

التصنيع الأخضر لنانو أكسيد النحاس واستخدامه في حماية الأختام النحاسية من التآكل

Green Synthesis of Copper Oxide Nano nano and use it in corrosion

protection of copper seals

م.د/ القدس مختار حامد الأدغم

مدرس - قسم ترميم الآثار - كلية الفنون الجميلة - جامعة المنيا

Dr. Alquds Mokhtar

Lecturer - Department of Antiquities Creation - Faculty of Fine Arts - Minia University

ahmadhusni_7@yahoo.com

المخلص

يتناول البحث دراسة التركيب الأخضر لنانو أكسيد النحاس واستخدامه كطلاء واقى من التآكل لبعض الأختام التاريخية ، مع ترميم تلك الأختام التاريخية وفهم آلية التآكل والتلف وعزلها بمركب نانوي وهو الهدف الذي يرنو إليه البحث .

تمت الدراسة بعمل تصنيع أخضر لنانو أكسيد النحاس باستخدام مستخلص مائي من قشور ثمار نبات الرمان وتجفيفها وطحنها جيدا ثم خلطها مع كبريتات النحاس لإنتاج جسيمات نانوية من أكسيد النحاس حيث تعمل المركبات الحيوية المتواجدة في قشور الرمان علي اختزال وتثبيت جسيمات نانو أكسيد النحاس، وتم فحص جسيمات نانو أكسيد النحاس الناتجة بالميكروسكوب النافذ حيث أظهر أن حجم الجسيمات النانوية تتراوح بين 15:20nm والميكروسكوب الالكتروني الماسح SEM الذي أظهر تبلور جسيمات نانو أكسيد النحاس ذات الشكل الكروي وتحليل جسيمات نانو أكسيد النحاس الناتجة من مستخلص قشر الرمان بحيود الأشعة السينية XRD أظهر اشارات واضحة لتواجد أكسيد النحاس، وتحليلها بتشتيت الأشعة السينية EDX تواجد لعناصر الأكسجين والنحاس وعناصر المركبات الحيوية التي تتواجد بقشور الرمان، والتحليل بالأشعة تحت الحمراء أظهرت تواجد لمجموعة الهيدروكسيل و تواجد لمجموعة C=C الناتج عن المركب النباتي لقشر الرمان وتواجد لرابطة Cu-O التي تشير لتواجد جسيمات نانو أكسيد النحاس عند الطول الموجي 562cm^{-1} وعملية ترميم الأختام تمت بالتوثيق لفوتوغرافي ثم الفحص والتحليل لعينات الأختام كانت بالفحص باستخدام الميكروسكوب الضوئي المحمول لدراسة سطح العينة وشكل طبقة التآكل ، والتحليل باستخدام حيود الأشعة السينية XRD لمعرفة مركبات التآكل التي أظهرت أكاسيد النحاس وكلوريدات النحاس التي تدل علي تواجد مرض البرونز علي سطح الأختام النحاسية، وكذلك التحليل باستخدام الميكروسكوب الالكتروني الماسح المزود بوحدة تشتيت الأشعة السينية EDX لدراسة سطح عينات الأختام النحاسية وشكل طبقات التآكل ومعرفة تركيب سبيكة النحاس حيث كانت سبيكة البراس Brass (سبيكة من النحاس والزنك) وعناصر التآكل من الكلور والأكسجين والكربون، ثم علاج وترميم الأختام بالتنظيف الميكانيكي والتنظيف الكيميائي باستخدام محلول حمض الستريك Citric acid solution (3%) و محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH 3% لقدرتهم علي إذابة وتحلل كلوريدات النحاس المتكونة علي سطح الأختام ثم الغسل بالماء للتخلص من المركبات الكيميائية الناتجة عن التنظيف، والتجفيف بالماء والكحول الإيثيلي ثم عزل وطلاء الأختام بطلاء نانوي بالفرشاة من نانو أكسيد النحاس من المستخلص النباتي لقشور ثمار الرمان مع محلول اللسيستين L-Cysteine في الكحول الإيثيلي 5% حيث أظهر تغطية جيدة ومقاومة جيدة للماء والتآكل كما وضح من فحص وتحليل الأختام بعد الطلاء النانوي باستخدام الميكروسكوب الضوئي وقياس زاوية الاتصال ومقاومة التآكل .

الكلمات المفتاحية:

النانو الأخضر ، نانو أكسيد النحاس ، أختام ، تآكل ، ترميم

Abstract:

The research deals with studying the green composition of copper oxide nano and its use as a protective coating against corrosion for some historical seals, with the restoration of these historical seals and understanding the mechanism of corrosion and damage and isolating them with a nano-composite, which is the goal that the research seeks. The study was conducted by making a green manufacturing of copper oxide nanoparticles using an aqueous extract of pomegranate peels, drying and grinding them well, then mixing them with copper sulfate to produce copper oxide nanoparticles, as the biological compounds present in pomegranate peels reduce and stabilize copper oxide nanoparticles. The resulting copper oxide nanoparticles were examined by a transmission microscope, which showed that the size of the nanoparticles ranged between 15:20nm and the scanning electron microscope (SEM), which showed the crystallization of spherical copper oxide nanoparticles. By analyzing the copper oxide nanoparticles produced from the pomegranate peel extract by X-ray diffraction (ERD), clear signals of the presence of copper oxide were shown, and their analysis by X-ray diffraction (EDX) showed the presence of oxygen, copper, and the elements of the biological compounds present in pomegranate peels. Infrared analysis showed the presence of the hydroxyl group and the presence of the C=C group resulting from the plant compound of the pomegranate peel and the presence of the Cu-O bond, which indicates the presence of copper oxide nanoparticles at the wavelength 562cm-1. The process of seal restoration was done by photographic documentation, then examination and analysis of the seal samples was done by examining using a portable light microscope to study the surface of the sample and the shape of the corrosion layer, and analysis using X-ray diffraction XRD to identify the corrosion compounds that showed copper oxides and copper chlorides that indicate the presence of bronze disease on the surface of the copper seals.

Keywords:

Nano Green, Nano Copper Oxide, Seals, Corrosion, Restoration

1- المقدمة

تتمثل أهمية الأختام باحتوائها على معلومات دينية وسياسية واقتصادية بالإضافة إلى النواحي الجمالية والفنية لشعب ما، وقد استخدم الإنسان الأختام في بداية الأمر من التوثيق والتأمين علي ممتلكاته، والختم في اللغة من فعل ختم أي طبع والخاتم أي ما يختم به ويلبس في الأصبع وختم الكتاب أي الطبع عليه بالختم حتي لا يطلع عليه أحد، فالختم الاسطواني عبارة عن أسطوانة مكون من العديد من الخامات كالطين أو الحجر والعظم والعاج، وكان يصنع بها ثقب لإدخال الخيط يعلق به الختم أو مثبت بحلقة، وقد نقش بنقوش ذات موضوعات دينية أو دنيوية.(محمود -2015)

ارتبط ظهور الأختام بالحضارات المختلفة منذ القدم فقد عثر على بعض الخواتم للملوك والأمراء المصريين القدماء منذ العصر العتيق منقوش عليها اسم صاحبها وألقابه منقوشة باللغة الهيروغليفية في شكل فصوص مستطيلة، (Selim - 2016) ويعتبر الختم الاسطواني الخاص بالهرم الأكبر من أهم الأختام في عصر الدولة القديمة مصنوع من البازلت واستخدم في ختم الوثائق والأراضي الموهوبة للهرم،(Rawash - 2016) ولم يقتصر استخدام الأختام علي الحضارة المصرية والعراقية القديمة فقد استخدمه البطالمة والرومان ونقشوا عليه أسمائهم ورسوماتهم، أما العرب قبل الإسلام فاتخذوا الختم اسوة بالحضارات السابقة.(سالم -2002)

اتخذ الرسول (صلي الله عليه وسلم) الختم لمراسلة الملوك والحكام لدعوتهم للإسلام بعد علمه أنهم لن يقبلوا رسائله إلا وعليها ختمه الشخصي وكان من الفضة وبه فص من العقيق المنقوش عليه من الأعلى الله ومن الوسط رسول ومن أسفل محمد وكانت تقرأ من أسفل لأعلى وقد شكلت الكتابة بالحفر بالمقلوب وبشكل مستقيم ، (Sijpesteijn-2018) وقد استمر الخلفاء الراشدون حتي عثمان رضي الله عنه في اتخاذ خاتم الرسول حتي فقد، وقد صار الخلفاء علي هذا النهج في اتخاذ الخاتم وأصبح رمز من رموز السلطة السياسية وشعاراً رسمياً للدولة (رشيد-2009)، أما في العصرين الأموي والعباسي فقد التزم الخلفاء بالختم وكونه من السنن السلطانية ونقشوا عليه ما يحلو لهم من عبارات موجزة عامرة بالإيمان والثقة بالله والتوكل عليه، وأقنعتي العلماء وعامة المسلمين بهذه السنة باستخدام الأختام. (محمد-2023)

أما في العصر المملوكي فكانت الأختام صغيرة جداً بحيث لا يتعدى قطرها 2سم ولكنها مليئة بالزخارف والعبارات الكتابية واتخذت العديد من الأشكال منها البيضاوي والدائري والمثلث والسداسي وتعددت ما بين الأختام السلطانية والرسمية والشخصية، أما في العصر العثماني فتعددت الأختام السلطانية منها الصغير الخاص بالسلطان وآخر بالحرملك وآخر للمراسلات الأخرى اليومية، وتعددت الخطوط التي نقشت على الأختام كالخط الثلث والخط الفارسي ،(جيبيل-2024)، وتعددت المواد التي استخدمها الإنسان في صناعة الخاتم فهناك خواتم من المعدن (الذهب والفضة والنحاس والرصاص والحديد) والخشب والعاج والطين عليها نقوش ورموز ذات دلالات عميقة، ويعتبر الخاتم المنقوش من الحلي التي تزين بها الملوك واندافاً لقراراتهم في الحكم. (Sijpesteijn-2018)

