



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى- كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

دراسة امتزاز أيون الكادميوم من المحاليل المائية بوساطة الفحم الحيوي المحضر من
مصادر وظروف مختلفة والمعامل بجسيمات أوكسيد الفضة النانوي

رسالة

مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من الطالبة

فاطمة نمير عواد

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة ديالى

2020

بإشراف

أ.م.د. علاء حسن فهمي

أ.م.د. عبد القادر حسين نعمة

ميلادي 2024

1445 هجري

Abstract

The problem of water pollution with various types of pollutants, including heavy metals, is a challenge for researchers in all parts of the world. Therefore, there are many studies and research to solve this problem and reduce its seriousness, including our current study, which includes an attempt to increase the adsorption efficiency of the surface of biochar prepared at two temperatures (300°C and 600°C) from Wheat straw and walnut shells by preparing several surfaces and nano materials for the adsorption of cadmium(II) ion from its aqueous solution (Cd^{+2}).

This study included the preparation of silver oxide nanoparticles (Ag_2O NPs) in an environmentally friendly way using silver nitrate salt (AgNO_3) as a source of silver ions and with the help of the aqueous extract of the seaweed plant (*Melia azedarach*) as a reducing agent and in the presence of an aqueous solution of sodium oxide as a precipitation agent, followed by the preparation of binary composites of biochar. Prepared at two temperatures (300 and 600°C) with nano-silver oxide by solution treatment method.

The prepared silver nanoparticles, biochar, and binary composites were characterized using techniques (With the help of X-ray energy dispersion spectroscopy, it was confirmed that silver oxide nanoparticles (Ag_2O NPs) were prepared, as the percentage of silver element was (95.3%), with an accuracy of up to ($= 0.5\sigma$). X-ray diffraction (XRD) technique showed that the size of the silver oxide nanoparticles (Ag_2O NPs) was 56.44 nm, and the particle size of the biochar sourced from wheat straw at the two temperatures of the study was (63.5 nm at 300 °C) and (41.25 nm at 600 °C), respectively. On the other hand, the particle size of the biochar, which comes from walnut shells and was prepared at two temperatures (264 nm at 300 °C) and (35 nm at 600 °C), was calculated. In contrast, the X-ray diffraction patterns of the biochar prepared from wheat straw showed that increasing the temperature from (300 °C) to (600 °C) for two hours had a noticeable effect on the shape and composition of the product. On the other hand, increasing the temperature had a clear effect on the crystal structure of the biochar prepared from walnut shells. On the other hand, the compositions

prepared from silver oxide with the two types of biochar had a significant effect on The shape and size of the nanoparticles is shown in the FE-SEM images. The elements (O, C, H, N, S) present in the samples were measured using a (CHNS) device and showed different results for (carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur), as there was a decrease in the percentages of both nitrogen and oxygen and an increase in the percentage Carbon at 600⁰C. The prepared surfaces were used to study the adsorption of cadmium ion from an aqueous solution (Cd^{+2}) at an initial concentration (50 ppm). The effect of equilibrium time and temperature on the adsorption process was studied. The results of the effect of the contact time between the prepared surfaces and the aqueous solution of cadmium(II) ion showed a variation in the removal values up and down up to the equilibrium time of 120 minutes. The effect of temperature on the adsorption process of cadmium ion Cd^{+2} was calculated at temperatures (298, 301, 318, 328) and it was at a temperature of 328. The highest adsorption rate of 94% was given to the surface of the binary composite of walnut shells/silver oxide prepared at 600 °C.

The results of the change in the amount of adsorbed material over time were analyzed according to kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order) and the results showed that they followed the pseudo-second order model. The thermodynamic functions ΔG , ΔH , and ΔS were calculated. The results showed that the negative sign of the values of (ΔH) for the adsorption process of cadmium ion (Cd^{+2}) on all surfaces under study indicates that the adsorption process is heat-emitting, as we can see from the values of ΔH) for each Surfaces indicate that the adsorption process is physical, which indicates the possibility of using the surfaces more than once, while the negative sign of the (ΔS) values indicates the organization of the cadmium ion (Cd^{+2}) molecules on the adsorbed surfaces, and the values of the compression free energy (ΔG) for the adsorption of the cadmium ion (Cd^{+2}) is positive for surfaces before modification (walnut straw) and at both preparation temperatures, as well as for binary complexes, which indicates that the adsorption process is not spontaneous, while in the case of the surface of wheat straw before modification and at both preparation temperatures, the values of the compressive free energy (ΔG) were negative, which means that This surface undergoes a spontaneous adsorption process, and the reason for this is

due to the nature of the source from which the biochar is prepared. Based on these results, the adsorption of cadmium ion from its aqueous solution on all surfaces studied is chemical-physical adsorption.

Finally, several isotherms were studied and it was found that the Langmuir isotherm is the best one that can describe the adsorption of cadmium(II) ions on the prepared surfaces.

الفصل الاول

CHAPTER ONE

المقدمة

1- المقدمة

الماء هو المورد الأساسي لوجود الحياة على الأرض وفي غاية الأهمية للحصول على المياه النظيفة للإنسان والنظام البيئي ، وذلك خلال العقود الماضية تآثرت نوعية المياه سلبا بالاعداد المتزايدة لدى السكان ، والصناعات السريعة ومع زيادة التحضر والاستخدام المهمل للموارد الطبيعية. تعد المواد العضوية والمنتجات الصناعية والمواد المتعددة والمعادن الثقيلة والاصباغ والبلاستيك مسببات الأمراض من بين الملوثات المثيرة للقلق الشديد. تعد أيونات المعادن الثقيلة من الملوثات الأكثر إطلاقا لدى المصانع ،ولهذا السبب فهي مثيرة للقلق بشكل خاص المعادن الثقيلة واشباه الفلزات هي عناصر ذات كثافة ذرية اكبر من 4غرام/سم³، فهي تشمل النحاس والكاديوم والزنك والرصاص والفضة والحديد . يتم اطلاق عناصر معدنية سامه يوميا في الماء من مصادر طبيعية وبشرية في جميع اماكن حول العالم ،فان التركيزات المتوسطة للكاديوم والمنغنيز الموجودة في المسطحات المائية السطحية أعلى بكثير من القيم المسموح بها لمياه الشرب.

المعادن الثقيلة من بينها(ملاح الكاديوم) بشكل اساسي غير قابل للتحلل فانه يميل إلى التراكم الحيوي وهو يعني زيادة تركيزها في الكائنات الحية بسبب التضخم البيولوجي .العديد من أيونات المعادن الثقيلة سامة أو مسرطنة حتى في تركيزها الواطئ جدا ، يمكن أن تسبب أضرارا متعددة للاعضاء تؤثر بشكل رئيس على الكلى والكبد والمرىء والكبد والمعدة والجلد ، ويمكن أن تسبب أيضا اضطرابات وامراض تنكس عصبي ، مثل مرض زهايمر ومرض باركنسون. ويمكن ان تؤثر على الكائنات المائية (الاسماك) حيث تتراكم في عدد من الاعضاء وتسبب أضرارا تاكسدية ، واختلال الغدد الصماء ، وتثبيط الجهاز المناعي ، مما يؤثر على البقاء والنمو ، يتطلب من هذه الاضرار والتاثيرات البيئية للمعدن الثقيل ، تطوير تقنية لازالتها فقد تم تطوير طرائق متعددة لازالة المعدن الثقيل من الماء ، ومنها تظهر المعالجات التقليدية (مثل الترسيب الكيميائي) والتبادل الايوني ، والازالة الكهروكيميائية) العديد من العيوب بما في ذلك الإزالة غير الكاملة، ومتطلبات الطاقة العالية وانتاج الحماة السامة وقد توجد صعوبات إضافية بالمتطلبات الرأسمالية والفنية اللازمة للتركيب والتشغيل والصيانه، مما قد يؤدي إلى عدم كفاية تطبيق هذه التكنولوجيات ، ولا سيما في السياقات اللامركزية والبلدان النامية^[1] . وبالتالي هناك حاجة لتطوير حلول فعالة وصديقة للبيئة والتي تشمل عدة طرائق ومنها الامتزاز^[2,3]، الذي يعرف شيوعاً باسم الامتزاز الحيوي)) الذي يستخدم المواد الحيوية كمادة مازة لمعالجة المياه الملوثة من العناصر الثقيلة^[5,4]، يعد من أهم التقنيات المستخدمة في تنقية المياه

بسبب كفاءته العالية وسهولة استخدامه لهذا الغرض وتكلفتة الواطئة اقتصاديا مقارنةً مع الطرائق الأخرى، ولذلك توجه الباحثين باستخدام وتطوير مواد طبيعية المنشأ تعمل كمادة مازة .

المواد الحيوية هي إحدى المواد المستخدمة في الأجهزة الحية والأنظمة البيولوجية ، والتي يمكن أن تكون معادن ، سيراميك أو بوليمر أو مركبات من مواد مختلفة إلى المواد الأخرى لأن لها مجموعة خواص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية مختلفة ، هذه الخصائص تجعلها أكثر ملائمة وفعالة للبيئة البشرية . وبين هذه المواد الفحم المنشط وأوكسيد الزنك وأخذ الفحم الحيوي أهمية عديدة من الباحثين من خلال خصائصه الفريدة مثل التوافق الحيوي ، عدم السمية ، قابلية التحلل البيولوجي، وقدرة الامتزاز المفضلة ، الانعكاس . فضلا عن ذلك يحتوي على مجموعات وظيفية مثل الهيدروكسيل والكاربوكسيل في هيكلها يمكن ان تعمل هذه المجموعات كمواقع نشطة متعددة الوظائف لازالة ايونات المعادن^[7,6] . أثبتت أيضا أكاسيد المعادن شبه الموصله أنها مرشحة جيدة في مسالة حساسيتها تجاه الكشف عن الغاز، ولكن ايضا المحفزات الضوئية في التفاعلات للتخلص من الجزيئات الملوثة . من بين العديد من الأكاسيد المعادن التي تمت دراستها هي اوكسيد الزنك اخذت اهتماما خاصا نظرا لتعدد مكوناتها وغير سامة ، سهولة التركيب نسبيا ، مستقره كيميائيا ، وقوه عالية ، ووزن خفيف ، كذلك التفاعل الكيميائي لها ممتاز ، حجمها صغير جدا ومساميته الكبيرة في الآونة الأخيرة تم استخدامه كمادة مازة لإزالة العناصر الثقيلة من المياه كما عدت من المواد الممتازة في تقنية الامتزاز لإزالة العنصر الثقيل الكاديوم نظرا لخصائصها الاستثنائية مثل : مجموعات وظيفية على السطح، القدرة على الاستجابة المغناطيسية ، حجم الجسيمات الصغيرة، التوافق العالي، و القابلية للتحلل البيولوجي . وإن من العوامل المؤثرة على الامتزاز هي طبيعة سطح المادة المازة قد تتأثر بنوع المخلفات وطريقة التحضير ويمكن تحسينها من خلال استخدام مواد نانوية تحسن من السطح ومساميته ومن الخواص^[8].

