وزارة التعليم العالي والبحث العلـــمي
جامعـــــــة ديـــــــــالى
كلـــــية الـــــتربية للـــعلوم الصـــرفة
قســـــــــم الكـــــــــيمياء

التوليف الأخضر لأكاسيد المعادن النانوية وتطبيقاتها البيولوجية

بحث مقدم إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة جامعة ديالى

وهو جزء من متطلبات نيل درجة الدبلوم العالي في علوم الكيمياء

من الطالبة

ريام رباح عبدالله

بكالوريوس علوم كيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة ديالى
(2009)

بإشراف

أ.م.د مصطفى عبد المجيد حميد

1444 هـ

2022 م

الفصل الأول

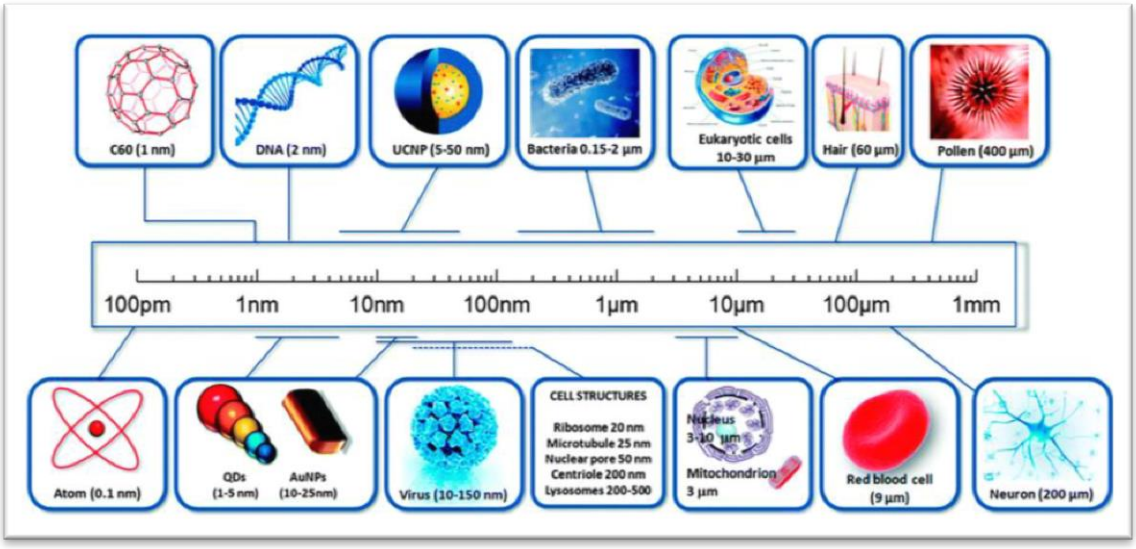
المقدمة

Chapter One : Introduction

1.1 التمهيد Preface

علم النانو تكنولوجي هو العلم الذي يختص بدراسة تصميم وتوصيف وتطبيقات الأشكال وانتاج الاجهزة والنظام التي يتم التحكم فيها عن طريق الحجم والشكل عند مستوى النانو متر [1].ويكون قياس الاحجام في النانو تكنولوجي محصور بين نطاق (1–100 نانو متر).واحد

نانو متر يساوي (10^{-9}) من المتر؛ كما هو موضح في الشكل 1-1 قياس احجام المواد المختلفة بالمقياس النانوي [2,3] .



شكل 1-1 احجام المواد المختلفة بالمقياس النانوي

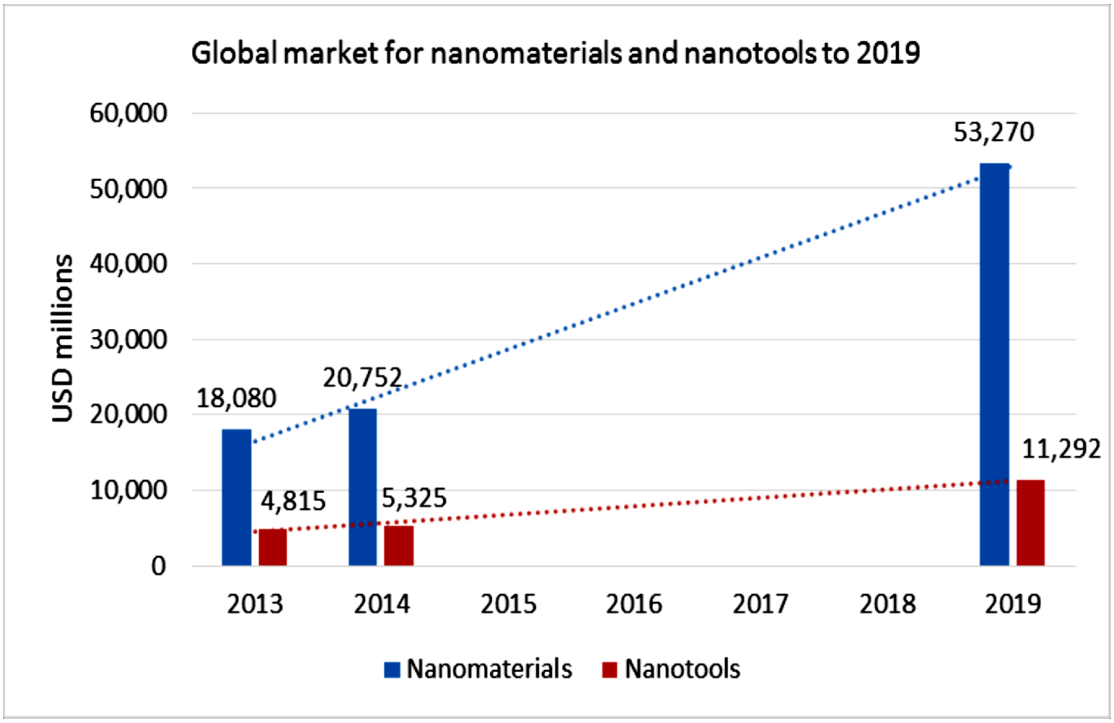
2.1 تاريخ تقنية النانو History of Nanotechnology

تقنية النانو العلم الذي يعتني بدراسة تقنيات المواد ويغطي مجموعة واسعة من التقنيات التي هي قيد التطوير حاليا .تؤدي تقنية النانو دورً مهمً للغاية في تقنيات الألفية الجديدة لما يحتوي على العديد من العناصر الرئيسة في الانتاج والتصميم والتوصيف [4].وان استخدام مصطلح تقنية النانو لأول مرة من قبل Norio Taniguchi في عام 1974 بالرغم من انه لم يكن معروفًا على نطاق واسع [5] .تم إجراء العديد من الدراسات حول تكنلوجي النانو حول العالم [6] . مما أدى إلى إكتشاف مواد نانوية جديدة لها خصائص كيميائية وفيزيائية تختلف عن جزيئاتها الكبيرة غير النانوية [7,8] . وفي الحقيقة ان هذه المواد النانوية تتميز بخصائص فريدة واشكال مثيرة للعناية بشكل رئيس فتحت الباب نحو تقنيات جيل جديد في الالكترونيات والحاسبات والبصريات والطب والصناعة والطاقة وغيرها من التطبيقات المهمة الاخرى [9,10]

.

3.1 المواد النانوية Nanomaterials

هي مواد صغيرة الحجم جدا تحتوي على مكونات هيكلية أصغر من 1 مايكرومتر (1000نانومتر) على بعد واحد على الأقل ،وتعتمد المواد النانوية في خصائصها على مبادئ علم النانوتكنلوجي .يحد علم النانوتكنلوجي مجالاً واسعاً ومتعدد الخصائص في البحث والتطوير الذي أزداد الطلب عليه بشكل كبير في السنوات الماضية والتي لها دوراً كبيراً في تطور مجالات واسعة وعديدة [11] ،كما هو مبين في الشكل 2.1 .

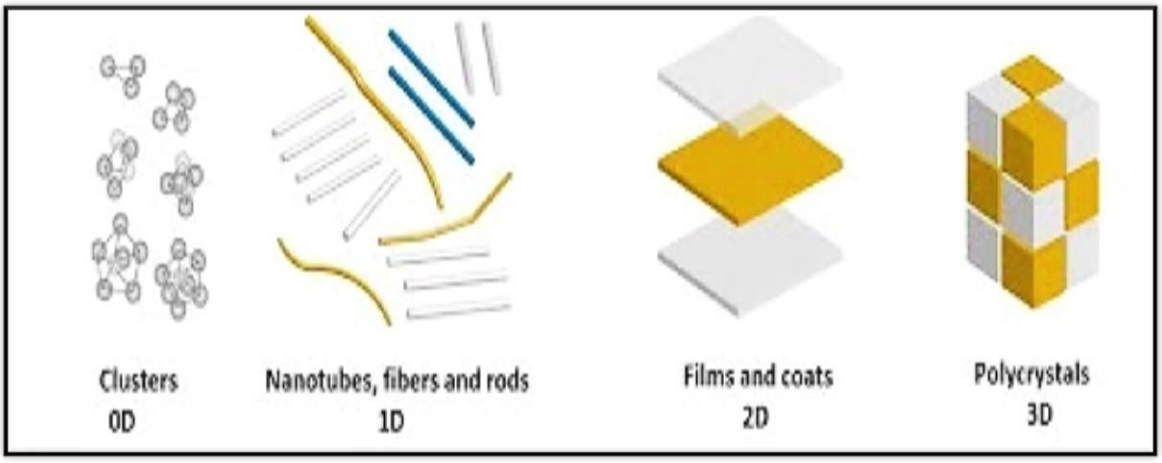


شكل 1-2 الطلب النانوتكنلوجي حسب السنوات

4.1 تصنيف المواد النانوية Classification of nanomaterials

تصنف المواد النانوية باعتماد على ابعاد المادة والتي تقع خارج نطاق مقياس النانو (< 100 نانومتر) يمكن تصنيف المواد النانوية إلى اربع أنواع اعتماداً على ابعاد المادة وهي المواد النانوية الصفرية والمواد النانوية آحادية الابعاد والمواد النانوية ثنائية الابعاد والمواد النانوية

ثلاثية ألابعاد ،وتوجد هذه الابعاد اما على شكل مفرد او بشكل كروي او مكتلة او انبوبية وغير منتظمة [12] ،كما في الشكل 3.1