توسع إنتاج النحاس وسبائكه وخاصة سبيكة البراس (نحاس +زنك) في العصر الإسلامي وخاصة العصر العثماني وذلك لتوافر المواد الخام وسهولة التصنيع، وتم استخدام سبائك النحاس في تشكيل الأختام منها التشكيل بنقنية الصب حيث يتم التشكيل بصهر السبائك المعدنية وصبها في تجويف (قالب) يحاكي فراغه الداخلي تفاصيل الشكل المطلوب بأقصى دقة . (Abdel Naby -2018) وتتم زخرفة سطح الكتابة والنقوش للأختام بالحفر علي القالب بالمقلوب حيث يتم عمل نقوش زخرفية وكتابتية بالخطوط العميقة فوق السطح و تكون الزخارف الغائرة أقل من مستوى السطح ، وتتم باستخدام أقلام من الصلب المدبب على سطح الختم والطرق عليها باستخدام الجاكوش على أن يكون الصانع قد قام بتحديد الزخارف المراد قشطها مسبقاً ثم تنعم وتصلق . (Arafa-2016) أما الزخارف على الأختام بتفريغ بعض العناصر الزخرفية مع الأجزاء التي تتخللها وتحديد الزخارف ثم تفريغها بآلة قطع تشبه المنشار ذات حافة حادة قاطعة مختلفة الأحجام أو بالمشابك وذلك عن طريق الدق بمطرقة أو جاكوش ثم تنعم المناطق المفرغة بعد ذلك بالمبرد . (Porter-2010)

تتعرض الأختام التاريخية النحاسية عند تعرضها للهواء الجوي إلى التآكل الذي يعرف بعملية تلفائية طبيعية يتم فيها إعادة المعدن إلي حالته الطبيعية الثابتة التي كان عليها قبل استخلاصه والسبب الرئيسي في عملية التآكل عدم ثبات أو استقرار السبيكة حيث تميل إلي العودة لحالة الاستقرار التي كانت عليها قبل الاستخلاص (Patel-2014) ولهذا يتم تطبيق الطلاء الواقي من التآكل ،ويطبق الطلاء اعتمادا علي درجة الالتصاق بالسبيكة المعدنية، وسمك الطبقة، والنفاذية. (Molina-2023) ويتم إعداد سطح الأختام النحاسية بالتنظيف والغسيل والتجفيف بالكحول قبل تطبيق الطلاء لتوفير التصاق جيد علي السطح، (Shi-(2021) والطلاء النانوي عبارة عن الطلاءات التي يتم إنتاجها عن طريق استخدام بعض المركبات في مقياس النانو 1:100nm إلي البوليمرات لتحسين خصائص الطلاء التقليدية بسبب حجم الجسيمات الصغير ومساحة سطحها الكبير .

(Ben Mosbah-2020) وتستخدم مواد النانو المعدنية كمثبطات لتآكل وكموانع لتآكل المعادن لما تتميز به من خصائص كهربية وكيميائية فيزيائية وبصرية فريدة نظراً لحجمها الدقيق جداً وحدود الحبيبات العالية، وتظهر نشاط كمضاد للبكتريا نظراً لما تتمتع به من مساحة سطحية كبيرة والتي توفر اتصال مع الكائنات الحية الدقيقة حيث تهاجم غشاء الخلية وتتفاعل

مع البروتينات والمركبات الأخرى مثل الحمض النووي حيث تهاجم السلسلة التنفسية مما يؤدي إلى انقسام الخلايا وبالتالي موت خلايا البكتيريا والفطريات. (Asif-2022)

تعمل طلاءات المواد النانوية المعدنية على تعزيز الأكسدة الوقائية وتشكل طبقة واقية ذات التصاق فائق على سطح الأثر المعدني، وبالتالي فإن الجمع بين المواد النانوية والبوليمرات التي تستخدم كطلاءات واقية من تآكل المعادن تؤدي إلى نتائج جيدة جداً بحيث تتميز المواد النانوية بالعديد من الخواص الميكانيكية والفيزيائية بسبب حجم حبيباتها الدقيق جداً، فتجمع بين خواص البوليمرات العضوية من المرونة ومقاومة الماء وبين خواص المواد غير العضوية الحديثة مثل الصلابة والنفاذية ومقاومة البكتيريا والفطريات (Brunelli-2021)

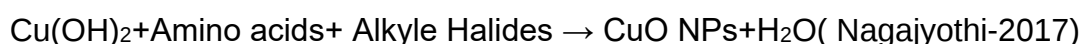
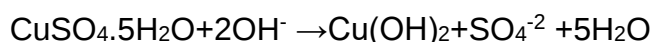
وتهدف الأغشية النانوية المستخدمة في طلاء أسطح الأختام النحاسية إلى تحسين خواصها من خلال تغطيتها بمواد (جسيمات نانوية من أكاسيد الفلزات التي تتمتع بصلادة فائقة ومقاومة عالية للتآكل حيث تزيد من المراكز النشطة وبالتالي إعداد طلاء بمقاومة أكبر للتآكل. (Baglioni-2021) إن صلابة أكسيد النحاس النانوي في الطلاء تجعله فعال في تقليل الاحتكاك ويحسن مقاومة التآكل ويقلل من ذوبان وتآكل النحاس في البيئات الرطبة نتيجة لصغر حجم الحبيبات وتقليل المسامية في الطلاء في درجات الحرارة المنخفضة. (Mahmood-2018)

تتعدد تقنيات تصنيع مواد النانو منها الفيزيائية والكيميائية التي تعتمد على تقنيات الرش الحراري والاختزال وتقنية السول جول (Sol -Gel) وهي من تقنيات الكيمياء الرطبة وتتم بإذابة مساحيق المواد الأولية المحضرة سابقاً بحيث يتكون محلول غروي "Sol" ويعتبر من خواصه أنه "مانع" تتعلق به رواسب الحبيبات النانوية فائقة النعومة التي تنتج مواد وجسيمات نانوية متميزة ولكن ذات تكلفة عالية حيث تحتاج طاقة عالية وقت أكثر وتحتاج إلى مواد كيميائية مكلفة وخطرة وغير صديقة للبيئة (Nkanyiso-2024)، أما تقنيات التصنيع (التخليق) الأخضر لمواد النانو تعد أكثر استدامة وأماناً على البيئة والإنسان واقتصادية أكثر لأنها تعتمد على الكيمياء الخضراء حيث تستخدم مذيبات آمنة بيولوجياً ولا تستخدم مواد كيميائية ضارة وتتميز بالسرعة في الإنتاج. (- Nangare -2020) وبالتالي فقد تم عمل العديد من الأبحاث والتجارب على بعض أوراق النباتات وثمار الفاكهة والفطريات والطحالب وبعض البكتيريا لتصنيع مواد نانو وجسيمات نانوية معدنية مثل الذهب والفضة والزنك والنحاس والنيكل والحديد (Voloshyna-2023)، ويعتمد مبدأ التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية المعدنية هو اختزال الأيونات المعدنية إلى جسيمات نانوية معدنية (Karthik-2018)، يمكن التصنيع النباتي للجسيمات النانوية المعدنية بثلاث طرق، الطريقة الأولى تكون داخل الخلايا (داخل النبات) وذلك بزراعة نباتات في تربة غنية بأملاح المعادن والطريقة الثانية تكون خارج الخلايا (باستخدام المستخلصات النباتية) وذلك باستخلاص المركبات الحيوية ومن ثم خلطها مع أملاح المعادن معملياً، وباستخدام المركبات الكيميائية الغنية بالأملاح المعدنية المترابطة داخل النباتات ذاتياً ومن ثم يتم سحبها (Sriramulu-2020)، وتعتمد هذه الطرق على تواجد العديد من الجزيئات الحيوية مثل الأحماض الأمينية والكربوهيدرات المتمثلة في السكريات البسيطة والمتعددة والبروتينات والدهون القلويات والجلوسيدات في المستخلصات النباتية والبيولوجية التي تعمل على اختزال الأيونات المعدنية وتجميعها لتكوين جسيمات نانوية معدنية أكثر استقراراً. (Patil-2020)، ونلاحظ تباين أحجام وأشكال وخصائص الجسيمات النانوية المعدنية بسبب التباين في اختزال الجزيئات الحيوية بالنبات وكذلك ظروف التجربة من وقت التفاعل وتركيز أملاح المعادن ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة (Nath-2013) (Radulescu-2023)

تعد مواد النانو المعدنية المستخلصة من النباتات أكثر استقراراً وتسمح بتكون أحجام وأشكال مختلفة وأسرع في الإنتاج من مواد النانو المعدنية المستخلصة من الفطريات والبكتيريا التي تحتاج إلى رقابة صارمة عند زراعة الخلايا بجانب احتفاظ الجسيمات النانوية الناتجة من المستخلصات الفطرية على بعض الخلايا الفطرية والبكتيرية مما قد يسبب بعض الأضرار

مستقبلاً، أما المستخلصات النباتية فيتواجد بها مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل التي تقوم كعامل اختزال وتثبيت لجسيمات النانو المعدنية عن طريق التربينويدات والبوليفينولات والبوليولات المسؤولة عن الاختزال الحيوي للأيونات المعدنية. (Mukherjee -2024)

