جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى-كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

تحضير اكاسيد فلزية نانوية مختلفة بواسطة مستخلص نبات الكلغان ودراسة فعاليتها البايلوجية

بحث مقدم الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدبلوم العالي في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

ادريس حمد خدام

بكالوريوس علوم كيمياء -كلية التربية ابن الهيثم-جامعة -بغداد

2003-2002

بأشراف

أ.م. د. عبد القادر حسين نعمة

١٤٤٥ هجري ٢٠٢٤ ميلادي

Abstract

The emergence of multidrug-resistant bacteria is a global clinical concern, leading some to speculate about our return to a “pre-antibiotic” era of medicine, so there has been great interest in the use of metal nanoparticles due to their antimicrobial properties. A wide range of methods are available to prepare ultrafine particles and obtain a wide range of chemical and physical properties that can affect the effectiveness of the bacteria, including the use of environmentally friendly methods in preparing chemical compounds, which is one of the most promising methods due to its ease, low cost, and speed of producing the required compounds in large quantities. This study consists of two parts: The first part is the use of galangal leaves in the preparation of three metallic oxide nanoparticles: copper oxide nanoparticles (CuO NPs), iron oxide nanoparticles (α-Fe_2O_3 NPs), and cadmium oxide nanoparticles (CdO NPs) from their corresponding salts, which are: hydrated copper nitrate, $Cu(NO_3)$. $2.2H_2O$, aqueous ferric nitrate $Fe\ (NO_3)_2.9H_2O$, and aqueous cadmium nitrate $Cd\ (NO_3)_2.9H_2O$. The process was done by first obtaining metal hydroxide from the salt corresponding to each nano-oxide required to be prepared with the help of plant extract and by adding drops of sodium hydroxide (0.1M). This was then followed by heating the prepared metal hydroxide at 600 degrees Celsius for 6 hours to obtain nanosized copper, iron, and cadmium oxides, which were characterized with the help of physical spectroscopic methods such as TEM, XRD, FE-SEM, and EDX. The X-ray diffraction spectrum showed that the average size of the nanoparticles obtained by the green method was (28.706), (23.083), and (45.698) nm for CuO, (Fe_2O_3), and (CdO) nanoparticles, respectively. FESEM images gave different sizes and shapes of nanoparticles. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis of the prepared nanoparticles also showed (46.42) Fe = O = (52.26), (Cu = (51.05), (O = (48.71), (Cd = (47.47), and O = (52.34) for oxides (Fe_2O_3), CuO, and (CdO).

The second part is to use each prepared nanoparticle to study its bacterial biological activity at three concentrations: 25 µg/mL, 50 µg/mL, and 100 µg/mL. For the bacterial activity, four bacterial isolates were used, and the prepared nanomaterials were compared with standard antibiotic (Ciprofloxacin). The results showed that iron and copper oxide nanoparticles were not biologically effective in inhibiting the activity of the bacterial species under study compared to the Ciprofloxacin used. On the other hand, the biological activity of nano-cadmium oxide in the presence of the antibiotic ciprofloxacin was shown: Gram-positive bacteria: Staphylococcus aureus, Bacillus licheniformis Gram-negative bacteria: Escherichia coli,Acinetobacter baumannii.

