



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية التكنولوجيا

أطروحة لنيل شهادة دكتوراه ل م د

ميدان : التكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد :

إلهام بن عمر

عنوان الأطروحة:

توليف وتوصيف الجسيمات النانوية المعدنية بواسطة الشيتوزان

**Synthesis and characterization of metal nanoparticles by
chitosan**

نوقشت يوم: 05 / 05 / 2024

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	Pr	عمار بن مية
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	MCA	محمد فؤاد فرحات
مناقشا	جامعة محمد خيضر –بسكرة-	Pr	مرزوقي عبد الكريم
مناقشا	جامعة 8 ماي 1945 – قالمة-	MCA	إيمان قوادري
مشرفا	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	MCA	هادية همامي
مساعد المشرف	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي-	Pr	صلاح الدين لعويني

الموسم الجامعي: 2023/2024

تشكرات

العمر قطار تستوقفنا محطاته مرحلة مرحلة... نبدأ رحلته خطوة صغيرة... وتتتالي الخطوات... نقطع الزمن والمسافات كلنا أمل...
مجتهدين لتحقيق الحلم... وعندما تتحقق الأحلام نقف شاكرين الله لحظة الوصول إلى الهدف... وتنبض قلوبنا بمشاعر الشكر والامتنان
لكل الذين دعموا أحلامنا وكانوا لنا السند والعون....

أتقدم بالشكر الجزيل إلى:

أستاذتي العزيزة د. هادية همامي وأستاذي أ.د. لعويني صلاح الدين على قبولهم لإشراف على هذه الأطروحة ودعمهم العلمي والمعنوي

الكبير لي

إلى الأستاذة وصديقتي العزيزة: د. سميرة زغود على مساعدتها الثمينة التي قدمتها لي و تحملها معي طيلة فترة إعداد

الأطروحة

وأخص بالذكر د. أحمد بهوم من دولة مصر على مساعدته كبيرة لي في إنجاز هذا العمل

الأستاذ الدكتور: بن ميه عمار على قبوله رئاسة اللجنة ، الأستاذ : د. مرزوقي عبد الكريم ، و الأستاذة د. إيمان قوادري على قبولهم

مناقشة هذه الأطروحة وتحملهم عناء السفر ، وأيضا الشكر موصول إلى الأستاذ الدكتور: محمد فؤاد فرحات على قبوله مناقشة هذا

العمل

إلى مسؤول مخبر طاقات المتجددة (د.وصيف خالد محمد الوصيف) ، طليبة علي ، نورا غرايسه ، جهاد شنه، بن الصغير البشير

على مساندتهم لنا في جميع خطوات هذا العمل

إلى كافة مسؤولي مخبر كلية العلوم والتكنولوجيا أخص بالذكر أستاذاتي: جميلة به، وحيدة دية ، قروي رجاء

أتوجه بأسمى عبارات الشكر والعرفان لوالدي الكريمين على دعمهما لي من كل الجهات، إلى كل أفراد أسرتي الذين لم ييخلوا عليا

بنصائحهم، دعائهم وصبرهم الكبير رغم تقصيري

وأخص بشكر أيضا إلى أخوالي: لطفي، محمد العربي ، وعادل على مساندتهم لي طيلة فترة عملي

إلى كل طالب علم يبحث ويفكر فيما فيه خير لوطنه وأمته لكل هؤلاء أقول جزاكم الله عنا خيرا

معتذرة لكل من سقط اسمه سهوا من هذه القائمة

الباحثة: إلهام بن عمر

الإهداء

إلى من شجعني على المثابرة طوال عمري، إلى الرجل الأبرز في حياتي (والدي العزيز)

إلى من بها أعلو، وعليها أرتكز، إلى القلب المعطاء (والدتي الحبيبة)

إلى من تشاق له روح جدي (بوغزاله حمد عبد الغني) رحمه الله عليه

إلى من تقاسموا معي عبء الحياة وشاركوني مشوار حياتي، إلى أخواتي (أسماء ، قدرية، صبرين ، رؤية) وإلى

إخوتي (العروسي ، محمد)

إلى كل عائلة (بن عمر ، بوغزاله حمد)

إلى الذين أفرح بوجودهم تزول همومي بمجالستهم إخوتي الذين لم تلدهم أمي صديقاتي (سمية، هناء، سوسن،

جميلة، نجاح، نبيلة، فاطمة)

إلى من تعجز أقلامي عن التعبير عن الشكر و الإحترام الذي أكنه لكم أساتذتي الأفاضل الدكتورة همامي هادية،

الدكتورة سمية زغود، الدكتور صلاح الدين لعويني ، و الدكتور أحمد برهوم

إلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا وفي أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى، إلى كل هؤلاء

أهدي هذا العمل المتواضع

قائمة الرموز

الإختصار	المقصد
Ag	الفضة
AgNPs	جسيمات الفضة النانوية
β	بيتا
CH ₃	مجموعة ميثيلين
CIP-5 Ciprofloxacin	أقراص المضاد الحيوي
Cu	النحاس
Cu ₂ O	أكسيد النحاس الأحادي
COCH ₃	مجموعات الأسيتيل
DD	درجة نزع الأسيتيل
e ⁻	إلكترونات المثارة
eV	الالكترون فولط
FTIR	التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء
FHWM	العرض الكامل في نصف كحد أقصى
GPC	كروماتوغرافيا نفاذية الهلام
H ₂ O ₂	بروكسيد الهيدروجين
h ⁺	الثقوب
JCPDS	المركز الدولي لبيانات الحيود
KBr	بروميد البوتاسيوم
Lattice parameter	الطول بين نقطتين على زوايا خلية الوحدة
Mg	المغنيسيوم
MgO NPs	جسيمات المغنيسيوم النانوية
MNPs	الجسيمات النانوية المغناطيسية
Mueller Hinton	الوسط المغذي
Mw	الوزن الجزيئي
N	ذرات النيتروجين
Na	الصوديوم

الجسيمات النانوية	NPs
مجموعة الأمين	-NH₂
الرنين المغناطيسي	NMR
تنغستات الصوديوم	Na₂WO₄
مجموعة الهيدروكسيل	-OH
الأكسجين	O
ثابت توازن	pKa
أنواع الأكسجين التفاعلية	ROS
الكبريت	S
المجهر الالكتروني الماسح	SEM
درجة حرارة انتقال الزجاج	Tg
التحليل الحراري الوزني	TGA
ثاني أكسيد التيتانيوم	TiO₂
التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية	UV-visible
النسبة المئوية لتركيز الكتلي	wt%
طيف حيود الأشعة السينية	XRD
الزنك	Zn
جسيمات الزنك النانوية	ZnO NPs
زاوية	θ
بعدي صفري	0D
أحادي البعد	1D
ثنائي الأبعاد	2D
ثلاثي الأبعاد	3D
الإمتصاصية العظمى	λ_{max}

فهرس الجداول

الصفحة	الجدول
29	الجدول (1.I) خصائص المصادر المختلفة لمستخلصات الشيتوزان
74	الجدول (1.II) حسابات DRX لجسيمات النانوية المحضرة
80	الجدول (2.II) تكوين العناصر للمركبات النانوية (ZnO NPs و MgO NPs) المصنعة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة
110	الجدول (1.III) النشاط المضاد للبكتيريا للشيتوزان ضد البكتيريا موجبة الجرام والبكتيريا سالبة الجرام
114	الجدول (2.III) مناطق تثبيط MgO NPs ، ZnO NPs

فهرس الأشكال

الصفحة	الشكل
7	الشكل (1.I) ملخص للفصل
9	الشكل (2.I) التركيب الكيميائي للكيتين (a) الشيتوزان (b)
9	الشكل (3.I) المصادر الرئيسية للكيتين والشيتوزان
13	الشكل (4.I) عملية نزع الأسيتيل الكيميائي للكيتين
24	الشكل (5.I) عرض تخطيطي يوضح خطوات استخراج الشيتوزان من مختلف أنواع الحشرات
32	الشكل (6.I) منحى أطياف UV-Vis للشيتوزان من مختلف المصادر
33	الشكل (7.I) منحى أطياف FTIR للشيتوزان من مختلف المصادر: (a) عدد موجي بين cm^{-1} 400 و 2000 و (b) عدد موجي بين cm^{-1} 2000 و 4000
34	الشكل (8.I) منحى أطياف XRD للشيتوزان من مختلف المصادر
35	الشكل (9.I) صورة SEM للشيتوزان المحضر من <i>Pimelia payraudi latreille</i> (a)، <i>Blaps lethifera</i> (b)، <i>Pimelia fernandezlopezi</i> (c) و (d)، <i>Musca domestica</i>
46	الشكل (1.II) ملخص للفصل
50	الشكل (2. II) مقارنة الفعالية للمحفزات المتجانسة وغير المتجانسة والنانوية
51	الشكل (3. II) الآليات الرئيسية للنشاط المضاد للميكروبات للجسيمات النانوية المعدنية (مستنسخة بإذن من كارول وأخرون [19])
53	الشكل (4. II) أنواع الجسيمات النانوية (مستنسخة بإذن من كريستينا وأخرون [28])
54	الشكل (5. II) أنواع المواد النانوية ذات الأساس الكربوني (مستنسخة بإذن من تشانغ وأخرون [30])
54	الشكل (6. II) تصنيف المواد النانوية (NMs)
56	الشكل (7. II) رسم تخطيطي تمثيلي لتقنية Sol-gel (مستنسخة بإذن من بليبي وأخرون [30])
60	الشكل (8. II) رسم تخطيطي تمثيلي للعملية الحرارية المائية (مستنسخة بإذن من سينغ وأخرون [32])