وقد تم إنتاج نانو أكسيد النحاس بالطرق الخضراء من نبات الصبار بلغ حجمه 20:30nm ذو شكل كروي ومرن وموزع جيداً (Sharmila -2017)، وكذلك تم إنتاج نانو أكسيد النحاس من أوراق نبتة (Carica papaya) حيث بلغ متوسط حجمه 140nm (Sankar -2014)، وتم إنتاج نانو أكسيد النحاس من مستخلص أوراق نبتة (Gloriosa splendid) حيث انتج نانو أكسيد نحاس كروي الشكل يتراوح حجمه بين 5:10 nm (Naika -2015)، وأيضاً تم الانتاج من المستخلص المائي لنبات النعناع حيث تم اختزال كبريتات النحاس وتثبيت أيونات النحاس (Cu₂) فتم الحصول علي جسيمات النحاس كروية الشكل بحجم 5nm (Annu-2019)، وتم استخلاص نانو أكسيد النحاس من المستخلص المائي للفاصوليا السوداء مع كبريتات النحاس (CuSO₄.5H₂O) حيث تم انتاجه كالتالي عن طريق تواجـد ايون الهيدروكسيل (OH⁻) من الماء وتفاعله مع كبريتات النحاس فينتج هيدروكسيد النحاس (Cu(OH)₂)، ومع خلطه مع المستخلص المائي للفاصوليا السوداء المحتوي علي البروتينات والأحماض الأمينية والكربوهيدرات المعقدة والقلويات فتعمل هذه المركبات الكيميائية النباتية علي تغليف وتحويل هيدروكسيد النحاس إلي جسيمات نانوية من أكسيد النحاس (CuO) ذات جسيمات نانوية كروية وسداسية الشكل غير منتظمة حجمها 26.6nm (Ganguly-2022)



2- المواد والطرق والأجهزة:

2-1-المواد :

2-1-1- تحضير نانو أكسيد النحاس الأخضر:

- ثمار الرمان (Punica granatum) من النوع المحلي في مدينة المنيا وتم تجميع الثمار الناضجة وتقسيرها باليد وتنظيف القشر بالماء .

- كبريتات النحاس CuSO₄.5H₂O من Loba Chemie Pvt.Ltd,107,Wodehouse Road,Mumbai40005.India.

- اللسيستين L-Cysteine من Loba Chemie Pvt.Ltd,107,Wodehouse Road,Mumbai40005.India.

-الكحول الميثيلي من الشركة المتحدة للكيماويات المعملية مصر

-الكحول الإيثيلي من الشركة المتحدة للكيماويات المعملية مصر .

2-1-2-الطريقة :

تم تقطيع قشور الرمان وتجفيفها في الظل في درجة حرارة الغرفة (30°:35°) ثم طحنها إلي مسحوق ناعم باستخدام الهون وتجفيفها في فرن عند درجة حرارة 40° لمدة 24 ساعة ثم يضاف عليه 1000مل من كحول الميثيلي في درجة حرارة الغرفة واذابتها جيداً لمدة 8ساعات وترشيحها بورق الترشيح. (Abdelazem-2021)

ثم إضافة 100ml من محلول كبريتات النحاس المائي إلى 50ml من مستخلص قشر الرمان مع التحريك المستمر ثم التسخين عند درجة حرارة 80° لمدة 10 دقائق ، ثم إعادة التقليب عند درجة حرارة 40° لمدة 4 ساعات ، ثم وضع المحلول في جهاز الطرد المركزي بسرعة 1000 دورة في الدقيقة ، عند درجة حرارة 4° لمدة 30 دقيقة .

ثم اذابة المادة الناتجة في الماء المقطر وتعريضها لموجات فوق صوتية لمدة من 5 ثوان : 5 دقائق عند درجة حرارة 30±0.5° وذلك لفصل الجسيمات تم تجفيف المعلق النانوي الناتج في الفرن عند 70° لمدة 24 ساعة للحصول على الجسيمات النانوية في شكل مسحوق نانوي. (Ben Mosbah-2022)

وقد تم تحضير نانو أكسيد النحاس الأخضر في معامل مركز مصر لتقنية النانو جامعة القاهرة بالشيخ زايد. وقد تم تحضير محلول من الليسيستين في الكحول الإيثيلي 5% ، ثم وضع 0.5 جرام من نانو أكسيد النحاس في محلول الليسيستين في الكحول الإيثيلي .



شكل رقم (1) يوضح تحضير مركب العزل نانو أكسيد النحاس في الليسيستين المستخلص من قشر الرمان .

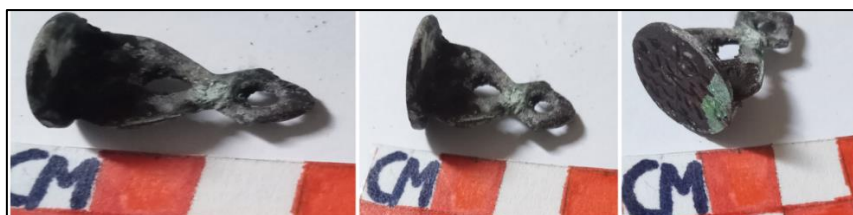
2-1-2-الأختام النحاسية

2-1-2-1- مدخل أثري:

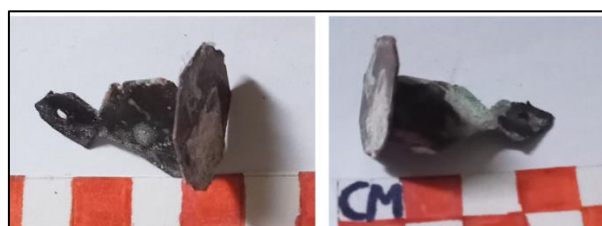
عدد 2 (ختمان) تاريخيان من المقتنيات الشخصية للباحثة يرجع تاريخها إلى بداية القرن العشرين الميلادي ،أختام دائرية نحاسية محفور عليها بالمقلوب كتابات باللغة العربية حيث كان طول الختم الأول 2.5سم وقطر سطح الختم 1.5سم ،والختم الثاني قطر سطحه 2سم وطوله 3سم .

2-2-1-2- التوثيق الفوتوغرافي :

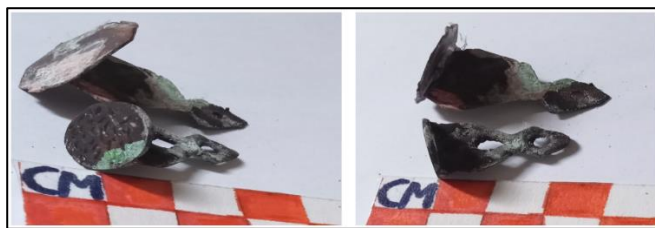
تم التوثيق باستخدام كاميرا Nikon موديل D3200 لتصوير الأختام .



شكل رقم (2) يوضح تواجد لمركبات التآكل على سطح الختم الأول



شكل رقم (3) يوضح الختم الثاني ومركبات التآكل على السطح

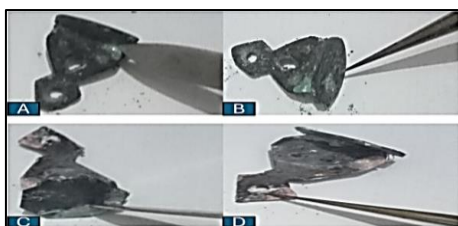


شكل رقم (4) يوضح الأختام التاريخية موضوع الدراسة .

2-3-2-1-2-3-2-1-2 عملية الترميم :

2-3-2-1-2-1-3-2-1-2 التنظيف الميكانيكي:

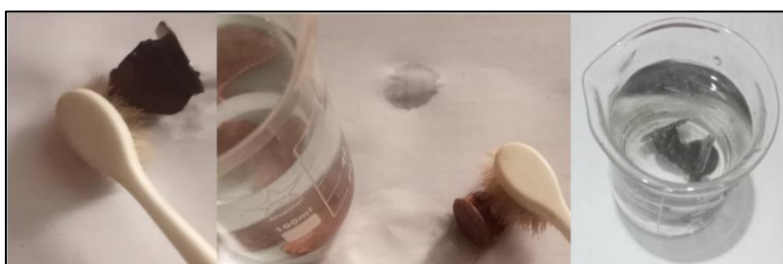
باستخدام الإبر الفولاذية والمشارط والفرر الخشبية لإزالة تراكمات الصدأ من سطح الأختام كما يوضح الشكل رقم (5).



شكل رقم (5) يوضح التنظيف الميكانيكي للأختام بالإبر والمشارط A,B وللختم الأول وC,D للختم الثاني .

2-3-2-1-2-2-3-2-1-2 التنظيف الكيميائي:

تم التنظيف باستخدام محلول حمض الستريك Citric acid solution وذلك في صورة محلول مخفف (3%) لقدرته علي إذابة وتحلل كلوريدات النحاس المتكونة علي سطح الأختام وتغير لون المحلول خلال دقائق إلي لون بني باهت وتم استخدام فرشاة خشنة لإزالة نواتج التآكل المتكونة علي سطح الأختام (Saleh-2017) ثم التنظيف في محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH (3%) لقدرته علي تنظيف مركبات التآكل من كلوريدات النحاس، حيث تم تحضير المحلول بوضع 20 جرام لكل لتر ماء ووضع الأختام به مع التنظيف بفرشاة خشنة، ثم الغسيل بالماء لإزالة بقايا المواد الكيميائية (Megahed-2020) كما يوضح الشكل رقم (6)



شكل رقم (6) يوضح التنظيف الكيميائي للأختام .

2-3-2-1-2-3-3-2-1-2 الغسيل والتجفيف:

تم غسل الأختام بالماء المقطر بعد التنظيف والتجفيف بالكحول الإيثيلي (Atta-2022)

2-3-2-1-2-4-3-2-1-2 العزل بنانو أكسيد النحاس الأخضر .