الفصل الاول

CHAPTER ONE

المقدمة

١ـ المقدمة

إحدى النتائج الأساسية لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة هي إدراك إن معظم خصائص المواد الصلبة تعتمد على البنية المجهرية، أي التركيب الكيميائي، وترتيب الذرات (التركيب الذري), وحجم المادة ببعدين أو ثلاثة أبعاد. وبعبارة أخرى، إذا قام أحد بتغيير واحد أو أكثر من هذه المعلمات، فإن خصائص المادة الصلبة تختلف. ربما يكون المثال الأكثر شهرة للارتباط بين التركيب الذري وخصائص المواد السائبة هو التباين المذهل في صلابة الكاربون عندما يتحول من الماس إلى الجرافيت[١]. وقد لوحظت اختلافات مماثلة إذا كان التركيب الذري للمادة الصلبة ينحرف بعيدًا عن التوازن أو إذا تم تقليل حجمها إلى عدد قليل من المباعدة بين الذرات في بعد واحد أو بعدين أو ثلاثة أبعاد مثل المواد النانوية[٢]. تُعرف المواد النانوية بأنها المواد التي لها بعد واحد على الأقل في نطاق مقياس النانو من ١ إلى ١٠٠ نانومتر، واعتمادًا على الشكل العام، يمكن أن تكون هذه المواد 0D أو 1D أو 2D أو 3D [3]. الجسيمات النانوية ليست جزيئات بسيطة في حد ذاتها، وبالتالي فهي تتكون من ثلاث طبقات، (أ) الطبقة السطحية، والتي يمكن توظيفها مع مجموعة متنوعة من الجزيئات الصغيرة والأيونات المعدنية والمواد الخافضة للتوتر السطحي والبوليمرات، (ب) طبقة القشرة، وهي مادة مختلفة كيميائيًا من النواة في جميع الجوانب، و (ج) النواة، والتي هي في الأساس الجزء المركزي من NP وعادة ما تشير إلى NP نفسها [٤]. للمواد النانوية تطبيقات عديدة في مجالات تتراوح بين الحفز الكيميائي، والضوئيات، والحوسبة الجزيئية، وتخزين الطاقة، وخلايا الوقود، وأجهزة الاستشعار وطب النانو[5] ويرجع ذلك إلى زيادة التفاعل عند مقارنتها بنظيراتها ذات الحجم الأكبر نظرًا لأن المواد ذات الحجم النانوي تظهر مساحة سطح أكبر إلى الحجم مما يوفر ذرات سطحية غير مشبعة وبالتالي أكثر تفاعلية. تستخدم الجسيمات النانوية في التطبيقات البيولوجية، مثل توصيل الأدوية والاستشعار الحيوي والتصوير والعلاجات المضادة للبكتيريا، بالمقابل يجب استيفاء العديد من المتطلبات الأساسية، الأول هو التعامل مع الجسيمات النانوية الهندسية ذات التركيب والحجم والبلورة والتشكل المميز بشكل جيد، والثاني التلاعب بالمواد النانوية المستقرة وغير المتكتلة من أجل التحكم في الجرعات، وأخيرًا، الشرط الأكثر أهمية هو توافقها الحيوي[5] [7]. على الرغم من التوسع السريع جدًا في تكنولوجيا الحيوية للنانو خلال الثلاثين عامًا الماضية، إلا أن هناك العديد من التحديات التي تواجه هذه المتطلبات الثلاثة[8]. توفر المواد ذات البنية النانوية فرصًا واعدة لتحسين التطبيقات في مختلف مجالات الحياة الحديثة نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة [9].

١ـ١ـ **تقنية النانو** : تم التركيز في الوقت الحاضر ، بشكل أساسي على أنواع جديدة من المواد. تمثل تقنية النانو مسارًا ثوريًا للتطور التكنولوجي الذي يتعلق بإدارة المواد على مقياس النانومتر ($1nm = 10^{-9}$ m). تعني تقنية النانو في الواقع أي تقنية على مقياس النانو لها تطبيقات عديدة في العالم الحقيقي. تشمل تقنية

النانو حرفيًا تصنيع وتطبيق الأنظمة الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية بمقاييس تتراوح (1 nm - 1µm) من الجزيئات أو الذرات . لقد سمح اكتشاف واستخدام المواد النانوية الكاربونية بإدخال العديد من مجالات التكنولوجيا الجديدة في الطب النانوي، وأجهزة الاستشعار الحيوية، والإلكترونيات الحيوية.[10]

١-٢- الجسيمات النانوية Nanoparticles

جذبت الجسيمات النانوية المحضرة (NPs) مزيدًا من الاهتمام بسبب تطبيقاتهم المختلفة في مختلف المجالات بما في ذلك "طب النانو". تصنف الجسيمات النانوية الى صنفين ، وهما الجسيمات النانوية العضوية والتي تشمل الكاربون النانوي , والجسيمات غير العضوية (المغناطيسية) مثل الذهب والفضة, وشبه الموصلة مثل أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك.[١١]

