة ويظهر بجانب الصورة رسم تخطيطي

للجهاز..18

الشكل (II-1) :تحليل المجهر الالكتروني الماسح 34

الشكل (II- 2) :تحليل الأشعة السينية...35

الشكل (II– 3) :تحليل الأشعة تحت الحمراء..36

الشكل (II –4) :تحليل المجهر الالكتروني النافذ...37

الشكل (II– 5) : التحليل الطيفي للأشعة السينية الضوئية...38

الشكل(III–2) :تحضير المستخلص..41

الشكل(III-2) :تحضير المستخلص..41

الشكل (III-3) :مراحل تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية بمستخلص نبات الشيح............42

الشكل (III–4): التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد النحاس النانوية.............43

الشكل (III–5): التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لجسيمات أكسيد النحاس النانوية.....**44**

الشكل (III–6): طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة لجسيمات أوكسيد النحاس النانوي.............**45**

الشكل (III–7): صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لأوكسيد النحاس النانوي.....................**46**

الشكل (III-8) تحضير العلب البترية والحضن..**49**

الشكل (III-9) نتائج تثبيط البكتيريا من طرف أكسيد النحاس المصنع..............................**50**

الشكل (III–10) تثبيط بكتيريا K.Pو Staphylococcus aureusو E.Coli .من طرف المضادات الحيوية...**51**

فهرس الرموز

MnO NPs	**metal oxide nanoparticles**
SPR	**Surface plasmon resonance**
CVD	**Chemical vapor deposition**
SEM	**Scanning electron microscope**
TEM	**Transmission electron microscopy**
AFM	**Atomic force microscopy**
XRD	**X-Ray Diffraction**
EDX	**Energy-dispersive X-ray spectroscopy**
DLS	**Dynamic light scattering**
UV-Vis	**Ultraviolet–visible spectroscopy**
FTIR	**Fourier-transform infrared spectroscopy**
XPS	**X-ray Photovoltaic Spectroscopy**
KP	**Klebsiella pneumoniae**
E.coli	**Escherichia coli**
S. aureus	**Staphylococcus aureus**
CuNPs	**Copper nanoparticles**
AMC	**Amoxicilline + acide clavulanique**
CMN	**Clindamycine**
LVX	**Lévofloxacine**
RIF	**Rifampicine**
SXT	**Triméthoprime + sulfaméthoxazole**
AK	**Amikacine**

الملخص

في الآونة الأخيرة، أصبحت جزيئات أكاسيد المعادن النانوية (MnO NPs) واحدة من أهم المواد النانوية التجارية في العالم. هذه الأهمية ترجع إلى تطبيقاتها المتعددة كما هو الحال في أجهزة الكشف عن الضوء والدهانات والغاز وأجهزة الاستشعار الحيوية والإلكترونيات، الليزر، الترانزستورات، الإلكترونيات الضوئية الخلايا الشمسية، مستحضرات التجميل، الطب الحيوي، صناعة الأغذية الطلاءات المضادة للتآكل، العوامل المضادة للبكتيريا والفطريات والمحفزات الضوئية. ولتطبيق جزيئات أكاسيد المعادن النانوية (MnO NPs) في هذه المجالات البارزة وتحسين أداءها وفاعليتها يحتاج إلى تصنيع خاص للتحكم في الشكل وطبيعة السطح، وكذلك الخصائص البصرية وهذا ما نصبوا ونتطلع له في بحثنا هذا وذلك بتحضير لجسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) ودراسة فاعليتها كمضادات للبكتيريا وذلك باستخدام المستخلص المائي لنبات الشيح (Artemisia herba alba)

Abstract

Recently, metal oxide nanoparticles (MnO NPs) have become one of the most important commercial nanomaterials in the world. This importance is due to its multiple applications such as in light detectors, paints, gas and biosensors, electronics, lasers, transistors, optoelectronics, solar cells, cosmetics, biomedicine, food industry, anti-corrosion coatings, antibacterial and antifungal agents and photo catalysts. To apply metal oxide nanoparticles (MnO NPs) in these prominent areas and improve their performance and effectiveness, special manufacturing is required to control the shape and nature of the surface. As well as the optical properties, and this is what we aimed for and are looking forward to in this research, by preparing copper oxide nanoparticles and studying their effectiveness as antibacterial agents, using the aqueous extract of the wormwood plant.

Résumé

Récemment, les nanoparticules d’oxydes métalliques (MnO NPs) sont devenues l’un des nanomatériaux commerciaux les plus importants au monde. Cette importance est due à ses multiples applications telles que les détecteurs de lumière, les peintures, les gaz et biocapteurs, l'électronique, les lasers, les transistors, l'optoélectronique, les cellules solaires, les cosmétiques, la biomédecine, l'industrie alimentaire, les revêtements anticorrosion, les agents antibactériens et antifongiques et les photocatalyseurs. Pour appliquer des nanoparticules d'oxyde (MnO NPs) métallique dans ces zones importantes et améliorer leurs performances et leur efficacité, une fabrication spéciale est nécessaire pour contrôler la forme et la nature de la surface. Ainsi que les propriétés optiques, et c'est ce que nous avons visé et attendons avec impatience dans cette recherche, en préparant des nanoparticules d'oxyde de cuivre et en étudiant leur efficacité en tant qu'agents antibactériens, à l'aide de l'extrait aqueux de la plante d'absinthe.

الكلمات المفتاحية: Artemisia herba alba — جسيمات أكسيد النحاس النانوية -- مضادات للبكتيريا –

المقدمة

قد برهنت الثورات الصناعية الكبرى على فشل الاعتماد على نظرية تراكم رأس المال في بناء وتطوير أي مجتمع والارتقاء باقتصاده، لذا فقد أضحى النتاج الذهني للإنسان في الابتكار والاختراع وهو الطريق الوحيد لتحقيق التطور والنهوض اقتصاديا واجتماعيا.

وبعد تلك السلسلة من الثورات والانتفاضات العلمية المتلاحقة والتي أدت إلى إحداث ثورات في مجالات الطب والدواء والمواد والطاقة والكمبيوتر وتكنولوجيا المعلومات، تأتي (تكنولوجيا النانو Nanotechnology) التي كثيرا ما يتردد صداها على مسامعنا في هذه الأيام، حيث تؤدي هذه التكنولوجيا المتقدمة الدور الرئيسي الأول في النهوض الاقتصادي المبني على المعرفة ومن ثم فقد لقب باسم "تكنولوجيا القرن الحادي والعشرين". وتوجد تكنولوجيا النانو بالفعل في كثير من الأشياء التي من حولنا بصورة أو بأخرى حيث يتعاظم تطبيق تلك التكنولوجيا الجديدة يوما بعد يوم. وسوف تؤتي الأبحاث العلمية الجارية حاليا وبكثافة، في دول العالم المهتمة بعلوم وتكنولوجيا النانو ثمارها لتصبح تلك التكنولوجيا المتقدمة هي القاسم المشترك في جميع الصناعات وجزء مهم لا يمكن الاستغناء عنه أو تهميشه ، فعلى سبيل المثال في مجال الصحة والطب ومع التقدم في تكنولوجيا التشخيص، سوف يتمكن الأطباء من تقديم الرعاية الصحية الكاملة المتمثلة في الفحص الطبي الدقيق، وذلك بهدف إيجاد الدواء المناسب الذي سوف يصمم خصيصا لكل مريض على حدة، وفقا للتركيب الجيني، وذلك بهدف تجنب الآثار الجانبية الغير مرغوب فيها.

تمتلك أكاسيد العناصر الانتقالية النانوية خواص فيزيائية وكيميائية فريدة نظرا لصغر حجمها وهيكلها الإلكتروني المعدل والكثافة السطحية العالية. ان تقليل حجم الجسيمات يؤثر على ثلاث مجاميع مهمة من الخصائص في أي مادة.

.أولا: الخصائص الهيكلية للأكاسيد النانوية: وتشمل التماثل الشبكي والتركيب البلوري حيث أصبحت الأهمية المتزايدة للطاقة الخالية من التوتر السطحي مع تقليل حجم الجسيمات موضوعا مثيرا لعلماء المواد .قد يتم تحفيز وتعديل الخصائص الهيكلية من خلال تصغير حجم الجسيمات الذي يرتبط بدوره بالاستقرار الديناميكي والحراري للجسيمات النانوية وذلك بسبب ان الطاقة السطحية العالية للجسيمات المواد النانوية وتفاعلها مع البيئة المحيطة به قد يؤدي إلى تدمير وجودها. لذلك يجب أن يكون للجسيمات النانوية طاقة حرة منخفضة السطح من أجل إظهار الاستقرار الميكانيكي والهيكلية. وقد لوحظ هذه الظاهرة الهيكلي في أكاسيد TiO_2أو VOx ، AL_2O_3أو MoOx من ناحية أخرى ، فقد لوحظت التشوهات الهيكلية الناجمة عن الحجم المرتبطة بالتغيرات في هيكل الجسيمات النانوية من NiO، Fe_2O_3مع انخفاض حجم الجسيمات ، يزداد عدد ذرات السطح والمساحة السطحية بشكل متناسب والذي غالبا ما يؤدي الى توليد ضغط كبير أو اجهاد وهزات هيكلية متزامنة.

ثانيا: الخصائص الإلكترونية للأكاسيد النانوية: يمكن ملاحظة الحجم الكمي أو تأثير الحبس الكمومي في المواد النانوية ذات متوسط الحجم والذي يؤدي الى توسيع فجوات النطاق الضوئي للمواد النانوية مقارنة بجزيئاتها الكبيرة، ويعتقد أن هذا التأثير ينشأ أساسا من البنى الإلكترونية المنفصلة وذات الشبيهة بالذرة للجزئيات النانوية. ثالثا: الخصائص الكيميائية والفيزيائية ان الأكاسيد

الفلزية ذات الأحجام الجزيئية الكبيرة تظهر عموما فجوة نطاق أصغر من الأكاسيد الفلزية النانوية وبالتالي تظهر تفاعل كيميائي منخفض. ومن المعروف أن انخفاض حجم الجسيم يؤدي الى زيادة حجم فجوة النطاق وبالتالي تفاعل كيميائي أسرع. تنشأ

الخصائص الهيكلية عادةً من إعادة ترتيب أو إعادة الشكال الهندسية، في حين تنشأ الخصائص الإلكترونية من وجود فجوات متوسطة في الجسيمات النانوية هذا يسمح بإمكانية التلاعب في خواصها عن طريق التأثيرات السطحية.

لقد ثبت أن الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن قادرة على زيادة أنشطة التفاعل الكيميائي بسبب النسبة العالية للذرات السطحية ذات التكافؤ الحر إلى مجموعة الذرات الكلية.

تهدف هذه الدراسة الى التحضير الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس بواسطة نبات الشيح ودراسة نشاطها المضاد للبكتيريا.

الفصل الأول: ماهية الجسيمات النانوية وطرق تحضيرها وتشخيصها وتطبيقاتها المختلفة.

الفصل الثاني: تحضير جسيمات أكسيد النحاس والدراسات السابقة.

الفصل الثالث: التصنيع الحيوي لجسيمات النحاس النانوية

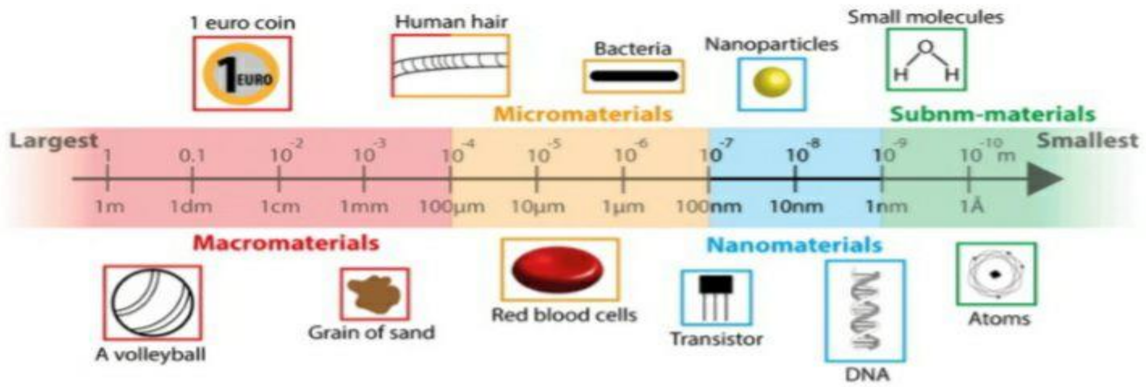
الفصل الأول

I) مقدمة:

خلال الأعوام القليلة الماضية انتشرت كلمة صغيرة ذات إمكانات كبيرة بسرعة إلى وعي الناس، تلك الكلمة هي النانو Nanoواستحضرت في الكثير من الاعتقادات والآمال عن تغير كبير في كل جوانب العلم، الهندسة، الاقتصاد، الطب والحياة اليومية وحتى إدراك البشرية لموقعها من الكون كلمة صغيرة رأى فيها المتفائلون ترياقا لكل مشاكلنا واعتبرها المتشائمون الخطوة التالية نحو الأسلحة الكيميائية والحيوية

1.I) ماهية الجسيمات النانوية:

الجسيمات النانوية هي عبارة عن مجموعات صغيرة من الذرات ذات بعد واحد أو أكثر في حجم 1 الى 100نانومتر. مصطلح "نانو" مشتق من الكلمة اليونانية " نانوس" والتي تعني قزم أو صغير للغاية النانومتر هو جزء من مليار من المتر أو10^(-9) متر [1] .والنانو مجال متعدد التخصصات يربط بين نطاق واسع من العلوم ، الهندسة والفيزياء والكيمياء والطب والسمة المميزة المشتركة هي الحجم، في هذه النطاق من البنية النانوية غالبا ما تظهر المواد ظواهر فيزيائية وكيميائية وبيولوجية فريدة ومتغيرة من نظيرتها السائبة ،انها تعرض خصائص مميزة بسبب شكلها وحجمها النانوي وتوزيعها ومساحة السطح العالي الى نسبة الحجم وعدد كبير من الزوايا والحواف والجوانب النشطة العالية، وعيوب السطح ذات الطاقة العالية مقارنة بالجزء الأكبر[2] وقد أدى صغر أحجام ومقاييس تلك المواد الى أن تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية الكبيرة الحجم التي تزيد أبعادها على100 نانومتر ، وأن تتوافر بها صفات وخصال شديدة التميز لا يمكن أن توجد مجتمعة في المواد التقليدية . وتعد المواد النانوية هي مواد البناء للقرن الحادي والعشرين ولبناته الأساسية [3]. ويقصد بعلم النانو هو العلم الذي يهتم بدراسة وتوصيف المواد النانوية وتحديد خواصها وخصائصها الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية، إلى جانب دراسة الظواهر المرتبطة بها الناشئة عن تصغير أحجامها. وغني عن القول أن تخفيض أحجام ومقاييس المواد إلى مستوى النانومتر ليس هدفا في حد ذاته بل هو فلسفة علمية متطورة وانقلاب نوعي وعلمي على كلاسيكيات وثوابت النظريات الفيزيائية والكيميائية، تهدف إلى إنتاج فئة جديدة من المواد تعرف بالمواد النانوية لتتناسب خصائصها المميزة مع متطلبات التطبيقات التكنولوجية المتقدمة في هذا القرن وتعزيز الأداء بطريقة فريدة وغير مسبوقة [3].

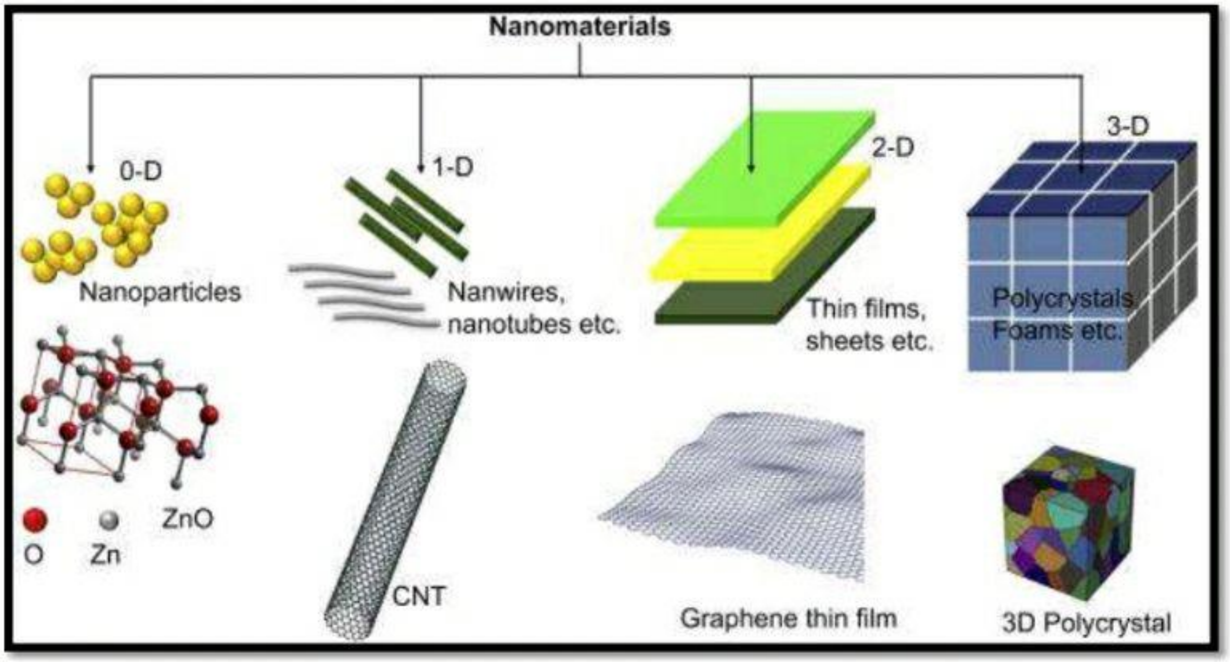


الشكل (I–1) : مقارنة حجم المادة من المستوى الكلي إلى المستوى الذري[4]

2.I) تصنيف المواد النانوية :

تتغير تصنيفات المواد النانوية بشكل متكرر بسبب الاكتشافات الجديدة المستمرة للمواد النانوية الأبعاد في علم النانو وتكنولوجيا النانو. حتى الآن، هناك عدة فئات من المواد النانوية. يتم تصنيفها بشكل عام:

- (0D) صفر بعد المواد التي يقل طولها عن 100 نانومتر في جميع أبعادها، مثل الجسيمات النانوية، والنقاط الكمومية والفوليرين.
- (1D) أحادية البعد المواد ذات البعد الواحد هي مواد عيانية واثنين من الأبعاد الثلاثة في نطاق النانو (أقل من 100 نانومتر) على سبيل المثال، العصي النانوية، والأسلاك النانوية، والأنابيب النانوية.
- (2D) ثنائية البعد المواد التي لها بعدان من الأبعاد الثلاثة تكون خارج مقياس النانو (أعلى من 100 نانومتر) وواحدة بمقياس نانوي، على سبيل المثال، الطبقات النانوية، والأغشية النانوية، والطلاءات النانوية.
- (3D) ثلاثية الأبعاد المواد التي تزيد أبعادها عن 100 نانومتر، و الموجودة في الطور السائب، على سبيل المثال المركبات النانوية، والبلورات المتعددة، وما إلى ذلك. [5]



الشكل (I-2)تصنيف المواد النانوية

I.3) خصائص المواد النانوية:

تتمتع المواد النانوية بتطبيقات هائلة في مجال الإلكترونيات الضوئية وأجهزة العرض والحفز والإلكترونيات الدورانية والتشخيصية وأجهزة الاستشعار نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتميزة التي تعتمد على الحجم [29]

إذاكان حجم المادة انخفض الى مقايس الطول النانوي تتغير خصائصه وتتصبح حساسة للشكل والحجم.

