

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء.
التخصص: كيمياء مواد
من إعداد: بوحنيك السیده خديجة
بالحبيب كوثر
بـعـنـوان

**Green Synthesis, of TiO₂ Nanoparticles Doped with
Different Cu Concentrations using *Portulaca
Qleracea L.* leaf extract**

التصنيع الأخضر لجسيمات نانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO₂ المخدرة
بتركيزات مختلفة من النحاس باستخدام مستخلص أوراق نبات الرجلة

نوقشت علنا يوم: 2025/06/11

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذ التعليم العالي	بن منين عبد القادر
مناقشا	أستاذ التعليم العالي	زروقي حياة
مقررا	أستاذ التعليم العالي	نجيمي محمد السعيد

السنة الجامعية 2025/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



إهداء

بسم الله، والحمد لله، وسلامٌ على عباده الذين اصطفى

إلى الله، أولاً وآخراً، ظاهراً وباطناً...
إليه رفعت دعوتي، وبه استعنت، وعليه توكلت، فكان نعم المولى ونعم النصير.

إلى من جعلهم الله سبباً في نعمه عليّ...

إلى أمي، الحبيبة التي ضحت من أجلي، دعاؤك لي هو سلاحني في الدنيا...
إلى أبي، رزقك الله الصحة والعافية كما كنت لي عوناً وسنداً...

إلى إخوتي وأخواتي، رفاق الرحلة، والداعمين بصمت ومحبة.
إلى من تشاركت معها لحظات التعب والنجاح، إلى رفيقة الدرب
وصديقة القلب ميمونة
إلى أهلي وأحبتي، جزاكم الله عني خير الجزاء، وبارك الله فيكم.

إلى أستاذي المشرف، جزاه الله عني كل خير، فقد كان من أنعم الله عليّ بهم في مسيرتي العلمية.

إلى كل من وضع في طريقي كلمة طيبة، أو دعوة صادقة، أو نظرة أمل...
أسأل الله أن يرفع بها درجاتهم، ويجزيهم عني كل خير.

أهديكم هذا العمل، راجياً من الله أن يتقبله، وينفعني به في الدنيا والآخرة،
وأن يجعله في ميزان حسناتي يوم ألقاه.

بوحنيك السيدة خديجة





اهداء

أهدي عملي هذا إلى :
من قال فيهما عز وجل " وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا.
وقال عز وجل " وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالوالدين إحسانا".
إلى نشوة الحب في أعماقي إلى بدرات الأمل في أشلائي إلى من سهرت
الليالي
من أجلي إلى نبع الحنان وصدر الأمان من زرعت في نفسي حب المعرفة
أمي الغالية أطال الله في عمرها
إلى من أحتمى به من غدر الزمان ويحمل عبئ الحياة ليسعدنا
أبي العزيز أطال الله في عمره.
إلى شمعة الأمل الإخوة الأعزاء : إلهام، عبد المنعم، سمية، وداد، عبد الفتاح،
انتصار ، رائد.والى زوجة اخي الغالية لكم كل الحب و الامتنان
إلى زينة الحياة وهبة الرحمان طيور الجنة" بثينة، نور اليقين، سارة، أميمة،
يحي
عبد الرحمان، محمد البشير، محمد رأفت، سرور، وجدان ، بلقاسم عبد المطلب ."
إلى صديقاتي العزيزات خاصة من كانت لي اختا قبل ان تكون صديقة فلك من
القلب كل الحب والامتنان وإلى كل من ساعدني في إنجاز هذا العمل
المتواضع.

بالحبيب كوثر





شكر وتقدير

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل، وسهّل لي سبيل
البحث والسعي، والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله
وصحبه أجمعين.

أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى الاساتذة الكرام استاذ
المشرف البروفيسور محمد السعيد النجيمي والاستاذة
المساعدة زخري لويّزة، على وتوجيهاتهم القيّمة.
كما أود أن أشكر أعضاء لجنة المناقشة الكرام على قبولهم
مناقشة هذا العمل، وملاحظاتهم التي أثرت البحث.

ولا يفوتني أن أتوجه بالشكر إلى جميع أساتذة قسم الكيمياء،
وكل من ساهم في تكويني العلمي طيلة مسيرتي الجامعية.

أخص بالشكر عائلتي الكريمة، والديّ العزيزين، على دعمهما
المتواصل وتشجيعهما اللامحدود، ولكل من دعمني وساندني
خلال هذه الرحلة العلمية، أصدقائي وزملائي، أقول لهم: شكراً
من القلب.



فهرس الجداول

- الجدول I- 1:الأدوات التحليلية الأساسية المستخدمة في تشخيص الجسيمات النانوية.....31
- الجدول III-1:جدول يوضح مراحل التجربة.....31
- الجدول III -2: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينه S1.....35
- الجدول III -3: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينه S2.....36
- الجدول III -4: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينه S3.....36
- الجدول III -5: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينه S4.....37
- الجدول III -6: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينه S5.....38

فهرس الأشكال

- 5..... الشكل I-1 : مقارنة حجم المادة من المستوى الكلي الى المستوى الذري
- 5..... الشكل I-2 : مواد نانوية ذات بعد صفري D0
- 6..... الشكل I-3 : مواد نانوية ذات بعد واحد D1
- 6..... الشكل I-4 : مواد نانوية ثنائية البعد D2
- 7..... الشكل I-5 : مادة نانوية ثلاثية البعد 3D
- 9..... الشكل I-6 : مخطط يوضح الطرق المختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية ضمن الطريقتين المذكورتين سابقا
- 11..... الشكل I-7 : رسم تخطيطي مبسط يبين مراحل إنتاج المواد النانوية طريقة سول - جل الكيميائي
- 13..... الشكل I-8 : رسم تخطيطي لعملية تكثيف الغاز الحامل لتحضير مواد نانوية ذات بنية نانومترية
- 18..... الشكل I-9 : توصيف الجسيمات النانوية
- 18..... الشكل I-10 : الأدوات الأساسية لتوصيف الجسيمات النانوية
- 19..... الشكل I-11 : صورة لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح
- 19..... الشكل I-12 : طريقة عمل المجهر الإلكتروني الماسح
- 19..... الشكل I-13 : رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح
- 21..... الشكل I-14 : صورة للمجهر النافذ الإلكتروني إضافة الى رسم تخطيطي له يبين مكوناته الداخلية
- 21..... الشكل I-15 : المكونات الأساسية للمجهر النافذ الإلكتروني ومبدأ عمله
- 22..... الشكل I-16 : رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل حيود الأشعة السينية
- 22..... الشكل I-17 : تركيب حيود الأشعة السينية
- 23..... الشكل I-18 : صورة مقطعية للجهاز وكيفية عمله
- 24..... الشكل I-19 : صورة فوتوغرافية وصورة مقطعية لمجهر القوة الذرية
- 25..... الشكل I-20 : رسم تخطيطي لعمل المجهر
- 26..... الشكل I-21 : رسم تخطيطي يوضح آلية عمل
- 27..... الشكل I-22 : رسم تخطيطي داخلي للجهاز

- الشكل I-23: صورة للجهاز 27
- الشكل I-24: رسم تخطيطي للمكونات الرئيسية في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية 29
- الشكل I-25: رسم تخطيطي ل FTIR 30
- الشكل I-26: صورة لجهاز FTIR 30
- الشكل II-1: يوضح طرق تخليق الجسيمات النانوية 30
- الشكل II-2: يمكن استخدام المستخلصات النباتية لصنع الجسيمات النانوية بطريقة رخيصة ومفيدة للبيئة 32
- الشكل II-3: مخطط لاختزال أيونات الذهب والفضة 28
- الشكل III - 1: توضح الصورة مختلف أجزاء نبات الرجل 29
- الشكل III-2: طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق بنفسجية للعينة S1 32
- الشكل III-3: طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق بنفسجية للعينة S2 32
- الشكل III-4: طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق بنفسجية للعينة S3 33
- الشكل III-5: طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق بنفسجية للعينة S4 33
- الشكل III-6: طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق بنفسجية للعينة S5 34
- الشكل III-7: صور للبروتوكول المتبع 35
- الشكل III-8: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S1 35
- الشكل III-9: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S1 36
- الشكل III-10: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S1 37

37..... الشكل III-11: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S1

38..... الشكل III-12: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S1

فهرس المحتويات

IV.....	فهرس الجداول
V.....	فهرس الأشكال
XIII.....	الملخص:
1.....	مقدمة عامة
3.....	الجزء النظري
4.....	الفصل الاول: ماهية المواد النانوية وطرق التشخيص
4.....	I. 1. مقدمة:
5.....	I.2. تصنيف المواد النانوية على أساس البعد
5.....	I.2.1. المواد النانوية ذات الابعاد الصفرية:
5.....	I. 2.2. المواد النانوية أحادية البعد:
6.....	I. 2. 3. المواد النانوية ثنائية البعد:
7.....	I.2..4. الخواص الميكانيكية.
7.....	I.2.5. الخصائص البصرية
8.....	I. 2.6. الخصائص الكهربائية.
8.....	I. 2. 7. الخصائص الكيميائية.
8.....	I.2.8. الخواص الحرارية
8.....	I.3. طرق تصنيع المواد النانوية.
9.....	I. 3.1. طريقة من الأعلى الى الأسفل
10.....	I. 3.2. الطريقة من الأسفل الى الأعلى

10 طرق التصنيع الفيزيائية والكيميائية	I.4
10 1.4.I التقنية الحر.	I.4.1
10 2.4.I تقنية الترسيب الكيميائي	I.4.2
10 3.4.I تقنية السوجل	I.4.3
11 4.4.I الاستئصال بالليزر	I.4.4
12 5.4.I تقنية الانحلال الحراري:	I.4.5
12 6.4.I ترسيب البخار الكيميائي Chemical Vapor Deposition CVD:	I.4.6
12 7.4.I الاختزال الكيميائي	I.4.7
12 8.4.I تكثيف الغاز الحامل IGC:	I.4.8
13 9.4.I الطريقة البيولوجية	I.4.9
13 5.I تطبيقات الجسيمات النانوية	I.5
14 1.5.I الجسيمات النانوية كمستحضرات صيدلانية	I.5.1
14 2.5.I الجسيمات النانوية كمستشعر كهروكيميائي	I.5.2
14 3.5.I الجسيمات النانوية في مستحضرات التجميل	I.5.3
15 4.5.I الجسيمات النانوية في الطب	I.5.4
15 5.5 I توصيل الادوية	I.5.5
16 6.5.I هندسة الانسجة	I.5.6
16 7.5.I الجسيمات النانوية في صناعة الأغذية	I.5.7
17 8.5.I الجسيمات النانوية كمحفز	I.5.8
17 9.5.I الجسيمات النانوية في الزراعة	I.5.9

- 17..... 6.I طرق تشخيص الجسيمات النانوية:
- 18:SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM) 1.6.I المجهر الالكتروني الماسح
- 20..... : Transmission Electron Microscopy (TEM) 2.6.I المجهر النافذ الالكتروني
- 21.....:X-ray diffraction (XDR) 3.6.I حيود الأشعة السينية
- 23..... : Atomic Force Microscopy (AFM) 3.6.I مجهر القوة الذرية
- 25..... : Dynamic Light Scattering (DLS) 7.I تقنية التشتت الضوئي الديناميكي
- 26.....Energy dispersive X-ray analysis (EDX): 8.I تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة
- 28..... : UV-visible spectroscopy (UV-Visible) 9.I تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية
- 10.I مطيافية فورييه التحويلية بالأشعة تحت الحمراء (FOURIER TRANSFORM INFRARED)
- 29.....:(FTIRSPECTROSCOPY
- 30..... X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): 11.I طيافية الأشعة السينية بالإلكترون الضوئي
- 32.....:الخلاصة
- 29:الفصل الثاني: II
- 29.....:المقدمة: 1.II
- 29: مفهوم التصنيع الأخضر وأهميته البيئية: 2.II
- 29.....: مفهوم التصنيع الأخضر: 1.2.II
- 30.....: الأهمية البيئية للتصنيع الأخضر 2.2.II
- 31.....:دور النباتات في التصنيع الأخضر 3.II
- 32.....: 4 . II تصنيع جسيمات نانوية من المعادن وأكاسيد المعادن باستخدام النباتات:
- 33.....: دور عوامل التغطية في تصنيع الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن: 5.II

- 33.....6.II. دور المواد الكيميائية النباتية في تصنيع الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيدها:
- 33.....6.II. 1. دور الأحماض الأمينية في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:
- 34.....6.II. 2. دور البروتين في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:
- 35.....6.II. 3. دور الكربوهيدرات أو السكريات في التصنيع للجسيمات النانوية:
- 35.....6.II. 4. دور حمض الفينول في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:
- 36.....6.II. 5. دور الفلافونويد في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:
- 36.....6.II. 6. دور التربينويدات في التركيب الأخضر للجسيمات النانوية:
- 37.....7.II. 7. آلية التصنيع "الأخضر" للمعادن وجسيماتها النانوية المؤكسدة:
- 37.....7.II. 1. آلية تعتمد على الكائنات الدقيقة
- 37.....7.II. 2. آلية تعتمد على مستخلص أوراق النبات
- 39.....III. التطبيق العملي: التصنيع الأخضر ودراسة خصائص جسيمات TiO_2 النانوية المخدرة بالنحاس باستخدام نبات الرجل .
- 39.....1.III. 1. مقدمة:
- 39.....2.III. 2. نبات الرجل *Portulacaoleracea.L*:
- 40.....3.III. 3. التصنيع الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد التيتانيوم بواسطة نبات *portulacaoleracea* (الرجلة):
- 40.....1.3.III. 1. تحضير النبتة المدروسة:
- 43.....4.III. 4. تشخيص جسيمات أكسيد التيتانيوم النانوي ومناقشة نتائج التحاليل:
- 43.....1.4.III. 1. لتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية $vis-Uv$:
- 47.....5.III. 5. تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لحمس عينات من أكسيد التيتانيوم النانوي باستخدام تقنية الانتشار بالحفر في وسط الاغار:
- 47.....1.5.III. 1. البروتوكول المتبع:

48	III.2.5.. النتائج:
<u>55</u>	<u>خلاصة:</u>
57.....	<u>خاتمة</u>
59.....	<u>المراجع</u>

الملخص:

حظي التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية في الآونة الأخيرة باهتمام ودعم واسعين، نظراً لما يتميز به من خصائص محسنة وصديقة للبيئة، إضافة إلى قدرته على الحد من التأثيرات السامة المرتبطة بالطرق الكيميائية التقليدية. وفي هذا الإطار، تهدف دراستنا الحالية إلى تحضير جسيمات نانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم بطريقة التصنيع الأخضر، وذلك باستخدام المستخلص المائي لنبات أوراق نبات الرجلة.

تم تشخيص الجسيمات وتحديد خصائصها باستخدام عدد من التقنيات التحليلية، شملت: التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectroscopy)، وتم دراسة نشاطها المضاد للبكتيريا على خمس أنواع مختلفة وقد أظهرت النتائج نشاط بيولوجي واضح ضد البكتيريا المستخدمة.

الكلمات المفتاحية:

التصنيع الأخضر - ثاني أكسيد التيتانيوم - أوراق نبات الرجلة.

Summary

Green nanoparticle manufacturing has recently received widespread attention and support due to its improved environmentally friendly properties and its ability to reduce the toxic effects associated with traditional chemical methods. In this context, our current study aims to prepare titanium dioxide nanoparticles using a green manufacturing method, using the aqueous extract of purslane leaves.

The particles were characterized and characterized using several analytical techniques, including: ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis spectroscopy). its antibacterial activity was studied on five different species and the results showed clear biological activity against the bacteria used.

Keywords:

Green synthesis, purslane leaves, titanium dioxide

مقدمة عامة

مقدمة عامة

في القرن الحادي والعشرين، ازدهرت الأبحاث في مجال التكنولوجيا النانو بسرعة من خلال قفزات وحدود في جميع أنحاء العالم في مجال العلوم والتكنولوجيا. أصبحت كلمة نانو مقتبس من كلمة النانوس اليونانية، والتي تعني أنها صغيرة للغاية. أكثر شيوعاً في الساحة العلمية عند استخدامه كبداية. تصف هذه التكنولوجيا المتقدمة تصنيع مواد جديدة ذات مجموعة ابعاد نانوية، خاصة التي تتميز بحجم يتراوح بين 10-9 إلى 10⁷ متر. وفقاً لمعهد المعايير البريطاني (BSI) يتم تعريف الجسيمات النانوية على أنها مادة ذات بعد واحد أو أكثر ضمن نطاق الحجم من [1] إلى 100 نانومتر.

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

في تكنولوجيا النانو، يمكن التلاعب بالمواد في المستوى الذري والجزيئي لتصميم وإنتاج وتوصيف واستخدام مختلف المجالات المحتملة في تقدم تكنولوجيا جديد. في الآونة الأخيرة، يتم استخدام هذه التكنولوجيا متعددة التخصصات كأداة لاستكشاف احلك طرق كيمياء المواد والأدوية ونظام توصيل الادوية ومكافحة التلوث البيئي. [2]

يتطور مجال علم النانو باستمرار وهناك طلب كبير على الجسيمات النانوية لإفادة العديد من التطبيقات العلمية والصناعية، مع وجود غموض محتمل في اختبار الجسيمات النانوية بين الأصول الاصطناعية والبيولوجية، تظهر الاهتمامات الحديثة للاخوة النانوية ميلا إيجابيا نحو استخدام المصادر الخضراء والبيولوجية والصدقية للبيئة لتصنيع الجسيمات النانوية والتي لا تفيد فقط تكلفة معالجة المواد وتجلب الجودة ولكن أيضا تفيد البيئة في دورة حياة المنتج [3]

تيتانيوم، مادة غير عضوية، مهمة جدا من الناحية التجارية لأنها تمتلك العديد من التطبيقات. وهو يستخدم على نطاق واسع من التكنولوجيا كعزل كهربائي، واصباغ في الدهانات، ويظهر أداء محسنا في مجال التطبيقات الحفازة للصور لإزالة مختلف السموم العضوية من الهواء والماء، كما يعتبر مرشحا واعداد لإنتاج الطاقة الكهروكيميائية، وهو مادة متوافقة احيائيا وغير سامة، تجد تطبيقات التيتانيوم في العلوم

الطبية الحيوية مثل هندسة انسجة العظام وفي الصناعات الصيدلانية. أصبح مجال البحث في علوم تكنولوجيا النانو الحديثة يخرج بسبب

التفاعل المثير للاهتمام بين الجسيمات النانوية غير العضوية والهياكل البيولوجية [4]

في بحثنا هذا تمت دراسة تحضير جسيمات أكسيد تيتانيوم مشبعة بتراكيز مختلفة من من النحاس عن طريق التصنيع الأخضر باستخدام

مستخلص أوراق نبات الرجلة، حيث قسمت هذه الدراسة الى قسمين:

• الجزء النظري: يضم فصلين

• الفصل الأول: ماهية المواد النانوية وطرق التشخيص

• الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

الجزء العملي : يضم فصل

• الفصل الثالث: التصنيع الأخضر ودراسة خصائص جسيمات TiO_2 النانوية المخدرة بالنحاس باستخدام نبات الرجلة

الجزء النظري

الفصل الأول:
ماهية المواد النانوية وطرق
التشخيص

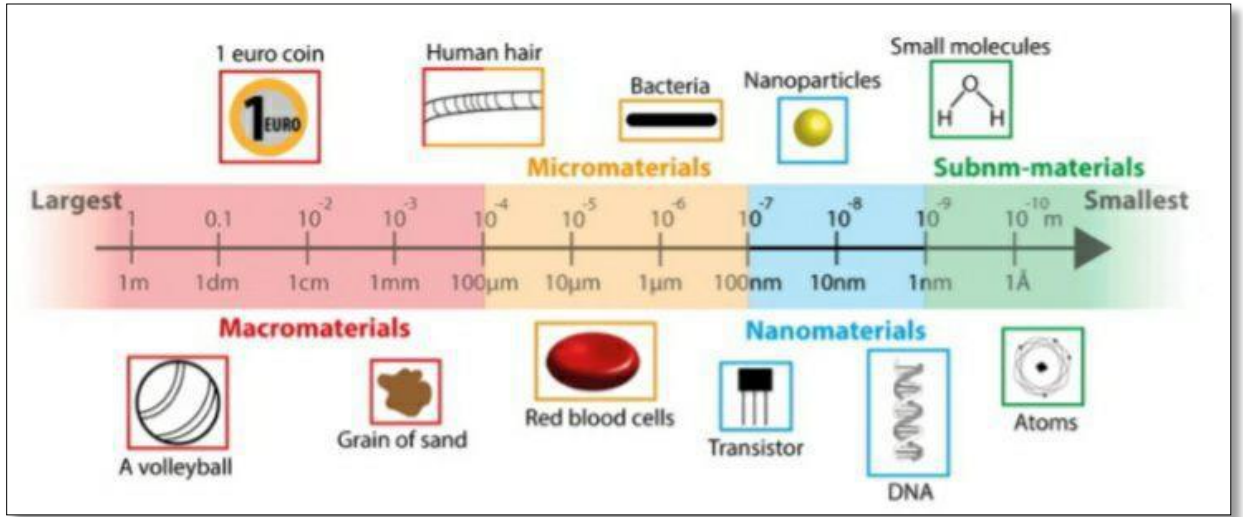
I. الفصل الأول:

I. 1 مقدمة:

شهدت السنوات الماضية انتشار واسع لتكنولوجيا النانو لما تحمله من افاق واعده في تطوير المواد وتحسين أدائها في مجالات متعددة فقد اثبتت الجسيمات النانوية، بفضل حجمها الدقيق وخصائصها الفريدة قدرة عالية على التأثير على التفاعلات الكيميائية والفيزيائية، مما جعلها عنصراً محورياً في مجالات الطب، والصناعة، والبيئة [101] ماهية المواد النانوية هي نوع مهم من المواد التي تتعامل مع هياكل دقيقة أو جسيمات صغيرة الحجم تحتوي على مواد ذات خصائص خاصة وفريدة. تتراوح أحجام المواد النانوية بين 1 نانومتر و100 نانومتر، والنانومتر الواحد يعادل 10 أمتار أو جزء من مليار من المتر [5] وبمعنى آخر، فإن طول خمس ذرات سيليكون أو عشر ذرات هيدروجين مرتبة بشكل متوازي يساوي تقريباً نانومتراً واحداً (1 نانومتر). تتيح المواد صغيرة الحجم تطبيقات متطورة في كيمياء المواد بفضل مقياسها النانومتري. في حين أن المواد ذات مقياس الميكروميتر تُظهر نفس خصائص المواد السائبة، فإن المواد ذات مقياس النانومتر تُظهر خصائص مميزة عن تلك الخاصة بالمواد السائبة. كما تلعب طاقة السطح دوراً مهماً في الحفاظ على الاستقرار الحراري للمواد نظراً لزيادة عدد الأيونات أو الذرات، مما يساعد على تكوين بنية بلورية مستقرة للمواد النانوية عند درجات حرارة منخفضة [6]. وبالتالي، ينبغي أن تُظهر المواد ذات مقياس النانو أنواعاً مختلفة من التطبيقات في العديد من المجالات، كما هو موضح في الشكل 1.1.