تم تطبيق طلاء نانو أكسيد النحاس المستخلص النباتي لقشور ثمار الرمان مع محلول السيستين L-Cysteine في الكحول الإيثيلي 5% علي سطح الأختام بالفرشاة كما يوضح الشكل رقم (7)، والسيستين هو حمض أميني يتكون من مجموعة أمينية (NH⁺) ومجموعة الكربوكسيل (COOH) ومجموعة (SH⁻)، وأظهر السيستين L-Cysteine كفاءة

عالية في تثبيط تآكل النحاس في الوسط الحمضي لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCL وحمض النيتريك nitric acid وفي الوسط القلوي حيث يكون طبقة واقية علي سطح النحاس. (Martinović -2023) (Raja-2014)



شكل رقم (7) يوضح عزل الأختام بنانو أكسيد النحاس في اللسيستين بالفرشاة.



شكل رقم (8) يوضح الأختام بعد العزل بنانو أكسيد النحاس في اللسيستين .

2-2- الأجهزة:

2-2-2- لفحص بالميكروسكوب الضوئي المحمول لسطح الأختام (OM)

اجرينا فحص سطح الأختام باستخدام الميكروسكوب الضوئي المحمول بتكبيرات مختلفة .

2-2-3- الفحص والتحليل بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح المزود بوحدة تشتيت الأشعة السينية SEM+EDX

اجرينا فحص وتحليل عينات سطح الأختام النحاسية وجسيمات نانو أكسيد النحاس الناتجة من المستخلص النباتي لقشور الرمان وذلك لفحص شكل وحجم جسيمات النانو وتحليل التركيب الكيميائي والتحليل العنصري ونقاء جسيمات النحاس النانوية الناتجة (Mittal-2013) باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح المزود بوحدة تشتيت الأشعة السينية ED-X+SEM ماركة (Model Quanta JSM-IT200 + ED-X Unit with accelerating Voltage 30) بتكبير (500x) (Kavitha-2021)

2-2-4- التحليل بحيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction:

اجرينا تحليل عينات الأختام وجسيمات نانو أكسيد النحاس الناتجة عن المستخلص النباتي لقشور الرمان بجهاز التحليل بحيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction مع استخدام أنبوبة المهبط من النحاس Tube Anode of Copper وتيار شدته (40) كيلو / فولت وقوته (55) مم/ أمبير وطول موجي 1.54.18 Å / أنجستروم وزاوية بدء $2\theta = 4^\circ$ (Sarfraz-2020)

2-2-5- التحليل بالأشعة تحت الحمراء Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

أجرينا تحليل لجسيمات نانو أكسيد النحاس الناتجة بالتحليل بالأشعة تحت الحمراء بجهاز Nicolet Nexus 870 في الطول الموجي $400-4000\text{ cm}^{-1}$ حيث تم تحليل العينة المطحونة مع بروميد البوتاسيوم وذلك للتعرف على المجموعات الوظيفية للجسيمات النانوية. (Awwad -2015)

2-2-6- الفحص بالميكروسكوب النفاذ TEM:

تم فحص الجسيمات النانوية الناتجة تحت الميكروسكوب الإلكتروني النفاذ TEM عند جهد تسريع 100KV وذلك لتحديد حجم الجسيمات النانوية الناتجة ، وتم تجهيز العينة للفحص بإذابتها مع الماء المقطر وتشتيتها بالموجات فوق الصوتية وترسيب نقطة أو اثنين من المعلق علي شبكة نحاسية مطلية بالكربون وتجفيفها بالهواء (Abhimanyu-2023) (Verma-2019)

2-2-7- الفحص بالميكروسكوب الضوئي للأختام بعد الطلاء بنانو أكسيد النحاس الأخضر:

تم فحص الأختام بعد الطلاء بنانو أكسيد النحاس المستخلص من قشور الرمان في اللسيستين بالميكروسكوب الضوئي المحمول.

2-2-8- قياس زاوية الاتصال للأختام بعد الطلاء بنانو أكسيد النحاس الأخضر :

قياس زاوية الاتصال للأختام بالماء المقطر باستخدام جهاز contact angle analyzer موديل T200 المصنع بـ Biolin Scientific لتقييم تأثير خشونة وملف السطح على خصائص البلل أثناء انتشار القطرات بـ 10 و 100 ميكرون. كل ركيزة لها فتحة في المنتصف بقطر 2 مم. يتم ضغط القطرة بحجم 0.3 مل من خلال هذه الفتحة بمساعدة مضخة المحقنة . (Feoktistov-2015)

2-2-9- التحليل باستخدام جهاز الاستقطاب :

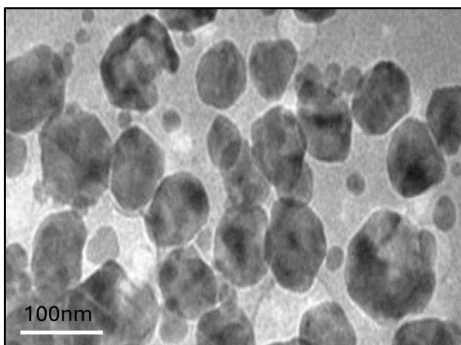
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

حيث إجريت قياسات التحليل الطيفي الكهروكيميائي بجهاز الاستقطاب ماركة AUTOLAB وتم قياس استقطاب الجهد الديناميكي وقياس مقاومة التآكل للأختام النحاسية بدون عزل وكذلك القطعة المعزولة بنانو أكسيد النحاس في اللسيستين من خلال منحنيات الاستقطاب الديناميكي التي تم الحصول عليها من (EIS) بوضع كل قطعة في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3.5% بالوزن واستخدام دائرة مفتوحة (O,P) ووقت الاستقطاب لجميع القطع 30 دقيقة والجهاز مزود بنظام قياس ثلاثي الأقطاب مع قطب مرجعي (Ag / Ag CL) وشبكة من البلاتين تمثل القطب المضاد ويتم وضع العينة ،وبذلك نحصل علي منحنيات Tafel لتحديد مقاومة التآكل للأختام .

3-النتائج والمناقشة :

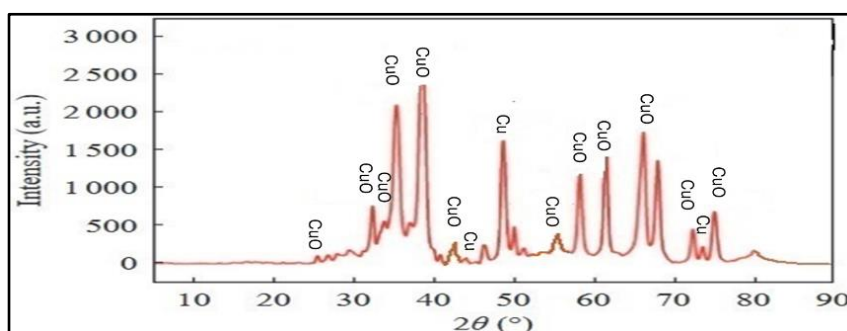
3-1-نتائج فحص وتحليل جسيمات نانو أكسيد النحاس الأخضر بعد التحضير :

اتضح من فحص جسيمات النحاس النانوية المستخلصة من مستخلص قشور الرمان باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النفاذ TEM بأن الجسيمات النانوية تتراوح بين 15:28 nm ذات شكل كروي وذات طبيعة بلورية كما يوضح الشكل رقم (9).



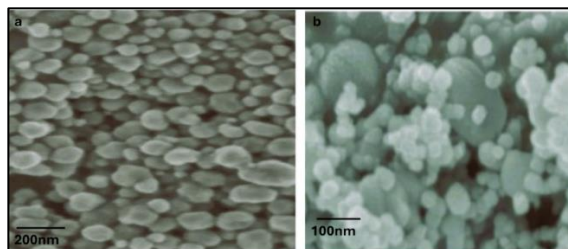
شكل رقم (9) يوضح جسيمات نانو أكسيد النحاس بـ TEM

اتضح من التحليل بحيود الأشعة السينية لجسيمات نانو أكسيد النحاس الناتجة من المستخلص النباتي لقشور الرمان تواجد أكسيد النحاس أحادية الميل في العينة كما يوضح الشكل رقم (10)

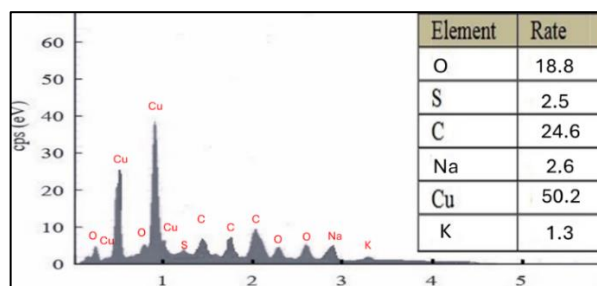


شكل رقم (10) يوضح نتائج تحليل جسيمات نانو أكسيد النحاس الأخضر بحيود الأشعة السينية .

اتضح من التحليل بشتيت الأشعة السينية EDX ظهور اشارتين والنحاس حيث ظهور شعاع من الضوء الأبيض على سطح العينة دلالة علي استجابة النحاس حيث تواجد 50.2%، والأكسجين 18.8% ، بينما الإشارات الأخرى الناتجة عن العناصر الكيميائية الناتجة عن المركبات الكيميائية النباتية من مستخلص قشر الرمان ،واتضح من الفحص بالميكروسكوب الالكتروني الماسح SEM لجسيمات نانو أكسيد النحاس المصنعة من مستخلص قشر الرمان تظهر شكلاً كروياً أملساً مع ترتيب الطبقات فوق بعضها لتشكل بنية معقدة مع تباين في توزيع شكل وحجم الجسيمات وذلك بسبب التكتل السطحي ويتأثر شكل الجسيمات الناتجة علي عدة عوامل منها تركيز عوامل الاختزال وظروف التفاعل وتواجد المركبات الحيوية في قشر الرمان كما يوضح الأشكال أرقام (11،12).