61	رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة الخضراء (مستنسخة بإذن من ياسين وأخرون [36])	الشكل (9. II)
62	تأثير تغطية الشيتوزان على تشتت الجسيمات النانوية المعدنية: (a) تجميع الجسيمات النانوية المعدنية بدون عامل تغطية الشيتوزان في المحلول، (b) التشتت الجيد للجسيمات النانوية المعدنية مع وجود عامل تغطية الشيتوزان في المحلول	الشكل (10. II)
63	العلاقة بين تركيز الشيتوزان وحجم الجسيمات النانوية المعدنية	الشكل (11. II)
65	أسلاك نانوية صغيرة الأبعاد	الشكل (12. II)
67	آلية التوليف الأخضر لجسيمات أكسيد المعادن النانوية بواسطة الشيتوزان	الشكل (13. II)
69	طريقة تحضير الجسيمات النانوية بواسطة الشيتوزان	الشكل (14. II)
71	آلية التفاعل	الشكل (15. II)
72	منحنى أطياf UV-Vis و فجوة الطاقة الضوئية لـ MgO NPs (a,b) و ZnO NPs (c,d)	الشكل (16. II)
73	أطياf FTIR للمركبات النانوية المصنعة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة: (a) أطياf MgO NPs و (b) أطياf ZnO NPs	الشكل (17. II)
75	أطياf الأشعة السينية (DRX) للمركبات النانوية المصنعة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة: (a) أطياf MgO NPs و (b) أطياf ZnO NPs	الشكل (18. II)
76	صور SEM و توزيعات حجم الجسيمات لـ MgO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء <i>Pimelia payraudi latreille</i> (a,b)، قشور السلطعون (c)، و قشور الجمبري (d)	الشكل (19. II)
77	صور EDX لـ MgO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء (a) <i>Pimelia payraudi latreille</i> ، قشور السلطعون (b)، و قشور الجمبري (c)	الشكل (20. II)
78	صور SEM و توزيعات حجم الجسيمات لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء <i>Pimelia payraudi latreille</i> (a,b)، قشور السلطعون (c,d)، قشور الجمبري (e,f) و بكتيريا <i>Streptomyces griseus</i> (g,h)	الشكل (21. II)
79	صور EDX لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء (a) <i>Pimelia payraudi latreille</i> ، قشور السلطعون (b)، قشور الجمبري (c)	الشكل (22. II)

	(d) <i>Streptomyces griseus</i> وبكتيريا	
89	أهم تطبيقات الشيتوزان	الشكل (1.III)
90	ملخص للفصل	الشكل (2.III)
96	رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	الشكل (3.III)
97	رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ <i>Staphulococcus aureus</i>	الشكل (4.III)
98	رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ <i>Listeria innocua</i>	الشكل (5.III)
98	رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ <i>Salmonella typhimurium</i>	الشكل (6.III)
99	البنية المجهرية لـ <i>Bacillus subtilis</i>	الشكل (7.III)
106	زراعة البكتيريا في الوسط	الشكل (8.III)
107	طريقة الحفر بماصة مخروطية	الشكل (9.III)
107	غمر الحفر بالتراكيز ووضع شواهد	الشكل (10.III)
109	النشاط المضاد للبكتيريا لـ الشيتوزان المحضر من (a) الشيتوزان من <i>Pimelia</i> ، (b) الشيتوزان من <i>Blaps lethifera</i> ، (c) <i>payraudi latreille</i> ، (d) الشيتوزان من <i>Musca domestica</i> بتركيزات مختلفة ضد البكتيريا المختلفة	الشكل (11.III)
110	النماذج المقترحة لعمل الشيتوزان على البكتيريا موجبة الجرام وسالبة الجرام (مستنسخه بيان من جريجور [54])	الشكل (12.III)
113	النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان (a) قشور الجمبري ، (b) قشور السلطعون ، (c) بكتيريا <i>Streptomyces griseus</i> ، (d) خنفساء <i>Pimelia payraudi latreille</i> و (e) MgO NPs من <i>Pimelia payraudi latreille</i> بتركيزات مختلفة ضد البكتيريا المختلفة	الشكل (13.III)
116	عرض تخطيطي يوضح التفاعلات الكارهة للماء، عوامل الجذب الكهروستاتيكية، والترابط الهيدروجيني بين الشيتوزان وصبغة أزرق الميثيلين	الشكل (14.III)
117	تفاعل التأثير الزمني للشيتوزان على امتصاص صبغة أزرق الميثيلين وكفاءة الإزالة لصبغة أزرق الميثيلين (%): (a ، b) الشيتوزان من <i>Pimelia payraudi</i>	الشكل (15.III)

	الشيتوزان (e ، f) ، <i>Blaps lethifera</i> من (c ، d) ، <i>latreille</i> من <i>Musca</i> (g ، h) و <i>Pimelia fernandezlopezi</i> ، <i>domestica</i>	
120	تأثير الوقت على تفاعل ZnONPs على تحلل صبغة أزرق الميثيلين: (أ) قشور الجمبري، (ج) قشور السلطعون، (هـ) بكتيريا <i>Streptomyces griseus</i> نسبة تحلل صبغة أزرق الميثيلين (ب) ZnO NPs بواسطة قشور الجمبري، (د) ZnO NPs بواسطة قذائف سرطان البحر، و ZnO NPs (f) بواسطة بكتيريا <i>Streptomyces griseus</i>	الشكل (16.III)
121	التحلل التحفيزي لصبغة أزرق الميثيلين باستخدام MgO NPs المحضر من الشيتوزان المستخرج من سلطعون البحر وقشور الجمبري وتأثير وقت التشيع على تحلل صبغة أزرق الميثيلين (a ، b) MgO NPs المحضرة من الشيتوزان المستخرج من سلطعون البحر ، (c ، d) MgO NPs محضرة من قشور الجمبري	الشكل (17.III)

فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
2	مقدمة عامة
الفصل الأول : الشيتوزان : مصادر ، خصائص و طرق التوصيف	
7	I. 1. مقدمة
8	I. 1.1. لمحة تاريخية
8	I. 1. 2. تعريف الكيتين
8	I. 1. 3. تعريف الشيتوزان
9	I. 2. المصادر الطبيعية للشيتوزان
9	I. 2. 1. القشريات
10	I. 2. 2. الحشرات
10	I. 2. 3. الرخويات
10	I. 2. 4. الفطريات
11	I. 3. طرق استخلاص الكيتين والشيتوزان
11	I. 3. 1. الطريقة الكيميائية
11	I. 3.1.3. عملية التنقية
12	I. 3.1.3. 2. عملية نزع البروتين
12	I. 3.1.3. 3. عملية التبييض (إزالة اللون)
12	I. 3.1.3. 4. مرحلة نزع الأسيتيل
13	I. 3. 2. الطريقة البيولوجية
13	I. 3.1.2.3. التنقية الأنزيمية
13	I. 3.2.3. 2. نزع البروتين الأنزيمي
14	I. 3.2.3. 3. التخدير
14	I. 4. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان
15	I. 4. 1. الخصائص الفيزيائية
15	I. 4. 1.1. الوزن الجزيء
15	I. 4. 2.1. اللزوجة
15	I. 4. 3.1. درجة نزع الأسيتيل (DD)

16	I . 4 . 1 . 4 . الخصائص الحرارية
17	I . 4 . 2 . الخصائص الكيميائية
17	I . 4 . 1 . 2 . الذوبانية
18	I . 4 . 2 . 2 . سعة ربط الماء والدهون
19	I . 4 . 3 . 2 . تفاعلات الشيتوزان
19	I . 4 . 4 . 2 . درجة حموضة الشيتوزان
19	I . 5 . تقنيات توصيف الشيتوزان
19	I . 5 . 1 . مطياف الأشعة فوق البنفسجية-Uv (Ultraviolet visible spectrophotometer, Uv-visible)
21	I . 5 . 2 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared spectroscopy , FTIR)
21	I . 5 . 3 . حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction , XRD)
22	I . 5 . 4 . المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Election Microscope , SEM)
23	I . 6 . الجزء العملي
23	I . 6 . 1 . المواد والأدوات والأجهزة المستعملة
23	I . 6 . 1 . 1 . المادة الأولية
23	I . 6 . 2 . خطوات العمل
23	I . 6 . 1 . 2 . استخلاص الشيتوزان
25	I . 6 . 3 . تحديد الخواص الفيزيوكيميائية للشيتوزان المحضر
25	I . 6 . 3 . 1 . تحديد محتوى الرماد (AC)
25	I . 6 . 3 . 2 . قياس محتوى الرطوبة (MC)
25	I . 6 . 3 . 3 . سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC)
26	I . 6 . 4 . تقنيات التوصيف المستخدمة
26	I . 6 . 4 . 2 . مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible spectrophotomete)
26	I . 6 . 4 . 2 . مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared spectroscopy تحت الحمراء (FTIR))
26	I . 6 . 4 . 3 . مجهر حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction (XRD))
27	I . 6 . 4 . 4 . المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Election Microscope , SEM)
27	I . 7 . النتائج والمناقشة
27	I . 7 . 1 . المرودود الشيتوزان

27	I. 7. 2. القدرة على سعة ربط الماء سعة ربط الدهون
28	I. 7. 3. محتوى الرماد
28	I. 7. 4. محتوى الرطوبة (MC)
31	I. 7. 5. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية
32	I. 7. 6. التحليل الطيفي FTIR
33	I. 7. 7. التبلور والهيكل البلوري
34	I. 7. 8. الفحص المجهر الإلكتروني للمسح (SEM)
35	I. 8. خلاصة الفصل
36	المراجع الفصل الأول
الفصل الثاني : الشيتوزان : الشيتوزان والمواد النانوية	
46	II. 1. مقدمة
47	II. 2. معلومات عامة عن المواد النانوية
47	II. 2. 1. نظرة تاريخية
48	II. 2. 2. الجسيمات النانوية المعدنية
49	II. 3. خصائص المواد النانوية
49	II. 3. 1. الخصائص الحفزية
50	II. 3. 2. الخصائص المضادة للميكروبات
51	II. 3. 3. الخواص المغناطيسية
52	II. 3. 4. الخواص البصرية
53	II. 3. 5. خاصية الإهتزاز
53	II. 4. أنواع وتصنيف المواد النانوية
55	II. 4. 1. تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها
56	II. 4. 2. تصنيف المواد النانوية حسب أصلها
57	II. 4. 3. طرق تركيب الجسيمات النانوية
58	II. 5. طرق تصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية
58	II. 5. 1. توليف NPs بواسطة Sol-Gel " طريقة فيزيائية "
59	II. 5. 2. توليف NPs عن طريق العملية الحرارية المائية
60	II. 5. 3. توليف NPs بواسطة الكيمياء الخضراء " توليف حيوي "
61	II. 6. الشيتوزان في عمليات تكوين ووظائف الجسيمات النانوية المعدنية
61	II. 6. 1. الشيتوزان كعامل استقرار