I.3.1) الخواص الميكانيكية

وتزداد الخواص الميكانيكية للمادة النانوية مع انخفاض الحجم، لأن الحجم الأصغر يقل احتمالية وجود الشوائب، وتصبح الجسيمات أكثر نقاء وتجانسا. مع انخفاض حجم المادة، تزداد مساحة السطح البيني للمادة بشكل كبير مع سطح خالٍ من العيوب، مما يؤدي إلى تحسين قوتها والتي تختلف تمامًا مقارنة بالجسيمات الدقيقة وتلك المواد السائبة[30] يتم تعديل الصلابة، واللدونة الفائقة، وقوة الخضوع، والمسامية، والمتانة، وتأثير حجم الحبوب بشكل كبير عن طريق معالجة حجم

المادة في نظام النانو. يؤدي الانخفاض في حجم الجسيمات إلى زيادة حدود الجسيمات داخل المادة. وتقاوم نسبة أكبر من الحدود نمو الشق، وبالتالي تزيد المتانة.

I.3.2.) الخصائص البصرية

تعتمد الخصائص البصرية للمواد النانوية على الحجم والشكل والتركيب. إن تقليل الحجم له تأثير كبير على الخواص البصرية بسبب تأثير الحجم الكمي وتأثير رنين البلازمون السطحي. وفقا لتأثير الحجم الكمي، فإن طاقة فجوة النطاق تزداد مع انخفاض حجم الجسيمات [31] وبالتالي فإن الجسيمات النانوية المختلفة تنتج ألوانًا مختلفة عند تحفيزها بالأشعة فوق البنفسجية. يتم تحديد لون المواد النانوية من خلال الطول الموجي للضوء الذي تمتصه. تحتوي الكتلة النانوية ذات الحجم المختلف على فجوة شريطية مختلفة، وبالتالي لها أطياف امتصاص مختلفة وبالتالي لون مختلف. في المنطقة المرئية تنتج الجسيمات النانوية نطاق امتصاص SPRللأشعة فوق البنفسجية ينشأ نطاق

SPR من التذبذب المتماسك للإلكترونات الحرة في نطاق التوصيل بسبب تأثير حجم الجسيمات الصغير الناجم

التفاعل الكهرومغناطيسي مع انخفاض حجم الجسيمات النانوية، هناك زيادة كبيرة في عرض النطاق SPR

الى جانب تحول في موضع الرنين وإنتاج ألوان مكثفة. ولهذا السبب فإن للجسيمات النانوية تطبيقات عميقة كجهاز استشعار، وعوامل تصوير، وكاشف، وما إلى ذلك. [5]

I.3.3) الخصائص الكهربائية

تصف الخواص الكهربائية للجسيمات النانوية أساسيات التوصيل الكهربائي للقضبان النانوية والأنابيب النانوية والمركبات النانوية. عندما يتناقص حجم الجسيمات تحت نصف قطر بور، ويتناقص التشتت السطحي، وتصبح الإلكترونات محصورة أكثر[32]

وينتج عن ذلك زيادة في فجوة النطاق مما يعزز التوصيل الكهربائي للمادة النانوية. ونظرًا لمساحة سطحه الأكبر من الجسيمات النانوية، فإنه يمكنه تخزين المزيد من الطاقة، وبالتالي تحسين الخواص الكهربائية. وبالمثل، يؤدي تقليل قطر السلك النانوي إلى زيادة عدد أنماط موجة الإلكترون التي تساهم في التوصيل الكهربائي.

4.3.I) الخواص الكيميائية:

يعتمد التفاعل الكيميائي على المساحة السطحية المتاحة للجزيء. توفر نسبة مساحة السطح الأكبر إلى الحجم للجسيمات النانوية الأصغر مساحة سطح أكبر للتفاعل، وبالتالي يزداد نشاط التفاعل الكيميائي مع انخفاض الحجم

5.3 I) الخصائص الحرارية:

تعتمد الخواص الحرارية للمادة بشكل أساسي على سلوك الفوتون. نظرًا لتقليل البعد إلى المقاييس النانوية، فإن حجم المسار الحر للفوتون وطوله الموجي. نظرًا لاحتجاز الفوتون ونقل تكميم الجسيمات النانوية يمكن مقارنته بمتوسط الفوتون، تغير نقل الفوتون داخل المواد النانوية بشكل كبير، وبالتالي يغير الخواص الحرارية [33].

تم العثور على الجسيمات النانوية ذات نقطة انصهار منخفضة والتي تقل مع حجم الجسيمات لأن الطاقة السطحية تزيد مع زيادة مساحة السطح. يمكن أن يعزى انخفاض نقطة الانصهار إلى التغير في نسبة الطاقة السطحية إلى طاقة الحجم كدالة لحجم الجسيمات

4.I) طرق تحضير الجسيمات النانوية:

تكتسب الأبحاث من مختلف التخصصات الاهتمام لتجميع المعادن النانوية والمواد المعدنية بسبب التطبيقات متعددة التخصصات والجسيمات النانوية لأكسيد المعدن لها خصائص فيزيائية وكيميائية متميزة بسبب حجمها الصغير ومساحة سطحها النشطة العالية. بالإضافة إلى ذلك، فإن عدم تمركز إلكترونات التكافؤ في الذرة يختلف باختلاف حجم المادة. يمكن أن يؤثر التغييران المذكوران أعلاه على الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمادة مثل فجوة النطاق، والنشاط السطحي، والخاصية البصرية، والخاصية المغناطيسية وما إلى ذلك. وبما أن الجسيمات النانوية المعدنية تظهر خواص فيزيائية وكيميائية فريدة تعتمد على الحجم، فقد أصبح من الضروري بعد ذلك تصنيع جسيمات نانوية موحدة بالحجم والشكل المطلوب. [5]

وعلى الرغم من وجود العديد من الأدوات والطرق المستخدمة في إنتاج وتخليق المواد النانوية بمختلف فئاتها وبدرجات

متفاوتة من الجودة والسرعة والتكلفة، إلا أن جميع هذه الطرق يمكن أن تندرج تحت طريقتين تقنيتين وهما النهج من الأعلى إلى الأسفل ومن الأسفل إلى الأعلى [3]

1.4.I) طريقة من الأعلى الى الأسفل:

تتضمن هذه الطريقة النهج التدميري للنظام اذ يبدا من الجزيئات الكبيرة الى جزيئات صغيرة ثم تحويلها الى مواد نانوية باستخدام الطحن او احدى تقنيات التحليل الأخرى وهذه أليات مميزة وبسيطة التنفيذ وتتجنب استخدام المركبات المتطايرة والسامة التي توجد عادة في تقنيات التصاعدي. ومع ذلك، فإن جودة الجسيمات النانوية التي يتم تحضيرها بهذه الطرق تكون مقبولة لكنها تكون ضعيفة بالمقارنة مع المواد التي تنتجها أساليب الحديثة من الأسفل إلى الأعلى. حيث تظهر عيوب بسبب معدات الطحن وجسيمات ذات مناطق سطحية منخفضة وتوزيعات الشكل والحجم غير المتناسقة والطاقة العالية الازمة لإنتاج جسيمات صغيرة نسبيا. بغض النظر عن هذه العيوب، المواد النانوية الناتجة من الطحن ل تزال تستخدم، بسبب بساطة تصنيعها. [6]

2.4.I) طريقة من الأسفل الى الأعلى:

يستخدم النهج التصاعدي الذري أو الجزيئي كمصدر للمادة التي يتم تحويلها كيميائيا إلى جزيئات نانوية أكبر

وهذا النهج له ميزة كونه أكثر ملاءمة من النهج من أعلى إلى أسفل. وذلك من خلال التحكم في التفاعلات الكيميائية وبنية الجسيمات النانوية المتكونة، هذا يتأثر على حجم وشكل وتكوين الجسيمات النانوية، لهذا السبب، يُنظر إلى الجسيمات النانوية الناتجة من التفاعلات التصاعدية والقائمة على أساس كيميائي، على أنها ذات جودة أعلى ولها تطبيقات أكثر . هذا أدى إلى نمو مجموعة من التقنيات تعتمد على نهج من الأسفل إلى الأعلى لتحضير الجسيمات النانوية. يمكن تصميم العديد من هذه التقنيات ليتم تنفيذها في حالت الغاز والسائلة والصلبة، ومن ثم إمكانية تطبيق هذه التقنيات من الأسفل إلى الأعلى لمجموعة واسعة من المواد. تتطلب معظم تقنيات هذه الطريقة معقدات عضوية أو أملاح معدنية مناسبة لاستخدامها كمواد كيميائية مما يؤدي إلى نشوء الجسيمات النانوية. [7]

تهدف طريقة الإنتاج هذه إلى الحصول على هياكل ثانوية لها خصائص وسمات لا تتوفر في المواد التقليدية الأخرى التي لها نفس التركيب الكيميائي، مما يعني إضافة وظائف وقدرات جديدة متميزة، هذه الهياكل هائلة عندما يتم تضمينها كعناصر ومكونات أساسية في التصنيع أجهزة نانوية مختلفة. [3]

وفي إطار هذا الهدف فإن نمط إنتاج المواد والأجهزة النانوية بالطريقة التصاعدية يتطلب توافر ثلاثة عناصر رئيسية

1) جزيئات المادة، والتي يطلق عليها " لبنات البنية الجزيئية " هذه الجزيئات الاصطناعية لديها القدرة على الارتباط مع جزيئات أخرى من مواد أخرى بتكوين تراكمات من الجزيئات يتم ترتيبها لتحتل أماكنها بالهياكل النانوية حسب النموذج المصمم.

2) توافر الطرق المناسبة والدقيقة التي يمكن من خلالها استخدام هذه اللبنات الجزيئية لبناء الهياكل النانوية المراد تصنيعها .

3) القدرة على توظيف تلك الهياكل النانوية المصنعة في صناعة الأجهزة الدقيقة صغيرة الأحجام، والتي قد تصل مقاييس أبعادها إلى عدة ميكرو مترات أو بعض مليمترات [3]

-ومن بين الطرق التي تندرج تحت الطريقتين المذكورتين سابقا نجد

I.4.3) طرق التركيب الكيميائية والفزيائية

I. 4.3.1) التقنية الحرارية

هذه هي الطريقة الأكثر مرونة حيث يتم استخدام المذيبات القطبية عند درجة حرارة وضغط أعلى من نقطة الغليان. في ظل ظروف التفاعل هذه ترتفع ذوبان المواد المتفاعلة بشكل كبير ويتم التفاعل عند درجة حرارة منخفضة.

يمكن التحكم في توزيع حجم الجسيمات النانوي عن طريق معالجة العديد من معلمات التفاعل مثل درجة الحرارة والضغط وزمن التفاعل وما إلى ذلك. [5]

2.3.4.I) الترسيب الكيميائي

هذه طريقة تصنيع فعالة من حيث التكلفة حيث تتشكل البلورات النانوية الغروية أحادية التشتت في المحاليل المائية أو العضوية يتم ضبط الجسيمات عن طريق التحكم في إطلاق الكاتيونات والأنيونات من المادة المتفاعلة، وينتج عن التنظيم السليم لحركية الترسيب حجم الجسيمات المرغوب فيه. وبالتالي من المهم تنظيم عوامل مثل الرقم الهيدروجيني، وتركيز الأيونات، ودرجة الحرارة أثناء هطول الأمطار [5]

3.3.4.I) طريقة سول – جل

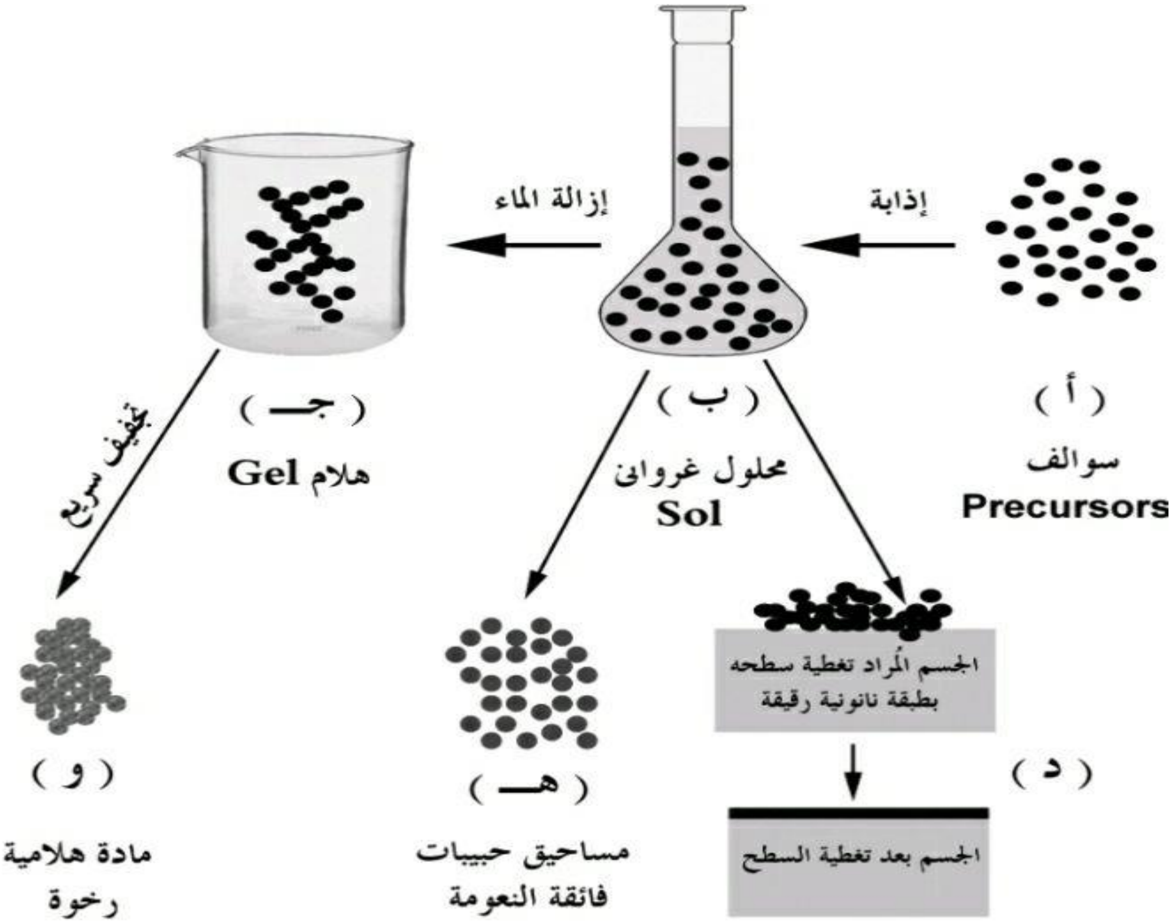
هذه طريقة كيميائية رطبة تستخدم إما محلولًا كيميائيًا أو غروانيًا (سول) يعمل كمقدمة لإنتاج شبكة متكاملة من البوليمرات (الجل) عادة، يتم استخدام كلوريدات المعادن أو ألكوكسيدات كمواد أولية تخضع لتفاعل التحلل المائي والتكثيف المتعدد لتكوين جسيمات نانوية غروانية منتشرة في المذيب. تبدأ جزيئات المحلول في تكوين شبكة مستمرة مع الطور المائي أو السائل (الجل) ويتم تجفيفها. يمكن ترسيب المحلول الملحي على الركيزة الصلبة للحصول على طبقة رقيقة أو استخدامه لإنتاج شكل مسحوق. بعد التجفيف، تتم إزالة السائل من الجل. وأخيرًا، يتم إجراء التكليس أو المعالجة الحرارية لتحسين الخواص الميكانيكية أو الخواص الأخرى للجسيمات. يمكن تصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية بهذه الطريقة.

يتم توضيح الآلية الأساسية المستخدمة في تخليق الجسيمات النانوية لأكسيد الفلز بواسطة كيمياء هلام السول بناء على التحلل المائي وتكثيف ألكوكسيدات الفلز M(OR)n بناء على النحو التالي:

تفاعل التحلل المائي: MOR+H2O MOH ROH

تفاعل التكثيف: MOH+ROMM-O-M ROH

(NPs أكسيد المعادن) [5]



الشكل (1-3) : رسم تخطيطي مبسط يبين مراحل انتاج المواد النانوية من خلال طريقة سول – جل الكيميائية التي تعد الطريقة الأولى المستخدمة في انتاج كميات ضخمة من مواد النانو على النطاق الصناعي [3]

4.3.4.1) الاستئصال بالليزر:

إنها عملية تتم فيها إزالة المواد من الركيزة الصلبة عن طريق التشعيع باستخدام شعاع الليزر النبضي. يمكن لهذه التقنية

تبخير المواد التي لا يمكن تبخيرها بسهولة. عند تدفق الليزر الصغير، تمتص المادة طاقة الليزر وتسخن، وفي النهاية تتسامى المادة أو تتبخر عند تدفق الليزر العالي، يتم تحويلها عادةً إلى بلازما. تعتمد الخصائص البصرية للمادة على شدة شعاع الليزر، وكمية المادة التي تمت إزالتها، وطول موجة الليزر [5]

5.3.4.I) تقنية الانحلال الحراري

إنها طريقة كيميائية يمكن من خلالها تصنيع المواد النانوية في شكل مسحوق مع نطاق واسع من التوزيع الحجمي. هنا تتحلل المواد الكيميائية المتفاعلة إلى مركب صلب وتتبخر المنتجات الثانوية بعيدًا ، ومن خلال اتباع معاملات التفاعل مثل إجراء التحلل في مذيب خامل أو إبطاء وقت التفاعل، يمكن إنتاج مواد نانوية ذات حجم موحد . [5]

6.3.4.I) ترسيب البخار الكيميائي (CVD)

يتضمن مبدأ ترسيب البخار الكيميائي إنتاج مواد نانوية على سطح صلب أو محفز في الطور الغازي عند درجة حرارة أعلى في تقنية الأمراض القلبية الوعائية، يتم تعريض الركيزة الصلبة إلى مادة أولية متبخرة ثم تتفاعل جزيئات المادة الأولية المتطايرة أو تتحلل على سطح الركيزة الساخنة لتكوين الرواسب، إنه يعطي مواد نانوية صلبة فائقة النقاء وعالية الأداء .[5]

7.3.4.I) التخفيض الكيميائي

إنها طريقة تركيبية بسيطة يمكنها إنتاج جسيمات نانوية مستقرة. يمكن التحكم في نواة ونمو الجزيئات عن طريق تحسين حالة التفاعل مثل تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة وزمن التفاعل وما إلى ذلك. وهنا يتم إجراء تفاعل الاختزال للملح الأيوني في مذيب مناسب باستخدام عامل اختزال. في بعض الأحيان يتم أيضًا استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي كعوامل تثبيت. وحمض الأسكوربيك وما إلى ذلك . [5]

عوامل الاختزال الأكثر استخدامًا هي سترات الصوديوم و بوروهيدريد الصوديوم والبولي فينيل بيروليدون

8.3.4.I) تكثيف الغاز الخامل

هذه الطريقة مناسبة لتخليق جسيمات نانوية معدنية صفرية التكافؤ هنا يتم تبخير المعادن غير العضوية داخل غرفة التفريغ العالية جدًا عادة ما تكون مليئة بالأرجون أو الهيليوم. يؤدي هذا إلى حدوث تصادم بين الذرات داخل جزيئات الغاز والذرات، وتفقد ذرات المعدن المتبخر طاقتها بسرعة أثناء الاصطدام. يبرد البخار بسرعة ويتكثف في النهاية إلى بلورات صغيرة. تتراكم البلورات النانوية ذات الحجم 2-100 نانومتر على إصبع بارد مملوء بالنيتروجين السائل. [5]

4.4.I)الطريقة البيولوجية

التصنيع الحيوي للجسيمات النانوية باستخدام البكتيريا تعتبر الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات والفيروسات مصنع حيوي لإنتاج الجسيمات المعدنية النانوية مثل الفضة والذهب والبلاديوم وكبريتيد الكودميوم.