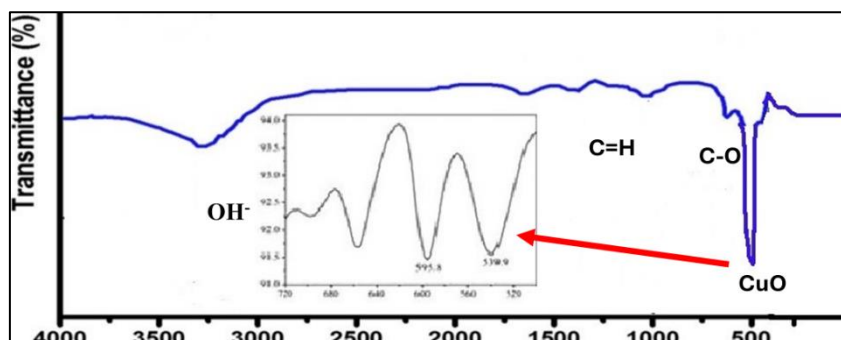


شكل رقم (11) يوضح التكتل السطحي والشكل الكروي لجسيمات نانو أكسيد النحاس الناتج من مستخلص قشور الرمان بـ SEM .



شكل رقم (12) يوضح نتائج تحليل عينة من نانو أكسيد النحاس المستخلص من قشور الرمان بالتحليل بـEDX

واتضح من التحليل بالأشعة تحت الحمراء احتواء مستخلص قشور الرمان على المركبات الحيوية التي تتضمن العفص Tannin وأحماض الإلاجيك Ellagic acids والكيثنين Kitchenin والبونيكالين Punicalin والبونيكالاجين Punicalagin والإلاجيتانين Ellagitannin القابلة للتحلل المائي، (Sanhueza-2022) والإلاجيتانين عبارة عن بوليفينولات ذات وزن جزيئي عالي وقابلة للذوبان في الماء و يحتوي مجموعة الهيدروكسيل التي تعمل على تثبيت جسيمات نانو أكسيد النحاس في كبريتات النحاس، (Benchagra-2021) حيث أظهر التحليل بالأشعة تحت الحمراء اهتزازات تمتد واسعة حول $3600:3200 \text{ cm}^{-1}$ الدلة على تواجد مجموعة الهيدروكسيد (OH^-) واهتزازات حول 1360 cm^{-1} يدل على المجموعات الكحولية والفينولية وظهور أيضاً لاهتزازات عند $2800:2970 \text{ cm}^{-1}$ الذي يعكس مجموعات أليكيل البونيكالاجين وظهرت اهتزازات عند 1740 cm^{-1} التي تعكس تواجد لمجموعات الكربونيل وتواجد للحلقات العطرية $\text{C}=\text{C}$ عند 1052 cm^{-1} وتواجد لمجموعة $\text{C}=\text{H}$ عند 1229 cm^{-1} وظهور لمجموعة $\text{C}-\text{O}$ عند 637 cm^{-1} الناتجة عن المستخلصات النباتية لقشور الرمان التي تعمل على اختزال وتثبيت جسيمات أكسيد النحاس النانوية وظهور اهتزازات حادة عند 526 cm^{-1} التي تعكس تواجد لجسيمات أكسيد النحاس النانوية كما يوضح الشكل رقم (13).



شكل رقم (13) يوضح نتائج التحليل بـFTIR لجسيمات نانو أكسيد النحاس الأخضر

ومن النتائج السابقة تأكد احتواء مستخلص قشور الرمان على العديد من المركبات الحيوية التي تقلل من أيونات المعادن وتعمل أيضاً على تثبيت جسيمات نانو أكسيد النحاس حيث تبدي جسيمات النحاس النانوية مقاومة للأكسدة في الظروف المحيطة وخاصة إذا تم دمجها مع بوليمر وخاصة اللسيستين وهذا يحقق طبقة واقية للمعادن النحاسية من التآكل (Magdass-2010)

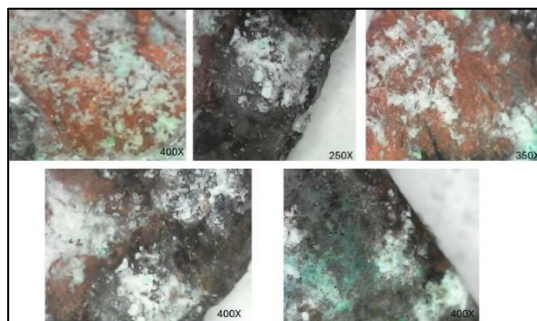
2-3 نتائج الفحص والتحليل للأختام قبل العلاج بالنانو الأخضر:

3-2-1 نتائج الفحص البصري :

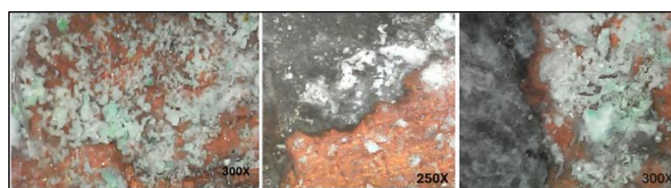
اتضح من الفحص البصري تواجد مركبات تآكل النحاس متماسكة يتراوح ألوانها بين الأخضر الفاتح والأبيض والرمادي والأسود غير قابلة للذوبان .

3-2-1 الفحص بالميكروسكوب الضوئي المحمول:

اتضح من خلال الفحص بالميكروسكوب الضوئي بدرجات تكبير مختلفة سطح تآكل خشن وتواجد لمركبات التآكل ذات اللون الأبيض والرمادي والأخضر الفاتح والأسود على الأختام نتيجة لتواجدها في بيئة متلفة كما بالشكل (14،15).



شكل رقم (14) يوضح تواجد لمركبات التآكل الخضراء والبضاء على سطح الختم الأول باستخدام الميكروسكوب الضوئي بتكبيرات مختلفة (250x,360x,400x).

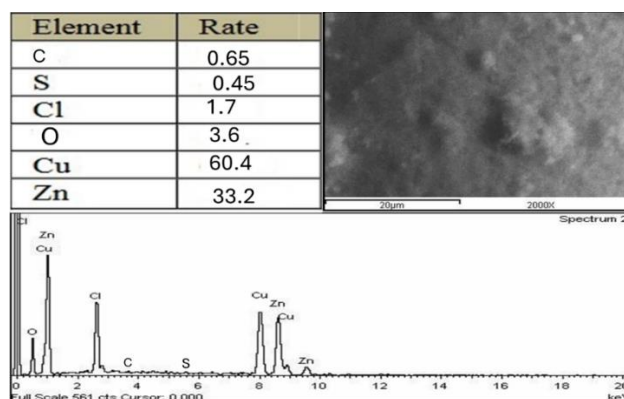


شكل رقم (15) يوضح تواجد لمركبات التآكل ذات اللون الأخضر والأبيض والأسود على سطح الختم الثاني بالميكروسكوب الضوئي بتكبيرات مختلفة (250x,300x).

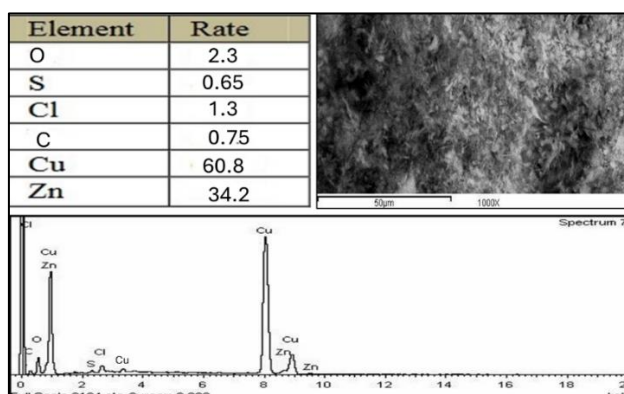
3-2-3 نتائج التحليل باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح المزود بوحدة تشتيت الأشعة السينية (SEM+EDX) للأختام :

اتضح من التحليل بتشتيت الطاقة السينية EDX أن الأختام مصنوعة من سبيكة البراس (النحاس والزنك) حيث كانت تواجد النحاس والزنك وتواجد عناصر تآكل من الكربون والكلور والكبريت والأكسجين كما بالشكل رقم (16،17) ناتج عن تواجد الأختام في وسط غازي متلف (Yan -2019)

واتضح تواجد أيون الكلوريد في البيئة المحيطة بالأختام النحاسية يعمل على تكسير طبقة أكسيد النحاسوز الكبريت التي تمثل طبقة وقاية للسطح، فيؤدي إلى نفاذ الأكسجين وبخار الماء وبالتالي تكون كلوريدات النحاس النشطة من الأتكاميت والباراكاميت والنانوكيت التي تمثل نشاط ظاهر لمرض البرنز وبالتالي زيادة احتمالية حدوث حفر على السطح ومع زيادة التفاعلات تؤدي إلى تحول المعدن إلى مركبات تآكل. (Zhang-2015)-(Zhou-2018)



شكل رقم (16) يوضح نتائج الفحص والتحليل بـ EDX+SEM للختام الأول الذي يتكون من سبيكة البراس (نحاس و زنك) وتواجد لعناصر التآكل من الأكسجين، والكربون والكلور والكبريت .



شكل رقم (17) يوضح نتائج الفحص والتحليل بـ EDX+SEM للختام الثاني الذي يتكون من سبيكة البراس (نحاس و زنك) وتواجد لعناصر التآكل من الأكسجين، والكربون والكلور والكبريت .