62	II .6. 2. الشيتوزان كعامل اختزال أخضر
63	II .6. 3. الشيتوزان كعامل قابل للتحكم في الحجم
64	II .7. العوامل المؤثرة على تصنيع المركبات النانوية لأكاسيد المعادن
64	II .8. مورفولوجيات الأكاسيد
64	II .8. 1. أسلاك متناهية الصغر
65	II .8. 2. ألياف نانوية
65	II .8. 3. الأنابيب النانوية
65	II .8. 4. شكل المروحة
65	II .8. 5. حلقات نانو / حلزونات نانو / نوابض نانو
66	II .8. 6. البنية المكعبة
66	II .9. الجزء العملي
66	II .9. 1. التوليف الأخضر من مستخلصات الشيتوزان "بوليميرات"
67	II .9. 2. آلية التوليف الأخضر للجسيمات النانوية بواسطة مستخلصات الشيتوزان
67	II .9. 3. تأثير الوظائف العضوية للشيتوزان في تفاعل الإختزال الحيوي
68	II .9. 4. المواد والطرق
68	II .9. 4. 1. المواد
68	II .9. 4. 2. المنهجية المعتمدة
69	II .9. 5. تقنيات التوصيف
69	II .9. 5. 1. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية
70	II .9. 5. 2. الخواص البصرية
70	II .10. النتائج والمناقشة
70	II .10. 1. الإختزال الحيوي لأيونات الزنك والمغنسيوم والآلية التفاعل
71	II .10. 2. توصيف جسيمات أكاسيد النانوية
81	II .11. خلاصة الفصل
82	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: تطبيقات الشيتوزان والمواد النانوية	
89	III .1. مقدمة
90	III .2. أهم تطبيقات الشيتوزان والمواد النانوية
90	III .2. 1. مستحضرات التجميل
91	III .2. 2. مجال الزراعة

92	III .2. 3. توصيل الأدوية
92	III .2. 4. صناعة الورق
93	III .2. 5. نشاط مضادات الميكروبات
94	III .2. 6. معالجة المياه المستعملة والعامدة
95	III .3. الشيتوزان والمواد النانوية
95	III .3. 1. الفاعلية المضادة للبكتيريا
95	III .3. 1. 1. تعريف البكتيريا
95	III .3. 1. 2. خصائص البكتيريا
95	III .3. 1. 3. تصنيف البكتيريا
96	III .3. 1. 4. الأنواع البكتيريا المستعملة في دراسة
99	III .3. 1. 5. آليات العمل التي تقتل بها المضادات النانوية البكتيريا المعنية
100	III .3. 2. الإمتزاز و التحفيز الضوئي
100	III .3. 2. 1. المياه المستعملة " المياه العامدة "
100	III .3. 2. 1. 1. تعريف المياه المستعملة " المياه العامدة "
100	III .3. 2. 1. 2. سمية الملوثات
100	III .3. 2. 1. 3. طرق معالجة المياه المستعملة
101	III .3. 2. 2. الإمتزاز
102	III .3. 2. 3. التحفيز الضوئي
103	III .3. 2. 4. العوامل المؤثرة على الإمتزاز والتحفيز الضوئي
104	III .4. الجزء العملي
104	III .4. 1. المواد والطرق
104	III .4. 1. 1. المواد
105	III .4. 1. 2. المنهجية المعتمدة
108	III .5. النتائج والمناقشة
108	III .5. 1. الأنشطة المضادة للبكتيريا للشيتوزان
111	III .5. 2. الأنشطة المضادة للبكتيريا للجسيمات النانوية
115	III .5. 3. آلية التفاعل وإزالة صبغة أزرق الميثيلين
115	III .5. 3. 1. للشيتوزان
118	III .5. 3. 2. الجسيمات النانوية
123	III .6. خلاصة الفصل

124	مراجع الفصل الثالث
131	خاتمة عامة
	الملاحق

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

تكنولوجيا النانو مصطلح يطلق على العلم الذي يعنى بهندسة المواد والتحكم فيها على مستوى وحدة النانومتر، حيث يتراوح حجم الجسيمات ما بين 1 إلى 100 نانومتر، تمثل هذه النطاقات الصغيرة فرصة لتغيير خصائص المواد بشكل جذري، مما يجعلها مثالية تعتمد لتطبيقات مختلفة [1, 2].

تزايدت الأبحاث وانشغل الباحثون من كل المجالات بهذه التقنية في الآونة الأخيرة ، ويمكن تعريف مصطلح النانو Nano بأنه مشتق أساسا من كلمة نانو Nano اليونانية والتي تعنى القزم وتستعمل للدلالة على واحد من المليار من المتر وتتميز المواد النانوية بخصائص ميكانيكية وحرارية وكيميائية وحيوية وخصائص أخرى مختلفة عن المواد الأساسية المكونة لها بسبب مساحتها السطحية الكبيرة الى نسبة الحجم وتأثير الكم [1, 3].

استخدمت عدة طرق في توليف الجسيمات النانوية منها: الطرق الكيميائية، والفيزيائية الا أن هذه الطرق تعد مكلفة وسامة للبيئة وصحة الانسان، لذا التحا الباحثين إلى إيجاد طرق حيوية بسيطة وغير مكلفة وصديقة للبيئة ولا تضر بصحة الانسان تعتمد على الموارد الطبيعية مثل المستخلصات النباتية وأنواع من الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات وبوليمرات لصنع جسيمات نانوية معدنية مثل المنغسيوم والزنك والفضة وغيرها [4].

اكتسبت الطرق الجديدة لتخليق الجسيمات النانوية المعدنية اهتماماً كبيراً من العديد من الباحثين، عادة ما يتم تطبيق الطرق الكيميائية والفيزيائية للحصول على الجسيمات النانوية المعدنية ومع تفاقم المشكلات البيئية وأثرها على صحة الإنسان، وأصبح التركيز على الطرق الخضراء لتحضير الجسيمات النانوية المعدنية ضرورة قصوى [5].

يعد إنتاج الجسيمات النانوية باستخدام بوليمر الشيتوزان مجالا واعداً في مجال تكنولوجيا النانو والتكنولوجيا الحيوية حيث الشيتوزان عبارة عن عديد السكاريد الأميني الموجود عادة في الطبيعة في القشريات والحشرات، وهو قابل للذوبان (بصعوبة في بعض الأحيان) في المحاليل الحمضية [6, 7] ، و يمكن نزع الكيتين، الذي يمكن استخلاصه من الفطريات [8] والقشريات [9] والحشرات [10] ... ، لإنتاج الشيتوزان ، اذ يحظى الشيتوزان بإهتمام بحثي كبير، كبوليمر حيوي ، نظراً لخصائصه الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية المتميزة و تطبيقاته العديدة في مجال : الزراعة، صناعة الأغذية، الطب، صناعة الورق، صناعة النسيج ومعالجة المياه [11].

يتملك الشيتوزان مجموعات وظيفية (مجموعات الهيدروكسيل والأمينية) ، و التي تعتبر ضرورية للإمتزاز الكيميائي للأيونات المعدنية [12] ، لذلك يتم الإبلاغ عنه على نطاق واسع كعامل تغطية أخضر في تصنيع

الجسيمات النانوية المعدنية وأكسيد المعادن بما في ذلك ZnO و MgO و TiO₂ و Au و Ag و Cu، وقد أظهرت الدراسات السابقة أن تفعيل سطح الجسيمات النانوية المعدنية بواسطة الشيتوزان يوفر العديد من المزايا، بما في ذلك تحسين الخصائص البصرية، وتحسين عمليات امتزاز في معالجة المياه صرف الصحي وتعزيز النشاط المضاد للميكروبات [13].

تم انجاز العمل التجريبي لهذه الأطروحة في وحدة بحث: تطوير الطاقات المتجددة في المناطق القاحلة ومخبر: التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.

قسمت هذه الدراسة إلى ثلاث فصول:

- **الفصل الأول:** تمحور حول الشيتوزان : التركيب الكيميائي، المصادر الأولية، الخصائص، وتقنيات الاستخراج، بالإضافة إلى طرق التوصيف.

- **الفصل الثاني:** تضمن تصنيع المركبات النانوية في ظل وجود بوليمر الشيتوزان من مصادر مختلفة ، بالإضافة إلى طرق التوصيف.

- **أما الجزء الثالث:** فقد تم من خلاله التطرق إلى تطبيقات الشيتوزان والمواد النانوية لأكاسيد المعادن (ZnO و NPs و MgO NPs).

حيث تضمن كل فصل جزء نظري وجزء عملي مع تفسير لأهم النتائج المتوصل إليها.

- [1] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, and F. Rizzolio, "The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine," *Molecules*, vol. 25, p. 112, 2019.
- [2] J. Hulla, S. Sahu, and A. Hayes, "Nanotechnology: History and future," *Human & experimental toxicology*, vol. 34, pp. 1318–1321, 2015.
- [3] S. Ranjan, N. Dasgupta, A. R. Chakraborty, S. Melvin Samuel, C. Ramalingam, R. Shanker, *et al.*, "Nanoscience and nanotechnologies in food industries: opportunities and research trends," *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, pp. 1–23, 2014.
- [4] M. S. Samuel, M. Ravikumar, A. John J, E. Selvarajan, H. Patel, P. S. Chander, *et al.*, "A review on green synthesis of nanoparticles and their diverse biomedical and environmental applications," *Catalysts*, vol. 12, p. 459, 2022.
- [5] P. Szczyglewska, A. Feliczak–Guzik, and I. Nowak, "Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles," *Molecules*, vol. 28, p. 4932, 2023.
- [6] L. A .Picos–Corrales, A. M. Morales–Burgos, J. P. Ruelas–Leyva, G. Crini, E. García–Armenta, S. A. Jimenez–Lam, *et al.*, "Chitosan as an outstanding polysaccharide improving health–commodities of humans and environmental protection," *Polymers*, vol. 15, p. 526.2023 ,
- [7] R. Jha and R. A. Mayanovic, "A Review of the Preparation, Characterization, and Applications of Chitosan Nanoparticles in Nanomedicine," *Nanomaterials*, vol. 13, p. 1302, 2023.
- [8] B. A. Alimi, S. Pathania, J. Wilson, B. Duffy, and J. M. C. Frias, "Extraction, quantification, characterization, and application in food packaging of chitin and chitosan from mushroom: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, p. 124195, 2023.
- [9] H. Amiri, M. Aghbashlo, M. Sharma, J. Gaffey, L .Manning, S. M. Moosavi Basri, *et al.*, "Chitin and chitosan derived from crustacean waste

valorization streams can support food systems and the UN Sustainable Development Goals," *Nature food*, vol. 3, pp. 822–828, 2022.