لقد ظهرت استخدامات الكائنات الحية الدقيقة لتخليق الجسيمات النانوية بطريقة جديدة نظرًا لاستقلالها المتأصل لإزالة السموم والذي يتضمن تقليل أيونات المعادن عن طريق التمعدن الحيوي، أو الامتصاص الحيوي، أو التراكم الحيوي، من بين الكائنات الحية الدقيقة يمكن للبكتيريا تصنيع جسيمات معدنية نانوية غير عضوية داخل أو خارج الخلية. تتضمن التقنية خارج الخلية الاختزال الحيوي للأيونات المعدنية إما على سطح جدار الخلية أو في الوسط المحيط، بينما تتضمن الطريقة داخل الخلايا تخليق الجسيمات النانوية داخل الخلية بينما تتضمن الطريقة داخل الخلايا تخليق الجسيمات النانوية داخل الخلية البكتيرية. على سبيل المثال، يمكن للبكتيريا ذات الانجذاب المغناطيسي أن يتم تصنيعها في الجسيمات النانوية المغناطيسية في الجسم الحي عن طريق الاختزال الحيوي الأنزيمي ومواءمتها في الجسيمات المغناطيسية . [8]

تنمو بعض البكتيريا وتعيش في بيئة ذات تركيز عالي من الأيونات المعدنية بسبب مقاومتها للمعادن. تتضمن آليات المقاومة التدفق، وتغيير السمية من خلال الاختزال الأنزيمي أو الأكسدة، والامتزاز، والتراكم، وأخيرا ترسيب المعادن . [5]

5.I) تشخيص جسيمات النانو

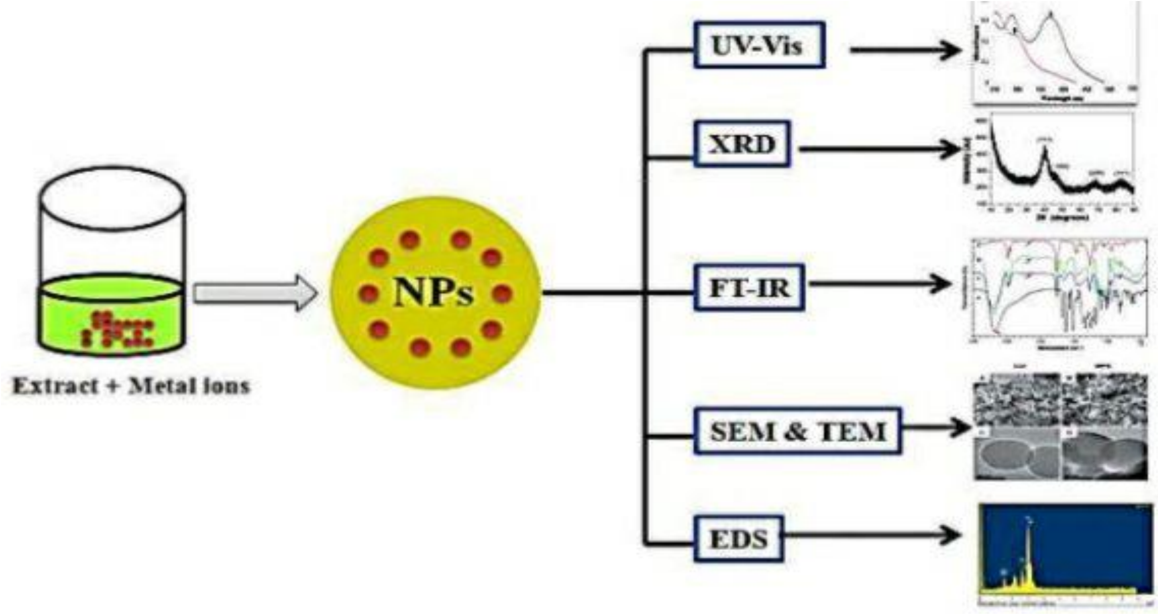
1.5.I) وسائل التشخيص :

نعني بوسائل التشخيص تلك الأدوات والتقنيات التي تستخدم في اختبار المواد النانوية المنتجة من أجل تعيين خواصها واكتشاف الميزات الجديدة التي تمتلكها. ولا شك أن حاجة العاملين والباحثين في مجال تكنولوجيا النانو إلى مهارات فائقة في استخدام وتشغيل هذه الأجهزة، وأن يتمتعوا بخلفية علمية قوية تؤهلهم لتحليل وتفسير مخرجات نتائجهم، هو أحد العناصر الأساسية التي يجب أن تتوفر لدى العلماء العاملين في هذا المجال.

وبالرجوع إلى أبعاد المواد النانوية، والتي تتراوح بين 1 و100 نانومتر، فلنتوقع مدى الجهد الكبير الذي بذله علماء النانو في إيجاد طرق جديدة أو تطوير طرق سابقة، من أجل التعامل مع هذه الأجسام للمنخفضة في الحجم، و يتم قياس

خصائصها بعناية ودقة، ولذلك لا بد من وجود وسيلة تمكننا من رؤية هذه الجسيمات الصغيرة جداً، والتي لا تتجاوز مجموع أطوال أقطار بضع ذرات، بشكل مباشر، مما يمكن للباحث من الحكم عليها وتحديد خصائص تركيبها[3]

أدت الخصائص المثيرة للاهتمام للجسيمات النانوية إلى تقدم هائل في المواد النانوية في مجموعة واسعة من التطبيقات. تعتمد هذه التطبيقات على المبادئ الجوهرية والخارجية مثل توزيع الحجم، الشكل، خصائص السطح، الامتزاز إلى قطر الجسيم، صافي شحنة السطح، البنية الداخلية، الاستقرار المادي، التجانس، الامتزاز إلى الجزيئات الحيوية، متوسط الجزيئات الحيوية، توزيع الجسيمات النانوية. والتجميع والتلبد في مذيب مختلف. وبالتالي، يمكن للبروتوكولات الاصطناعية وتقنيات توصيف النانو المتطورة التعامل مع تكوين وطول وتصميم الجسيمات النانوية في نطاق النانومتر وستؤدي بالتأكيد إلى تقدم هائل في جميع مجالات العلوم والتكنولوجيا تقريبًا. توفر الصور أو الأطياف الناتجة الإجابات لمعرفة ما إذا كان يمكن استخدام جسيمات نانوية معينة في تطبيق معين أو لتحسين طريقة تركيبها وظائفها الكيميائية . [5]



الشكل (I-4) : بعض طرق توصيف وتشخيص المواد النانوية [28]

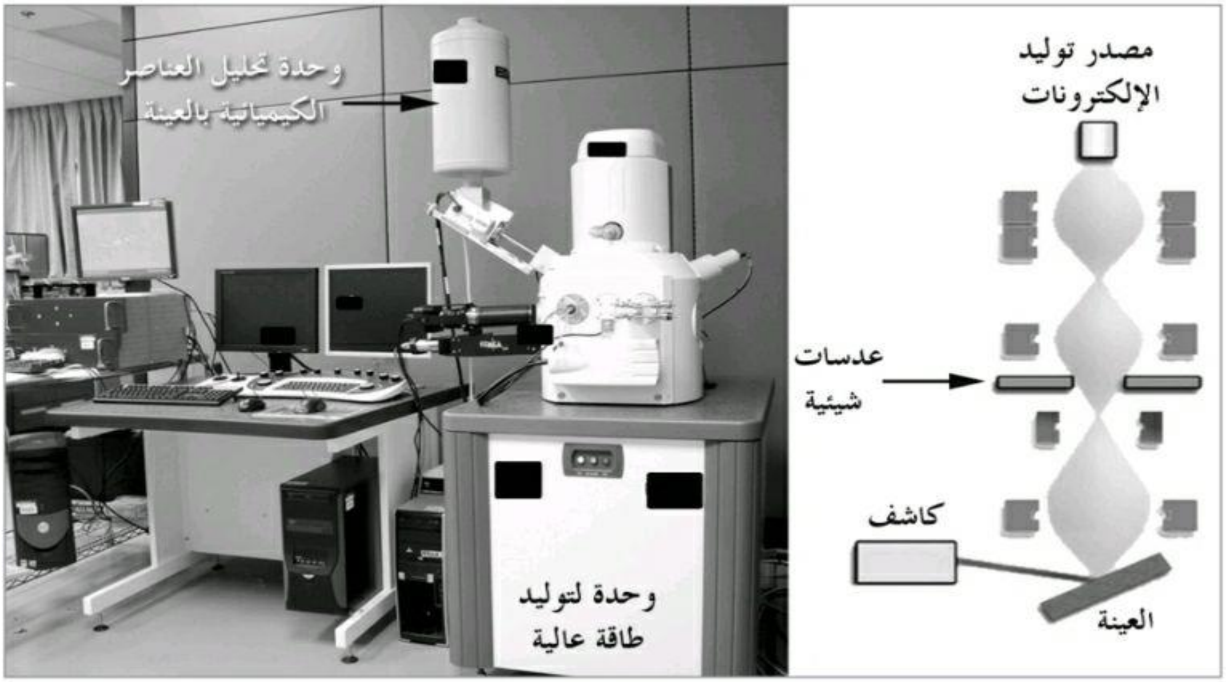
تقنيات التشخيص	الأجهزة المستخدمة	تحليل الميزات
التشخيص المجهري	SEM	حجم الجسيمات – التشكل – والتوزيع
	TEM	حجم الجسيمات– التشكل – والتوزيع
	AFM	البنية الطبوغرافية أو السطحية
تشخيص التشتت	XRD	التبلور – متوسط حجم الجسيمات
	EDX	النقاء والتكوين
	DLS	توزيع الحجم في المحلول
التشخيص الطيفي	UV-vis	الرنين السطحي للجسيمات النانوية
	FTIR	تحديد المجموعات الوظيفية على سطح الجسيمات النانوية
	XPS	تحليل الذرات السطحية

الجدول (1): الأدوات التحليلية الأساسية المستخدمة في تشخيص الجسيمات النانوية.

I.2.5) المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يوفر المجهر الإلكتروني الماسح معلومات حول حجم وتشكل السطح وتوزيع الجسيمات النانوية من خلال التصور المباشر. لتوصيف SEM، يجب تغيير تعليق الجسيمات النانوية إلى مسحوق جاف يتم بعد ذلك تركيبه على كعب العينة بشريط لاصق متبوعًا بطبقة من المعدن الموصل مثل الذهب أو النحاس في الرش عند فراغ منخفض أو التبخر في فراغ

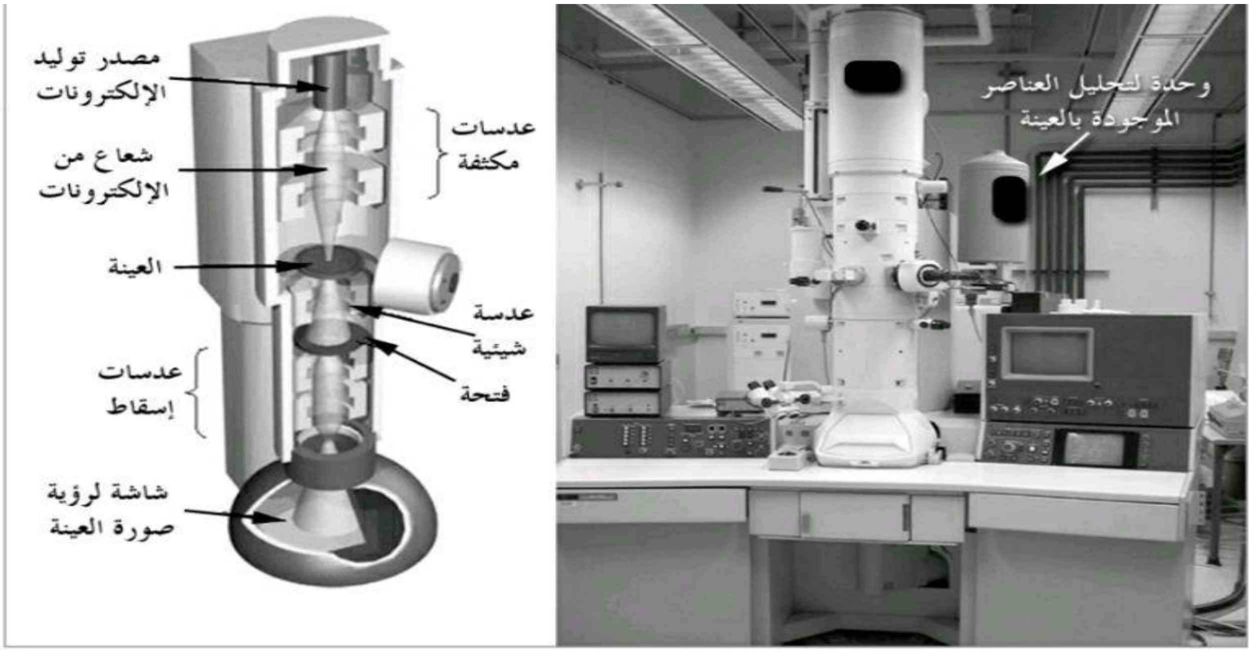
عالٍ لتجنب شحن العينة. يمكن أن يقوم المجهر الإلكتروني الماسح بتوليد شعاع دقيق مركّز من الإلكترونات التي يتم مسحها ضوئيًا وتشتتها مرة أخرى من سطح العينة الساقطة. عندما يتفاعل شعاع الإلكترونات مع النواة في العينة، تؤدي قوة الجذب الكولومية الناتجة إلى انحراف في مسار الإلكترون، يسمى تشتت رذرفورد المرن. سوف ينبعث جزء من هذه الإلكترونات الساقطة، ويعود للظهور من سطح العينة. وبما أن زاوية التشتت تعتمد على العدد الذري للنواة في العينة، فإن الإلكترونات الثانوية تتجمع بواسطة كاشف حساس للإلكترون. تقوم أجهزة الكشف بكشف الإشارات وتضخيمها وتحويلها إلى صورة على أنبوب أشعة الكاثود. الصورة المعروضة هي خريطة توزيع الإشارة ذات شدة مختلفة منتشرة من السطح الممسوح ضوئيًا للعينة. توفر هذه الصور معلومات مفصلة حول المعلومات الطوبولوجية والمورفولوجية والتركيبية للعينة[5] .



الشكل (5) :صورة فوتوغرافية لأحد أنواع المجهر الالكتروني الماسح الشائعة الاستخدام [3]

I. 3.5) المجهر الالكتروني النافذ(TEM):

يمكن أن توفر تقنيات المجهر الإلكتروني النافذ معلومات تركيبية وبنية نانوية لفيلم رقيق من عينة صلبة، إما في وقت واحد أو بطريقة تسلسلية. يعد تصوير عالي الدقة، جنبًا إلى جنب مع الحيود النانوي والتقنيات الطيفية، مهمًا للأساسيات دراسات في علم النانو وتكنولوجيا النانو. يتم توجيه شعاع الإلكترون عالي الطاقة المنبعث من كاثود التنغستن تحت الفولتية المتسارعة من خلال عدسات المكثف المغناطيسي للتفاعل مع عينة رقيقة. يجب تحضير عينة تحليل كرقاقة رقيقة جدًا حتى يتمكن شعاع الإلكترون من الإرسال والتفاعل أثناء مروره عبر العينة. يتفاعل شعاع الإلكترون مع الغشاء الصلب الرقيق بشكل رئيسي عن طريق الحيود الذي تعتمد شدته على اتجاه مستويات الذرات بالنسبة إلى شعاع الإلكترون؛ لأن شعاع الإلكترون ينحرف بشدة عن محور الحزمة الساقطة عند زوايا معينة، بينما في زوايا أخرى ينتقل الشعاع في الغالب. في بعض الأحيان، يمكن لحامل العينة إمالة العينة لتحقيق زوايا حيود محددة. وبالتالي، يمكن الحصول على صورة عالية التباين عن طريق حجب الإلكترونات المنحرفة بعيدًا باستخدام الفتحة للسماح فقط للإلكترونات غير المتناثرة بالمرور. وهذا يولد اختلافًا في كثافة الإلكترون الذي يصف المعلومات الموجودة على البنية البلورية . [5]



الشكل(6) : صورة فوتوغرافية للمجهر الالكتروني النافذ عالي الدقة ويظهر بجانب الصورة رسم تخطيطي للجهاز [3]

I. 4.5) الفحص المجهري للقوة الذرية (AFM)

هو تقنية عالية الدقة تستخدم طرف مسبار لمسح سطح العينة فعليًا لإنتاج صورة ثلاثية الأبعاد بترتيب النانومتر. تعد هذه التقنية المجهرية لمسبار المسح مناسبة للقياس الكمي لخشونة السطح بمقياس النانومتر وتصور نسيج السطح وتوفر معلومات دقيقة نوعية وكمية عن الخو اص الفيزيائية مثل توزيع حجم المادة في هذه الطريقة .

يتم مسح مسبار ذو طرف حاد يبلغ قطره 10 نانومتر متصل بالقرب من نهاية شعاع ناتئ عبر سطح العينة باستخدام الماسحات الضوئية الكهرو ضغطية. تتم عادة مراقبة التغيرات في تفاعل طرف العينة باستخدام نظام الكشف عن الرافعة الضوئية، والذي ينعكس عليه شعاع الليزر من الكابولي. تم جمع الإشارة المنعكسة بواسطة صمام ثنائي ضوئي حساس للموضع. اعتمادًا على المعلومات المتعلقة بالخصائص، عادةً ما يتم فحص العينات إما في وضع الاتصال أو عدم الاتصال.

في وضع الاتصال، يتم تشكيل الخريطة الطبوغرافية عن طريق النقر على اتصال وثيق للمسبار مع سطح المادة، بينما في وضع عدم الاتصال، يحوم مسبار المسح 50-150 ألف فوق سطح العينة. قوى التجاذب المؤثرة بين ذرات العينة والطرف يتم قياسها، ويتم إنشاء الصور الطبوغرافية باستخدام مسح الطرف فوق السطح . [5]

5.5.I)(XRD) حيود الأشعة السينية:

تعد حيود الأشعة السينية أداة تحليلية مهمة تستخدم في المقام الأول لتأكيد الهياكل البلورية لعينة صلبة، واتجاه البلورة المفردة، وثوابت الشبكة، ودرجة التبلور، وأبعاد خلية الوحدة، ونقاء الطور، والهندسة، و لتحديد متوسط حجم الجسيمات من الجسيمات النانوية.

يمكن الحصول على أطياف XRD عن طريق قياس الزوايا التي ينحرف عندها شعاع الأشعة السينية عن طريق

المستويات البلورية في العينة. في البلورات، يتم ترتيب الذرات عادة في نمط دوري في ثلاثة أبعاد. عندما يتفاعل شعاع الأشعة السينية الساقط أحادي اللون مع البلورة، فإنه ينتشر عبر ذرات البلورة المجاورة. الحد الأقصى للتشتت يتداخل مع نفسه ويتم التخلص منه في نفس الوقت. ولكن عندما يكون التشتت في اتجاه معين متطابقًا مع الأشعة المتناثرة من مستويات ذرية أخرى، فعندئذ يحدث الحيود. وفي ظل حالة الحيود هذه، تتحد الانعكاسات لتولد جبهات موجية معززة

حديثًا تتعزز مع بعضها البعض يتم الحصول على أنماط الأشعة السينية عن طريق قياس الزوايا التي ينحرف عندها شعاع الأشعة السينية عن المستويات البلورية للعينة. المعادلة التي يحدث بها الحيود تسمى قانون براغ [9]

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

n: عدد صحيح يعرف بترتيب الانعكاس

λ : الطول الموجي للأشعة السينية أحادي اللون، d:المسافة بين مستويين .

