

## أمثلة متباينات التخليق الكيميائي الصوتي لجسيمات الفضة النانوية باستخدام القياس الطيفي الضوئي.

علاء الزهوري\*

أ.د. هند الزين\*\*

### الملخص

خلفية البحث وهدفه: تملك جسيمات الفضة النانوية خواص فيزيائية وكيميائية وحيوية فريدة، وفعالية عالية مضادة للجراثيم والفيروسات، وتتعلق هذه الفعالية بشكل كبير بأبعاد هذه الجسيمات وتزداد بنقصانها. تبدي جسيمات الفضة النانوية قمة امتصاص أعظمي واضحة في المجال المرئي بين 390 نانومتر و450 نانومتر، بسبب ظاهرة الطنين البلازموني السطحي الموضوعي، يمكن الاستفادة من وجود علاقة عكسية بين طول موجة الامتصاص الأعظمي لجسيمات الفضة النانوية وأبعادها لأمثلة متباينات التخليق باستخدام طريقة قياس الطيف الضوئي لجسيمات الفضة النانوية، لكون هذه الطريقة من أسهل وأبسط وأسرع وأرخص طرائق توصيف جسيمات الفضة النانوية. يهدف هذا البحث إلى أمثلة درجة حموضة pH وسط التحضير وتركيز النشا المستخدم لاختزال وتثبيت جسيمات الفضة النانوية المحضرة بالتخليق الصوتي الكيميائي اعتماداً على القياس الطيفي الضوئي. مواد البحث وطرائقه: تمّ تخليق جسيمات الفضة النانوية باستخدام النشا المعدّل بتركيز 1.0% وزن/حجم بعد حلّه بالماء المقطّر بالاستعانة بالحرارة، وانطلاقاً من نترات الفضة بتركيز 0.5 ملي مول/لتر في درجات حموضة pH مختلفة تراوحت بين 5.0 و11.7. كما استخدمت ثلاثة تراكيز (0.5% و1.0% و1.5% وزن/حجم) من كل من النشا المعدل بعد حله بالاستعانة بالحرارة، والنشا المعدل بعد حله دون حرارة، ونشا الذرة العادي بعد حله بالاستعانة بالحرارة، درست العينات بعد تحضيرها بجهاز قياس الطيف الضوئي بعد تعريضها للصوتنة لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة، ثمّ درست مرة أخرى بنفس الجهاز بعد مرور شهر على التحضير لتقييم ثباتها.

النتائج: أظهرت نتائج المسح الطيفي الضوئي لعينات جسيمات الفضة النانوية المخفّفة في درجات pH مختلفة أن أقلّ طول موجة امتصاص أعظمي وأعلى شدة امتصاص موافقة بعد التخليق مباشرة، وبعد مرور شهر على التخليق كانت عند درجة  $pH=11.0$ ، كما أن أقلّ طول موجة امتصاص أعظمي وأعلى شدة امتصاص موافقة عند أمثلة النشا بعد التخليق مباشرة، وبعد مرور شهر على التخليق كانت عند استخدام النشا المعدل بعد حله بالاستعانة بالحرارة، وبتركيز 1.5%. الاستنتاج: صنعت جسيمات الفضة النانوية بنجاح بطريقة التخليق الكيميائي الصوتي وفق البروتوكول المتبع في دراستنا، وعند أمثلة درجة حموضة وسط التخليق، وتركيز النشا المستخدم ونوعه وطريقة حله بالاعتماد على القياس الطيفي الضوئي تبين أنّ قيمة pH المثلى كانت 11.0، ونوع النشا الأمثل كان النشا المنحلّ بعد حله بالاستعانة بالحرارة عند استخدامه بتركيز 1.5% و/ح. كلمات مفتاحية: جسيمات الفضة النانوية، التخليق الكيميائي الصوتي، القياس الطيفي الضوئي.

\* طالب ماجستير، قسم الصيدلانيات والتكنولوجيا الصيدلانية - كلية الصيدلة - جامعة دمشق.

\*\* أستاذ مساعد، قسم الصيدلانيات والتكنولوجيا الصيدلانية - كلية الصيدلة - جامعة دمشق.

## Optimization of Parameters of Sonochemical Synthesis of Silver Nanoparticles Using Spectrophotometry

Alaa al-Zehouri\*

Hind El-Zein\*\*

---

### Abstract

**Background and aim of the study:** Silver Nanoparticles AgNPs have unique physical, chemical, and biological properties, as well as high antiviral and antibacterial activities which depend on the size of these particles. AgNPs show a conspicuous absorbance peak in visible spectrum between 390 – 450 nm due to its localized surface plasmon resonance LSPR. Spectrophotometry is one of the simplest, easiest, fastest, and most economic methods for characterizing synthesized AgNPs and optimizing synthesis parameters due to the correlation between LSPR wavelength and the size of AgNPs. This research aims to optimize by spectrophotometry the pH and the concentration of the type of starch used to reduce Ag<sup>+</sup> ions and stabilize AgNPs synthesized by Sonochemical method.

**Materials and methods:** AgNPs were synthesized from AgNO<sub>3</sub> (0.5 mmol) using 1.0 % w/v of soluble starch (dissolved in distilled water by heat) in different pH values ranging from 5.0 to 11.7. It has also used three concentrations (0.5%, 1.0%, and 1.5% w/v) of each of soluble starch (dissolved either with heat or without heat) and ordinary corn starch. Each sample has been sonicated for 30 minutes, then it has been scanned with spectrophotometer. The scans have been repeated after one month to evaluate the stability.

**Results:** The UV-Vis spectrum of synthesized AgNPs in different pH values showed that the pH value that gives the least LSPR wavelength, the highest corresponding intensity, and the highest stability was pH= 11.0. It was also found that the least LSPR wavelength, the highest corresponding intensity, and the highest stability was obtained when soluble starch (dissolved with heat) was used, and the optimum concentration was 1.5% w/v.

**Conclusions:** spherical AgNPs were successfully synthesized using sonochemical method. The results of this study revealed that the optimum pH value was 11.0, and the optimum type and concentration of the starch used was soluble starch when dissolved with heat in concentration of 1.5% w/v. AgNPs synthesized using these parameters were sufficiently stable for one month.

**Keywords:** Silver Nanoparticles, Spectrophotometry, Sonochemical Synthesis.

---

---

\* Master Student, Department of Pharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy – Damascus University.

\*\* Associate Professor, Department of Pharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy – Damascus University.

