



- Nanotechnology/ B 490
- College of Science
- Biology Department
- First Semester 2024
- Lecturer: Intisar Albandar



طرق تصنيع الجسيمات النانوية

Nanoparticles synthesis methods

تتعامل تقنية النانو مع تركيب مواد نانوية ذات أشكال وأحجام مختلفة ودراسة تطبيقاتها المحتملة. ومع ذلك، تنتوع طرق تصنيع المواد النانوية اعتماداً على نوع الجسيمات المنتجة. خلال السنوات الماضية اتجه الإنسان إلى استخدام مواد النانو بكثرة في مختلف الصناعات لما لها من خواص لا تتواجد ضمن مثيلاتها ذات الحجم الأكبر لذلك سعى إلى تحضير مواد النانو صناعياً للحصول على الجزيئات التي يريدها معتمداً على طرق تطورت مع تقدم هذا المجال. لقد أتاحت إمكانية التحكم الدقيق في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية، مثل الشكل والحجم وكيمياء السطح الفرص لتكييف هذه الهياكل النانوية مع التطبيق المطلوب. لذا فعند تصنيع المواد النانوية يؤخذ بالاعتبار ثلاث خصائص مهمة ومنها يتم تصنيف المواد النانوية الى انواع مختلفة وهذه الخصائص هي:

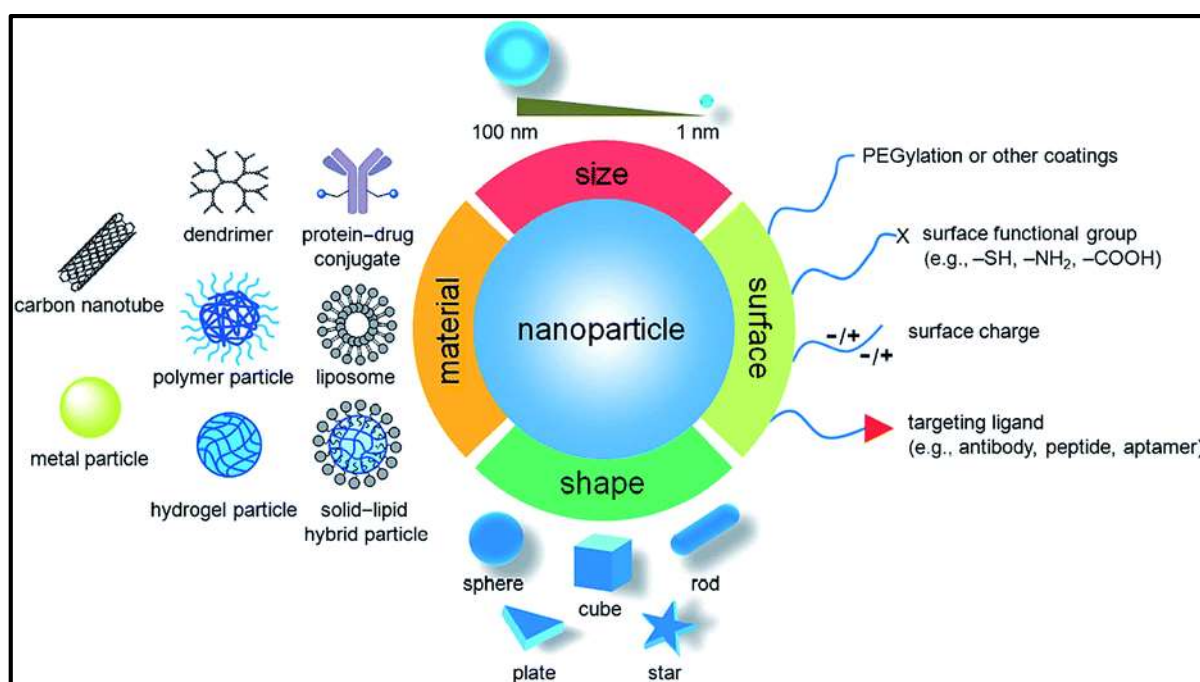
1- أشكال الجسيمات النانوية Shapes of nanoparticles