6.5.I) تشتت الضوء الديناميكي (DLS):

يعد تشتت الضوء الديناميكي أو التحليل الطيفي لارتباط الفوتون تقنية سريعة ومستخدمة على نطاق واسع لتحديد حجم و توزيع الجسيمات النانوية في المحاليل الغروية ، تخضع الجزيئات أو الجزيئات المعلقة للحركة البراونية في DLS

تم إنتاج الحركة البراونية بسبب قصف جزيئات المذيبات التي تتحرك بسبب طاقتها الحرارية. إذا تعرضت هذه الجزيئات أو الجسيمات لليزر (ضوء أحادي اللون)، فإن شدة الضوء المتناثر تختلف. ويعتمد مدى الاختلاف على حجم الجسيم. إن فحص هذه التقلبات في الشدة يحدد سرعة الحركة البراونية وبالتالي حجم الجسيم باستخدام معادلة ستوكس–آينشتاين [5]

$$rk = kT/6\pi\eta D$$

rk نصف قطر الكرة الجسيم ، k ثابت بولتزمان ، T درجة الحرارة ، D معامل الانتشار ،

ηلزوجة المذيب

I. 7.5) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

يعد التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية(uv-vis) تقنية توصيف أسرع وشائعة تستخدم لاستغلال

الميزات البصرية الفريدة للجسيمات النانوية المعدنية. وفقًا لنظرية مي، تنتج الجسيمات النانوية المعدنية أو المعدنية المختلفة ألوانًا مختلفة بسبب امتصاص وانعكاس الإشعاع الكهرومغناطيسي [10]، ويعزز الفوتون مع الإشعاع الكهرومغناطيسي الإلكترون من رابطة التكافؤ لسطح الجسيمات النانوية البلازمونية (الجسيمات التي يمكن أن تتفاعل كثافة الإلكترون مع

الإشعاع الكهرومغناطيسي) لنطاق التوصيل. يتبع إثارة الفوتون قانون لامبرت بير الذي يربط شدة الفوتون الساقط بالفوتون المرسل من خلال العينة بالمعادلة التالية [5]

$$A = \log10\,(I_0/I) = \varepsilon cl$$

(A) الامتصاصية , (I_0) : شدة الفوتون الساقط . (I) شدة الفوتون المرسل

(ε) : معامل الانقراض المولي للمادة ،(c): التركيز المولي

يؤدي التذبذب الجماعي المتماسك لإلكترونات نطاق التوصيل هذه إلى توليد نطاق رنين البلازمون السطحي في المنطقة المرئية من الأشعة فوق البنفسجية (200-800 نانومتر). تتبع الإلكترونات وضع اهتزاز محدد يعتمد على حجم الجسيم وشكله. تتكون مقاييس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية من مصدر ضوء (مصباح زينون) ، وعينة وحزم مرجعية، وجهاز أحادي اللون وكاشف. يتحرك الشعاع المرجعي من مصدر الضوء إلى الكاشف دون التفاعل مع العينة، بينما يتفاعل شعاع العينة مع العينة المعرضة للأشعة فوق البنفسجية، ويغير الطول الموجي بشكل مستمر. عندما يقوم الطول الموجي المنبعث برفع الإلكترون إلى مستوى جزيئي أعلى تنشأ الطاقة، يحسب الكاشف

نسبة الإشارة إلى شدة شعاع العينة الكمية (Io/I) أخيرًا يكتشف الكمبيوتر الطول الموجي الذي امتصت فيه العينة الكبيرة من الأشعة فوق البنفسجية عن طريق مسح الفجوة القصوى بين الشعاعين. عندما يتم تحديد فجوة كبيرة بين هذه الكثافات، حيث تكون شدة شعاع العينة أضعف بكثير من الشعاع المرجعي، يعتبر الكمبيوتر أن هذا الطول الموجي المحدد له أعلى امتصاص ويرسم نطاق امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. يكشف موضع وأعداد الأطياف المرئية فوق البنفسجية عن حجم المحور الذي يمكن أن يتردد صدى الإلكترونات عبره [10].

من خلال تحليل التباين في الحد الأقصى للامتصاص باستخدام أطياف الأشعة فوق البنفسجية، يمكن للمرء ملاحظة التغيرات في SPR للجسيمات النانوية المعدنية وتفسير المعلومات المتعلقة بحجم وشكل وتكوين محدد للجسيمات النانوية.

I .8.5) التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فوربيه(FTIR) :

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فوريه أداة مثالية وحساسة لتوصيف المجموعات الوظيفية ونوع الروابط بين الذرات وللتحقق من السمات الهيكلية للجسيمات النانوية المعدنية أو المعدنية. كما أنها تستخدم لتحديد عامل الاختزال أو عوامل التثبيت المرتبطة بسطح الجسيمات النانوية غير العضوية أو العضوية. تمتص الأجزاء الوظيفية المختلفة الموجودة في الجزيء الترددات المعنية في منطقة الأشعة تحت الحمراء الحادثة (4000 إلى 400 سم) من الطيف الكهرومغناطيسي. يتعامل المبدأ الأساسي للتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء مع الطول الموجي لضوء الأشعة تحت الحمراء الممتص وهو محدد للرابطة الجزيئية التي يمكن تمثيلها على شكل طيف. تهتز الروابط الكيميائية بترددات مختلفة تعتمد على نوع الروابط والمواد. يزداد تردد اهتزاز الرابطة الكيميائية مع امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي، مما يؤدي إلى الانتقال من الحالة الأرضية إلى الحالات المثارة المختلفة. تكشف ترددات الامتصاص هذه عن إثارة اهتزازات الروابط، وبالتالي فهي مميزة لنوع الرابطة أو المجموعة الوظيفية من الذرات المشاركة في الاهتزاز[5]

I .9.5)التحليل الطيفي للأشعة السينية الضوئية:

يعد التحليل الطيفي للأشعة (Xps) من أكثر التقنيات الطيفية شيوعًا للتحليل الكيميائي السطحي الكمي المستخدم السينية الضوئية لتحديد التركيب الأساسي والحالة الإلكترونية أو الكيميائية للعناصر الموجودة على المنطقة السطحية .للجسيمات النانوية. تدرس تقنية التوصيف الحساسة للسطح عينة على عمق 2-10 نانومتر باستخدام الأشعة السينية الناعمة ذات طاقة 200 الى 2000 فولت في XPS

يسقط فوتون الأشعة السينية على ذرة الجزيء الصلب تحت فراغ عالي للغاية، وينتج عن التأين وانبعاث إلكترون أساسي (الغلاف الداخلي) من مدارات الغلاف الداخلي لأعلى 10 نانومتر من سطح العينة. عدد الإلكترونات المنبعثة يحدد الطاقة الحركية للإلكترونات الضوئية ويحلل التركيب الإلكتروني لعناصر محددة على السطح. بالإضافة إلى ذلك، يمكن تحديد طاقة ربط الإلكترونات الموجودة على الذرات السطحية من الطاقة الحركية، مما يوفر معلومات حول حالة الأكسدة أطياف للجزيئات السطحية. ولذلك يمكن تسجيل قياس توزيع الطاقة الحركية باستخدام محلل طاقة الإلكترون [5]

I .6) تطبيقات النانو :

تمتلك جسيمات المواد النانوية عادة خواص جديدة وفريدة تتوفر في الجزيئات الكبيرة مثل زيادة القوة والمرونة والمغناطيسية والصلابة والحجم الصغير والتحكم في البنية وغيرها من الخصائص مما يسمح لها الحصول على خصائص جديدة ومطلوبة وذات تطبيقات واسعه جدا في مجالات مختلفة . من أهم هذه المجالات هي البيئة والزراعة والصناعة والغذاء والصحة و الطب [11-12].

I .1.6) الجسيمات النانوية في الطب:

لتقنية النانو تأثير كبير على مختلف جوانب الرعاية الصحية، من حيث إحداث ثورة في العلاجات الطبية من خلال تطوير منتجات طبية جديدة في مجال التشخيص السريع داخل الجسم الحي، والتصوير، وتوصيل الأدوية، وهندسة الأنسجة. تعمل تقنية النانو على توسيع حدود التشخيص الجزيئي الحالي وتسهيل تكامل العلاجات مع التشخيصات وتشخيصات نقطة الرعاية. نظرًا لصغر حجمها، فإن المواد النانوية إما تغير خصائصها البصرية أو تتألق، ومن ثم يتم تطبيق الجسيمات النانوية كعامل تباين لتتبع حركة الدواء أو البروتين المحقون داخل الجسم. إن حجم الجسيمات النانوية التي تحاكي البروتين يجعلها مناسبة لوضع العلامات الحيوية أو وضع العلامات. ومن أمثلة الجسيمات النانوية المستخدمة في وضع العلامات، جسيمات الذهب النانوية، وجسيمات أكسيد الحديد النانوية، التي يجري تطويرها لتشخيص وعلاج الأمراض ذات الآثار الجانبية الأقل [13].

I .1.1.6) توصيل الأدوية :

يتطلب تصميم الأدوية الوراثية وتسويقها نظامًا دقيقًا لتوصيل الأدوية داخل الخلايا لتحقيق النشاط الحيوي الأمثل. يوفر نظام توصيل الدواء المعتمد على النانو استراتيجية فريدة لتوصيل الأدوية إلى داخل أجزاء الجسم الصغيرة وسهولة اختراقها عبر جدران الخلايا، وتُستخدم الجسيمات النانوية كأنظمة محتملة لتوصيل الدواء نظرًا لميزاتها المفيدة مثل الاستقرار في الجسم الحي والذوبان والتوزيع الحيوي الدوائية .

ابلغ العالم Elechiguerr و اخرون عن التفاعل المعتمد على الحجم بين الكائنات الحية الدقيقة المسببة

للأمراض والجسيمات النانوية المعدنية. وأوضحوا أن جسيمات الفضة النانوية بحجم 1-10 نانومتر تفضل التفاعل مع فيروس نقص المناعة البشرية يمكن أن ترتبط جزيئات الفضة النانوية بالفيروس وتمنع العامل الممرض من الارتباط بالخلايا المضيفة. [5]

I .2.1.6)) هندسة الأنسجة

تعمل هندسة الأنسجة والطب التجديدي على تطوير مجال بحث علمي سريع للغاية حيث يمكن للبدائل البيولوجية إنشاء واستعادة وإصلاح وصيانة واستبدال الأنسجة والأعضاء التالفة باستخدام الخلايا جنبًا إلى جنب مع المواد الحيوية وإنتاج عمليات زرع مماثلة للأنسجة الأصلية للجسم. في الآونة الأخيرة، يتم تطبيق تكنولوجيا النانو في هندسة الأنسجة والطب التجديدي عن طريق إنشاء مواد حيوية بحجم نانومتر، وهي نخاع العظام والأنسجة القلبية وما إلى ذلك. وبما أن الأنسجة والأعضاء الأصلية تتكون من جزيئات حيوية، مثل البروتين، فهي بحجم نانومتر، ويمكن للخلايا أن تتفاعل بشكل مباشر. مع المواد الحيوية النانوية مثل الجسيمات النانوية والألياف النانوية والأسلاك النانوية والأنابيب النانوية وغيرها تساهم في تمايز الخلايا ونمو الخلايا وأخيرًا تجديد الأنسجة [14]. يجب أن تكون السقالة متوافقة حيوياً بطبيعتها بحيث تتجنب تثبيط نمو الخلايا. يعد شكل السقالة ضروريًا لتوجيه نمو الخلية إلى الشكل التشريحي المحدد. تم تطوير السقالة ذات البنية النانوية ذات الخصائص الفيزيائية (المسامية) والميكانيكية (الأقوى والصلبة) والمغناطيسية (المغنطيسية الفائقة) والكهربائية (الموصلة للكهرباء) والكيميائية الحيوية والبصرية (الانبعاث البصري) التي تشبه البيئة الحيوية الخاصة بالأنسجة الأصلية ، وتعزيز التصاق الخلايا، وانتشارها، ونضوجها، وأخيرا نمو الأنسجة . [5]

I.2.6)الجسيمات النانوية كمستحضرات صيدلانية

إن الاستخدام الوفير للعوامل المضادة للميكروبات التقليدية مثل الأمبيسيلين والميثيسيلين والأزولات كمضادات حيوية تطور مقاومة للأدوية المتعددة ضد الميكروبات، أصبح مشكلة صحية متزايدة وخطيرة [15].

وقد أدى هذا الوضع إلى تصنيع علاجات جديدة للوقاية من الأمراض المقاومة للأدوية. تم استخدام الأدوية المعتمدة على النانو، وخاصة الجسيمات النانوية المعدنية كأدوية جديدة مضادة للميكروبات للسيطرة على مجموعة واسعة من الأمراض

الميكروبية. تُعرف الجسيمات النانوية المختلفة، بما في ذلك الفضة والزنك والذهب والحديد والنحاس وما إلى ذلك، بأنشطتها المضادة للبكتيريا [16] والمضادة للفطريات [17] والمضادة للفيروسات [18]

على سبيل المثال، أثبتت جسيمات الفضة النانوية المِصنَّعة حيويًا نشاطًا مبيدًا للجراثيم فعالًا ضد البكتيريا إيجابية الجرام وسالبة الجرام [19]. تظهر هذه الجسيمات النانوية تأثيرات مضادة للجراثيم كبيرة للغاية بسبب إنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية، وبنيتها، أو إطلاق أيونات معدنية داخل مسببات الأمراض. وبصرف النظر عن العوامل المضادة للميكروبات، تستخدم الجسيمات النانوية أيضًا كعوامل مضادة للتكاثر. أظهرت الجسيمات النانوية الفضية والذهبية المتوسطة بالنبات نشاطًا مضادًا للسرطان في المختبر ضد خطوط الخلايا السرطانية المختلفة. يمكن للمساحة السطحية الأكبر للجسيمات النانوية المعدنية أن تعرض عددًا كبيرًا من المجموعات الوظيفية السطحية التي قد ترتبط بالخلايا السرطانية وتنتشر فيها، مما يؤدي إلى موت الخلايا . [5]

I. 3.6)الجسيمات النانوية كمستشعر كهروكيميائي:

لقد أدى التطور في تكنولوجيا النانو إلى ظهور أدوات جديدة في مجال أجهزة الاستشعار الحيوية وأجهزة الاستشعار الكهروكيميائية [20] وبالنظر إلى مزايا الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية الخاصة للجسيمات النانوية، يمكن تطوير أجهزة استشعار حيوية وأجهزة استشعار كهروكيميائية محسنة. على سبيل المثال، يمكن بناء أجهزة الاستشعار الحيوية ذات الاستقرار المعزز باستخدام الجسيمات النانوية كركائز لتثبيت الجزيئات الحيوية، في حين يمكن إعداد أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية ذات الانتقائية والحساسية المتزايدة للاستفادة من الخصائص الحفزية المحسنة للجسيمات النانوية. يتمتع المستشعر المعتمد على مادة النانو بالعديد من المزايا مثل تثبيت الجزيئات الحيوية ووضع علامات عليها، وتحفيز هجرة الإلكترون بين أسطح الأقطاب الكهربائية، وتحفيز التفاعل الكهروكيميائي وما إلى ذلك، مقارنة بالمستشعرات التقليدية. الخصائص الفيزيائية والكيميائية الهامة للجسيمات النانوية تجعلها أداة مثالية للكشف عن المواد الكيميائية أو الكيمياء الحيوية. يتم استخدام بعض الجسيمات المعدنية النانوية مثل جزيئات الفضة والذهب النانوية كجهاز استشعار لوني حيث يتم الكشف بناءً على التغيرات في لون الجسيمات النانوية [21].

I .4.6) الجسيمات النانوية في مستحضرات التجميل

في السنوات الأخيرة، غزت تكنولوجيا النانو صناعة مستحضرات التجميل وأثبتت إمكاناتها الكبيرة. يرجع التأثير الواسع النطاق لتقنية النانو في مستحضرات التجميل إلى الخصائص المحسنة للمواد النانوية مثل اللون والذوبان وما إلى ذلك. وهناك مجموعة واسعة من المواد النانوية، على سبيل المثال. الجسيمات الشحمية، والجسيمات الدهنية الصلبة النانوية، والفوليرين، المستخدمة في صناعات مستحضرات التجميل لإنتاج منتجات التجميل المختلفة، مثل واقيات الشمس، ومنتجات العناية بالشعر، ومنتجات مكافحة الشيخوخة وما إلى ذلك. تتمتع مستحضرات التجميل النانوية بالعديد من الفوائد مثل منع المكونات من التحلل، والحفاظ على إطلاقها، وإطالة أمد بقائها. الوقت [22]. تُستخدم العديد من أكاسيد المعادن وأكسيد الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم بشكل شائع في واقي الشمس لمنع الأشعة فوق البنفسجية، مما يقلل من الطبقة البيضاء وتلف خلايا الجلد. تعتبر الجسيمات النانوية الدهنية فعالة بشكل خاص تتفاعل بسهولة مع الطبقة الدهنية الثنائية للأغشية الخلوية، مما يحفز توصيل المكونات التجميلية، وبالتالي يمكن أن يدخل إلى الخلية. يمكن تغليف العناصر الغذائية في غسول البشرة في الجسيمات النانوية وتعليقها في السائل، ويُطلق عليها اسم المستحلب النانوي. يتكون المستحلب النانوي من قطرات موحدة في البعد النانوي، مما يسهل الإطلاق المتحكم فيه والتوزيع الأمثل للجزيئات النشطة [23].

يمكن لهذه المستحضرات المعتمدة على النانو أن تتغلغل بسهولة في خلايا الجلد نظرًا لصغر حجمها، وتنقل العناصر الغذائية إلى طبقات الجلد العميقة، وبالتالي تظهر أداء أفضل من غسول البشرة التقليدي [5].

I .5.6)الجسيمات النانوية في صناعة الأغذية:

ظهرت التطبيقات المحتملة للجسيمات النانوية بسرعة في مجال واسع النطاق لتكنولوجيا الأغذية بما في ذلك تجهيز الأغذية، وتطوير الأغذية الوظيفية، والكشف عن مسببات الأمراض التي تنتقل عن طريق الأغذية، وتغليف المواد الغذائية، والسلامة الغذائية للمنتجات الغذائية. يمكن اختصار جوانب تكنولوجيا النانو في صناعة الأغذية بشكل رئيسي في جزأين هما المكونات الغذائية ذات البنية النانوية والاستشعار النانوي للأغذية. في معالجة الأغذية النانوية، يمكن استخدام المواد النانوية كمضافات غذائية، وناقلات لتوصيل العناصر الغذائية، وعوامل مضادة للميكروبات، وعوامل مضادة للتكتل، في عبوات أغذية النانو. تُستخدم المواد النانوية كمواد مالئة لتعزيز القوة الميكانيكية والمتانة لمواد التعبئة والتغليف، وزيادة

سلامة الأغذية، والإفراج المستمر عن المواد الحافظة لإطالة العمر الافتراضي للأغذية الموجودة في العبوة، وما إلى ذلك، في حين يمكن استخدام استشعار النانو الغذائي لتحقيق أفضل قياس جودة الأغذية وسلامتها [24]

أصبحت عبوات المواد الغذائية أكثر حداثة بسبب إدخال المركبات النانوية القابلة للتحلل الحيوي، مما يجعل تغليف المواد الغذائية مقاومًا للتسرب، وتغليفًا خاليًا من مسببات الأمراض. تمنع المواد المركبة تبادل الغازات، وبالتالي تمنع أي نوع من النمو الميكروبي وتحافظ على الغذاء [5].

I .6.6) الجسيمات النانوية كمحفز :

هو مادة متفاعلة مهمة لمسار التفاعل الكيميائي وغالبًا ما تعمل على تسريع معدل التفاعل. تعتمد الخاصية التحفيزية على هيكلها وشكلها وتكوين سطحها وتوزيع الجسيمات والاستقرار الكيميائي والحراري للمكونات. يعد حجم الجسيمات أحد العوامل الرئيسية التي تؤثر على الحساسية والنشاط التحفيزي. تعمل الجسيمات الأصغر كمحفز أفضل لأن تفاعل الحفز يحدث على سطح المادة المتفاعلة. تنتج المحفزات النانوية انتقائية مثالية ونشاطًا عاليًا واستهلاكًا أقل للطاقة. نظرًا لأن المواد النانوية تتمتع بمساحة سطح أعلى إلى نسبة الحجم نظرًا لحجمها النانوي مقارنة بالمركب السائب، فإنها تستخدم كعامل محفز فعال هو مادة متفاعلة مهمة لمسار التفاعل الكيميائي وغالبًا ما تعمل على تسريع معدل التفاعل. تعتمد الخاصية التحفيزية على هيكلها وشكلها وتكوين سطحها وتوزيع الجسيمات والاستقرار الكيميائي والحراري للمكونات. يعد حجم الجسيمات أحد العوامل الرئيسية التي تؤثر على الحساسية والنشاط التحفيزي. تعمل الجسيمات الأصغر كمحفز أفضل لأن تفاعل الحفز يحدث على سطح المادة المتفاعلة. تنتج المحفزات النانوية انتقائية مثالية ونشاطًا عاليًا واستهلاكًا أقل للطاقة. نظرًا لأن المواد النانوية تتمتع بمساحة سطح أعلى إلى نسبة الحجم نظرًا لحجمها النانوي مقارنة بالمركب السائب، فإنها تستخدم كعامل محفز فعال [25].