يوضح الشكل 1 استخدام الجسيمات النانوية في تطبيقات متطورة في المجالات البصرية والبيولوجية والتحفيزية والبيئية والطبية ومستحضرات التجميل وتخزين الطاقة، إلخ [7-8]. وإلى جانب هذا التطبيق، تُكتسب المواد النانوية أيضاً أشكالاً متعددة بناءً على عملية تحضيرها واختيار المواد الخافضة للتوتر السطحي والمذيبات. لذلك، قد تحتوي المواد النانوية على أشكال مثل المكعبات والألياف والصفائح والأنابيب والكرات والأسلاك.

تم تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام طرق كيميائية مثل الكهروكيميائية، والميكروويف، والحرارية، والبوليولات، والتحليل الإشعاعي، والليزر، والسونوكيميائية، وغيرها من الطرق المختلفة، وذلك لسيطرتها وإنتاجها على نطاق واسع وعائد مرتفع نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية الفريدة مقارنةً بالمواد السائبة. تتضمن الطرق الكيميائية استخدام مواد كيميائية خطيرة كعوامل اختزال تُستخدم في تصنيع الجسيمات النانوية، مما يعزز توجه نحو نهج صديق للبيئة ومجدٍ. ومن ثم، تُستخدم المستخلصات النباتية كمبادرة ثورية للتخليق الأخضر للمواد النانوية.



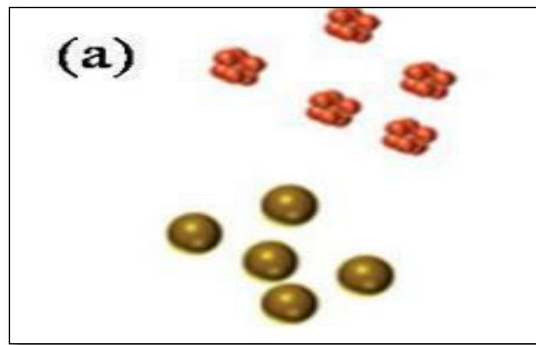
الشكل 1-: مقارنة حجم المادة من المستوى الكلي الى المستوى الذري 9

2.I تصنيف المواد النانوية على أساس البعد

تتغير تصنيفات المواد النانوية باستمرار نتيجةً للاكتشافات الجديدة المستمرة للمواد النانوية الأبعاد في علم وتكنولوجيا النانو. وحتى الآن، توجد عدة فئات من المواد النانوية البنية. وتُصنف هذه المواد عمومًا بناءً على عدد أبعادها

1.2.I المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية:

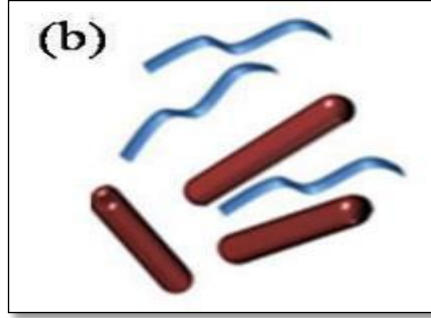
صفرية الأبعاد 0D: مواد يقل حجمها 100 عن نانومتر في جميع أبعادها، مثل الجسيمات النانوية، والنقاط الكمومية، والفلوئيرين كما تمثل الصورة مواد نانوية ذات بعد صفري



الشكل 2 I-: مواد نانوية ذات بعد صفري 0D

2.2. I المواد النانوية أحادية البعد:

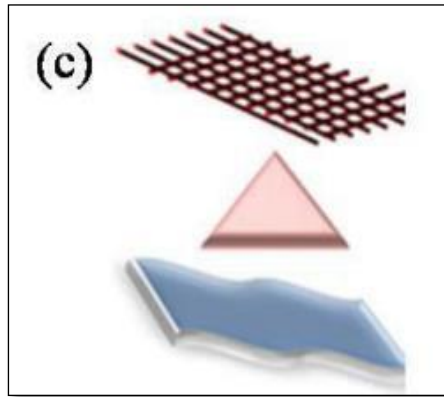
أحادية البعد: D1 المواد ذات البعد الواحد تكون مرئية بالعين المجردة، واثنين من الأبعاد الثلاثة في نطاق النانو (أقل من 100 نانومتر)، على سبيل المثال: قضبان النانو، والأسلاك النانوية، والأنابيب النانوية.



1.3 المواد النانوية ثنائية البعد:

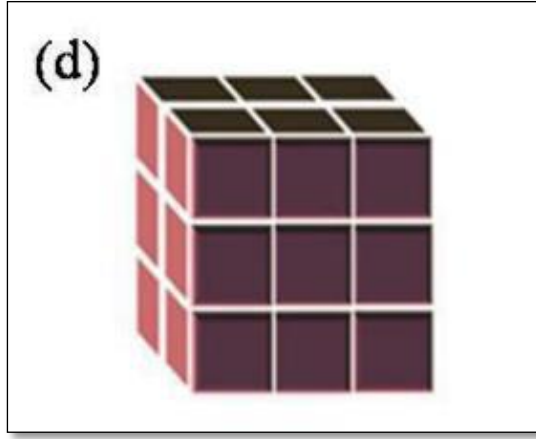
I. 2. 3 المواد النانوية ثنائية البعد:

ثنائي الأبعاد 2D : المواد التي تحتوي على بعدين من الأبعاد الثلاثة خارج نطاق النانو (أكثر من 100 نانومتر) وواحد على نطاق النانو، مثل الطبقات النانوية، والأغشية النانوية، والطلاءات النانوية.



الشكل 3 I-: مواد نانوية ثنائية البعد 2D

ثلاثية الأبعاد 3D مواد بأبعاد تزيد عن 100 نانومتر، وتوجد في طورها الكتلي، مثل النانو مركبات، والبلورات المتعددة وما الى ذلك 10



الشكل 4 I-: مادة نانوية ثلاثية البعد 3D

للمواد النانوية تطبيقات هائلة في مجال الإلكترونيات البصرية، وأجهزة العرض، والتحفيز، والإلكترونيات الدورانية، وأجهزة التشخيص، وأجهزة الاستشعار، نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتميزة التي تعتمد على الحجم [11] وعندما يتم تقليص حجمها إلى مقياس النانو، تتغير خصائصها وتصبح حساسة للشكل والحجم

4.2.I الخواص الميكانيكية

تتحسن الخواص الميكانيكية للمواد النانوية بشكل ملحوظ مع تناقص أبعادها، إذ يؤدي صغر الحجم إلى تقليل الشوائب وزيادة نقاء الجسيمات وتجانسها، كما أن تقلص حجم المادة يساهم في زيادة المساحة السطحية الكلية، مما يعزز من خصائصها الميكانيكية ويمنحها أداءً متميزًا مقارنة بالمواد السائبة [12] وتشمل هذه التحسينات ارتفاع في الصلابة والمرونة الفائقة، مسامية دقيقة تساهم في تقليل الوزن دون التأثير على المتانة. إذ يؤدي ازدياد عدد الحدود الفاصلة بين نتيجة صغر الحجم إلى إعاقة نمو الشقوق داخل المادة، مما يعزز مقاومتها للتشوه ويزيد من صلابتها ومتانتها على نحو ملحوظ.

5.2.I الخصائص البصرية

تعتمد الخصائص البصرية للمواد النانوية على الحجم والشكل والتركيب. ويؤثر انخفاض الحجم بشكل كبير على الخصائص البصرية بسبب تأثير الحجم الكمي وتأثير رنين البلازمون السطحي. ووفقًا لتأثير الحجم الكمي، فإن طاقة فجوة النطاق تزداد مع انخفاض حجم الجسيم [13]، وبالتالي تُنتج الجسيمات النانوية المختلفة ألوانًا مختلفة عند تحفيزها بالأشعة فوق البنفسجية. ويتحدد لون المواد النانوية بطول موجة الضوء الذي تمتصه. تحتوي الكتلة النانوية المختلفة ذات الحجم المختلف على فجوة شريطية مختلفة، وبالتالي لها أطراف امتصاص مختلفة وبالتالي لون مختلف. تُنتج الجسيمات النانوية نطاق امتصاص SPR في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المرئية. وينشأ نطاق SPR من التذبذب المتماسك للإلكترونات الحرة في نطاق التوصيل بسبب تأثير صغر حجم الجسيم، الناتج عن التفاعل الكهرومغناطيسي. مع تناقص

حجم الجسيمات النانوية مع زيادة عرض نطاق SPR بشكل كبير، ويتغير موضع الرنين، مما يُنتج ألواناً زاهية. ولهذا السبب، تُستخدم الجسيمات النانوية في تطبيقات واسعة كأجهزة استشعار، وعوامل تصوير، وكاشفات، وما إلى ذلك

I. 6.2 الخصائص الكهربائية

تصف الخصائص الكهربائية للجسيمات النانوية أساسيات التوصيل الكهربائي للقضبان النانوية يعتمد التفاعل الكيميائي على مساحة السطح المتاحة للجزيء. كلما زادت نسبة مساحة السطح إلى الحجم للجسيمات النانوية الأصغر، زادت مساحة السطح للتفاعل، وبالتالي يزداد نشاط التفاعل الكيميائي مع تناقص الحجم. والأنابيب النانوية والمركبات النانوية. عندما يكون حجم الجسيم كلما انخفض قطر السلك النانوي عن نصف قطر بور، ويتناقص التشتت السطحي، وأصبحت الإلكترونات أكثر انحصارًا [14] يؤدي هذا إلى زيادة فجوة النطاق، مما يعزز التوصيل الكهربائي للمادة النانوية. ونظرًا لمساحة سطحها الأكبر للجسيمات النانوية، يمكنها تخزين المزيد من الطاقة، مما يُحسن الخواص الكهربائية. وبالمثل، فإن تقليل قطر السلك النانوي، وزيادة عدد أنماط موجة الإلكترونات، يُسهّم في التوصيل الكهربائي.

I. 7.2 الخصائص الكيميائية

يعتمد التفاعل الكيميائي على مساحة السطح المتاحة للجزيء. فكلما ازدادت مساحة السطح إلى الحجم للجسيمات النانوية الأصغر، زادت مساحة السطح للتفاعل، وبالتالي يزداد نشاط التفاعل الكيميائي مع تناقص الحجم.

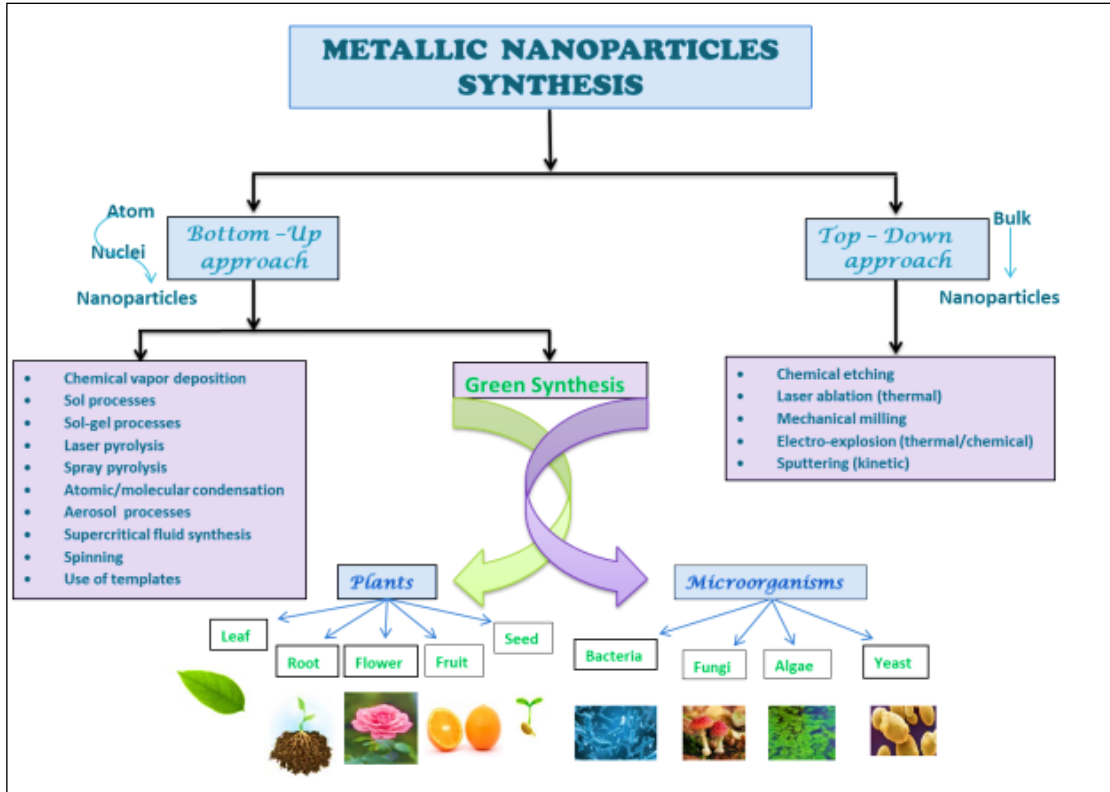
I. 8.2 الخواص الحرارية

تتغير الخواص الحرارية للمادة بشكل جوهري عند تقليص أبعادها إلى مقياس النانو، حيث يُصبح الحجم النانوي للجسيمات قابلاً للمقارنة مع متوسط المسار الحر للفوتون وطول موجته. وبفضل حجم الفوتون ونقل التكميم الفوتوني، يتغير انتقال الفوتون داخل المواد النانوية بشكل كبير، مما يُغير الخواص الحرارية [15] تتميز الجسيمات النانوية بانخفاض درجة انصهارها، والتي تقل مع حجم الجسيم، لأن طاقة السطح تزداد مع زيادة مساحة السطح. ويمكن أن يُعزى انخفاض درجة الانصهار إلى التغير في نسبة طاقة السطح إلى طاقة الحجم كدالة لحجم الجسيم.

I. 3 طرق تصنيع المواد النانوية

يتزايد الاهتمام بتصنيع معادن نانوية ومواد أساسها معدني، نظرًا لتطبيقاتها متعددة التخصصات. تتميز جسيمات النانو المعدنية وأكاسيدها بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة نظرًا لصغر حجمها وارتفاع مساحة سطحها النشط. بالإضافة إلى ذلك، يختلف تمركز إلكترونات التكافؤ على الذرة باختلاف حجم المادة. ويمكن أن يؤثر التغييران المذكوران أعلاه على مختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة، مثل فجوة النطاق، والنشاط

السطحي، والخصائص البصرية، والخصائص المغناطيسية، وغيرها. ونظرًا لأن جسيمات النانو المعدنية تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة تعتمد على الحجم، فقد أصبح من الضروري تصنيع جسيمات نانوية موحدة بالحجم والشكل المطلوبين. يوجد في الأساس طريقتان أساسيتان لتصنيع جسيمات النانو، وهما: الطريقة التنازلية والطريقة التصاعدية



الشكل 5-1: مخطط يوضح الطرق المختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية ضمن الطريقتين المذكورتين سابقا

1.3.I طريقة من الأعلى الى الأسفل

ميكانيكية او فيزيائية مثل الطحن الدقيق او المعالجة بالليزر وتمتاز هذه الطريقة بسهولة تعتمد هذه الطريقة على تدمير المواد الكبيرة الى وحدات نانوية صغيرة باستخدام وسائل، لكنها قد تنتج جسيمات ذات توزيعات حجمية غير متجانسة، وبسطح غير منتظم نتيجة للعيوب البنيوية الناتجة عن عملية التفتيتوبعض النظر عن هذه العيوب، المواد النانوية الناتجة عن عملية الطحن لا تزال تستخدم بسبب بساطة تصنيعها

رغم ان هذه التقنية لا تتطلب مواد كيميائية معقدة، الا ان التحكم الدقيق في شكل وحجم الجسيمات غالبا ما يكون محدودا، مما ينعكس على جودة المواد المحضرة

I. 2.3 الطريقة من الأسفل الى الأعلى

تعتمد هذه الطريقة على بناء الجسيمات النانوية انطلاقاً من وحدات أولية كذرات أو جزيئات ، حيث يتم تجميعها ذاتياً أو من خلال تفاعلات كيميائية لتكوين هياكل نانوية متكاملة وتتميز هذه المنهجية بإمكانية التحكم الدقيق في حجم الجسيمات وشكلها وتركيبها الكيميائي ، مما يجعلها مفضلة عند الحاجة الى جسيمات نانوية هذا أدى الى نو مجموعة من التقنيات تعتمد على نهج من الأسفل الى الأعلى لتحضير الجسيمات النانوية يمكن تصميم العديد من هذه التقنيات ليتم تنفيذها في حالة الغاز و السائل والصلب كما انها تتطلب هذه التقنية معدات عضوية املاح معدنية مناسبة لاستخدامها كمواد كيميائية تؤدي الى نشوء الجسيمات النانوية

تهدف هذه الطريقة الى الحصول على هياكل ثانوي لها خصائص وسمات لا تتوفر في الماد التقليدية الأخرى التي لها نفس التركيب الكيميائي مما يعني إضافة وظائف جديدة متميزة ومن بين الطرق التي تندرج ضمن الطرق المذكورة أعلاه نجد

I. 4 طرق التصنيع الفيزيائية والكيميائية

I.4.1. التقنية الحرارية

هذه هي الطريقة الأكثر مرونة، حيث تُستخدم المذيبات القطبية عند درجة حرارة وضغط أعلى من درجة غليانها. في ظل هذا الشرط، تزداد ذائبية المواد المتفاعلة بشكل ملحوظ، ويُجرى التفاعل عند درجة حرارة منخفضة. يمكن التحكم في توزيع حجم الجسيمات وتكوينها النووي من خلال تعديل العديد من معايير التفاعل، مثل درجة الحرارة والضغط وزمن التفاعل، إلخ.

I.4.2. تقنية الترسيب الكيميائي

هذه طريقة تركيب فعالة من حيث التكلفة، حيث تُشكّل بلورات نانوية غروانية أحادية التشتت في محاليل مائية أو عضوية يتم ضبط ونمو الجسيمات من خلال إطلاق مُتحكّم للكاتيونات والأنيونات من المادة المتفاعلة. يُؤدّي التنظيم الحركية الترسيب إلى الحجم المطلوب للجسيمات. لذلك، من المهم تنظيم عوامل مثل الرقم الهيدروجيني (pH) وتركيز الأيونات، ودرجة الحرارة أثناء الترسيب.

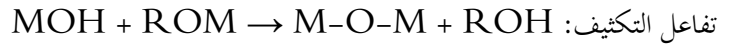
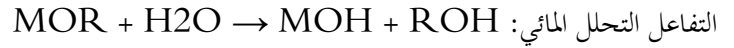
I.4.3. تقنية السولجل

هذه طريقة كيميائية رطبة تستخدم إما محلولاً كيميائياً أو غروانياً (سول) يعمل كمواد أولية لإنتاج شبكة متكاملة من البوليمرات (الجل). عادةً، تُستخدم كلوريدات أو ألكوكسيدات معدنية كمواد أولية تخضع لتفاعل التحلل المائي والتكثيف المتعدد لتكوين جسيمات نانوية غروانية موزعة في المذيب. تبدأ جسيمات السول بتكوين شبكة مستمرة مع الطور المائي أو السائل (الجل)، ثم يتم تخفيفها. يمكن ترسيب المحلول الملحي على ركيزة صلبة للحصول على طبقة رقيقة، أو استخدامها لإنتاج مسحوق. بعد التجفيف، يُزال السائل من الجل. أخيراً،

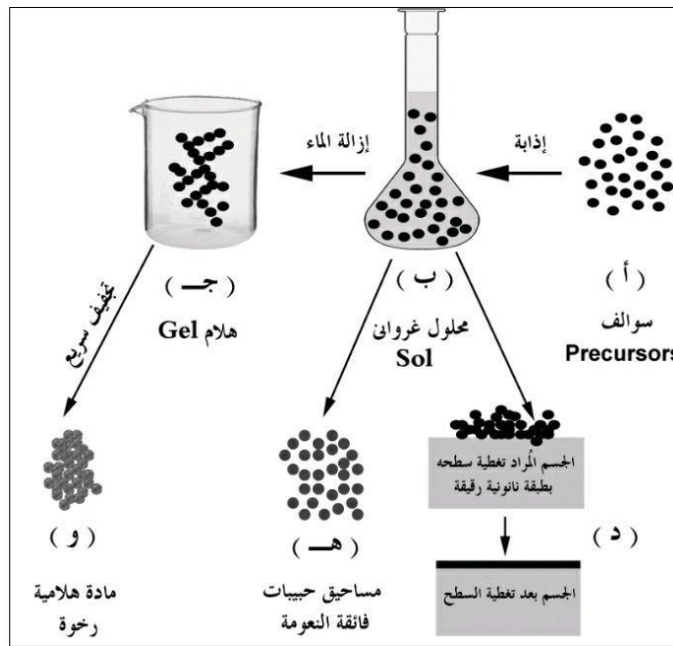
تُجرى عملية التكلّيس أو المعالجة الحرارية لتحسين الخصائص الميكانيكية أو غيرها من خصائص الجسيمات. يمكن تصنيع جسيمات نانوية من أكسيد المعادن بهذه الطريقة.