1-1- علوم النانوساينس Nanoscience

في علم النانو ، تم تمكين التجارب عالية الإنتاجية بواسطة الحجم الصغير لعينات المقياس النانوي وأدوات التصوير السريعة عالية الدقة أصبحت منتشرة على نطاق واسع بشكل متزايد^[9]. تم تغيير خصائص المواد بشكل محليًا باستخدام مسبار المسح عالي الدقة وتقنيات التحليل الطيفي الضوئي أو الإلكتروني^[10]. علم النانو هو مجال متعدد التخصصات يتطلب التعاون المتبادل بين علماء الأحياء ، الكيميائيين والفيزيائيين لفهم وحل القضايا العلمية المختلفة^[11] كما هو مبين في الشكل 1. تقنية النانو هي تطبيق لعلم النانو وبالتالي يتم تعريفها على النحو التالي^[12]:

- 1- تصميم وتركيب وتوصيف وتطبيقات المواد والأجهزة مع التحكم في الحجم والشكل على نطاق نانوي
- 2- إنتاج وتطبيق أنظمة المواد على مقياس نانوي. تتعامل تقنية النانو مع تصنيع المواد بدقة ذرية.

هناك العديد من الأسباب التي تجعل **nanoscience and nanotechnology (N&N)** في غاية الأهمية.

- 1- يؤثر التباين المستمر في الحجم بشدة على الخصائص الكهربائية للمواد.
- 2- الخصائص المختلفة للمقاييس المجهرية للمواد ، بما في ذلك الشحنة
- 3- يتم تحسين سعة التخزين والمغنطة والخصائص الأخرى من خلال تصميم المواد على نطاق النانو. إن آلية تصنيع الأجهزة النانوية القائمة على المجمع (مصانع النانو) كبيرة القدرة على تطوير أنظمة وأجهزة طاقة فعالة.
- 4- تعطي مساحة السطح المتزايدة ونسبة السطح إلى الحجم مواد نانوية خصائص فائقة ، مما يجعلها مفيدة في تطبيقات مختلفة.

المقاييس النانوية من المحتمل أن تكون قادرة على تقليل حجم الأجهزة مثل أجهزة الكمبيوتر الكمومية ، الأجهزة الإلكترونية الضوئية وأجهزة الطاقة المتجددة وأجهزة الاستشعار. انتشار خوادم الإنترنت عالية السرعة والهواتف الخلوية بسبب الاستبدال من المعالجات النانوية بواسطة المعالجات الدقيقة. أثبتت هذه المعالجات الرقمية كفاءتها في إنجاز العديد من المهام المنطقية من تشخيص الأمراض إلى المراقبة بسرعة وبدون عناء.

- 5- التأثير الواعد لتكنولوجيا النانو في عدد من المجالات المختلفة ، بما في ذلك التكنولوجيا الحيوية وهندسة الأنسجة والصناعات الغذائية والزراعية ومستحضرات التجميل ، المعلوماتية الحيوية وتكنولوجيا

المعلومات وغيرها الكثير. المواد النانوية والأجهزة التي تم تحسينها عن طريق البحث في هذا المجال لها تطبيقات أوسع و تحسين كفاءة. لذلك ، فتحت مجالات جديدة للصناعات الواعدة تكامل الذرات والفوتونات والخلايا البيولوجية من خلال تقنية النانو. الخاص سيستمر الحصول على الفوائد الاقتصادية والاجتماعية والبيئية من التقدم البحث والتطوير التكنولوجي^[14 13].

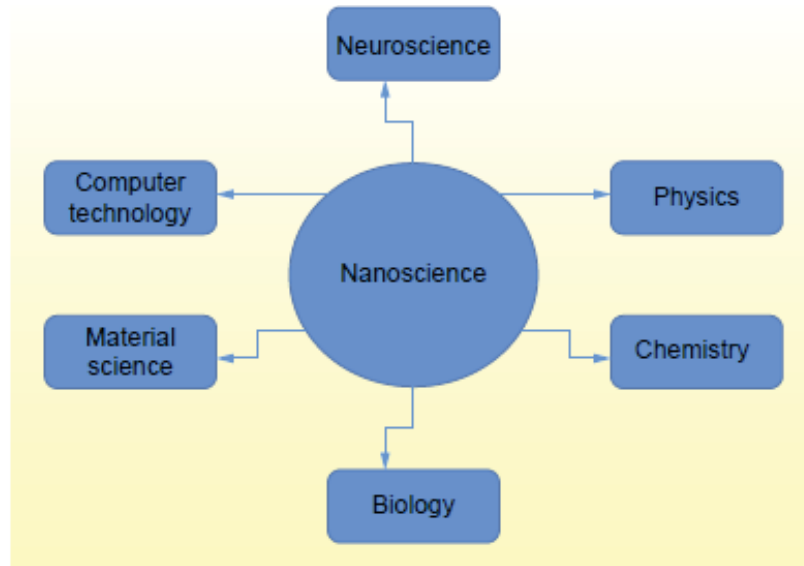


Fig. 1.1
Relationship between nanoscience and major fields.

2-1 تقنية النانو the Nano technique

لقد ولدت هذه التقنية بحدود القرن الحادي والعشرين. يتم تعريف تقنية النانو على أنها الفهم والتحكم في المادة بأبعاد بين 1 و100 نانومتر. دراسة الجسيمات النانوية ليست جديدة، تم اقتراح مفهوم "nano meter" لأول مرة بواسطة^[15] Richard Zsigmondy ، الحائز على جائزة نوبل في الكيمياء. صاغ هذا المصطلح صراحة لوصف جسيمات الحجم وكان أول من قام بقياس حجم الجسيمات مثل غرويات الذهب باستخدام المجهر في إطار زمني يقارب نصف قرن ، أصبحت تقنية النانو أساساً رائعاً لتطبيقات الصناعية والنمو المتسارع. فعلى سبيل المثال ، في المجتمعات الصيدلانية للممارسات ، كان لتكنولوجيا النانو تأثير عميق على الأجهزة الطبية مثل أجهزة الاستشعار البيولوجية التشخيصية والعقاقير ونظم التوصيل ، ومجسات التصوير. في الطعام ومستحضرات التجميل ، واستخدام المواد النانوية زادت بشكل كبير من أجل التحسينات في الإنتاج والتعبئة والتغليف ومدة الصلاحية والتوافر البيولوجي. أذ أظهر أكسيد الزنك النانوي نشاط للميكروبات ضد البكتيريا التي تنقلها الأغذية ، والجسيمات النانوية تُستخدم الآن كأجهزة استشعار للطعام لاكتشاف الطعام الجودة والأمان . تؤثر تقنية النانو على حياة الإنسان كل يوم. الفوائد المحتملة كثيرة ومتنوعة. على أي حال ، بسبب التعرض البشري المكثف للصفائح النانوية ، هناك قلق كبير بشأن الإمكانيات لمخاطر الصحية والبيئية^[16] . أدت هذه المخاوف إلى ظهور تخصصات علمية إضافية بما في ذلك علم السموم النانوية وطب النانو. علم الجليد النانوي هو دراسة الآثار الصحية الضارة المحتملة. طب النانو ، والذي يشمل قطاعات فرعية مثل هندسة الأنسجة ، والمواد الحيوية ، وأجهزة الاستشعار الحيوية ، والتصوير الحيوي ، وقد تم تطويره لدراسة الفوائد والمخاطر من المواد النانوية المستخدمة في الطب والأجهزة الطبية. تتضمن بعض الفوائد المحتملة للمواد النانوية الطبية الأدوية المحسنة تسليم الطلاءات المضادة للبكتيريا للأجهزة الطبية ، انخفاض الالتهاب ، وتحسين التئام الأنسجة الجراحية ، والكشف عن الخلايا السرطانية المنتشرة. ومع ذلك ، بسبب حذف وجود بيانات موثوقة عن السمية ، وإمكانية التأثير لا تزال صحة الإنسان مصدر قلق كبير.^[17]

1-3-1 أكسيد الفضة النانوي Ag2O

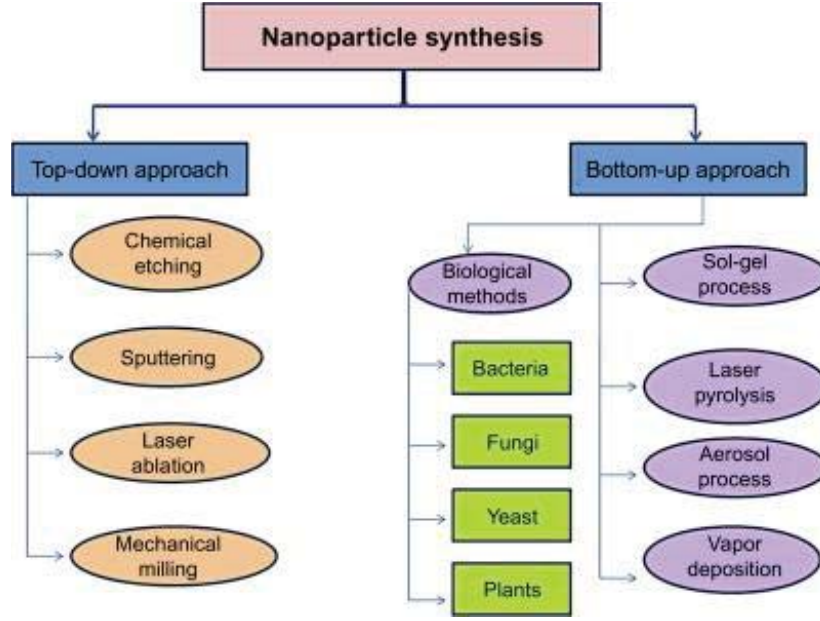
الفضة المعدنية (Ag) هي عنصر انتقالي دائم جذاب وذو بريق معدني أبيض ، لطالما استخدمت الفضة كمجوهرات ، وفي العملات المعدنية والفضيات. من بين تطبيقاته واسعة النشاط المضاد للميكروبات. استخدام الأواني الفضية للحفاظ على نظافة الماء والنيذ ربما يعود إلى العصور القديمة. لقد وُجد الاستخدام المتزايد للفضة النانوية قدرًا كبيرًا كحماس في تطوير أساليب مختلفة في التخليق ، والتي قد ترفع في النهاية كمية الفضة النانوية في البيئة. ومع ذلك ، يبدو أن ليس كل AgNPs من إنتاج البشر. يقال أن الفضة جزيئات نانوية تم العثور عليها في منطقة تعدين الفضة القديمة في المكسيك ، ووجدت الفضة أيضًا في مياه الأنهار ومصبات الأنهار في تكساس. سابقًا أبلغت الأدبيات عن تحضير AgNPs باستخدام الخث أحماض الفولفيك ، وقم SPR في التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية تُعرف الفضة على نطاق واسع بأنها محفز لأكسدة الميثانول إلى الفورمالدهيد والإيثيلين إلى أكسيد الإيثيلين. وتعد مادة جذابة لخصائصها المميزة ، مثل التوصيل الجيد ، والاستقرار الكيميائي ، والنشاط التحفيزي ، والنشاط المضاد للميكروبات. تُستخدم جسيمات الفضة النانوية في التطبيقات المضادة للميكروبات لأن التأثير المضاد للميكروبات لأيونات Ag معروف جيدًا. إذ أظهرت نشاطًا وافيًا للخلايا تجاه الخلايا المصابة بفيروس HIV-1. يتم استخدامه في المجال الطبي وكذلك في تنقية المياه والهواء. يتم تصنيع المواد الهجينة من جزيئات Ag النانوية مع جزيئات كبيرة متفرعة من البرمائيات لاستخدامها في طلاءات الأسطح بسبب نشاطها المضاد للبكتيريا. يمكن الحد من الأمراض المتعلقة بالمياه مثل الإسهال والجفاف عن طريق تحسين الجودة الميكروبية لمياه الشرب. يمكن تقليل نشاط مبيد الجراثيم باستخدام مرشحات الكربون المترسبة. الهباء الحيوي هو الجزيئات المحمولة جواً والتي تسبب الأمراض المزمنة. تتطور هذه الهباء الحيوي في نظام التهوية والتدفئة وتكييف الهواء في الجو الرطب. يزيل استخدام مرشح الكربون المنشط المطلي بال- Ag (ACF) بفعالية الإيروسولات الحيوية. هناك العديد من المنتجات التجارية لعلاج الجروح التي تحتوي على Ag كعامل مضاد للميكروبات. يستخدم Nanocrystalline Ag في ضمادات الجروح لعلاج القرحة ، ويستخدم Ag sulfadiazine في المعاجين أو الكريمات لعلاج جروح الحروق^[18]. تم تحضير مترابك من أكسيد الفضة النانو مع أكسيد الكرافين (Ag-GO) بالطريقة الخضراء سهلة وصديقة للبيئة. إذ تم توزيع جزيئات الفضة النانوية على اسطح أكسيد الكرافين ومنعها من التكتل، تم تشخيص المركب من خلال مطياف الأشعة تحت الحمراء، مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والتحليل الطيفي للأشعة السينية. أظهرت هذه النتائج أن مركبات النانو