2- أحجام الجسيمات النانوية Sizes of nanoparticles

3- تركيب سطح الجسيمات النانوية Surface structure of nanoparticles

في المقاييس النانوية ، توجد المواد المصنعة بين 1 و 100 نانومتر وتقدم أشكالاً وظيفية مفيدة بشكل فريد. غالباً ما تمتلك هذه الأشكال ذات الحجم النانوي خصائص كيميائية وفيزيائية مميزة مقارنة بنظيراتها من المواد السائبة وهذا مستمد من نسبة السطح إلى الحجم الكبيرة. وتختلف تطبيقات الجزيئات النانوية باختلاف حجم المواد النانوية المنتجة نفسها والتي سمحت بتطبيق تقنية النانو في الصناعة، الزراعة، الطاقة، أنظمة التحفيز الضوئي البيئية، هندسة المواد، أجهزة الاستشعار، والإلكترونيات، بالإضافة إلى تطبيقات البصريات والصيدلة في المجال الطبي.

يلعب الهيكل السطحي للجسيمات النانوية دورًا رئيسيًا في خصائص التحفيز الكهربائي والمغناطيسي والحساسية الضوئية والتوصيل الحراري والاستخدامات الطبية مثل نقل الأدوية والجينات وغيرها من التطبيقات. أن حساسية البنية السطحية هذه لها أهمية كبيرة بالنسبة للمواد المعدنية النانوية، وقد وجد انه من خلال التحكم في شكل الجسيمات النانوية، يمكن الحصول على جسيمات نانوية ذات بنية سطحية محددة جيدًا، أي ترتيب وتنسيق ذري سطحي محدد وبالمثل، عند تغيير حجم الجسيمات، يتأثر أيضًا الهيكل السطحي لهذه الجسيمات النانوية المعدنية التي يتم التحكم في حجمها بشدة. بهذه الطريقة، من المهم للغاية تطوير مجسات حساسة لتوصيف البنية السطحية لهذه المواد.



ان حجم الجسيمات النانوية يكون سببا في نوعية التقنية المستخدمة لتصنيع الجسيمات النانوية. بالاضافه الى ان طبيعة الاستخدام يشكل عملا حاسما في طبيعة التقنية المتبعة للتصنيع. هنالك تنوع واسع في تقنيات انتاج تراكيب نانوية وبدرجات متفاوتة من الجودة والسرعة والتكلفة، وتدرج جميع هذه التقنيات ضمن تصنيفان رئيسيان وهما الطريق التنازلي والطريق التصاعدي.

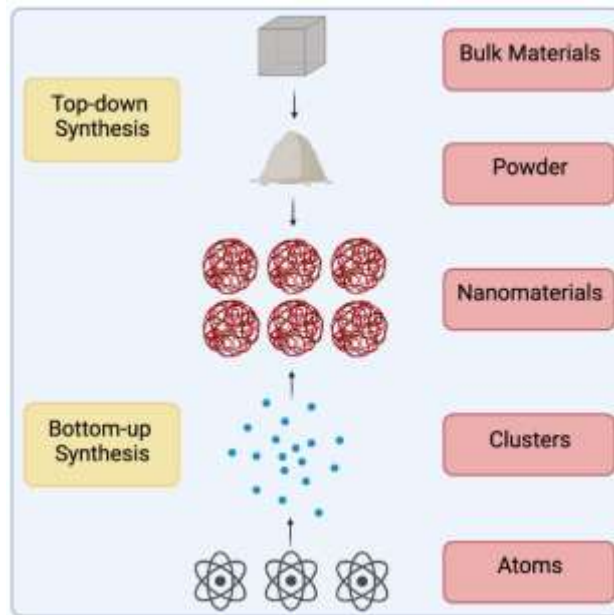
1- الطريق التنازلي (تقنية الاعلى-اسفل) Top-down Technology

وتسمى هذه الطريقة مجازا بطريقة التقطيع او التجزئة (عملية تحول المواد ذات الحجوم الكبيرة الى حجوم اصغر ولنفس الكتلة المادية) وهي تعتمد على مبدأ استئصال الذرات او الجزيئات من المواد الاصلية ذات الحجوم الكبيرة في المسلك