يعد استخدام كمية أقل من المحفزات ذات النشاط العالي أمرًا مرغوبًا فيه للغاية في حالة الجوانب البيئية والاقتصادية [5]

7.6.I)الجسيمات النانوية في الزراعة :

إن تدخل المواد النانوية في الزراعة يقلل من فقدان المغذيات، ويزيد من كفاءة المغذيات باستخدام التركيبات النانوية للأسمدة، وتربية النبتات ، وإزالة ملوثات التربة والمياه، وحماية وتعزيز نمو النباتات، والتحول الوراثي الذي يحفز العمر

الافتراضي للأغذية، واستصلاح الأراضي. من التربة الغنية بالأملاح، وتصميم المبيدات، وزيادة إنتاجية المنتج. لقد تم استخدام تطوير أجهزة استشعار نانوية شديدة الحساسية، مثل أنابيب الكربون النانوية والفوليرين، بشكل كبير في تحليل التربة وإدارة المياه وتوصيل المغذيات والمبيدات الحشرية، والكشف عن النبات، كأداة تشخيصية للعثور على المركبات المسببة للأمراض. ومؤخراً قام العلماء بدراسة تأثيرات المواد النانوية على إنبات ونمو النبات لتعزيز استخدامه في المجال الزراعي [26].

تتكون المبيدات النانوية من مركبات نانوية الحجم لها خصائص مبيدات الآفات، وتعزز قابلية البلل وانتشار التركيبة وتوفر أداء أفضل [27] .

الفصل الثاني

II .1) مقدمة:

إن معظم الإحدى والتسعين ذرة الموجودة في الطبيعة تحب التجمع مع ذرات من نوعه. وهذه ظاهرة يمكن أن تكون بنى جزيئية ضخمة تحتوي على مليارات المليارات من الذرات التي هي من النوع نفسه وفي معظم الحالات تصبح هذه البنى صلبة لامعة لدنة تسمى المعادن وفي المعادن يمكن لبعض الإلكترونات أن يغادر ذراته ويتحرك عبر جسم المعدن. وتؤلف الإلكترونات المتحركة التيارات الكهربائية، ولذا تنقل المعادن الشحنة. وتعد الأسلاك الكهربائية وخطوط نقل الطاقة وهوائيات التلفاز جميعا أمثلة لتجهيزات تتحرك فيها الشحنات الكهربائية عبر بنى معدنية[34].

II .2) المعادن:

II.2.1) العناصر الانتقالية

يُشار عادةً إلى عناصر المستوى الفرعي d على أنها معادن انتقالية ولها غلاف خارجي غير مكتمل من الإلكترونات. بالمعنى الدقيق للكلمة، فإن الزنك بتكوينه الإلكتروني [Ar]3d104s2 ليس عضوًا في هذه المجموعة، ويظهر في الواقع خصائص كيميائية مشابهة تمامًا للعناصر القلوية الأرضية. نظرًا لأن معظم الكتب المدرسية تعالج الإلكترونيات، حيث أنه من السهل جدًا إنتاج أغشية الألمنيوم الرقيقة عن طريق التبخر الحراري وتناثر المعدن النقي أو عن طريق ترسيب البخار الكيميائي، على سبيل المثال، من سلائف الألكيل. بات النانو يتم الحصول على خطاف البحر من أغشية الألمنيوم الرقيقة بشكل روتيني عن طريق الطباعة الحجرية ذات الشعاع الإلكتروني. وهناك ميزة أخرى لاستخدام الألومنيوم وهي طبقة الأكسيد الأصلي الرقيقة ذاتية التحديد، والتي تنمو بسرعة عند تعرض السطح للهواء المحيط. يمكن استخدام هذا الأكسيد مباشرة كعازل للكهرباء، أو يمكن حفره بسهولة إذا لم تكن هناك حاجة إليه. بصرف النظر عن الأجهزة الكهربائية والبصرية، جذبت جسيمات الألومنيوم النانوية (NPs) أيضًا الاهتمام كوقود أو مادة دافعة مستقبلية بسبب الروابط النشطة التي تتشكل عند أكسدة الألومنيوم مع الأكسجين أو الهالوجينات . [35]

II .2.2) الفلزات بعد الانتقاليّة

معادن عناصر المستوى الفرعي pوفي بعض التصنيفات تنتمي الكاتيونات أيضًا Zn وCd وHg إلى فئة معادن الفلزات بعد الانتقاليّة. على الرغم من أن الخواص الكيميائية للمعادن ذات المستوى الفرعي p يمكن أن تكون مختلفة تمامًا بسبب الانخفاض السريع في طابعها المعدني مع انخفاض عدد الأدوار وزيادة عدد المجموعات، إلا أن السمات المشتركة لهذه المعادن هي نقطة انصهارها المنخفضة، والليونة، والكهربائية المعتدلة أيضًا. كموصلية حرارية (باستثناء الألومنيوم، الذي

يتميز بسلوك نقل الإلكترون والفونون المتفوق مقارنة بمعظم المعادن الموجودة في الجدول الدوري للعناصر بأكمله).[35]
نعتبر الرصاص، والبزموت، والقصدير، والإنديوم، والألومنيوم، هي المعادن الأكثر استخدامًا في عناصر المستوى الفرعي p مع إمكانات معقولة في الأجهزة النانوية المستقبلية.[35]

II .3) النحاس:

في الحياة اليومية، يستخدم النحاس لعدة أنواع من التطبيقات والأجهزة إحدى مزاياه الرئيسية مقارنة بالمعادن الأخرى، هي موصليته الكهربائية الممتازة، وهي أكبر من أي معدن آخر باستثناء الفضة. معظم النحاس يستخدم في الأسلاك الكهربائية للمحركات والمحولات والسيارات والدوائر المتكاملة وغيرها لنقل الطاقة الكهربائية بطريقة فعالة بأقل تأثير على البيئة. ويستخدم النحاس أيضا على نطاق واسع في المبادلات الحرارية والمصارف الحرارية بسبب الموصلية الحرارية العالية. الخصائص الجذابة الأخرى لهذا المعدن هي متانته ومقاومته للتآكل والتأثير المضاد للميكروبات والذي يتيح عددًا كبيرًا من التطبيقات في صناعة البناء والتشييد كمواد هيكلية وسبائكية، وكطلاء سطحي وظيفي. [35]

II .1.3) الجسيمات النانوية المعدنية:

تجتذب الجسيمات النانوية ذات الأصل المعدني اهتمامًا كبيرًا من قبل المجتمع العلمي نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الممتازة وتطبيقاتها المتنوعة، وخصائصها غير العادية مثل مساحة السطح النشطة الكبيرة ونسبة الحجم والطاقة السطحية العالية، ورنين بلازموني قوي. وهذا ما يجعلهم يمتلكون قدرات غير متوقعة وإمكانات هائلة عبر مختلف التخصصات مثل الإلكترونيات، والضوئيات، والميكانيكا، والتحفيز الكيميائي، والطب الحيوي، وما إلى ذلك. على سبيل المثال، تُستخدم خصائصها المغناطيسية الفائقة في بناء جهاز تخزين البيانات، وفي الطب يتم تطبيقها كحاملات لتوصيل الأدوية، وعوامل تصوير لتشخيص وعلاج الأمراض، عبر خاصيتها التحفيزية .يتم استخدامها في تحلل الأصباغ السامة، ويعتمد ذلك على حجمها، طبيعة الموصلية الفائقة المستخدمة لتصميم أجهزة الاستشعار الكيميائية والبيولوجية الحساسة. تُظهر الجسيمات النانوية المعدنية ذروة رنين البلازمون السطحي القوية في المنطقة المرئية، والذي يعتمد بشكل مباشر على حجم وشكل الجسيم والوسط المحيط ونوع المعدن والتجمعات. إن وجود إلكترونات حرة على الجسيمات النانوية المعدنية مثل الفضة والذهب والنحاس والمعادن القلوية الأخرى يظهر رنين البلازمون السطحي مميزًا ويوفر لونًا محددًا. تؤخذ هذه الخاصية البصرية بعين الاعتبار في التصميم المعتمد على الألوان جهاز استشعار حيوي للكشف عن الجزيئات الحيوية. هناك أنواع مختلفة من الجسيمات النانوية المعدنية يتم تصنيعها من خلال العديد من الطرق الفيزيائية، والكيميائية، والبيولوجية مثل الجسيمات النانويةAu ، Cu، Ag، Zn، Fe، Mg، Ni، Si وغيرها [37].

II .3.2) النحاس النانوي :

على الأرجح، المحفزات والإلكترونيات هما المجالان الرئيسيان اللذان يمكن أن يستفيدا بشكل كبير من توفر الهياكل النانوية النحاسية. في العقود الأخيرة، تمت دراسة الهياكل النانوية النحاسية ذات الأشكال المختلفة وحالات الأكسدة على نطاق واسع لتطبيقاتها في التحفيز غير المتجانس. علاوة على ذلك، تم أيضًا تفصيل كيمياء السطح على النحاس بواسطة سومورجاي وآخرون. النحاس، وخاصة في شكل جسيمات متناهية الصغر "نانوية"، وجد استخدامه كمحفز في تفاعلات تحول ماء–غاز، تصنيع الميثانول، اقتران أريل، نمو أسلاك السيليكون النانوية عن طريق ترسيب الأبخرة الكيميائية. [35]

وقد بَرهن سيتلور وآخرون إحدى الطرق الأولى لتحضير أسلاك النحاس النانوية (التي كانت مغلفة في أنابيب نانوية كربونية). في قوس الهيدروجين بين كاثود الجرافيت وأنود الجرافيت والنحاس. أبلغ ليو وباندو عن التبخر والتكثيف اللاحق للنحاس، وتشكيل قضبان نانوية وأسلاك نانوية عند ضغط 10–4 باسكال في المجهر الإلكتروني النافذ (TEM). [35]

على الرغم من عدة طرق فيزيائية أخرى مثل القابضة الليزرية، تفريغ الأسلاك النبضية، والتبخر موجودان بسبب حجم إنتاجهما المحدود والسعر المرتبط به، الطرائق الفيزيائية المذكورة أعلاه تتجاوزها الطرائق الكيميائية، نظراً لأن عدداً من طرق التفاعل المختلفة قادرة على إنتاج جسيمات نانوية بأحجام وأشكال مختلفة، حتى في دورق بسيط تحت ظروف معتدلة. مفتاح الحصول على أشكال بلورية مختلفة هو وجود عوامل سقف السطح (للامتزاز بشكل انتقائي على ومنع مستويات بلورية معينة) أو إضافة شوائب أيونية. [35]

تم تحضير ألواح نانوية سداسية من النحاس عن طريق ارجاع $Cu(CH_3CO_2)_2$ مع هيدرات الهيدرازين في الأسيتونيتريل. جسيمات نانوية مكعبة ورباعية السطوح وعصوية يتراوح حجمها من 5 إلى 25 نانومتر تم الحصول عليها عن طريق ارجاع الأسيتيل أسيتونات النحاس مع 1،2–هيكساديكانيثيول في أوكتيل الإيثر في وجود الأوليل أمين وحمض الأوليك الذي يعمل كجزيئات تغطية. تم تحضير أسلاك النحاس التي يبلغ قطرها 85 نانومتر بواسطة معقد–سطحي–مساعد–حراري–مائي عن طريق معقدات النحاس2–الجلسيرول يتم ارجاعها بواسطة الفوسفيت في وجود الصوديوم دوديسيل بنزين سلفونات (SDBS). [35]

لقد توصلنا مؤخرًا إلى طريق سريع للغاية للحصول على أسلاك نحاس نانوية فائقة الطول ومكعبات نانوية على نطاق واسع مع هيكساديسيلامين كعامل تغطية. في تصنيع نموذجي، تم حل $CuCl_2$ والجلوكوز في الماء، تليها إضافة

هيكساديسيل أمين. بعد التحريك لعدة ساعات، تم وضع المحلول الأزرق الفاتح في الأوتوكلاف الذي تم تسخينه إلى 120 درجة مئوية. وفي دراسة حديثة، تم تعديل هذه الطريقة بشكل طفيف بواسطة جين وزملائه لإنتاج أسلاك نحاس نانوية أحادية البلورة. تم إنشاء أسلاك النحاس في وجود أوكتاديسيلامين متعدد البلورات وأحادي البلورة في طريق حراري مائي مماثل. على الرغم من أن النحاس لديه إيجابية جهد القطب القياسي ($E°= 0.34V$) لا يزال من السهل أكسدة سطحها، أو حتى الحجم الكامل للمادة إذا كانت ذات بنية نانوية.[35]

على سبيل المثال، يمكن أن يؤدي تعريض أسلاك النحاس النانوية للكاتيونات المذابة من المعادن النبيلة (Pt^{+2} أو Pd^{+2}) إلى بدء تفاعلات استبدال غلفانية، حيث تخضع الأسلاك النانوية للأكسدة والانحلال بينما يترسب المعدن الثمين على سطح النحاس وبالتالي تشكيل أنابيب نانوية من سبائك CuPt أو CuPd.[2]

ومن الجدير بالذكر أن الهياكل النانوية النحاسية عرضة للأكسدة. حتى الكميات الضئيلة من الأكسجين المذاب في محلول المواد المتفاعلة يمكن أن تسبب أكسدة جزئية، مما يؤدي في بعض الأحيان إلى نتائج مثيرة للجدل، وبالتالي لا يزال تصنيع جزيئات النحاس النقي باستخدام طرق طور المحلول يمثل تحديًا كبيرًا. تتمثل إحدى طرق حماية بذور النحاس من الأكسدة أثناء الإنتاج في تطبيق جو N_2 وتطهير محلول التفاعل بالغازات الخاملة.[35]

على الرغم من التقارير العديدة حول التوليف على نطاق المختبر لا يزال الإنتاج الضخم الخاضع للرقابة واستخدام هذه الهياكل النانوية في المرحلة المبكرة من التطوير التقني ويجب تحسينه. وبما أن غالبية هذه العناصر معرضة للأكسدة، فإن الصعوبات المتعلقة بالاستقرار الكيميائي تحتاج إلى دراسة ويجب حلها عن طريق هندسة السطح؛ وإلا فمن المتوقع نتيجة لذلك إنشاء هياكل نانوية مصنوعة من مركبات هذه المعادن. وإلى جانب المعرفة الحالية، لا يزال يتعين الكشف عن المزيد من الخصائص المميزة لهذه المواد على المستوى النانوي لتمكين استخدامها على نطاق واسع في التقنيات والأجهزة الجديدة. [35]

.3.3.II) جزيئات أكسيد المعادن النانوية:

إن الحاجة إلى شبكات جزيئية ممتدة تعتمد على وحدات بناء مستقرة متناهية الصغر ذات خصائص مادية محددة جيدًا، هذا أمر جدير بالاهتمام للغاية مهمة لأن هذه الأجزاء متعددة الأبعاد يمكن أن تؤدي إلى أنواع جديدة من مواد وظيفية. في هذا الجانب، يتم استخدام جسيمات أكسيد المعادن النانوية من النوع M-O-M يتم تصنيع الروابط والخصائص الفريدة للحصول على مجموعة واسعة من البنى. حاليًا، تمثل أنواع مختلفة من الجسيمات النانوية لأكسيد المعدن مجالًا من

مجالات كيمياء المواد التي تحظى باهتمام كبير نظرًا لمجموعة متنوعة من التطبيقات المحتملة. يمكن للجسيمات النانوية لأكسيد المعادن أن تظهر خصائص بصرية وإلكترونية متميزة. [37]

4.II) دراسات سابقة

1.4.II) الدراسة الأولى :

هذه الدراسة لطالبة جميلة برا وفريقها قسم هندسة الطرائق لكلية التكنولوجيا جامعة الشهيد حمه لخضر، مقال علمي بعنوان OXIDE COPPER OF SYNTHESIS GREEN NQNOPQRTICLES BY PHEONIX DQCTYLIFERA L EAVES EXTRQCT سنة.2018 حيث قامت الطالبة بتحضير مستخلص الأوراق dastylifera Phoenix انطالقا من خليط التفاعل بإضافة 100 ملل من المستخلص النباتي إلى 1 ملل من محلول كبريتات النحاس في دورق سعة 250 مل. تم إجراء التفاعل باستخدام التركيب الراجع مع الخلط المستمر حوالي 30 دقيقة عند 70 درجة مئوية لمدة ساعتين. تم تأكيد تكوين أكسيد النحاس من خالل تغيير اللون من األخضر إلى البني الداكن [38]

2.4.II) الدراسة الثانية :

هذه الدراسة ل Thakur Sanpa ,Sharma Sushma وآخرون، قسم الفيزياء جامعة افيرو مقال علمي بعنوان green Synthesis of Copper Nanoparticules Using سنة 2018 Asparagus adscendens Roxb_Root and Leaf Extract and Their Antimicrobien Activistes، حيث قام الطلبة بتحضير مستخلص الجذور و الورق من نبات الهليون adscendens تم جمع الهليون حيث كانت الأوراق والجذور المختارة ناضجة وغسلها جيدا بالماء المقطر تم تقشير الجذور وفصل اللب على القشرة ثم سحقها في مدقه هاون وبعد ذلك اخذ 5غرام من المسحوق ووضعها في 100 ملل من الماء المقطر هذا من ناحية. ومن ناحية أخرى جلب 5غراماألوراق المقطعة ووضعها في100 ملل من الماء المقطر. ثم غلي المحلولين لمدة تصل إلى 10 دقائق عند 110درجة مئوية. في دورق زجاجي وبعده يتم الترشيح وبعدها أخذ 10 ملل من المستخلصين)الأوراق والجذور(ثم إضافة100 ملل من ملح النحاس بواسطة التقطير. ثم الاحتفاظ بعينة التحكم في مستخلص نباتي واحد وفي محلول أخر من كبريتات النحاس. تم تعريض المخاليط التفاعل جبنا إلى جنب مع عناصر التحكم إلى درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة تحت ظروف ثابتة مع تغير اللون من الصفر الباهت إلى الأزرق السماوي في حالة مستخلص الجذر وفي حالة مستخلص ألو ارق من البني إلى الأخضر في حالة مستخلص أوراق. [39]

3.4.II) الدراسة الثالثة :

هذه دراسة الطالب Lalitha Ammadu Kolahalam واخرون قسم الكيمياء معهد بارلا للتكنولوجيا مقال علمي بعنوان-inspired-bio of exploration The copper oxide nanoparticles: synthesis, characterization and in-vitro biological .investigations2، سنة2022 حيث قام الطالب باستخدام مستخلص بذور sanctum Ocimum و (rhizome) root من lappa Saussurea لتحضير المواد النانوية لأكسيد النحاس. تم الحصول على المستخلص عن طريق جمع البذور الطازجة من Ocimum sanctum في فيجاي وادا، أندرا براديش، الهند. غسل البذور التي تم جمعها جيدا بالماء المقطر المزدوج وتجفيفها تحت الظل. وبعدها سحق البذور