3-2-3- نتائج التحليل بحيود الأشعة السينية للأختام (XRD) :

اتضح من التحليل بحيود الأشعة السينية للأختام النحاسية كما بالشكل (18،19) تواجد لمركبات تآكل من:

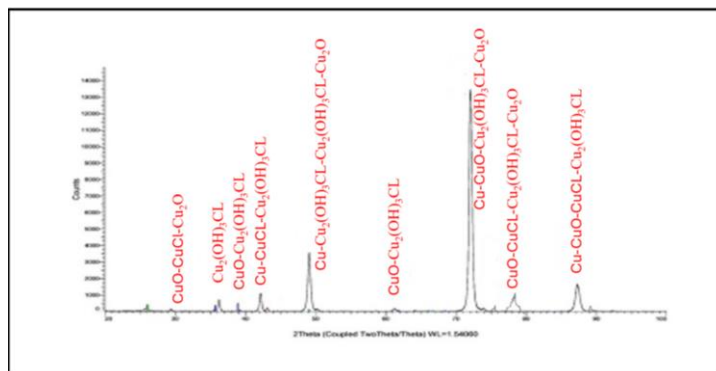
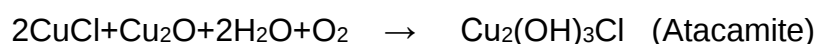
- Copper chloride Hydroxide Atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -cuprite Cu_2O tenorite CuO - Copper chloride CuCl - Copper chloride Nanatokit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

حيث تتعرض الأختام النحاسية للتآكل في الوسط الغازي الناتج عن التخزين حيث يتواجد عليها طبقة رقيقة من نواتج التآكل الناتج عن التفاعل مع الغازات (Hoshi-2017) حيث يتكون أكسيد النحاسوز الكبريت Copper oxide (cuprite (Cu_2O) على سطح الأختام النحاسية عند تعرضها للهواء المحتوي على الأوكسجين، ويمثل أكسيد النحاسوز (الكوبريت (Cu_2O) طبقة واقية رقيقة على السطح من التآكل (Goidanich-2011).

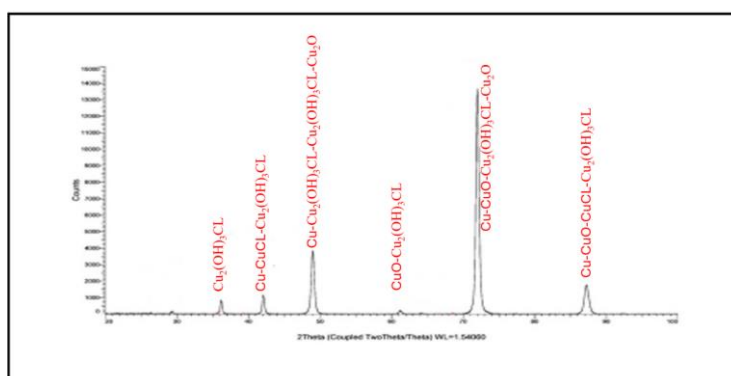
وعند التعرض الزائد لغازات التلوث المتلفة يحدث كسور في طبقة الكبريت ويتكون أكسيد النحاسيك الأسود (التيونريت tenorite CuO) حيث يتكون فوق طبقة أكسيد النحاسوز Cu_2O (الكوبريت) أو نتيجة لتحويله، ويعتمد معدل أكسدة أكسيد النحاسوز (كبريت) وتحويله إلى أكسيد نحاسيك (تيونريت) على ضغط وتركيز الأكسجين في الوسط المحيط

(Zhou -2018) وطبقة التيونريت غير ومقاومة كيميائيا حيث ينكسر تركيبها البلوري وتصبح مسامية وتسمح بنفوذ بخار الماء الذي يعتبر أساس لتكوين محلول إلكتروليتي وبذلك تسهل التفاعلات الكيميائية والصدأ الكهروكيميائي (Zhang -2014)

واتضح من التحليل تواجد لكلوريدات النحاس من Copper chloride Hydroxide Atacamite- Copper chloride Nanatokitite الناتجة عن تواجد الأختام النحاسية بوسط يحتوي علي غاز كلوريد الهيدروجين في وجود جو رطب مما يؤدي إلي تكوين حمض الهيدروكلوريك الذي يقوم بدور الموصل الكهربائي بين طبقة الأكسيد و سطح المعدن هذا بجانب سهولة نفاذية أيون الكلور السالب Cl^- خلال طبقة الأكسيد مما يؤدي إلي زيادة العيوب التركيبية فيها ، (Zhou 2017) فتتكون بلورات خضراء لكلوريد النحاسوز (النانتوكيت (Nantokitite($CuCl$) وكلوريد نحاسيك قاعدي أخضر اللون (أتاكاميت $Cu_2(OH)_3Cl$ (Atacamit) ويتوقف معدل تكوين هذه البلورات علي درجة تركيز أيونات الكلور في الوسط وطبقة الصدأ المسامية التي تسمح بنفاذ الأكسجين والماء إلي سطح الأختام النحاسية (Zhang-2024) يعمل كلوريد النحاسوز كمنشط في زيادة الرطوبة علي تكون طبقة من أكسيد النحاسيك CuO وطور من كلوريد النحاسيك القاعدي ذو لون أخضر طباشيري $Cu_2(OH)_3Cl$ (باراتاكيت (Paratacamite في صورة مسحوق غير متماسك يمكن أن ينفصل عن السطح . (Ma-2015)



شكل رقم (18) يوضح نتائج التحليل بحيود الأشعة السينية للختم الأول حيث يتواجد عليه مركبات تأكل من

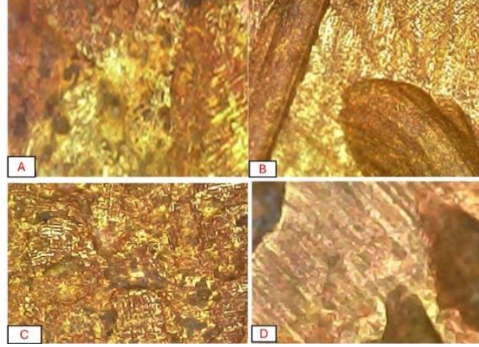


شكل رقم (19) يوضح نتائج التحليل بـXRD للختم الثاني حيث تواجد سطحه مركبات تأكل من



3-3- نتائج الفحص والتحليل للأختام بعد الطلاء والعلاج بالنانو الأخضر:**3-3-1- الفحص بالميكروسكوب الضوئي :**

اتضح من الطلاء بمركب النانو الأخضر تقليل خشونة سطح الأختام والحفر الناتجة عن مرض البرونز كما بالشكل رقم (20).

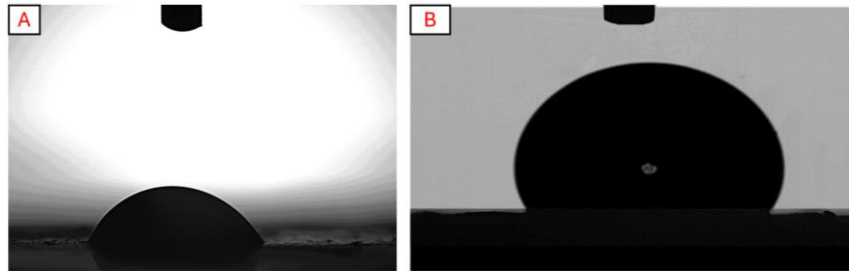


شكل رقم (20) يوضح A الختم الأول قبل العزل بمركب النانو، وB الختم الأول بعد العزل بنانو أكسيد النحاس C وللختم الثاني قبل العزل وD للخطم الثاني بعد العزل.

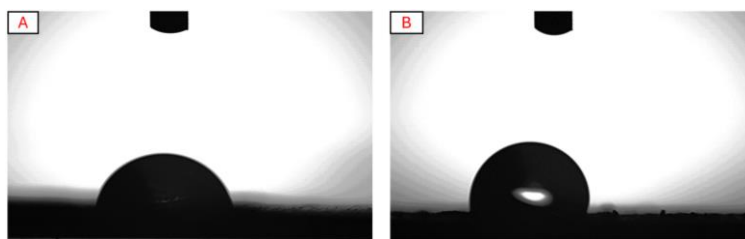
3-3-2- قياس زاوية الاتصال contact angle:

عند قياس زاوية الاتصال تكون الأسطح المحبة للماء بزاوية أقل من 90° أما الأسطح الطاردة للماء تكون بزاوية أكبر من 90° ويمكن تفسير ذلك بحقيقة أن زوايا التلامس لا تؤثر فقط على خشونة السطح (والتي تتميز بمعامل الخشونة k) ولكن أيضًا على شكل وترتيب الأخاديد والحفر الدقيقة على سطح النحاس، حيث أن التفاعل بين سبيكة البراس مع الماء أو الرطوبة يعتبر أهم أسباب التلف والتآكل مما يتطلب معه تطبيق مادة عزل لها القدرة على أن تجعل السطح طارد للماء واتضح أن مركب نانو أكسيد النحاس في اللسيستين له القدرة على تغطية المسام والمجاري والأودية والحفر الناتجة عن التآكل الذي تعرضت له الأختام النحاسية هذا من خلال زيادة زاوية الاتصال **contact angle** بين طبقة مركب النانو وسطح الأختام نظرا لقلّة المسام والأودية والشقوق والحفر بالسطح .