تعدُ الجسيمات النانوية من أهم المكونات الأساسية في تصنيع بنية نانوية. الخصائص الجديدة للجسيمات النانوية تحظى باهتمام متزايد من قبل الباحثين. إنها أصغر بكثير من الأشياء اليومية الموجودة حولنا التي تحكمها قوانين نيوتن للحركة. لكن هم أكبر من ذرة أو جزيء[١٢]. تعدً الأغشية الرقيقة والتي تستخدم في مجال الإلكترونيات والكيمياء والهندسة وفي الوقت الحاضر تستخدم في الخلايا الشمسية ، نظام تخزين المعلومات وأجهزة الاستشعار الكيميائية والبيولوجية ، أنظمة الألياف الضوئية الممغنطة. اما الجسيمات النانوية ثنائية الأبعاد تتكون بشكل أساسي من الأنابيب النانوية المتوفرة في شكلين: الأنابيب النانوية أحادية الجدار والأنابيب النانوية متعددة الجدران. الجسيمات النانوية ثنائية الأبعاد لها بقايا أكبر من خصائص المغنطة. يعد α-Fe_2O_3 films الرقيق هو مثال على الأغشية الرقيقة أحادية البعد والأنابيب النانوية الكربونية أنابيب الجرافيت النانوية والأنابيب النانوية و TiO_2 هي أمثلة مناسبة للأنابيب النانوية ثنائية الأبعاد. أما الجسيمات النانوية ثلاثية الأبعاد تستخدم في الأجهزة في مجالات العلوم والهندسة, ولها خاصية الأنشطة التحفيزية العالية. أكاسيد المعادن الانتقالية ذات البنية النانوية هي مجموعة خاصة من المواد النانوية ، المستخدمة في تطوير العديد من المواد الذكية. هذه البلورات النانوية كأكاسيد المعادن الانتقالية يتم التركيز عليها كثيرًا بوصفها تمتلك خواصاً كيميائية فريدة من نوعها.[١٣]

١-٣- الأكاسيد الفلزية النانوية Nano-Metal oxides

تحتل الأكاسيد المعدنية مكانة مهمة في تطبيقات النانو، بوصفها أنصافا ذا نواقل جيدة، وهي لذلك تستخدم على نطاق واسع في تركيب أجهزة الاستشعار، وخلايا الوقود، والدائرات الإلكترونية، والأجهزة الكهرومغناطيسية، والطلاء ضد التآكل وكذلك المحفزات.[١٤]

أكاسيد المعادن مثل CuO, MgO , ZnO , NiO تعدً ذات أهمية خاصة لأنها ليست مستقرة فقط في ظل ظروف العملية التحضيرية ولكن أيضًا تعدً بشكل عام مواد آمنة. على الرغم من توفر العديد من الطرق الكيميائية التي يتم استخدامها في تخليق الجسيمات النانوية المعدنية والمواد المتفاعلة الأولية والغزيرة إلا إنها مواد سامة وخطرة فضلا عن زيادة المخاوف على البيئة بشأن التحضير الكيميائي أدت كل ذلك إلى محاولات تطوير مناهج المحاكاة الحيوية. واحد منهم هو التحضير باستخدام المستخلصات النباتية. في هذه الطريقة الصديقة للبيئة يتم تصنيع الجسيمات النانوية الصديقة بيئيًا أي لا توجد مواد سامة كما هو في المواد الكيميائية في بروتوكولات التوليف. في هذ الجوانب ، تعتمد الأساليب التركيبية على تحضير الجسيمات النانوية بشكل سهل وسريع وبالتالي توفر المواد الحيوية وسيلة بديلة للحصول على هذه الجسيمات النانوية.[١٥]