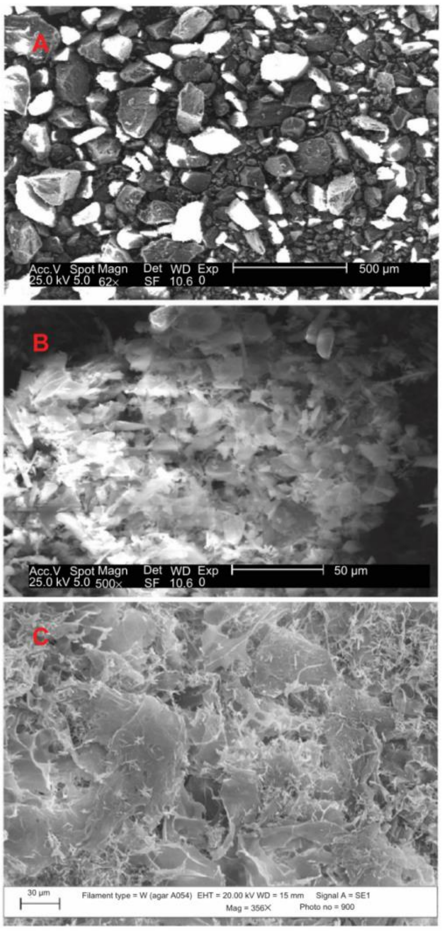
المجففة. يضاف إلى 100 مل من الماء المقطر g 1 من مسحوق البذور، ثم يغلي عند 70 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة، ثم يبرد، ويصفى، ويخزن عند 4 درجات مئوية في الثلاجة لالستخدام مرة أخرى .تم تحضير مستخلص جذر نبات lappa-Saussureaباتباع نفس الطريقة السابقة. [40]

4.4.II) الدراسة الرابعة:

تم تصنيع الجسيمات النانوية (CuO)من خلال عملية التوليف الحراري الغروي. يحتوي الخليط على تركيزات مختلفة من $CuCl_2$و H_2O 2(1 مم، 2 مم، و3 مم) وصمغ كارايا (10 مجم/مل) وتم حفظه عند 75 درجة مئوية عند 250 دورة في الدقيقة لمدة ساعة واحدة في شاكر مداري. تمت تنقية وتجفيف CuO المركب للحصول على أحجام مختلفة من جسيماتCuO النانوية. تم استخدام طريقة الانتشار الجيد لدراسة النشاط المضاد للبكتيريا لجزيئات أكسيد النحاس النانوية المصنعة. تم تحديد منطقة التثبيط، والحد الأدنى من التركيز المثبط، والحد الأدنى من تركيز مبيد الجراثيم بواسطة طريقة التخفيف الدقيق للمرق الموصى بها من قبل معهد المعايير السريرية والمخبرية. **[36]**

النتائج:

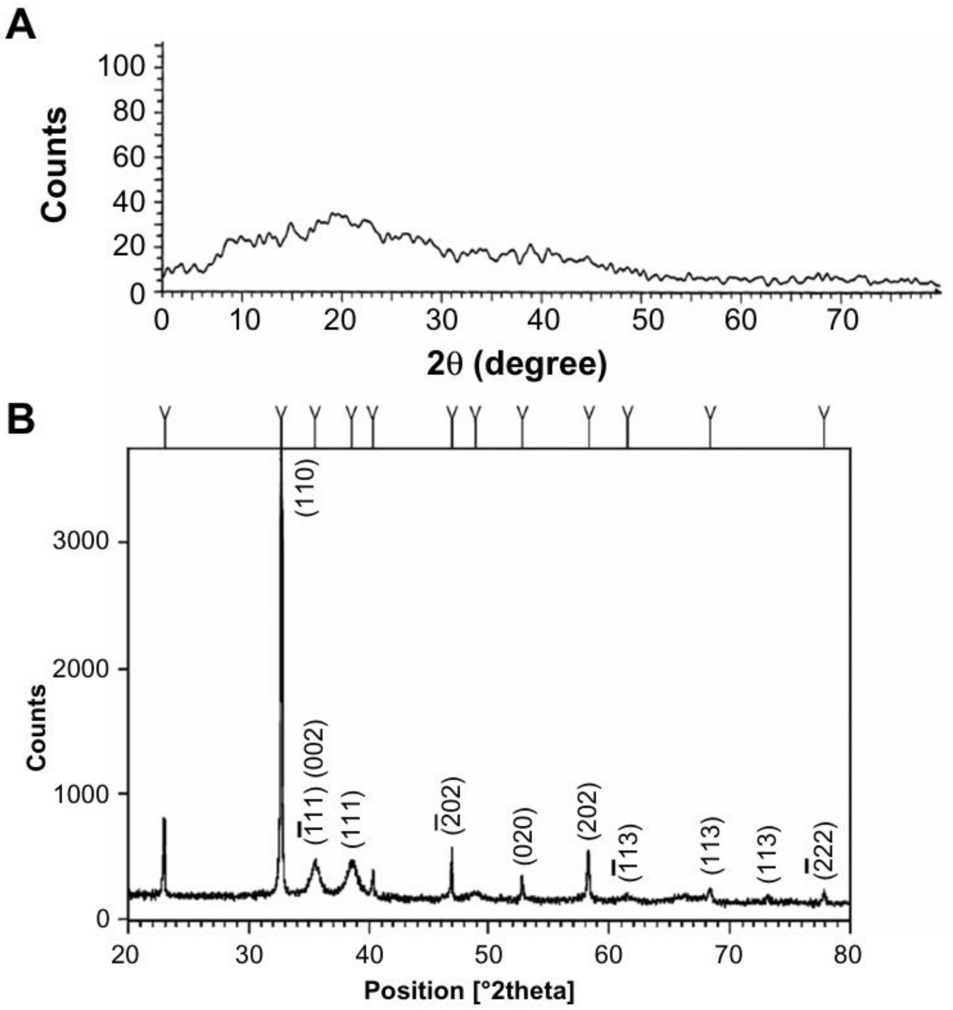
- أظهر تحليل المجهر الإلكتروني الماسح أن جزيئات أكسيد النحاس النانوية موزعة بالتساوي على سطح مصفوفة اللثة الشكل (**II** -1)



الشكل (**II**-1) تحليل المجهر الالكتروني الماسح

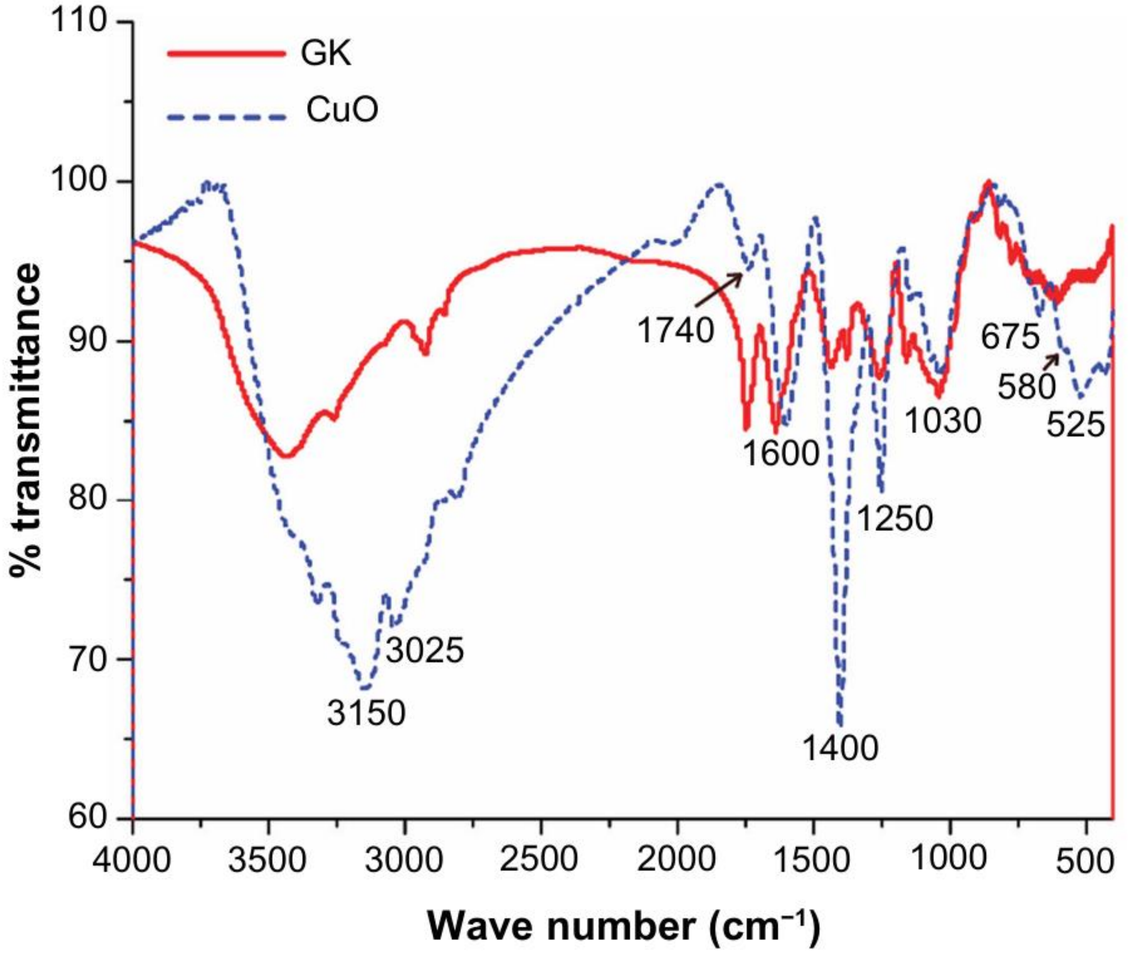
يشير حيود الأشعة السينية للجسيمات النانوية المركبة إلى تكوين CuO أحادي الطور ببنية أحادية الميل،

الشكل (**II**-2)



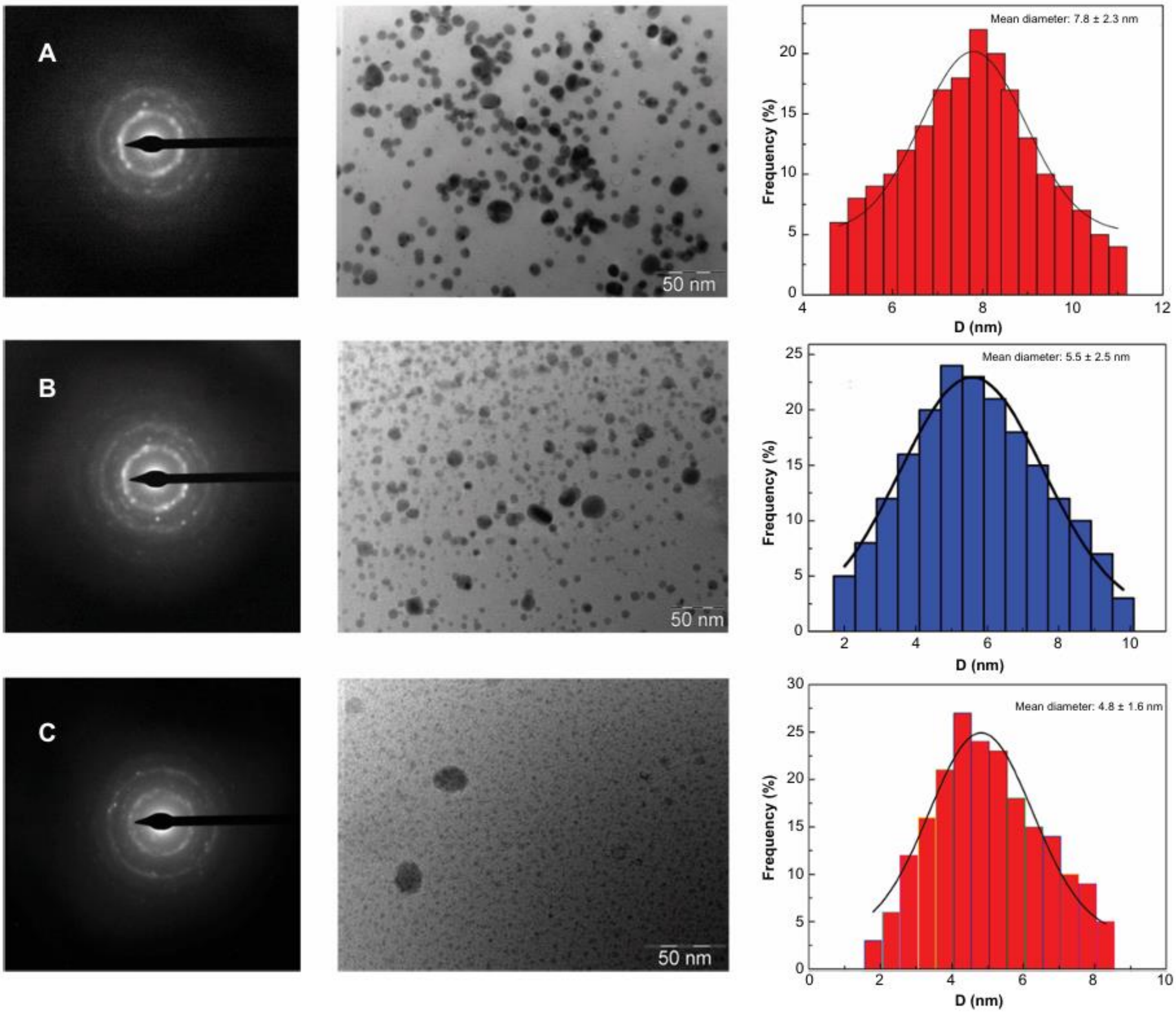
الشكل (**II**- 2) تحليل الأشعة السينية

- يجب أن تكون ذروة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه عند 525 سم امتدادًا لـCuO ، والذي يتطابق مع الوضع Bأشارت القمم عند 525 سم و 580 سم إلى تكوين البنية النانوي الشكل (**II** -3)



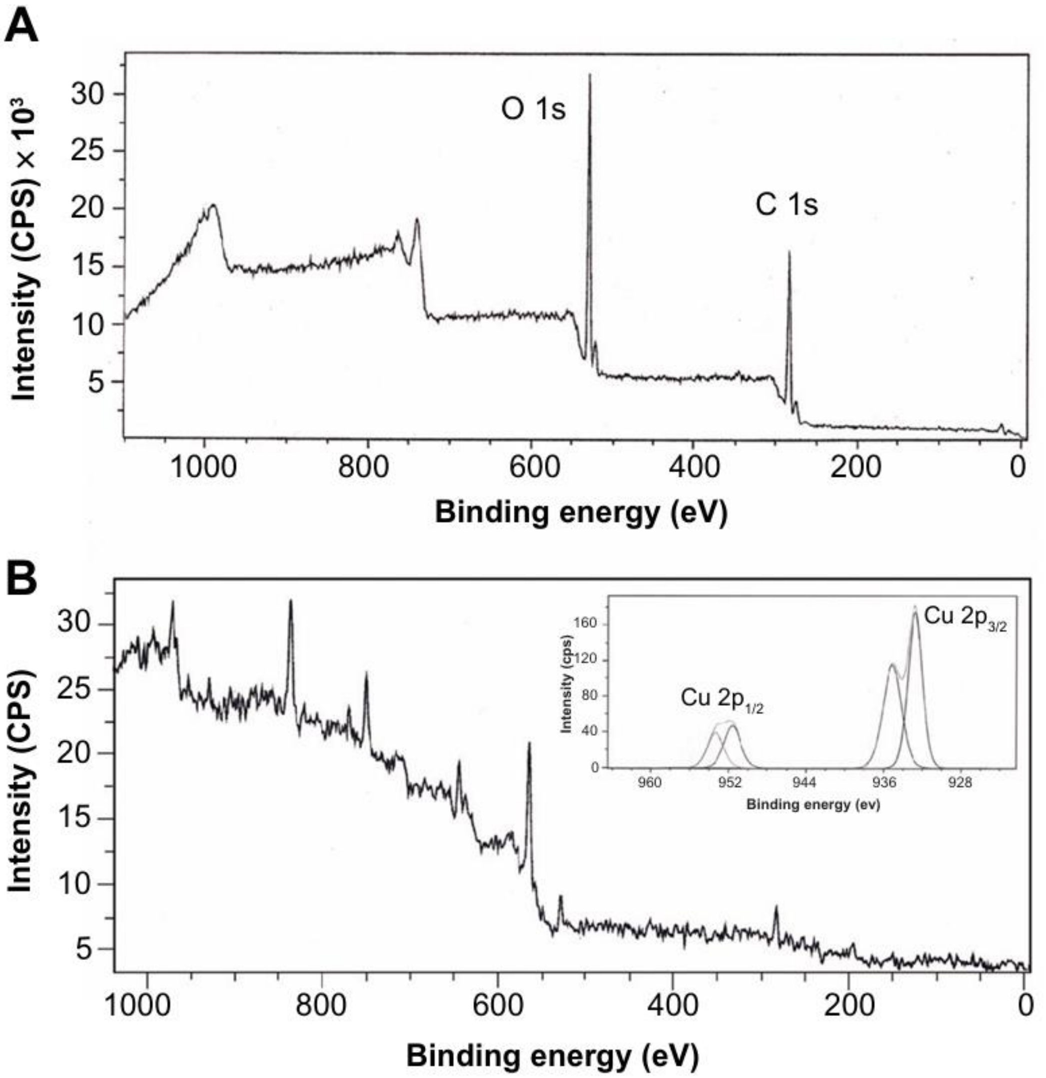
الشكل (**II**- 3) تحليل الأشعة تحت الحمراء

- كشفت تحليلات المجهر الإلكتروني النافذ عن أن جسيمات النحاس النانوية ذات أحجام 4.8 ± 1.6 نانومتر و5.5 ± 2.5 نانومتر و7.8 ± 2.3 مم تم تصنيعها بتركيزات مختلفة من CuCl و H_2O(1 مم و2 مم و3 مم).



الشكل (**II** -4) تحليل المجهر الالكتروني النافذ

– أشارت ملفات التحليل الطيفي للأشعة السينية الضوئية بالأشعة السينية إلى أنه تم ملاحظة ذروة O 1s و Cu 2p المقابلة للجسيمات النانوية .CuO تم اختبار النشاط المضاد للبكتيريا للجسيمات النانوية المصنعة ضد بكتريا سلبية وإيجابية الجرام الشكل (5).



الشكل (**II**– 5)التحليل الطيفي للأشعة السينية الضوئية

– **الاستنتاج**: تتميز الجسيمات النانوية CuO المتكونة بأنها صغيرة الحجم (4.8 ± 1.6 نانومتر)، ومستقرة للغاية، ولها تأثير مضاد للجراثيم كبير على فئتي جرام من البكتيريا مقارنة بالأحجام الأكبر من الجسيمات النانوية المصنعة من النحاس (7.8 ± 2.3 مم). تم العثور على الحجم الأصغر لجسيمات CuO النانوية (4.8 ± 1.6 نانومتر) للحصول على أقصى منطقة تثبيط مقارنة بالحجم الأكبر لجسيمات CuO النانوية المركبة (7.8 ± 2.3 مم). تشير النتائج أيضًا إلى أن الزيادة في تركيز السلائف تعزز الزيادة في حجم الجسيمات، وكذلك مورفولوجية الجسيمات النانوية المصنعة من أكسيد النحاس

خلاصة:

نظرا للأهمية البالغة لجسيمات أكسيد المعادن النانوية ومن بينها جسيمات أكسيد النحاس نجد العديد من الدرسات اهتمت بتحضيرها بطرق مختلفة ومتنوعة وخاص التصنيع الحيوي الأخضر وقد تطرقنا في درستنا هذه الى صناعة جسيمات أكسيد النحاس النانوية عن طريق مستخلص نبتة الشيح ، هذه الأخيرة تعرف بأنها شجيرة برية معمرة ذات أورق مركبة وفروع كبيرة ذات لون رمادي مخضر يصل ارتفاعها إلى حوالي 40 سم الجذور قاسية، الحوامل الأولى للأوراق تكون بيضاوية كروية الشكل ثنائية الرويشات ذات فصة متطاولة ثنائية السنيبلات بتفرعات بسيطة تحمل نهاياتها الجالسة ب 4-2 زهرات، تتواجد في المناطق القاحلة ، و تعتبر أنواع الشيح من النبتات الشعبية التي تستخدم لعلاج أمراض مثل التهاب الكبد والسرطان والالتهابات بالفطريات والبكتيريا والفيروسات ، ويستخدم ايضا للعلاج في الام الحيض وفي تحفيز المخاض أو الاجهاض ، ونزلات البرد .