GO-Ag، كنوع من المواد المضادة للبكتيريا ، كانت رائعة وعد بالتطبيق في مجموعة واسعة من التطبيقات الطبية الحيوية^[19].

الفضة النقية لديها توصيلية حرارية وكهربائية عالية و مقاومة تلامس منخفضة نسبياً ، مما يجعلها شائعة الخيار في الإلكترونيات²⁰. الجسيمات النانوية الفضية أو الأسلاك النانوية لها تستخدم لتصنيع أقطاب ترانزستور رقيقة . تمتلك Ag₂ONPs مساحة سطح كبيرة ، مما يوفر لهم طاقة سطحية عالية. هذه الخصائص تؤهل Ag₂ONPs كأكثر المواد الواعدة في المحفز الكيميائي.^[21]

1-4 الطريقة الخضراء لتحضير الفضة واوكسيد الفضة النانوي The green method for preparing silver and nanosilver oxide

تخليق جسيمات الفضة النانوية Ag₂ONPs ذات أهمية كبيرة للمجتمع العلمي بسبب مجموعة واسعة من التطبيقات الخاصة بهم. جسيمات أكسيد الفضة النانوية المستقرة يمكن تصنيعه باستخدام الطرائق الفيزيائية (ترسيب البخار ، وما إلى ذلك) ، الطرائق الكيميائية (اختزال كيميائي ، جل محلول ، ترسيب بخار كيميائي ، طريقة الترسيب المشترك ، وما إلى ذلك) وطرائق التخليق الحيوي (باستخدام مواد تم الحصول عليها بشكل طبيعي مثل النباتات أو البكتيريا أو الفطريات أو الكائنات الميكروبية كمصدر عامل السد أو عامل التثبيت بدلاً من المواد الكيميائية)^[22]. كل هذه الأساليب التي تلبى متطلبات الجسيمات النانوية المختلفة التطبيقات. كما ذكر باحثون سابقون ، لأن الطرائق الفيزيائية والكيميائية تستخدم مواد كيميائية خطيرة كعامل اختزال واستقرار ، ولهذا السبب الباحثون جذب انتباههم نحو المواد غير السامة والفعالة من حيث التكلفة و طرائق بسيطة تسمى طريقة التخليق الحيوي. يمكن تعريف تقنية النانو الخضراء^[23] ، بشكل عام ، على إنها استخدام المسارات البيولوجية مثل البكتيريا أو الفطريات أو النباتات لتخليق المواد النانوية (أو الجسيمات النانوية) بمساعدة تقنيات التكنولوجيا الحيوية المختلفة. وهكذا ولدت الجسيمات النانوية خالية من المواد الكيميائية السامة وصديقة للبيئة. سنناقش البيولوجية المختلفة طرق تخليق الجسيمات النانوية بالتفصيل. هناك ثلاثة عوامل رئيسية في تحضير الجسيمات النانوية ينبغي النظر فيها، الاختيار من وسط المذيب ، اختيار البيئة عوامل الاختزال الحميدة ، و اختيار المواد غير السامة مواد لتثبيت الجسيمات النانوية. بناء على هذا النهج ، تصبح الطريقة الاصطناعية الخضراء أكثر ملاءمة لتخليق جزيئات أكسيد المعادن النانوية^[24].



شكل (2-1) طرق تحضير الاكاسيد الفلزية النانوية^[25].

5-1 المستخلصات النباتية Plant extracts

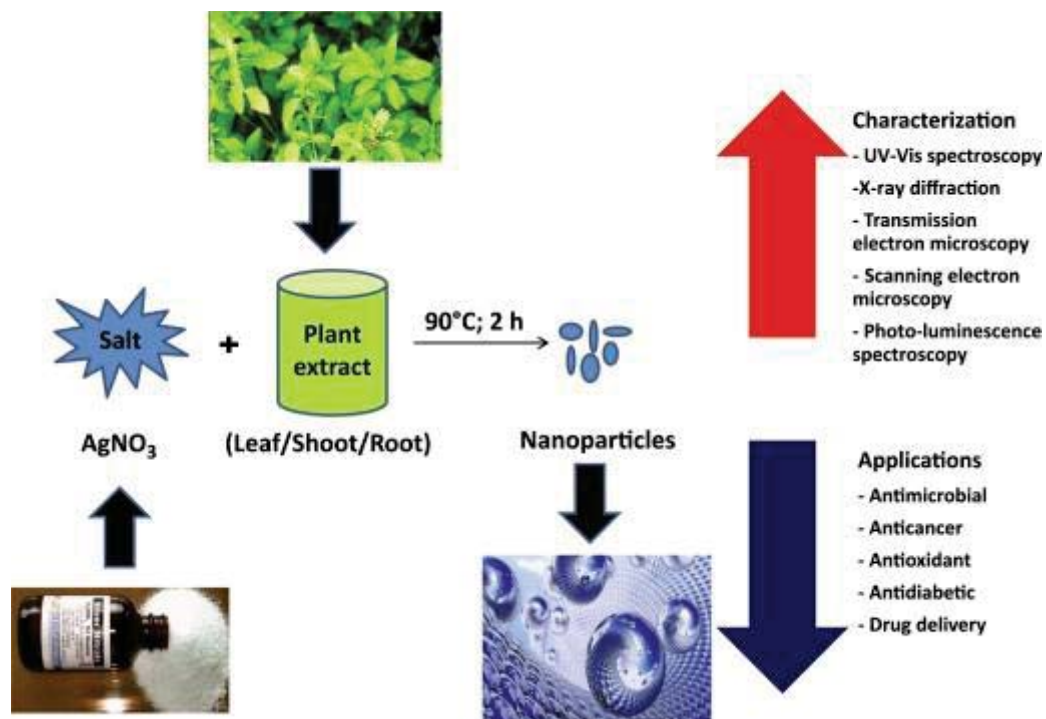
لقت استخدام النباتات لتجميع وإنتاج جسيمات الفضة النانوية الانتباه في السنوات الأخيرة بسبب بروتوكولها الاقتصادي السريع والصدى للبيئة وغير المسببة للأمراض. يوفر تقنية من خطوة واحدة لعملية التخليق الحيوي. استقرار أيونات الفضة عن طريق مزيج من الجزيئات الحيوية (مثل البروتينات الأحماض والأمينو ، والسكريات ، والتربينات ، والقلويدات ، والفينولات ، والفيتامينات) التي توجد بالفعل في المستخلصات النباتية ، يوفر أسهل وأرخص طريقة للإنتاج. المزايا الرئيسية لاستخدام المستخلصات النباتية لتخليق جسيمات الفضة النانوية هي أنها متاحة بسهولة، وأمنة ، وغير سامة في معظم الحالات ، ولديها مجموعة واسعة من المستقبلات يمكن أن تساعد في تقليل أيونات الفضة ، وهي أسرع في التركيب من الميكروبات. بسبب المواد الكيميائية الضوئية^[26].

إن حركية تخليق المواد النانوية بواسطة النبات أعلى بكثير مما هي عليه في طرائق التخليق الحيوي الأخرى المماثلة لتخليق الجسيمات النانوية الكيميائية^[27]. تم تصنيع الجسيمات النانوية الفضية باستخدام مجموعة متنوعة من النباتات الطبية مثل *Oryza sativa* ، *Helianthus annuus* ، *Saccharum officinarum* ، الذرة الرفيعة ثنائية اللون ، الألو فيرا ، *Zea mays* و *Basella alba* و *Capsicum annum* ، وقد تم استخدامه في العديد من التطبيقات الصيدلانية وكذلك البيولوجية. تم استخدام

المستخلص المائي لنبات *Alternanthera* للتخليق السريع لجسيمات الفضة النانوية بحجم 50-100 نانومتر. تم تصنيع جسيمات الفضة النانوية خارج الخلية خلال 10 دقائق وأظهرت نشاطاً مضاداً للبكتيريا.^[28]

تبدأ عملية تحضير المركبات النانوية بخلط عينة من مستخلص نباتي مع محلول ملح معدني شكل (2.1). يبدأ الأختزال الكيميائي الحيوي للأملاح على الفور وتكوين الجسيمات النانوية ويشار إليه بتغيير لون خليط التفاعل. أثناء عملية التخليق ، هناك مرحلة أولية هي تنشيط وتحويل أيونات المعادن المعالجة من حالات الأكسدة الأحادية أو ثنائية التكافؤ إلى حالات التكافؤ الصفري ويحدث تنوي ذرات المعدن المختزلة. هذا على الفور تليها مده نمو عندما تندمج الجسيمات المجاورة الأصغر لتشكل الجسيمات النانوية الأكبر والتي تكون أكثر ثباتاً من الناحية الديناميكية الحرارية مع المزيد من الاختزال البيولوجي للأيونات المعدنية. يحدث مع تقدم النمو تجمع الجسيمات النانوية لتشكل مجموعة متنوعة من الأشكال مثل مكعبات ، كرات ، مثلثات ، سداسيات ، خماسيات ، قضبان ، وأسلاك. في المرحلة النهائية ، قدرة المستخلصات النباتية على تثبيت الجسيمات النانوية تحدد في النهاية وهي الأكثر نشاطاً مورفولوجياً ومستقرة. خواص المستخلصات النباتية مثل تركيزها وتركيز الملح المعدن المستخدم، وقت التفاعل ،درجة الحموضة في محلول التفاعل ودرجة الحرارة عوامل تؤثر بشكل كبير على جودة وحجم وتشكل الجسيمات النانوية المركبة.^[29]