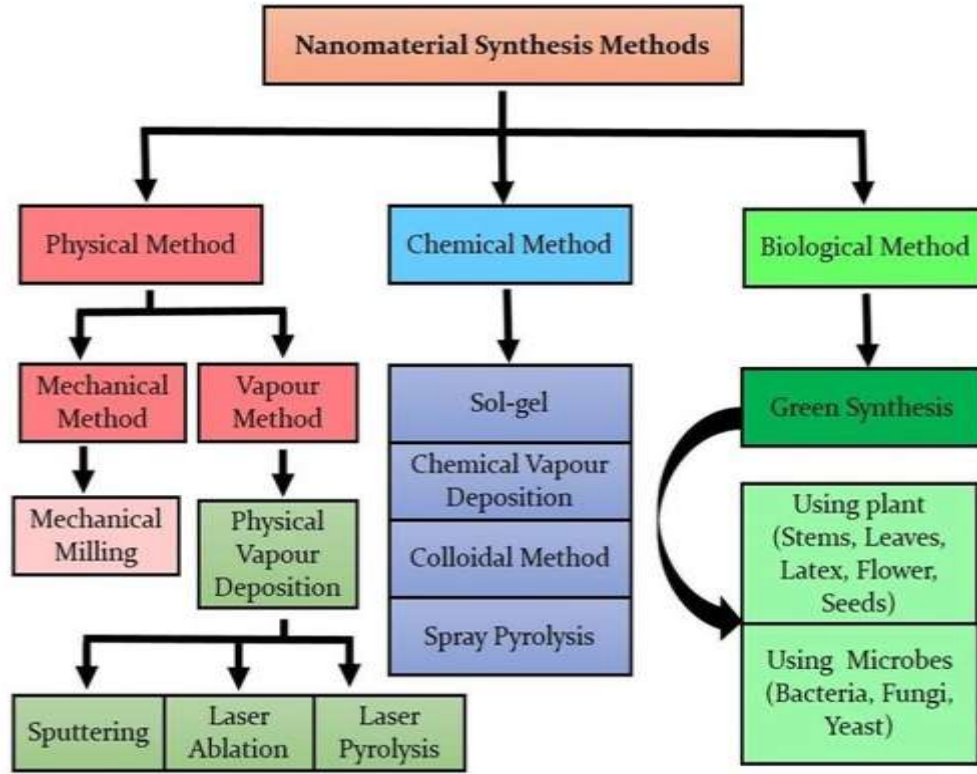
التنازلي. حيث تبدأ بحجم محسوس من المادة محل الدراسة وتُصَغَّر شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى المقياس النانوي. ان استخدام الاغشية الرقيقة للمواد تعتبر من الطرق الشائعة في هذا المجال لإنتاج المواد النانوية وحسب القياسات المطلوبة, وقد استخدمت هذه التقنيات للوصول إلى مركبات إلكترونية مجهرية كشرائح الكمبيوتر وغيرها. ومن التقنيات المستخدمة في ذلك الحفر الضوئي، القطع، الكحت والطحن الا انه تستخدم عدة تقنيات اخرى لاسيما تقنية القطع الميكانيكي وتقنية التحكم الهندسي الفائق. ان استخدام هذه التقنيات للحصول على المواد النانوية بصورة مباشرة او تصنيعها يعتمد على استخدام المواد المايكروية التركيب. وأصغر حجم أمكن الوصول إليه في حدود 100 نانومتر ولازال البحث مستمراً في الحصول على أحجام أصغر من ذلك.

2- الطريق التصاعدي (تقنية الاسفل-اعلى) Bottom-up Technology

ان هذه الطريقة تركز على عملية التجميع والبناء لدقائق النانو من جسيمات اصغر (الذرات والجزيئات). لغرض الحصول على دقائق ذات حجم وشكل مطلوب فان هذه الطريقة تعتمد على متغيرات التفاعل الكيميائي ونوع نظم السيطرة المتبعة لكل تفاعل تجميع . يتم البدء بالمستوى الذري وبناء الجزيئات بدقة متناهية عن طريق عملية التجمع الذاتي للذرات والتي تترتب فيها الذرات بتركيب معين خاضع لطبيعتها الدقائقية. تعتمد صناعة اشباه الموصلات الحديثة على نمو البلورات التي تعطي مثالا جيدا على طريقة التجمع الذاتي (النمو الذاتي).