- [10] K. u. Rehman, C. Hollah, K. Wiesotzki, V. Heinz, K. Aganovic, R. u. Rehman, *et al.*, "Insect-derived chitin and chitosan: A still unexploited resource for the edible insect sector," *Sustainability*, vol. 15, p. 4864, 2023.
- [11] R. A. I. Reshad, T. A. Jishan, and N. N. Chowdhury, "Chitosan and its broad applications: A brief review," *Available at SSRN 3842055*, 2021.
- [12] Y. Zhang, M. Zhao, Q. Cheng, C. Wang, H. Li, X. Han, *et al.*, "Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review," *Chemosphere*, vol. 279, p. 130927, 2021.
- [13] T. T. V. Phan, D. T. Phan, X. T. Cao, T.-C. Huynh, and J. Oh, "Roles of chitosan in green synthesis of metal nanoparticles for biomedical applications," *Nanomaterials*, vol. 11, p. 273, 2021.

الفصل الأول

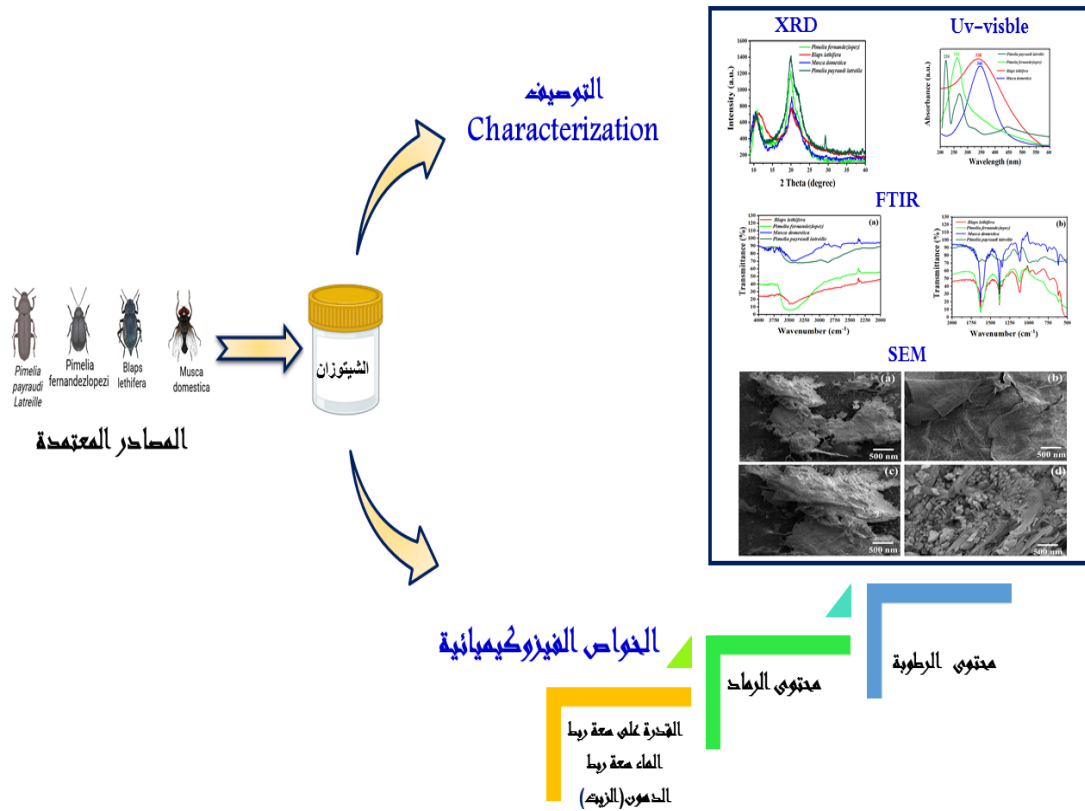
الشيتوزان: مصادر، خصائص وطرق

التوصيف

1.1 مقدمة

"البوليمرات الحيوية" مصطلح شائع الاستخدام، فهي البوليميرات التي يتم استخراجها طبيعياً من الخلايا الحية، و يمكن الحصول على هذه الأخيرة من مصادر طبيعية مختلفة (حيوانية أو نباتية) مثل: النشا، السليلوز، الكيتين و الشيتوزان و غيرها ...، وهي مواد قابلة للتجديد بيولوجياً، قابلة للتحلل الحيوي ومتوافقة حيوياً، إذ يحظى الكيتين ومشتقاته الرئيسية خاصة الشيتوزان بإهتمام بحثي كبير، كبوليمر حيوي، نظراً لخصائصه الفيزيائية، الكيميائية والبيولوجية المتميزة و تطبيقاته العديدة في مجال: الزراعة، صناعة الأغذية، الطب، صناعة الورق، صناعة النسيج ومعالجة المياه [1, 2].

من هذا المنطلق ارتكز هذا الفصل إلى التعرف على هذا المركب، مصادر، خصائصه و كيفية التعرف على بنيته الكيميائية من الناحية النظرية ومن الناحية التحريبية أيضاً.



الشكل (1.1): ملخص للفصل.

1.1.1. لمحة تاريخية

إكتشف العالم الفرنسي البروفيسور هنري براكونوت (Henri Braconnot) لأول مرة مادة الكيتين في عام 1811 وأطلق عليها اسم فطريات، يليها اكتشاف العالم أوديل عام 1823 وجود نفس المادة في جلد الحشرات، حيث أطلق عليها اسم «الكيتين»، وهي مشتقة من كلمة (Kitos) والتي تعني باليونانية الغشاء أو الغطاء، وهي الطريقة التي بدأ بها البحث في اتجاه جديد عن البوليمرات الحيوية الموجودة في الطبيعة، ومع مرور الوقت في عام 1859، أنشئ البروفيسور روجيت (Rouget) نوع جديد من البوليمرات البيولوجية، مشتق من الكيتين، وكان يُعرف بإسم « الشيتوزان » في عام 1878، ومنذ ذلك الحين احتذب الكيتين والشيتوزان اهتماما كبيرا، حيث يتعبّر الكيتين ثاني أكثر البوليمرات الحيوية الطبيعية وفرة في العالم بعد السليلوز، كما أنه أكثر السكريات التي تحدث بشكل طبيعي والتي تحتوي على الأحماض الأمينية والسكريات^[3].

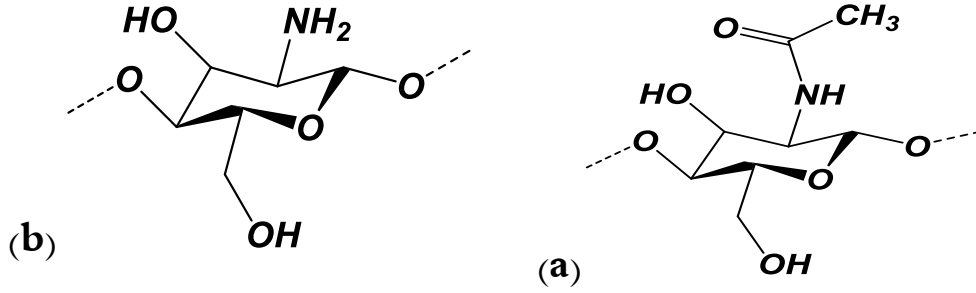
2.1.1. تعريف الكيتين

الكيتين هو بوليمر حيوي عبارة عن عديد السكاريد (أحد أنواع السكريات)، يتكون الكيتين من وحدات من $N - acetyl - D - glucosamine$ و $D - glucosamine$ ، مرتبطان بواسطة روابط تساهمية $\beta (1 \leftarrow 4)$ ، كما هو موضح في الشكل (a.2.I).

الكيتين هو المكون الأساسي للهيكل العظمي الخارجي للقشريات والحشرات، و يشار إليه على أنه ثاني أكثر بوليمر وفرة في الطبيعة بعد السليلوز^[4].

3.1.1. تعريف الشيتوزان

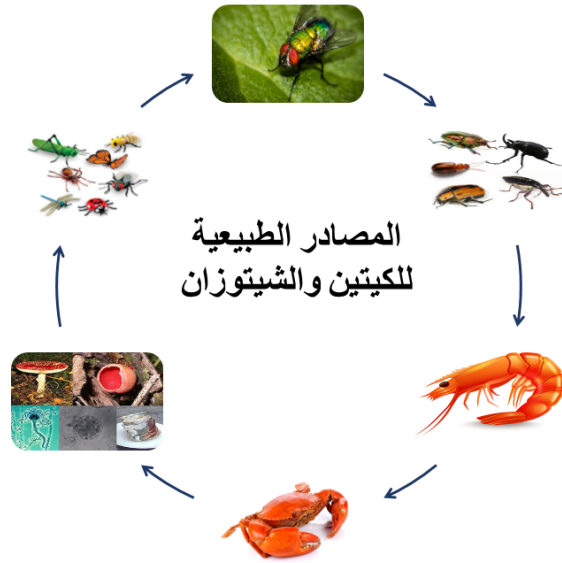
الشيتوزان هو بوليمر حيوي عديد السكاريد مشتق من الكيتين وهو بوليمر غير سام ومتوافق حيويًا ونشطًا بيولوجيًا وقابل للتحلل^[5] وهو عبارة عن بوليمر خطي يتكون من وحدات $D - glucosamine$ ، $N - acetyl - D - glucosamine$ مرتبطة بواسطة السندات $\beta (1 \leftarrow 4)$ كما هو موضح في الشكل (b.2.I).



الشكل (2.I): التركيب الكيميائي للكيتين (a) الشيتوزان (b).

I. 2. المصادر الطبيعية للشيتوزان

يتم استخلاص الكيتين ومشتقاته كالشيتوزان وغيرها ... من العديد من الخلايا الحية (الشكل (3.I)) وعادة ما يتم عزله عن جدران خلايا الفطريات، الطحالب، الهيكل الخارجي للحشرات، الهيكل الداخلي لرأسيات الأرجل (الرخويات)، أصداف والقشريات، ومع ذلك فإن المصادر التجارية الأساسية للكيتين هي قشور السلطعون والروبيان [1].



الشكل (3.I): المصادر الرئيسية للكيتين والشيتوزان.