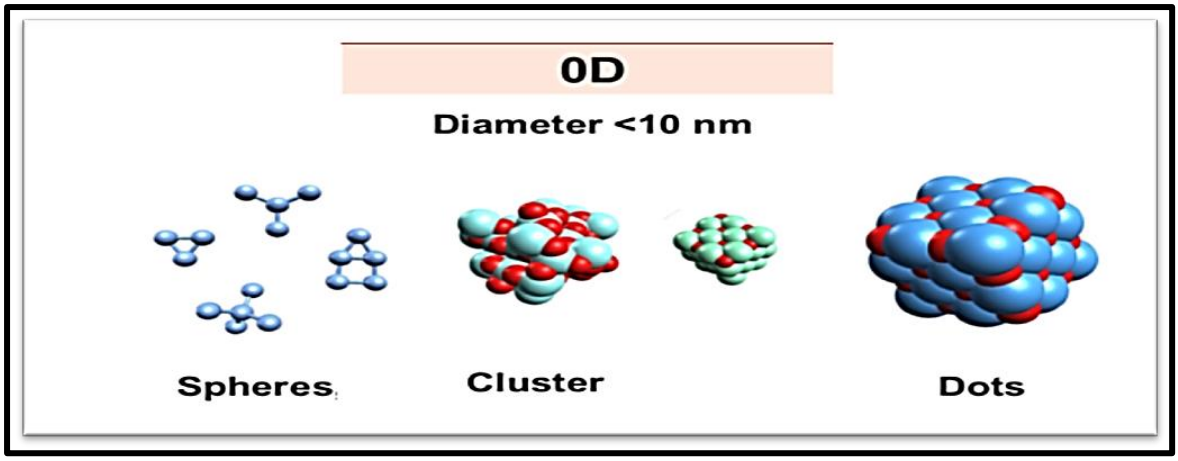


الشكل 1-3 تصنيف المواد النانوية

1.4.1المواد النانوية ذات الابعاد الصفرية

Zero-Dimensional Nanomaterials

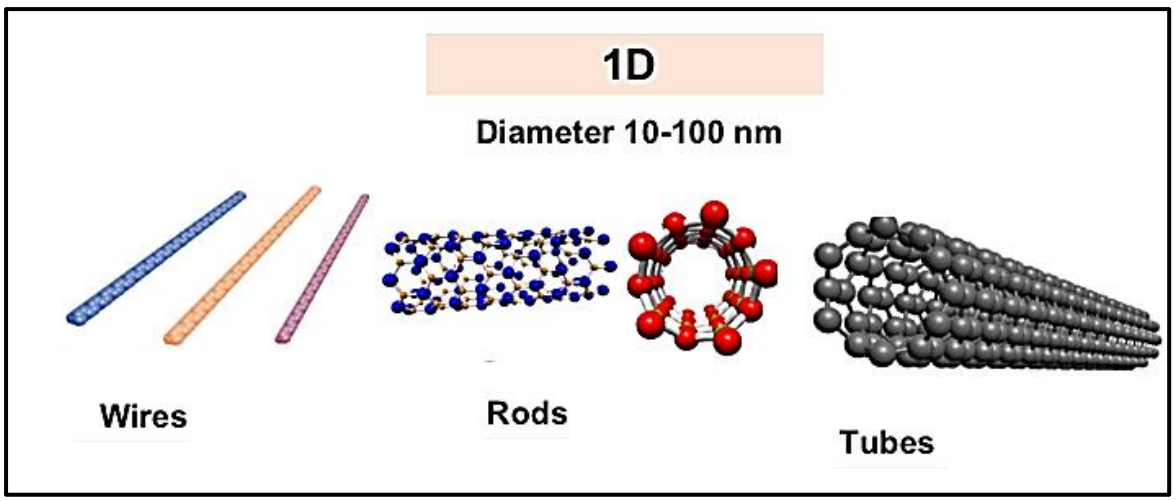
هي المواد التي إبعادها اصغر من 100 نانومتر ويمكن قياسه داخل المقياس النانوي [13] . ومن الامثلة على المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية النقاط الكومية وتعرف النقاط الكومية بانها جسيمات من مواد صغيرة جداً يمكن التغير في خصائصها بطريقة مفيدة عند إضافة او أزالة إلكترون منه [14].وايضا من الأمثلة على المواد النانوية ذات الابعاد الصفرية المواد النانوية (NMS) وكرة ومجاميع الجسيمات النانوية [15,16] ،كما في الشكل (1-4) .



الشكل 1–4 المواد النانوية ذات الابعاد الصفرية.

2.4.1 المواد النانوية احادية البعد One-Dimensional Nanomaterials

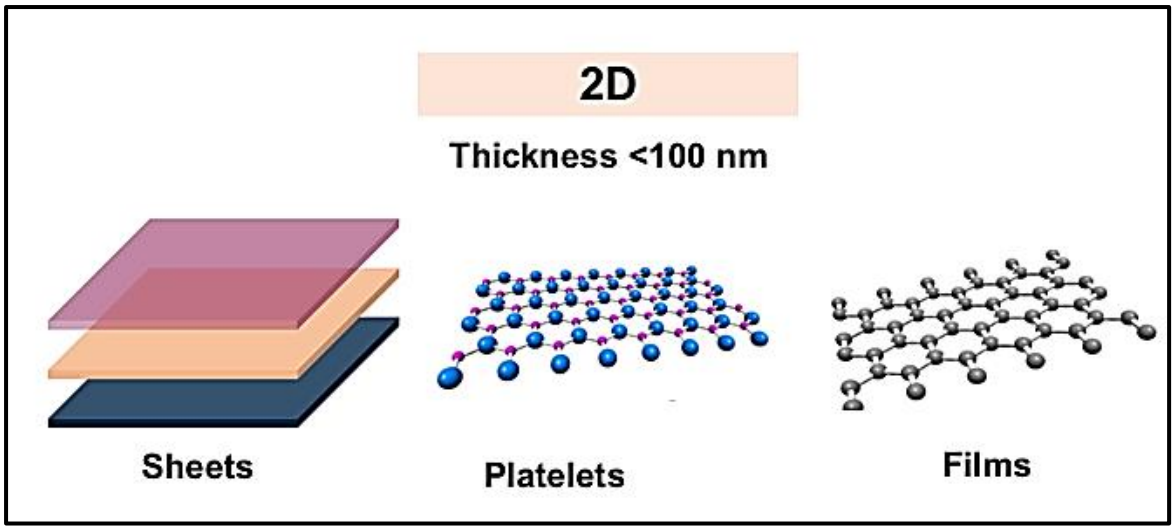
هي المواد التي لها بعد واحد أكبر من 100 نانو متر .ومن الأمثلة على ذلك الأنابيب النانوية والالياف النانوية واسلاك النانو وسيراميك [17] .يدرس الباحثون تحضير خصائص بنية النانو آحادي البعد لمختلف الاشكال والتراكيب لاتطبيقاتها الكبيرة على الإلكترونات الدورانية وتخزين المعلومات وتصميم أنابيب نانوية احادية البعد [18,19] .تم استخدام ثاني أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) وأكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) وأكسيد الزنك (ZnO) كأسلاك نانوية [20 –22]، كما في الشكل (1–5) .



الشكل 1–5 المواد النانوية احادية البعد

3.4.1 المواد النانوية ثنائية البعد Two-Dimensional Nanomaterials

هي المواد التي لها بعدين ليس في نطاق النانوي اي اكبر من 100 نانومتر ،على سبيل المثال الألواح النانوية ،الطبقات النانوية قد تكون طبقة واحدة او طبقات عده او تكون متبلورة او غير متبلورة [23] ،إذا أصبح تحضير المواد النانوية ثنائية البعد مجالاً محورياً في الابحاث في السنوات الاخيرة لأنَ ابعادها الواطئة تكون فيها مختلفة عن جزيئاتها الكبيرة [24–31]، بإضافة تعد المواد النانوية ثنائية البعد ذات أهمية كبيرة ليس في مجال فهم نمو البيئة النانوية ولكن في تطوير تطبيقات جديدة؛ كما في اجهزة الاستشعار، التحفيزات الضوئية [32] ، كما في الشكل (1–6) .

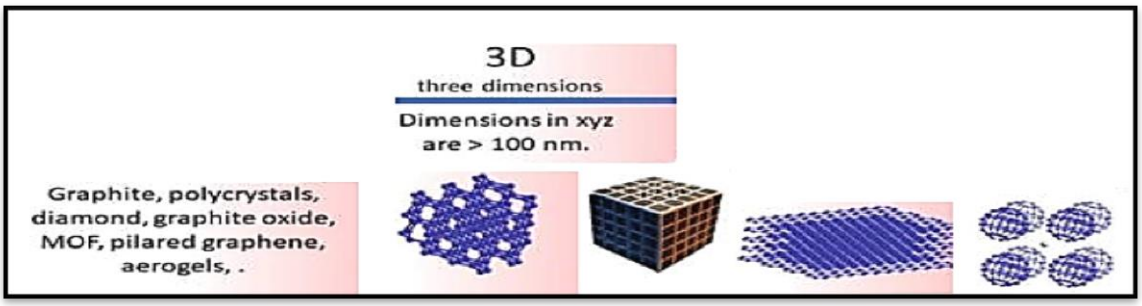


الشكل 1–6 المواد النانوية ثنائية البعد .

4.4.1 المواد النانوية ثلاثية البعد Three-Dimensional Nanomaterials

هي المواد التي تكون جميع ابعادها اكبر من 100 نانو متر؛إذ تكون ذات مساحة سطحية واسعة بسبب تأثير حجمها الكمي فقد أخذت هذه المواد عناية كبيرة من قبل الباحثين في السنوات الأخيرة .ومن عوامل الرئيسة لادائها تطبيقاتها الواسعة بشكل كبير على الشكل والحجم

والبعد [33–34] .مثال على ذلك الالياف والبراعم الكاربونية والبلورات المتعددة [35] .ومساحيق حبيبات نانوية لأكسيد الفلزات وتكون ذات أهمية اقتصادية مثل أكاسيد الحديد (Fe3O4) وأكاسيد الألمنيوم (Al2O3) وأكاسيد السليكون (SiO2) ، في مجال الصناعة المواد الالكترونية ومواد البناء والأجهزة الطبية الحديثة وصناعة الادوية [36 –37] ؛كما في الشكل (1–7) .