يمكن توضيح الآلية الأساسية المتضمنة في تخليق جسيمات أكسيد المعادن النانوية بواسطة كيمياء السول-جيل القائمة على التحلل المائي

وتكثيف ألكوكسيدات المعادن $[M(OR)_n]$ على النحو التالي



(جسيمات نانوية من أكسيد المعادن)



الشكل 16 - رسم تخطيطي مبسط يبين مراحل إنتاج المواد النانوية بطريقة سول - جل الكيميائي

4.4.I. الاستئصال بالليزر

هي عملية تُزال فيها المواد من الركيزة الصلبة عن طريق التشعيع باستخدام شعاع الليزر النبضي. تُبخر هذه التقنية المواد التي يصعب تبخيرها.

عند تدفق الليزر الصغير، تمتص المادة طاقة الليزر وتسخن، ثم تتسامى أو تتبخر. عند تدفق ليزر أعلى، تتحول المادة عادةً إلى بلازما. تعتمد

الخصائص البصرية للمادة على شدة شعاع الليزر، وكمية المادة المزالة، وطول موجة الليزر.

5.4.I تقنية الانحلال الحراري:

إنها طريقة كيميائية يُمكن من خلالها تصنيع مواد نانوية على شكل مسحوق بتوزيع حجمي واسع. هنا تتحلل المواد الكيميائية الأولية المتفاعلة إلى مركبات صلبة وتتبخّر النواتج الثانوية. عن طريق تغيير معاملات التفاعل، مثل إجراء التحلل في مذيب خامل أو إبطاء زمن التفاعل، يُمكن إنتاج مواد نانوية ذات حجم واحد.

6.4.I ترسيب البخار الكيميائي Chemical Vapor Deposition CVD:

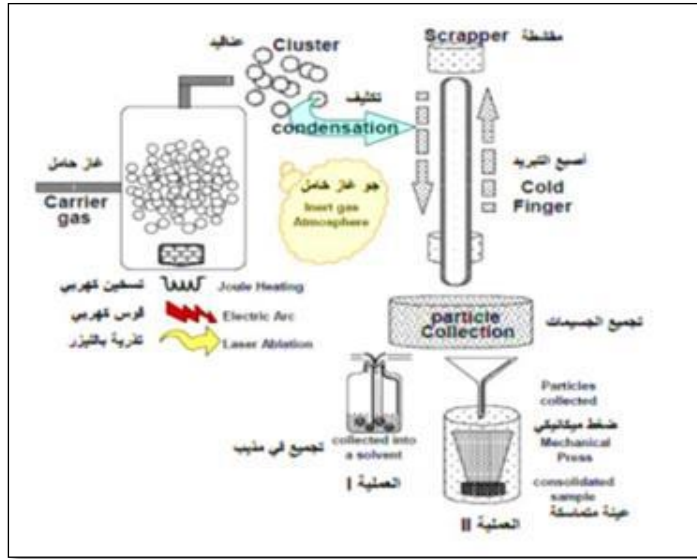
يعتمد مبدأ الترسيب الكيميائي للبخار على إنتاج مواد نانوية على سطح صلب أو محفز في حالة غازية عند درجة حرارة أعلى. في تقنية الترسيب الكيميائي للبخار، تُعرض المادة الأساسية الصلبة لتبخّر المادة الأولية، ثم تتفاعل جزيئات المادة الأولية المتطايرة أو تتحلل على سطح الركيزة الساخنة لتكوين الرواسب. ينتج عن ذلك مواد نانوية صلبة فائقة النقاء وعالية الأداء.

7.4.I الاختزال الكيميائي

إنها طريقة تركيبية بسيطة تُنتج جسيمات نانوية مستقرة. يمكن التحكم في نواة الجسيمات ونموها من خلال تحسين حالة التفاعل، مثل تركيز المواد المتفاعلة، ودرجة الحرارة، وزمن التفاعل، وما إلى ذلك. في هذه الطريقة، يُجرى اختزال الملح الأيوني في مذيب مناسب باستخدام عامل اختزال. وفي بعض الأحيان، تُستخدم أيضًا عوامل خافضة للتوتر السطحي كعوامل تثبيت. ومن أكثر عوامل الاختزال شيوعًا سترات الصوديوم، وبوروهيدريد الصوديوم، وبولي فينيل بيروليدون، وما إلى ذلك.

8.4.I. تكثيف الغاز الخامل IGC:

هذه الطريقة مناسبة لتخليق جسيمات نانوية معدنية صفرية التكافؤ. هنا يتم تبخير المعادن غير العضوية داخل حجرة تفريغ عالية جدا. عادةً ما تكون مملوءة بالأرجون أو الهيليوم. يُسبب هذا تصادمًا بين الذرات داخل جزيئات الغاز والذرات، وتفقد ذرات المعدن المتبخرة طاقتها بسرعة أثناء التصادم. يبرد البخار بسرعة ويتكثف في النهاية إلى بلورات صغيرة. تتراكم هذه البلورات النانوية، التي يتراوح حجمها بين 2 و100 نانومتر، على سطح بارد مملوء بالنيتروجين السائل.



الشكل 7|-:رسم تخطيطي لعملية تكثيف الغاز الخامل لتحضير مواد نانوية ذات بنية نانومترية

9.4.I الطريقة البيولوجية

تعتبر الكائنات الدقيقة، مثل البكتيريا والفطريات والفيروسات، مصانع حيوية فعالة لإنتاج جسيمات نانوية معدنية، مثل الفضة والذهب والبلاديوم وكبريتيد الكاديوم.

وقد ظهرت استخدامات الكائنات الدقيقة في تخليق الجسيمات النانوية كطريقة جديدة نظراً لطبيعتها الأيضية لإزالة السموم، والتي تتضمن اختزال أيونات المعادن عبر التمعدين الحيوي، أو الامتصاص الحيوي، أو التراكم الحيوي، أو الترسيب. ومن بين الكائنات الدقيقة، تستطيع البكتيريا تخليق جسيمات نانوية معدنية غير عضوية داخل الخلايا أو خارجها. وتتضمن التقنية خارج الخلايا الاختزال الحيوي لأيونات المعادن، إما على سطح جدار الخلية أو في الوسط المحيط، بينما تتضمن الطريقة داخل الخلايا تخليق جسيمات نانوية داخل الخلية البكتيرية. على سبيل المثال، تستطيع البكتيريا المغناطيسية الجاذبة تخليق جسيمات نانوية مغناطيسية داخل الجسم الحي عن طريق الاختزال الحيوي الإنزيمي، وترتيبها في جسيمات مغناطيسية.

وتستطيع بعض البكتيريا النمو والبقاء على قيد الحياة في بيئات ذات تركيز عالٍ من أيونات المعادن، وذلك بفضل مقاومتها للمعادن. وتشمل آليات المقاومة التدفق، وتغيير السمية من خلال الاختزال أو الأكسدة الإنزيمية، والامتزاز، والتراكم، وأخيراً ترسيب المعادن.

5.I تطبيقات الجسيمات النانوية

تعد الجسيمات النانوية من أكثر المواد الواعدة في مجال التكنولوجيا المتقدمة نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة الناتجة من صغر حجمها ومساحتها السطحية الكبيرة وقد مكنت هذه الخصائص من توسيع نطاق استخدامها في العديد من المجالات الحيوية والصناعية

والغذاء والصحة والطب [16-17]

1.5.I. الجسيمات النانوية كمستحضرات صيدلانية

إن الاستخدام المفرط للعوامل المضادة للميكروبات التقليدية، مثل الأمبسلينوالميثيسيلينوالأزولات، كمضادات حيوية تُطور مقاومة متعددة للأدوية ضد الميكروبات، يُصبح مشكلة صحية متزايدة وخطيرة [18]. وقد حفّز هذا الوضع على تطوير علاجات جديدة للوقاية من الأمراض المقاومة للأدوية. واستُخدمت الأدوية النانوية، وخاصةً الجسيمات النانوية المعدنية، كأدوية جديدة مضادة للميكروبات للسيطرة على مجموعة واسعة من الأمراض الميكروبية. وتُعرف الجسيمات النانوية المختلفة، بما في ذلك الفضة والزنك والذهب والحديد والنحاس، بخصائصها المضادة للبكتيريا [19]، والفطريات [20]، والفيروسات [21].

على سبيل المثال، أثبتت جسيمات الفضة النانوية المصنّعة حيويًا فعاليتها في قتل البكتيريا موجبة الجرام وسالبة الجرام [22]. تُظهر هذه الجسيمات النانوية تأثيرات مضادة للبكتيريا شديدة الأهمية نظرًا لإنتاجها أنواع الأكسجين التفاعلية، وبنيتها، أو إطلاق أيونات معدنية داخل مسببات الأمراض. إلى جانب العوامل المضادة للميكروبات، تُستخدم الجسيمات النانوية أيضًا كعوامل مضادة للتكاثر. أظهرت جسيمات الفضة والذهب النانوية المستخلصة من النباتات نشاطًا مضادًا للسرطان في المختبر ضد سلالات مختلفة من الخلايا السرطانية. يمكن لمساحة السطح الأكبر للجسيمات النانوية المعدنية أن تُظهر عددًا كبيرًا من المجموعات الوظيفية السطحية التي قد ترتبط وتنتشر في الخلايا السرطانية، مما يؤدي إلى موتها.

2.5.I. الجسيمات النانوية كمستشعر كهروكيميائي

لقد قدّم التطور في تكنولوجيا النانو أدوات جديدة في مجال المستشعرات الحيوية والمستشعرات الكهروكيميائية [23]. ونظرًا لمزايا الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية الخاصة للجسيمات النانوية، يُمكن تطوير مستشعرات حيوية ومستشعرات كهروكيميائية مُحسّنة. على سبيل المثال، يُمكن بناء مستشعرات حيوية ذات الاستقرار المعزز باستخدام الجسيمات النانوية كركائز لتثبيت الجزيئات الحيوية، بينما يُمكن تحضير مستشعرات كهروكيميائية ذات انتقائية وحساسية مُحسّنة للاستفادة من الخصائص التحفيزية المحسّنة للجسيمات النانوية. يتمتع المستشعر القائم على مادة النانو بالعديد من المزايا، مثل تثبيت الجزيئات الحيوية ووسمها، وتحفيز هجرة الإلكترونات بين أسطح الأقطاب الكهربائية، وتحفيز التفاعل الكهروكيميائي، وغيرها، مقارنةً بالمستشعرات التقليدية. إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية المهمة للجسيمات النانوية تجعلها أداة مثالية للكشف عن المواد الكيميائية أو التفاعلات الكيميائية الحيوية. تُستخدم بعض الجسيمات النانوية المعدنية، مثل جسيمات الفضة والذهب النانوية، كمستشعرات لونية، حيث يتم الكشف بناءً على التغيرات في لون الجسيمات النانوي [24].

3.5.I. الجسيمات النانوية في مستحضرات التجميل

في السنوات الأخيرة، غزت تقنية النانو صناعة مستحضرات التجميل، أثبتت إمكاناتها الهائلة. ويعود تأثيرها الواسع في مستحضرات التجميل إلى تحسين خصائص المواد النانوية، مثل اللون، والذوبان، وغيرها. وتُستخدم مجموعة واسعة من المواد النانوية، مثل الليبوزومات، والجسيمات

النانوية الدهنية الصلبة، والفوليرين، في صناعات التجميل لإنتاج منتجات تجميل متنوعة، مثل واقبات الشمس، ومنتجات العناية بالشعر، ومنتجات مكافحة الشيخوخة، وغيرها. وتتميز مستحضرات التجميل النانوية بفوائد عديدة، مثل منع تحلل المكونات، واستدامة إطلاقها، وإطالة مدة بقائها][25]

وتُستخدم العديد من أكاسيد المعادن، وأكسيد الزنك، وثاني أكسيد التيتانيوم، بشكل شائع في واقبات الشمس لحجب الأشعة فوق البنفسجية، وتقليل الطبقة البيضاء، وتلف خلايا الجلد. وتُعد الجسيمات النانوية الدهنية فعالة بشكل خاص، حيث يمكنها... تتفاعل هذه الجزيئات بسهولة مع الطبقة الدهنية الثنائية للأغشية الخلوية، مما يُحفز وصول مكونات التجميل، وبالتالي دخولها إلى الخلية. تُغلف مغذيات مستحضرات البشرة داخل الجسيمات النانوية وتُعلق في سائل، وتُسمى مستحلبات النانو. يتكون هذا المستحلب من قطرات موحدة في أبعاد نانوية، مما يُسهل الإطلاق المُتحكم به والتوزيع الأمثل للجزيئات النشطة][26]

يمكن تغلغل هذه المستحضرات النانوية خلايا الجلد بسهولة بفضل حجمها الصغير، ناقلةً العناصر الغذائية إلى طبقات الجلد العميقة، مما يُظهر أداءً أفضل من غسل البشرة التقليدي.

4.5.I. الجسيمات النانوية في الطب

لتقنية النانو تأثيرٌ كبيرٌ على مختلف جوانب الرعاية الصحية، من حيث إحداث ثورةٍ في العلاجات الطبية من خلال تطوير منتجاتٍ طبيةٍ جديدةٍ في مجال التشخيص السريع داخل الجسم، والتصوير، وتوصيل الأدوية، وهندسة الأنسجة. تعمل تقنية النانو على توسيع آفاق التشخيص الجزيئي الحالي، وتُسهّل تكامل العلاجات مع التشخيص، وتشخيصات نقطة الرعاية. ونظرًا لصغر حجمها، فإن المواد النانوية إما تُغيّر خصائصها البصرية أو تُشعّ، ولذلك تُستخدم الجسيمات النانوية كعامل تباينٍ لتتبع حركة الدواء أو البروتين المحقون داخل الجسم. إن حجم الجسيمات النانوية التي تحاكي البروتين يجعلها مناسبةً للوسم الحيوي 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][27]

I 5.5. توصيل الادوية

يتطلب تصميم وتسويق الأدوية الوراثية نظامًا دقيقًا لتوصيل الأدوية داخل الخلايا لتحقيق أمثل قدر من النشاط الحيوي. يوفر نظام توصيل الأدوية المعتمد على النانو استراتيجية فريدة لتوصيل الأدوية إلى أجزاء الجسم الصغيرة مع سهولة اختراق جدران الخلايا. تُستخدم الجسيمات النانوية كأنظمة محتملة لتوصيل الأدوية نظرًا لخصائصها المفيدة، مثل الاستقرار داخل الجسم الحي، والدوبان، والتوزيع الحيوي، والحركية الدوائية. أفاد إلبشغيورا وآخرون عن التفاعل المعتمد على الحجم بين الكائنات الدقيقة المسببة للأمراض والجسيمات النانوية المعدنية.

وأوضحوا أن الجسيمات النانوية الفضية التي يتراوح حجمها بين 1 و10 نانومتر تفضل التفاعل مع فيروس نقص المناعة البشرية. يمكن لجسيمات الفضة النانوية أن ترتبط بالفيروس وتمنعه من الارتباط بالخلايا المضيفة.

6.5.I هندسة الأنسجة

تعد هندسة الأنسجة والطب التجديدي مجالًا بحثيًا علميًا سريع التطور، حيث يُمكن للبدائل البيولوجية إنشاء الأنسجة والأعضاء التالفة واستعادتها وإصلاحها وصيانتها واستبدالها باستخدام الخلايا والمواد الحيوية، وإنتاج عمليات زرع تُشبه أنسجة الجسم الطبيعية. يتم تطبيق تكنولوجيا النانو في هندسة الأنسجة والطب التجديدي، وذلك من خلال إنتاج مواد حيوية بحجم النانومتر، مثل نخاع العظم، وأنسجة القلب، وغيرها. وبما أن الأنسجة والأعضاء الطبيعية تتكون من جزيئات حيوية، مثل البروتين، فهي بحجم نانومتر، ويمكن للخلايا التفاعل مباشرةً مع المواد الحيوية النانوية، مثل الجسيمات النانوية والألياف النانوية والأسلاك النانوية والأنابيب النانوية، وغيرها، مما يُسهل في تمايز الخلايا ونموها، وأخيرًا تجديد الأنسجة [28]. يجب أن تكون السقالة متوافقة حيويًا بطبيعتها، بحيث تتجنب تثبيط نمو الخلايا. يعد شكل السقالة ضروريًا لتوجيه نمو الخلية نحو الشكل التشريحي المحدد. تم تطوير سقالة نانوية ذات خصائص فيزيائية فائقة (مسامية)، وميكانيكية (أقوى وأكثر صلابة)، ومغناطيسية (المغناطيسية الفائقة)، وكهربائية (موصلة للكهرباء)، وكيميائية حيوية، وبصرية (انبعاث بصري)، تُشبه البيئة الحيوية الخاصة بالأنسجة الأصلية، مما يُعزز التصاق الخلايا، وتكاثرها، ونضجها، وأخيرًا نموها.

7.5.I الجسيمات النانوية في صناعة الأغذية

برزت 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 الأغذية، والسلامة الغذائية للمنتجات الغذائية. ويمكن اختصار جوانب تكنولوجيا النانو في صناعة الأغذية في جزأين رئيسيين هما: مكونات الأغذية النانوية، والاستشعار النانوي للأغذية. ففي معالجة الأغذية النانوية، يمكن استخدام المواد النانوية كمضافات غذائية، وناقلات لتوصيل العناصر الغذائية، وعوامل مضادة للميكروبات، وعوامل مضادة للتكتل؛ أما في تغليف الأغذية النانوي، فتُستخدم المواد النانوية كمادة مألوفة لتعزيز القوة الميكانيكية ومتانة مواد التغليف، وزيادة سلامة الأغذية [29]، وإطلاق المواد الحافظة بشكل مستمر لإطالة العمر الافتراضي للطعام في العبوة، وما إلى ذلك. في حين يمكن استخدام الاستشعار النانوي للأغذية لتحسين جودة وسلامة الأغذية. أصبحت عبوات المواد الغذائية أكثر تطورًا بفضل استخدام المركبات النانوية القابلة للتحلل الحيوي، مما يجعل الطعام مقاومًا للتسرب وخاليًا من مسببات الأمراض. تمنع هذه المركبات تبادل الغازات، مما يمنع أي نوع من نمو الميكروبات ويحافظ على جودة الطعام.. إلى جانب معالجة الأغذية وتعبئتها، تُدمج المكملات الغذائية مع تقنية النانو وتُسوّق كمنتجات نانوية، مما يُسهل توصيل وامتصاص العناصر الغذائية.

8.5.I. الجسيمات النانوية كمحفز

هو مادة متفاعلة مهمة لمسار التفاعل الكيميائي، وغالبًا ما تُسرَّع من معدل التفاعل. تعتمد الخاصية التحفيزية على بنيته، وشكله، وتركيب سطحه، وتوزيع جسيماته، واستقراره الكيميائي والحراري. يُعد حجم الجسيمات أحد العوامل الرئيسية التي تؤثر على حساسية ونشاط التحفيز. تعمل الجسيمات الأصغر كمحفز أفضل لأن تفاعل التحفيز يحدث على سطح المادة المتفاعلة. تُنتج المحفزات النانوية انتقائية مثالية، ونشاطًا عاليًا، واستهلاكًا أقل للطاقة. ونظرًا لأن المواد النانوية تتميز بنسبة مساحة سطح إلى حجم أعلى نظرًا لحجمها النانوي مقارنةً بالمركب السائب، فإنها تُستخدم كعامل تحفيز فعال [30]

استخدام كمية أقل من المحفزات ذات النشاط الأعلى أمرًا مرغوبًا فيه للغاية من الناحية البيئية والاقتصادية.

9.5.I. الجسيمات النانوية في الزراعة

يُقلل استخدام المواد النانوية في الزراعة من فقدان العناصر الغذائية، ويزيد من كفاءة استخدامها من خلال استخدام التركيبات النانوية للأسمدة، وتربية النباتات، وإزالة ملوثات التربة والمياه، وحماية وتعزيز نمو النباتات وتعزيزه، والتحول الوراثي الذي يحفز العمر الافتراضي للأغذية، واستصلاح الأراضي، وتصميم المبيدات الحشرية، وزيادة إنتاجية المنتجات. وقد استُخدم تطوير أجهزة استشعار نانوية شديدة الحساسية، مثل أنابيب الكربون النانوية والفلوئيرينات، على نطاق واسع في تحليل التربة، وإدارة المياه، وتوصيل المغذيات والمبيدات الحشرية، والكشف عن النبات، كأداة تشخيصية للعثور على المركبات المسببة للأمراض. وقد درس العلماء مؤخرًا آثار المواد النانوية على إنبات ونمو النبات لتعزيز استخدامها في المجال الزراعي [31]

تتكون المبيدات النانوية من مركبات نانوية الحجم ذات خصائص مبيدة للآفات، وتعزز قابلية البلل وانتشار التركيبة وتوفر أداءً أفضل [32]

6.I. طرق تشخيص الجسيمات النانوية:

طرق التوصيف الأدوات والتقنيات المستخدمة لاختبار المواد النانوية المنتجة لتحديد خصائصها واكتشاف الميزات الجديدة التي تمتلكها. ونظرًا لأن حجم المواد النانوية يتراوح من 1 إلى 100 نانومتر والتي لا يزيد حجمها عن مجموع أقطار عدة ذرات، ، فيمكننا أن نتوقع جهودًا كبيرة من جانب علماء النانو لإيجاد طرق جديدة أو تطوير طرق سابقة للتعامل مع هذه الأجسام الصغيرة الحجم وتحديد أبعادها. ، و الخصائص التي تتم دراستها في توصيف وتشخيص المواد النانوية في العديد من الفحوصات الكيميائية و الفيزيائية تتمثل في الحجم والشكل وتوزيع الحجم والتكتل والشحنة السطحية ومساحة السطح [33-34]

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

الشكل 9: الأدوات الأساسية لتوصيف الجسيمات النانوية

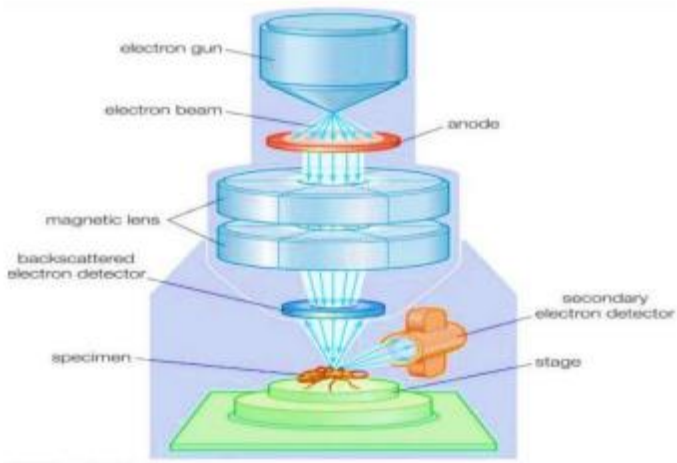


الشكل 8: توصيف الجسيمات النانوية

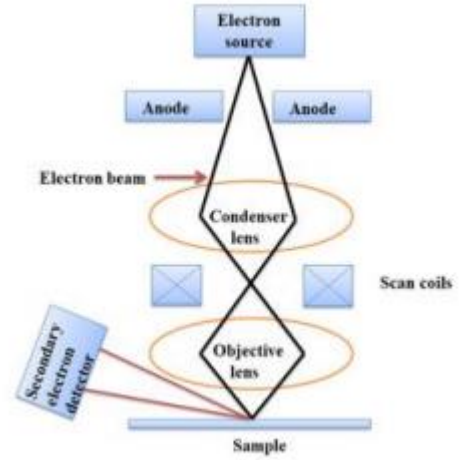
1.6.I. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) :SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

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

electrons والإلكترونات اوجيه (Auger electron). يستفاد من الإلكترونات الثانوية والمرتدة لإنتاج صور عالية الدقة تكشف



الشكل-11: رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح



الشكل-10: طريقة عمل المجهر الإلكتروني الماسح

عن تفاصيل دقيقة في نطاق يتراوح بين 1 و 5 نانومتر تقريبا.