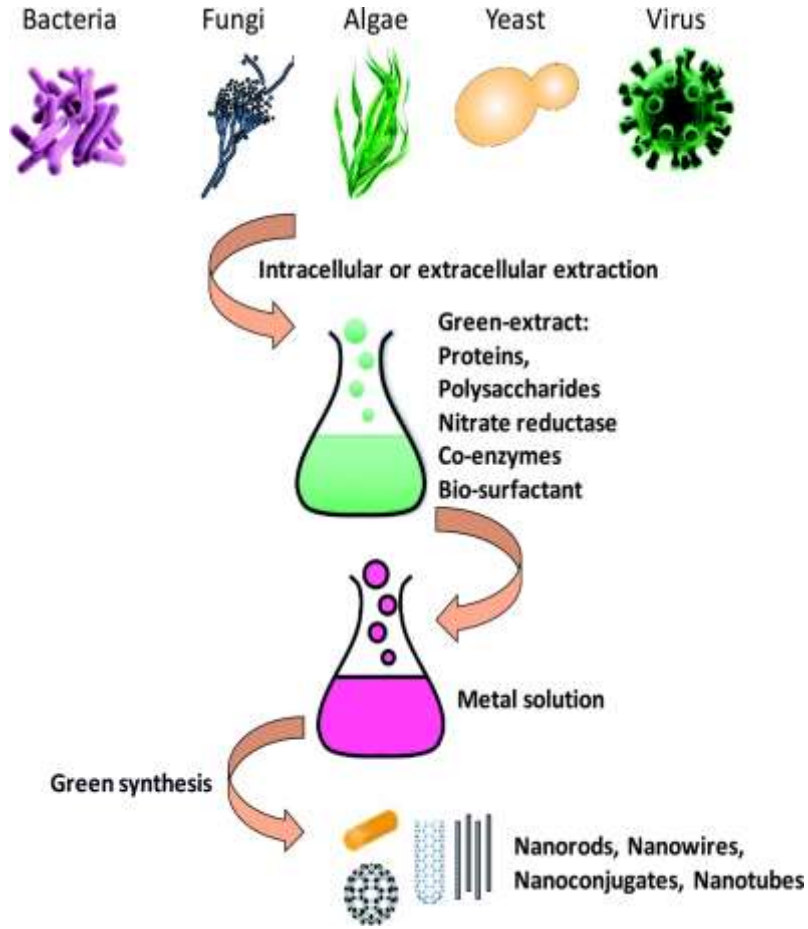
ومن هذه الطرق الرئيسية تظهر ثلاث طرق معتمدة لتصنيع الجسيمات النانوية بكافة اشكالها واحجامها ونوع المواد المصنعة لها. والطرق الثلاث هي: 1- الطرق البيولوجية: 2- الطرق الفيزيائية و 3- الطرق الكيميائية:



الطرق البالوجية لتصنيع الجسيمات النانوية

Biological Methods of Nanoparticle Synthesis

تعد من ابسط واسهل الطرق وارخصها وهي صديقة للبيئة لذلك عرفت بالطرق الخضراء (Green methods) وهي من طرق التصنيع من الاسفل للاعلى "Bottom-up". وقد تطورت العمليات الخضراء لإنتاج الجسيمات النانوية ليصبح فرعاً مهماً من فروع تكنولوجيا النانو. يمكن استخدام الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات والخمائر والطحالب وكذلك يستخدم على نطاق اوسع أجزاء مختلفة من النبات لتحضير المواد النانوية المختلفة.



(أ) استخدام البكتيريا

تشارك الكائنات الحية في تصنيع الجسيمات النانوية عن طريق اختزال الكائنات الحية الدقيقة الأيونات وتحويلها إلى معادن بأحجام نانوية في وجود إنزيمات ناتجة عن أنشطة الخلية بسبب نقل الإلكترون. أن التكوين الداخلي أو الخارجي للجسيمات النانوية يعتمد على الموقع الذي تتشكل فيه، حيث يحدث تشكل الجسيمات النانوية في وجود الإنزيمات داخل الخلايا نتيجة للفاعل الكهروستاتيكي بين أيونات المعادن والمجموعات موجبة الشحنة في الإنزيمات (البروتينات) لجدار الخلية. وتتشكل الجسيمات النانوية خارج الخلايا عن طريق احتجاز أيونات المعادن على سطح الخلايا واختزالها في وجود الإنزيمات. تتضمن آلية التخليق الحيوي للجسيمات النانوية ثلاث خطوات: محاصرة أيونات المعدن، والاختزال البيولوجي، ثم تخليق الجسيمات. يحدث اختزال أيونات المعادن إلى ذرات معدنية من خلال إنزيمات الاختزال مثل اختزال النترات، والذي يعتمد على إنزيم NADPH.