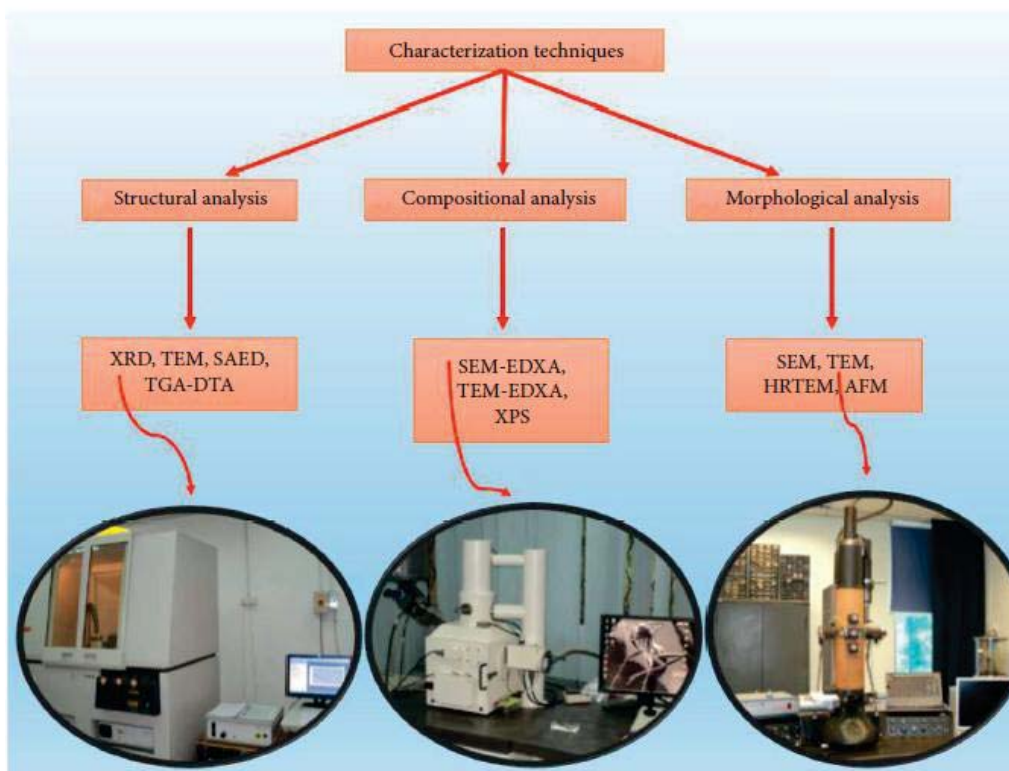
قام لي وآخرون، بتحضير أوكسيد الفضة النانوية من خلال استخدام أوراق شجرة *Lippia citriodora* إذ تم تجفيفها وطحنها بشكل ناعم جدا باستخدام الهاون. ثم تم خلط مزيج المسحوق النباتي مع نسبة متكافئة من نترات الفضة. ومقدار ادنى من الماء مع التحريك المغناطيسي ودرجة حرارة 600 C. مما أدى إلى إنتاج Ag_2O-NPs كروي بنقاوة عالية وثبات حراري. نتج عن الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها في حجم جسيم 20 نانومتر واستخدمت كمحفز ضوئي وعامل مضاد للميكروبات.^[30]



شكل (1-3) الطريقة الخضراء باستخدام المستخلص النباتي لتحضير أوكسيد الفضة النانوي.^[26]

6-1 طرق تشخيص الأكاسيد الفلزية النانوية Methods for diagnosing metal oxides

عدة من التقنيات المتاحة تستخدم لتشخيص جزيئات أكاسيد المعادن النانوية مثل التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، الأشعة السينية تقنية الحيود (XRD) ، التحليل الحراري الوزني (TGA) ، المسح المجهر الإلكتروني (SEM) ، تشتت الطاقة التحليل الطيفي للأشعة السينية (EDX) ، فقدان طاقة الإلكترون التحليل الطيفي (EELS) ، المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) من بين تقنيات التشخيص المختلفة المذكورة في الشكل (1-4) ، وصفا موجزا لتقنيات تشخيص الجسيمات النانوية لأوكسيد الفضة الأخضر.

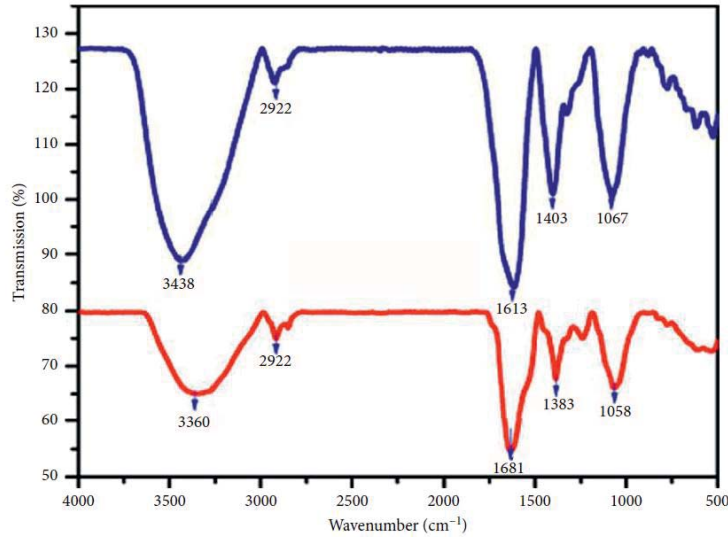


شكل(1-4) طرق تشخيص الاكاسيد الفلزية النانوية.

1-6-1 مطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectrophotometer

يستخدم طيف (Fourier transform infrared) لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، للكشف عن المجموعات الوظيفية المشاركة في الجسيمات النانوية المركبة بدقة 4 cm^{-1} . هي تقنية تساعدنا على تحديد الروابط المسؤولة عن تخليق واستقرار جزيئات الاوكسيد النانوية. أو هو طريقة فيزيائية كيميائية معتمدة على اهتزاز الجزيئة داخل الجزيئة بأشعة IR. على وفق طول موجي محدد للحصول على طيف امتصاص أو انبعاث المادة سواء كانت صلبة أو سائلة أو غازية. يقوم المطياف بجمع البيانات والمعلومات عالية الدقة على مدى طيفي واسع لقياس مدى امتصاص العينة ضمن طول موجي معين ضمن مسار الأشعة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء^[32,31] بواسطة مطياف الأشعة فوق الحمراء يمكن الكشف عن المجموعات الوظيفية العضوية (مثل الهيدروكسيل والكاربونيل) الملحقة بسطح الجسيمات النانوية والمخلفات الكيميائية السطحية الأخرى. شكل (1-5) يوضع طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الفضة النانوي والمستخلص النباتي. إذ

يلاحظ اهتزاز أصرة مجموعة الهيدروكسيل (OH) عند 3438 cm^{-1} . في حين يظهر اهتزاز الأصرة C-H التي ترجع لمجموعة الاثلين والمثلين عند 2931 cm^{-1} . ظهور قمة عند 1613 cm^{-1} والتي ترجع إلى مجموعة الكربونيل الموجودة في مركبات الاستر والاحماض الكربوكسيلية. كانت النتائج ظهور إزاحة في القمم، إذ يرجع السبب إلى اختزال عنصر الفضة Ag^+ إلى Ag^0 . ظهور قمة عند 588 cm^{-1} والتي تدل على تكون أوكسيد الفضة النانوية والتي تمت مقارنة هذه النتائج مع الأدبيات الأخرى.^[33]



(1-5) طيف الاشعة تحت الحمراء المستخلص النباتي (اللون الأزرق)، وأوكسيد الفضة النانوي (اللون الأحمر)

2-6-1 تقنية الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet visible spectrum technology

يعد التحليل الطيفي للامتصاص (UV-Vis) تقنية قيمة لتوصيف حزم الامتصاص وفجوة الجسيمات النانوية (DRS) خاصة في المعادن النبيلة لأنها ملونة بشكل مكثف وتظهر الامتصاص لسطح البلازما المتذبذب. هذا السطح عبارة عن موجات ضوئية بسبب تفاعلها مع الإلكترونات الحرة للمعدن. وهي سمة من سمات المعدن النانوية ولا يتم ملاحظتها في طيف النظائر عامة^[34]. لتشخيص Ag_2O NPs هناك العديد من الادبيات تشجع استخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية في النطاق 800-300 nm بدقة 1 نانومتر في درجة حرارة الغرفة. بشكل عام، تعتمد الحد الأقصى للامتصاص على حجم الجسيم

Ag₂ONPs. في حالة امتصاص الضوء المرئي والألوان من NPs تم العثور عليها تختلف. ، تم إجراء التحليل الإلكتروني مع أوعية الكوارتز كحاوية للعينة. تمت مراقبة الخليط بطريقة طيفية في كل مرة وبعدهً زمنية 30 دقيقة من 0 إلى 150 دقيقة^[35].

3-6-1 مطياف الأشعة السينية X-ray spectrometer

يستخدم الطيف لتأكيد الطبيعة البلورية لجسيمات النانوية لأكسيد الفضة النانوي. يتم وضع مسحوق العينة على شريحة زجاجية وتعريضها لتحليل XRD المأخوذ بجهاز كمبيوتر يتم التحكم فيه. كل بلورة للمادة الصلبة لها بنية ذرية فريدة ولها خاصية مميزة (نمط حيود الأشعة السينية). ، يمكن استخدامها ك بصمات لتحديد التركيب البلوري. يعد قانون براغ (Bragg law) من أبرز العلاقات التي وضعت لتوصيف الجسيمات النانوية عن طريق اعتبار البلورات كطبقات انعكاس للأشعة السينية ولكون التراكيب النانوية من طبقات عدة فان مطيافية الأشعة السينية تعتبر الاداة الأمثل للتشخيص ولأعطاء معلومات لا غنى عنها ، إذ تضمنت المعادلة:

$$d = n \lambda / 2 \sin \theta \dots\dots\dots(1-1)$$

λ إذ هي الطول الموجي للأشعة السينية، θ هي زاوية التشتت ، ويمثل n عدد تكامل، d هي المسافة بين المستويات المتساوية في البلورة^[36].