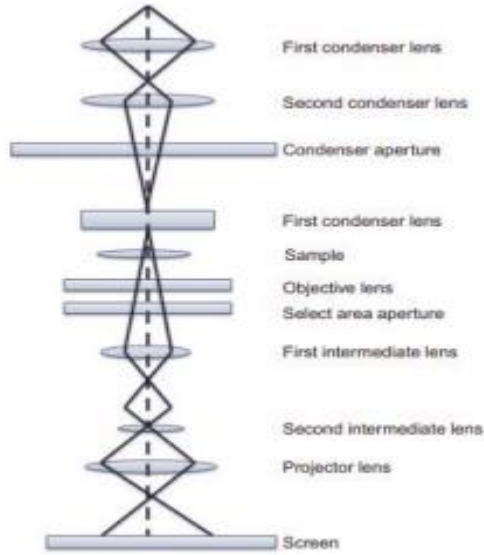
الشكل-12:- صورة لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح

2.6.I. المجهر النافذ الإلكتروني (TEM) Transmission Electron Microscopy (TEM) :

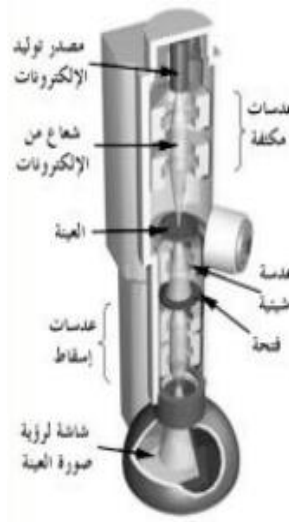
يعتبر المجهر النافذ الإلكتروني (TEM) (Transmission Electron Microscope) أحد أهم تقنيات توصيف الجسيمات النانوية وتحديد أبعادها وشكلها المورفولوجي، بالإضافة إلى تحديد بنيتها وفصلتها البلورية. يمكن استخدامها أيضا لتحديد بعض الخصائص الفيزيائية للمادة مثل نقطة الانصهار والصلادة ومقاومة الإجهاد الميكانيكي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

يستخدم TEM شعاعا إلكترونيا مركزا على عينة رقيقة (عادة أقل من 200 نانومتر) لتوليد صور مجهرية للمواد النانوية ذات الاستبانة المكانية الجانبية العالية. فعندما تنتقل حزمة الإلكترونات عبر العينة، فإنها تتفاعل مع العينة، وتستخدم الإلكترونات المنقولة لتكوين الصورة عن طريق تكبيرها وتركيزها باستخدام عدسة موضوعية. إذ أن المجاهر النافذة الحالية قادرة على تحقيق دقة تصل إلى 0.05-0.1 نانومتر من خلال تقليل تشوه الصورة باستخدام أجهزة قياس الانحراف. ويوضح الشكل 5 المكونات الأساسية في TEM. ويختلف تباين صورة TEM عن تباين الصورة المجهرية الضوئية. فبدلا من الامتصاص، يحدث الحيود عندما تتفاعل حزمة الإلكترون مع العينة. وتختلف شدة الحيود اعتمادا على اتجاه المستوى بالنسبة لحزمة الإلكترون.

حيث ينحرف شعاع الإلكترون بقوة عن المحور عند زوايا معينة، بينما ينتقل في زوايا أخرى. ويتم تركيب حاملات للمواصفات بحيث يمكن إمالة العينة للحصول على حيود معين، ويسمح حجب الإلكترونات المنحرفة عن طريق وضع الفتحة بمرور الإلكترونات غير المبعثرة من خلالها، ويشار إلى استخدام هذه الإلكترونات للحصول على صورة متباينة باسم المجال الضوئي. يمكن أيضا استخدام الإلكترونات المنحرفة لتكوين صورة تعرف باسم صورة المجال المظلم [35-36-37].



الشكل 14-1: المكونات الأساسية للمجهر النافذ الإلكتروني ومبدأ عمله



الشكل 13-1: صورة للمجهر النافذ الإلكتروني إضافة إلى رسم تخطيطي له يبين مكوناته الداخلية

3.6.I. حيود الأشعة السينية (XDR) X-ray diffraction:

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

اعتما دا على الترتيب الذري ونوع الذرات لكل منها .وتستخدم معادلة براج. (Bragg's equation) لقياس زاوية الحيود والتي تعطى

:

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

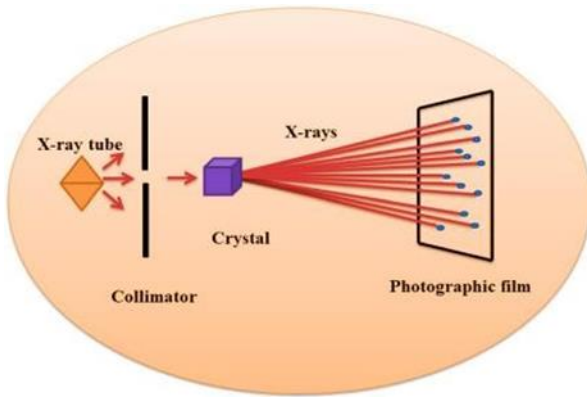
حيث:

d هو التباعد بين المستويات،

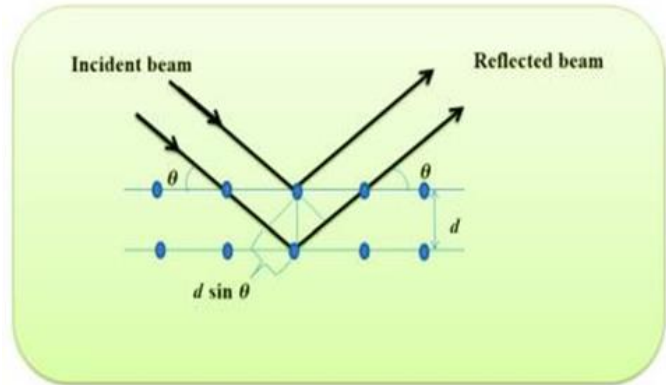
θ هو زاوية السقوط،

n و عدد صحيح،

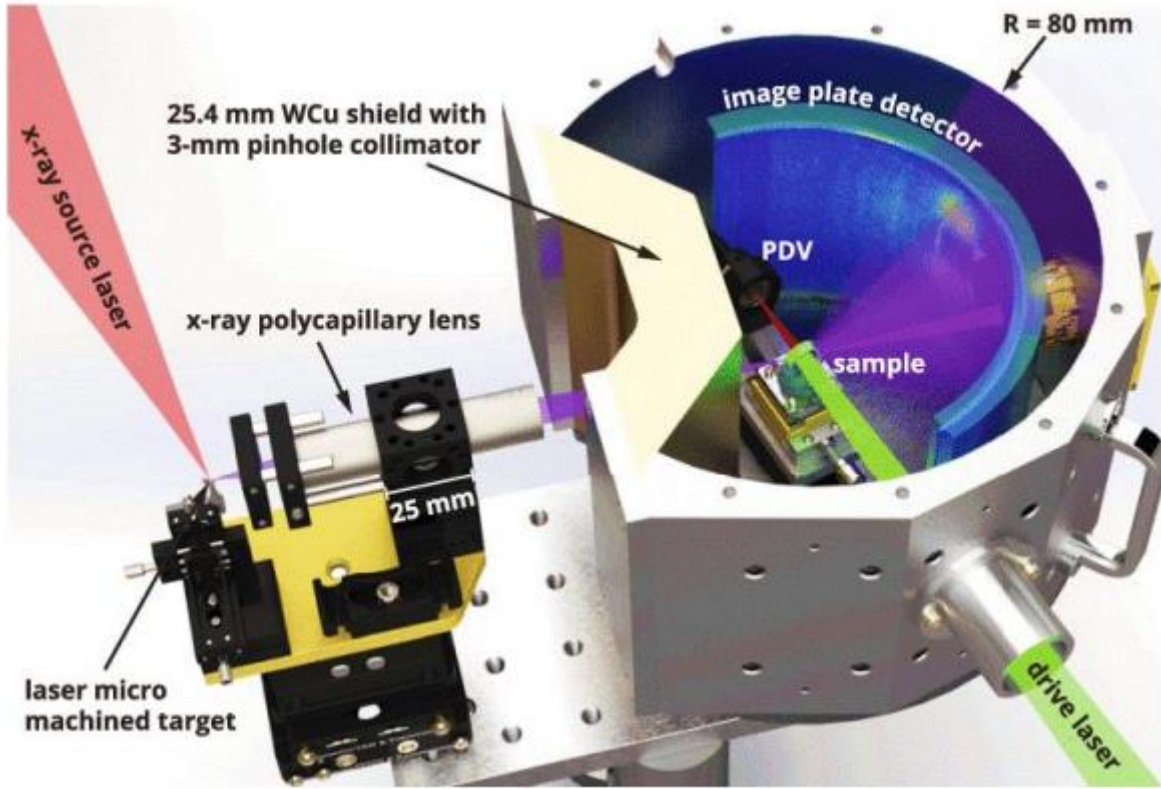
λ هو الطول الموجي للحزمة.



الشكل 16 - تركيب حيود الأشعة السينية



الشكل 15 - رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل حيود الأشعة السينية



الشكل 17 - صورة مقطعية للجهاز وكيفية عمله

3.6.I. مجهر القوة الذرية (AFM) : Atomic Force Microscopy

تعد تقنية مجهر القوة الذرية الم (AFM) أحد التقنيات المجهرية المتطورة والمتعددة الاستخدامات التي تستخدم لدراسة العينات على مقياس نانوي. تمكن AFM . من تسجيل صور ثلاثية الأبعاد في طبوغرافيا السطح وتوفير أنواع متعددة من قياسات السطح، مما يلبي احتياجات المهندسين والعلماء.

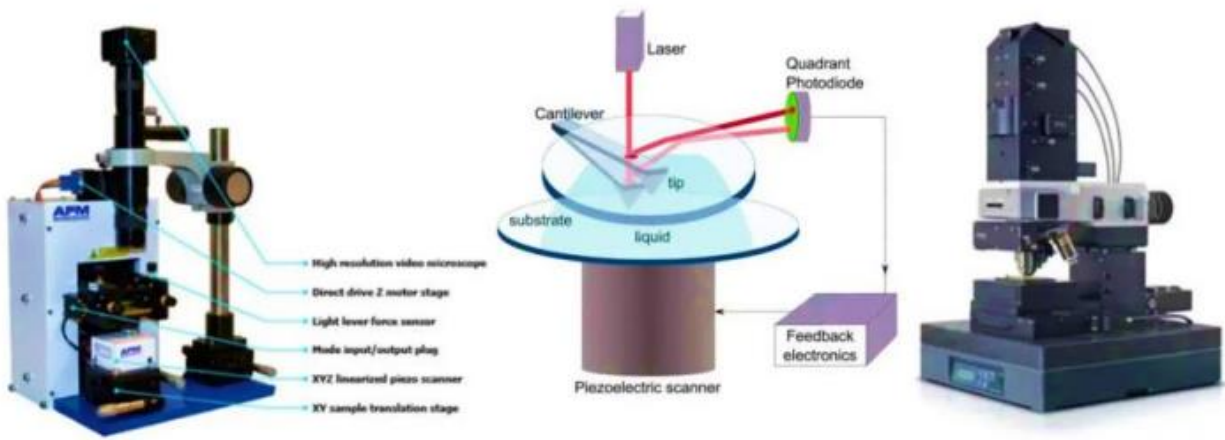
تستطيع هذه التقنية توليد صور بدقة ذرية مع معلومات عن ارتفاع تصل إلى مقياس الأنجستروم. في سياق مركبات البوليمر النانوية، يمكن استخدامها لقياس خشونة السطح وتصوير نسيج السطح على العديد من أنواع المواد. وعلاوة على ذلك، فهيتقنية غير تدميرية وتتميز بدقة مكانية ثلاثية الأبعاد عالية.

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

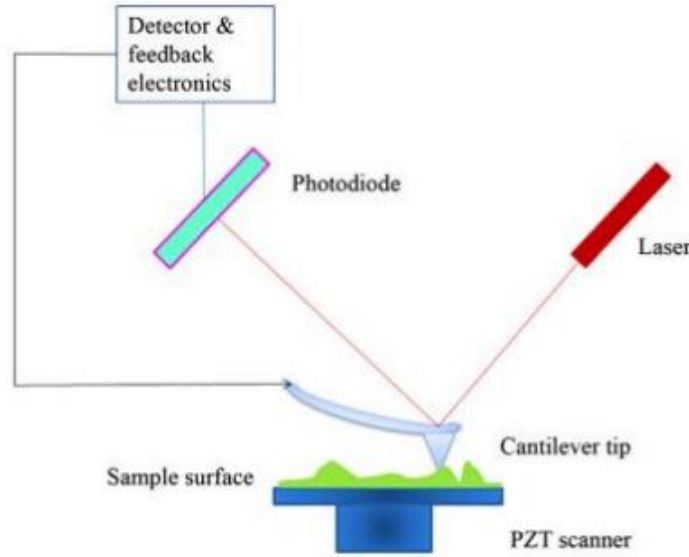
سطح مرتفع يتم تسجيل انحراف الكابولي بواسطة الصمام الثنائي الضوئي.

إضافة الى انه يتم استخدام ثلاثة أوضاع مختلفة: وضع التلامس ووضع عدم التلامس ووضع النقر ووضع التلامس، يكون الطرف دائما على تلامس مباشر مع سطح العينة، ويؤدي تنافر الطرف وذرات سطح العينة إلى انحراف رأسي للكابولي اعتمادا على التضاريس الأساسية. يمكن استخدام الانحراف الجانبي للكابولي في الفحص المجهرى للقوة الجانبية LFM و يقيس التغيرات في الاحتكاك التي تحدث غالبا عند حدود مادتين مختلفتين. هذا الوضع قوي جدا بشكل عام، ويمكن أن يؤدي إلى إزاحة الأجسام النانوية على السطح، وتآكل أو حتى تلف العينة أو الطرف.

في وضع عدم التلامس، يتم استخدام بلورة بيروكريستالية لدفع تذبذبات الكابولي عند أو بالقرب من تردد الرنين الخاص به، وتحدث هذه التذبذبات فوق سطح العينة بقليل، ولا يكون الطرف أبدا على اتصال مباشر مع سطح العينة. يشبه وضع النقر (أو وضع التلامس المتقطع) وضع عدم التلامس. يتم استخدام الكابولي المتذبذب أيضا، ولكن بدلا من التذبذب فوق سطح العينة، ”ينقر“ الطرف على السطح أثناء التذبذبات. ويُلاحظ أن هذا الوضع أقل توغلا بكثير من وضع التلامس. [24/45]



الشكل 18-1 : صورة فوتوغرافية وصورة مقطعية لمجهر القوة الذرية



الشكل 19 ا-: رسم تخطيطي لعمل المجهر

7.I تقنية التشتت الضوئي الديناميكي (DLS) : Dynamic Light Scattering

يتم استخدام تقنية الحيود الديناميكي للضوء (DLS) في وصف المحاليل الغروية والجسيمات النانوية. إذ تقوم هذه تقنية (DLS) بقياس حجم الجسيمات المعلقة في المحلول من خلال تحليل الانتشار البراوني لهذه الجسيمات. تعتبر (DLS) مناسبة للقياسات الروتينية والسريعة بسبب العديد من العوامل، بما في ذلك الحاجة إلى كميات عينة صغيرة، وفترات قصيرة للاستحواذ والتحليل (في حدود دقائق قليلة في المجموع لكل عينة)، وتنوع واسع في تركيبات المذيبات المتوافقة مع التقنية، ومدى الحجم الديناميكي الواسع الذي يمكن أن تتراوح بين النانومتر و- 10 ميكرومتر.

ويُقاس الضوء المتناثر من الليزر الذي يمر عبر المحلول الغروي باستخدام DLS، يتم تحليل تغير شدة الضوء المتناثر على مدار الزمن، ويمكننا من هذه البيانات استنتاج حجم الجسيمات. إذ يستند تقدير حجم الجسيمات في DLS على تحليل معامل الانتشار الحر للجسيمات المعلقة. اين يتم إرسال شعاع ليزري خلال خلية القياس التي تحتوي على الجسيمات المعلقة، وتتأثر شدة الضوء المتناثر بتقلبات الجسيمات الناتجة عن حركتها الحرارية العشوائية مع مرور الوقت. ويتم تحليل الارتباط الزمني لهذه التقلبات لتقدير معاملات انتشار الجسيمات، ومن ثم تحديد توزيع حجم الجسيمات الذي يؤثر على شكل الارتباط الزمني. ويتم استخدام معادلة ستوكس-آينشتاين - the Stokes

Einstein equation

لتقدير حجم الجسيمات بناءً على معاملات انتشار

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

حيث:

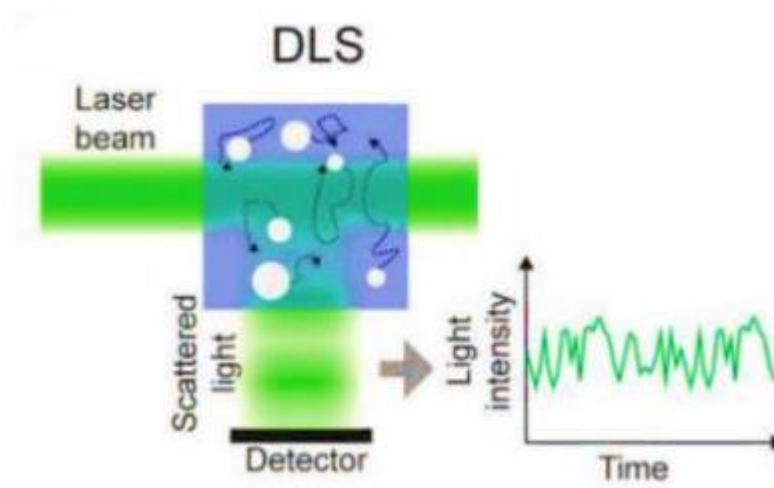
D معامل الانتشار،

kB هو ثابت بولتزمان (the Boltzmann constant)

T درجة الحرارة،

n اللزوجة الحركية للمذيب،

Rh نصف القطر الهيدروديناميكي للجسيمات. [24/45]



الشكل 20-1: رسم تخطيطي يوضح آلية عمل

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

تقدم هذه التقنية تحليلاً شاملاً للعينة من خلال تحليل العناصر القريبة من السطح وتقدير نسبتها في المواضع المختلفة.

يتم استخدام التحليل الطيفي للإلكترونات المنبعثة (EDX) بالتزامن مع المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). إذ يوجه شعاع الإلكترونات

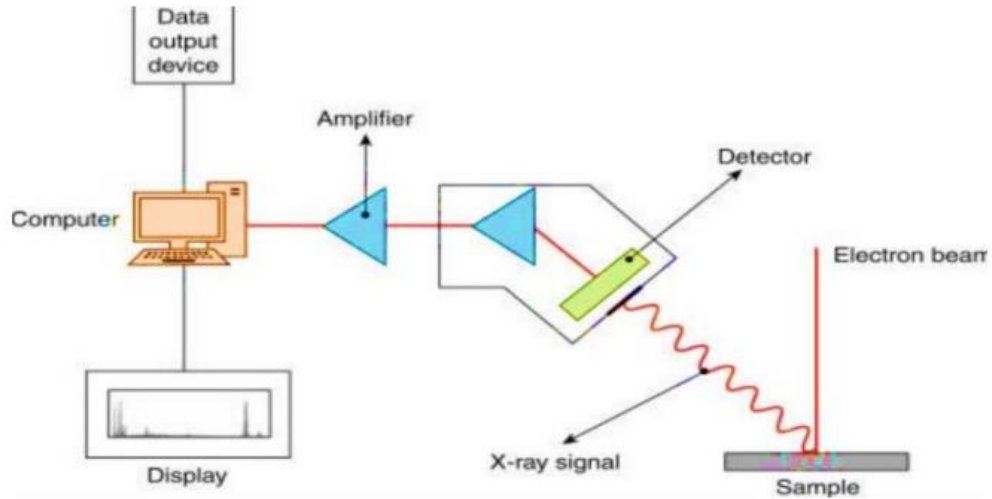
بطاقة تتراوح بين 10 و 20 كيلو فولت نحو سطح العينة الموصل للإلكترونات، مما يسبب انبعاث أشعة سينية من المادة. تعتمد طاقة هذه

الأشعة السينية على المادة الموجودة تحت الفحص. يجدر بالذكر أن تقنية EDX لا تعتبر تقنية لعلوم السطح، حيث يتم توليد الأشعة

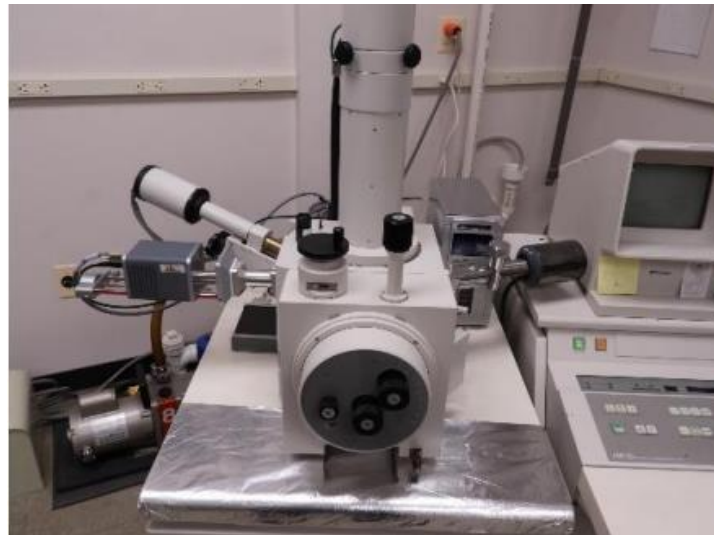
السينية في منطقة عمقها حوالي 2 ميكرون. ومن خلال تحريك شعاع الإلكترونات عبر المادة، يمكن الحصول على صورة لكل عنصر في العينة.