واتضح من قياس زاوية الاتصال كما بالشكل (21، 22) أن زاوية الاتصال للختم الأول بدون تطبيق مركب النانو أكسيد النحاس 62.29° ، بينما زاوية الاتصال للختم الأول المطبق عليه نانو أكسيد النحاس الأخضر كانت 108.47° وبذلك تكون طبقة حماية وعزل ذات فاعلية ومقاومة جيدة للماء (طاردة للماء)، في حين أن زاوية الاتصال للختم الثاني كانت 79.03° ، بينما زاوية الاتصال للختم الثاني المطبق عليه نانو أكسيد النحاس كانت 119.47° فتكون طبقة حماية وعزل ذات فاعلية ومقاومة جيدة للماء (طاردة للماء).



شكل رقم (22) يوضح A قياس زاوية الاتصال للختم الأول قبل العزل ، وB قياس زاوية الاتصال للختم الأول بعد العزل بنانو أكسيد النحاس .



شكل رقم (23) يوضح A قياس زاوية الاتصال للختم الثاني قبل العزل ،
B قياس زاوية الاتصال للختم الثاني بعد العزل بنانو أكسيد النحاس .

3-3-3 التحليل باستخدام جهاز الاستقطاب Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS):

وتبين من الجدول رقم (1، 2) أن معدل التآكل للختم الأول بدون العزل كان 0.02756 mm/year وعند تطبيق العزل بنانو أكسيد النحاس كان معدل التآكل 0.006415 mm/year ، و معدل التآكل للختم الثاني بدون العزل 0.67409 mm/year بينما معدل التآكل بعد العزل بنانو أكسيد النحاس في اللسيستين 0.04274 mm/year .
جدول رقم (1) يوضح قياس معدل الصدأ للختم الأول قبل العزل وبعد العزل بنانو أكسيد النحاس في اللسيستين .

	ba (V/dec)	bc (V/dec)	Ecorr, Calc (V)	Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm ²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)
Cu 1 without coating	1.2772	0.051786	-0.17593	-0.17601	2.37E-06	3.13E-05	0.02756	689.67
Cu with Nano- CuO	-0.35023	0.06082	-0.17037	-0.1708	5.53E-07	7.29E-06	0.006415	4382

جدول رقم (2) يوضح قياس معدل الصدأ للختم الثاني قبل العزل وبعد العزل بنانو أكسيد النحاس في اللسيستين .

	ba (V/dec)	bc (V/dec)	Ecorr, Calc (V)	Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm ²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)
CuO 2 withoutcoating	0.059447	0.071916	-0.47276	-0.47268	5.81E-05	0.000552	0.67409	25.598
CuO 2 with Nano- CuO	0.11147	0.12294	-0.368	-0.36791	2.09E-05	0.000199	0.04274	127.68

5-الخلاصة:

بسبب المخاوف من تغير المناخ وللحفاظ علي المعادن الأثرية فأصبح الاتجاه إلي البحث عن تقنيات صديقة للبيئة للطلاءات الواقية منها التصنيع الأخضر لمواد النانو المعدنية المستخدمة كموانع صدأ للمعادن الأثرية ،حيث يتميز التصنيع الأخضر للجسيمات المعدنية بالسرعة والتكلفة المنخفضة والأمان علي الانسان والبيئة ،وفي هذه الدراسة تم استخلاص جسيمات نانوية من أكسيد النحاس من المستخلص النباتي لقشور ثمار الرمان وتجفيفها وطحنها وتسخينها مع كبريتات النحاس حيث اختزلت المركبات الحيوية في مستخلص قشر الرمان الأيونات المعدنية من كبريتات النحاس وتشبيتها ،ثم خلط جسيمات نانو أكسيد النحاس مع اللسيستين في الكحول الايثيلي 5% لعمل مركب طلاء نانوي لحماية بعض الأختام التاريخية بعد إجراء

تنظيف ميكانيكي وكيميائي للأختام المصنوعة من سبيكة البراس وعليها مركبات تأكل من كلوريدات النحاس التي تمثل مرض البرونز الذي يؤدي إلي تواجد حفر وتأكل وقد يؤدي إلي تحول الأختام بالكامل لمركبات تأكل ،وأظهر المركب النانوي قدرة جيدة في مقاومة الماء والتآكل.

6-المراجع:

- 1- عاطف محمود (2015) " الأختام الوقفية المطبوعة علي المخطوطات الإسلامية" دراسات في آثار الوطن العربي، ص 205.
- 1- eatif mahmud (2015) "al'abtikarat almubtakarat fi majal tatwir alaibtikarat altiknulujiat waldhaka' alaistinaei" dirasat fi majal tatwir alwatan alearabii ,s 205.
- 2-ليث رشيد (2009) "أختام الرسول ٦-١١هـ/٦٢٧-٦٣٢هـ)" دراسات في آثار الوطن العربي، ص 1182-1154.
- 2-lith rashid (2009) " 'akhtam alrasul6-11 ha/627-632 hadaru) " dirasat fi athar alwatan alearabii ,s 1154-1182.
- 3- ساجد محمد (2023)"نقوش العلماء في العصر العباسي (132-656هـ/750-1258م)، مجلة التربية وللعلوم الإنسانية، المجلد 3، العدد 9، ص 510-236.
- 3- sajid muhamad (2023) "nuqush aleulama' fi aleasr aleabaasii (132-656h/750-1258ma), majalat altarbiat walileulum al'iinsaniat ,almujalad 3, aleaddad 9, s 510-236.
- 4-محمود رشدي جبيل واماني محمد خلف وأمنية محمد عثمانلي(2024) " نماذج من الأختام المطبوعة على الوثائق العثمانية المحفوظة بدار الوثائق القومية بالقاهرة " دراسة أثرية فنية " مجلة كلية لآثار، العدد 27، ص 1284-1259.
- 4-mahmud rushdi jubayl wamani muhamad khalaf wa'amniat muhamad eithmili(2024) " namadhij min al'akhtam almatbueat ealaa alwathayiq alwathayiqiat almahfuzat bidar alwathayiq alqawmiat bialqahira " dirasat eilmiaat najiha " majalat kuliyaat liathar,aleaddu27 ,s 1259-1284.
- 5- فاطمة سالم (2002) " دراسة مقارنة لنقوش الأختام الأسطوانية في كل من مصر الفرعونية والعراق القديم "دراسات في آثار الوطن العربي، ص 376-390
- 5- fatimat salim (2002) "muqaranat muqaranat mae qawsh aliaakhtam al'ustuaniaat fi kulin min misr alfireawniat waleiraq alqadima" dirasat fi tathir aleilaj almanzili allearabii ,s 376-390
- 6- Nkanyiso, C,N., Albertus, K,B., et al,(2024),” Green Synthesis, Characterization and Application of Silver Nanoparticles Using Bio flocculant: A Review” Bioengineering 2024,vol 11, issue 492,p1.
- 7-Patil,p,Sh.,2020, Ficus carica assisted green synthesis of metal nanoparticles: A mini Review, Biotechnology Reports, vol 28,p1.
- 8-Ben Mosbah, M.; Lassaad, M.; Khiari, R.; Moussaoui, Y. ,(2020)Current State of Porous Carbon for Wastewater Treatment. Processes,vol8,no12, 1651,pp1-29.

- 9-Nangare, S,N., Patil,P,O.,2020,” Green Synthesis of Silver Nanoparticles: An Eco- Friendly Approach” Nano Biomed. Eng, Vol. 12, Iss. 4,P282.
- 10- Asif,M., Yasmin,R., et al, (2022)” Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs), Structural Characterization, andtheir Antibacterial Potential” Dose-Response: An International Journal,p2.
- 11- Naika HR, Lingaraju K, Manjunath K, Kumar D, Nagaraju G, Suresh D, Nagabhushana, H., (2015)”Greensynthesis of CuO nanoparticles using Gloriosa superba L. extract and their antibacterial Activity” J Taibah Univ Sci 9:7–12.
- 12- Ganguly,S., and Sengupta,J.,2022” Green Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles” Handbook of Green and Sustainable Nanotechnology, Springer,PP13,14.
- 14- Nagajyothi,P,C., Muthuraman,P., et al.,(2017) “Green synthesis: In-vitro anticancer activity of copper oxide nanoparticles against human cervical carcinoma cells” Arabian Journal of Chemistry, vol 10 ,p218.
- 15 - Ben Mosbah ,M., Alsukaibi ,A,K,D., Mechi ,L.,Alimi ,F., Moussaoui, Y.,(2022)” Ecological Synthesis of CuO Nanoparticles Using Punica granatum L. Peel Extract for the Retention of Methyl Green ”Water ,vol 14,no 1509,pp1-16.
- 16- Mukherjee,A.,(2024),” Green Synthesis of Metal Nanoparticles”, International Journal for Multidisciplinary Research (IJFMR), Vol6, Issue 2,PP 3,4.
- 17-Voloshyna,M., Lastovetska ,L,O., Zurnadzian, A,A., Shkotova,L,V.,(2023) “Green synthesis of metal nanoparticles. Application and future perspective” Biopolymers and Cell, Vol. 39,P
- 18- Karthik, C,S., Manukumar, H,M., Ananda ,A,P., et al.,(2018)”Synthesis of novel benzo dioxane midst piperazine moiety decorated chitosan silver nanoparticle against biohazard pathogens and as potential anti-inflammatory candidate” A molecular docking studies. Int J Biol Macromol. Vol108,Pp 489–502.
- 19- Nath, D., Banerjee, P. ,(2013)”Green nanotechnology—A new hope for medical biology” Environ. Toxicol. Pharmacol ,vol 36,pp 997–1014.
- 20- Sriramulu, M., Shanmugam, S., Ponnusamy, V.K.,(2020)” Agaricus bisporus mediated biosynthesis of copper nanoparticles and its biological effects: An in-vitro study” Colloid Interface Sci. Commun, vol 35pp 100254.
- 21- Radulescu, D,M., Surdu, V,A., et al (2023) “Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Review of the Principles and Biomedical Applications”, Int. J. Mol. Sci ,Vol 24, issue1539,pp30-32.