الفصل الثالث

III .1) المقدمة :

يمكن تصنيع جزيئات النحاس النانوية (CuN'Ps) بالطرق الخضراء باستخدام المستخلصات النباتية. هذه الأساليب أكثر ملاءمة للبيئة وتوفر خصائص محسنة للمركباتNPS المركبة من حيث التوافق الحيوي والقدرات الوظيفية. يتمتع الطب التقليدي بتاريخ غني في استخدام الأعشاب لآلاف السنين، مما يوفر بديلاً قابلاً للتطبيق أو خيارًا مكملاً للطب الدوائي التقليدي. تعد النباتات ذات الاستخدام العشبي التقليدي أو تلك التي لها خصائص طبية مرشحة لاستخدامها للحصول على NPS نظرًا لمحتواها العالي والمعقد من المركبات الحيوية ذات قدرات الأكسدة والاختزال المختلفة التي توفر بيئة تفاعل ديناميكية لتخليقNPS ، وظروف التوليف الأخرى مثل الملح. تركيز السلائف، ودرجة الحرارة، وتوليف الوقت، وPH، لها تأثير كبير على خصائصNPS ،سنعرض في هذه الدراسة الى التحضير الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس النانوية بواسطة المستخلص المائي لنبات الشيح.

III .2) التحضير الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس النانوية بواسطة نبتة الشيح (Artemisia herba alba)

III.2.1.) تحضير النبتة المدروسة:

تم جمع نبتة الشيح من الجنوب الجزائري منطقة الصحراء ، تم غسلها بالماء المقطر كاملة و تجفيفها في مكان مظلل ، ثم نزع الأوراق من النبتة وتجميعها بعدما جفت .

تم إجراء هذا العمل في مخبر البحث العلمي للمناطق الجافة وشبه الصحراوية تقرت، اذ تم تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية باستخدام مستخلص نبات الشيح ***(Artemisia herba alba)*** تم تحليل العينات المحضرة وتحديد خصائصها المختلفة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية ، والأشعة تحت الحمراء ، والأشعة السينية وفي الأخير تم دراسة فعالية العينات كمضادات للبكتريا الشكل (**III**-1)

الشكل (III–1) تحضير النبتة

III .3.2) تحضير المستخلص:

تم تحضير المستخلص المائي لنبات الشيح بوضع 20gمن أوراق النبتة في 300ml تحت درجة حرارة تتراوح بين 50 – 60 درجة مئوية لمدة ساعة مع الرج المغناطيسي وفق الشكل (III-2).

الشكل (III–2)تحضير المستخلص

4.2.III) تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوي :

تم وزن 10gمن كبريتات النحاس ووضعها في 100mlمن الماء ، تم اضافة 100ml من مستخلص الشيح للمحلول السابق ، تم الرج تحت درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة ساعتين ،بعد الرج تم وضع المحلول في جهاز الطرد المركزي للفصل ، بعد الفصل تم الحصول على راسب هلامي أسود ، تم وضع الراسب المحصل عليه في الفرن تحت درجة حرارة 90 درجة مئوية للتجفيف لمدة 12 ساعة ، بعد التجفيف تم طحن المادة المحصل عليها بالهاون والمدقة ، في الأخير تم وضع المسحوق في الفرن تحت درجة حرارة عالية 500 درجة مئوية لمدة 4 ساعات ، ومنها تم الحصول على جسيمات أكسيد النحاس النانوية ، وهذا ما يوضحه الشكل (3-III).

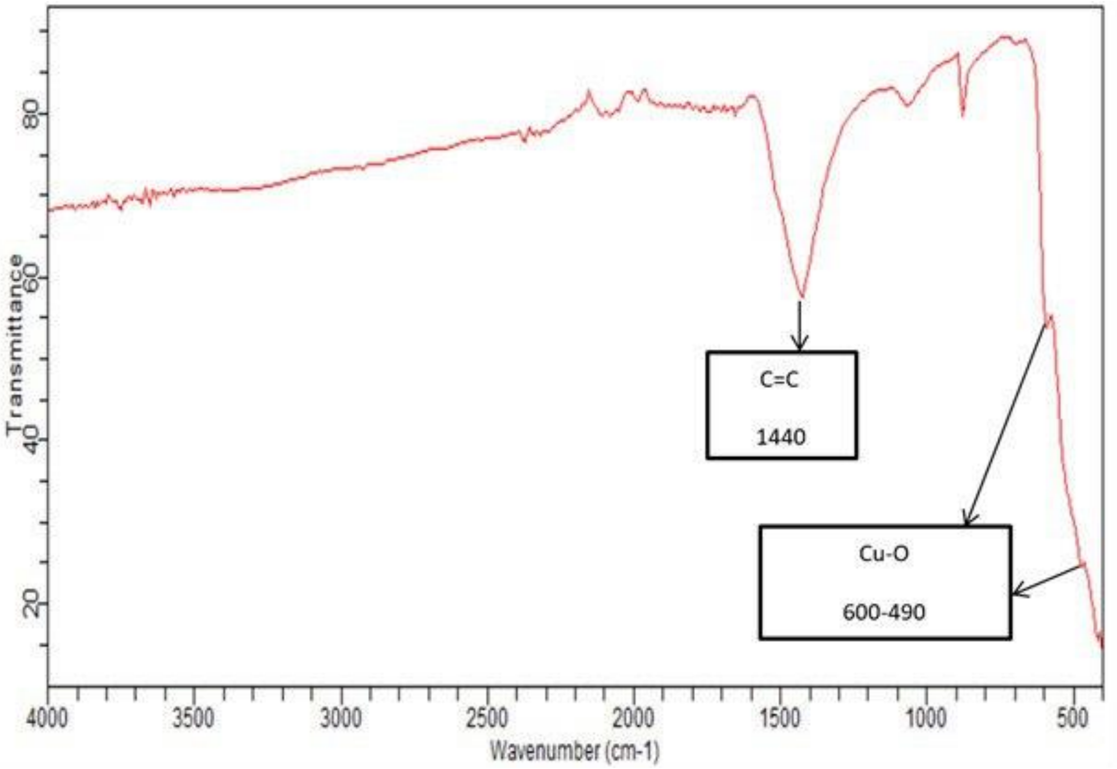
الشكل (3-III) مراحل تحضير جسيمات أكسيد النحاس النانوية بمستخلص نبات الشيح.

III .3) تشخيص جسيمات أكسيد النحاس النانوية ومناقشة نتائج التحاليل :

III 1.3) تشخيص جسيمات أكسيد النحاس النانوية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تستخدم مطيافية الأشعة تحت الحمراء بشكل واسع في تشخيص المركبات الكيميائية من خلال متابعة التغيرات والازاحات فيُ حزم امتصاص المجاميع الفعّالة الموجودة ضمن التراكيب الداخلية للمركبات قبل وبعد حصول عملية التفاعل. ومن المعروف إن ظهور هذه الاختلافات في مواقع حزم الامتصاص الرئيسة يعد مؤشراً على حدوث التفاعل.

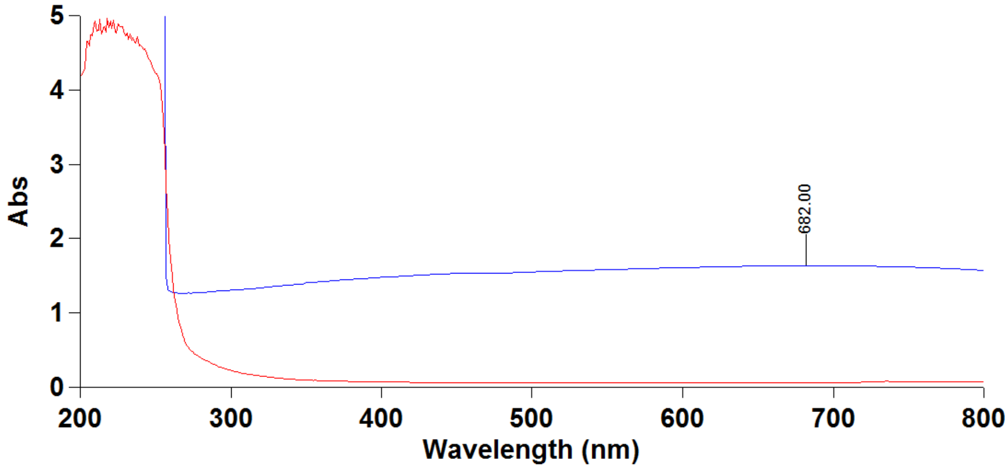
تظهر اطياف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد النحاس وجود حزم امتصاص عند (540 ، 594 سم) تعود الى اهتزازات غير المتماثلة والمتماثلة (Cu-O)على التوالي وعدم ظهور باقي الحزم كما مبين في الشكل (4-III)



الشكل (4-III): التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لجسيمات أكسيد النحاس النانوية

III 2.3) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية Uv–vis

التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية تم إخضاع (CuO NPs) المصنعة للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية عبر مسح كل المجال من (200 نانومتر إلى 800 نانومتر). ظهرت لدينا قمة عند 682 نانومتر وهذا يتوافق مع انتقال حافة شريط أكسيد النحاس كما هو موضح في الشكل (5-III)



الشكل (5-III) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لجسيمات أكسيد النحاس النانوية

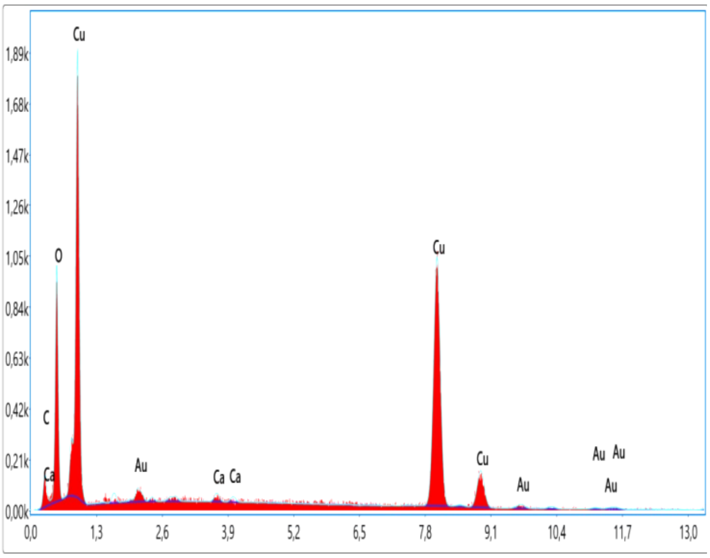
3.3.III) تشخيص أوكسيد النحاس النانوي بواسطة EDX

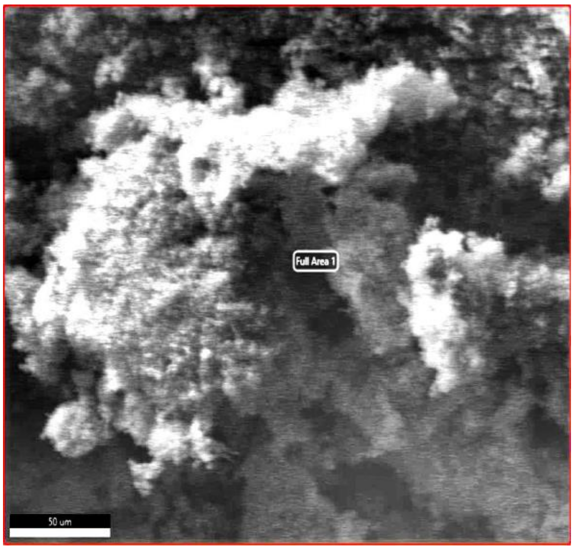
تم استخدام الأشعة السينية المشتتة للطاق(EDX) لتحديد تكوين أوكسيد النحاس النانوي كما هو مبين في الشكل (7-III) يحتوي طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة(EDX) للناتج على عنصري النحاس والأوكسجين بنسبة عالية .وهذا ما يوضحه الجدول(III–1) والشكل (6-III)أما بقية العناصر فعبارة عن شوائب بنسبة قليلة

.

Elément	% de masse	% atomique	Kratio	Z	A	F
C K	7.66	20.26	0,0213	1.2465	0.2227	1.0000
O K	24.37	48.41	0,0970	1.1993	0.3317	1.0000
CuL	58.40	29.21	0,3543	0.9145	0.6634	1.0000
CaK	0.92	0.73	0,0088	1.0485	0.8867	1.0273
AuL	8.65	1.40	0,0551	0.6418	1.0088	0.9845

الجدول (III-1) نتائج طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة لأوكسيد النحاس النانوي



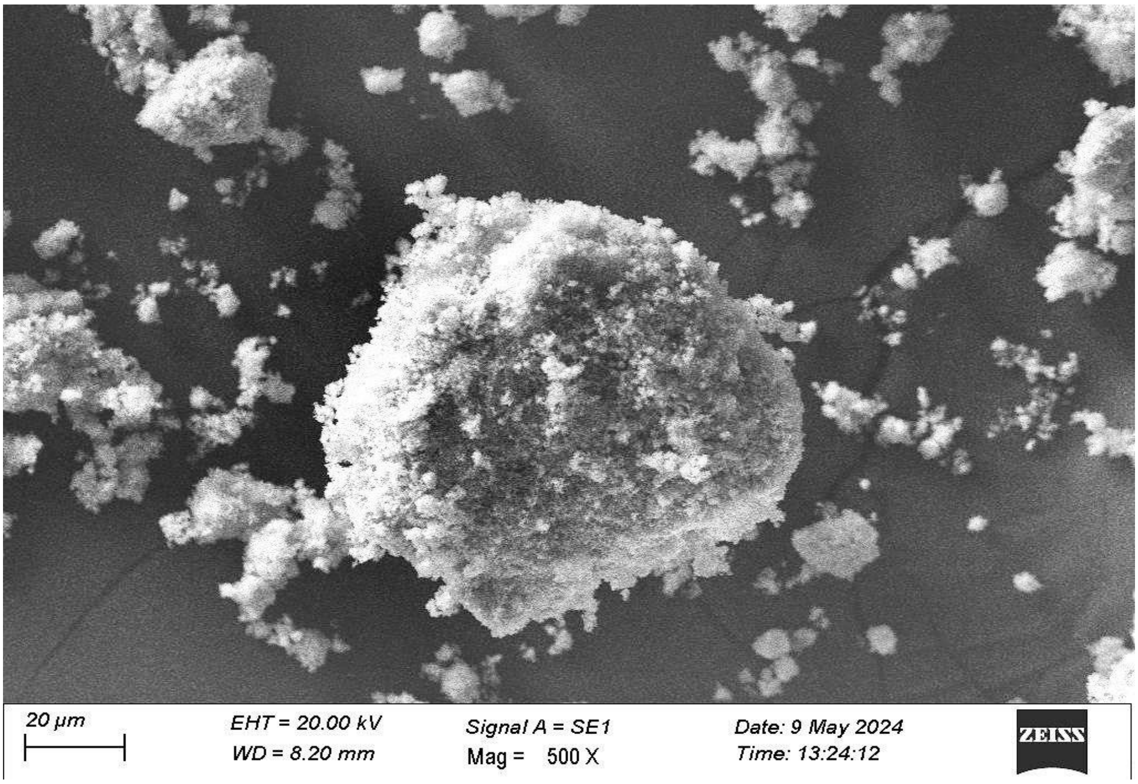


الشكل (III-6) طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة لجسيمات أوكسيد النحاس النانوي.

III.3.4) تشخيص جسيمات أوكسيد النحاس النانوي بواسطة (SEM)

لوحظت الخصائص المورفولوجية والهيكلية لأوكسيد النحاس النانوي (CuO) باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) يوضح الشكل (III-7) أن الجسيمات النانوية تم تحضيرها في نطاق نانومتر.

أشارت صور (SEM) إلى أن بعض الجسيمات النانوية مفصولة جيدًا عن بعضها البعض بينما كان معظمها موجودًا في شكل متكتل. يعود هذا التكتل الى التأثيرات الالكتروستاتيكية بالإضافة إلى تأثير العالق المائي.



الشكل (III-7) صورة المجهر الإلكتروني الماسح(SEM)لأوكسيد النحاس النانوي

III .4) دراسة فعالية جسيمات أكسيد النحاس النانوية المتحصل عليها كمضادات للبكتريا:

III .1.4) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة :

تم استخدام المواد الكيميائية في عالية من النقاوة كما هو مبين في الجدول(III-2)

الشركة المصنعة والمنشأ	الصيغة الكيميائية	اسم المادة
Sigma-aldrich (France)	C_2H_6OS	Diméthylsulfoxyde

جدول (III-2) المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة

III .2.4) الأوساط الزراعية :

الأوساط الزراعية الجاهزة المستخدمة في الدراسة مبينة في الجدول(III-3)

الوسط الزراعي	الشركة المصنعة والمنشأ
Gélose Mueller-Hinton	KS lab (Algeria)

جدول (III-3) الوسط الزراعي

III.3.4.) المضادات الحيوية المستخدمة في الدراسة :

تم استخدام ستة مضادات حيوية على شكل أقراص جاهزة تحتوي على كمية محددة من المضاد الحيوي كما هو مبين في الجدول(III-4)

المضاد الحيوي	اختصار اسم الضاد الحيوي	الكمية التي يحتويها القرص بالميكروغرام (µg)
Amoxicilline + acide clavulanique	AMC	30
Clindamycine	CMN	2
Lévofloxacine	LVX	5
Rifampicine	RIF	5
Triméthoprime/sulfaméthoxazole	SXT	25
Amikacine	AK	30

جدول (4-III) المضادات الحيوية

4.4.III) العازلات البكتيرية المستخدمة في فحص المضادات الحيوية :

تم استخدام ثلاث عزلات من البكتيريا الممرضة المأخوذة من مرضى أجروا تحاليلهم في مخبر الأمل للتحاليل الطبية اثنين منها سالبة لملون غرام (E.coli) و(KP) وواحدة موجبة لملون غرام (S.aureus) شخصت من قبل العاملين المختصين في المخبر المذكور وفق الجدول (5-III)

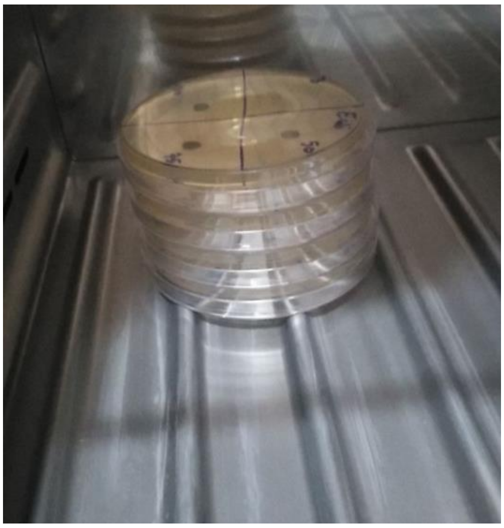
البكتيريا المعزولة	تفاعلها مع صبغة غرام	مكان جمعها
Escherichia coli	سالبة	مخبر التحاليل الطبية الأمل–ورقلة–الجزائر
Staphylococcus aureus	موجبة	
Klebsiella pneumonia	سالبة	

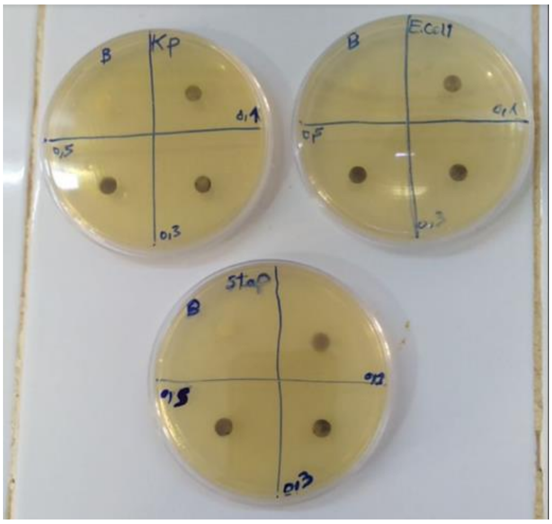
الجدول (5-III) البكتريا المعزولة المستخدمة في الدراسة

III .5.4) دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا :

تم تحضير وسائط زرع البكتيريا بوضع جيلوز ميلر هينتون Gélose Mueller-Hinton في العلب البيترية المعقمة ثم تحفظ في الثلاجة لحين الاستعمال، يذاب أكسيد النحاس النانوي المتحصل عليه في المذيب العضوي ديميثيل سيلفوكسيد وتحضر تراكيز مختلفة منه ، تعقم الأقراص وتوضع كل مجموعة من الأقراص في تركيز.يتم زرع ثلاث أنواع من البكتيريا المعزولة في الأوساط المحضرة ، حيث تم تسجيل اسم كل بكتريا على علبة بترية ،ثم تم أخذ قرص من كل تركيز وقرص شاهد به المذيب فقط ووضعهم في كل علبة بيترية .