وعلى الرغم من أنه قد يستغرق وقتاً طويلاً للحصول على الصور بسبب انخفاض شدة الأشعة السينية.

يمكن استخدام تقنية EDX لتحديد تركيبة أو كمية الجسيمات النانوية القريبة من السطح أو المتواجدة على السطح، شريطة أن تحتوي على بعض أيونات المعادن الثقيلة. على سبيل المثال، يمكن بسهولة تحديد الجسيمات النانوية مثل الفضة والذهب والبلاديوم على السطح باستخدام EDX ومع ذلك، يصعب اكتشاف العناصر ذات العدد الذري المنخفض باستخدام هذه التقنية [35_36]



الشكل 21-1: رسم تخطيطي داخلي للجهاز



الشكل 22-1: صورة للجهاز

9.I. تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-visible spectroscopy) : Visible

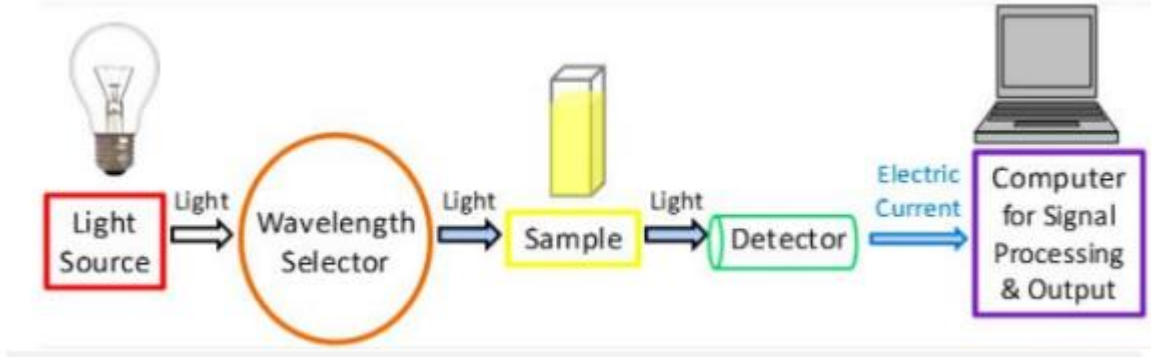
تقوم تقنية التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية على قياس كمية الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي التي تتفاعل مع العينة. يتم ذلك من خلال مقارنتها بعينة مرجعية أو عينة فارغة. يتأثر هذا التفاعل بتركيب العينة، مما يمكن أن يوفر معلومات حول تكوينها وتركيز المواد الموجودة فيها.

هذه الطريقة تعتمد على استخدام مصباح ديوتيريوم (deuterium lamp) (أو مصباح تنجستن tungsten lamp) لإنتاج الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية على التوالي، إلى جانب استخدام عينة وحزم مرجعية وكاشف وجهاز كشف وجهاز أحادي اللون. يتم تعريض العينة للأشعة فوق البنفسجية للحصول على مواصفات الأشعة فوق البنفسجية، ويستخدم كويب محجري (Cuvettes) لحمل العينة وتوضع داخل الجهاز لإدخال العينات إلى مسار الضوء. الكويبات المخبرية Cuvettes تكون زجاجية أو بلاستيكية أو من السيليكا أو خلايا الكوارتز. يمتص الطول الموجي الأقصر من 310 نانومتر بواسطة الكويبات البلاستيكية والزجاجية، لذلك لا يمكن استخدامها لدراسات الامتصاص تحت هذا الطول الموجي، لذلك يتم استخدام كويبات الكوارتز لقياسات الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية نظراً لشفافيتها للأطوال الموجية التي تزيد عن 180 نانومتر.

يستخدم شعاع لينتقل من مصدر الضوء إلى الكاشف دون تفاعل العينة كحزمة مرجعية. تتفاعل حزمة العينة مع العينة بحيث تتعرض للأشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي المتغير باستمرار. تمتص الطاقة عندما يتوافق الطول الموجي المنبعث مع مستوى الطاقة الذي يرقى الإلكترون إلى مدار جزيئي أعلى. تسجل النسبة بين كثافة الحزمة المرجعية والعينة بواسطة الكاشف، ويحدد الطول الموجي حسب مستوى الامتصاص الأقصى للعينة. عندما يوجد فرق في الشدتين، يرسم الطول الموجي المحدد على أنه ذو امتصاصية عالية للأشعة فوق البنفسجية. عندما يمر شعاع الضوء عبر المحلول، قد يتم امتصاص جزء من الضوء، وينتقل الباقي عبر المحلول. تسمى نسبة الضوء الداخل إلى العينة إلى الضوء الخارج من العينة عند طول موجي ثابت بالنفاذية. ويسمى اللوغاريتم السالب للنفاذية بالامتصاصية. ينطبق قانون بير-لامبرت (Beer-Lambert law) عند طول موجي معين، حيث تتناسب امتصاصية العينة طردياً مع تركيز المادة الماصة وطول المسار.

ويجب أن يكون الإشعاع الساقط أحادي اللون، ويجب أن يكون الوسط الممتص متجانساً ولا يشتت الإشعاع $A = \epsilon c l$:

حيث A هي الامتصاصية، و ϵ هي معامل الامتصاصية، و c هو التركيز، و l طول المسار الذي يقطعه الضوء خلال المادة [36-37]



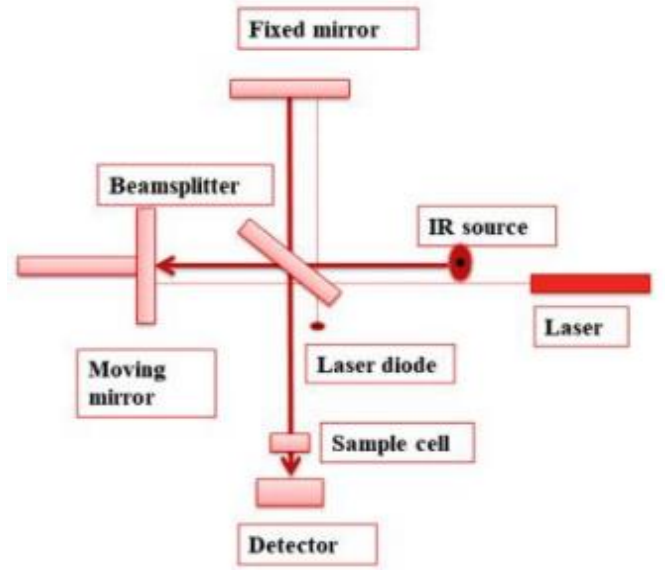
الشكل 23-1: رسم تخطيطي للمكونات الرئيسية في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

10.I. مطيافية فورييه التحويلية بالأشعة تحت الحمراء (FOURIER TRANSFORM) :INFRARED (FTIR SPECTROSCOPY

تقوم تقنية تحليل الأشعة تحت الحمراء بالتحفيز والاستجابة لتفاعلات العينات العضوية وغير العضوية والبوليمرية عن طريق توجيه أشعة تحت الحمراء نحو العينات وقياس الامتصاص والتفاعل الناتج. يعتبر التغيير في الأنماط المميزة لأطوال الموجة الممتصة مؤشرا واضحا على التغيرات في تركيب وهيكل المادة. تعتبر تقنية FTIR ذات أهمية بالغة في تحديد وتوصيف المواد غير المعروفة، وكشف الملوثات الموجودة في المواد، وتحديد المواد المضافة، والتعرف على العمليات التحليلية والأكسدة. يظهر الشكل-140- رسما تخطيطيا لجهاز التحليل FTIR الذي يتألف من مصدر إشعاع، وخلية عينة، وكاشف، ومضخم، ومحلل، وA/D وحاسوب. يبث الإشعاع من المصدر ويمر عبر العينة ومن ثم يحسب بواسطة الكاشف بعد المرور عبر مقياس التداخل. يتم تضخيم الإشارة وتحويلها إلى إشارة رقمية بواسطة محلل A/D ومضخم الصوت، ويتم نقل الإشارة إلى الحاسوب للتحليل الفوري. تتراوح طول الأمواج للأشعة تحت الحمراء التي تبث من العينة عاد 10000 و 400 سم، ويمثل هذا النطاق الطيفي بصمة جزيئية فريدة لكل عينة، مما يجعل تقنية FTIR أداة قيمة لتحديد الهوية الكيميائية للمواد [36]



الشكل 25-1: صورة لجهاز FTIR



الشكل 24-1: رسم تخطيطي ل FTIR

11.I. طيافية الأشعة السينية بالإلكترون الضوئي X-ray photoelectron spectroscopy (XPS):

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

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

حيث E_{binding} هي طاقة الإلكترون المنبعث، و E_{photon} هي طاقة فوتون الأشعة السينية المستخدمة، و E_{kinetic} هي الطاقة الحركية للإلكترون المنبعث، و Φ هي دالة العمل [36].

الجدول 1-1: الأدوات التحليلية الأساسية المستخدمة في تشخيص الجسيمات النانوية

تقنيات التشخيص	الأجهزة المستخدمة	تحليل الميزات
التشخيص المجهرى	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

الخلاصة :

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

II. الفصل الثاني:

1.II. المقدمة

تتطور التكنولوجيا الخضراء بسرعة كبيرة، وتعد تقنية النانو من أبرز المجالات الحديثة التي تستخدم لتصنيع مواد ذات خصائص فريدة على المستوى الذري. الجسيمات النانوية (بحجم 1-100 نانومتر) تُستخدم في مجالات متنوعة مثل الزراعة، الطب، الإلكترونيات، والصناعات الدوائية. في السابق، كانت تُستخدم طرق كيميائية وفيزيائية معقدة لإنتاجها، لكنها غالبًا ما تكون ملوثة للبيئة.

من هنا، ظهر التخليق الأخضر كبديل صديق للبيئة، يعتمد على كائنات حية مثل النباتات والبكتيريا والطحالب لتصنيع الجسيمات النانوية بطريقة بسيطة وغير سامة ومنخفضة التكلفة. تُعد النباتات خيارًا مفضلًا نظرًا لسهولة استخدامها وكفاءتها. تساهم المواد النانوية المنتجة بالطريقة الخضراء في تطبيقات دوائية متقدمة مثل توصيل الأدوية وتصنيع أجهزة نانوية وظيفية.

تركز هذه المراجعة على الطرق الحديثة (من 2019 إلى 2021) لتخليق الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيدها باستخدام النباتات، مع إبراز دور المكونات البيولوجية ودراسة فعاليتها كمضادات ميكروبية.

2.II. مفهوم التصنيع الأخضر وأهميته البيئية:

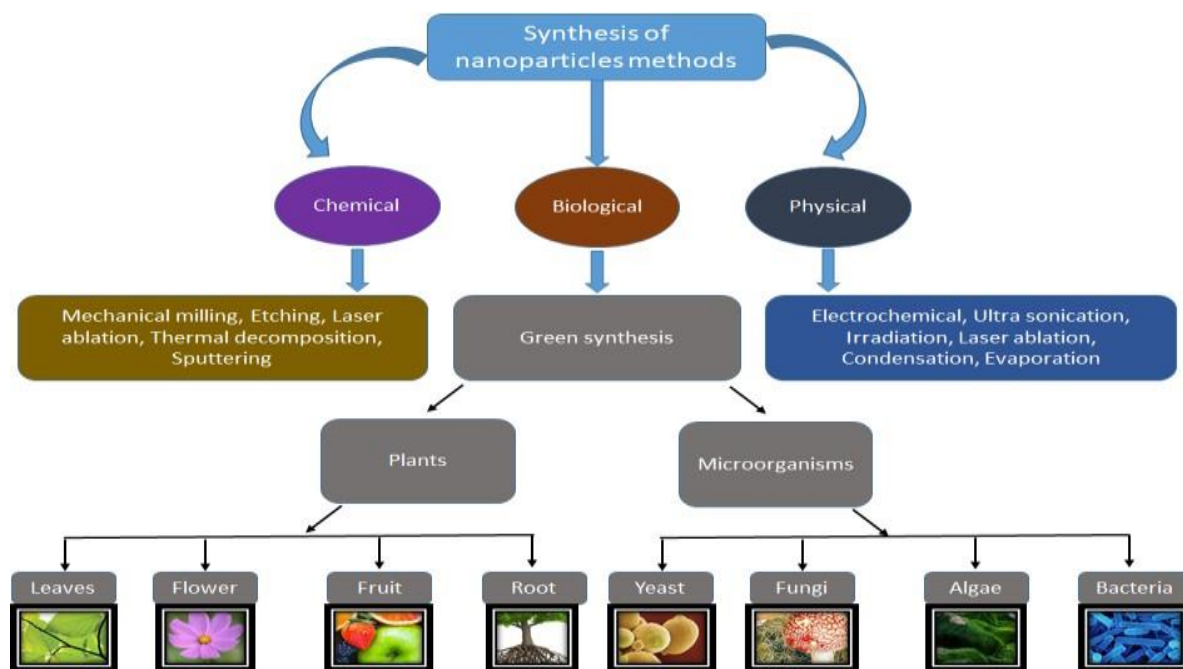
1.2.II. مفهوم التصنيع الأخضر:

التصنيع الأخضر (Green Synthesis) هو نهج مستدام وصديق للبيئة في تصنيع المواد الكيميائية والنانومترية، يعتمد على استخدام كائنات حية مثل النباتات أو الكائنات الدقيقة (البكتيريا، الفطريات، الطحالب) أو مستخلصاتها كعوامل اختزال وتثبيت في تحضير الجسيمات النانوية. الهدف من التخليق الأخضر هو تقليل استخدام المواد الكيميائية السامة، وتوفير طاقة، وخفض التأثير البيئي للعمليات الصناعية. [38].

يُعد التحضير الأخضر جزءًا من الكيمياء الخضراء، ويتميز بكونه:

- غير سام وآمن للبيئة.
- اقتصادي من حيث التكلفة والطاقة.
- بسيط في خطواته مقارنة بالطرق الفيزيائية والكيميائية التقليدية.

- منتجًا لجسيمات نانوية مستقرة وفعالة.



الشكل II-1 : يوضح طرق تصنيع الجسيمات النانوية

II.2.2. الأهمية البيئية للتصنيع الأخضر

يعد التصنيع الأخضر من الاتجاهات الحديثة في علم النانوتكنولوجيا والكيمياء المستدامة، وله أهمية بيئية كبيرة، من أبرزها:

- 1- تقليل التلوث الكيميائي : التخليق الأخضر يستغني عن المواد الكيميائية السامة مثل المختزلات العضوية الخطرة والمذيبات الضارة، مما يقلل من النفايات السامة ويحد من التلوث البيئي.
- 2- خفض استهلاك الطاقة : يتم غالبًا في درجات حرارة وضغوط معتدلة، على عكس الطرق التقليدية التي قد لا تتطلب ظروفًا قاسية، مما يعني تقليل استهلاك الطاقة والموارد.
- 3- الاستفادة من الموارد المتجددة : يستخدم التخليق الأخضر مستخلصات نباتية أو كائنات حية، وهي موارد متجددة وصديقة للبيئة.
- 4- إنتاج جسيمات نانوية غير سامة : هذه الجسيمات تكون أكثر أمانًا عند استخدامها في التطبيقات الطبية والبيئية مقارنة بتلك المحضرة كيميائيًا.

5- دعم الاستدامة البيئية : يتماشى مع مبادئ التنمية المستدامة من خلال خفض البصمة الكربونية واستخدام مصادر طبيعية متاحة. [39]

3.II دور النباتات في التصنيع الأخضر

في الغالب في تركيب الجسيمات النانوية، تم استخدام مفهوم "الكيمياء الخضراء" الصديق للبيئة في إنتاج جسيمات نانوية نظيفة وصديقة للبيئة تستخدم الفطريات والنباتات والبكتيريا والفطريات الشعاعية. تُعرف هذه العملية باسم "التوليف الأخضر" [40]

- إن استخدام هذه الكائنات الحية في تصنيع الجسيمات النانوية يوفر بديلاً مستداماً لتطوير الجسيمات النانوية ذات الميزات الجديدة التي يمكن للكائنات وحيدة الخلية ومتعددة الخلايا التفاعل معها [41]. يشار إلى النباتات أحياناً باسم المصانع الكيميائية الطبيعية ذات التكلفة الفعالة والصيانة المنخفضة.
- لقد أثبتت النباتات قدرتها الاستثنائية على إزالة السموم من المعادن الثقيلة وتراكمها، مما يسمح بإزالة الملوثات البيئية، حيث أن حتى الكميات الصغيرة من هذه المعادن الثقيلة ضارة [42].
- إن تخليق الجسيمات النانوية باستخدام المستخلصات النباتية له مزايا على طرق التخليق البيولوجي الأخرى، مثل تلك التي تنطوي على الميكروبات، لأنه يمكن إنجاز ذلك من خلال العمليات المعقدة للحفاظ على الثقافات الميكروبية [43].
- أحد فوائد تركيب الجسيمات النانوية من النباتات هو أن حركية هذه الطريقة أعلى بكثير مقارنة بالطرق الحيوية الاصطناعية الأخرى المكافئة لإنشاء الجسيمات النانوية الكيميائية.
- بسبب المواد الكيميائية النباتية المتميزة التي تحتوي عليها تم استخدام العديد من مكونات النبات، مثل الأوراق والجذور والسيقان والفواكه، على نطاق واسع في الإنتاج الأخضر من الجسيمات النانوية [44]. يمكن تنظيف الجزء النباتي المطلوب لتصنيع الجسيمات النانوية وطهيته في الماء المقطر قبل الاستخدام. بعد الضغط والترشيح وإضافة المحلول المقابلة التي نرغب في التوليف منها الجسيمات النانوية، يبدأ لون المحلول في التغير، مما يدل على تركيب الجسيمات النانوية، والتي يمكن فصلها، كما هو موضح في الشكل يمكننا تجنب استخدام أي مجموعات قاعدية وسيطة باستخدام المستخلصات النباتية، والتي تعتبر رخيصة وجيدة للبيئة.



الشكل II-2: يمكن استخدام المستخلصات النباتية لصنع الجسيمات النانوية بطريقة رخيصة ومفيدة للبيئة.

وفقاً للأديبات، *Thrlaspicaerulescens*، *Arabidopsis helleri*، *Maytenusfounieri*، *Acanthopanaxsciathophylloides*، *barbinervis*، *Cletra*، *Sesbaniadrummondii* وقد تتراكم نباتات *Brassica juncea* وتزيل السموم وتقوم بمعالجة النباتات المعادن الضارة. يهتم الكثير من الناس باستخدام هذه النباتات لإزالة المعادن الثقيلة من المحاليل المائية لأنها لديها الكثير من الإمكانات لإزالة الملوثات والسموم من النفايات بطريقة آمنة للبيئة [45].

تم تصنيع العديد من الجسيمات النانوية، بما في ذلك الفضة والذهب والحديد وأكسيد الزنك، بسهولة نسبية باستخدام استراتيجية مستدامة [46]. المركبات النباتية الموجودة في المستخلص النباتي، مثل الترينويدات والبوليفينولات والبوليفينولات، يسبب الاختزال البيولوجي للأيونات المعادن [47].

II . 4. تصنيع جسيمات نانوية من المعادن وأكاسيد المعادن باستخدام النباتات:

في التصنيع البيولوجي (باستخدام كائنات حية مختلفة مثل النباتات والبكتيريا والفطريات والطحالب والفطريات الشعاعية) لجسيمات نانوية من المعادن أو أكاسيد المعادن، استخدمت مفاهيم "الكيمياء الخضراء" الصديقة للبيئة [48]. يُلخص التخليق البيولوجي للجسيمات النانوية عبر الكائنات الحية بأنه بديل صديق للبيئة لتخليق جسيمات نانوية ذات خصائص مرغوبة. في التخليق البيولوجي، يُسمح لكلا النوعين من الكائنات (أي وحيدة الخلية ومتعددة الخلايا) بالتفاعل [49]. تُعدّ النباتات مصانع كيميائية معروفة في الطبيعة، وهي غير مكلفة وصديقة للبيئة. وقد أظهرت النباتات إمكانات ملحوظة في إزالة سموم المعادن الثقيلة وجمعها، مما يُمكن من حل مشاكل التلوث البيئي

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

والملوثات، لأن آثار هذه المعادن الثقيلة تُشكّل خطرًا أيضًا. هناك العديد من الفوائد لتخليق الجسيمات النانوية عبر المستخلصات النباتية مقارنةً بالتخليق الحيوي الآخر، مثل البكتيريا والفطريات والفطريات الشعاعية والطحالب [50]

إحدى مزايا الجسيمات النانوية بوساطة النبات هي أن حركية هذه الطريقة أعلى بما يكفي من الطرق البيولوجية الأخرى. وقد استُخدمت أجزاء مختلفة من النباتات، مثل الأوراق والسيقان والبذور والثمار والجذور، على نطاق واسع في التخليق الحيوي للجسيمات النانوية نظرًا لاحتوائها على مواد كيميائية نباتية مميزة [51]. ولتخليق الجسيمات النانوية، تُغسل أجزاء محددة من النبات بماء الصنبور أو الماء المقطر، بعد عصرها وتصفيتها وإضافة محاليل الملح المناسبة، التي نرغب في تخليق جسيماتها النانوية. يبدأ لون المحلول بالتغير، مما يكشف عن تخليق الجسيمات النانوية، والتي يُمكن فصلها بسهولة.