I. 2. 1. القشريات

يتم الحصول على الشيتوزان من الكيتين، وهو أحد مكونات الهيكل الخارجي للقشريات، تعتبر نفايات الجمبري، سرطان البحر، الكركند وجراد البحر المصادر الرئيسية للإنتاج الصناعي للشيتوزان [6]، و يختلف محتوى الكيتين في الهياكل الخارجية المجففة من 5 إلى 42%، اعتمادًا على أنواع القشريات، ومع ذلك فإن محتوى الكيتين الفعلي يختلف باختلاف الأنواع والموقع الجغرافي لتواجدها، على سبيل المثال قد يصل محتوى الكيتين في قشور السلطعون إلى 32% مقارنة بـ 20% في قشور الجمبري [7].

I. 2. 2. الحشرات

تُكسى الحشرات بهيكل خارجي وقائي مشابه هيكليًا لهيكل القشريات، ويمكن أن يشكل الكيتين الموجود في الطبقتين من الجسيمات الداخلية والخارجية ما يصل إلى 20-50% من وزنها الجاف.

يعتمد استخدام الحشرات للحصول على الشيتوزان على تنوعها البيولوجي، حيث أنها تمثل 95% من مملكة الحيوانات، ضف إلى ذلك يحتوي السطح الخارجي للحشرات على مستويات أقل من المواد غير العضوية مقارنة بالسطح الخارجي للقشريات، مما يجعل معالجة إزالة المعادن أسرع وأسهل [8].

تعتبر الحشرات مصدرًا بديلاً للشيتوزان، ولكن حتى وقت قريب، لم يتم إجراء سوى الدراسات المختبرية على نطاق واسع، أفاد حسني وآخرون [9] أن نتائج التحليل التحريبي للكيتين والشيتوزان اللذان تم الحصول عليهما من ستة أنواع مختلفة من الحشرات (الخنفساء السوداء، النحل، ذباب، حشرة أبو المقص (Earwig)، البق الأسود (Black bug)، والجراد المصري) أظهرت نفس التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية والكيميائية لتلك الموجودة في الكيتين والشيتوزان التي تم الحصول عليها من القشريات، وبالمثل أكدت دراسة قام بها كايا وآخرون [10] أن الكيتين المستخرج من نوعين من الجراد كان مشابهًا من حيث الخصائص للكيتين المتاح تجاريًا والمشتق من سلطعون والجمبري، حيث تشير هذه النتائج إلى أنه يمكن استخدام الحشرات كمصادر بديلة لإنتاج الكيتين والشيتوزان، الحشرات الأخرى المستخدمة في إنتاج الشيتوزان هي الذباب [11]، و دودة القرز الشرنقة [12].

I. 2. 3. الرخويات

الرخويات هي مصدر آخر للشيتوزان، حيث تم استخدام العديد من الأنواع مثل: *Sepia kubiensis* و *Sepia spp* و *Loligo lessoniana* و *Loligo formosana* لهذا الغرض [13-15].

I. 2. 4. الفطريات

تعتبر الكتلة الحيوية للفطريات مصدرًا غنيًا وغير مكلف للكيتين ويمكن استغلالها لاستخراج الكيتين و الشيتوزان من خلال طرق آمنة بيئيًا مثل العلاجات القلوية والحمضية المخففة [16] وبالتالي، فإن إنتاج الكيتين من جدران الخلايا للفطريات يوفر إمكانات أكبر لثبات منتج كيتين، حيث يمكن زراعة الفطريات على مدار العام عن طريق التخمر في ظل تحديد الظروف المناسبة، والتي تكون سريعة ومتزامنة بشكل أفضل، فعلى سبيل المثال يمكن التحكم في الوزن الجزيئي ودرجة نزع الأستيل عن طريق تغيير ظروف التخمر [17] بالإضافة إلى ذلك، تحتوي الفطريات على مستويات أقل من المواد غير العضوية مقارنة بالقشريات، ونتيجة لذلك يمكن تخطي مرحلة التنقية،

و يتم تأكيد ذلك من خلال الإنتاج العالمي المرتفع للفطر، حيث أكدت الدراسات المحتوى العالي من الكيتين في جدران الخلايا الفطرية (تصل إلى 50% من الكتلة الحيوية الجافة) [18].

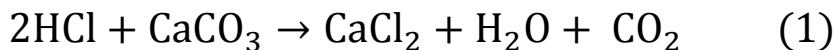
I. 3. طرق استخلاص الكيتين والشيتوزان:

الهياكل الخارجية من القشريات المختلفة مثل سرطان البحر ، الروبيان ، جراد البحر و قشور السمك بالإضافة إلى المصادر التي تطرقنا إليها سابقا هي المصادر الرئيسية للكيتين، تحمل هذه الأخيرة هيكلًا خارجيًا يتكون من البروتينات ، الكيتين و كربونات الكالسيوم التي ترتبط معًا لتشكيل غلافًا خارجيًا [19] ، يرتبط البروتين والشيتوزان معًا ، ومن ثم فإن فصل الكيتين عن القشرة يتطلب إزالته من مكونين رئيسيين هما : البروتين والمعادن. تتم إزالة البروتين والمعادن عن طريق عملية إزالة البروتين و إزالة المعادن ، وفي بعض الحالات يتم إجراء عملية إضافية لإزالة اللون والأصباغ [20] ، و اعتمدت مجموعة متنوعة من الطرق لإنتاج الكيتين، من بين جميع الطرق، حيث تعد العمليات الكيميائية والبيولوجية أساسية لإنتاج الكيتين، بالإضافة إلى أنه من بين الطريقتين البيولوجيتين، يوفر تسلسل العملية بعض المزايا على وجه التحديد في استهلاك الوقت وجودة الكيتين المنتج، لذلك يبدأ الإستخراج دائمًا باختيار أصداق القشريات، لأي فصل معين يفضل استخدام الأصداق ذات الحجم والأنواع المتطابقة، في حالة قشور الجمبري، يكون الفصل أسهل لأن جدار الصدفة أرق ولكن العائد أقل مقارنة بسرطان البحر وجراد البحر، ومع ذلك فإن سرطان البحر وجراد البحر يسمحان بالحصول على نوعية أفضل من الكيتين، وبالتالي يظل توفر القشريات عاملاً رئيسياً لاستخراج الكيتين [21].

I. 1.3. الطريقة الكيميائية

I. 1.1.3. عملية التنقية

يعتمد نزع المعادن على المعالجة الحمضية لإزالة المعادن مثل كربونات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم، من المحاليل الأكثر شيوعًا هي HCl و HNO₃ و H₂SO₄ و CH₃COOH و HCOOH، و يتم ترشيح الغلاف المنزوع المعادن تحت التفريغ وغسله بالماء المقطر لمدة 30 دقيقة حتى يصبح الرقم الهيدروجيني متعادلاً، ثم تجفف الرشاحة المنزوعة المعادن في فرن عند حوالي 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.



يستخدم هذا التفاعل حمض الهيدروكلوريك لتحليل كربونات الكالسيوم إلى كلوريد الكالسيوم مع تحرير الماء وثاني أكسيد الكربون [20] وبالمثل تتفاعل المعادن أيضًا مع الحمض وتنتج أملاحًا قابلة للذوبان، تتم إزالة الأملاح عن طريق الترشيح، يتم تجميع الكيتين عن طريق الغسل الجيد بالماء المقطر بجهاز الطرد المركزي والتجفيف

[22]، تختلف عملية إزالة المعادن باختلاف نوع المصدر، وقت الإستخلاص، درجة الحرارة، وحجم الغلاف الخارجي، تركيز الحمض، ونسبة المذاب / المذيب، علماً أن التركيز العالي للحمض، ارتفاع درجة الحرارة، ووقت المعالجة المطول يؤثر سلباً على خصائص الكيتين [23].

I. 2.1.3. عملية نزع البروتين

عادة ما يتم نزع بروتين القشريات عن طريق التحلل المائي القلوي للروابط الببتيدية في سلاسل البروتين باستخدام المحاليل القلوية، وتم اقتراح مجموعة متنوعة من الكواشف الأساسية لتنقية الكيتين من البروتينات، بما في ذلك NaOH ، Na_2CO_3 ، NaHCO_3 ، KOH ، K_2CO_3 ، $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، Na_2SO_3 ، NaHSO_3 ، CaHSO_3 ، Na_3PO_4 و Na_2S .

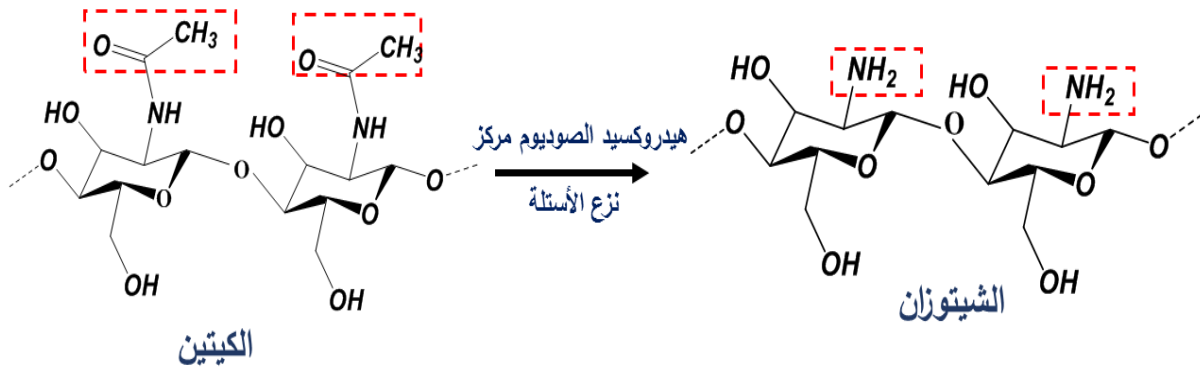
مثل عملية التنقية، تتأثر كفاءة نزع البروتين بدرجة الحرارة، مدة المعالجة، وتركيز القلويات، من أجل الكفاءة العالية لنزع البروتين، تعتبر درجات الحرارة المرتفعة أمراً بالغ الأهمية، ولكنها يمكن أن تؤدي إلى التحلل المائي الجزئي ونزع الكيتين مما يؤدي إلى فقدان خصائصه، ويحدث هذا بشكل خاص عند فترات المعالجة الطويلة [24].