الشكل 1–7 المواد النانوية ثلاثية البعد

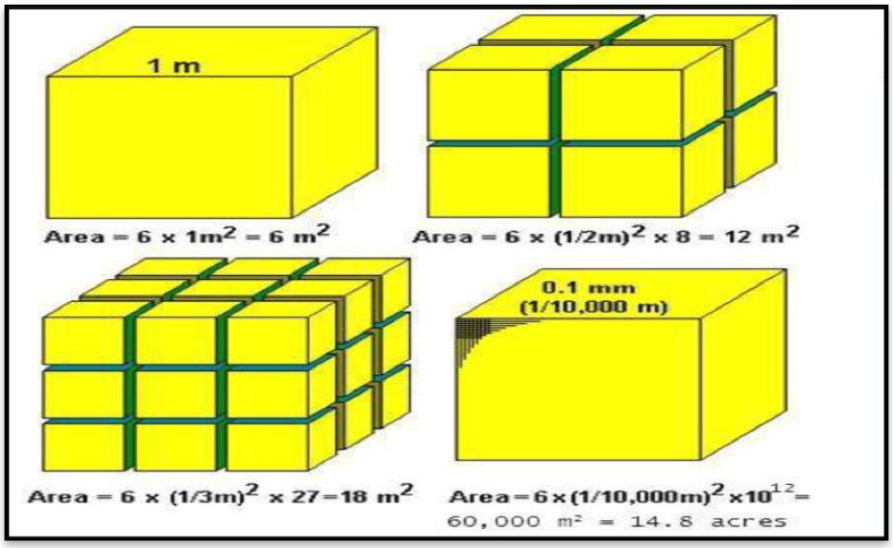
5.1 خواص المواد النانوية Properties of Nanomaterials

تتغير خصائص المادة النانوية فجأة إلى بعض الخصائص الاستثنائية بسبب تصغير الحجم. على سبيل المثال ، في السبعينيات ، وجد العلماء اليابانيون أن المعادن مثل النحاس والفضة ذات الموصلية الكهربائية والحرارية ، بعد اختزالها إلى المقياس النانوي ، فقدت طبيعتها الأصلية وأصبحت غير موصلة وغير حرارية. مع اقتراب الحجم من نسبة السطح إلى الحجم النانوي تزداد بشكل متناسب ، وتصبح النسبة المئوية للذرات على سطح المادة أكثر أهمية[38–39] هذه الظاهرة السطحية العالية على نسبة الحجم هي المسؤولة عن الخصائص الاستثنائية للمواد النانوية. الخصائص الفيزيائية مثل نقاط الانصهار والامتزاز البصري تختلف أيضًا بشكل كبير مع تغيرات الحجم في المقياس النانوي. تُظهر المواد النانوية أيضًا نشاطًا تحفيزيًا أعلى تجاه التفاعل الكيميائي بسبب زيادة نسبة مواقع الزاوية والحافة مقارنة مع الجزيئات العادية

[40] تُظهر المواد البلورية النانوية ذات الأحجام الدقيقة للحبيبات خواصًا ميكانيكية مختلفة تمامًا مثل اللدونة الفائقة وصلابة استثنائية وقوة مقارنة بالبنى المجهرية التقليدية[41]. نظرًا لصغر حجمها وقابليتها للذوبان وبنية سطحها وشحنها ، فإن الجسيمات النانوية أكثر ملاءمة للتأثير بشكل كبير على تفاعلاتها مع الجزيئات الحيوية والخلايا. وقد أظهرت المواد النانوية المُهندَسة أيضًا إمكانات رائعة كناقلات توصيل عالية الكفاءة للأدوية والبروتينات و siRNA والإنزيمات والجزيئات الحيوية في الخلايا [42] . على مدار القرن الماضي ، حقق استخدام المواد النانوية بهذه الخصائص الاستثنائية قفزات هائلة في الكيمياء والفيزياء والبيولوجيا والهندسة. وتقسم الخصائص للمواد النانوية على خواص فيزيائية والكيميائية والبيولوجية.

1.5.1 معدل حجم السطح Average surface size

إن نسبة السطح الى الحجم للمادة تزداد مع المادة الاساس [43–44] .أي ان زيادة المساحة السطحية لأي مادة يجعلها بتماس اكبر مع المواد الاخرى المحيطة بها مما يؤثر علية إيجاباً او سلباً على معدل سرعة التفاعل مع تلك المواد .وهذا ينطبق على المواد النانوية ذات المساحات السطحية الأكبر بكثير عند مقارنتها مع المواد الكبيرة [45]،عند تجزئة المواد الكبيرة إلى مجاميع صغيرة من المواد النانوية فأن الحجم الكلي يبقى ثابت ولكن المسافة السطحية الاجمالية تزداد بشكل كبير ،كما في الشكل (1–8) .

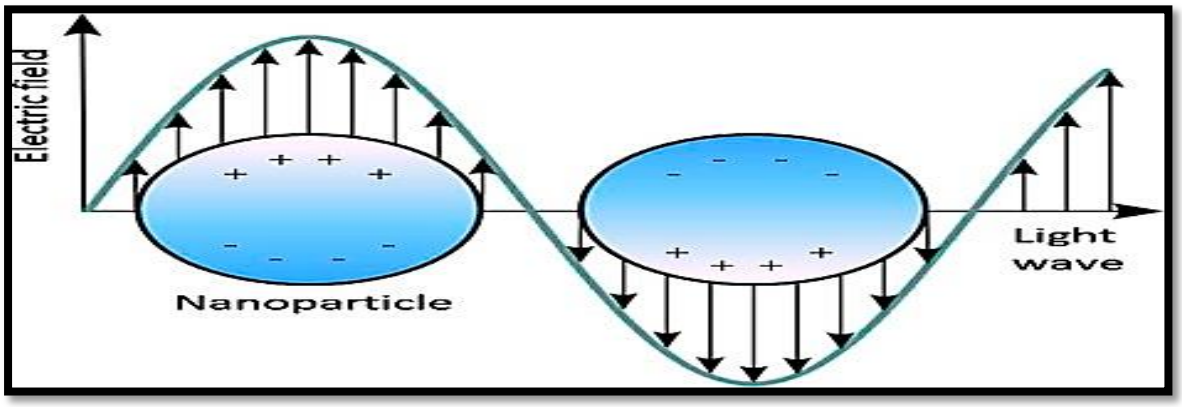


شكل (1–8) رسم تخطيطي يوضح كيفية زيادة نسبة السطح الى الحجم

2.5.1 الخاصية البصرية Optical properties

تعتمد الخصائص البصرية مثل الانعكاس ، والنقل ، والامتصاص ، وانبعاث الضوء للمواد النانوية اعتمادًا كليًا على بنيتها الإلكترونية التي تختلف إختلافًا كبيرًا في الأشكال المختلفة نظرًا؛ لأن البنية الإلكترونية للمواد النانوية تعتمد إلى حد كبير على ذرات السطح. هناك عاملان ، وهما زيادة تباعد مستوى الطاقة (التأثير الكمي) ورنين البلازمون السطحي ، يساهمان بشكل كبير في الخصائص البصرية المعتمدة على الحجم للمواد النانوية [46]. يتم ملاحظة تأثيرات الحجم على الخصائص البصرية عندما يتم تقليل حجم الجسيمات إلى 10 نانومتر [47] على المستوى النانوي ، تكون الجسيمات النانوية صغيرة جدًا لدرجة أن الإلكترونات الموجودة فيها ليست حرة الحركة ؛ كما في حالة الجزيئات الكبيرة . بسبب هذا الحصر الكمي للإلكترونات ، تتفاعل الجسيمات النانوية بشكل مختلف مع الضوء مقارنةً مع الجزيئات النانوية . الأبعاد المخفّضة في التركيب الإلكتروني للمواد النانوية لها التأثير الأكثر أهمية على طاقات المدار

الجزيئي الأعلى المشغول ، وهو نطاق التكافؤ ، والمدار الجزيئي الأدنى غير المشغول ، وهو في الأساس نطاق التوصيل [48] ؛ كما في الشكل(1–9) وايضا يمكن التحكم باخواص البصرية عن طريق التحكم في الابعاد البلورية لهذه المواد بدقة.

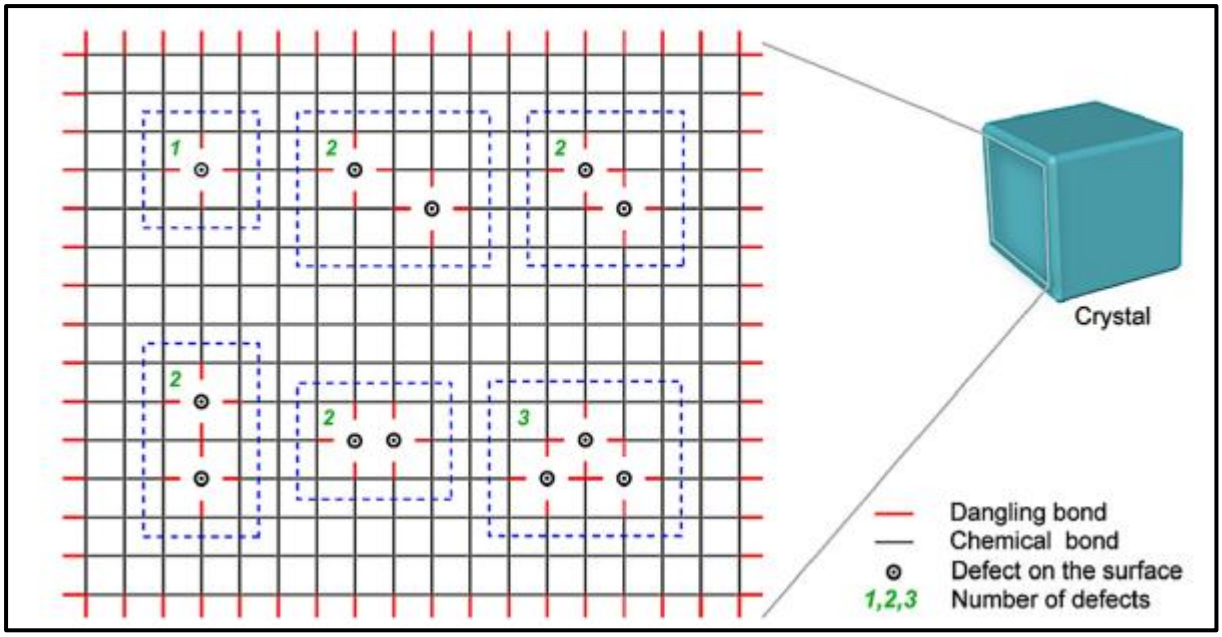


الشكل 1–9 رسم تخطيطي لتفاعل المواد النانوية مع الضوء

3.5.1 التفاعل التحفيزي Catalytic reactivity

عادة ما تظهر المواد النانوية ذات الطاقة السطحية العالية تفاعلية عالية ، التي تكون مسؤولة أيضًا عن ضعف إستقرارها. يمكن أن تتحلل بسهولة أو تتأكسد مع التعرض للبيئة. يختلف التركيب الإلكتروني للمادة النانوية وعدد ذرات السطح اختلافًا كبيرًا عن المواد السائبة ، التي تعد مسؤولة بشكل أساسي عن التفاعل العالي للمواد النانوية. لطالما اعتبرت المواد النانوية محفزات غير متجانسة واعدة ، نظرًا لارتفاع نسبة سطحها إلى الحجم وإمكانية تعظيم الجوانب النشطة عن طريق التلاعب بمورفولوجيا البلورات النانوية. بلورة نانوية صغيرة بحجم 1 نانومتر سيحتوي قطرها على 100٪ من ذراتها على السطح ، في حين أن بلورة نانوية قطرها 10 نانومتر سيكون لها 15٪ فقط من ذراتها على السطح [49]. وهكذا بلورة نانوية صغيرة كبيرة تمتلك مساحة السطح منطقة تفاعل متزايدة ، بينما يقلل نصف القطر الصغير من انتشار

الحاجز. هذه الظواهر المميزة على المقياس النانوي تؤدي إلى تحول كيميائي في الخواص الحركية وتسمح بحدوث العديد من التحولات الكيميائية في ظل ظروف معتدلة ، وهو أمر غير ممكن للمواد السائبة[50]. نظرًا ؛ لأن التفاعلات التحفيزية تحدث عادةً في درجات حرارة مرتفعة ، فإن تأثير فجوة الحزمة هذا له تأثير كبير على زيادة تفاعل الجسيمات النانوية عن طريق الإثارة الجماعية الأكبر للإلكترون التي تتجاوز الحالات الأرضية المتوسطة [51]. ينتج عن ذلك ترتيبات غير منتظمة للذرات أو الجزيئات على سطح البلورة ، التي يمكن أن تخلق بيئة ترابط غير مكتملة للذرات حول العيوب ، ومن ثم تغيير تفاعل هذه الذرات. عادةً ما يتحكم العدد الإجمالي للعيوب ودرجة تجميع العيوب في بيئة الترابط غير المكتملة هذه. لمناقشة العلاقة بين التفاعل والعيوب ، يمكن أخذ عيوب الثغور كمثال. عندما تكون الذرة مفقودة من المصوفة البلورية العادي ، يحدث خلل في الفراغ وينتج عنه عدم تشبع الذرات المجاورة. كما هو مبين في الشكل (1–10) ، تشبع الذرات حول الثغور تتناقص العيوب مع زيادة عدد العيوب ودرجة تجميعها. بالمقارنة مع الذرات العادية في مجموعة بلورية ، فإن هذه الذرات غير المشبعة الناتجة عن عيوب الثغور قد تظهر تفاعلية أعلى بسبب إرتفاع طاقة السطح من بيئة الترابط غير المكتملة. وبالتالي ، بالنسبة للجسيمات النانوية ، فإن بعض العيوب هي أيضًا عامل رئيس يحدد تفاعلها.