- 22-Brunelli,A.,et al(2021)"Leaching of nanoparticles from nano-enabled products for the protection of cultural heritage surfaces: a review" Environ Sci Eur ,pp 33:48.
- 23- Baglioni,P., Chelazzi,D., Giorgi,R.,(2021)" Nanorestart: Nanomaterials for the restoration of works of art" Baglioni et al. Herit Sci ,Vol 9,issue5,p1.
- 24- Mahmood,M,H., Suryanto, M, H, F.,et al(2018) "Developing of Corrosion Resistance Nano Copper Oxide Coating on Copper Using Anodization in Oxalate Solution" International Journal of Engineering, Vol. 31, No. 3,pp 450-455.
- 25- Shi,Y,J ., et al (2021)" Copper release from nano-copper/polypropylene composite films to food and the forms of copper in food simulants" Innovative Food Science & Emerging Technologies, Vol 67,p 102581.
- 26-Patel,A,B.,(2014)" Conservation of Archaeological Metal Artifacts -Emphasizing on Copper/Bronze" Journal of Multidisciplinary Studies in Archaeology ,vol2 , PP347-358
- 27- Sharmila G, Haries S, Farzana Fathima M, et al(2017) "Enhanced catalytic and antibacterial activities of Phyto synthesized palladium nanoparticles using Santalum album leaf extract" Powder Technol, vol 320,pp22–26.
- 28- Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., et al V (2014) "Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation" Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, vol 121,pp746–750.
- 29- Annu, Ali,A., Ahmed,S.,(2019) "Green Synthesis of Metal, Metal Oxide Nanoparticles, and Their Various Applications" Handbook of Ecomaterials, Springer,P2269.
- 30- Abdelazem,R,E., Hefnawy,H,T., El-Shorbagy ,G,A.,(2021)" Chemical Compotion and Phytochemical Screening of Citrus sinensis (Orange) Peels" Zagazig J. Agric. Res., Vol. 48 No. 3,p794.
- 31-Abhimanyu,P., Arvind,M., Kishor.,(2023)" Biosynthesis of CuO Nanoparticles Using PlantExtract as a Precursor: Characterization, Antibacterial, and Antioxidant Activity" Nano Biomed. Eng, vol 15,NO,4,P371.
- 32- Ahamed ,M., H.A. Alhadlaq,H,A., Khan ,M,A,M., et al.(2014) Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles. Journal of Nanomaterials,Vol3,pp1-4.
- 33- Mittal,A,K., Chisti, U.C.,(2013)" Banerjee. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts" Biotechnology Advances, vol, 31,No2,pp 346–356.
- 34- Magdass,S., Grouchko,M., Kamyshny,A.,(2010)" Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability" Materials, Vol3,pp 4626-4638.

- 35- Goidanich,S., Brunk,J., Herting,G., Arenas,M,A., Odnevall W,I.,(2011)"Atmospheric corrosion of brass in outdoor applications: patina evolution,metal release and aesthetic appearance at urban exposure conditions" Sci. Total Environ,PP 46–57.
- 36- Zhang ,X., Wallinder, O,I., Leygraf, C.,(2014)" Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments" Corrosion Science,vol, 85, PP 15–25 .
- 37-Ma,A,L.,Jiang,S,L.,Zhang,Y,G.,Ke,w.,(2015)" Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism" Corrosion Science ,Vol 91, pp 245-261.
- 38- Zhou,P., Ogle,K.,(2018)" The Corrosion of Copper and Copper Alloys" Encyclopedia of Interfacial Chemistry, PP 478–489.
- 39- Hoshi, Y., Oda, T., Shitanda, I., Itagaki, M., (2017)"Real-Time Surface Observation of Copper During Anodic Polarization With Channel Flow Double Electrode" J. Electrochem. Soc.,vol 164, PP450–452.
- 40- Zhang, R., Zhang,J., Schmidt ,R., Gilbert, G,L.,(2024)" Mechanistic modeling of copper corrosions in data center environments ,Build. Simul ,vol 17,pp,483-492.
- 40- Megahed,M,M., Sedeka,M,Y., El-Shamy,A,M.,(2020)" Selective Formula as a Corrosion Inhibitor to Protect the Surfaces of Antiquities Made of Leather-Composite Brass Alloy" Egypt. J. Chem. Vol. 63, No. 12 pp. 5269 – 5287.
- 41-Porter,V.,Gallop,A,T.,(2010)" Lasting Impression Seals from the Islamic World ,A travelling photographic exhibition from the British Library and the British Museum" British Library,PP1-6.
- 42-Sijpesteijn,p,m.,(2018)" Expressing New Rule: Seals from Early Islamic Egypt and Syria, 600–800 CE" The Medieval Globe, Vol 4, Issue 1, pp. 99-148.
- 43- Abdel Naby .H.M.S., Magdy.H.,(2018)" The Representation of Virgin Mary in Islamic Art during the Ayyubid Dynasty (12th–13th Century)", International Journal of History and Cultural Studies (IJHCS)Vol 4, Issue4, PP20-41.
- 44- Arafa,E,M.,(2016)" The Refusal of Minting Ottoman Silver Para Multiples in Egypt as a Reflection of the Political Relation with the Ottoman Sultanate" Journal of The General Union of Arab Archeologists,pp46-63.
- 45- Rawash ,H,H.,(2016)" The Sacredness of Some Seals and its Relationship to God Thoth" Journal of The General Union of Arab Archeologists ,pp 64-88.
- 46- Selim,A,A.,(2016)" The Mayors of WAH-swt In Late Middle Kingdom" " Journal of The General Union of Arab Archeologists ,PP1-22.

- 47- Raja.A.S., Venkatesan.R., Sonisheeba.R., et al (2014) "Corrosion Inhibition by Cysteine - An Over View", International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS) Vol 1, Issue 1 , PP 101-109.
- 48- Martinović,I., Pilić,Z., Zlatić,G., Soldo,V., Šego,M.,(2023)" N-Acetyl cysteine and D-penicillamine as green corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl" International Journal of Electrochemical Science, vol18,issue100238,pp1-8.
- 49- Yan,E.,Li,X., Bo ,B., Lin,D., Fu,M., Li,W.,(2019)" Initial Corrosion Behavior of Pure Copper in Atmospheric Environment" ,IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol, 384 ,pp 1-8.
- 50- Saleh,M,S.,(2019)" Conservation Procedures of Ancient Washing Dish Bowl Exhibited in the Faculty of Applied Art's Museum, Helwan University" Middle East Journal of Applied Sciences, Vol 7 , Issue 3, PP 551-566.
- 51- Zhang,Z,Q., Li,X,Q., Tu,Z., et al,(2015) Corrosion Mechanism and protection methods of copper clad aluminum shielding cables in substation terminal boxes, J. Mater. Prot., vol 48I,ssue9,pp 63-65.
- 52- Zhou, P., Hutchison, M. J., Erning, J. W., Scully, J. R.; Ogle, K.,(2017)" An In Situ Kinetic Study of Brass Dezincification in Synthetic Tap Water", Electrochim. Acta ,vol 229,PP141–154.
- 53- Zhou,P., Ogle,K.,(2018)" The Corrosion of Copper and Copper Alloys" Institut de Recherche de Chimie-Paris,pp478-489.
- 54- Atta, D., Ahmed,S., Abdelbar,M.,(2022)" Raman Micro Spectroscopic Investigation of Corrosion Products "Egypt. J. Chem. Vol. 65, pp. 1333 – 1345.
- 55- Awwad, A.M., Albiss, B.A., Salem N.M.,(2015)" Antibacterial Activity of synthesized Copper Oxide Nanoparticles using Malva sylvestris Leaf Extract" SMU Medical Journal, Vol 2, No. 1,pp91-101.
- 56- Verma,N., Kumar, N.,(2019)" Synthesis and biomedical applications of copper oxide nanoparticles: An expanding horizon" ACS Biomaterials Science & Engineering, vol 5,no3,pp 1170–1188.
- 57- Sarfraz, S., Javed, A., et al (2020)" Copper Oxide Nanoparticles: Reactive Oxygen Species Generation and Biomedical Applications", International Journal of Computational and Theoretical Chemistry ,Vol 8no2, pp 40-46.

58- Kavitha,G., Kumar, V., Arulmozhi ,R., Abirami, N.,(2021)” Green synthesis of Copper Oxide Nanoparticles

Decorated with Graphene oxide for Anticancer Activity and Catalytic Applications: An Advanced

Study Approach” New Innovations in Chemistry and Biochemistry ,Vol. 6,PP124-142.

59- Benchagra, L., Berrougui, H., Islam, M.O., et al (2021)“Antioxidant Effect of Moroccan Pomegranate (*Punica granatum* L. Sefri Variety) Extracts Rich in Punicalag in against the Oxidative Stress” Process. Foods ,vol 10,no9,pp 2219.

60- Sanhueza, L., García, P., Giménez, B., Benito, J.M., Matos, M., Gutiérrez, G.,(2022)” Encapsulation of Pomegranate Peel Extract(*Punica granatum* L.) by Double Emulsions: Effect of the Encapsulation Method and Oil Phase” Foods ,vol 11, p310.

61- Molina, M.T., Cano , E., Leal, J., Fort, R., Álvarez de Buergo, M., Ramírez-Barat, B.,(2023)” Protective Coatings for Metals in Scientific—Technical Heritage: The Collection of the Spanish National Museum of Science and Technology (MUNCYT)” Heritage ,vol 6,pp 2473–2488.

62-Feoktistov,D,V., Orlova ,E,G., Islamova ,A,G.,(2015)” Spreading behavior of a distilled water droplet on a superhydrophobic surface” MATEC Web of Conferences, vol 23,pp1-4.