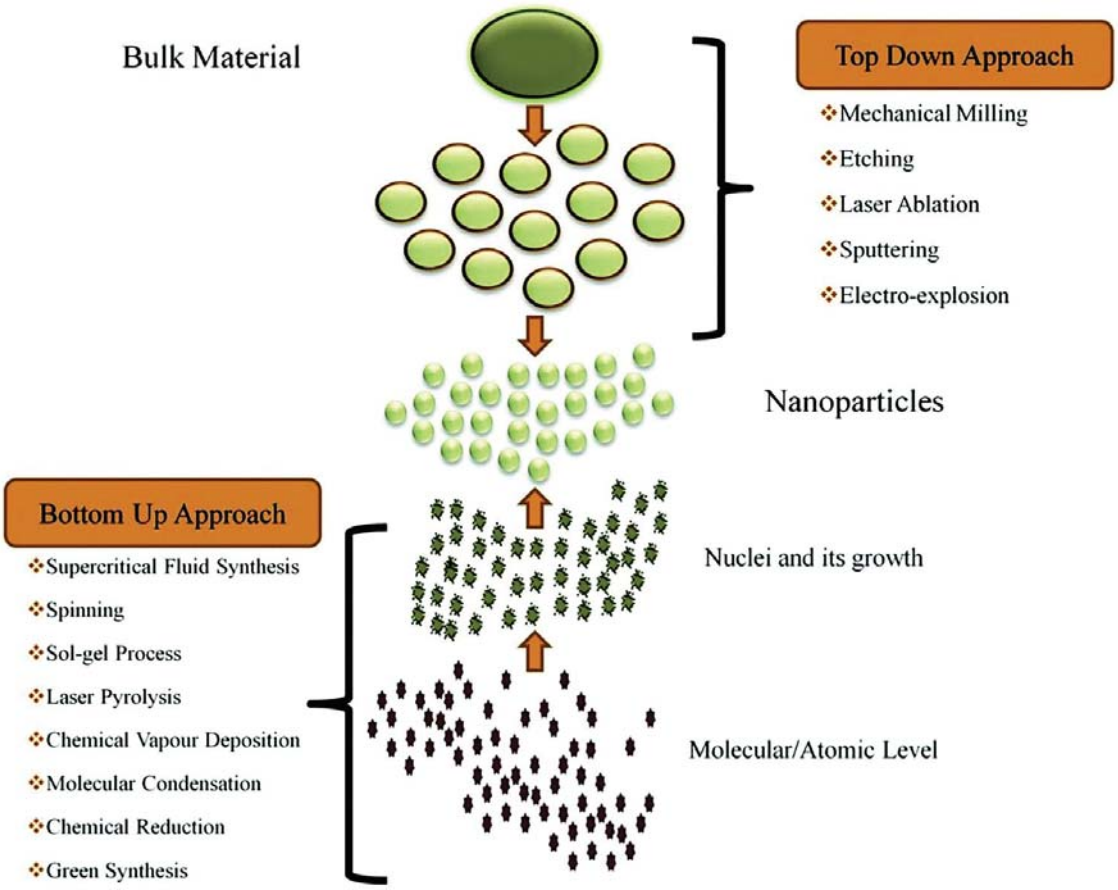
يستخدم أوكسيد النحاس النانوي (CuO) في عدة مجالات منها صناعة البطاريات والبوليمرات وأجهزة البصريات ,كما يعد بديلاً رخيصاً للعناصر النبيلة كالذهب والفضة نظراً لامتلاكه استخدامات كثيرة مثل التوصيل الدوائي، مضاد للسرطان ومثبط ميكروبي. استخدمت العديد من المستخلصات النباتية لتصنيع أوكسيد النحاس النانوي، مثل مستخلص أوراق ساراكة الشوكية Saraca indica ، مستخلص أوراق السدر الهندي Ziziphus mauritiana ، مستخلص جذور راوند Rheum palmatum , مستخلص أوراق التفاح Malus domestica .[١٦]

تم التركيز في العديد من مجالات البحث على أكاسيد الحديد التي تمتلك مزايا مثلا وفرتها على الأرض ، وتكلفة منخفضة وجيدة التوافق البيئي و كذلك (Fe_2O_3 NPs) حظيت باهتمام كبير لتحلل الملوثات العضوية والتطبيقات الطبية الحيوية،وما إلى ذلك، بسبب تكلفتها المنخفضة، وسميتها المنخفضة، وخصائصها المغناطيسية الفريدة. أكسيد الحديد يمكن أن يوجد في أشكال متعددة، بما في ذلك المغنتيت (Fe_3O_4)، الووستيت (FeO)، الماغميت.(γ-Fe_2O_3)، والهيماتيت (α-Fe_2O_3)، حيث يعتبر الهيماتيت مرحلة مستقرة ديناميكيًا وحراريًا في ظل الظروف المحيطة. الهيماتيت (α-Fe_2O_3) هو شبه موصل يعتمد على أوكسيد المعدن تم التحقيق فيها على نطاق واسع في مجال التحفيز الضوئي، بما في ذلك التحفيزي الضوئي لانفصام الماء(splitting photocatalytic water) ، والحد من ثاني أوكسيد الكاربون، وتحلل الملوثات العضوية. يتميز اوكسيد الحديد النانوي بامتلاكه فجوة نطاق ضيقة ذو طاقة (2.1 ev)، والتي تسمح بامتصاص الضوء في المنطقة المرئية حتى 570 nm.[١٧] من جانب اخر,