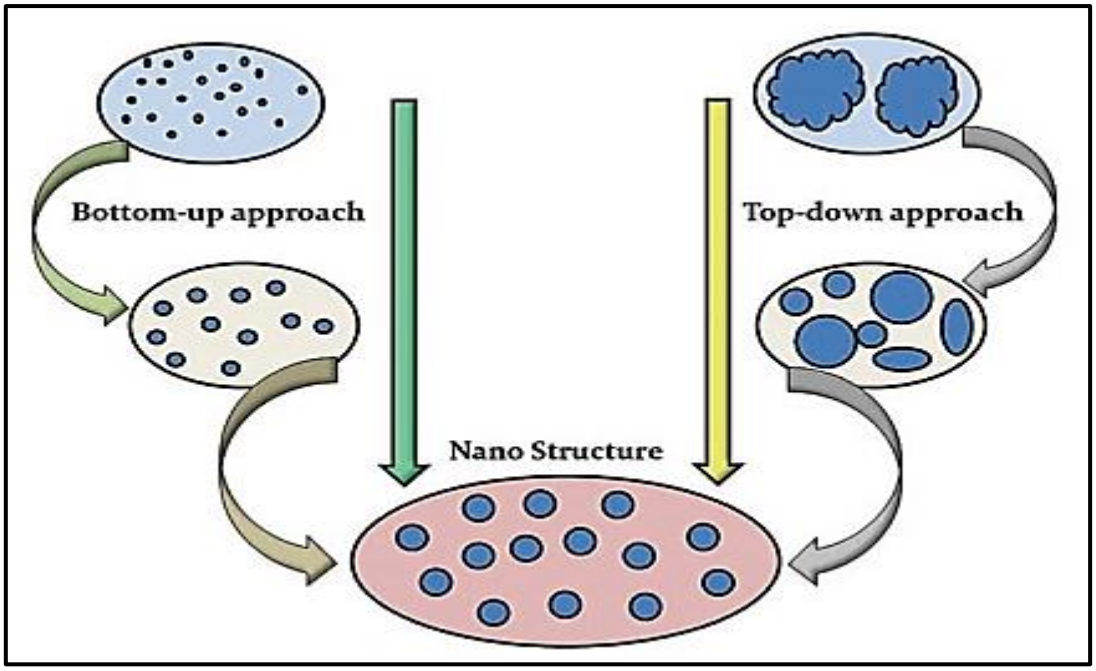


شكل 1–10 توضيح تخطيطي للروابط المتدلية وعيوب الشغور على سطح بلوري.[52]

6.1 تقنيات تخليق الجسيمات النانوية

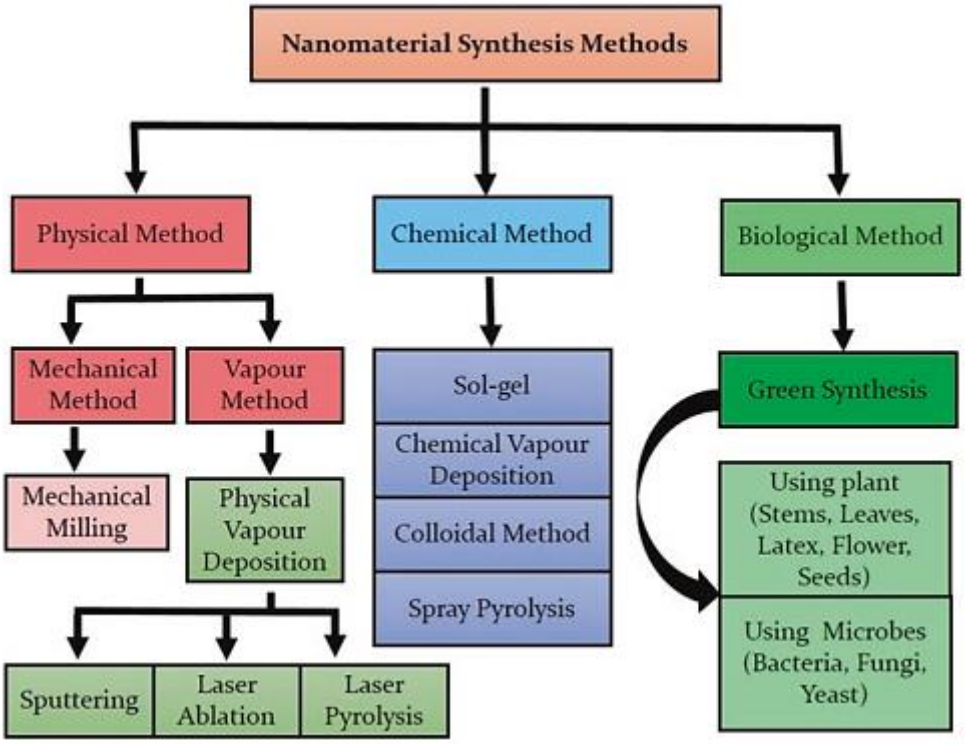
Techniques for Nanoparticle Synthesis

أصبح هناك العديد من الأساليب الثابتة لتخليق الجسيمات النانوية عن طريق التحكم في أحجامها وأشكالها وتركيبها الكيميائي مجالًا رائعًا للعناية البحثي في مجال تكنولوجيا النانو. تستخدم طرق تخليق الجسيمات النانوية عمومًا السلائف في شكل مراحل صلبة أو سائلة أو غازية ، بعد عمليات الترسيب الكيميائية والفيزيائية لبناء مواد نانوية مختلفة. يتم تصنيف طرق تخليق الجسيمات النانوية بشكل أساسي إلى طريقتين: نهج من أعلى إلى أسفلTop–down ومن أسفل إلى أعلىBottom–up ؛ كما هو موضح في الشكل 11.1. يشمل النهج التنازلي العمليات الفيزيائية مثل الطحن والتكسير وما إلى ذلك حيث تتفكك



الشكل 1-11 المناهج الأساسية لتصنيع الجسيمات النانوية

الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات صغيرة إلى جسيمات أصغر ؛ نتيجة لذلك ، تتشكل الجسيمات النانوية. على الرغم من أن هذا النهج له تأثير سلبي على بنية السطح بسبب الإصابة البلورية أثناء تكوين البنية النانوية ، من ناحية أخرى ، فإن النهج التصاعدي يشمل العمليات الكيميائية والبيولوجية مثل sol-gel ، والإنحلال الحراري بالليزر ، وطريقة التوليف الخضراء ، وما إلى ذلك حيث يبدأ تكوين الجسيمات النانوية من المستويات الذرية أو الجزيئية الأساسية ، أي تتشكل البنى النانوية عن طريق إضافة ذرة إلى ذرة ، أو جزيء إلى جزيء ، أو كتلة إلى عنقود. النهج التصاعدي رائع جدًا وأفضل مقارنة بالنهج التنازلي لإنتاج مواد ذات بنية نانوية ذات هياكل وتوزيعات موحدة [53] يتم عرض التقنيات المختلفة المستخدمة في تصنيع المواد النانوية في الشكل 1-12 .



الشكل 1-12 طرق تخليق الجسيمات النانوية

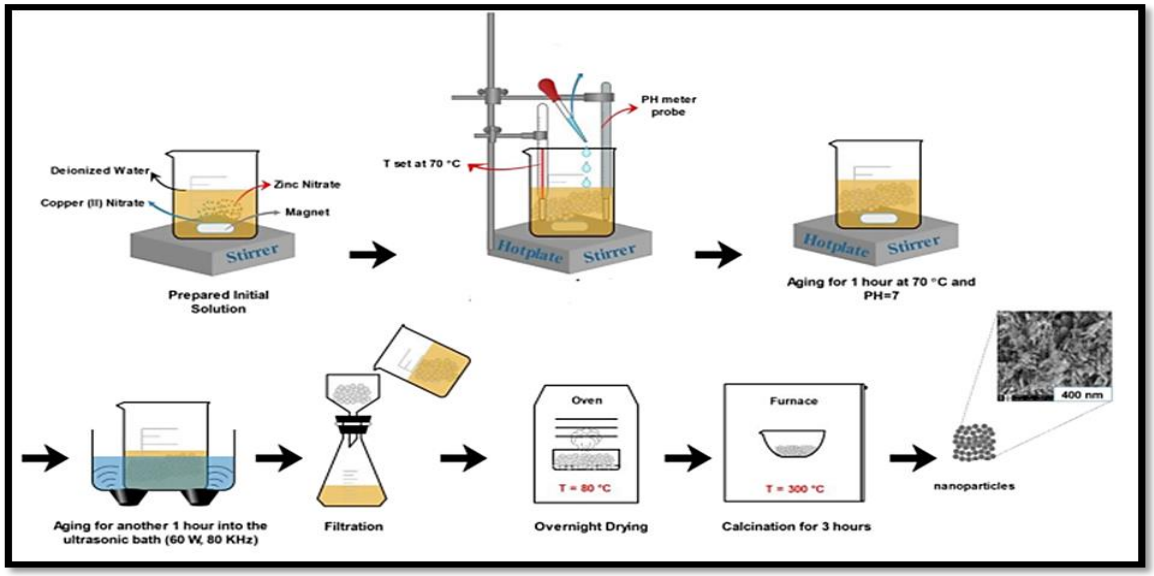
1.6.1 الترسيب الكيميائي المشترك Chemical Co-precipitation

الترسيب المشترك coprecipitation (CPT) أو الترسيب المشترك co-precipitation هو حمل مادة قابلة للذوبان عادة في الظروف المستخدمة بواسطة راسب [54] يعتبر الترسيب المشترك موضوعًا مهمًا في التحليل الكيميائي ، إذ يمكن أن يكون غير مرغوب فيه ، ولكن يمكن أيضًا استغلاله بشكل مفيد. في تحليل الجاذبية ، الذي يتكون من تعجيل المادة التحليلية وقياس كتلتها لتحديد تركيزها أو نقاوتها ، يعتبر الترسيب المشترك مشكلة لأن الشوائب غير المرغوب فيها غالبًا ما تتفاعل مع المادة التحليلية ، مما يؤدي إلى زيادة الكتلة. غالبًا ما يمكن تخفيف هذه المشكلة عن طريق "الهضم" (انتظار أن تتوازن المادة المترسبة وتشكل جسيمات أكبر وأنقى) أو عن طريق إعادة إذابة العينة وترسيبها مرة أخرى [55] الترسيب الكيميائي المشترك chemical co-precipitation (CCP)

طريقة ميزة من نوعها تمتاز عن باقي الطرق الكيميائية الأخرى بالمزايا الآتية :-

- ❖ طريقة بسيطة
- ❖ منخفضة التكلفة
- ❖ سهولة التحكم في حجم الجسيمات
- ❖ متطلبات درجة حرارة أقل من90 درجة مئوية
- ❖ القدرة على التحكم بشكل منتظم جيد.