**المقدمة:**

نالت جُسيمات الفضة النانوية في السنوات الأخيرة اهتماماً كبيراً، وأجريت عليها العديد جداً من الدراسات لما لها من خواص فيزيائية وكيميائية وحيوية فريدة، وتطبيقات عديدة في الكثير من المجالات، أهمها التطبيقات الحيوية. تختلف خواص جُسيمات الفضة النانوية اختلافاً كبيراً عن خواص الفضة بحالتها الكتلية bulk، ويعود هذا الاختلاف بشكل رئيس إلى الزيادة الكبيرة في نسبة سطح الجُسيمات إلى حجمها أو في مساحة السطح النوعي Specific Surface Area لهذه الجُسيمات نتيجة صغر أبعادها، حيث تُعرّف جُسيمات الفضة النانوية بأنها جُسيمات من الفضة تقع أبعادها ضمن المجال 1-100 نانومتر (Alahmad et al., 2013; Jalab et al., 2020; Mathur et al., 2018; Tashi et al., 2016).

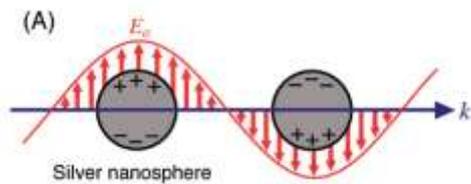
إنّ ظهور سلالات جرثومية متعددة المقاومة للأدوية نتيجة الاستخدام غير المرشد للمضادات الحيوية يجعل كثيراً من المضادات الحيوية المستعملة حالياً عديمة الجدوى (Franci et al., 2015; Ipe et al., 2020; Lara et al., 2011b; Shahverdi et al., 2007)، أضف إلى ذلك أنّ الفشل في التخلص من الجراثيم في المرحلة البلاكتونية planktonic phase يسمح للجراثيم بتشكيل الفلم الحيوي البكتيري bacterial biofilm، ممّا يزيد مقاومة الجراثيم لكلّ من مناعة المضيف وللمضادات الحيوية (Ipe et al., 2020).

إنّ تطور التقانات النانوية مكّن من تحضير معدن الفضة ذي الخواص المضادة للجراثيم والمعروفة من قرون بشكل جُسيمات نانوية ذات فعالية عالية مضادة لطيف واسع من الجراثيم بما فيها الجراثيم المقاومة للمضادات الحيوية، أضف إلى ذلك أنّ جُسيمات الفضة النانوية تبدي فعالية مضادة للجراثيم أعلى من الفضة الأيونية نظراً لكونها أقلّ تفاعلية reactivity وأكثر ملاءمةً للتطبيقات العلاجية والسريّة (Lara et al., 2011a). كما وجد الباحثون أنّ

جُسيمات الفضة النانوية تبدي تأثيراً مركباً مضاداً للجراثيم عائداً للجُسيمات بحد ذاتها ولأيونات الفضة المتحررة منها، هذا التأثير المركب يكسبها فعالية عالية مضادة لطيف واسع من الجراثيم، إضافةً لذلك، فإن مقاومة الجراثيم bacterial resistance للفضة المعدنية تعدّ شديدة الندرة، وهذا يؤكد أنّ جُسيمات الفضة النانوية تؤثر في الجراثيم بآليات متعدّدة تتأزر مع بعضها (Franci et al., 2015). تتعلّق فعالية جُسيمات الفضة النانوية المضادة للجراثيم بشكلها وأبعادها وتركيزها (Iki, 2015; Franci et al., 2018)، وتزداد هذه الفعالية مع نقصان أبعاد الجُسيمات نتيجة زيادة مساحة السطح النوعي لهذه الجُسيمات ونسبة الذرات السطحية surface atoms (Lal et al., 2021; Shahverdi et al., 2007)، وبالتالي زيادة مساحة سطح التفاعل مع الجراثيم، وهذا ما يجعل توصيف أبعاد جُسيمات الفضة النانوية بعد تحضيرها، وانتقاء شروط التحضير التي تعطي أقلّ أبعاد ممكنة أمراً ضرورياً عند الرغبة في تحضير جُسيمات الفضة النانوية للتطبيقات المضادة للجراثيم (Ipe et al., 2020).

إنّ الفيروسات أيضاً كانت ولا زالت أحد الأسباب الرئيسة للأمراض والوفيات في جميع أنحاء العالم (Lal et al., 2021)، وفي الوقت الحالي يعاني العالم بشكل خطير للغاية من جائحة فيروس كوفيد-19 (COVID-19) الذي أصاب ما يزيد عن 178 مليون إنسان، وأودى بحياة ما يزيد عن 3.87 مليون إنسان حول العالم (حتى 23 حزيران 2021) بحسب إحصاءات منظمة الصحة العالمية WHO (WHO, 2021). تُرست فعالية جُسيمات الفضة النانوية المضادة لفيروس SARS-CoV-2 أو فيروس كوفيد-19، ووجد أنّ جُسيمات الفضة النانوية ذات الأبعاد القريبة من 10 نانومتر أبدت فعالية مثبّطة خارج خلوية لفيروس SARS-CoV-2 بتركيز تتراوح بين 1-10 جزء

تماماً للموجة الساقطة عليها، أي يصدر عنها موجة ضوئية لها نفس تواتر الموجة الساقطة عليها، وهذا يفسر بريق معدن الفضة وقدرته على عكس الضوء، إضافة إلى ذلك فإن الموجة الساقطة تنتقل على سطح المعدن الذي سقطت عليه، وهذا ما يدعى بالطنين السطحي البلازموني (Dalal et al., 2019). ولكن عندما تكون الفضة بشكل جسيمات نانوية (أقل من 100 نانومتر)، تصبح أبعاد الجسيمات أقل من طول موجة الضوء المرئي الساقط عليها، حينها تهتز هذه الإلكترونات الحرة على سطح الجسيمات مع بعضها (collectively) وفق اتجاه المركب الكهربائي للموجة الضوئية الساقطة عليها، وتستقطب هذه الجسيمات وفقاً لاتجاهه كما موضح بالشكل (1)، عندما يتساوى تواتر الضوء الساقط مع تواتر اهتزاز الإلكترونات عصابة النقل على سطح الجسيمات يحدث طنين resonance، ويصبح الامتصاص حينها أشد ما يمكن، تدعى هذه الظاهرة الطنين البلازموني السطحي الموضعي Localized Surface Plasmon Resonance LSPR، ويدعى طول موجة الامتصاص الأعظمي الموافق لتواتر الطنين طول موجة الطنين البلازموني السطحي الموضعي LSPR wavelength، وهو يقع عادةً ضمن المجال المرئي، ممّا يفسر اللون الشديد لجسيمات الفضة النانوية ضمن محاليلها (Dalal et al., 2019; Rycenga et al., 2011). يظهر الشكل 1 كيفية استقطاب جسيمات الفضة النانوية عند سقوط موجة ضوئية عليها.