يعد أوكسيد الكادميوم النانوية (CdO)من أشباه الموصلات حيث يتكون من الكادميوم (المجموعة الثانية) والأكسجين (المجموعة السادسة) من الجدول الدوري للعناصر الموجودة بشكل طبيعي . يحتوي شبه الموصل CdO على بنية بلورية أيونية مكعبة الشكل (FCC) ويُعتقد أنها مادة مع العديد من الاستخدامات، لأنه يوضح مجموعة من الخصائص الكيميائية والفيزيائية المثيرة للاهتمام. CdO هو أكسيد فلز انتقالي من أشباه الموصلات من النوع n، والذي يشتمل على فجوات ضيقة في النطاق المباشر(2.2-2.5 ev). ينتج عن هذا الهيكل الفريد مجموعة من الخصائص المثيرة للاهتمام، مما يعني ذلك يمكن استخدام المواد النانوية مثل CdO بنجاح في مجموعة من التطبيقات الفيزيائية وبشكل خاص في الأجهزة الإلكترونية البصرية مثل الخلايا الشمسية، وذلك بسبب ارتفاع مستوى الشفافية ضمن المنطقة المرئية من الطيف الشمسي. هذا النوع من المواد شائع الاستخدام أيضًا في أجهزة استشعار الغاز والأقطاب الكهربائية الشفافة نتيجة لخصائصها المثيرة للاهتمام ايضا. CdO ممكن تحضيره وتصنيعه بشكل مكعبات نانوية ، الأغشية رقيقة نانوية، أسلاك نانوية ، جسيمات نانوية، بلورات نانوية وأقطاب نانوية ،البنية النانوية الشبيهة بالمعين لاوكسيد الكادميوم النانوي CdO NPs، والألياف النانوية غير المتجانسة ، وغيرها الكثير ممكن تم إنتاجها باستخدام طرق مختلفة.[١٨]

١-٤- طرق تحضير المواد النانوية Prepartion of nanomaterials Methods

هناك مساران اساسيان لتحضير الجسيمات النانوية وهو مسار البناء من الأسفل للأعلى، وذلك عبر هندسة بناء المواد النانوية بدءاً من أيوناتها، ويحدث هذا بالطرائق الكيميائية والحيوية، أو التحطيم والتكسيرمن خلال المسار من الأعلى للأسفل وهذا يحدث بالطرائق الفيزيائية كالطحن مثلاً. يعاب على الطرائق الفيزيائية والكيميائية المستخدمة في تصنيع الجسيمات النانوية أنها تستغرق وقتاً أطول، وتستخدم مواد ضارة ومذيبات خطرة قد يصعب التخلص منها وتبقى آثارها في البيئة، فضلا لحاجتها لطاقة كبيرة مقارنة بالتخليق الحيوي للجسيمات النانوية (biosynthesis) والتي استخدام فيها نواتج أيض الكائنات الحية الدقيقة (فيروسات)، بكتريا ، فطريات,خمائر، طحالب والمستخلصات النباتية، ومن مميزات هذه الطريقة أنها صديقة للبيئة لا تحتاج طاقة، رخيصة وسريعة كما موضحة في الشكل(١,١).[١٩]



الشكل (١,١). طرق تحضير المواد النانوية.[٢٠]

١-٤-١- مسار من أعلى الى الاسفل Top to Bottom path

في هذا المسار يتم تحويل المواد الكبيرة الحجم إلى حجم نانو صغير (حبيبات). يعتمد تحضير الجسيمات النانوية على تقليل حجم المواد بمعالجات فيزيائية وكيميائية مختلفة وهي تتضمن عدة طرائق منها الطحن الميكانيكي ، والاستئصال الحراري ، والاستئصال بالليزر. على الرغم من سهولة تنفيذ مسار من أعلى إلى أسفل ، إلا إنها ليست مناسبة كطريقة لتحضير الجسيمات ذات الشكل الصغير الحجم للغاية. المشكلة الرئيسية المرتبطة بهذه الطريقة هي التغيير في سطح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للجسيمات النانوية.[٢١]