I. 3.1.3. عملية التبييض (إزالة اللون)

إزالة اللون من الكيتين هي المرحلة الأخيرة من تحضير الكيتين، حيث تتم إزالة اللون باستخدام مواد مثل: الأستون، الإيثانول، إشر، محلول هيبوكلوريت الصوديوم NaOCl ، و بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 لمدة تتراوح بين 10 ~ 30 دقيقة، ثم التجفيف لمدة ساعتين في درجة حرارة الوسط [25, 26].

I. 4.1.3. مرحلة نزع الأستيل

تعد هذه الخطوة رئيسية من أجل تحويل الكيتين إلى الشيتوزان ذلك عن طريق إزالة مجموعة الأستيل و الحصول على مجموعات الأمين، و يتم تحقيق ذلك عموماً عن طريق معالجة البوليمر بمحلول NaOH أو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المركز (40-60%)، عادةً لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة عالية بين 80-140 درجة مئوية أو أكثر، بعد نزع الأستيل يتم غسل الشيتوزان تماماً لإزالة أي آثار للقاعدة، ثم يتم تجفيفه لإنتاج الشيتوزان [26, 27]، يظهر تفاعل نزع الأستيل في الشكل (4.I).



الشكل (4.I): عملية نزع الأستيل الكيميائي للكيتين.

I. 2.3. الطريقة البيولوجية

عملية المعالجة الكيميائية للكيتين لها العديد من العيوب، حيث تعتبر تنقية الكيتين الكيميائي خطرة للغاية، تستهلك الطاقة، وتحدد البيئة، بسبب التركيز العالي للمعادن، المواد القاعدية والحامضية الكاوية المستخدمة، ومنها يعد الإستخراج البيولوجي هو طريقة بديلة لإستخراج الكيتين، تتمثل مزايا الطرق البيولوجية في إنتاج الكيتين بإمكانية أعلى.

I. 1.2.3. التنقية الأنزيمية

يتم إذابة المعادن والبروتينات الموجودة في الغلاف الخارجي بواسطة حمض عضوي مع الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا المنتجة لحمض اللبنيك، يتضمن تفاعل إزالة المعادن الأنزيمي تفاعل الحمض العضوي والكائنات الحية الدقيقة مع كربونات الكالسيوم الموجودة في الهيكل الخام وأملاح الكالسيوم التي تترسب مع الحمض العضوي، تتم إزالة الأملاح المترسبة بواسطة وسط الاستزراع بعناية خاصة، تتم إزالة الأملاح العضوية المترسبة أيضاً عن طريق الغسيل وتستخدم كعوامل حافظة وعوامل مضادة للأكسدة [28].

I. 2.2.3. نزع البروتين الأنزيمي

في عملية نزع البروتين الأنزيمي، يمكن للبروتياز (ألكالاز (alcalase)، بيبسين (pepsin)، باباين (papain)، البنكرياسين (pancreatin)، ديفولفاز (devolvase)، وتريسين (trypsin)) من البكتيريا القضاء على البروتينات، وبشكل عام يتم الحصول على الإنزيمات المحللة للبروتين من النباتات والميكروبات والمصادر الحيوانية، لإزالة البروتينات والتقليل من خطوات العمليات الأولية، و يُفضل ألكالاز "Alcalase" عمومًا لإنتاج الكيتين، تحلل البروتين واستعادة أستازانتين (astaxanthin)، تتحكم المجموعة الأمينية الكارهة للماء في التحلل المائي.

Alcalase هو مجموعة من بروتياز السيرين (serine) الذي تم الحصول عليه من *Bacillus licheniformis*، و يتم اختياره بسبب خصوصيته الكارهة للماء، و يؤدي بشكل عام إلى إنتاج التحلل المائي ويسمح بالتحكم السهل في درجة التحلل المائي، يتم إزالة المعادن من الأصداف الخام بعد نزع البروتينات باستخدام معالجة حمض الهيدروكلوريك ويكون محتوى البروتين المتبقي أعلى في الكيتين المعزول مع نزع البروتين الإنزيمي من تلك التي تم الحصول عليها بالمعالجة القلوية [7].

I. 3.2.3. التخمير

عملية التنقية الإنزيمية لها تكلفة عالية بسبب الإنزيمات، يمكن تقليل تكلفة استخدام الإنزيمات عن طريق إجراء نزع البروتين باستخدام عملية التخمير [29]، حيث تنقسم طرق التخمير إلى فئتين رئيسيتين: تخمير حمض اللاكتيك، ينتج عن تخمر نفايات القشريات جزء صلب يحتوي على الكيتين الخام وآخر سائل غني بالبروتين الطبيعي والمعادن والأصباغ، علاوة على ذلك فإن عمل البكتيريا المنتجة لحمض اللاكتيك ذو شقين [30]، ينتج طيفاً من البروتياز الذي يفصل البروتين من مركب الكيتين الصلب $CaCO_3$ بالتحلل المائي الجزئي وبالتالي فإن الاستخلاص البيولوجي يكتسب أهمية على المعالجة الكيميائية، وإنها عملية صديقة للبيئة ويمكن استرداد المنتجات الثانوية وإعادة استخدامها [29].

I. 4. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان

الكيتين عبارة عن مسحوق عديم اللون، بلوري أو غير متبلور غير قابل للذوبان في الماء، المذيبات العضوية، الأحماض المخففة والقلويات، بينما يذوب في الأحماض المعدنية المركزة، وعلى الرغم من أن الشيتوزان غير قابل للذوبان في الماء، إلا أنه يذوب في الأحماض العضوية المائية، على سبيل المثال: حمض الخليك، حمض الفورميك، وكذلك الأحماض غير العضوية، و يمكن أن تختلف طرق تحضير الكيتين والشيتوزان باختلاف المصدر، مع اختلافات في التركيب، وبالتالي تختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتين والشيتوزان بين أنواع القشريات وطريقة استخلاصها [31].

أظهرت العديد من الدراسات بوضوح الخصائص المحددة للكيتين و الشيتوزان، و يختلف الوزن الجزيئي (Mw) ودرجة نزع الأسيتيل (DD) باختلاف ظروف العملية وطرق الإستخراج المختلفة، تؤثر الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتين والشيتوزان على الخصائص الوظيفية لهما [32]، وتعتمد الخواص الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية للشيتوزان على أهم عاملين Mw و DD [33].

I. 4. 1. الخصائص الفيزيائية

I. 4. 1. 1. الوزن الجزيء

أحد العوامل الأساسية التي تميز الجزيء هو وزنه الجزيئي، حيث تعتبر معرفة الوزن الجزيئي للسكريات مهمة لفهم تطبيقاتها ودورها في الأنظمة الحية، حيث الوزن الجزيئي للشيتوزان (M_w) هو خاصية مرتبطة بعدد الوحدات الأحادية من البوليمر الحيوي، حيث يؤثر الوزن الجزيئي للشيتوزان بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمر [34].

توجد العديد من التقنيات المستعملة لحساب الوزن الجزيئي للشيتوزان مثل طريقة تشتت الضوء، الرنين المغناطيسي النووي، قياس اللزوجة، كروماتوغرافيا نفاذية الهلام (GPC)، وكروماتوغرافيا استبعاد الحجم وتعتبر طريقة قياس اللزوجة الأبسط والأكثر شيوعاً لتحديد الوزن الجزيئي للشيتوزان ومع ذلك، فإن هذه الطريقة لها عيب كونها ليست مطلقة لأنها تعتمد على الارتباط بين قيم اللزوجة الجوهرية و قيم الوزن الجزيئي، تعطي هذه التقنيات المطبقة على الشيتوزان نتائج متنوعة، وبالتالي فإن مقارنة المواد البوليمرية التي تم الحصول عليها أخيراً من مختلف المصادر أمر شاق ومعقد، بشكل عام فالشيتوزان له وزن الجزيئي يتراوح من 20 إلى 1200 كيلو دالتون، و فيما يتعلق بالوزن الجزيئي يمكن تصنيف الشيتوزان إلى : الشيتوزان منخفض الوزن الجزيئي، الشيتوزان متوسط الوزن الجزيئي والشيتوزان عالي الوزن الجزيئي [35].

I. 4. 1. 2. اللزوجة

تعتمد لزوجة الشيتوزان على درجة نزع الأسيتيل هذا البوليمر، حيث كلما زادت درجة نزع الأسيتيل، زادت مجموعات الأمين الحرة الموجودة، وكلما زادت قابلية الذوبان في الشيتوزان، وبالتالي تزداد لزوجته [36].

تعتمد اللزوجة أيضاً على تركيز البوليمر (تزداد مع التركيز)، ودرجة الحرارة (تنخفض مع زيادة درجة الحرارة)، والوزن الجزيئي (تزداد اللزوجة الجوهرية مع زيادة الوزن الجزيئي)، وأخيراً على الرقم الهيدروجيني (كلما انخفض زادت اللزوجة)، لتحديد اللزوجة هناك طرق مختلفة والأكثر استخداماً هو مقياس اللزوجة [34].

I. 4. 1. 3. درجة نزع الأسيتيل (DD)

أهم ما يميز الشيتوزان هي درجة نزع الأسيتيل، حيث كشفت العديد من الدراسات والطرق المختلفة لإنتاج الشيتوزان أن معظم الخصائص بما في ذلك الخصائص الفيزيائية مثل اللزوجة والحرارة والإستقرار والخصائص الكيميائية مثل الذوبان ودرجة الحموضة للمحلول والتفاعل تتأثر بدرجة كبيرة بدرجة نزع الأسيتيل، ويتم تعريف

درجة نزع الأسيتيل (DD) على أنها نسبة عدد مجموعات الجلوكوزامين إلى العدد الإجمالي لمجموعات N-acetylglucosamine (GlcNAc) and glucosamine (GlcN) groups

وتحدد قيمة درجة نزع الأسيتيل ما إذا كان البوليمر هو الكيتين أو الشيتوزان، ويعتبر البوليمر الشيتوزان إذا كانت قيمة DD أعلى من 60% [37].

توجد العديد من الأساليب التحليلية التي تستخدم لتقييم درجة نزع الأسيتيل، على سبيل المثال، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، معايرة الجهد، و الرنين المغناطيسي (NMR) [34].