كما هو مبين في الشكل 1-13 [56].ومع ذلك فإن أكبر مشكلة في تقنية الترسيب الكيميائي (CCP) هو التكتل Agglomeration [57]. بشكل عام يمكن تجنب تكتل المواد النانوية Nanoparticles(NPs) باستخدام عامل استقرار مناسب أو عامل تغطية. عادة (CCP) كثيراً ما تستخدم تقنية التوليف لجسيمات أوكسيد المعادن النانوية ومع ذلك في السنوات الأخيرة أصبحت CCP مشهورة جدًا لتوليف أكاسيد المعادن NPs [58].



الشكل 1-13 تمثيل تخطيطي لتحضير NPs بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك [55].

2.6.1 نهج التوليف الأخضر للجسيمات النانوية

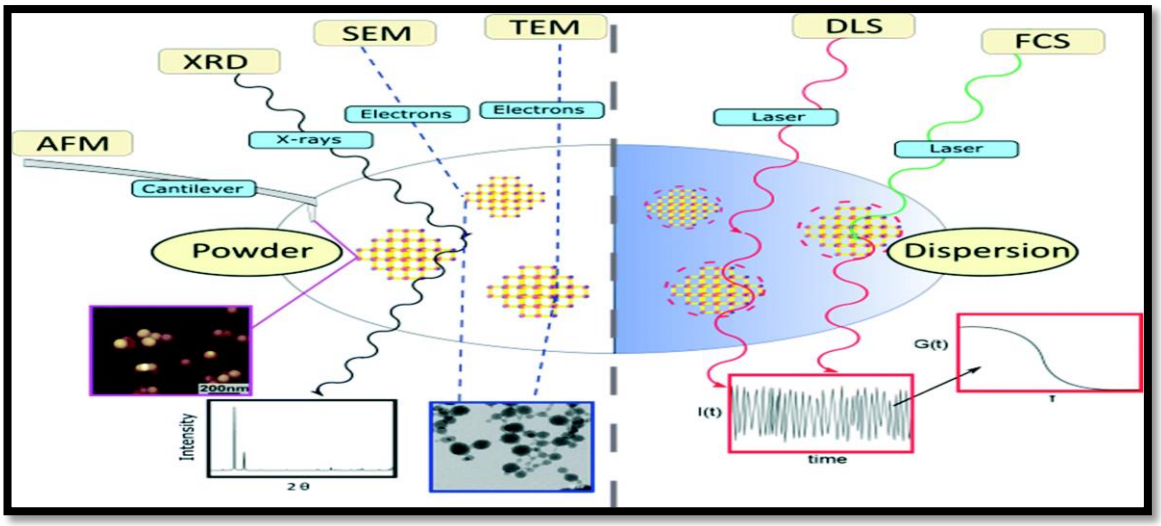
Green Synthesis Approach for Nanoparticles

ترتبط الطرق التقليدية في تحضير المواد النانوية بقيود مختلفة مثل كونها باهظة الثمن ، وتنتج مواد كيميائية سامة خطيرة ، وتتطلب درجة حرارة وضغطًا مرتفعين وما إلى ذلك [59] . بسبب عيوب الطرق التقليدية ، يركز الباحثون حاليًا على النظم البيولوجية وتفضيل التوليف الأخضر. التوليف الأخضر هو عملية صديقة للبيئة وفعالة من حيث التكلفة لتجميع المواد ذات البنية النانوية للحصول على هياكل قابلة للتعديل والتشكيلات وتوزيعات حجم الجسيمات [60] . يظهر التقدم الأخير دورًا مهمًا في التخليق البيولوجي لإنتاج المواد النانوية. تستخدم طرق التوليف الخضراء كائنات حية مثل النباتات والبكتيريا والفطريات وما إلى ذلك لتخليق المواد النانوية ، وقد أصبحت مجال بحث سريع الأرتفاع بسبب طبيعتها الأقل سمية أو غير سامة ، والسلوك الصديق للبيئة ، وإنخفاض تكلفة التحضير [61] بالنسبة لطريقة التوليف بوساطة النبات ، تقوم النباتات بتجميع الجسيمات النانوية التي لها قدرات كبيرة في آلية تراكم المعادن الثقيلة وإزالة السموم [62] . يمكن إنتاج المستخلصات النباتية من أوراق وسيقان وأزهار وبذور نباتات مختلفة. يحتوي المستخلص على جزيئات حيوية مثل البروتين ، والأحماض الأمينية ، وأنزيمات الفيتامينات ، والتربينويدات ، والفلافونويد ، والقلويدات ، والأحماض الفينولية ، وما إلى ذلك ، التي تعمل كعوامل للأكسدة والاختزال يمكن أن تقلل أيونات المعادن أثناء عملية التخفيض الحيوي لإنتاج الجسيمات النانوية أو الهياكل النانوية بأشكال وأحجام مختلفة يظهر تمثيل تخطيطي لآلية التوليف الخضراء للجسيمات النانوية باستخدام مستخلص أوراق النبات في الشكل .16.6.

الشكل 1-14 سير العمل للتخليق الأخضر للجسيمات النانوية باستخدام مستخلص أوراق النبات

7.1 طرق تشخيص المواد النانوية Methods of diagnosis Nanomaterials

يتم دراسة وتشخيص المواد النانوية عن طريق دراسة خواصها مثل الحجم والشكل والبنية السطحية والتركيب الهيكلي للمواد بواسطة مجموعة من التقنيات وتشمل ومجهر الماسح الإلكتروني (SEM) والتحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDX) وحيود الأشعة السينية (XRD) ، والاشعة تحت الحمراء FTIR ، وتقنيات الطيفية الاخرى ؛ كما في الشكل (1-15) [63] .



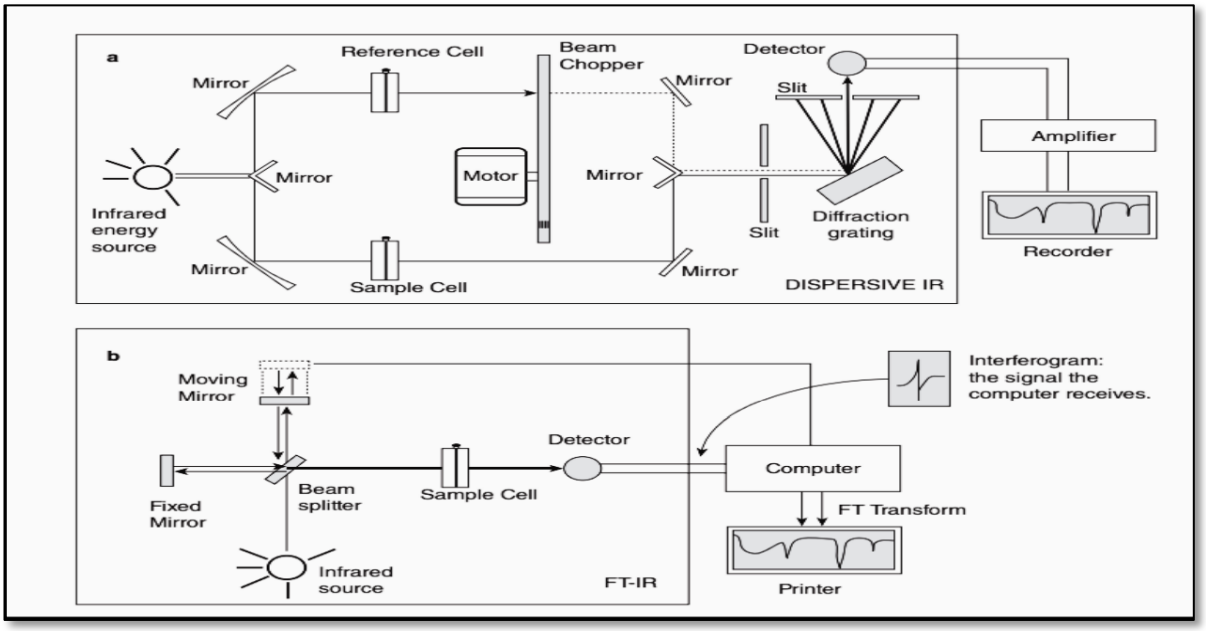
الشكل 1-15 بعض طرق توصيف وتشخيص مورفولوجيا المواد النانوية

1.7.1 مطيافية الاشعة تحت الحمراء

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (مطيافية الأشعة تحت الحمراء أو التحليل الطيفي الاهتزازي) هو قياس تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع المادة عن طريق الإمتصاص أو الإنبعاث أو الانعكاس. يتم استخدامه لدراسة وتحديد المواد الكيميائية أو المجموعات الوظيفية في أشكال صلبة أو سائلة أو غازية. يتم إجراء طريقة أو تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز تسمى مقياس مطياف الأشعة تحت الحمراء (أو مقياس الطيف الضوئي) الذي ينتج طيفًا للأشعة تحت الحمراء. يمكن تصور طيف الأشعة تحت الحمراء في رسم بياني لامتصاص ضوء الأشعة تحت الحمراء (أو النفاذية) على المحور الرأسي مقابل التردد أو الطول الموجي على المحور الأفقي. وحدات التردد النموذجية المستخدمة في أطياف الأشعة تحت الحمراء هي سنتيمترات متبادلة (تسمى أحيانًا أرقام الموجة)، مع الرمز cm^{-1}. [64] يعد مطياف (FTIR) تقنية تحليلية تقيس اهتزازات الرابطة الجزيئية عبر إمتصاص الأشعة تحت الحمراء. تحصل هذه التقنية تقليديًا على أطياف مفردة من عينة، وتحسب متوسط معلومات

الامتصاص على حجم فتحة محدد مسبقًا [65] يتم الحصول على الطيف المرغوب بعد أن قام مخطط التداخل تلقائيًا بطرح طيف الخلفية من طيف العينة بواسطة برنامج تحويل فورييه للكمبيوتر. [66]