الشكل (1): صورة توضح كيفية استقطاب جسيمات الفضة النانوية عند سقوط موجة ضوئية عليها. Rycenga et al., 2011.

بالمليون (ppm) (Jeremiah et al., 2020). كما طُوّرت طريقة جديدة لاستخدام جسيمات الفضة النانوية مع مكونات أخرى في تطهير الكمادات الطبية التي يستخدمها مقدمو الرعاية الصحية، وفي تطعيمها بالفضة النانوية لإكسابها خواصاً مضادةً للعضويات الدقيقة وذلك بهدف إعادة استعمالها، ووُجد أنّ هذه الطريقة خفّضت طيفاً واسعاً من العضويات الدقيقة بنسبة 99.999% دون أن تؤثر في فعالية الترشيح (Valdez-Salas et al., 2021). أثبتت دراسات أخرى فعالية AgNPs ضد فيروس نقص المناعة البشري HIV-1 المسبب لمرض الإيدز (Elechiguerra et al., 2005)، وفعالية AgNPs في تثبيط إنتاج الرنا الفيروسي والفيرونيات خارج الخلية لفيروس التهاب الكبد B (HBV) (Lu et al., 2008)، وفي تثبيط فيروس جدري القردة monkeypox virus في الزجاج (Lu et al., 2008)، والفيروس المخولي التنفسي (RSV) (Sun et al., 2008)، وفيروس الحلاّ البسيط نمط 1- ونمط 2- (HSV type-1 & HSV type-2) (Dhanasezhian et al., 2019; El-Sheekh et al., 2020; Orłowski et al., 2014)، وفيروس التهاب الكبد C (HCV) (Lal et al., 2021).

تتميز جسيمات الفضة النانوية بأنّ محاليلها الغرويدية تبدي ألواناً شديدةً حتى بالتمديدات العالية، وذلك لكونها تملك طنين سطحي بلازموني Localized Surface Plasmon Resonance LSPR عالٍ (Desai et al., 2012)، استخدمت كلمة بلازموني لكون سطوح المعادن بشكل عام بما فيها سطح معدن الفضة تشبه البلازما Plasma، فهي مؤلفة من الإلكترونات عصابة النقل conduction band حركة ونوى موجبة الشحنة (Desai et al., 2012)، عندما تسقط موجة ضوئية على سطح معدن الفضة تمتص الإلكترونات على السطح هذه الطاقة وتهتز بشكل معاكس

يمكن دراسة طيف LSPR لجسيمات الفضة النانوية باستخدام قياس الطيف الضوئي Spectrophotometry، وهذا الطيف يتأثر بكثافة الإلكترونات الحرة في الجسيم، وبشكل الجسيمات، وحجمها، والتأثرات بين الجسيمات، وطبيعة الوسط المحيط بالجسيمات (Desai et al., 2012). تشير قمة LSPR إلى طول موجة الضوء التي يحدث عندها طنين للإلكترونات الحرة على سطح جسيمات الفضة النانوية مع الموجة الضوئية الساقطة عليها، بمعنى آخر طول الموجة الضوئية (الكهرطيسية) التي يتساوى تواترها مع تواتر حركة الإلكترونات الحرة على سطح الجسيمات، فإذا زادت أبعاد هذا الجسيم زادت المسافة التي تقطعها الإلكترونات الحرة في أثناء طنينها، بالتالي سينخفض تواتر حركة الإلكترونات (أي عدد مرات الاستقطاب في الثانية)، لذلك سيحدث الطنين عند الموجات الضوئية الأقل تواتراً أي الأطول (سرعة الضوء ثابتة لذلك يتناسب طول الموجة  $\lambda$  عكساً مع التواتر)، بمعنى آخر ستزاح قمة LSPR نحو الأحمر (الموجات الضوئية الأطول)، والعكس صحيح أيضاً، فنقصان أبعاد جسيمات الفضة النانوية سيزيد تواتر حركة الإلكترونات الحرة، وبالتالي سيحدث الطنين وتظهر قمة LSPR عند طول موجة أقل، أي تنزاح نحو الأزرق (Rycenga et al., 2011). كما يحدّد تناظر symmetry الجسيمات النانوية الطرائق التي ستستقطب بها هذه الجسيمات، وبالتالي يحدّد عدد القمم البلازمونية في طيف الامتصاص الضوئي المرئي وفوق البنفسجي، فعلى سبيل المثال يظهر لجسيمات الفضة النانوية الكروية قمة بلازمونية وحيدة لأنها تبدي أقصى تناظر في الشكل، وبالتالي تستقطب بشكل ثنائي قطب Dipole فقط، أمّا جسيمات الفضة النانوية مكعبة الشكل يمكن لها أن تستقطب بشكل ثنائي قطب أو بشكل رباعي قطب

quadrupole، لذلك يظهر لها قمتين بلازمونيتين (Ashkarran & Bayat, 2013). استفيد من العلاقة المباشرة بين طيف LSPR من جهة وبين شكل وأبعاد جسيمات الفضة النانوية من جهة ثانية لأمثلة شروط تحضير جسيمات الفضة النانوية، وذلك عن طريق دراسة طيف LSPR لجسيمات الفضة النانوية باستخدام قياس الطيف الضوئي، والتي تعدّ طريقة بسيطة وسهلة وسريعة وقليلة التكلفة مقارنة بطرائق التوصيف الأخرى، إضافة إلى سهولة تجهيز العينة قبل دراستها (Ashkarran & Bayat, 2013).

يهدف هذا البحث إلى أمثلة شروط تحضير جسيمات الفضة النانوية انطلاقاً من نترات الفضة  $AgNO_3$  بوصفها مصدراً لأيونات الفضة، وبالاستعانة بالنشا بوصفه عاملاً مختزلاً reducing agent لاخترال الفضة الأيونية  $Ag^+$  إلى فضة معدنية  $Ag^0$ ، ويوصفه عامل مثبت stabilizing agent لتثبيت جسيمات الفضة النانوية المخالقة (Salaheldin, 2018)، أُجري التحضير في حمام الأمواج فوق الصوتية، واختيرت شروط التحضير المثلى بالاستفادة من المعلومات التي تقدمها قمة امتصاص LSPR الناتجة عن قياس الطيف الضوئي للعينات المحضرة، تتضمن هذه المعلومات طول موجة LSPR، وشدة الامتصاص الأعظمي، وعدد قمم الامتصاص الأعظمي ضمن مجال 300 - 600 نانومتر.