I. 4.1.4 . الخصائص الحرارية

يمكن أن تؤدي درجات الحرارة المرتفعة إلى تغيير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمحلول الشيتوزان مثل الذوبان ، اللزوجة والتغيرات الهيكلية وما إلى ذلك ، بشكل عام يتسبب تسخين المحلول البوليمري في التفكك وفقدان الإستقرار [38].

يملك الشيتوزان عددًا من السمات الجديرة بالملاحظة عندما يتعلق الأمر بخصائصه الحرارية، بما في ذلك:

الإستقرار الحراري: يتمتع الشيتوزان بإستقرار حراري جيد نسبيًا، حيث تتراوح درجة حرارة تحلله عادةً بين 200 و300 درجة مئوية، و قد تختلف درجة حرارة التحلل اعتمادًا على عوامل مثل: الوزن الجزيئي ودرجة نزع الأسيتيل [39].

درجة حرارة انتقال الزجاج (Tg): يحتوي الشيتوزان على درجة حرارة انتقال زجاجي، وهي درجة الحرارة التي ينتقل عندها من حالة صلبة إلى حالة أكثر ليونة وأكثر مرونة، و يتأثر Tg بعوامل مثل درجة نزع الأسيتيل والوزن الجزيئي ووجود الملدنات، بشكل عام يُظهر الشيتوزان Tg في حدود 50 إلى 100 درجة مئوية [39].

يُشار إلى هذا التدهور الناتج عن التسخين المفرط بمعدل مختلف إلى التدهور الحراري ويمكن قياسه عن طريق التحليل الحراري الوزني (TGA) للمحلول.

يمكن إجراء هذا التحلل في ثلاث خطوات:

- أولاً. في نطاق درجة حرارة 30-110 درجة مئوية، يحدث التبخر لإزالة الرطوبة من المحلول البوليمري.
- ثانياً. في نطاق درجة حرارة 180-340 درجة مئوية، يحدث التحلل.
- ثالثاً. عند درجة حرارة 470 درجة مئوية، لوحظ فقدان الوزن لاحقاً للشيتوزان [40].

✓ نقطة الإنصهار: لا يحتوي الشيتوزان على نقطة انصهار محددة جيداً مثل بعض المواد البلورية، ولكنه يخضع لتدهور وتحلل تدريجي عند التسخين، ومع ذلك من المهم ملاحظة أنه يمكن مزج الشيتوزان أو تعديله بمواد أخرى لتغيير سلوكه الحراري وإنشاء مواد ذات درجات حرارة انصهار أو تحلل محددة.

✓ الموصلية الحرارية: يتميز الشيتوزان بموصلية حرارية منخفضة نسبياً، مما يجعله مناسباً للتطبيقات التي يكون فيها العزل الحراري مطلوباً، يمكن أن تكون هذه الخاصية مفيدة في مجالات مثل مواد التعبئة والتغليف أو ضمادات الجروح، حيث يكون العزل الحراري وإدارة الرطوبة مهمين [40].

✓ التمدد الحراري: يُظهر الشيتوزان عادةً معاملاً إيجابياً للتمدد الحراري، مما يعني أنه يتمدد عند تسخينه وينكمش عند تبريده، و يعتمد حجم التمدد الحراري على عينة الشيتوزان المحددة وتكوينها [40].

ومن الجدير بالذكر أن الخصائص الحرارية للشيتوزان يمكن تعديلها بعدة عوامل، بما في ذلك درجة نزع الأستيل، الوزن الجزيئي، طرق المعالجة، وإضافة مواد أخرى، يمكن استخدام هذه التعديلات لتخصيص الشيتوزان لتطبيقات محددة تتطلب خصائص حرارية مختلفة [40].

I . 2.4 . الخصائص الكيميائية

I . 1.2 . 4 . الذوبانية

تعتمد خصائص قابلية الذوبان للشيتوزان على درجة نزع الأستيل، حيث كلما كانت درجة نزع الأستيل عالية كانت قابلية الذوبان أعلى، ودرجة منخفضة من نزع الأستيل تظهر قابلية ذوبان ضعيفة، وتعتمد قابلية ذوبان الشيتوزان على كمية المجموعات الأمينية البروتونية في السلسلة البوليمرية، وبالتالي، على نسبة وحدات D-glucosamine الجلوكوزامين الأستيل وغير الأستيل [32].

تعتبر الطبيعة الكاتيونية (موجبة الشحنة) للشيتوزان فريدة من نوعها بالنسبة إلى السكريات الأخرى المحايدة أو سالبة الشحنة، حيث هو عبارة عن قاعدة قوية تمتلك مجموعة السكريات الأمينية الأولية بقيمة $pK_a=6.3$ ، و يغير الرقم الهيدروجيني للمحلول إلى حد كبير شحنة وخصائص الشيتوزان، و عند انخفاض درجة الحموضة تتكون بروتونات الأمينات وتصبح موجبة الشحنة مما يجعل الشيتوزان متعدد الإلكتروليت الكاتيوني القابل للذوبان في الماء [32].

من ناحية أخرى، عندما يزيد الرقم الهيدروجيني عن 6 تصبح مجموعة أمين الشيتوزان منزوعة البروتون، ويفقد البوليمر شحنته ويصبح غير قابل للذوبان، وعند ارتفاع درجة الحموضة يميل إلى الترسب، ويشكل محلول الشيتوزان مركبا متعدد الأيونات مع الغرويات المائية الأنيونية مما يؤدي إلى تكوين هلام.

يحدث الإنتقال القابل للذوبان وغير القابل للذوبان عند قيمة pKa و درجة حموضة بين 6 و6.5، حيث يمكن أن يشكل الشيتوزان بسهولة أملاح النيتروجين الرباعية عند قيم درجة الحموضة المنخفضة، لذلك يمكن للأحماض العضوية مثل أحماض الخليك ، الفورميك واللاكتيك أن تذيب الشيتوزان، ومن المذيبات الأكثر استخدامًا للشيتوزان هو 1% حمض الأسيتيك عند درجة حموضة حوالي 4 [34].

كما أن الشيتوزان قابل للذوبان في حمض الهيدروكلوريك بنسبة 1% وحمض النيتريك المخفف ولكنه غير قابل للذوبان في حامض الكبريتيك والفوسفوريك، وبالتالي ترتبط قابلية ذوبان الشيتوزان بدرجة نزع الأسيتيل، التركيز الأيوني، درجة الحموضة، طبيعة الحمض المستخدم في البروتونات، وتوزيع مجموعات الأسيتيل على طول السلسلة وكذلك ظروف عزل وتجفيف السكريات، كما أن الوزن الجزيئي العالي للشيتوزان يؤدي إلى ضعف قابلية الذوبان عند درجة حموضة متعادلة ولزوجة محلول عالية [34].

I. 4. 2. 2. سعة ربط الماء والدهون

يتم قياس سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC) للكيتين والشيتوزان بطريقة معدلة [41]. عملياً، يتم إجراء امتصاص الماء أو الدهون مبدئياً عن طريق وزن أنبوب طرد مركزي يحتوي على 0.5 جرام من العينة وإضافة 10 مل من الماء أو زيت والخلط لمدة دقيقة واحدة لتفريق العينة ويتم ترك المحتويات في درجة حرارة الوسط لمدة 30 دقيقة مع الإهتزاز لمدة 5 ثوان كل 10 دقائق، ثم تطرد العينات بجهاز الطرد المركزي عند 3200 دورة في الدقيقة لمدة 25 دقيقة، بعد ذلك يتم سكب المادة الطافية ويتم وزن الأنبوب مرة أخرى، يتم حساب WBC و FBC على النحو التالي [41]:

$$(2) \quad \text{سعة ربط الماء (\%)} = \frac{\text{وزن العينة مرتبطة بالماء (غ)}}{\text{وزن العينة الأولية (غ)}}$$

$$(3) \quad \text{سعة ربط الدهون (\%)} = \frac{\text{وزن العينة مرتبطة بالدهون (غ)}}{\text{وزن العينة الأولية (غ)}}$$

تختلف قدرة ربط الماء للكيتين من مختلف المصادر حيث تتراوح قيمة من 381 إلى 673% و للشيتوزان من 458 إلى 805% ، يحتوي الشيتوزان على قدرة ربط ماء أعلى من الكيتين، وتختلف قيم سعة ربط الماء لكل مصدر للكيتين والشيتوزان ، ربما ترجع الاختلافات بين الكيتين والشيتوزان إلى الاختلافات في التبلور، وعدد مجموعات تكوين الملح، ومحتوى البروتين المتبقي لمختلف المصادر، و كانت قيم ربط الدهون لمختلف مصادر الكيتين في حدود 316 - 320% ، في حين أظهر الشيتوزان قدرات ربط الماء مختلفة تتراوح بين 314 - 535% [42].

I. 4. 3. 2 . تفاعلات الشيتوزان

الشيتوزان عبارة عن بوليمر حيوي ذو سلسلة خطية به مجموعة وظيفية NH_2^- و OH^- كموقع تفاعلي للعمود الفقري، مدى هذه المجموعات الوظيفية، وخاصة المجموعة الأمينية هي بروتونات مما يؤدي إلى زيادة تفاعل الشيتوزان، و المزيد من مجموعة البروتونات NH_2^- المتوفرة في السلسلة البوليمرية أكثر هو تفاعلها وبالتالي قدرتها على الإرتباط بأيونات المعادن السامة وأيضًا تكوين محلبات مع أيونات معدنية انتقالية، تُظهر قدرة الشيتوزان المخلبية هذه أهميتها في معالجة المياه وتنقية الهواء [42].

I. 4. 2 . درجة حموضة الشيتوزان

وجد أن محلول الشيتوزان الحمضي المخفف يحتوي على درجة حموضة أقل من 6.0، نظرًا لأن الشيتوزان نفسه معروف بكونه قاعدة قوية نظرًا لوجود مجموعات NH_2 الحرة في جميع أنحاء السلسلة التي لها قيمة pKa تساوي 6.3، وبالتالي فإن الرقم الهيدروجيني للمحلول يمكن أن يغير الخصائص ويشحن على الشيتوزان، و عند انخفاض درجة الحموضة، تحصل مجموعات NH_2^- الحرة على البروتونات وتكتسب شحنة موجبة تؤدي إلى شيتوزان متعدد الإلكتروليت الموجب وبالتالي قابل للذوبان في الماء، إلى جانب ذلك، يمكن أن تشكل أملاح رباعي مع النيتروجين عند قيم منخفضة من الأس الهيدروجيني، و عند درجة حموضة عالية أي $6.0 <$ ، مرة أخرى تصبح المجموعات الأمينية غير قابلة للذوبان مما يجعل الشيتوزان غير قابل للذوبان، و تعتمد قيمة pKa للشيتوزان أيضًا بشكل كبير على درجة نزع الأسيتيل وطريقة الاستخراج ، علاوة على ذلك يمتلك الشيتوزان قدرة على تكوين الهلام لتكوين المواد الهلامية مع الغروانيات المائية الأنيونية بسبب درجة الحموضة الحمضية، وبالتالي يمكن استخدامه في توصيل الدواء بطيء التحرر [34].