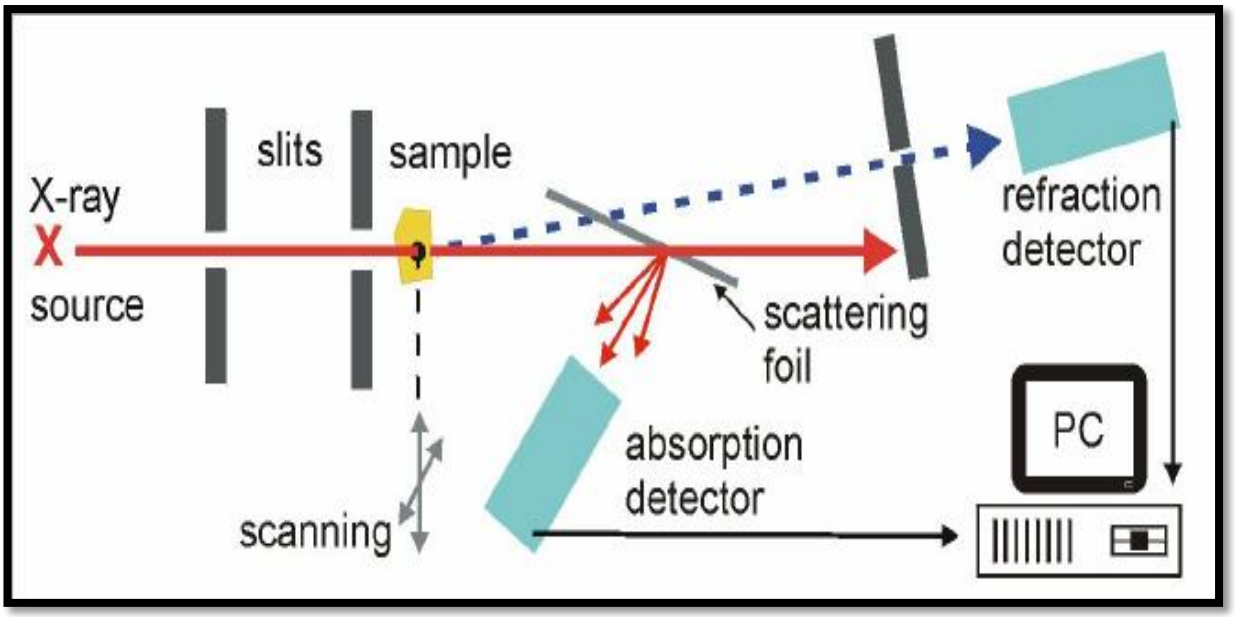


شكل 1-16 يوضح تخطيط تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء

2.7.1 حيود الاشعة السينية X-ray diffraction (XRD)

يستخدم مطياف الأشعة السينية على نطاق واسع للتحليل الكيميائي النوعي والكمي، على وجه الخصوص، في المجاهر الإلكترونية. التصوير الشعاعي بالأشعة السينية هو تقنية تصوير تعتمد على تسجيل الشدة التي تمر عبر جسم ما باستخدام الأفلام أو أجهزة الكشف التي تسمح بجعل هيكلها الداخلي مرئيًا بسبب الإختلاف المحلي في الإمتصاص. تعتمد طرق XRD على قدرة البلورات على حيود الأشعة السينية بطريقة مميزة تسمح بدراسة دقيقة لهيكل الأطوار البلورية. تحتوي أنماط الحيود المسجلة على مساهمات مضافة للعديد من السمات الهيكلية الدقيقة والكلي للعينة. يتم إجراء مسح قصير للأجهزة لقياسات XRD. يتم بعد ذلك وصف طرق تحليل الطور وقياسات الإجهاد المتبقية. [67]مبدأ الاساس يتكون مقياس حيود الأشعة السينية

النموذجي من 4 مكونات رئيسة كما في شكل (1–17): (1) أنبوب أشعة سينية مغلق ، مع أنود مستهدف من النحاس بشكل عام ، الذي يصدر طيفًا للأشعة السينية لخطوط طيفية مميزة متراكبة على خلفية إشعاعية "بيضاء" مستمرة ؛ (2) المرحلة التي يتم فيها تركيب مسحوق العينة ؛ (3) كاشف يقيس شدة الأشعة السينية المنعرجة بواسطة العينة ؛ و (4) نظام محاذاة الحزمة الذي يوجه الأشعة السينية العارضة من المصدر إلى العينة والأشعة السينية المنقسمة من العينة إلى الكاشف ؛ يقلل أحادي اللون من شدة الإشعاع الأبيض ويزيل الطول الموجي غير المرغوب فيه من طيف الأشعة السينية. يمكن عادةً تشغيل أجهزة قياس الانعكاس إما في الإنعكاس أو تكوينات الإرسال. يعد الإنعكاس أكثر شيوعًا في الإعداد المختبري[68].



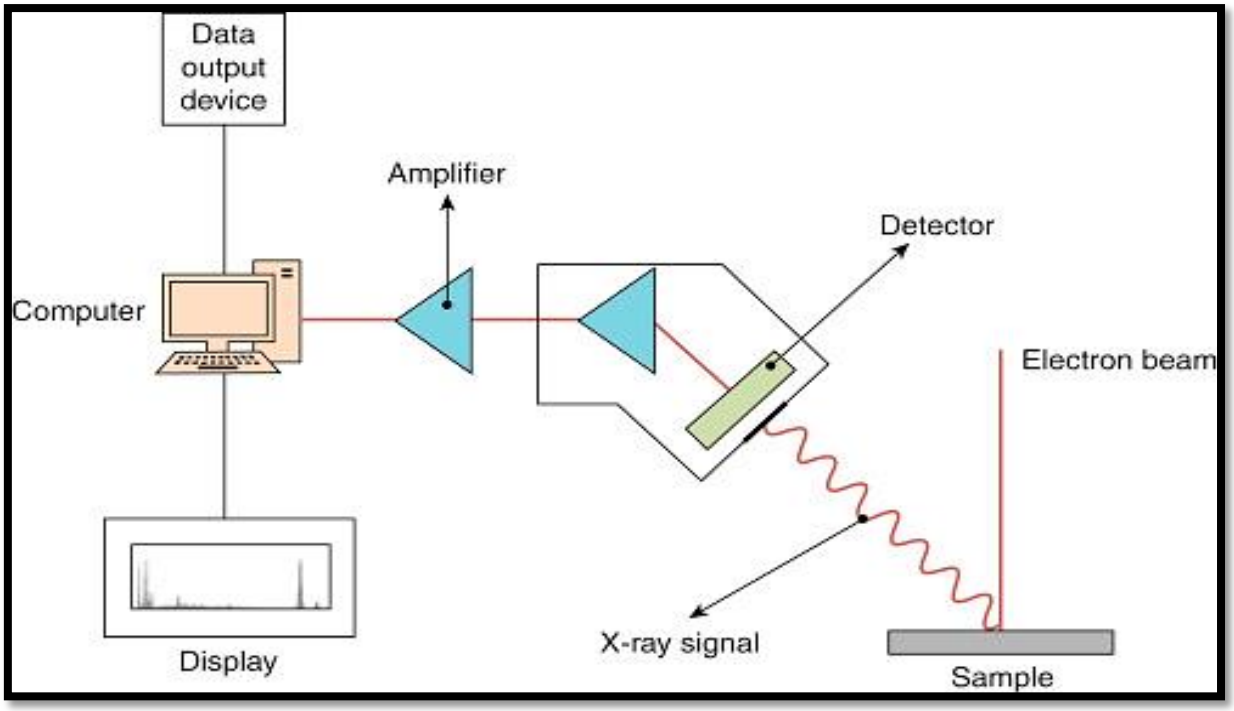
شكل 1–17 جهاز حيود الأشعة السينية

3.7.1 **تحليل الاشعة السينية المشتتة للطاقة**

Energy dispersive x-ray analysis (EDX)

جهاز التشتت الماسح تمكن من تحديد نسب تركيز العناصر بحساسية نسبة قليلة من الذرات في التحليل المجهري عن طريق التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)

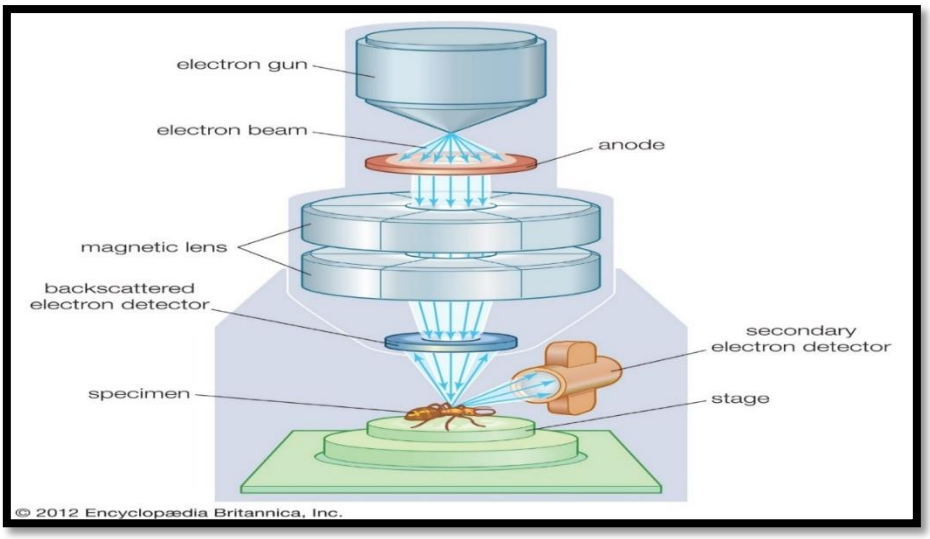
. يتم ذلك عبر نسب إشارة EDX والمقارنة مع العينات المرجعية لتقليل تأثير عدم اليقين في عوامل مثل السماكة، المقطع العرضي للتأين، إنتاجية التألق وهندسة الكاشف. ومن حيث المبدأ، من الممكن مقارنة النطاق المطلق مع حسابات المقطع العرضي للتأين. في طيف EDX، يتم الحصول على معظم القمم بواسطة الأشعة السينية والتي يتم إنتاجها بواسطة إشعاع التألق المميز. تقنية التوصيف هذه ذات صلة بالمبدأ الأساسي للجدول الدوري؛ يحتوي كل عنصر من عناصر الجدول الدوري على تكوين ذري فريد يعطي مجموعة معينة من القمم على طيف إشعاع الأشعة السينية. عند سقوط شعاع عالي الطاقة من الجسيمات النشطة، مثل الإلكترونات أو البروتونات أو شعاع من الأشعة السينية على العينة، تُصدر العينة أشعة سينية مميزة. يمكننا تقدير كمية طاقة الأشعة السينية المشعة من عينة عبر مطياف مشتت للطاقة. في تحليل تشتت الطاقة، يتم فحص إشعاع فلورسنت معين عن طريق فرز طاقة الفوتون. تعتمد شدة كل إشعاع على كمية كل عنصر موجود في العينة كما في شكل (1–18) [69].