تتضمن شروط التحضير المستهدفة بعملية الأمثلة درجة حموضة pH وسط التحضير، ونوع النشا المستخدم وطريقة حلّه وتركيزه.

كما جرى في هذا البحث مراقبة ثبات الجسيمات النانوية المحضرة بعد شهر من التحضير.

### مواد وطرائق البحث:

#### أمثلة درجة الحموضة pH:

محلول النشا المنحل ، ثم أُضيف 5 مل من محلول نترات الفضة 2.0 mmol، ثم أُضيف لكل بيكر كمية كافية من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH، النقاوة 99.0%، Tekkem, Turkey) محضراً حديثاً تركيزه 0.2 مول/لتر لضبط قيمة pH على القيمة المطلوبة الموضحة في الجدول 1، ثم أُكمل الحجم إلى 20 مل، ثم أُعيد ضبط قيمة pH عند اللزوم باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم السابق، ثم وُضعت العينات في حمام أمواج فوق صوتية لمدة 30 دقيقة، درجة حرارة الماء فيه حوالي 35 درجة مئوية. أُجري مسح طيفي للعينات بعد الصوتة sonication باستخدام مقياس الطيف الضوئي ثم أُجري مسح آخر بعد شهر، حيث مُدَّت كل عينة 5 مرات بالماء المقطر قبل إجراء المسح، واستُخدم الماء المقطر شاهداً..

حُضِرَ 100 مل من محلول نترات الفضة بتركيز 2 mmol بإذابة 34 مغ من نترات الفضة (AgNO<sub>3</sub>، النقاوة 99.5%، Avonchem,UK) في 100 مل من الماء المقطر. وحُضِرَ 100 غ من محلول النشا المنحل أو المعدل (Tekkem, Turkey، Soluble Starch) بتركيز 2% وزن/وزن بإذابة 2 غ من النشا المنحل في كمية كافية من الماء المقطر وإكمال الكمية إلى 100 غ بالماء المقطر، وجرى تسريع ذوبان النشا بالاستعانة بمحرك مغناطيسي وبالتسخين على صفيحة ساخنة حتى 80 درجة مئوية، ثم تُرك المحلول حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة مع استمرار التحريك بمحرك مغناطيسي. حُضِرَت 7 عينات كما يلي: وُضع في كل بيكر سعة 50 مل 10 مل من

الجدول (1): عينات جسيمات الفضة النانوية لأمثلة درجة pH.

رمز العينة	قيمة pH ±0.05	AgNO <sub>3</sub> (2mMol)	محلول النشا المنحل 2%	محلول NaOH (0.2 M)	الحجم النهائي	تركيز نترات الفضة في المحلول النهائي	تركيز النشا المنحل في المحلول النهائي
S5	5.0	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w
S7	7.0	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w
S9	9.0	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w
S10	10.0	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w
S10.5	10.5	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w
S11	11.0	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w
S11.7	11.7	5.0مل	10 غ	حجم كافٍ	20 مل	0.5 mMol	1% w/w

أمثلة نوع النشا المستخدم وطريقة حله وتركيزه المستخدم: المحلول حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة مع استمرار حُضرت 4 محاليل لإجراء هذه التجربة:

1- حُضرت 100 مل من محلول نترات الفضة بتركيز 2 مللي مول بإذابة 34 مغ من نترات الفضة في 100 مل من الماء المقطر.

2- حُضرت 100 غ من محلول النشا المنحل على الساخن بتركيز 4 % وزن/وزن بإذابة 4 غ من النشا المنحل في 96 غ من الماء المقطر بالاستعانة بمحرك مغناطيسي وبالتسخين على صفيحة ساخنة حتى 80 درجة مئوية، ثم تُرك المحلول حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة مع استمرار التحريك بمحرك مغناطيسي. رُمز هذا المحلول بالرمز SH.

3- حُضرت 100 غ من محلول النشا المنحل على البارد بتركيز 4 % وزن/وزن بإذابة 4 غ من النشا المنحل في 96 غ من الماء المقطر بالاستعانة بمحرك مغناطيسي ودون تسخين. رُمز هذا المحلول بالرمز SC.

4- حُضرت 100 غ من محلول نشا الذرة العادي بتركيز 4 % وزن/وزن بإذابة 4 غ من نشا الذرة العادي في 96 غ من الماء المقطر بالاستعانة بمحرك مغناطيسي وبالتسخين على صفيحة ساخنة حتى 80 درجة مئوية، ثم تُرك

المحلول حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة مع استمرار التحريك بمحرك مغناطيسي. رُمز هذا المحلول بالرمز OH.

حُضرت 9 عينات للدراسة، تُبَت فيها تركيز نترات الفضة على 0.5 مللي مول وقيمة pH على  $11.0 \pm 0.05$  باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.2 مول، استخدمت الأنواع الثلاثة للنشا بثلاثة تراكيز كما هو مبين في الجدول 2 وفق الترتيب التالي: جُهزت 9 بياضر سعة كل منها 50 مل، وُضع في كل منها الكمية المحددة من محلول النشا، ثم أُضيف لكل منها 5 مل من محلول نترات الفضة، ثم أُضيف 5 مل من الماء المقطر، ثم ضُبِطت قيمة pH على  $11.0 \pm 0.05$  باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.2 مول. ثم أكمل الحجم إلى 20 مل باستخدام الماء المقطر وأُعيد ضبط قيمة pH على  $11.0 \pm 0.05$  عند اللزوم، ثم عُرضت العينات التسعة للصوتنة لمدة 30 دقيقة. أُجري مسح طيفي للعينات بعد الصوتنة باستخدام مقياس الطيف الضوئي ثم أُجري مسح آخر بعد شهر، حيث مُدَّت كل عينة 5 مرات بالماء المقطر قبل إجراء المسح، واستُخدم الماء المقطر شاهداً.

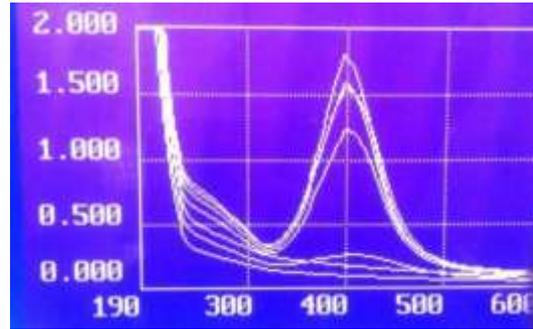
الجدول (2): عينات جسيمات الفضة النانوية لأمثلة نوع النشا وطريقة حله وتركيزه.