4-6-1 المجهر الإلكتروني الماسح Scanning electron microscope

يستخدم SEM لدراسة مزيد من التفاصيل الخاصة بسطح الأكاسيد النانوية. إذ تستخدم الإلكترونات بدلاً من الفوتونات ، لأن الإلكترونات لها طول موجي أقصر بكثير من الفوتونات وبالتالي تسمح بمراقبة المادة بدقة ذرية. بشكل عام ، هناك نوعان من المجاهر الإلكترونية: المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM). تم إجراء أول TEM عملياً بالاشتراك مع Albert Prebus و جيمس هيلير من جامعة تورنتو عام 1938 بناءً على أفكار سابقة تم تطويره بواسطة Max Knoll و Ernst Ruska. في TEM، عندما يكون شعاع الإلكترون على سطح العينة ، سيقبس المجهر التغيرات في الإلكترون شعاع منتشر داخل العينة. ولكن في SEM ، تقع الحزم الإلكترونية على سطح العينة ، ويقوم بمسح سطح العينة بنمط مسح ضوئي نقطي ؛ هنا ستفاعل الإلكترونات فقط مع سطح العينة الذي سيحتوي معلومات فقط عن

سطح العينة^[36]. أحد الاختلافات الأكثر أهمية بين SEM و TEM هو أن TEM يكتشف الإلكترونات المرسلية و SEM الإلكترونات المبعثرة و / أو الثانوية. بينما ينتج TEM صوراً ثنائية الأبعاد ، فإن الصورة التي تنتجها SEM هي ثلاثية الأبعاد. يوفر SEM المزيد من المعلومات السطحية ، ونتائج أسرع ، وكذلك عينة التحضير أسهل بكثير من TEM لكن تفاصيل التكوين الداخلي ، مثل لا يمكن اشتقاق بلورة الجسم وبنية شبكية إلا من TEM لأنه يوفر دقة أكبر. لذا فإن SEM هي التقنية المفضلة لتلك العينات إذ نحتاج إلى النظر في خصائص السطح فقط. بعيدا المواد النانوية ، يمكن أيضاً استخدام SEM لمسح العينات البيولوجية والرقائق الدقيقة لأجهزة الكمبيوتر ، وفي الصناعات يجدون تطبيقات في أشباه الموصلات التفتيش وخط الإنتاج والمزيد. أيضاً ، يمكن أن تكون بحثاً مهماً أداة في مجالات مثل علوم الحياة والطب الشرعي ، وعلم المعادن^[37].

5-6-1 مجهر القوة الذرية Atomic force microscope

خلال السنوات الماضية ، تم استخدام مجهر القوة الذرية (AFM) بشكل متزايد لفحص الأسطح الميكروبية بدقة عالية. توفر هذه التقنية صوراً ثلاثية الأبعاد للبنية التحتية السطحية ذات الدقة الجزيئية ، في الوقت الفعلي ، في ظل الظروف الفسيولوجية ، ومع الحد الأدنى من إعداد العينات. AFM هو أكثر من مجرد أداة للتصوير السطحي إذ يمكن استخدام قياسات القوة لاستكشاف الخصائص الفيزيائية للعينة ، مثل التفاعلات الجزيئية ، و كراهية السطح للماء ، والشحنات السطحية ، والخصائص الميكانيكية. توفر هذه القياسات نظرة ثاقبة جديدة في العلاقات الهيكلية والوظيفة للأسطح الميكروبية. توفر هذه المعاينة المصغرة مساحاً لمختلف التطبيقات التي تقدمها AFM في علم الأحياء الدقيقة^[38]. يمتلك (AFM) طرفاً دقيقاً في أحد نهايات نابض مثل نتوء للتفاعل مع المادة (العينة). التفاعل بين العينة والطرف يؤدي إلى ظهور قوى تنافر ملفتة للانتباه إذ تقدم هذه القوى معلومات حول تضاريس العينة إذا كان الطرف والعينة قريبين من بعضهما البعض، فإن قوة الجذب تؤثر على العارضة تجاه العينة وعندما يتم ملامسة الطرف للعينة فإن قوة التنافر تتأثر في الحالة البعيدة من العينة. يمكن تفسير هذه الظاهرة بمبدأ استبعاد النابض والذي يعمل كمستشعر للقوة وللنابض أشكال مختلفة إذ يعتمد اختيار الشكل على نوع القياسات التي يتعين إجراؤها ومن أجل الحصول على حساسية صغيرة للقوة، تم اختيار ثابت للنابض (K) في حدود (0.01) إلى 100 نيوتن متر بالنسبة لحالات الاهتزاز في النابض يتم بتردد الرنين وبما أن تردد الرنين يعتمد على ثابت القوة وكتلة النابض فإن هذا يعني أنه يجب أيضاً تقليل الحد الأدنى للكتلة ويتم ذلك عن طريق تقليل أبعادها. من جهة أخرى بمساعدة شعاع الليزر يمكن الكشف عن هذه الاختلافات ويتم ذلك عندما يتم امرار شعاع الليزر العرضي على سطح النابض

سوف يؤدي بتغييرات في اتجاه الشعاع المتأثر ويستخدم كاش عالي الدقة كاش حساس للموضع لتسجيل هذا التغيير. هذه التغييرات يمكن أن تكون تغيرات كبيرة أو صغيرة، ويكون الكاش حساساً بدرجة كافية لتضخيم حتى الأجزاء الصغيرة جداً. يتيح لنا الماسح الضوئي الوصول إلى التصوير في ثلاثة أبعاد^[39].

6-6-1 التحليل للأشعة السينية EDX X-ray microscopic analysis

يشارك التحليل المجهرى للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) في مختلف المجالات الطبية الحيوية للدراسة نظراً لحساسيته العالية في اكتشاف العناصر المختلفة في الأنسجة. في الواقع، تعد تقنية EDX مفيدة بشكل خاص في دراسة توصيل الأدوية إذ تعد أداة مهمة للكشف عن الجسيمات النانوية (بشكل عام، تستخدم لتحسين الأداء العلاجي لبعض عوامل العلاج الكيميائي). تستخدم هذه التقنية أيضاً في دراسة التلوث البيئي^[40].

. يشارك مطياف EDX في الكشف عن التركيب العنصري للمادة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح. وهو قادر على اكتشاف العناصر التي تمتلك العدد الذري أعلى من البورون ويمكن الكشف عن هذه العناصر عند التركيز 0.1% على الأقل. يتضمن تطبيق EDX تقييم المواد وتحديدتها، تحديد التلوث، تحليل الكشف عن البقع للمناطق التي يصل قطرها إلى 10 سم، فحص مراقبة الجودة، وغيرها. عند الاصطدام بشعاع الإلكترون في نموذج SEM، تتفاعل العينات مع الحزمة وتنتج أشعة سينية مميزة. نظراً لمبدأ عدم احتواء أي من العناصر على نفس طيف انبعاث الأشعة السينية، يمكن تمييزها وقياسها من أجل التركيز في العينة^[41].

1- 7 الدراسات السابقة

تم تخليق العديد من جسيمات أكسيد الفضة النانوية (Ag_2O NPs) بواسطة مستخلصات نباتية مختلفة. تم الكشف عن تحضير Ag_2O NPs بالطريقة الخضراء باستخدام مسحوق نبات *Lippa citrodora*. فضلا عن ذلك، تمت دراسة خصائص التحفيز الضوئي لـ Ag_2O NPs على البرتقال الحمضي تم تقييم صبغة 8 (AO8) تحت إشعاع ضوء الأشعة فوق البنفسجية. يُظهر المحفز نشاط تحفيز ضوئي جيد (PCA) ليُظهر انحلال صبغة (AO8). تعمل Ag_2O NPs كمضاد ممتاز للجراثيم ضد *S. Aureus* ومضاد للفطريات ضد *A. Aureus*. فضلا عن ذلك ظهرت المزيد من الدراسات حول استخدامه لالتئام الجروح من خلال تطبيقه على جرح فئران الويستر. (30)

يحضر الفحم الحيوي بطرائق مختلفة وكل طريقة تؤثر على خصائص سطح الفحم. يتم استخدامه في العديد من التطبيقات منها معالجة مياه الصرف الصحي (الامتزاز). تعد طريقة التنشيط بالبخار غير مناسبة لتحسين من خصائص السطح مقارنة بالطريقة الكيميائية. تعمل المعالجة الحامضية على اكسدة جميع الاوكسجين الموجود على سطح الفحم لذلك، يفضل استخدام المعالجة القاعدية. لوحظ إن نموذج لانكماير من أفضل متساويات الحرارة لتطبيقه على امتزاز العناصر الثقيلة والملوثات. [42]

أجريت العديد من الدراسات حول تحضير مترالكب الفحم الحيوي مع الأكاسيد النانوية بطرائق مختلفة لغرض زيادة فعالية الفحم الحيوي منها (خصائص السطح، استقراره أكثر، مواقع نشطه، مسامية أكثر). مما يعزز إمكانية الامتصاص في وقت واحد وتحلل الملوثات المتعددة في الماء. [43]

تم تطبيق عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) *Advanced oxidation processes* بشكل شائع في معالجة مياه الصرف الصحي بسبب تعقيد الملوثات. الملوثات العضوية. تشمل عمليات الأكسدة O_3 ، FeO_4^- ، H_2O_2 ، $S_2O_4^{2-}$ و ClO_2 . من بين هؤلاء، المؤكسدات الأكثر استخدامًا وفحصًا هي بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2). تشمل طرائق التنشيط التقليدية التسخين المباشر والأشعة فوق البنفسجية التشعيع وإضافة المعادن الانتقالية. لكن، كل من المواد الكربونية المسامية (على سبيل المثال، الكربون المنشط، الفحم الحيوي، وألياف الكربون المنشط) والمواد النانوية الكربونية (مثل الجرافين والأنابيب النانوية الكربونية، وما إلى ذلك)، تحلل الأيونات المعدنية وإنتاج reactive oxidative species (ROS). [44]

امتزاز أيون الكوبالت (II) باستخدام الألومينا من الوسط المائي. تم العثور على الظروف المثلى لإزالة أيونات (CoII) عند الأس الهيدروجيني (7.5-8.5). كانت جرعة الممتزات من المحلول -20 g/L، زمن

التوازن (90 دقيقة) ونطاق التركيز الأولي g/L (5-50). لوحظت الخواص الحركية الزائفة من الدرجة الثانية لامتناس Co^{+2} . (إزالة الكوبالت لامتناس متساوي الحرارة الانتشار داخل الجسيمات ، تم تطبيق $Langmuir$ و $Freundlich$ و $Dubnin-Radushkevich$ لتحليل متساوي الحرارة لامتناس أيونات $Co(II)$ على Al_2O_3 . أشارت النتائج التجريبية إلى إن بيانات التوازن تتبع نموذج $Langmuir$ ضمن نطاق التركيز المستخدم.^[45]