الشكل 1–18 الطاقة التشتت الأشعة السينية الطيفي.[69]

4.7.1 المجهر الالكتروني الماسح Electron microscopy (SEM)

لقد أدت قدرة المجاهر الإلكترونية على تصوير الأجسام ذات الحجم دون الميكروني، حتى وصولاً إلى مواقع ذرية واحدة، إلى تطوير تقنيات نانوية جديدة تمامًا، كما مكّنت من حدوث تطورات ملحوظة عن طريق هندسة النانو للمكونات الكبيرة. أصبح المجهر الإلكتروني تقنية رئيسة لتوصيف المواد عبر مجموعة واسعة من الصناعات. تاريخياً هناك متغيرات عدة من الفحص المجهري للضوء، ولكن عادة ما يكون هناك حد لقدرتها على تمييز الأشياء والميزات الأصغر من حوالي 0.1 مم (100nm). دقة المجهر هي القدرة على فصل ميزتين بمسافة معينة عن بعضهما البعض ككائنات فردية في الصورة. بالنسبة لمجهر ضوئي، فإن حد الدقة هو خاصية جوهرية بسبب الطول الموجي l لإشعاع الضوء المرئي الذي يتراوح من 400 nm (أزرق) إلى 700 nm (أحمر). تتفاعل الأطوال الموجية الأقصر للإشعاع بقوة أكبر مع المواد النانوية، ويمكن أن تنتج صورًا عالية الدقة كما في الشكل (1–19) [70].



شكل 1-19 مخطط للمجهر الالكتروني الماسح

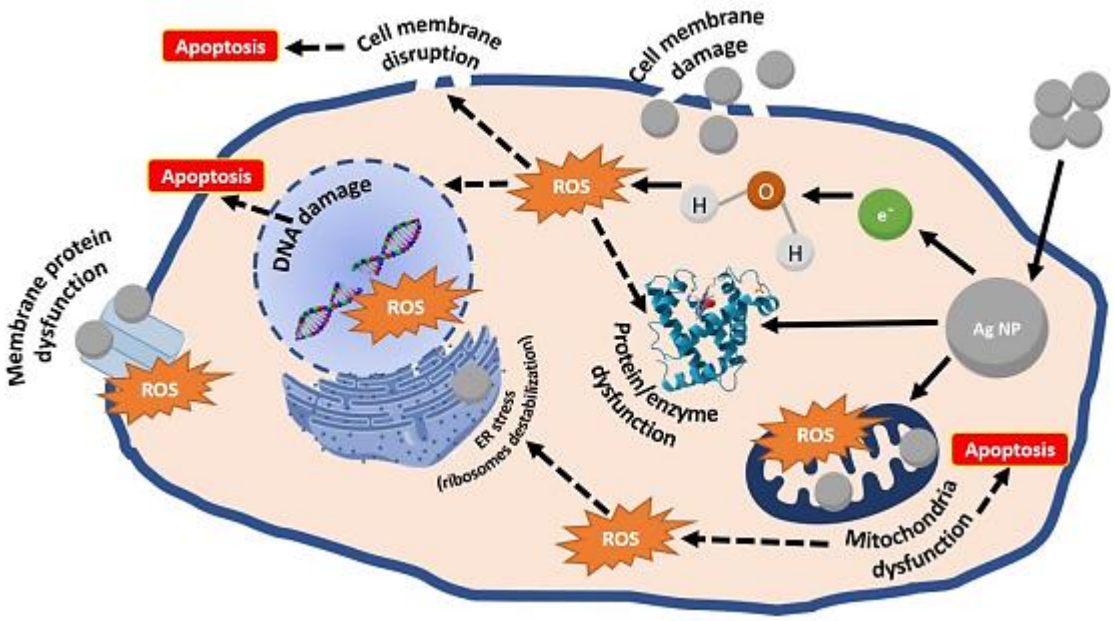
8.1تطبيقات المواد النانوية كمضادات سرطانية

Nanomaterials as anti-cancer applications

يتكون السرطان من مجموعة معقدة من الأمراض تمثل ثلث الأسباب الرئيسة للمراضة والوفيات في جميع أنحاء العالم. نظرًا ؛لأن الأساليب العلاجية التقليدية (مثل العلاج الكيميائي والعلاج الإشعاعي والجراحة) قد تؤدي إلى آثار ضائرة شديدة أو نتائج علاج غير مرضية ، تم تحويل البحث المكثف إلى دمج تقنية النانو في إدارة السرطان [71-74]. يمتاز الطب النانوي ، وهو مجال متداخل بين تقنية النانو والطب ، العديد من المزايا مقارنة بعلاجات السرطان التقليدية ، بما في ذلك تعدد الوظائف ، وإيصال الأدوية بكفاءة ، والتحرير الخاضع للرقابة لعوامل العلاج الكيميائي. هذه الفوائد ممكنة بسبب الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة للجسيمات النانوية (NPs) ، مثل الحجم الصغير والتركيب الكيميائي ومساحة السطح الكبيرة والشكل المخصص والتشكل [75-77]. سواء أكانت مبنية على تركيبات بوليمرية أم شحمية أو معدنية ، فإن NPs

تنتقل بشكل طبيعي إلى الكبد والطحال والأعضاء الليمفاوية ، كونها مرشحة جيدة لتوصيل عوامل العلاج المناعي [78]. علاوة على ذلك ، يمكن أستخدام المواد النانوية كمواد سامة للخلايا السرطانية / أو معززات للعلاجات الكيميائية القياسية ، مما يقلل من الآثار الجانبية المرتبطة بالعقاقير التقليدية ، ويطيل من وقت الدورة الدموية ، ويمنع تدهور الدواء قبل الوصول إلى الموقع المستهدف [79]. تعد NPs القائمة على المعادن جذابة بشكل خاص في الطب النانوي نظرًا لتوزيع حجمها وشكلها الضيق نسبيًا ، وفترة نشاطها الطويلة ، ووظائفها السطحية الكثيفة ، والقدرة على الاستراتيجيات العلاجية الضوئية أو الحرارية. بالمقارنة مع NPs غير المعدنية ذات الأحجام المتشابهة ، تسمح الكثافة العالية لـ NPs المعدنية بأن تمتصها الخلايا بسهولة أكبر ، مما يثبت أنها مفيدة لاستراتيجيات في علاج السرطان [80]. بالإضافة إلى ذلك ، تم الإبلاغ عن NPs المعدنية لتقديم استهداف أفضل ، وإيصال الأدوية ، خاصةً عندما يتم تشغيلها باستخدام الروابط المستهدفة التي توفر ترسيبًا محكومًا في داخل الخلايا السرطانية [81]. يمكن للبنى النانوية المعدنية أن تعيد تشكيل البيئة الدقيقة للورم عن طريق تحويل الظروف غير المواتية إلى ظروف يمكن الوصول إليها علاجيًا. على سبيل المثال ، يمكن للمنبهات الخارجية (مثل الضوء والحرارة والإشعاع فوق الصوتي والمجالات المغناطيسية) أن تعزز قدرة الاستهداف لـ NPs المعدنية نحو تغيير إمكانات الأكسدة والاختزال للأنظمة البيولوجية وتوليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) التي تزيد من حساسية الأنسجة المستهدفة [82] . علاوة على ذلك ، يمكن لبعض NPs المعدنية أن تحفز الإجهاد التأكسدي في الخلايا السرطانية حتى في غياب التحفيز الخارجي [83,84] ؛ تمثل الظروف الداخلية الخاصة بأنسجة الورم ، مثل الأس الهيدروجيني وإمكانية الأكسدة والاختزال ونقص الأكسجة ، محفزات إضافية

قابلـة للحيـاة لتحفيـز نشـاط NPs القـائم علـى المعـادن وإطـلاق الأدويـة ، ممـا يعـزز الفعاليـة العلاجية. الشكل 3. تمثيل تخطيطي لآليات NPs للعمل كالمضادة للسرطان. [85]



الشكل 1–20 تمثيل تخطيطي لآليات NPs للعمل كالمضادة للسرطان. [85]

9.1 اوكسيد الباريوم النانوي Barium Oxide nanoparticles

الباريوم هو معدن أرضي قلوي كثيف في المجموعة IIA من الجدول الدوري. يتكون الباريوم بشكل طبيعي من مزيج من سبعة نظائر مستقرة. يوجد أكثر من 20 نظيرًا معروفًا ، ولكن معظمها شديد النشاط الإشعاعي ولها فترات نصف عمر تتراوح من ميلي عدة ثانية إلى دقائق عده . العنصر الحر عبارة عن معدن ناعم أبيض فضي يتأكسد بسهولة في الهواء الرطب ويتفاعل مع الماء. لا يوجد الباريوم في الطبيعة في شكل عنصري ولكنه يحدث على شكل الكاتيون ثنائي التكافؤ مع عناصر أخرى [86] .الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم ومركبات الباريوم في الجدول (1–1) مركبات الباريوم مع الأيونات المضادة الآتية قابلة للذوبان نسبيًا في الماء: الأسيتات والنترات والهاليدات (باستثناء الفلورايد) ، في حين أن المركبات التي

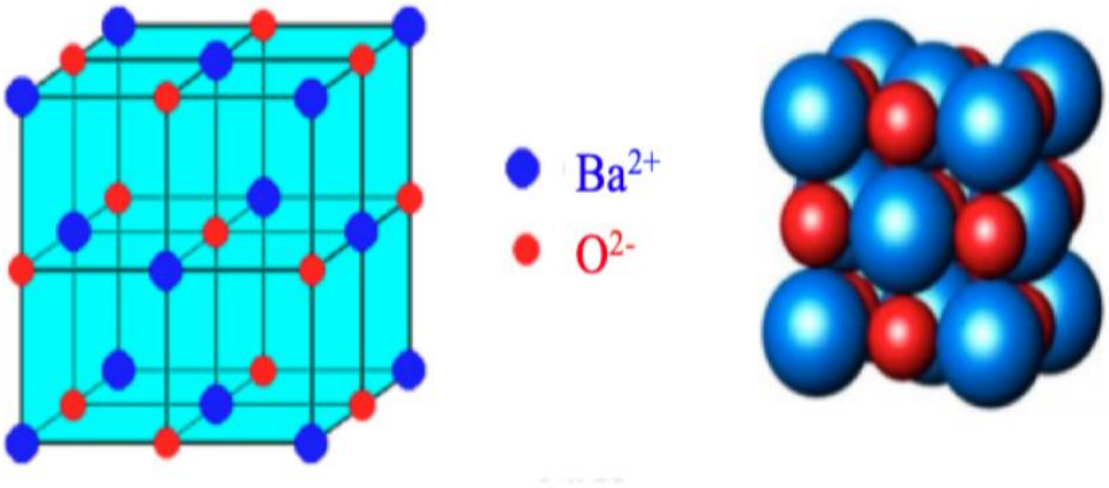
تحتوي على أيونات مضادة للكربونات والكرومات والفلوريد والأكسالات والفوسفات والكبريتات غير قابلة للذوبان تمامًا في الماء[87] .