رمز العينة	نوع النشا المستخدم	كمية محلول النشا	التركيز النهائي للنشاء في المحلول وزن/حجم	حجم محلول نترات الفضة	pH	الحجم النهائي
OH 0.5%	نشا عادي OH	2.5 g	0.5 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
OH 1.0%		5 g	1.0 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
OH 1.5%		7.5 g	1.5 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
SH 0.5%	نشا منحل على الساخن SH	2.5 g	0.5 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
SH 1.0%		5 g	1.0 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
SH 1.5%		7.5 g	1.5 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
SC 0.5%	نشا منحل على البارد SC	2.5 g	0.5 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
SC 1.0%		5 g	1.0 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml
SC 1.5%		7.5 g	1.5 %	5 ml	$11.0 \pm 0.05$	20 ml

## النتائج والمناقشة:

1- أمثلة درجة الحموضة pH:

أولاً: دراسة أطيف الامتصاص بعد التحضير مباشرة:



الشكل 2: الطيف الصوتي المرئي وفوق البنفسجي لعينات أمثلة درجة الحموضة pH بعد التحضير مباشرة.

يظهر الشكل (2) أطيف الامتصاص بعد التمديد 5 مرات بالماء المقطر. ويبين الجدول 3 هذه النتائج عددياً.

يظهر الجدول (3) والشكل 2 السابقين النتائج الآتية:

الجدول (3): النتائج العددية لقياس الطيف الصوتي وفوق البنفسجي لعينات أمثلة pH بعد التحضير مباشرة.

تركيز نترات الفضة في المحلول النهائي		0.5 مللي مول
تركيز النشا المنحل في المحلول النهائي		1.0 % وزن/حجم
مدة الصوتنة		30 دقيقة
نسبة التمديد		1:5
		شدة الامتصاص $\lambda_{max}$
pH = 5.0		لا يوجد قمة
pH = 7.0		لا يوجد قمة
pH = 9.0		0.261   408
pH = 10.0		1.240   401
pH = 10.5		1.591   399
pH = 11.0		1.800   398
pH = 11.7		1.568   400

1- عدم تشكل قمة الامتصاص الأعظمي (أو قمة الطنين البلازموني السطحي الموضعي LSPR) المميزة لجسيمات الفضة النانوية في المجال 390-450 نانومتر في عينات pH = 5 و pH = 7، وهذا يدل على عدم تشكل جسيمات الفضة النانوية، وهذا يتوافق مع الغياب الملاحظ للون الأصفر لهاتين العينتين، تتوافق هذه النتيجة مع نتيجة Salaheldin (2018).

2- نلاحظ عند زيادة قلوية الوسط ورفع قيمة pH إلى 9.0 ظهور قمة LSPR منخفضة الشدة عند 408 نانومتر، وكلما ارتفعت قيمة pH أصبحت قمة LSPR أكثر وضوحاً وانزاحت نحو الأزرق لتصبح طول موجة الامتصاص الأعظمي 398 نانومتر عند pH = 11. تعزى هذه القمة إلى ظاهرة LSPR المميزة للجسيمات المعدنية النانوية. تتوافق هذه القمة مع اللون البني الملاحظ للعينات قبل التمديد بالماء المقطر واللون الأصفر لها بعد التمديد. كما أن رفع قيمة pH يزيد أيضاً من شدة الامتصاص، أي يزيد من تركيز جسيمات الفضة النانوية لتبلغ شدة الامتصاص أعلى قيمة لها (Abs=1.800) عند pH = 11.0. تتوافق هذه النتائج مع نتائج Hebeish (2016) و نتائج Salaheldin (2018)، يمكن أن يعزى ذلك إلى أن الوسط القلوي يزيد القدرة الإرجاعية للنشاء، والتي تعود إلى الوظيفة الهيدروكسيلية على الكربون رقم 6 (Hebeish et al., 2016)، ويعزز تأثير النشا المثبت لجسيمات الفضة النانوية (Salaheldin, 2018).

3- إن الاستمرار في زيادة قلوية وسط التحضير ورفع قيمة pH إلى 11.7 أدى إلى انخفاض في شدة الامتصاص (أصبحت 1.568) وانزياح بسيط لقمة الامتصاص للأحمر بمقدار 2 نانومتر ( $\lambda_{max} = 400$  نانومتر) أي ازدياد أبعاد جسيمات الفضة النانوية الناتجة

يظهر الجدول 4 والشكل 3 السابقين النتائج الآتية:

1- لم تظهر قمم امتصاص عند قيمة  $pH=5.0$  وقيمة  $pH=7.0$  وهذا يشير إلى عدم تشكل جسيمات الفضة النانوية بعد شهر من التحضير. نستنتج أن النشا لا يؤدي دوره الإرجاعي في محاليل ذات قيم  $pH$  حمضية أو معتدلة.

2- زيادة شدة امتصاص قمة عينة  $pH=9.0$  وانزياح قمم الامتصاص نحو الأحمر ( $Abs=0.604$ ) وانزياحها نحو الأحمر ( $\lambda_{max}=419$  nm) وهذا يشير إلى ازدياد تركيز جسيمات الفضة النانوية في المحلول وازدياد أبعادها بعد شهر من التحضير.

3- انزياح قمم الامتصاص لعينات 10.0 و 10.5 و 11.0 و 11.7 نحو الأحمر بشكل بسيط لتصبح عند طول الموجة 401 نانومتر، وهذا قد يشير إلى ازدياد متوسط أبعاد جسيمات الفضة النانوية بشكل بسيط بعد شهر من التحضير، وهذا مؤشر لثبات الجسيمات المحضرة لمدة شهر بعد التحضير. 4- كانت أعلى شدة امتصاص في عينة  $pH=11.0$  وهذا يشير إلى أن تحضير الجسيمات في  $pH=11.0$  يعطي أعلى تركيز من جسيمات الفضة النانوية بعد التحضير مباشرةً وبعد شهر من التحضير.

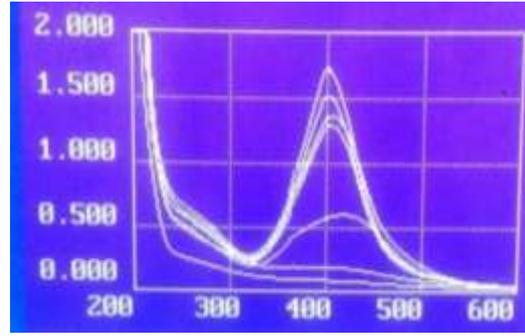
5- إن عدم وجود تغير كبير في طول موجة LSPR وشدة الامتصاص الأعظمي الموافقة بعد شهر من التخليق، والثبات النسبي لهذه القيم في عينة  $pH=11.0$  يشير إلى ثبات جسيمات الفضة النانوية.