في قاع البحر وفي الظروف اللاهوائية، تستخدم البكتيريا المغناطيسية الجسيمات المغناطيسية المغلفة بالبروتين لتخليق جسيمات أكسيد الحديد المغناطيسي النانوية، أما في المختبر، يمكن إنتاج الجسيمات المغناطيسية التي تستخدم في التطبيقات الطبية المختلفة بقطر 20-45 نانومتر باستخدام البكتيريا. ومن الأمثلة الأخرى لتصنيع الجسيمات النانوية باستخدام البكتيريا

هو تصنيع جزيئات الذهب النانوية بحجم 10-20 نانومتر خارج الخلية باستخدام بكتيريا التمثيل الضوئي *Rhodopseudomonas capsulata*, كما تم انتاج جسيمات البلاديوم النانوية خارج الخلية باستخدام بكتيريا

Pseudomonas

(ب) استخدام الفطريات

تتضمن عملية تصنيع الجسيمات النانوية داخل الخلايا الفطرية اختزال ايونات المعادن من خلال عدة مراحل بمساعدة إنزيمات جدار الخلية، حيث يتم امتصاص الأيونات السالبة على سطح الخلايا الفطرية، ثم يتم اختزال الأيونات المعدنية إلى الشكل الذري المحايد، وبعد ذلك يتم تكوين الجسيمات. ولكن في بعض الحالات يمكن أن تمر الأيونات داخل الخلايا الفطرية وبالتالي تختزل بفعل عمل الإنزيمات على غشاء الخلية أو داخل السيتوبلازم، على سبيل المثال، يعمل أيون الفضة كركيزة مرتبطة إلى إنزيم الاختزال، حيث يحول NADPH إلى NADP لإطلاق الإلكترونات التي يتم استخدامها في تحويل المادة إلى الحالة النانوية. كذلك يمكن انتاجها خارج الخلية بمساعدة النشاط الانزيمي لانزيم NADPH ومثال عليها إنتاج جسيمات الفضة النانوية ثابتة الحجم والمستقرة باستعمال المستخلصات الفطرية التي تختزل ايونات الفضة إلى جزيئات معدنية وتكوين الجزيئات النانوية. تعد هذه الجزيئات النانوية مستقرة لفترات طويلة بسبب النشاط الانزيمي المختزل لمركب NADPH. ووجد ان انواع مختلفة من الفطريات تساهم في انتاج الجسيمات النانوية مثل *Aspergillus sp.*، *Penicillium sp.*، *Fusarium sp.* مثال على ذلك استخدام فطر *Fusarium oxysporum* لتحضير جزيئات الفضة النانوية. أيضا أنتجت جسيمات نانوية كروية بإضافة ملح نترات الزنك لراشح *Aspergillus fumigatus*.

(ج) استخدام الطحالب

اكتسبت NPS المستقرة والمنتجة من الطحالب اهمية كبيرة باعتبارها أقل سمية وسهلة التعامل، وفعالة من حيث التكلفة كما انها تنمو بشكل سريع. تمتلك الطحالب القدرة على التراكم المفرط للمعادن وتحويلها إلى NPS، مما يشير إلى أنها الخيار الأمثل للتوليف الأخضر. استخدمت NPS الطحلبية المنتجة حيويًا في العديد من التطبيقات الطبية الحيوية، والتي تشمل مضادات الجراثيم، ومضادات الأكسدة، وإزالة الجذور الحرة، ومضادات الفطريات، ومضادة للسرطان. من بين جميع أنواع الطحالب، يعتبر *Turbinaria conoides* واحدًا من أكثر الأنواع التي تستخدم في تصنيع AuNPs. تم تحضير العديد من الأشكال، مثل AuNPs متعددة التشتت ومستطيلة ومستديرة ومثلثة. كما تم تحضير جسيمات الذهب النانوية بنسبة 95% خارج الخلية من طحالب *Sargassum wightii*.