5.II. دور عوامل التغطية في تصنيع الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن:

تلعب عوامل التغطية دورًا أساسيًا في تخليق الجسيمات النانوية، ويتمثل الدور الرئيسي لعامل التغطية في:

- تثبيت الجسيمات النانوية وتفعيل وظائفها باستخدام عامل تغطية، يُمكننا إضفاء الخصائص المفيدة أو المرغوبة على الجسيمات النانوية من خلال التحكم في حجمها وحماية مساحة سطحها وشكلها.
- استُخدمت العديد من المواد الخافضة للتوتر السطحي كعوامل تغطية لتغيير الشكل المطلوب للجسيمات النانوية، ولكن يصعب إزالة هذه المواد الخافضة للتوتر السطحي علاوة على ذلك، تُعتبر هذه المواد سامة لأنظمتنا البيئية [52].
- نظرًا لهذه القيود، ثمة حاجة إلى استخدام عوامل تغطية صديقة للبيئة وتطوير نهج صديق للبيئة على المستويين التجاري وغير التجاري لتكوين الجسيمات النانوية.

6.II. دور المواد الكيميائية النباتية في تصنيع الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيدها:

يتكون التخليق الحيوي للجسيمات النانوية من ثلاث مكونات رئيسية، هي: وسيط المذيب، وعوامل الاختزال، وعوامل التثبيت [52،53]. ولتحضير الجسيمات النانوية النباتية، يعمل المكون الضوئي من مستخلص النبات كعامل اختزال ومثبت. وقد ركز الباحثون حاليًا على التخليق الحيوي للجسيمات النانوية النباتية نظرًا لمزاياها مقارنةً بإجراءات التخليق الفيزيائية والكيميائية التقليدية [54،55].

6.II.1. دور الأحماض الأمينية في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:

اكتسب تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام الجزيئات الحيوية اهتمامًا كبيرًا مؤخرًا نظرًا لطبيعتها غير الخطرة وعدم استخدامها أساليب قاسية.

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

يُستخدم الحمض الأميني كعامل تغطية واختزال ممتاز لتحضير الجسيمات النانوية ذات البنية المحددة. قام ماروياما وزملاؤه بتحضير جسيمات نانوية ذهبية بأحجام تتراوح بين 4 و 7 نانومتر باستخدام حمض أميني كعامل تغطية. يوجد 20 نوعًا مختلفًا من الأحماض الأمينية. من بين هذه الأنواع المختلفة، استخدموا L-هيستيدين، الذي اختزل حمض رباعي الأوريك إلى جسيمات نانوية ذهبية. يؤثر تركيز الحمض الأميني (L-هيستيدين) على حجم الجسيمات النانوية. ينخفض حجم الجسيمات النانوية بزيادة تركيز الأحماض الأمينية [56] أفاد تشينغ هوا شو بتكوين جسيمات نانوية ذهبية في خطوة واحدة باستخدام حمضين أميين (الجلوتاميك والهيستيدين) [57]. قامت ميغانا راماني بتصنيع جسيمات نانوية من أكسيد الزنك بأشكال وأحجام مختلفة باستخدام ثلاثة أنواع من الأحماض الأمينية مثل L-جلوتامين، وL-ألانين، وL-ثريونين. لعبت هذه الأحماض الأمينية دورًا مهمًا كعامل تغطية. تم تأكيد تعديل سطح جسيمات ZnO النانوية بسبب عامل التغطية بواسطة مطيافية [FTIR58].

II. 6. 2. دور البروتين في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:

في عملية التركيب الحيوي للجسيمات النانوية، لا يمكن تجاهل الدور الحيوي للبروتينات.

تؤدي البروتينات دورًا حيويًا في عملية الاختزال، حيث تمنح الإلكترونات إلى أيون الفضة (Ag+) مما يؤدي إلى تركيب جسيمات الفضة النانوية. تشير دراسات حديثة إلى الدور المحتمل للبروتينات في تكوين جسيمات الفضة النانوية باستخدام نبات الفلفل الحلو [59]. أظهرت أطراف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) ذروة امتصاص قوية عند طول موجي 210 نانومتر، وهو ما عزاه الباحثون إلى وجود رابطة ببتيدية. بينما كانت الذروة عند حوالي 280 نانومتر، أظهر طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية وجود أحماض أمينية، مثل فينيل ألانين وتيروسين، تميل إلى التفاعل مع أيون الفضة. في دراسة أخرى، استُخدم الكازين كعامل تثبيت ومُختزل في تخليق جسيمات النانو الفضية [60]. ولتأكيد دور البروتين في عملية تكوين الجسيمات النانوية، أُجري تحليل هلام الرحلان الكهربائي لكبريتاندوديسيل الصوديوم-بولي أكريلاميد (SDS-PAGE) لمستخلصات أوراق نبات أولاكسسكاندينس والسويبات المركزة لجسيمات النانو الفضية القائمة على نبات أولاكسسكاندينس. أوضحت النتائج غياب بعض الروابط الببتيدية منخفضة الوزن الجزيئي الموجودة في مستخلص الأوراق في الجسيمات النانوية المحصل عليها. وقد استُخدمت هذه البروتينات منخفضة الوزن الجزيئي في ظواهر التخليق الحيوي. تتحد الجسيمات النانوية مع البروتينات لتشكيل إكليلًا ديناميكيًا من الجسيمات النانوية والبروتينات [61] دُرست نتائج مماثلة في تخليق جسيمات النانو الذهبية بواسطة فول الصويا [62]

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

II. 6. 3. دور الكربوهيدرات أو السكريات في التصنيع للجسيمات النانوية:

أظهرت الدراسة الحديثة أيضاً دور الكربوهيدرات أو السكريات في تخليق الجسيمات النانوية. استخدم رافيندران وزملاؤه السكر والنشا كعوامل اختزال أو تثبيت للجسيمات النانوية، على التوالي. في دراسة أخرى، استُخدم الجلوكوز والهيميسليلوز لتخليق الجسيمات النانوية [63،64]. تُعد السكريات المتعددة الفئة الرئيسية من جزيئات الكربوهيدرات، حيث تتكون من وحدات متكررة من السكريات الأحادية والثنائية التي ترتبط ببعضها البعض برابطة غليكوزيدية. تعمل السكريات المتعددة كعامل تغطية في تخليق الجسيمات النانوية. فيما يلي مزايا السكريات المتعددة كعامل اختزال:

• منخفضة التكلفة

• مستقرة

• آمنة

• غير سامة

• محبة للماء

يتم التخليق الأخضر بوجود الماء كمذيب، مما يُعني عن استخدام المذيبات السامة [65،66]. من الخصائص الفريدة للسكريات المتعددة أنها تُسرّع حركية طرق السول-جيل بشكل حاد بفضل تأثيرها التحفيزي [67]. أفاد شو-جوان باو عن طريقة صديقة للبيئة ومحاكاة بيولوجية لتخليق مواد نانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم. لم يقتصر دور السكريات المتعددة على تعديل حجم وشكل وبنية ثاني أكسيد التيتانيوم فحسب، بل حقّرت أيضاً مراحل مختلفة؛ فقد تم الوصول إلى مرحلة الروتيل في وجود الكيتوزان، وطور الأناز في وجود النشا. الدكسترين هو سكريات متعددة متفرعة تتكون من العديد من جزيئات الجلوكوز ذات سلاسل بأطوال مختلفة. تم تخليق جسيمات نانوية ذهبية باستخدام العسل الطبيعي الذي كان بمثابة عامل اختزال. اعتُبر الفركتوز في العسل بمثابة عامل اختزال، بينما كانت البروتينات مسؤولة عن تثبيت الجسيمات النانوية [68]. تم تصنيع جسيمات نانوية ذهبية باستخدام السليلوز الأميني الذي يعمل كعامل تغطية وعامل اختزال.

II. 6. 4. دور حمض الفينول في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:

- يعد حمض الفينول مركباً كيميائياً نباتياً أساسياً ينتمي إلى عائلة البوليفينولات.

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

- ويتكون من مجموعتين وظيفيتين مهمتين، هما حمض الكربوكسيل والحلقة الفينولية.
- وتستخدم أنواع مختلفة من حمض الفينول، مثل حمض الإبلاجيك، وحمض الكافيين، وحمض البروتوكاتيك، وحمض الغال، كعوامل اختزال لتحضير الجسيمات النانوية المعدنية [69].
- ويشير إلى إمكانية تحضير جسيمات نانوية فضية عند تكوين معقد انتقالي من Ag^+ مع حمض الغال. ونتيجة لذلك، يتحول هذا المركب، من خلال ظاهرة الأكسدة، إلى الكينين الذي يُشكل جسيمات نانوية فضية [70].

II.6.5. دور الفلافونويد في التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية:

الفلافونويد هو أحد مكونات الصبغة النباتية، ويؤثر على ففة من المستقلبات الثانوية نظرًا لتنوعه وتركيبه البيولوجي في النباتات [71]. حتى الآن، تم الإبلاغ عن 7000 جزيء فلافونويد مختلف. توجد الفلافونويدات بأشكال مختلفة، مثل الفلافونول، والإيزوفلافون، والأنتوسيانيدين، والفلافون، والفلافانول، والفلافان-3-أول. تُعتبر الفلافونويدات عامل اختزال حيوي أساسي في المستخلصات النباتية، وتعود قدرتها على الاختزال إلى قدرتها على منح أيونات الهيدروجين أو الإلكترونات [72].

نشرت مقالات عديدة حول قدرة الفلافونويدات المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية على إطلاق الإلكترونات أو أيونات الهيدروجين [73،74]. وبالتالي، تُستخدم الفلافونويدات في مستخلص النبات حاليًا كأداة ضرورية للتقييم الأولي للنباتات غير المستغلة لتحضير الجسيمات النانوية [75]. وفي تقرير آخر، أُفيد بأن إنتاج أيونات الهيدروجين الحرة أثناء تحويل الفلافونويدات إلى كيتو-إنول، على سبيل المثال، حمض الروزمارينيكوالوتولين، يمكن أن يُستخدم لاختزال أيونات الفضة لتخليق جسيمات نانوية فضية [76]. وفي تقرير آخر، أُفيد بأن أيونات الهيدروجين في الفلافونويدات أثناء اختزال ملح المعدن يمكن أن تتأكسد إلى مجموعة الكربونيل [77]. وفي مستخلص الريحان (*Ocimum basilicum*)، يُعد تحويل الإنول إلى كيتو-عاملاً رئيسيًا في التخليق الحيوي لجسيمات النانو الفضية [78].

II.6.6. دور التربينويدات في التركيب الأخضر للجسيمات النانوية:

تعد التربينويدات، أو الإيزوبرينويدات، مواد كيميائية نباتية بالغة الأهمية تنتمي إلى التربينات المصنّعة طبيعيًا. وهي مشتقات من الزيوت العطرية، وهي مزيج من نواتج أيضية ثانوية تُنتجها النباتات. وقد أشارت دراسات سابقة إلى أهمية هذه النواتج في تحضير جسيمات الفضة النانوية [79]. وقد أُفيد بأن اثنين من التربينويدات المهمة، مثل التربينويدات السيسكيتيربينويدات والتربينويدات الأحادية، تُعدّ مكونات أساسية في تخليق جسيمات الفضة النانوية [80]. وقد أظهرت تقارير مختلفة أهمية الزيوت العطرية لأنواع نباتية مختلفة في تخليق جسيمات الفضة النانوية، مثل نبات كوكوس نوسيفيرا [81]، وإكليل الجبل [82]، والخروع [83]، والخرشوف الغربي [84].

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

7.II. آلية التصنيع "الأخضر" للمعادن وجسيماتها النانوية المؤكسدة:

7.II.1. آلية تعتمد على الكائنات الدقيقة

توجد آليات مختلفة لتكوين الجسيمات النانوية باستخدام كائنات دقيقة مختلفة. أولاً، المعدنية يتم التقاط الأيونات على السطح أو داخل الخلايا الميكروبية، ثم يتم اختزال هذه الأيونات المعدنية المحتجزة إلى جسيمات نانوية معدنية عن طريق عمل الإنزيمات. وصف سنيها وآخرون [79] آلية جسيمات الفضة والذهب النانوية بمساعدة الكائنات الحية الدقيقة المتكونة عبر *Verticillium sp.* أو الكتلة الحيوية للطحالب بناءً على الفرضية التالية. (أ) أولاً، تم التقاط أيونات الفضة أو الذهب على سطح الخلايا الفطرية من خلال التفاعلات الكهروستاتيكية بين الأيونات وإنزيمات جدار الخلية المشحونة سلباً. (ب) بعد ذلك، تم اختزال أيونات الفضة أو الذهب بيولوجياً إلى نوى الفضة أو الذهب، والتي نمت لاحقاً. الجانبان الرئيسيان في التخليق الحيوي للجسيمات النانوية هما NADH نيكوتيناميد أدينين ثنائي النوكليوتيد) واختزال النترات المعتمد على NADH. أظهر كالبشوارال وآخرون [80] أن اختزال النترات كان مسؤولاً عن إنتاج جسيمات الفضة النانوية المختزلة بيولوجياً بواسطة B. licheniformis. لا تزال آليات الاختزال الحيوي المرتبطة بإنتاج أيونات أملاح المعادن والجسيمات النانوية المعدنية الناتجة التي تشكلها الكائنات الحية الدقيقة غير مستكشفة.

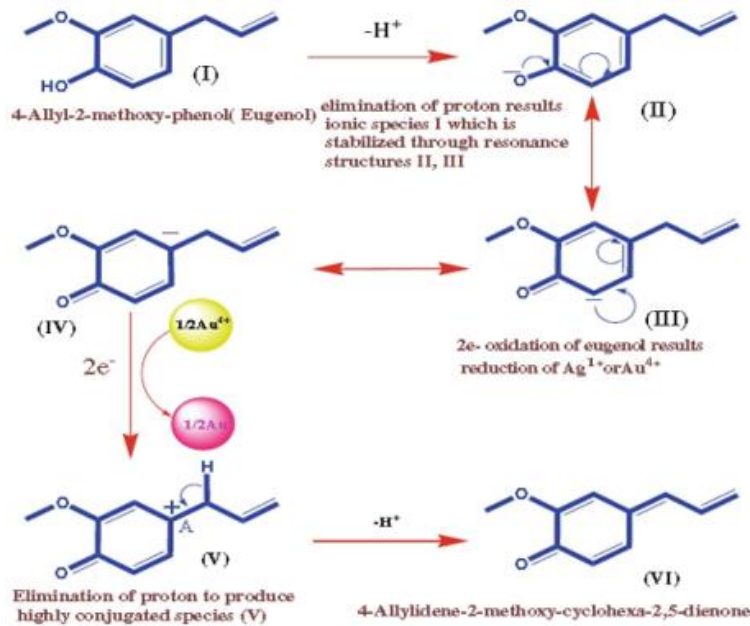
7.II.2. آلية تعتمد على مستخلص أوراق النبات

لتخليق الجسيمات النانوية بواسطة مستخلص أوراق النبات، يُخلط المستخلص مع محاليل سلائف معدنية في ظروف تفاعل مختلفة [81]. يُعترف بأن المعايير التي تحدد ظروف مستخلص أوراق النبات (مثل أنواع المواد الكيميائية النباتية، وتركيز المواد الكيميائية النباتية، وتركيز أملاح المعادن، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة) تتحكم في معدل تكوين الجسيمات النانوية، بالإضافة إلى إنتاجيتها واستقرارها [82]. تتمتع المواد الكيميائية النباتية الموجودة في مستخلصات أوراق النبات بإمكانية مذهلة لاختزال أيونات المعادن في وقت أقصر بكثير مقارنةً بالفطريات والبكتيريا، مما يتطلب وقت حضانه أطول [83]. لذلك، تُعتبر مستخلصات أوراق النبات مصدرًا ممتازًا وسليماً لتخليق المعادن، وكذلك جسيمات أكسيد المعادن النانوية. بالإضافة إلى ذلك، تلعب مستخلصات أوراق النبات دورًا مزدوجًا من خلال عملها كعوامل اختزال وتثبيت في عملية تخليق الجسيمات النانوية لتسهيل تخليقها [84]. يُعد تركيب مستخلص أوراق النبات أيضًا عاملاً مهمًا في تخليق الجسيمات النانوية، على سبيل المثال، تحتوي النباتات المختلفة على مستويات تركيز متفاوتة من المواد الكيميائية النباتية [85،86]. المواد الكيميائية النباتية الرئيسية الموجودة في النباتات هي الفلافونوات، والتربينويدات، والسكريات، والكيثونات، والألدهيدات، والأحماض الكربوكسيلية، والأميدات، وهي المسؤولة عن الاختزال الحيوي للجسيمات النانوية [87]. تحتوي الفلافونويدات على مجموعات وظيفية مختلفة، ذات قدرة مُعززة على اختزال أيونات المعادن. تُطلق ذرة الهيدروجين التفاعلية نتيجةً للتحويلات التوتوميرية في الفلافونويدات، والتي يُحوّل من خلالها شكل الإينول إلى شكل الكيتو. تتم هذه العملية عن طريق اختزال أيونات المعادن إلى جسيمات نانوية معدنية.

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

في مستخلصات الريحان الحلو (*Ocimumbasilicum*)، يُعدّ تحويل الإينول إلى الكيتو العامل الرئيسي في تخليق جسيمات النانو الفضية الحيوية [88]. كما يُمكن أن تكون السكريات، مثل الجلوكوز والفركتوز، الموجودة في المستخلصات النباتية مسؤولةً أيضًا عن تكوين جسيمات نانوية معدنية. تجدر الإشارة إلى أن الجلوكوز كان قادرًا على المشاركة في تكوين جسيمات نانوية معدنية بأحجام وأشكال مختلفة، بينما جسيمات النانو الذهبية والفضية التي يتوسطها الفركتوز تكون أحادية التشتت بطبيعتها [89].

أكد تحليل FTIR للجسيمات النانوية الخضراء المصنّعة باستخدام المستخلصات النباتية أن الجسيمات النانوية الناشئة وُجدت بشكل متكرر أنها مرتبطة بالبروتينات



الشكل 3-3: مخطط لاختزال أيونات الذهب والفضة

الخلاصة

الفصل الثاني: التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية

يتناول هذا الفصل التخليق الأخضر للجسيمات النانوية كبديل بيئي وآمن للطرق التقليدية، بالاعتماد على النباتات كمصدر طبيعي لاختزال وتثبيت الجسيمات المعدنية وأكاسيدها. ويُبرز دور المركبات النباتية النشطة في هذه العملية مثل الأحماض الأمينية، البروتينات، السكريات، الفينولات، والفلافونويدات. التخليق الأخضر يتميز بكونه منخفض التكلفة، غير سام، وصديق للبيئة، مع تطبيقات واسعة في الطب والبيئة.

الفصل الثالث

التصنيع الأخضر ودراسة خصائص جسيمات
TiO₂ النانوية المخدرة بالنحاس باستخدام
نبات الرجلة

III. التطبيق العملي: التصنيع الأخضر ودراسة خصائص جسيمات TiO₂ النانوية المخدرة بالنحاس باستخدام نبات الرجلة

III.1. مقدمة:

تعتبر عملية التصنيع الأخضر وسيلة بديلة لتحضير الجسيمات النانوية باستخدام الموارد الطبيعية مثل النباتات الطبية والكائنات الحية الدقيقة. تتميز هذه الطريقة بتكلفتها المنخفضة وثباتها كما انها صديقة للبيئة، إلى جانب كونها أقل سمية وآمنة للاستخدام في أغراض التشخيص والعلاج. بما أن التحضير الأخضر يعتمد على مصادر متنوعة من المواد، فإنه يمثل طريقة مبتكرة واعدة لتصنيع الجسيمات النانوية ولقد نجحت دراسات عديدة سابقة في تصنيع ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) باستخدام مستخلصات نباتية مختلفة. وستطرق في هذا الفصل إلى البرتكول المتبع لتصنيع الأخضر لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم بواسطة المستخلص أوراق النبات *Portulacaoleracea* (الرجلة). وكذلك نتائج التشخيص بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية، UV-visible spectroscopy والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، FT-IR وتحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).

III.2. نبات الرجلة *Portulacaoleracea.L*:

Portulacaoleracea.L ينتمي إلى العائلة الرجلية *Portulacaceae* وهو عبارة عن نبات عشبي سنوي عصاري، ويحتوي على 90% من الماء، منها ما هو منتصب ومنها ما هو منبسط و يصل إرتفاعه إلى حوالي 30سم، ساقها وافرعها ملساء ذات لون مخضر إلى محمر عصيرية رخوية، وكما لديه القدرة على التكيف مع مختلف أنواع التربة والبيئات و خاصة في درجات الحرارة العالية التي تتحمل الجفاف والملح ويحتوي على كميات عالية من الفيتامينات والمعادن المفيدة و ينتشر على نطاق واسع وقد تم استخدامه كدواء شعبي في كثير من البلدان و يحتوي أيضا على معدن المغنسيوم ، و يمكن ان يمزج مع الفول الأخضر و السبانخ و الخس على شكل سلطة. و هو مصدر جيد جدا لحمض ألفا لينولييك و هو احد احماض اوميغا3 الدهنية التي تلعب دورا مهما في نمو الإنسان وتطوره والوقاية من الامراض.



الشكل III-1: توضح الصورة مختلف أجزاء نبات الرجل.

3.III. التصنيع الحيوي الأخضر لجسيمات اكسيد التيتانيوم بواسطة نبات *portulacaoleracea* (الرجلة):

1.3.III. تحضير النبتة المدروسة:

تم جمع نبات الرجل من مشتل لولاية توقرت، وتجفيفها في مكان مظلّل، ثم نزع الاوراق وتجميعها بعدما جفت

1.1.3.III. المواد والأدوات المستعملة:

- المواد:

ماء مقطر، أوراق نبات الرجل، مستخلص أوراق نبات الرجل، ملح تيتانيوم TiO_2 ، هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، ونحاس Cu.