(Rycenga et al., 2011)، يمكن أن نستنتج أن قيمة الباهاء المثلى للحصول على تركيز وأقل أبعاد لجسيمات الفضة النانوية هي  $pH = 11$ .

4- إن ظهور قمة LSPR وحيدة لعينة  $pH = 11$  يشير إلى أن الجسيمات الناتجة ذات شكل كروي (Darroudi et al., 2012)، ويشير ضيق القمة إلى تجانس أبعاد هذه الجسيمات (Hakimi et al., 2012).

ثانياً: دراسة أطراف الامتصاص بعد تخزين العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة شهر:

يظهر الشكل 3 أطراف الامتصاص بعد التمديد 5 مرات بالماء المقطر. ويبين الجدول 4 هذه النتائج عددياً.

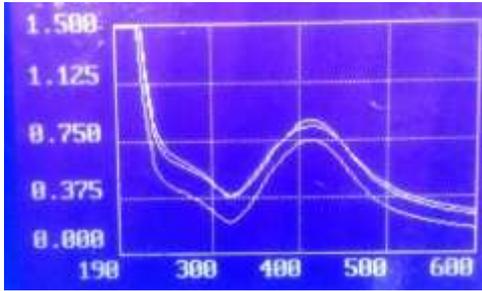


الشكل (3): الطيف الضوئي المرئي وفوق البنفسجي لعينات أمثلة درجة الحموضة  $pH$  بعد شهر من التحضير.

الجدول (4): النتائج العددية لقياس الطيف الضوئي وفوق البنفسجي لعينات أمثلة  $pH$  بعد شهر من التحضير.

الشدة		$\lambda_{max}$	
لا يوجد قمة			$pH = 5.0$
لا يوجد قمة			$pH = 7.0$
0.604	419		$pH = 9.0$
1.299	401		$pH = 10.0$
1.538	401		$pH = 10.5$
1.751	401		$pH = 11.0$
1.366	401		$pH = 11.7$

أمثلة متثابته التخليق الكيمياء الصوتي لجسيمات الفضة النانوية باستخدام القياس الطيفي الضوئي.



الشكل (6): طيف القياس الضوئي لعينات نشأ الذرة العادي بعد التحضير مباشرة.

الجدول (5): نتائج قياس الطيف الضوئي لعينات أمثلة النشا بعد التحضير مباشرة.

تركيز نترات الفضة في المحلول النهائي		مدة الصوتة		نسبة التمديد		نوع النشا المستخدم		التركيز وزن/وزن	
0.5 مللي مول		30 دقيقة		1:5		نشا عادي			
		نشا منحل دون حرارة		نشا منحل مع حرارة					
الشدة	$\max\lambda$	الشدة	$\max\lambda$	الشدة	$\max\lambda$	الشدة	$\max\lambda$	الشدة	$\max\lambda$
0.751	414	1.032	401	1.306	401	0.751	414	1.032	401
0.841	416	1.095	401	1.377	401	0.841	416	1.095	401
0.880	413	1.022	401	1.434	401	0.880	413	1.022	401

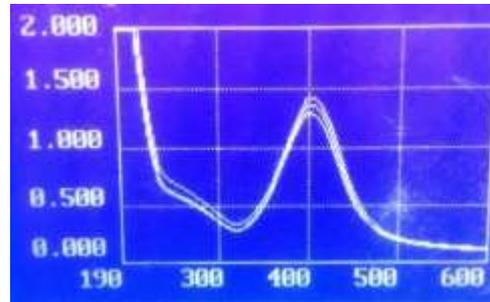
يظهر الجدول (5) الأشكال (4 و5 و6) النتائج الآتية:

1- ظهور القمة المميزة لجسيمات الفضة النانوية في العينات التسعة عند طول موجة 401 نانومتر في عينات النشا المنحل وحوالي 416 نانومتر في عينات نشأ الذرة العادي. هذا يشير لتشكل جسيمات الفضة النانوية في العينات التسعة.

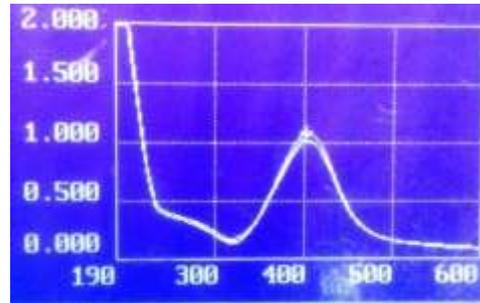
2- انزياح طول موجة الامتصاص الأعظمي نحو الأحمر في عينات نشأ الذرة العادي، وهذا يشير إلى أن الجسيمات الناتجة ذات أبعاد أكبر.

## 2- أمثلة نوع النشا المستخدم وطريقة حله وتركيزه المستخدم:

أولاً: دراسة أطياف الامتصاص بعد التحضير مباشرة: تظهر الأشكال 4 و5 و6 أطياف امتصاص جسيمات الفضة النانوية المحضرة باستخدام ثلاثة تراكيز من كل من النشا المنحل بالاستعانة بالحرارة والنشا المنحل دون الاستعانة بالحرارة ونشأ الذرة العادي على التوالي بعد التمديد 5 مرات بالماء المقطر والشاهد هو الماء المقطر، ويظهر الجدول 5 هذه النتائج عددياً.



الشكل (4): طيف القياس الضوئي لعينات النشا المنحل مع حرارة بعد التحضير مباشرة.

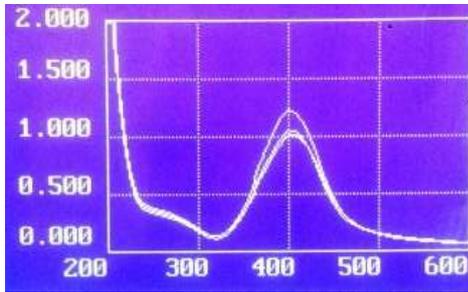


الشكل (5): طيف القياس الضوئي لعينات النشا المنحل دون حرارة بعد التحضير مباشرة.

ثانياً: دراسة أطيف الامتصاص بعد تخزين العينات في درجة حرارة الغرفة لمدة شهر:  
الجدول (6): نتائج قياس الطيف الضوئي لعينات أمثلة النشا بعد شهر من التحضير.