بأستخدام طريقة التحلل الحراري حضر متراكب نانوي ثلاثي $ZnO / Ag / CdO$. تم تشخيص المتراكب النانوي الناتج بأستخدام XRD ، $FESEM$ ، TEM ، $UV-Vis$ ومطيافية XPS . تم تحسين المتراكب الثلاثي النانوي $ZnO / Ag / CdO$ لأستخدامه في النشاط التحفيزي الضوئي بأستخدام إشعاع الضوء المرئي لتحلل صبغة الميثيلين الأزرق والمثيل البرتقالي مقارنة بالمتراكبات الثنائية النانوية ZnO / Ag و ZnO / CdO . تم استخدام متراكب $ZnO / Ag / CdO$ النانوي أيضاً في تحلل النفايات السائلة الصناعية (تحليل العينة الحقيقي) وتدهورت أكثر من 90% في 210 دقيقة تحت تشعيع الضوء المرئي. الحجم الصغير ، مساحة السطح العالية والتأثير التآزري في $ZnO / Ag / CdO$ هي المسؤولة عن ارتفاع نشاط التحفيز الضوئي. أظهرت هذه النتائج أيضاً إن الجسيمات النانوية Ag تسببت في نشاط الضوء المرئي وتسهيل فصل الشحنة الفعال في المركب النانوي $ZnO / Ag / CdO$ ، ومن ثم تحسين أداء التحفيز الضوئي.^[46]

تم تصنيع الجسيمات النانوية لأكسيد الفضة / الفضة (Ag / Ag_2O NPs) بنجاح بأستخدام خلاصة أوراق العنقاء *dactylifera L.* المائية. كان لأستخدام المستخلصات النباتية واضح على خصائص الاوكسيد النانوي من حيث خصائصها البصرية ، والتحفيز الضوئي النشاط نحو تدهور صبغة azo والأزرق الميثيلين (MB). أكد حيود الأشعة السينية الطبيعة البلورية لـ Ag / Ag_2O NPs حجم بلوري يتراوح من 28 إلى 39 نانومتر. أظهرت صور المجهر الإلكتروني المسح الضوئي أن Ag / Ag_2O NPs لها شكل بيضاوي وكروي. أظهر التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية أن Ag / Ag_2O NPs لها تأثير مباشر فجوة نطاق تتراوح بين 2.07 و 2.86 فولت وفجوة نطاق غير مباشرة تبلغ 1.60 إلى 1.76 فولت. تمت مراقبة التحلل الضوئي لصبغة الأزو من خلال القياس الطيفي في نطاق الطول الموجي 250-900 نانومتر ، وتم الحصول على كفاءة عالية في إزالة اللون (84%) بعد 50 دقيقة من رد الفعل. ونتيجة لذلك ، فإن استخدام مستخلص الأوراق المائية *Phoenix dactylifera L* طريقة فعالة من حيث التكلفة وصديقة للبيئة.^[47]

يعد التخليق الحيوي عملية بسيطة وصديقة للبيئة وفعالة من حيث التكلفة لتحضير الجسيمات النانوية المعدنية. إذ تم تصنيع جسيمات الفضة النانوية الغروية الحجم (AgNPs) باستخدام مستخلص قشر الأناناس المختزل ، وكذلك عامل استقرار ، والتحقيق في أنشطتها المضادة للبكتيريا. شخصت Ag NPs المركبة بوساطة قياس الطيف الضوئي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية وتحليل الأشعة السينية المشتتة ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه. أظهرت النتائج أن Ag NPs المحضرة كروية الشكل تقريباً بأحجام تتراوح من 10 إلى 55 نانومتر ؛ أظهروا ذروة رنين البلازمون السطحية عند 445 نانومتر. كانت Ag NPs المُصنَّعة حيويًا متبلورة بطبيعتها مع مكعب متمركز متناظر الوجه. ومع ذلك ، فقد لوحظ Ag_2O / AgO في المركب Ag NPs. أن المادة الكيميائية النباتية الموجودة في مستخلص قشر الأناناس مسؤولة للحد من Ag NPs الحيوية وتثبيتها. فضلاً عن، فإن النشاط المضاد للبكتيريا من Ag NPs ضد البكتيريا المسببة للأمراض باستخدام القرص كشف اختبار الانتشار أن Ag NPs منع نمو كليهما بشكل فعال *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*.^[48]

أظهر كل من أكسيد النحاس والمغنيسيوم والفضة النانوية فعالية عالية ضد الالتهاب. من خلال تحضيره بالطريقة الخضراء وباستخدام مستخلص نبات *Pavetta indica Linn*. تعزى هذه الفعالية إلى وجود المركبات القلوية ، الكربوهيدرات، جليكوسيدات الستيرويد والمنشطات الموجودة في المستخلص الايثانولي. تم تشخيص المركبات من خلال مطياف الأشعة السينية ومطياف الأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني الماسح والفحص الكيميائي النباتي.^[49]

8-1 الفحم الحيوي-Biochar

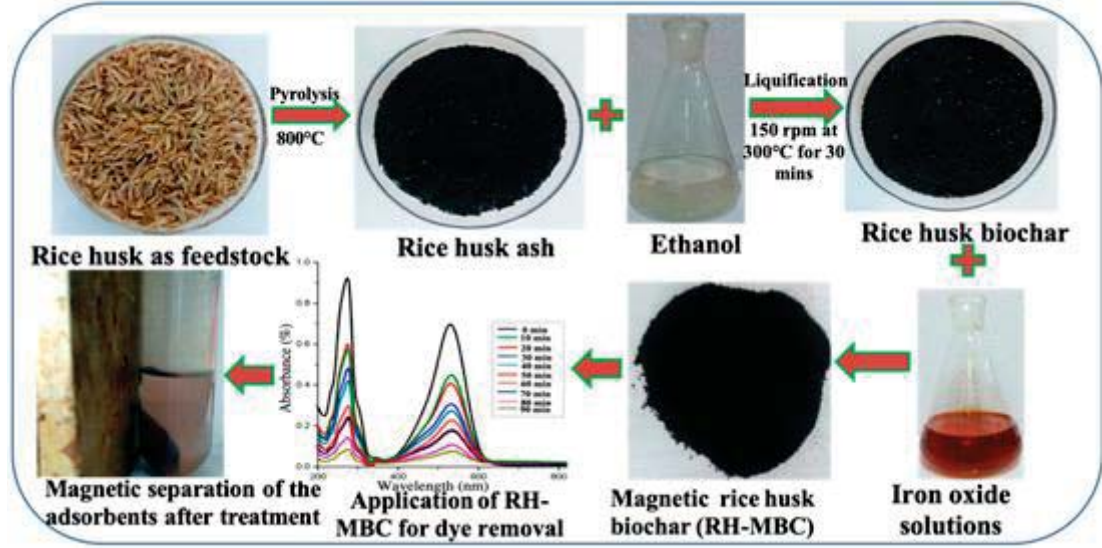
يوجد حاليًا عدم توازن في دورة الكربون ، مع تزايد انبعاثات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي وانخفاض احتباس الكربون بواسطة الأجزاء البيئية ، مما يجعل من الضروري تطوير طرائق لعزل الكربون لفترة أطول^[50]. تعد المخلفات الزراعية والغابات والصناعية وروث الدواجن والنفايات الحضرية وحمأة الصرف الصحي مصادر محتملة للكتلة الحيوية والمواد التي يمكن استخدامها كمصادر للطاقة المتجددة ويمكن أن تساهم في تحقيق فوائد بيئية كبيرة من خلال استخدام المنتج الثانوي أو الفحم. أظهرت الدراسات أن تطبيقات BCS في التربة أدت إلى نتائج إيجابية ، لا سيما فيما يتعلق بالخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية ويمكن تتحكم أيضاً في تحركات الملوثات البيئية ، مثل المعادن الثقيلة^[51]. تعتمد

خصائص BC ، مثل التركيب الأولي والاستقرار الكيميائي ، على المادة الخام ودرجة حرارة الانحلال الحراري. في درجات حرارة الانحلال الحراري المرتفعة ، يكون السطح المحدد ، والمسامية ، واستقرار C أكبر ، وتضع المجموعات الوظيفية تدريجياً ، مما يجعل المادة أكثر مقاومة ، مع بنية عطرية متعددة الدورات ودرجة عالية من التكتيف . تم اقتراح الانحلال الحراري لأنواع مختلفة من المخلفات كشكل من أشكال الإدارة ، وخاصة بالنسبة لحماة الصرف الصحي ، والتي تعد أحد المصادر الرئيسية للتلوث البيئي. وبالتالي ، فإن استخدام المخلفات في إنتاج BC يمكن أن يمثل مساهمة كبيرة في التحكم في تلوث التربة وموارد المياه ، فضلاً عن شكل فعال للاحتفاظ بالكربون^[52]. يتم اشتقاق BCs من التحلل الحراري للكتلة الحيوية مع القليل من الإمداد بالأكسجين ، وقد تم تطوير العديد من الأساليب الرئيسية لإنتاجها ، بما في ذلك الانحلال الحراري ، ، والكربنة الحرارية المائية^[53]. يؤثر نوع المادة الأولية وطرائق الإنتاج ودرجات حرارة الانحلال الحراري جميعها على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الأولية المنتجة بخصائص مختلفة بشكل واضح ، يلعب نوع المواد الأولية دوراً مهماً في إنتاج المواد الكيميائية الأساسية^[54]. بشكل عام ، تحتوي BCs المنتجة من المواد الخشبية على كميات أكبر من الكربون ومغذيات أقل ، في حين أن BCs القائمة على السماد هي عكس ذلك ، وخصائص BCs المنتجة من الحشائش تقع بينهم. ومع ذلك ، يمكن تغيير خصائص BCs من خلال تقنيات الانحلال الحراري ودرجات حرارة الانحلال الحراري المستخدمة. لقد لوحظ جيداً أن محتويات C و Ca و P و K والرماد ، بالإضافة إلى الرقم الهيدروجيني لـ BCs زادت مع درجة حرارة الانحلال الحراري ، بينما أظهرت محتويات O و N و H اتجاهًا معاكسًا. فضلاً عن ذلك ، ينتج الانحلال الحراري البطيء BCs بمحتويات أكبر من N و P و Ca و Mg ، بالإضافة إلى السعة التبادلية للأيونات الموجبة (CEC) ومساحة السطح ، مقارنة بتلك الناتجة عن الانحلال الحراري السريع. والأهم من ذلك ، بسبب وجود بنية عالية المسامية و مجموعات وظيفية مختلفة (مثل الكربوكسيل والهيدروكسيل والفينول المجموعات). يُظهر biochar تأثيراً كبيراً للمعادن الثقيلة و قدرتها على إزالة المعادن الثقيلة من الماء ، بما في ذلك الزرنيخ (As) والكاديوم (Cd) والكروم (Cr) ، الزئبق (Hg) والرصاص (Pb) [55]

تتم عملية الازالة بخمس اليات :

(1) التفاعلات الكهروستاتيكية بين المعادن و سطح الفحم الحيوي.