د) استخدام الفيروسات

في السنوات الأخيرة بدأ نهج جديد لاستغلال الفيروسات وكبسولاتها في التقنية الحيوية في التغيير نحو استخدامها في تطبيق تقنية النانو. الباحثان دوغلاس ويونغ (من جامعة ولاية مونتانا في الولايات المتحدة الأمريكية) هم أول من استخدم الكبسولة الفيروسية كجسيمات نانوية الحجم.

* من عيوب عملية تخليق المواد النانوية باستخدام البكتيريا والفطريات والطحالب والفيروسات ان بعض منها مسببة للأمراض وبالتالي هناك حاجة لزيادة تدابير السلامة في المختبر.

استخدام مستخلصات من اجزاء مختلفة من النبات لتصنيع المواد النانوية

استخدمت المستخلصات النباتية من اجزاء مختلفة من النبات كالأوراق والسيقان والجذور وقشور وبذور الثمار والأزهار والنباتات العشبية والطبية لتخليق الجسيمات النانوية. يتم فيها اختزال الجسيمات النانوية المعدنية بواسطة المركبات العضوية الموجودة في النباتات مثل الفلافونيدات والأحماض الأمينية والكربوكسيلية، الكيتونات، الفينولات والبروتينات، تعمل هذه المواد كعوامل اختزال جيدة لإنتاج الجسيمات النانوية.

من الأمثلة على تصنيع المواد النانوية باستخدام المستخلصات النباتية هو استخدام المستخلص المائي لجذور الزنجبيل (*Zingiber officinale*) وذلك بتسخين مزيج المستخلص النباتي مع نترات الفضة (AgNO_3) عند حرارة 60°C وتم الحصول على جسيمات الفضة النانوية بحجم (20.4 نانومتر).

كما استخدم المستخلص المائي لجذور الشوندر/البنجر (*Beta vulgaris*) لتصنيع جسيمات الفضة النانوية باستخدام مستخلص الجذور الى محلول نترات الفضة ولوحظ تغير لون المزيج الى البني الداكن في اشارة الى تشكل جسيمات الفضة النانوية . وتم تصنيع جسيمات الذهب النانوية AuNPs باستخدام مستخلص جذور السرخس حيث تغير لون المزيج تدريجيا حتى اصبح أحمر دلالة لتشكيل جسيمات الذهب النانوية كروية الشكل وبأبعاد 5 – 20 نانومتر. تم انتاج جسيمات اوكسيد الزنك كروية الشكل بقطر 25 - 40 نانومتر باستخدام مستخلص نبات الفجل. اما اوراق النباتات فقد استخدمت على نطاق واسع في مجال التصنيع الحيوي لجسيمات الفضة النانوية حيث استخدم بعض الباحثين المستخلص المائي لأوراق الازدرخت (*Melia azedarach L.*) في تصنيعها وكانت الجسيمات الناتجة كروية الشكل تراوحت أبعادها في حدود 18 - 30 نانومتر. واستخدم كذلك المستخلص المائي لأوراق اكليل الجبل (*Rosmarinus officinalis*) لتصنيع جزيئات الكبريت النانوي بحجم 5 - 80 نانومتر. واستخدمت كذلك بذور النباتات لتصنيع الجسيمات النانوية كما في استخدام المستخلص

المائي لبذور الرمان (*Punica granatum* L.) لتصنيع جسيمات الفضة النانوية بحجم 19-54 نانومتر. استخدمت العديد من المستخلصات النباتية لتصنيع اوكسيد النحاس النانوي مثل مستخلص اوراق التفاح. استخدم المستخلص المائي لجذور (*Chromolaena odorata*) لتصنيع Fe_3O_4 NPs باضافة املاح الحديد الى المستخلص النباتي لانتاج جزيئات اوكسيد الحديد النانوية كروية الشكل وبابعاد 5.6 - 18.6 نانومتر. كما وظف المستخلص المائي لثمار القارنيا الأوروبية (*Cornus mas* L) لتصنيع جزيئات اوكسيد الحديد النانوية الكروية الشكل بقطر 20 - 40 نانومتر وقد كان لهذه الجسيمات اثارا ايجابيا في زيادة الكتلة الحيوية لساق وجذور بادرات الشعير.