تركيز نترات الفضة في المحلول النهائي		0.5 مللي مول			
مدة الصوتنة		30 دقيقة			
نسبة التمديد		1:5			
نوع النشا المستخدم		نشاء منحل دون حرارة		نشاء عادي	
التركيز وزن/وزن		الشدة $\lambda_{max}$		الشدة $\lambda_{max}$	
0.5 %		406	1.058	401	1.452
1.0 %		410	1.245	401	1.540
1.5 %		412	1.020	405	1.602

تظهر الأشكال (7 و8 و9) أطيف امتصاص جسيمات الفضة النانوية المحضرة باستخدام ثلاثة تراكيز من كل من النشا المنحل بالاستعانة بالحرارة والنشا المنحل دون الاستعانة بالحرارة ونشا الذرة العادي على التوالي بعد التمديد 5 مرات بالماء المقطر والشاهد هو الماء المقطر، ويظهر الجدول 6 هذه النتائج عددياً.



الشكل (7): طيف القياس الضوئي لعينات النشا المنحل دون حرارة بعد شهر من التحضير.

3- إن ظهور قمة واحدة متناظرة في أطيف العينات التسعة يمكن أن يشير إلى أن جسيمات الفضة النانوية المُخلّقة باستخدام النشا المنحل ونشا الذرة العادي لها شكل كروي.

4- عند المقارنة بين العينات التسعة نجد أن استخدام النشا المعدل بعد حله بالاستعانة بالحرارة أبدى أقل طول موجة امتصاص أعظمي، وأعلى شدات امتصاص مقارنة بعينات النشا المعدل بعد حله دون حرارة ونشا الذرة العادي بعد حله بالاستعانة بالحرارة. وهذا يشير إلى أنه يملك القدرة الإرجاعية وقدرة التثبيت الأعلى، يمكن أن يعزى ذلك إلى أن التعديل الذي أجري عليه (التهلم المسبق pre-gelatinization) عند تحضيره صناعياً والحرارة المطبقة عليه عند حله زاد من إمالة سلاسل الأميلوز والأميلوبكتين فيه، ممّا زاد قدرتها على الإرجاع بسبب زيادة المجموعات الهيدروكسيلية على الكربون رقم 6 في وحدات الغلوكوز المتاحة للتفاعل، وزاد قدرتها أيضاً على تثبيت جسيمات الفضة النانوية المحضرة بسبب زيادة المجموعات الهيدروكسيلية الأخرى المتاحة للتثبيت.

5- إن أعلى شدة امتصاص أعظمي كانت عند استخدام النشا المعدل المنحل بالاستعانة بالحرارة عند استخدامه بتركيز 1.5%.

لزيادة تركيز جسيمات الفضة النانوية ونقصان في متوسط أبعادها.

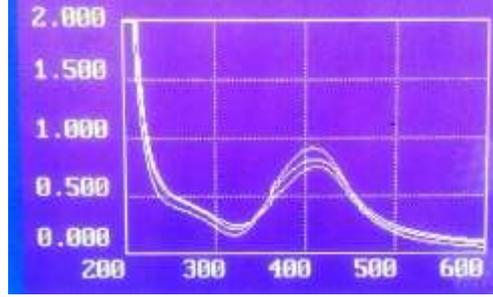
3- تظهر العينات التسعة قمة LSPR وحيدة وهذا يشير إلى أن جميع العينات حافظت على الشكل الكروي للجسيمات الناتجة بعد مرور شهر من التحضير.

4- قم LSPR لعينات النشا المعدل المنحل بالاستعانة بالحرارة حافظت على الشكل الحاد وهذا يشير إلى أن جسيمات الفضة النانوية في هذه العينات حافظت على توزع متجانس للأبعاد بعد مرور شهر من التحضير.

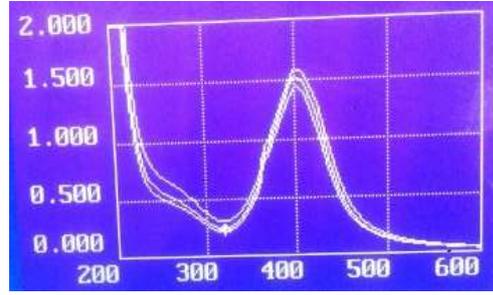
5- إن استخدام النشا المعدل المنحل بالاستعانة بالحرارة بتركيز 1.5% حافظ على جسيمات الفضة النانوية بأقل أبعاد وأعلى تركيز عند المقارنة ببقية العينات.

#### الاستنتاجات:

حضرت جسيمات الفضة النانوية بطريقة التخليق الصوتي الكيمائي بنجاح انطلاقاً من نترات الفضة وباستخدام النشا المعدل ونشا الذرة العادي، لما يؤديه النشا من دور مزدوج في إرجاع الفضة الأيونية إلى فضة معدنية، وفي تثبيت جسيمات الفضة النانوية الناتجة. يحتاج النشا ليؤدي هذا الدور المزدوج إلى وسط قلوي، حيث أعطى النشا المعدل المنحل بالاستعانة بالحرارة أبعاداً أقل وثبات أعلى في قيمة  $pH=11.0$ ، وكانت جسيمات الفضة النانوية الناتجة كروية الشكل وذات توزع أبعاد متجانس وثابتة لمدة شهر. كما أبدى النشا المعدل المنحل بالاستعانة بالحرارة قدرة أعلى على تخليق وتثبيت جسيمات الفضة النانوية عند المقارنة بالنشا المعدل المنحل دون الاستعانة بالحرارة ونشا الذرة العادي، وكان التركيز الأمثل 1.5% و/و.



الشكل (8): طيف القياس الضوئي لعينات نشا الذرة العادي بعد شهر من التحضير.



الشكل (9): طيف القياس الضوئي لعينات النشا المنحل مع حرارة بعد شهر من التحضير.

نلاحظ من الجدول 6 والأشكال 7 و8 و9 ما يلي:

1- بقاء القمة المميزة لمعظم عينات النشا المعدل المنحل بالاستعانة بالحرارة والمنحل دون الاستعانة بالحرارة عند طول موجة حوالي 401 نانومتر مع زيادة بسيطة مترافقة في شدة الامتصاص الأعظمي. يمكن الاستدلال من ذلك على ثبات جيد لأبعاد جسيمات الفضة النانوية بعد شهر من التحضير، وعلى استمرار تفاعل الإرجاع الذي زاد تركيز جسيمات الفضة النانوية.