تم الحضن في درجة حرارة 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة في الحاضنة المختبرية الشكل (III-8).





الشكل (III-8) تحضير العلب البترية والحضن

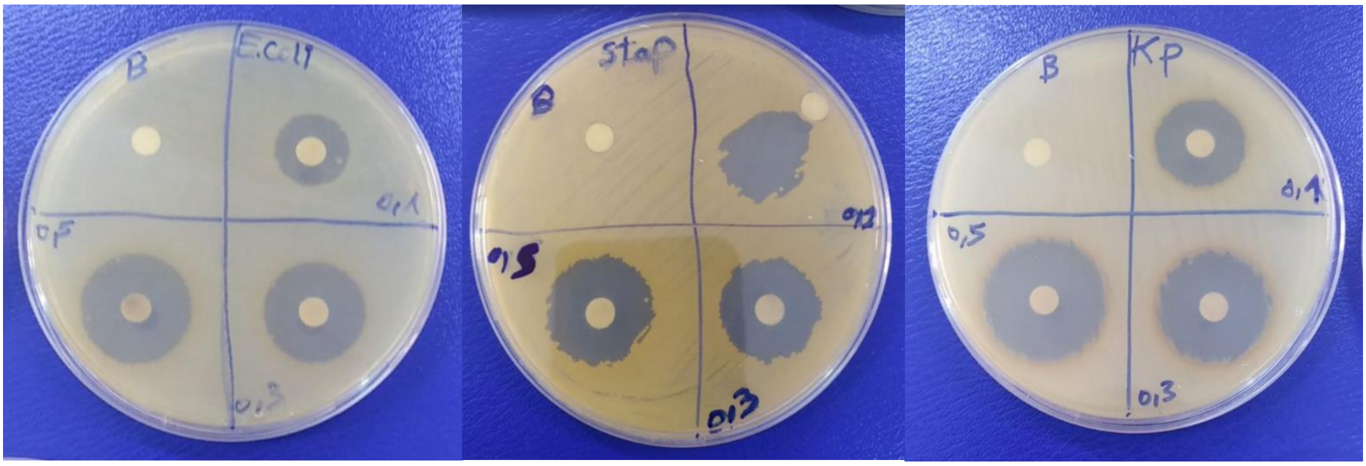
III .6.4) مناقشة نتائج الفاعلية المضادة للبكتيريا :

- بهدف اثبات امتلاك أوكسيد النحاس النانوي المحضر في هذه الدراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا استخدمنا طريقة الانتشار باستعمال أقراص ورق واتمان معقمة يبلغ قطرها 6 ميليمتر مشبعة بتراكيز مختلفة من CuONPs (33.33,100.00,166.66 mg/ml) اتجاه ثلاث أنواع من البكتيريا
- البكتيريا الممرضة المعزولة من مرضى أجرو تحاليلهم في مخبر الأمل للتحاليل الطبية بولاية ورقلة شملت كلا من بكتيريا (E.Coli) و(KP) و(S.aureus) حيث أظهرت اختبارات النشاط المضادة للبكتيريا أقطار التثبيط المقاسة وهذا ما يوضحه الجدول(III-6)

	Concentration (mg/ml)	E.coli	S.aureus	K.P
CuONPs	33.33mg/ml	20mm	20mm	25mm
	100.00mg/ml	18mm	18mm	24mm
	166.66mg/ml	13mm	17mm	18mm
	Blanc	_	_	_

الجدول (III-6) أقطار تثبيط البكتيريا من طرف أكسيد النحاس النانوي المصنع

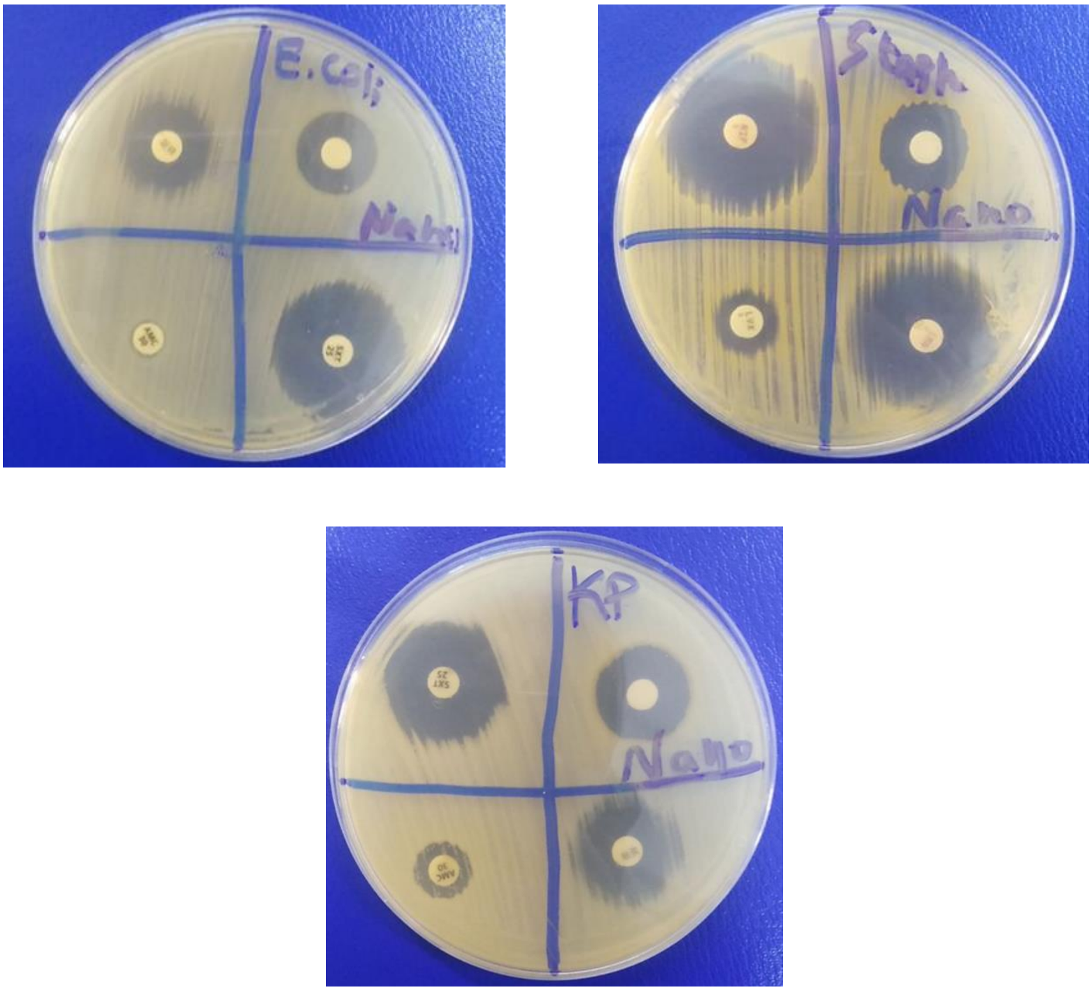
أظهر نشاط تثبيط أكسيد النحاس النانوي المحضر لبكتيريا **E.coli** ، **S.aureus** ، **K.P** نتائج جيدة حيث كلما زاد التركيز زاد قطر التثبيط وهذا ما يوضحه الشكل (III-9)



الشكل (III-9) نتائج تثبيط البكتيريا من طرف أكسيد النحاس المصنع

7.4.III) مقارنة بين فعالية النشاط المضاد للبكتيريا لأوكسيد النحاس النانوي المحضر والمضادات الحيوي .

بينت النتائج ان هناك زيادة في نسبة تثبيط نمو البكتيريا لأكسيد النحاس النانوي المحضر حيث كلما زاد التركيز زاد قطر التثبيط. ولمقارنة نشاطه المضاد للبكتيريا مع المضادات الحيوية أجرينا هذه الدراسة بمستشفى محمد بوضياف ورقلة الجزائر. وهذا ما يوضحه الشكل (III–10) والجداول ()،()،() .



الشكل (III-10) أقطار تثبيط بكتيريا **S.aureus** و**E.Coli** و **K.P** بواسطة أكسيد النحاس النانوي المحضر و المضادات الحيوية

اسم البكتيريا المعزولة	اسم المضاد الحيوي	كمية المضاد الحيوي	قطر مساحة التثبيط
E.Coli	Cu NPs	33333 µg	14 mm
	SXT	25 µg	24 mm
	AK	30 µg	17 mm
	AMC	30 µg	5 mm

الجدول (III–7) : مقارنة نشاط اكسيد النحاس المحضر ضد بكتيريا E.Coli مع المضاد الحيوي

اسم البكتيريا المعزولة	اسم المضاد الحيوي	كمية المضاد الحيوي	قطر مساحة التثبيط
K.P	Cu NPs	µg33333	17 mm
	SXT	µg25	20 mm
	AK	µg30	20 mm
	AMC	µg30	9 mm

الجدول (III–8) : مقارنة نشاط اكسيد النحاس المحضر ضد بكتيريا K.P مع المضاد الحيوي

اسم البكتيريا المعزولة	اسم المضاد الحيوي	كمية المضاد الحيوي	قطر مساحة التثبيط
S.aureus	Cu NPs	33333 µg	15 mm
	RIF	5 µg	29 mm
	CMN	2 µg	25 mm
	LVX	5 µg	9 mm

الجدول (III–9) : مقارنة نشاط اكسيد النحاس المحضر ضد بكتيريا S.aureus مع المضاد الحيوي

الاستنتاجات:

في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة ومن خلال دراسة الفعالية البيولوجية لأكسيد النحاس النانوي على ثلاث أنواع من البكتيريا Staphylococcus aureusموجبة الغرام و Escherichia coli, Klebsiella pneumoniaسالبتي الغرام ومقارنتها مع ست مضادات حيوية:

Amoxicilline + acide clavulanique ، Clindamycine، Lévofloxacine ، Rifampicine،

sulfaméthoxazole+Triméthoprime ، Amikacine .

يمكن استنتاج مايلي:

- أكسيد النحاس النانوي المحضر يمتلك فعالية بيولوجية
- يلعب الحجم الحبيبي لأكسيد النحاس النانوي المحضر دور فعال على الفعالية البيولوجية اذ كلما قل الحجم الحبيبي زادت الفعالية البيولوجية
- أكسيد النحاس النانوي المحضر يمتلك فعالية بيولوجية جيدة مقارنة مع المضادات الحيوية المستخدمة وهي: Clindamycine، Lévofloxacine ، Rifampicine ، Triméthoprime+sulfaméthoxazole Amikacine .

الخاتمة :

يعد النحاس مادة أقل تكلفة من المعادن النبيلة الأخرى ولكنه عرضة للأكسدة المجهرية، بدأ العديد من الباحثين مؤخرًا في تقييم الأنشطة البيولوجية للجسيمات النانوية التي تشتمل على أكسيد فلز مثل أكسيد النحاس، وأظهروا أنشطة بيولوجية وتحفيزية ضوئية متفوقة على تلك المشتقة من الجسيمات النانوية المعدنية.

لقد جذبت الجسيمات النانوية المعدنية وأكسيد المعادن اهتمامًا علميًا كبيرًا بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية غير العادية مع تطبيقات في مجموعة واسعة من العلوم والتكنولوجيا. على الرغم من وجود عدد من الطرق الفيزيائية والكيميائية لتصنيع الجسيمات النانوية قيد الاستخدام، وهذه البروتوكولات إما باهظة الثمن أو سامة بسبب استخدام المواد الكيميائية الكاوية والمذيبات الخطرة. هذه القيود تتطلب تطوير تقنيات غير خطرة وأكثر خضرة للمعادن وأكسيد المعادن تخليق الجسيمات النانوية. من بين العوامل البيولوجية العديدة مثل البكتيريا والفطريات والنباتات، يُزعم أن التوليف الأخضر للجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية آمن للبيئة بصرف النظر عن كونها طريقة رخيصة وسريعة حتى الآن ، وعلى الرغم من الاستخدام الواسع النطاق للNPS ، لا تزال هناك مخاوف بشأن مخاطرها المحتملة على البيئة وصحة الإنسان . على الرغم من أن سمية النحاس تعتبر منخفضة بالنسبة للبشر، إلا أن الأبحاث المتوفرة حول سمية النحاس محدودة ، من المهم ملاحظة أن الخصائص والسمية المحتملة لـ CuNPS تتأثر بعدة عوامل، بما في ذلك تكوين العامل البيولوجي، والملح السلائف المستخدم، وظروف التوليف، وحجم الجسيمات الناتجة . على الرغم من أنها مهمة معقدة وصعبة، فمن الضروري تحسين عملية التوليف للحصول على NPS ذات نشاط مضاد للميكروبات عالي وسمية منخفضة. سوف يلقي توصيف CUNPS أيضًا الضوء على خواصها الفيزيائية بالإضافة إلى الآلية (الآليات) المحتملة للسمية

المراجع

1. Vajtai, R. (Ed.). (2013). *Springer handbook of nanomaterials*. Springer Science & Business Media.

2. Song, J. Y., Jang, H. K., & Kim, B. S. (2009). Biological synthesis of gold nanoparticles using Magnolia kobus and Diopyros kaki leaf extracts. *Process Biochemistry, 44*(10), 1133-1138.

3. Nanotechnology, Mohamed Sharif Al-Iskandari, April 2010

4. Ward, B. (2014). Development, synthesis and characterization of multifunctional nanomaterials. *KU Leuven, Belgium*.

5. Green synthesis and characterization of metal and metal oxide nanoparticles for biomedical and environmental applications . Merina.P.D.2018

6. Veneziano, R., Ratanalert, S., Zhang, K., Zhang, F., Yan, H., Chiu, W., & Bathe, M. (2016). Designer nanoscale DNA assemblies programmed from the top down. Science, 352(6293), 1534-1534.

7. Pini, M., Rosa, R., Neri, P., Bondioli, F., & Ferrari, A. M. (2015). Environmental assessment of a bottom-up hydrolytic synthesis of TiO 2 nanoparticles. Green Chemistry, 17(1), 518-531.

8. Baumgartner J, Morin G, Menguy N, Gonzalez TP, Widdrat M, Cosmidis J and Faivre D (2013): Magnetotactic bacteria form magnetite from a phosphate-rich ferric hydroxide via nanometric ferric (oxyhydr)oxide intermediate,, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. No: 110, pp. 14883–14888.

9. Bragg WH and Bragg WL (1949): The Crystalline State, Vol. No: 1, McMillan, New York.

10. Mie G (1908): Sättigungsstrom und Stromkurve einer schlecht leitenden Flüssigkeit, Annalen der Physik, Vol. No: 25, pp. 377–445

11. Deepak, F. L., & Casillas, G. (2017). Recent highlights in advanced transmission electron microscopy techniques: applications to nanomaterials. In Nanoscience (pp. 29-56).

12. Daer, S., Kharraz, J., Giwa, A., & Hasan, S. W. (2015). Recent applications of nanomaterials in water desalination: a critical review and future opportunities. Desalination, 367, 37-48.

13. Gao L, Zhang D and Chen M (2008): Drug nanocrystals for the formulation of poorly soluble drugs and its application as a potential drug delivery system, Journal of Nanoparticle Research, Vol. No: 10, pp. 845–862

14. Yu X, Wang J, Du Y, Ma Z and He W (2011): Nanotechnology for Tissue Engineering Applications, Journal of Nanomaterials, 2011.

15. Hewitt JP (1999): Formulating water-resistant titanium dioxide sunscreens, Cosmetics & Toiletries, Vol. No: 114, pp. 59–63.

16. Hiromichi H and Yukiya H (2010): Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water, Materials, Vol. No: 3, pp. 3794–3817.

17. Xu CB and Teja AS (2006): Supercritical water synthesis and deposition of iron oxide(alpha-Fe2O3) nanoparticles in activated carbon, Journal of Supercritical Fluids, Vol. No: 39, pp. 135–141.

18. Wang L, Ma W, Xu L, Chen W, Zhu Y, Xu C and Kotov NA (2010): Dynamic Nanoparticles Assemblies, Materials Science and Engineering R, Vol. No: 70, pp. 265– 274.

19. Das MP, Rebecca LJ and Viswareeth GP (2016): Analysis of antibacterial activity of biogenic silver nanoparticles using leaf extracts of Amaranthus caudatus, International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, Vol. No: 41(1), pp. 70–74.

20. Lee J, Mahendra S and Alvarez PJJ (2010): Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations, ACS Nano, Vol. No: 4, pp. 3580–3590.

21. Sperling RA, Gil PR, Zhang F, Zanella M and Parak WJ (2008): Biological applications of gold nanoparticles, Chemical Society Reviews, Vol. No: 37, pp. 1896–1906.

22. Neves K (2008): Nanotecnologia em cosméticos, Cosmetics & Toiletries, 20, pp. 22–27.

23. Capek I (2004): Degradation of kinetically-stable o/w emulsions, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. No: 107, pp. 125–155.

24. Ezhilarasi PN, Karthik P, Chhanwal N and Anandharamakrishnan C (2013): Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: A review, Food Bioprocess Technology, Vol. No: 6, pp. 628–647.

25. Pal N and Bhaumik A (2015): Mesoporous materials, pp. versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations, RSC Advances, Vol. No: 5, pp. 24363–24391.

26. Zheng L, Hong F, Lu S and Liu C (2005): Effect of nano-TiO2 on strength of naturally aged seeds and growth of spinach, Biological Trace Element Research, Vol. No: 104, pp. 83–91.

27. Bergeson, L. L. (2010). Nanosilver: US EPA's pesticide office considers how best to proceed. Environmental Quality Management, 19(3).

28. Preparation and identification of some nano-metal oxides and study of their biological activity. Ali Muhammad Abbas. (2019)

29. Nie Z, Petukhova A and Kumacheva E (2010): Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles, Nature Nanotechnology, Vol. No: 5(1), pp. 15–25.

30. Nieman GW, Weertman JR and Siegel RW (1990): Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. No: 23, pp. 2013.

31. Hassan HM and Fridovich I (1980): Mechanism of the antibiotic action pyocyanine, Journal of Bacteriology, Vol. No: 141, pp. 156 –163.

32. Jin RC, Cao YW, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC and Zheng JG (2001): Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms, Science, Vol. No: 294, pp. 1901–1903.

33. Uchic MD, Dimiduk DM, Florando JN and Nix WD (2004): Sample dimensions influence strength and crystal plasticity, Science, Vol. No: 305, pp. 986–989.

34. Ratner, M. A., & Ratner, D. (2003). Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea. Prentice Hall Professional.

35. Vajtai, R. (Ed.). (2013). Springer handbook of nanomaterials. Springer Science & Business Media.

36. Padil, V. V. T., & Černík, M. (2013). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. International journal of nanomedicine, 889-898.

37. Green synthesis and characterization of metal and metal oxide nanoparticles for biomedical and environmental applications. Merina.P.D.2018.

38. D BERRA, S.E. LAOUINI, B. BENHAOUA, M. R.

OUAHRANI, D. BERRANI, A. RAHAL « GREEN SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES BY PHEONIX DACTYLIFERA L LEAVES EXTRACT » Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, vol. 13, no. 4, 2018.

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

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