- الأدوات:

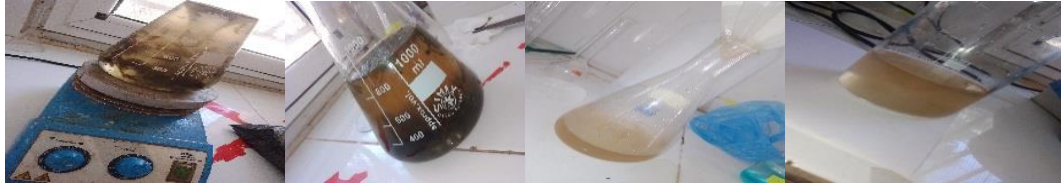
دورق، مخبار مدرج، بيشر، انابيب خاصة بالطرد المركزي، ورق ترشيح، ملعقة معدنية، قمع ترشيح

2.1.3.III. تحضير مستخلص نبات الرجل:

تم تحضير المستخلص المائي لنبات الرجل *PortulacaQleracea* بوضع كمية من أوراق النبتة في 1L من الماء المقطر وتركته لمدة

ساعة فوق جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة حرارة 60 درجة مئوية

- بعد مرور ساعة نقوم بترشيح الخليط بورق ترشيح للحصول على مستخلص مائي لنبات الرجل



المستخلص بعد
الترشيح

ترشيح الخليط بواسطة
ورق ترشيح

بعد مرور ساعة

8g

منالرجلةالمج

أوراق نباتة
الرجلة مجففة

- في بيشر نضع 100ml من مستخلص نبات الرجلة ثم نسكب عليه 4g من ملح التيتانيوم و 1g من KOH ونضعها فوق جهاز الرج المغناطيسي في درجة حرارة لا تتجاوز 60 درجة مئوية لمدة ساعتين
- ونقوم بإضافة تراكيز مختلفة من النحاس (0,01 0,008 0,004 0,001)
- وبعد مرور ساعتين تحت الرج المغناطيسي تشكلت أسفلالبيشر جسيمات النانو
- تم فصل الجسيمات النانوية عن طريق الطرد المركزي 15min
- بعد عملية الطرد المركزي والفصل التام للجسيمات النانوية وضعت في المجفف تحت درجة 100 درجة مئوية ل 3 ساعات
- بعد مرور 3 ساعات في المجفف نستخرج العينات وتوضع أيضا بعد طحنها في بوتقات داخل الفرن وتحت درجة 500 درجة مئوية ل 4 ساعات ومنها تم الحصول على جسيمات أكسيد التيتانيوم النانوي

إسم العينة	الخليط المستخلص	فوق جهاز الرج	بعد الوضع في	بعد التجفيف في	بعد الطحن وعملية الكلسنة
	4g+ من ملح التيتانيوم 1g+ من KOH	لمدة ساعتين	جهاز الطرد المركزي لمدة 15 د	الجهاز لمدة 3 ساعات تحت درجة حرارة 100 درجة مئوية	تحت درجة حرارة 550 درجة مئوية
					

الفصل الثالث: التصنيع الأخضر ودراسة خصائص جسيمات TiO_2 النانوية المخدرة بالنحاس باستخدام نبات الرجلة

					العينة S1 بإضافة 0,00 من Cu
					العينة S2 بإضافة 0,01 من Cu
					العينة S3 بإضافة 0,00 من Cu

					العينة S4 إضافة 0,00 8 من Cu
					العينة S5 بدون إضافة Cu

الجدول III-1: جدول يوضح مراحل التجربة

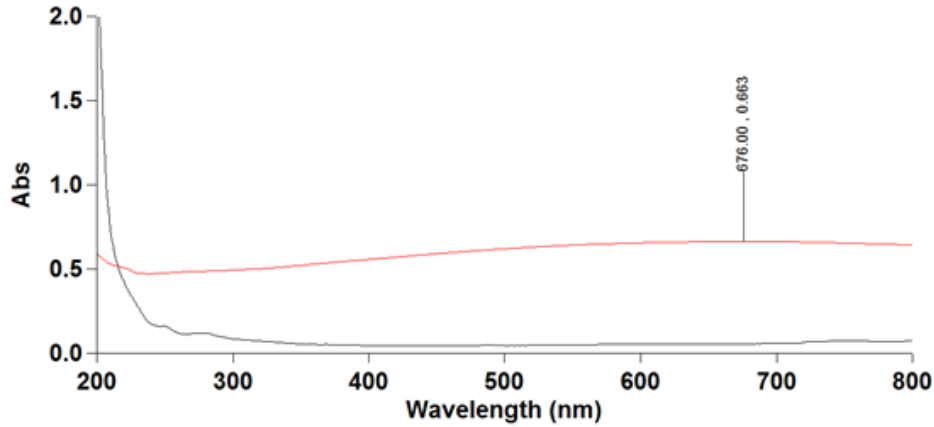
4.III. تشخيص جسيمات أكسيد التيتانيوم النانوي ومناقشة نتائج التحاليل:

1.4.III. لتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية $vis-Uv$:

العينة: S1 (0.001 Cu) :

يُظهر طيف الامتصاص قمة واضحة في المجال فوق البنفسجي (UV)، مع امتصاص قوي.

انزياح طفيف مقارنة بـ S5 (TiO_2) النقي، ما يدل على إدخال طفيف لأيونات النحاس في الشبكة البلورية.

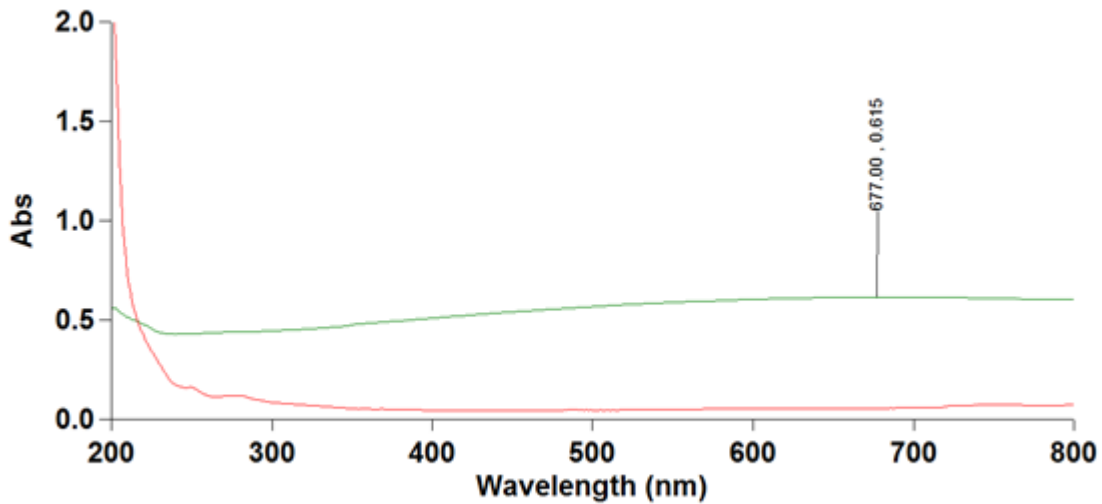


الشكل III-2: طيف الامتصاص للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية للعينة S1

العينة (0.01 Cu) S2 :

قمة الامتصاص قريبة من S1 لكن بشدة امتصاص أقل نوعًا ما.

لا يوجد تحسن كبير في الامتصاص رغم زيادة تركيز النحاس

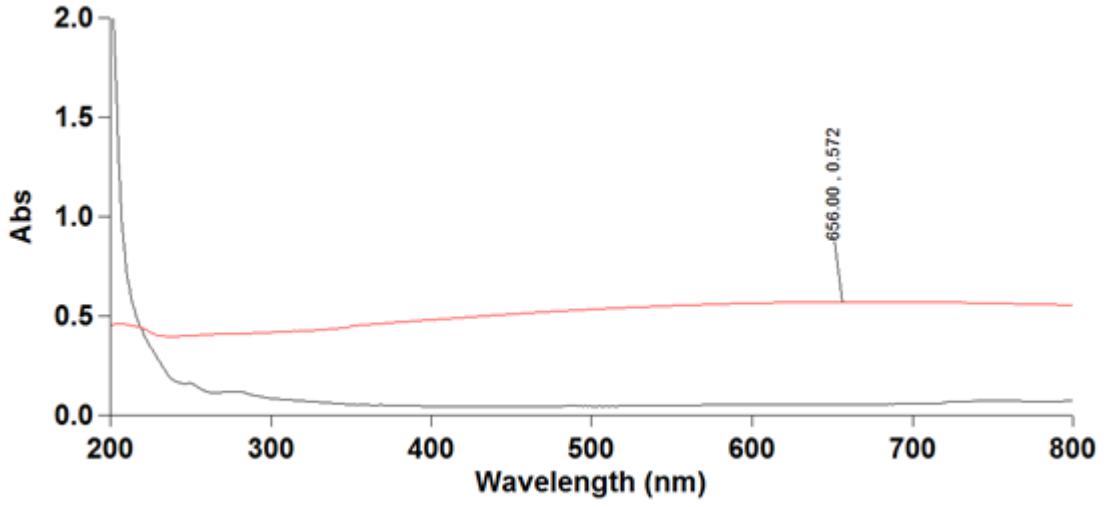


الشكل III-3: طيف الامتصاص للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية للعينة S2

العينة (0.004 Cu) S3 :

طيف الامتصاص ضعيف نسبيًا مقارنة بالعينات الأخرى.

لا تظهر قمة امتصاص حاد

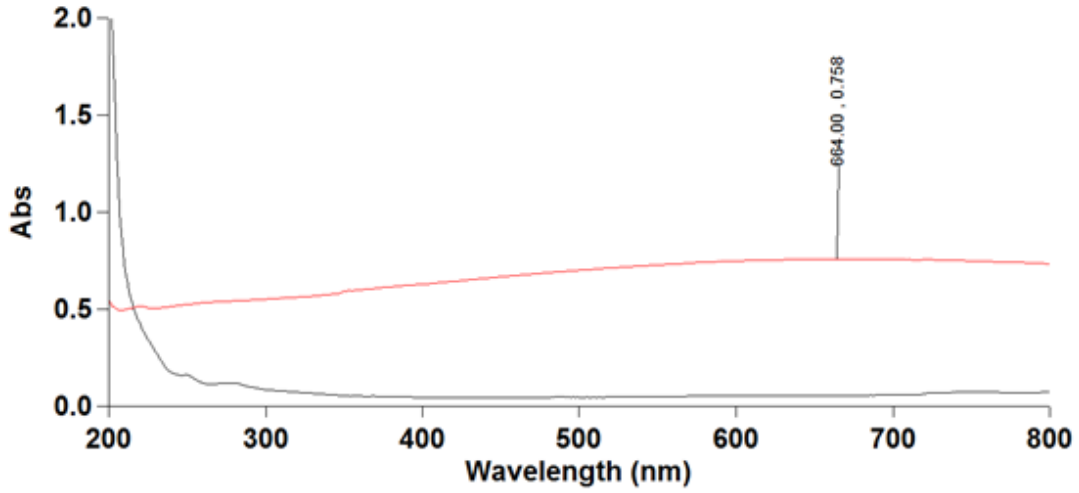


الشكل III-4: طيف الامتصاص للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية للعينه S3

العينه (S4(0.008 Cu)

امتصاص جيد في المجال فوق البنفسجي، مع قمة أكثر وضوحًا من S3.

انزياح بسيط في القمة نحو أطوال موجية أعلى. (red shift).

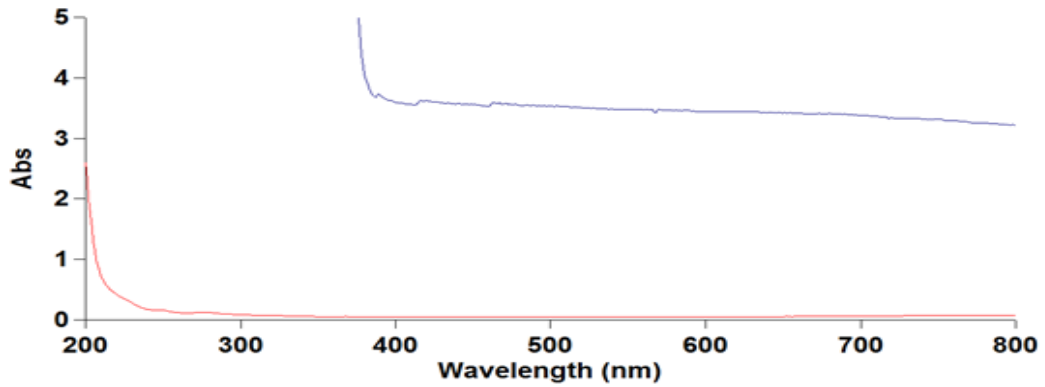


الشكل III-5: طيف الامتصاص للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية للعينه S4

العينه S5 (Cu 0) :

طيف امتصاص قوي وواضح جداً في المجال فوق البنفسجي.

تمثل الشكل الطبيعي والنقي لجسيمات TiO_2 النانوية.



الشكل III-6: طيف الامتصاص للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية للعينه S5

5.III. تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لخمس عينات من أكسيد التيتانيوم النانوي باستخدام تقنية

الانتشار بالحفر في وسط الاغار:

1.5.III. البروتوكول المتبع:

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لحمسة مستحضرات نانوية مختلفة باستخدام طريقة الانتشار بالحفر في وسط الاغار (Agar Well Diffusion Method) ضد ثلاثة سلالات مرجعية قياسية من البكتيريا، وهي *Escherichia coli* ATCC 25922،

Staphylococcus hominis ATCC 27844، *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883

تمت زراعة البكتيريا على وسط Mueller-Hinton agar وفقاً لبروتوكولات اختبار الفعالية الحيوية المعتمدة. تم تحضير المعلقات البكتيرية انطلاقاً من زراعات طازجة بعمر 24 ساعة، ثم تعديل الكثافة البكتيرية لتبلغ تركيزاً قياسياً يعادل 10^6 وحدة مكونة للمستعمرة/مل. (CFU/mL).

بعد التلقيح المتجانس لسطح الاغار باستخدام أعواد قطنية معقمة، تُركت الأطباق لتجف في ظروف معقمة. بعد ذلك، تم إنشاء حُفَر مركزية في وسط الزرع باستخدام ماصة باستور معقمة. تم ملء كل حفرة بـ 50 ميكروليتر من المحلول النانوي، بتركيزات مختلفة 40، 20، 10، و5 ملغ/مل.

تم تحضين الأطباق عند درجة حرارة 37°م لمدة 24 ساعة. بعد فترة التحضين، تم قياس أقطار مناطق التثبيط المحيطة بكل حفرة لتقييم الفعالية المضادة للبكتيريا. اعتُبرت المناطق التي يتجاوز قطرها 6مم مؤشراً على فعالية ميكروبية مهمة.



الشكل III-7: صور للبروتوكول المتبع

III.2.5. النتائج:

العينة S1:

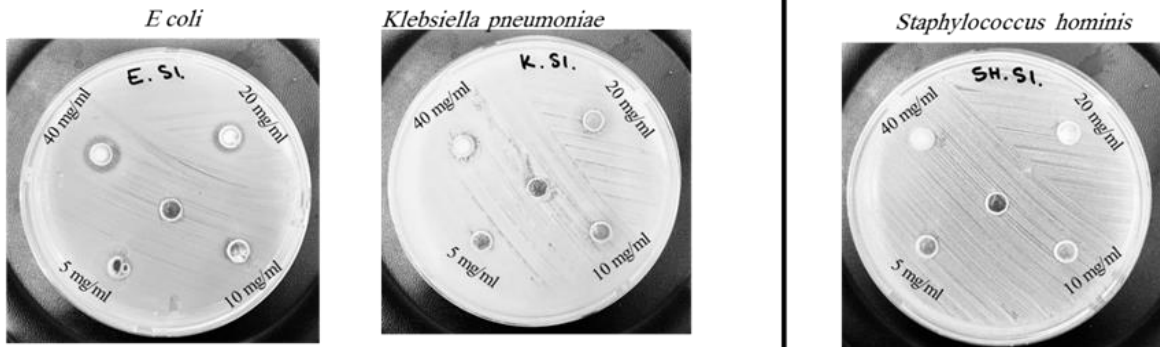
الجدول III -2: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينة S1

الانواع البكتيرية	مجال التثبيط S1 (mm)				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/m L	10mg/m L	5 mg/MI	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	12	10	NI	NI	NI
<i>Klebsiellapneumoniae</i> ATCC 13883	8	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus hominis</i> ATCC 27844	NI	NI	NI	NI	NI

S1

Negative Gram stain

Positive Gram stain



الشكل III-8: نتائج تثبيط البكتيريا للعيينة S1

العيينة S2:

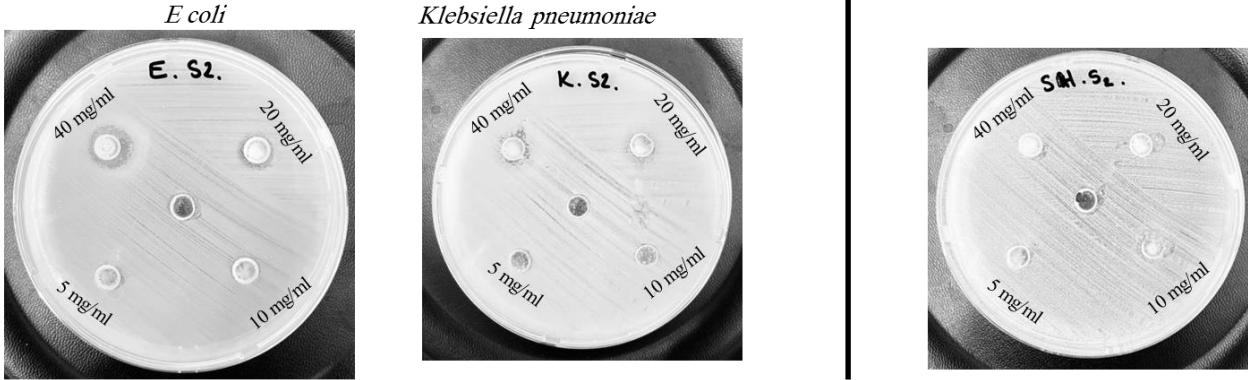
الجدول III-3: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعيينة 2S

الانواع البكتيرية	مجال التثبيط S2 (mm)				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/m L	10mg/m L	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	12	9	NI	NI	NI
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	8	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus hominis</i> ATCC 27844	NI	NI	NI	NI	NI

لا يوجد تثبيط = NI

Negative Gram stain

S2



الشكل III-9: نتائج تثبيط البكتيريا للعيينة S2

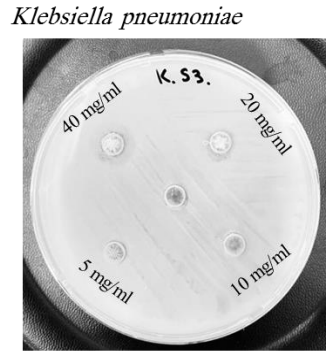
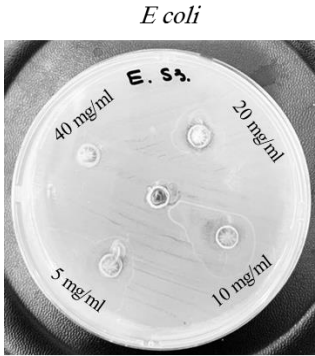
العيينة S3:

الجدول III - 10: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعيينة S3

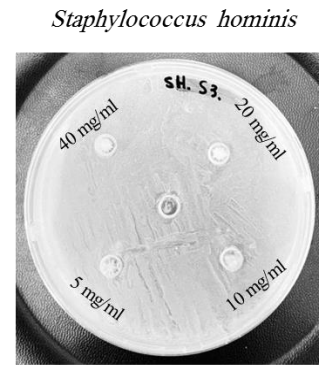
الانواع البكتيرية	مجال التثبيط S3 (mm)				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/m	10mg/m	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Klebsiellapneumoniae</i> ATCC 13883	NI	NI	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus hominis</i> ATCC 27844	NI	NI	NI	NI	NI

NI = لا يوجد تثبيط

Negative Gram stain



Positive Gram stain



الشكل III-11: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S3

العينة S4:

الجدول III-5: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعينة S4

الانواع البكتيرية	مجال التثبيط S4 (mm)				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/m	10mg/m	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	13	8	7	NI	NI
<i>Klebsiellapneumoniae</i> ATCC 13883	13	11	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus hominis</i> ATCC 27844	NI	NI	NI	NI	NI

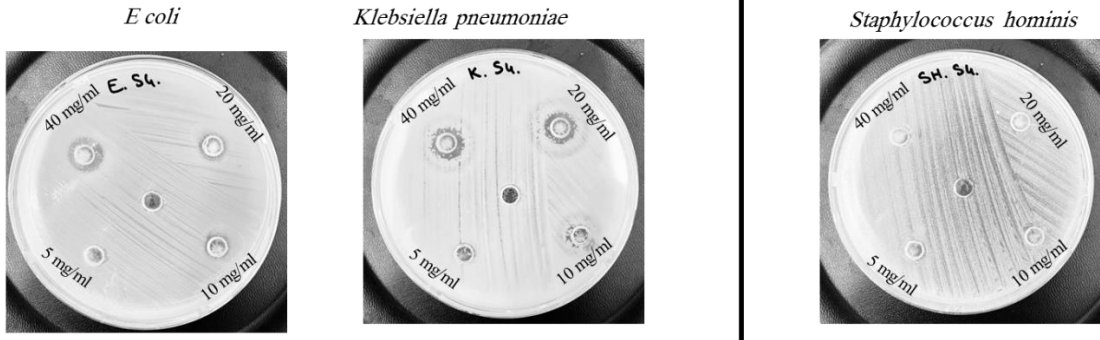
NI = لا يوجد تثبيط

S4

Antimicrobial activity

Negative Gram stain

Positive Gram stain



الشكل III-12: نتائج تثبيط البكتيريا للعيينة S4

العيينة S5:

الجدول-III6: نتائج دراسة الفاعلية ضد البكتيريا للعيينة S4

الانواع البكتيرية	مجال التثبيط S4 (mm)				Co . Neg.
	40mg/mL	20mg/m	10mg/m	5 mg/mL	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	15	11	NI	NI	NI
<i>Klebsiellapneumoniae</i> ATCC 13883	19	12	NI	NI	NI
<i>Staphylococcus hominis</i> ATCC 27844	NI	NI	NI	NI	NI

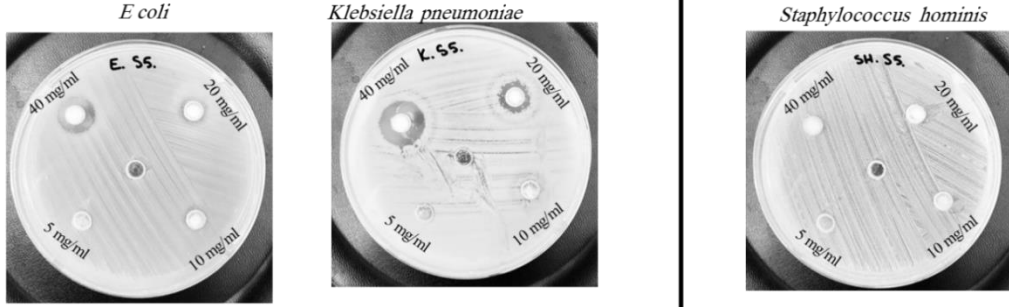
لا يوجد تثبيط = NI

S5

Antimicrobial activity

Negative Gram stain

Positive Gram stain



الشكل III-12: نتائج تثبيط البكتيريا للعينة S5

تفسير نتائج العينات البكتيرية:

العينة S1 تركيز 0.001 من النحاس:

أظهرت فعالية متواضعة فقط ضد *Escherichia coli* بتركيزات 40 و 20 ملغم/مل (مناطق تثبيط 12 مم و 10 مم على التوالي)، بينما لم تسجل أي فعالية ضد بقية الأنواع أو التراكيز الأقل.