- (2) التبادل الكاتيوني بين المعادن والبروتونات أو الفلزات القلوية على سطح الفحم الحيوي.
- (3) معقدات معدنية مع مجموعات وظيفية و E المجال الغني بالإلكترون على التركيب العطري للفحم الحيوي.
- (4) ترسيب المعادن لتكوين مركبات غير قابلة للذوبان.
- (5) الحد من الأنواع المعدنية وامتصاص اللاحق من المواد المعدنية المختزلة الأنواع.^[56]
- تختلف آليات الامتصاص إلى حد كبير مع خصائص الفحم الحيوي والمعادن المستهدفة. بالمقارنة مع الكربون المنشط ، يعد الفحم الحيوي مادة ماصة واعدة بتكلفة أقل لإزالة المعادن من الماء. معدلات امتصاص المعادن للفحم الحيوي. ، تم تعديل biochars لتعزيز قدرة امتصاص المعادن عن طريق تحميل الفحم الحيوي بالمعادن والمجموعات الوظيفية العضوية ، والمختزلة ، والجسيمات النانوية ، ومن خلال التنشيط الذي ناقش بإيجاز تعديل الفحم الحيوي من خلال دمج الجسيمات النانوية بما في ذلك الجسيمات المغناطيسية والأنابيب النانوية الكربونية وعند إضافة الجسيمات النانوية إلى تلك المواد فإن المادة المترابطة يظهر عليها عادة تطور وتحسن كبير.^[57، 58] بشكل عام ، يتم تصنيف BNCS على أنها مركبات الفحم الحيوي لأكسيد المعدن / هيدروكسيد ، ومركبات الفحم الحيوي المغناطيسية ، والجسيمات النانوية الوظيفية (على سبيل المثال ، أكسيد الجرافين ، وأنابيب الكربون النانوية ، والشيتوزان ، والحديد النانوي الصفري التكافؤ) المطلي بالفحم الحيوي. حتى الآن ، تم تطوير طرائق مختلفة لإعداد BCs المعدلة / المهندسة. شكل (6-1) يوضح خطوات تحضير الفحم الحيوي الذي مصدره قشور الأرز والذي تم استخدامها في إزالة الملوثات العضوية من المياه من خلال دمجها من أكسيد الحديد النانوي^[59].



شكل(1-6)خطوات تحضير الفحم الحيوي الذي مصدره قشور الأرز مع أكسيد الحديد النانوي.

9-1 تطبيقات ايون الفضة واكسيد الفضة النانوي Applications of silver ion and silver oxide nanoparticles

لقد أذهل التلوث البيئي المتصاعد الباحثين للجهود المبذولة في التقدم من المحفزات الضوئية القادرة على إدارة مصادر المياه الملوثة بالملوثات العضوية المختلفة والتي تخرج من المؤسسات والصناعات. والتي تسبب ضرراً على الحياة المائية وجسم الإنسان والبيئة^[59]. هناك مجموعة متنوعة من الطرائق المستخدمة في العمل المائي مثل الحمأة النشطة، والتناضح العكسي، الأكسدة الكهروكيميائية والتخثر ولكن الغالبية من الأصباغ العضوية تبقى في الماء لكنها متأخرة بسبب ثباتها بجانب المواد الكيميائية ودرجة الحرارة والضوء. تم استخدام العديد من أكسيد المعادن مثل CuO و TiO_2 و ZnO و NiO و Ag_2O كأسلوب اقتصادي للقضاء على الملوثات والأصباغ العضوية من مياه الصرف الصحي. Ag_2O هو من أشباه الموصلات الضوئية لتحلل مختلف ملوثات عضوية^[60]. تم العثور على استقرار Ag_2O NPs إذ يكون وقت الانحلال طويل نسبياً يبلغ 160 دقيقة. تؤكد النتائج أن Ag المُصنَّع كأوكسيد يحتوي على محفزات ضوئية عالية الكفاءة، والتي تتحلل (المثيل البرتقالي) MO في 10 دقائق تحت إشعاع الضوء المرئي.^[61]

تمت دراسة جزيئات الفضة النانوية (Ag_2O NPs) على نطاق واسع وثبت أنه مضاد فعال للميكروبات. حالياً تم توسيع العديد من المقاومات الطبية بسبب الاستخدام غير المنتظم للأدوية المضادة للميكروبات القابلة للتطبيق والتي تستخدم عادة في عمل الأمراض المعدية. فضلاً عن العلاج بالمضادات الحيوية يرتبط أحياناً بنتائج غير سارة مثل فرط الحساسية ، وتقليل المناعة ورد الفعل التحسسي. تم التركيز أكثر حديثاً على مركب نشط بيولوجياً ويفصل المستخلصات من أصناف النباتات المستخدمة في الأدوية العشبية. تحتوي الأعشاب على مضادات الميكروبات والتي تخفف في الوقت نفسه العديد من الجوانب النتائج التي غالباً ما ترتبط بمضادات الميكروبات صناعياً.^[62]

من بين أكاسيد المعادن ، حظي أكسيد الفضة ($AgOx$) بقدر كبير من الاهتمام يمكن استخدامها في عدة مجالات ، بما في ذلك تخليق الإلكترونيات النانوية ، وتحسينها خصائص سطحها، وأكثر تركيبات مختلفة يمكن الوصول إليها من أكاسيد الفضة تشمل Ag_2O و Ag_2O_3 و AgO و Ag_3O_4 . Ag_2O يوجد شبه الموصل في أشكال مختلفة ، مع فجوة نطاق تتراوح من 1.2 فولت إلى 3.4 فولت. بسبب حساسيته للضوء وعدم الاستقرار تحت التشعيع ، لا يعمل Ag_2O فقط كمحفز مساعد ولكن أيضاً في كثير من الأحيان تستخدم كمواد تحفيز ضوئي رئيسية. كما تستخدم Ag_2O NPs كمادة خفيفة عامل مؤكسد في التوليف العضوي ؛ يؤكسد الألدهيدات إلى الأحماض الكربوكسيلية^[63]. المحفزات النانوية القائمة على الفضة ، مثل هاليدات الفضة ($AgCl$) ، ($AgBr$) ، (AgI) ، الكربونات (Ag_2CO_3) ، الفوسفات (Ag_3PO_4) ، الكرومات (Ag_2CrO_4) ، الأكاسيد (Ag_2O) ، الكبريتيدات (Ag_2S) قدرتها على تحلل الملوثات العضوية إلى منتجات نهائية (H_2O , CO_2 ، إلخ) تحت إشعاع الضوء المرئي.^[64] استخدام أكاسيد الفلزات لتقليل أصباغ الآزو على سبيل المثال ، الميثيلين الأزرق (MB) بشكل فعال بكفاءة تحلل 70%.^[65]

10-1 الامتزاز Adsorption

تعد كيمياء السطح مصدراً مهماً للامتزاز وهو من الوسائل غير المكلفة ورخيصة وبسيطة ومتوافرة بسهولة لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية مثل إزالة الصبغات العضوية من عديد من الصناعات المتنوعة. ويعرف الامتزاز بأنه القوى الناشئة من الترابط بين جزيئات او ذرات او ايونات مواد معينة يطلق عليها المادة (الامتزة) adsorbate و سطح صلب يطلق عليه المواد (المازة) adsorbent. او هو عملية تربط فيها قوى جذب المذاب على سطح صلب (الامتزاز). تتكون المادة الصلبة المستخدمة في الامتزاز من وسط

مسامي مع مساحة سطح داخلية عالية إن العلاقة الناشئة بين المساحة السطحية للمادة المازة وطبيعة وحجم المادة الممتزة تكون معتمدة على درجة الامتزاز ويرافق الامتزاز تغيير بالطاقة الحرة للسطح (ΔG) وكذلك تناقص بالانتروبي (ΔS) بسبب الجزيئات التي ارتبطت بسطح الماز والتي تكون مقيدة . لذا تفقد حريرتها قبل ما كانت عليه اي قبل الامتزاز، لذا عندما يحدث تناقص بالطاقة الحرة والأنتروبي في ان واحد يحدث تناقص في الانثالبي ايضا ΔH كما في المعادلة الاتية^[66] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots$$

11-1 انواع الامتزاز Types of adsorption

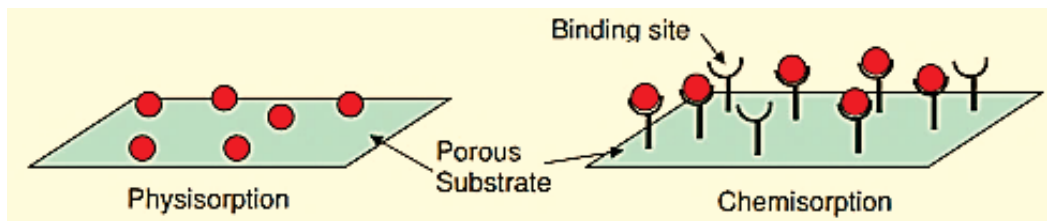
يتم تصنيف الامتزاز بحسب طبيعة المادة المازة والمادة الممتزة ونوع القوى الرابطة بين الجزيئات إذ يبدأ بالأواصر الأضعف قوى فاندر فال وهذا ما يطلق عليه باسم الامتزاز الفيزيائي أو الأواصر تكون اقوى ما يطلق عليه الامتزاز الكيميائي وهو على نوعين:

1-11-1 الامتزاز الفيزيائي Physical adsorption

الامتزاز الفيزيائي يتكون من عدة طبقات ولا يحتاج الى طاقة تنشيط وتكون حرارة الامتزاز أقل من (40KJ/ mol) ويستخدم من خلال اعتماده على كيمياء السطح بعدة طرائق معروفة لتعيين المساحة السطحية للمادة الصلبة ولا يتميز بالخصوصية. يتكون الامتزاز الفيزيائي على سطوح المواد الخاملة لأن ذراتها تكون مشبعة وكذلك نتيجة لارتباط أواصر ذراتها مع ذرات المواد المجاورة وهنا يكون قوى التجاذب ضعيفة. ودرجة حرارة الامتزاز الفيزيائي اقل من درجة غليان المادة الممتزة^[67,68,69].

2-11-1 الامتزاز الكيميائي Chemical adsorption

في الامتزاز الكيميائي السطوح فيه تعمل على تكوين أواصر كيميائية مع جزيئات أو ذرات المادة التي تكون ممتزة على سطح ويكون هذا الامتزاز من النوع الماص إذ يتكون في ظروف معينة على سطح معين وقد لايتكون في الظروف نفسها على سطح اخر. حرارة الامتزاز الكيميائي تبلغ (80KJ/mol) ويكون بحاجة إلى طاقة تنشيط، نوع الامتزاز يكون موقعيا لانه يعتمد على مواقع الامتزاز التي تتميز بالطاقة الكامنة الصغرى ودرجة حرارة الامتزاز الكيميائي تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة^[70, 71].



شكل (7-1). الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي.

12-1 نظريات الامتزاز Adsorption theories

تم استخدام وتطوير العديد من الحلول التكنولوجية الكيميائية والفيزيائية لإزالة التركيزات العالية سواء كانت معادن ثقيلة أو صبغات ملونة. بما في ذلك، استخلاص المذيبات، المبادل الأيوني، التناضح العكسي، الأكسدة / الاختزال، الترسيب، الترشيح، التقنيات الكهروكيميائية، والكثيون السطحي، إلخ. من النظريات التي تتم دراستها نظريات الامتزاز الحركي ونظريات الامتزاز الايزوثيرمي^[72].