2- انزياح قمة الامتصاص الأعظمي لعينات نشا الذرة العادي نحو الأزرق بعد مرور شهر من التحضير مع زيادة بسيطة مترافقة في شدة الامتصاص الأعظمي، وهذا مؤشر

## References

1. Alahmad, A., Eleoui, M., Falah, A., & Alghoraibi, I. (2013). **Preparation of colloidal structural characterization silver nanoparticles and**. Physical Sciences Research International, Vol:1,iss:4, p:89-96.
2. Ashkarran, A. A., & Bayat, A. (2013). **Surface plasmon resonance of metal nanostructures as a complementary technique for microscopic size measurement**. International Nano Letters, Vol:3,iss:1, p:50.
3. Dalal, N., Boruah, B. S., Neoh, A., & Biswas, R. (2019). **Correlation of Surface Plasmon Resonance Wavelength ( SPR ) with Size and Concentration of Noble Metal Nanoparticles**. Annals of Reviews and Research, Vol:5,iss:2, p:50-55.
4. Darroudi, M., Khorsand Zak, A., Muhamad, M. R., Huang, N. M., & Hakimi, M. (2012). **Green synthesis of colloidal silver nanoparticles by sonochemical method**. Materials Letters, Vol:66,iss:1, p:117-120.
5. Desai, R., Mankad, V., Gupta, S. K., & Jha, P. K. (2012). **Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment**. Nanoscience and Nanotechnology Letters, Vol:4,iss:1, p:30-34.
6. Dhanasezhian, A., Srivani, S., Govindaraju, K., Parija, P., Sasikala, S., & Ramesh Kumar, M. R. (2019). **Anti-herpes simplex virus (HSV-1 and HSV-2) activity of biogenic gold and silver nanoparticles using seaweed Sargassum wightii**. Indian Journal of Geo-Marine Sciences, Vol:48,iss:8, p:1252-1257.
7. El-Sheekh, M. M., Shabaan, M. T., Hassan, L., & Morsi, H. H. (2020). **Antiviral activity of algae biosynthesized silver and gold nanoparticles against Herps Simplex (HSV-1) virus in vitro using cell-line culture technique**. International Journal of Environmental Health Research, p:1-12.
8. Elechiguerra, J. L., Burt, J. L., Morones, J. R., Camacho-Bragado, A., Gao, X., Lara, H. H., & Yacaman, M. J. (2005). **Interaction of silver nanoparticles with HIV-1**. Journal of Nanobiotechnology, Vol:3.
9. Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G., & Galdiero, M. (2015). **Silver nanoparticles as potential antibacterial agents**. Molecules, Vol:20,iss:5, p:8856-8874.
10. Hakimi, M., Darroudi, M., Zak, A. K., Ali, H., & Hosseini, H. (2012). **Ultrasonic-assisted synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles**. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Vol:6, No.9.p:840-843.
11. Hebeish, A., Shaheen, T. I., & El-Naggar, M. E. (2016). **Solid state synthesis of starch-capped silver nanoparticles**. International Journal of Biological Macromolecules, Vol:87, p:70-76.
12. Iki, N. (2018). **Silver nanoparticles**. Analytical Sciences, Vol:34,iss:11, p:1223-1224.
13. Ipe, D. S., Kumar, P. T. S., Love, R. M., & Hamlet, S. M. (2020). **Silver Nanoparticles at Biocompatible Dosage Synergistically Increases Bacterial Susceptibility to Antibiotics**. Frontiers in Microbiology, Vol:11,iss:May, p:1-11.
14. Jalab, J., Kitaz, A., Abdelwahed, W., & Kayali, R. A.-. (2020). **Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Some Medicinal Plants**. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, Vol:21,iss:24, p:13-26.
15. Jeremiah, S. S., Miyakawa, K., Morita, T., Yamaoka, Y., & Ryo, A. (2020). **Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2**. Biochemical and Biophysical Research Communications, Vol:533,iss:1, p:195-200.
16. Lal, H. M., Uthaman, A., & Thomas, S. (2021). **Silver Nanoparticle as an Effective Antiviral Agent**. In Polymer Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles (1st ed., pp. 247-265). Springer, Cham.
17. Lara, H. H., Garza-Treviño, E. N., Ixtapan-Turrent, L., & Singh, D. K. (2011a). **Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds**. Journal of Nanobiotechnology, Vol:9,iss:1, p:30.
18. Lu, L., Sun, R. W. Y., Chen, R., Hui, C. K., Ho, C. M., Luk, J. M., Lau, G. K. K., & Che, C. M. (2008). **Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication**. In *Antiviral Therapy* (Vol. 13, Issue 2).
19. Mathur, P., Jha, S., Ramteke, S., & Jain, N. K. (2018). **Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles**. Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology, Vol:46,iss:sup1, p:115-126.
20. Orłowski, P., Tomaszewska, E., Gniadek, M., Baska, P., Nowakowska, J., Sokolowska, J., Nowak, Z.,

- Donten, M., Celichowski, G., Grobelny, J., & Krzyzowska, M. (2014). **Tannic acid modified silver nanoparticles show antiviral activity in herpes simplex virus type 2 infection.** PLoS ONE, Vol:9,iss:8.
21. Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Qin, D., & Xia, Y. (2011). **Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications.** Chemical Reviews, Vol:111,iss:6, p:3669–3712.
22. Salaheldin, H. I. (2018). **Optimizing the synthesis conditions of silver nanoparticles using corn starch and their catalytic reduction of 4-nitrophenol.** Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, Vol:9,iss:2, p:025013.
23. Shahverdi, A. R., Fakhimi, A., Shahverdi, H. R., & Minaian, S. (2007). **Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli.** Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, Vol:3,iss:2, p:168–171.
24. Sun, L., Singh, A. K., Vig, K., Pillai, S. R., & Singh, S. R. (2008). **Silver nanoparticles inhibit replication of respiratory syncytial virus.** Journal of Biomedical Nanotechnology, Vol:4,iss:2, p:149–158.
25. Tashi, T., Vishal Gupta, N., & Mbuya, V. B. (2016). **Silver nanoparticles: Synthesis, mechanism of antimicrobial action, characterization, medical applications, and toxicity effects.** Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, Vol:8,iss:2, p:526–537.
26. Valdez-Salas, B., Beltran-Partida, E., Cheng, N., Salvador-Carlos, J., Valdez-Salas, E. A., Curiel-Alvarez, M., & Ibarra-Wiley, R. (2021). **Promotion of surgical masks antimicrobial activity by disinfection and impregnation with disinfectant silver nanoparticles.** International Journal of Nanomedicine, Vol:16, p:2689–2702.
27. WHO. (2021). WHO Coronavirus (COVID-19) Dashboard. WHO Coronavirus (COVID-19) Dashboard With Vaccination Data. Who. <https://covid19.who.int/>. [accessed on 23 June 2021].