الجدول 1-1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للباريوم ومركبات الباريوم

	Barium	Barium acetate	Barium carbonate	Barium chloride	Barium hydroxide	Barium oxide	Barium sulfate
CAS Registry number*	7440-39-3	543-80-6	513-77-9	10361-37-2	17194-00-2	1304-28-5	7727-43-7
Molecular formula	Ba	$Ba(C_2H_4O_2)_2$	$BaCO_3$	$BaCl_2$	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	BaO	$BaSO_4$
Molecular weight	137.34	255.43	197.35	208.25	315.48	153.34	233.4
Melting point, °C	725	41*	1740 (α form, at 90 atm)*	963	78	1923	1580 (decomposes)
Boiling point, °C	1640	no data	decomposes	1560	550*	2000	1149 (monoclinal transition point)*
Vapor pressure, mm Hg	10 at 1049 °C	no data	essentially zero*	essentially zero*	no data*	essentially zero*	no data*
Water solubility, g/L	forms barium hydroxide	588 at 0 °C, 750 at 100 °C	0.02 at 20 °C, 0.06 at 100 °C	375 at 20 °C*	56 at 15 °C, 947 at 78 °C	38 at 20 °C, 908 at 100 °C	0.00222 at 0 °C, 0.00413 at 100 °C
Specific gravity	3.5 at 20 °C	2.468	4.43	3.856 at 24 °C	2.18 at 16 °C	5.72	4.50 at 15 °C

يوجد الباريوم في العديد من المجموعات الغذائية. في معظم الأطعمة ، يكون محتوى الباريوم منخفضًا نسبيًا (أقل من 3 g/ 100 g) باستثناء الجوز البرازيلي ، الذي يحتوي على نسبة عالية جدًا من الباريوم (150–300g / 100 g) يعتبر الخبز أكبر مصدر للباريوم الغذائي ، إذ أسهم بنحو 20٪ من إجمالي المدخول[88]. في الشكل المعدني ، يكون الباريوم شديد التفاعل ، ويتفاعل بسهولة مع الماء لإطلاق الهيدروجين. في محلول مائي ، يوجد على شكل أيون بشحنة + 2. أسيتات الباريوم والكلوريد والهيدروكسيد والنترات قابلة للذوبان في الماء ، في حين أن زرنيخات الباريوم والكرومات والفلورايد والأكسالات والكبريتات ليست كذلك. بالمقارنة مع هيدروكسيدات الكالسيوم والسترونتيوم ، فإن هيدروكسيد الباريوم هو أقوى قاعدة للذوبان في الماء وأقوى. بالإضافة إلى ذلك ، يكون تحويل هيدروكسيد الباريوم إلى أكسيد بالتسخين أكثر صعوبة من هيدروكسيدات الكالسيوم والسترونشيوم المقابلة. يتحول أكسيد الباريوم إلى بيروكسيد بسهولة أكبر من أكاسيد القلوية الأخرى[89]. أكسيد الباريوم BaO ، يحدث على شكل بلورات مكعبة أو سداسية عديمة اللون ؛ أكسيد الباريوم شديد التفاعل تجاه ثاني أكسيد الكربون في وجود بخار الماء ، ويتحول إلى الهيدروكسيد والكربونات عند تعرضه للهواء . أكسيد

الباريوم ، الذي يمكن أن يتفاعل مباشرة مع الأكسجين ليعطي البيروكسيد قابل للذوبان في الميثانول والإيثانول الذي يشكل الألكوكسيدات. [90] يستخدم BaO لإضفاء قوة محسّنة على البورسلين ، كمحفز قاعدي صلب ، في الأسمنت الخاص ، . عند تسخينها في الهواء أو الأكسجين إلى 500 درجة مئوية ، يتحول أكسيد الباريوم بسهولة إلى بيروكسيد الباريوم .



الشكل 1-21 يمثل البنية البلورية لأوكسيد الباريوم النانوي

تُعرف المواد النانوية لأكسيد المعدن الأنتقالي ، مثل أكسيد النحاس وأكسيد الحديد وأكسيد الباريوم (BaO) وأكسيد القصدير وأكسيد الزنك وأكسيد التيتانيوم وما إلى ذلك ، بأنها من بين أغنى عائلة المواد النانوية نظرًا لدراستها المتزايدة وتطبيقاتها المرنة . [91-99] ، التي لها خصائص مواد تعتمد على الحجم مقارنة بمراحلها الضخمة ، مما يجعلها تستخدم على نطاق واسع في مختلف المجالات مثل المستشعرات ، والمحركات ، والموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية ، والمكثفات ، والعلوم البيئية ، والعلوم الطبية الحيوية ، وبطاريات Li-ion ، والخلايا الشمسية ،صناعة الأدوية [100] ، المحفزات [101]. بصرف النظر عن هذا ، كان يُنظر إلى BaO على أنها مفيدة بشكل كبير في انبعاثات مجال الإلكترون [102] ، والحفاظ على التراث الثقافي وترميمه مثل المصنوعات الورقية واللوحات الجدارية [103-104] ، والتصوير التشخيصي ، وأدوية تقويم العظام ، والتطبيقات الطبية الحيوية الأخرى. حتى الآن ،

تم تطوير العديد من طرق تحضير BaO Nanoparticles (BaO-NPs) لإنتاج مواد نانوية بأحجام وأشكال مختلفة مثل sol-gel ، والطريقة الكيميائية ، والحرارة المائية ، والتحلل الحراري ، وتشعيع الميكروويف ، والترسيب السريع ، وما إلى ذلك. [106-105]. من بين طرق التحضير هذه ، اكتسب طريق الترسيب المشترك الكثير من الشعبية في الصناعات بسبب الطريقة السهلة للتركيب ، ودرجة الحرارة المنخفضة والطاقة ، والنهج الفعال من حيث التكلفة وغير المكلف للحصول على عائد جيد وإنتاج على نطاق واسع.

10.1 البابونج

Chamomile

البابونج هو الاسم الشائع للعديد من ازهار الاقحوان اسمها العلمي Matric aria chamomilla ينتمي البابونج الى عائلة Asteraceae وهو نبات عشبي سريعة النمو [107] موطنه جنوب وشرق اوربا وتنتشر زراعته في مصر ايضا يظهر في اشهر الربيع والصيف ولهو رائحة عطرية مميزة [108] يعد البابونج من النباتات الطبية ومن أهم النباتات التي نالت عناية العلماء والباحثين في مجال تصنيع الأدوية لما لهو من أهمية في معالجة الامراض والحفاظ على صحة الانسان [109] وله أهمية اقتصادية لدخوله مستخلصاته ضمن الصابون الطبي؛ كما يستخدم في علاج الجروح وكمرهم خارجي في علاج الامراض الجلدية [110-111] يستخدم البابونج في علاج الزكام وتستعمل ازهاره للغرغرة واتهاب اللوزتين [112] يحتوي البابونج على مواد فعالة كثيرة مثل صبغة Apigenin ومادة التانين والازولين ومركبات الايزوبيتانول والايزومايل [113] ويحتوي على مركبات الفلافونويدات والكومارينات وكلوكوزيدات والمركبات الفينولية[114-115] ؛ إذ إستخدم في العديد من الأنشطة البايولوجية ضد أنواع من الفطريات والبكتريا. اكدت الدراسات على سلامة وامان استخدام البابونج ولكن

الاستخدام المفرط او الجرع العالية ولمدة طويلة قد تحدث حساسية جلدية [116] وفي هذه الدراسة تم استخدام مستخلص البابونج لتحضير اكاسيد نانوية ومقارنة فعالياته ضد خط خلايا سرطان المبيض والعظام .

11.1 الميرمية Salvia officinalis

الميرمية او Salvia احد أهم اجناس عائلة Liliaceae ويضم حوالي 900 نوع منتشر في جميع انحاء العالم [117] عثر على الميرمية لاول مرة في بلدان البحر الابيض المتوسط وانتشرت في نهاية المطاف الى إنجلترا وفرنسا وسويسرا [118] يزرع بعض اعضاء هذا الجنس لاستخدامهم في التوابل الغذائية او عوامل النكهة في مستحضرات التجميل والعطور تستخدم انواع عدة في الطب التقليدي لعلاج الألتهابات الجرثومية والملاريا [119] تضمنت البحوث والدراسات تشخيص بعض المركبات الفعالة في سيقان واوراق الميرمية وتشخيص بنيتها الكيميائية ودراسة فعاليتها ضد بعض انواع الجراثيم الشائعة جذبت أنواع الميرمية او Salvia الباحثين لخصائصها البيولوجية إذ أظهرت تاثير قوي مضاد للطفرات [120] ومضاد للميكروبات [121] مضاداً للبكتريا ،مضاد للفطريات ومضاد للسرطان ومضاد للاكسدة وكذلك لتحسين الأداء الادراكي والمزاج [122–125].تشير الدراسات السابقة الى احتواء الميرمية على زيوت طيارة وفلافونيدات ،احماض فينولية وان المادة الفعالة تعود الى المركبات الموجودة في الزيت [126] ولقد اثبتت الدراسات الحديثة ان للميرمية تطبيقات صحية في الوقاية والحد من مخاطر الاصابة بامراض مثل مرض الزهايمر (AD) هذا الأضطربات العصبية هي الكثر شيوعاً للخرف [127] ، لقد تم الدراسة ان شرب شاي الميرمية منع مراحل بداء

تسرطن القالون اظهرت مستخلصات هذا النبات تاثيرات مثبطة للنمو على خطوط خلايا سرطان الثدي ، سرطان عنق الرحم وسرطان القالون والمستقيم [128–130].

12.1 النشاط المضاد للسرطان لاكاسيد الباريوم النانوية

Anticancer activity of barium oxide nanoparticles

تعد تقنية النانو المؤشر المثير لبعض امراض السرطان إذ اثبتات الدراسات ان للمواد النانوية إمكانية في تدمير الاورام مع الحد الأدنى من الضرر للاعضاء السليمة مقارنتها بطرق العلاج التقليدية (العلاج الاشعاعي والعلاج الكيميائي)،ولقد أظهرت انوأع من المواد الغير عضوية كعوامل فعالة لاعلاج الاورام السرطانية [131] ، ومن هذه المواد اوكسيد الباريوم النانوي (BaO) واستخدام الكيمياء الخضراء مستخلصات البابونج والميرمية وغالباً ما تواجه هذه المواد النانوية مشاكل مثل معدل التوصيل ضعيف نتيجة التوزيع الغير متجانس للحجم والهياكل النانوية الغير منتظمة ولقد اثبتت النتائج التي تم التوصل الية ان اوكسيد الباريوم النانوية مع الكيمياء الخضراء بوجود مستخلص البابونج والميرمية عامل جيد لاعلاج الامراض السرطانية [132] .

13.1 اهداف البحث Aim of the study

إن الهدف من هذه الدراسة تطوير طريقة تخليق منخفضة الكلفة وسريعة وحميدة بيئيا لذا يمكن ايجاز اهداف البحث بما يأتي :

- ❖ تحضير بعض اكاسيد الباريوم النانوي (BaO) بأستخدام طريقة بسيطة التكاليف كطريقة الترسيب الكيميائي المشترك وطريقة الكيمياء الخضراء لكل من مستخلص البابونج ومستخلص الميرمية .
- ❖ تشخيص مركبات اكاسيد الباريوم النانوية المحضرة بطرق كيميائية وفيزيائية مختلفة (FTIR,XRD,SEM,EDX).
- ❖ دراسة فعالية أكاسيد الباريوم النانوية كعامل مضادة للخلايا السرطانية عن طريق اضافة تراكيز مختلفة على خط خلايا السرطانية العظام والمبيض واجراء اختبار MTT .
- ❖ حساب قيمة الجرعة النصف المميتة(IC50) لـ BaO النانوية على خط خلايا السرطانية للعظام والمبيض .