1-12-1 نظريات الامتزاز الحركي Kinetic adsorption theories

يمكن تمثيل حركات الامتزاز من خلال مخطط الامتصاص مقابل الوقت، تُعرف هذه النظرية باسم متساوي الحرارة الحركية. التي تشكل أساس جميع دراسات الحركية لأن شكلها يمثل الحركية الكامنة للعملية. تعتمد الخواص الحركية على العوامل المادية، مثل أنواع الممتزات، والعوامل التجريبية، مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة. وتشمل هذه النظرية تفاعل من المرتبة الاولى الكاذبة وتفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة^[73].

1-1-12-1 تفاعلات المرتبة الاولى- الكاذبة Pseudo first order reactions

تم اقتراحها من قبل العالم لارجين لأول مرة عام 1898 لوصف الامتزاز صلب-سائل. لامتصاص حامض الاكساليك والمالونيك على الفحم. يمكن كتابة المعادلة بالصيغة الرياضية التالية^[74]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

إذ إن q_t و q_e هي كميات المادة الممتصة في الوقت t والتوازن (mg / g) على التوالي و k_1 هو ثابت معدل المرتبة الأولى الكاذبة لعملية الامتزاز (لتر / دقيقة). من المتوقع أن تتأثر قيمة K_1 بالظروف التجريبية ، مثل الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة. نظراً لأن سلوك التوازن (متساوي الحرارة) يتأثر بهذين العاملين ، فإن عزل تأثيرهما إلى قيمة k سيكون صعباً تجريبياً^[75].

2-1-12-1 Pseudo second order reactions- الكاذبة-المرتبة الثانية

يستخدم هذا النموذج للامتزاز غاز- صلب. يمكن التعبير عن معادلة الدرجة الثانية الزائفة على أساس سعة توازن الامتزاز على النحو التالي^[76]:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t) \dots$$

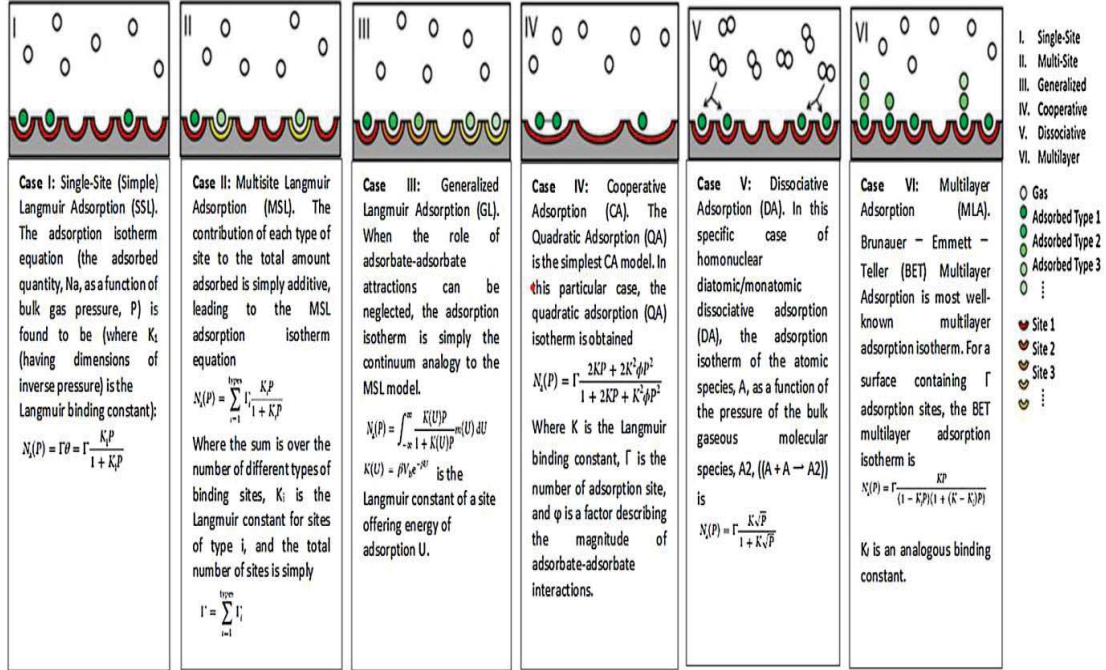
K_2 : هو ثابت معدل المرتبة الثانية، ويمكن إعادة صياغة المعادلة عندما تكون $q_e=0$ و $t=0$:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \dots \dots (9-1)$$

2-12-1 نظريات الامتزاز الايزوثيرمي Theorises of isothermal adsorption

1-2-12-1 نموذج لانكماير Langmuir isotherm

استنتاج نظري وبسيط وهام^[77]. نموذج متساوي الحرارة Langmuir تم تطويره في الأصل لـ وصف امتصاص الغاز-صلب مثل الكربون المنشط^[78]. وفقاً لنظرية Langmuir ، تعتمد عملية الامتصاص على مبدأ حركي وهي عملية قصف مستمر للجزيئات على السطح مع امتصاص الجزيئات المقابلة أو التبخر مع معدل تراكم صفري على السطح. بعبارة أخرى ، يجب أن تكون معدلات الامتزاز والامتصاص متساوية. من الناحية التقليدية ، تم استخدام نموذج متساوي الحرارة لانجموير للتلوين الكمي والقدرة المتباينة على الامتزاز لمختلف المواد الماصة الحيوية . تم تحديد ستة آليات مختلفة للامتزاز البسيطة وتصنيفها بواسطة Langmuir بسبب تنوع كيمياء السطح والهندسة الهيكلية للمواد الصلبة كما هو موضح في الشكل(8-1)



شكل (8-1) تمثيل تخطيطي لتصنيفات الامتزاز الستة لانجموير [79]

يفترض متساوي الحرارة Langmuir [80] الامتزاز أحادي الطبقة على سطح يحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز لاستراتيجيات موحدة مع عدم التناسخ بمجرد ملء الموقع ، لا يمكن أن يحدث مزيد من الامتصاص في هذا الموقع. هذا يدل على ان السطح يصل إلى نقطة التشبع إذ يكون الحد الأقصى قد حقق امتصاص السطح. متساوي الحرارة يتمثل ب:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \dots (2-2)$$

إذ:

q_e يمثل المادة المذابة الممتصة.

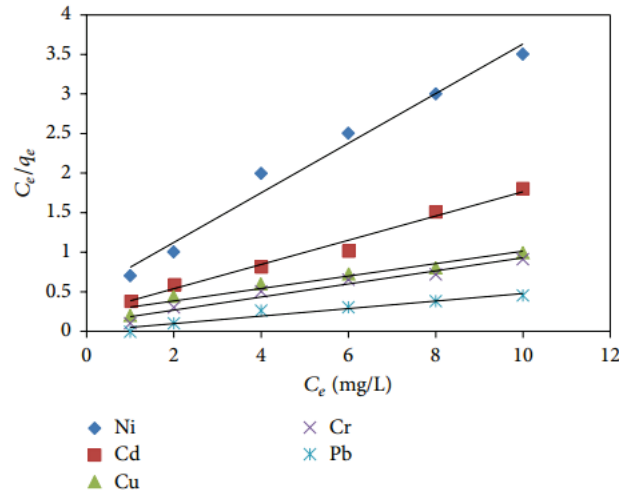
q_{max} (mg / g) هو الحد الأقصى للامتزاز أحادي الطبقة على الممتزات.

b (L / mg) هو ثابت متساوي الحرارة لانجموير و C_e (mg / L) هو تركيز التوازن. (الشكل)

يوضح العلاقة الخطية لامتصاص محدد (C_e / q_e) مقابل تركيز التوازن (C_e) إن الامتزاز يخضع

لنموذج Langmuir. الثوابت b و q_{max} تتعلق بطاقة الامتزاز وقدرة الامتزاز القصوى ، ويتم

الحصول على قيمها من المنحدر.



شكل (9-1). التمثيل البياني لنموذج لانكماير.

2-2-12-1- نموذج فريندلش Freundlich isotherm

منذ مدة طويلة ، وجدت متساوي الحرارة Freundlich نفسها بين متساوي الحرارة التي من خلالها يتم التحقق من البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها^[81]. يتمثل الغرض من هذا الإجراء في أغلب الأحيان في تحديد المعلمات الملائمة من أجل الاختيار على أساس التقريب R^2 أي نموذج من مجموعة المعايير الفعلية (لانجموير- ، تيمكين- ، وربما دوبينين- رادوشكيفيتش) للنماذج يوفر الأنسب. إذا كان هذا هو نموذج Freundlich ، فيمكن للمرء أن يكون في التركيز على درجة عدم التجانس النشط للسطح (حجم المعلمة α) في المعادلة:

$$\theta = Kx^\alpha$$

إذ x و θ هي تركيزات (للمحاليل ذات القدرة الأيونية الثابتة. كما يمكن أخذ الضغط في طور الغازي أو النشاط الأيوني في المحلول في الاعتبار) لمادة نشطة السطح يتم امتصاصها وتغطية السطح ذات الصلة ، على التوالي. غالبًا ما يُنظر إلى قوة x على أنها $\alpha = 1/n$ إذ يمثل كثافة الامتزاز أو عدم تجانس السطح.

إيزوثرم Freundlich على عكس متساوي الحرارة Langmuir ، يمكن استخدام هذا النموذج التجريبي لامتصاص متعدد الطبقات على مواقع غير متجانسة. يفترض أن حرارة الامتصاص التوزيع والصلات نحو السطح غير المتجانس يمكن عرض النموذج الرياضي على شكل: [82]

$$q_e = bC_e^{1/n}$$

إذ هي قدرة الامتزاز في L/mg و عندما $0 < 1/n < 1$ ، يعد الامتزاز مناسب. الامتزاز غير المناسب يحدث عندما $1/n > 1$ وغير عكسي فيه عند $1/n = 1$ يمكن كتابة النموذج الخطي :

$$\ln q_e = \ln b + \frac{1}{n} \ln c_e$$

مخطط $\ln q_e$ مقابل $\ln c_e$ ينتج خطاً مستقيماً slope = $1/n$ و intercept = $\ln b$. [83]

13-1 الهدف من هذه الدراسة:

- 1- تحضير أوكسيد الفضة النانوي بطريقة صديقة للبيئة.
- 2- تحضير الفحم الحيوي من مصادر طبيعية مختلفة وبدرجات حرارية مختلفة.
- 3- تحضير مترائب ثنائي من أوكسيد الفضة النانوي والفحم الحيوي بطريقة المعالجة بالمحلول
- 4- امتزاز الملوثات (الكاديوم) من محاليلها المائية.
- 5- دراسة قابلية الفحم الحيوي المحضر بالطريقة المعالجة بالمحلول في إزالة وامتزاز الكاديوم من المحاليل المائية.