يشير ذلك إلى أن التركيز المنخفض للنحاس لم يكن كافيًا لتعزيز التأثير المضاد للبكتيريا بشكل فعال.

العينة S2 تركيز 0.01 من النحاس:

أظهرت أيضًا فعالية جيدة ضد *E. coli* (12 مم عند 40 ملغم/مل و 9 مم عند 20 ملغم/مل)، ولكنها لم تظهر نشاطًا ملحوظًا ضد الأنواع الأخرى.

يمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز النحاس قليلاً ساعد على تحسين الفعالية ضد *E. coli* دون تأثير كبير على بقية الأنواع.

العينة S3 تركيز 0.004 من النحاس:

لم تسجل أي فعالية ضد جميع الأنواع البكتيرية عند أي تركيز.

يشير ذلك إلى أن هذا التركيز لم يكن كافيًا لإظهار أي نشاط مضاد للبكتيريا، ربما بسبب التوزيع غير المتجانس للنحاس أو حجم الجسيمات في هذه العينة.

العينة S4 تركيز 0.008 من النحاس:

سجلت هذه العينة أعلى فعالية مضادة للبكتيريا، خاصة ضد *E. coli* و *Klebsiella pneumoniae*.

مناطق التثبيط كانت واسعة وواضحة مثال: 14 مم عند 40 ملغم/مل.

التفسير العلمي هو أن هذا التركيز وقّر كمية مناسبة من النحاس لزيادة النشاط الحيوي للجسيمات النانوية، مع بقاء الجسيمات مستقرة في المحلول.

العينة S5 تركيز 0.02 من النحاس:

أظهرت فعالية منخفضة رغم ارتفاع تركيز النحاس.

قد يكون السبب هو أن التركيز العالي جدًا للنحاس سبّب تكثف الجسيمات النانوية، ما أدى إلى تقليل المساحة السطحية المتاحة للتفاعل مع البكتيريا.

إضافةً لذلك، قد يؤدي التركيز العالي إلى تشكل طبقة تحجب التفاعل النشط بين الجسيمات والبكتيريا

الخلاصة:

تظهر النتائج أن زيادة تركيز النحاس بشكل معتدل (0.008) أدت إلى تحسين الفعالية المضادة للبكتيريا بشكل واضح.

بينما التركيز المنخفض جدًا (0.001 و 0.004) أو المرتفع جدًا (0.02) لم يكن كافيًا لتحقيق فعالية عالية.

تبرز أهمية التوازن بين تركيز النحاس واستقرار الجسيمات النانوية في التأثير المضاد للبكتيريا.

خلاصة:

تبرز هذه الدراسة الدور المهم للتخليق الأخضر في إنتاج جسيمات نانوية فعالة باستخدام مستخلصات نباتية طبيعية، مثل مستخلص أوراق الرجلة. وقد أظهرت النتائج أن إدخال النحاس بتركيزات محددة يؤثر بشكل واضح على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لجسيمات TiO₂، كما يؤثر على نشاطها البيولوجي، خاصة في المجال المضاد للبكتيريا. تؤكد هذه المعطيات أن ضبط شروط التحضير، ولا سيما تركيز العناصر المخدرة، يُعد عاملاً حاسماً في تحسين كفاءة المواد النانوية. وبذلك، تُمثل هذه الدراسة خطوة أولى نحو تطوير مواد نانوية صديقة للبيئة وفعالة بيولوجياً، مع ضرورة استكمال الأبحاث في مجالات السمية والتطبيقات الواقعية لضمان سلامة وفعالية الاستخدام في المستقبل.

خاتمة

توصّلت هذه الدراسة إلى نتائج مهمة تُعزّز الفهم العلمي لتقنية التخليق الأخضر للجسيمات النانوية، حيث تمكّن الباحث من تحضير جسيمات نانوية من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) مخدّرة بتركيز مختلفة من النحاس باستخدام مستخلص أوراق نبات الرجلة كمادة مستخلصة حيوية. يُعدّ هذا النهج المستدام بديلاً واعدّاً للطرق الكيميائية التقليدية، نظراً لأنه يعتمد على موارد نباتية متجددة وصديقة للبيئة، ويقلل من استعمال المذيبات العضوية السامة.

أظهرت نتائج التحاليل الطيفية (مثل FTIR والمجهر الإلكتروني SEM) و (TEM) والتشتت الديناميكي للضوء (DLS) أن الجسيمات النانوية المنتجة تتميز بتجانس الحجم والشكل وبخصائص مورفولوجية وكيميائية مناسبة، مما يعزز إمكانيتها في التطبيقات الطبية والصيدلانية والصناعية. كما أن إضافة النحاس ساهم في تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات، مثل النشاط التحفيزي ومقاومة البكتيريا، مما يفتح آفاقاً واسعة لاستخدامها في المجالات البيئية والطبية.

بناءً على ما سبق، تؤكّد هذه الدراسة على فعالية التخليق الأخضر كمسار مبتكر وآمن لتصنيع الجسيمات النانوية المخدّرة، وتوصي بإجراء مزيد من الأبحاث لتقييم تأثير هذه الجسيمات على الأنظمة البيولوجية والبيئية المختلفة، وذلك لضمان سلامة استخدامها وتوسيع نطاق تطبيقاتها المستقبلية.

توصّلت هذه الدراسة إلى نتائج مهمة تُعزّز الفهم العلمي لتقنية التخليق الأخضر للجسيمات النانوية، حيث تمكّن الباحث من تحضير جسيمات نانوية من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) مخدّرة بتركيز مختلفة من النحاس باستخدام مستخلص أوراق نبات الرجلة كمادة مستخلصة حيوية. يُعدّ هذا النهج المستدام بديلاً واعدّاً للطرق الكيميائية التقليدية، نظراً لأنه يعتمد على موارد نباتية متجددة وصديقة للبيئة، ويقلل من استعمال المذيبات العضوية السامة.

أظهرت نتائج التحاليل الطيفية (مثل FTIR والمجهر الإلكتروني SEM) و (TEM) والتشتت الديناميكي للضوء (DLS) أن الجسيمات النانوية المنتجة تتميز بتجانس الحجم والشكل وبخصائص مورفولوجية وكيميائية مناسبة، مما يعزز إمكانيتها في التطبيقات الطبية والصيدلانية والصناعية. كما أن إضافة النحاس ساهم في تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات، مثل النشاط التحفيزي ومقاومة البكتيريا، مما يفتح آفاقاً واسعة لاستخدامها في المجالات البيئية والطبية.

بناءً على ما سبق، تُؤكّد هذه الدراسة على فعالية التخليق الأخضر كمسار مبتكر وآمن لتصنيع الجسيمات النانوية المخدّرة، وتوصي بإجراء مزيد من الأبحاث لتقييم تأثير هذه الجسيمات على الأنظمة البيولوجية والبيئية المختلفة، وذلك لضمان سلامة استخدامها وتوسيع نطاق تطبيقاتها المستقبلية.

المراجع

- 1_Isley, S. L., Jordan, D. S., & Penn, R. L. (2009). Titanium dioxide nanoparticles: Impact of increasing ionic strength during synthesis, reflux, and hydrothermal aging. *Materials Research Bulletin*, 44(1), 119–125.
- 2_Zayed, M. F., & Eisa, W. H. (2014). Phoenix dactylifera L. leaf extract phytosynthesized gold nanoparticles; controlled synthesis and catalytic activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 238–244.
- 3_Parrino, F., & Palmisano, L. (Eds.). (2020). Titanium dioxide (TiO₂) and its applications. elsevier.
- 4_Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36–73
- 5_Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, 104(9), 3893–3946.
- 6_Verhe, R. G., Mittelbach, M., Mateo, S., Eychenne, V., De Caro, P., Mouloungui, Z., & Stevens, C. V. (2004). Industrial products from lipids and

proteins. Renewable bioresources: scope and modification for non-food applications, 208–250.

7_Wang, Y., & Herron, N. (1991). Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(2), 525–532.

8_Colvin, V. L., Schlamp, M. C., & Alivisatos, A. P. (1994). Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370(6488), 354–357

9_Nie, Z., Petukhova, A., & Kumacheva, E. (2010). Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nature nanotechnology*, 5(1), 15–25.

10_Nieman, G. W., Weertman, J. R., & Siegel, R. W. (1990). Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(1), 145–150.

11_Hassan, H. M., & Fridovich, I. R. W. I. N. (1980). Mechanism of the antibiotic action pyocyanine. *Journal of bacteriology*, 141(1), 156–163.

12_Jin, R., Cao, Y., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C., & Zheng, J. G. (2001). Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *science*, 294(5548), 1901–1903.

13_Uchic, M. D., Dimiduk, D. M., Florando, J. N., & Nix, W. D. (2004). Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*, 305(5686), 986–989.

14_Leonard Deepak, F., & Casillas, G. (2017). Recent highlights in advanced transmission electron microscopy techniques: applications to nanomaterials.

15_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.

16_ Hewitt, J. (1999). Formulating Water-Resistant TiO₂ Sunscreen. *Cosmetics and Toiletries*, 114, 59–64.
and Hironaka H and Yukiya H (2010): Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticle

17_ in supercritical water, *Materials*, Vol. No: 3, pp. 3794–3817. *Materials*, 114, 59–64.

18_Xu, C., & Teja, A. S. (2006). Supercritical water synthesis and deposition of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles in activated carbon. *The Journal of Supercritical Fluids*, 39(1), 135–141.
Wang L, Ma W, Xu L, Chen W, Zhu Y, Xu C and Kotov NA (2010): Dynamic

19_ Nanoparticles Assemblies, *Materials Science and Engineering R*, Vol. No: 70, pp. 265–

20_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.

21_Lee, J., Mahendra, S., & Alvarez, P. J. (2010). Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS nano*, 4(7), 3580–3590

22_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

23_Neves K (2008): *Nanotecnologia em cosméticos*, *Cosmetics & Toiletries* ,

24 _pp. 22–27.19Capek I (2004): Degradation of kinetically-stable o/w emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. No: 107, pp. 125–155.

25_Gao, L., Zhang, D., & 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*, 10, 845–862.

26_ Yu, X., Wang, J., Du, Y., Ma, Z., & He, W. (2011). Nanotechnology for tissue engineering applications. *J. Nanomater*, 10, 3223–3230.

27_ Ezhilarasi, P. N., Karthik, P., Chhanwal, N., & Anandharamakrishnan, C. (2013). Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: a review. *Food and bioprocess technology*, 6, 628–647.

- 28_ Pal, N., &Bhaumik, A. (2015). Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. RSC Advances, 5(31), 24363–24391.
- 29_Zheng, L., Hong, F., Lu, S., & Liu, C. (2005). Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. Biological trace element research, 104, 83–91.
- Bergeson, L. L. (2010). Nanosilver: US EPA's pesticide office considers how best to proceed. Environmental Quality Management, 19 .(3)
- 31_Isley, S. L., Jordan, D. S., & Penn, R. L. (2009). Titanium dioxide nanoparticles: Impact of increasing ionic strength during synthesis, reflux, and hydrothermal aging. Materials Research Bulletin, 44(1), 119–125.
- 32_ Pal, G., Rai, P. & Pandey, A. (2019). Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In: Greensynthesis, characterization and applications of nanoparticles. Micro and Nano Technologies, (pp. 1–26): Elsevier.
- 33 _Mohanpuria, P., Rana, N.K. &Yadav, S.K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. Journal of Nanoparticle Research, 10(3), 507–517.
- 34 _Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T. &Niazi, N.K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. Journal of Hazardous Materials, 325, 36–58.

- 35_Hulkoti, N.I. & Taranath, T. (2014). Biosynthesis of nanoparticles using microbes– a review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121, 474–483.
- 39_Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650. DOI: 10.1039/C1GC15386B
- 40_Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J. & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799
- 41_Singh, J., Dutta, T., Kim, K.-H., Rawat, M., Samddar, P. & Kumar, P. (2018). ‘Green’ synthesis of metals and their oxidenanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 1–24.
- 42_Ovais, M., Khalil, A.T., Islam, N.U., Ahmad, I., Ayaz, M., Saravanan, M., Shinwari, Z.K. & Mukherjee, S. (2018). Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102(16), 6799–6814.
- 43_Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891–2959
- 44_Akakuru, O. U., Iqbal, Z. M., & Wu, A. (2020). TiO₂ nanoparticles: properties and applications. *TiO₂ Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine*, 1–66.

45_Dawson, G., Chen, W., Zhang, T., Chen, Z., & Cheng, X. (2010). A study on the effect of starting material phase on the production of trititanate nanotubes. *Solid state sciences*, 12(12), 2170–2176.

46_Rehman, F. U., Zhao, C., Jiang, H., & Wang, X. (2016). Biomedical applications of nano-titania in theranostics and photodynamic therapy. *Biomaterials science*, 4(1), 40–54.

47_Yan, J., Feng, S., Lu, H., Wang, J., Zheng, J., Zhao, J., ... & Zhu, Z. (2010). Alcohol induced liquid-phase synthesis of rutile titania nanotubes. *Materials Science and Engineering: B*, 172(2), 114–120.

48_Mozia, S. (2010). Application of temperature modified titanate nanotubes for removal of an azo dye from water in a hybrid photocatalysis–MD process. *Catalysis Today*, 156(3–4), 198–207.

49_Van Viet, P., & Thi, C. M. (2016). The directed preparation of TiO₂ nanotubes film on FTO substrate via hydrothermal method for gas sensing application. *AIMS Materials Science*, 3(2), 460–469.

50_Chae, S. Y., Park, M. K., Lee, S. K., Kim, T. Y., Kim, S. K., & Lee, W. I. (2003). Preparation of size controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. *Chemistry of Materials*, 15(17), 3326–3331.

51_Rao, A. R., & Dutta, V. (2007). Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition. *Solar energy materials and solar cells*, 91(12), 1075–1080.

52_Li, X. L., Peng, Q., Yi, J. X., Wang, X., & Li, Y. (2006). Near monodisperse TiO₂ nanoparticles and nanorods. *Chemistry—A European Journal*, 12(8), 2383–2391.

53_Kim, C. S., Moon, B. K., Park, J. H., Choi, B. C., & Seo, H. J. (2003). Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant. *Journal of Crystal Growth*, 257(3–4), 309–315.

54_Ayllon, J. A., Figueras, A., Garelik, S., Spirkova, L., Durand, J., & Cot, L. (1999). Preparation of TiO₂ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor. *Journal of materials science letters*, 18(16), 1319–1321.

56_Borras, A., Sanchez-Valencia, J. R., Widmer, R., Rico, V. J., Justo, A., & Gonzalez-Elipe, A. R. (2009). Growth of crystalline TiO₂ by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Crystal Growth and Design*, 9(6), 2868–2876.

57_Pradhan, S. K., Reucroft, P. J., Yang, F., & Dozier, A. (2003). Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 256(1–2), 83–88.

58_Xiang, B., Zhang, Y., Wang, Z., Luo, X. H., Zhu, Y. W., Zhang, H. Z., & Yu, D. P. (2005). Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), 1152.

59_Wu, J. M., Shih, H. C., & Wu, W. T. (2005). Electron field emission from single crystalline TiO₂ nanowires prepared by thermal evaporation. *Chemical physics letters*, 413(4-6), 490-494.

60_Baghar, M., Abdi, Y., & Arzi, E. (2009). Fabrication of low-pressure field ionization gas sensor using bent carbon nanotubes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(13), 135502.

61_Ritala, M., Leskela, M., Niinisto, L., & Haussalo, P. (1993). Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films. *Chemistry of materials*, 5(8), 1174-1181.

62_Im, J. H., Kang, E., Yang, S. J., Park, H. J., Kim, J., & Park, C. R. (2014). Simple preparation of anatase titanium dioxide nanoparticles by heating titanium-organic frameworks. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(8), 2477-2480.

63_Moravec, P., Smolík, J., & Levdansky, V. V. (2001). Preparation of TiO₂ fine particles by thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide vapor. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 2033-2037.

64_Savinkina, E. V., Obolenskaya, L. N., Kuzmicheva, G. M., Morozov, I. D., & Chumakov, R. G. (2018). Effects of peroxo precursors and annealing temperature on properties and photocatalytic activity of nanoscale titania. *Journal of Materials Research*, 33(10), 1422–1432.

65_Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., & Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 18(1), 156–165.

66_Kim, H., Noh, K., Choi, C., Khamwannah, J., Villwock, D., & Jin, S. (2011). Extreme superomniphobicity of multiwalled 8 nm TiO₂ nanotubes. *Langmuir*, 27(16), 10191–10196.

67_Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., & Mao, S. S. (2011). Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 331(6018), 746–750.

68_Wu, J. M., Zhang, T. W., Zeng, Y. W., Hayakawa, S., Tsuru, K., & Osaka, A. (2005). Large-scale preparation of ordered titanium nanorods with enhanced photocatalytic activity. *Langmuir*, 21(15), 6995–7002.

69_Peng, X., & Chen, A. (2004). Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. *Journal of Materials Chemistry*, 14(16), 2542–2548.

- 70_Hoang, V. V., Zung, H., & Trong, N. B. (2007). Structural properties of amorphous TiO₂ nanoparticles. *The European Physical Journal D*, 44, 515–524.
- 71_Goutam, S. P., Saxena, G., Singh, V., Yadav, A. K., Bharagava, R. N., & Thapa, K. B. (2018). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 336, 386–396.
- 72_Rajakumar, G., Rahuman, A. A., Priyamvada, B., Khanna, V. G., Kumar, D. K., & Sujin, P. J. (2012). *Eclipta prostrata* leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles. *Materials Letters*, 68, 115–117.
- 73_Peng, X., & Chen, A. (2004). Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. *Journal of Materials Chemistry*, 14(16), 2542–2548.
- Gandhi, P. R., Jayaseelan, C., Kamaraj, C., Rajasree, S. R., & Mary, R. R. (2018). In vitro antimalarial activity of synthesized TiO₂ nanoparticles using *Momordica charantia* leaf extract against *Plasmodium falciparum*. *Journal of Applied Biomedicine*, 16(4), 378–386.
- 74_Subhapriya, S., & Gomathipriya, P. J. M. P. (2018). Green synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by *Trigonella foenum-graecum* extract and its antimicrobial properties. *Microbial pathogenesis*, 116, 215–220.
- 75_Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S. M. (2015). Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles using *Euphorbia heteradenia* root extract and evaluation of their stability. *Ceramics International*, 41(10), 14435–14439.

76_Bavanilatha, M., Yoshitha, L., Nivedhitha, S., & Sahithya, S. (2019). Bioactive studies of TiO₂ nanoparticles synthesized using Glycyrrhizaglabra. *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, 19, 101131.

77_Jamuna, K. S., Banu, S., Brindha, P., & Kurian, G. A. (2014). Nano-scale preparation of titanium dioxide by *Desmodium gangeticum* root aqueous extract. *Ceramics International*, 40(8), 11933–11940.

78_Roopan, S. M., Bharathi, A., Prabhakarn, A., Rahuman, A. A., Velayutham, K., Rajakumar, G., ... & Madhumitha, G. (2012). Efficient phyto-synthesis and structural characterization of rutile TiO₂ nanoparticles using *Annonasquamosa* peel extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 86–90.

79_Amanulla, A. M., & Sundaram, R. J. M. T. P. (2019). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications. *Materials Today: Proceedings*, 8, 323–331.

80_Subhapriya, S., & Gomathipriya, P. J. M. P. (2018). Green synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by *Trigonella foenum-graecum* extract and its antimicrobial properties. *Microbial pathogenesis*, 116, 215–220. Shalini, S., Prabavathy, N., Balasundaraprabhu, R., Kumar, T. S., Velauthapillai, D., Balraju, P., & Prasanna, S. (2018). Studies on DSSC encompassing flower shaped assembly of Na-doped TiO₂ nanorods sensitized with extract from petals of *Kigelia Africana*. *Optik*, 155, 334–343.

- 81_Chatterjee, A., Ajantha, M., Talekar, A., Revathy, N., & Abraham, J. (2017). Biosynthesis, antimicrobial and cytotoxic effects of titanium dioxide nanoparticles using *Vigna unguiculata* seeds. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 9(1), 95–99.
- 82_Abisharani, J. M., Devikala, S., Kumar, R. D., Arthanareeswari, M., & Kamaraj, P. (2019). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using *Cucurbitapepo* seeds extract. *Materials today: proceedings*, 14, 302–307.
- 83_Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., & Jacoby, W. A. (1999). Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Applied and environmental microbiology*, 65(9), 4094–4098.
- 84_Carneiro, J. O., Teixeira, V., Portinha, A., Magalhaes, A., Coutinho, P., Tavares, C. J., & Newton, R. (2007). Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. *Materials Science and Engineering: B*, 138(2), 144–150.
- 85-Bonev, B., Hooper, J., & Parisot, J. (2008). Principles of assessing bacterial susceptibility to antibiotics using the agar diffusion method. *Journal of antimicrobial chemotherapy*, 61(6), 1295–1301 .
- 86-Kiehlbauch, J. A., Hannett, G. E., Salfinger, M., Archinal, W., Monserrat, C., & Carlyn, C. (2000). Use of the National Committee for Clinical Laboratory

Standards guidelines for disk diffusion susceptibility testing in New York state laboratories. Journal of clinical microbiology, 38(9), 3341-3348 .