I. 5. تقنيات توصيف الشيتوزان:

I. 5. 1 . مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible spectrophotometer, Uv-visible)

يلعب مطياف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية دورًا مهمًا للغاية في دراسة الخصائص البصرية للمواد، ويعتمد على دراسة تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية والمادة، ويعتمد قياس طيف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية على انتقال إلكترونات التكافؤ التي تنتقل من الحالة العادية إلى الحالة المثارة بعد امتصاص الفوتون في الأشعة فوق البنفسجية المرئية [43].

عندما تواجه الإلكترونات موجة ضوئية بتردد يتوافق مع تردداتها الإهتزازية، فإنها تمتص طاقة الموجة الضوئية وتكتسب حركة اهتزازية، ويتفاعل الإلكترون المهتز مع الإلكترونات القريبة ويحول الإهتزاز إلى طاقة حرارية، لذلك

يشير التحليل الطيفي للإمتصاص إلى قياس امتصاص المادة للضوء كدالة لطول الموجة ; كلما زاد عدد الجزيئات التي تمتص الضوء بطول موجة معين، زاد امتصاص الضوء وزادت شدة ذروة طيف الإمتصاص [43].

يعمل مقياس الطيف الضوئي هذا وفقاً لمبدأ Beer-lambert الذي يشير إلى أن الجزء الممتص من الإشعاع الساقط يتناسب مع عدد الجزيئات الممتصة في مساره.
رياضياً، يمكن تفسير هذا القانون على النحو التالي:

$$(4) \quad \log(I_0/I) = \epsilon cl$$

حيث:

I_0 : شدة الضوء الساقط.

I : شدة الضوء المنقول بواسطة محلول العينة.

c : تركيز العينة.

l : طول مسار العينة.

ϵ : معامل الامتصاص المولي.

تُعرف النسبة (I / I_0) بالنفاذية (T) ويُعرف لوغاريتم النسبة العكسية (I_0 / I) بالإمتصاصية (A).
نتيجة لذلك:

$$(5) \quad A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \epsilon cl$$

$$(6) \quad A = -\log T \quad \text{أو}$$

$$(7) \quad A = -\log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{إذن}$$

في حالة جسيمات النانوية يتم استخدام مطياف الإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لتحديد نطاق الطاقة الإنتقالية (فجوة الطاقة) المباشرة [44]:

يمكن تحديد نظرية فجوة الطاقة (E_g) للجسيمات النانوية من خلال الإستقراء من حافة الإمتصاص التي تُعطى بإستخدام علاقة $Tauc$:

$$(8) \quad (\alpha hv) = A (hv - E_{g^{opt}})^n$$

حيث α هو معامل الإمتصاص، A ثابت، هي طاقة الضوء و n ثابت اعتماداً على طبيعة الانتقال الإلكتروني، هي طاقة فجوة النطاق البصري والأس $n = 1/2$ للمسموح المباشر الانتقال، يتم الحصول على فجوة الطاقة من تقاطع جانب الجزء الخطي للإمتصاص مع محور الطاقة [44].

I . 5 . 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy)

يعد التحليل الطيفي (FTIR) تقنية فريدة تسمح بأداء التحليل الكيميائي للعينات المخضرة والخصائص الوظيفية والمعلومات الهيكلية للمركب، وتميز الشيتوزان بقمم مميزة في طيف (FTIR)، مما يشير إلى وجود أو عدم وجود المجموعات الوظيفية؛ إذ يتم تشكيل أقراص من كل مركب من هذه المركبات مع بروميد البوتاسيوم (KBr) بعد طحنها بصورة جيدة ويتم بعدها قياس طيف الأشعة تحت الحمراء في المجال الطيفي ما بين $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [45].

يتم تحديد درجة نزع الأستيل للشيتوزان (DD%) عن طريق تحليل الطيفي (FTIR) باستخدام الصيغة [46]:

$$DD\% = 100 - [(A_{1655} \text{cm}^{-1} / A_{3450} \text{cm}^{-1}) * 100 / 1.33] \quad (9)$$

حيث:

A_{1655} : تمثل الإمتصاصية عند 1660 سم⁻¹ لرابطة الأמיד الأولية (أמיד الأول).
 A_{3450} : تمثل الإمتصاصية عند 3450 سم⁻¹ من نطاق رابطة الهيدروكسيل.

I . 5 . 3. حيود الأشعة السينية (XRD, X-ray Diffraction)

يعد حيود الأشعة السينية (XRD) أداة تحليلية مهمة يتم استخدامها بشكل أساسي لتأكيد البنيات البلورية لعينة صلبة، اتجاه البلورة المفردة، الثوابت الشبكية، درجة البلورة، بُعد خلية الوحدة، نقاء الطور، الشكل الهندسي، ولتحديد متوسط الحجم الجسيمي للجسيمات النانوية، يمكن الحصول على أطيف XRD من خلال قياس الزوايا التي يتم عندها حيود حزمة الأشعة السينية بواسطة المستويات المتبلورة في العينة، وفي البلورات عادة ما يتم ترتيب الذرات في نمط دوري في ثلاثة أبعاد، وعندما يتفاعل شعاع الأشعة السينية أحادي اللون مع البلورة، فإنه يتشتت بواسطة ذرات متجاورة من البلورة [47].

يتداخل الحد الأقصى للتشتت مع نفسه ويتم التخلص منه في نفس الوقت، ولكن عندما يكون التشتت في اتجاه معين في طور مع أشعة مشتتة من مستويات ذرية أخرى، يحدث انحراف، وفي ظل حالة الانحراف هذه تتحد الانعكاسات لتوليد جبهات موجية معززة حديثاً تعزز بعضها البعض ويتم الحصول على أنماط XRD

من خلال قياس الزوايا التي ينحرف عندها شعاع الأشعة السينية عن المستويات المتبلورة للعينة، و تسمى المعادلة التي يحدث بها الانحراف بقانون براغ [48].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (10) \quad \text{قانون براغ:}$$

حيث تكون n عبارة عن عدد صحيح يُعرف بترتيب الانعكاس، و λ عبارة عن أشعة سينية أحادية اللون للطول الموجي (1.54 \AA) ، و تكون d عبارة عن المسافة بين المستويين (hkl) ، وتمثل θ زاوية الانحراف و (h,k,l) عبارة عن مؤشرات ميلر للمستويات المعنية [48]، و يتم استخدام مطيافية أشعة XRD على نطاق واسع لتحديد متوسط حجم بلورة الجسيمات النانوية التي يمكن تحديدها باستخدام علاقة-Debye-Scherrer

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (11)$$

حيث تكون: D عبارة عن متوسط حجم البلورة و k عبارة عن معامل Scherer (0.89) ، و λ عبارة عن الأشعة السينية أحادية اللون للطول الموجي، وتكون θ عبارة عن زاوية Bragg (2θ) ، وتمثل β العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM) بالراديان [48].

I. 4.5. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM, Scanning Election Microscope)

المسح المجهر الإلكتروني (SEM) هو عملية اختبار تقوم بمسح عينة بشعاع من الإلكترونات لإنتاج صورة مكبرة للتحليل، تُعرف الطريقة أيضًا بإسم تحليل SEM أو الفحص المجهر SEM، وتستخدم بشكل فعال للغاية في التحليل الدقيق، يتم إجراء المجهر الإلكتروني بتكبير عالٍ، ويولد صورًا عالية الدقة، ويقاس بدقة العينات أو المواد الدقيقة.

سيجعل SEM من الممكن مراقبة التضاريس السطحية للعينات الضخمة عن طريق مسح هذا السطح باستخدام مسبار (شعاع إلكتروني) وتحليل المعلومات التي تم الحصول عليها، يسمح بتصوير العينات في 3 أبعاد، يعطي معلومات عن العلاقات بين التراكيب المختلفة للأنسجة، كما يمكن الحصول على صورة لتركيب المادة المدروسة، ويسمح بمراقبة البنية الكلية والمجهرية، ويعتمد الحد الأدنى من التفاصيل التي تم الحصول عليها على حجم المسبار، حيث حجم هذا المسبار مشروط بالزيف البصري للميكروسكوب [49].

إنه ليس مجهرًا تقليديًا بالمعنى البصري للمصطلح:

✓ لا يوجد تكوين للصورة بواسطة عدسة موضوعية (كما هو الحال في المجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني للإرسال).

✓ هنا، يتم تكوين الصورة بالتتابع عن طريق مسح سطح العينة بواسطة شعاع الإلكترون وجمع: إما الإلكترونات الثانوية أو الإلكترونات المبعثرة للخلف [49].

I. 6. الجزء العملي

تم إنجاز هذا العمل:

— بوحدة بحث تطوير الطاقات المتجددة في المناطق القاحلة بجامعة الشهيد حمه لخضر.

— مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمواد المكثفة بجامعة الشهيد حمه لخضر.

I. 6. 1. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة

قد تم إدراج كل الأدوات والأجهزة المستعملة في قائمة مدرجة في الملحق I.

I. 6. 1.1. المادة الأولية

الخنافس (*Pimelia payraudi latreille*، *Blaps lethifera*، *Pimelia*

fernandezlopezi، *Musca domestica*) وهي المورد الرئيسي المستعمل لإستخراج الشيتوزان،

حيث تم جمع الخنافس و الذباب من مدينة الوادي بالجزائر (33° 06' 22" شمالاً و 6° 52' 03 شرقاً) وتم

اختيار الهيكل الخارجي لإستخراج الشيتوزان، الحشرات المستخدمة في هذه الدراسة منتشرة على نطاق واسع في

جميع أنحاء العالم وفي الجزائر ولم تكن من الأنواع المهددة بالإنقراض أو المحمية وتم الحصول عليها (الحشرات) في

حالة ميتة وجافة .

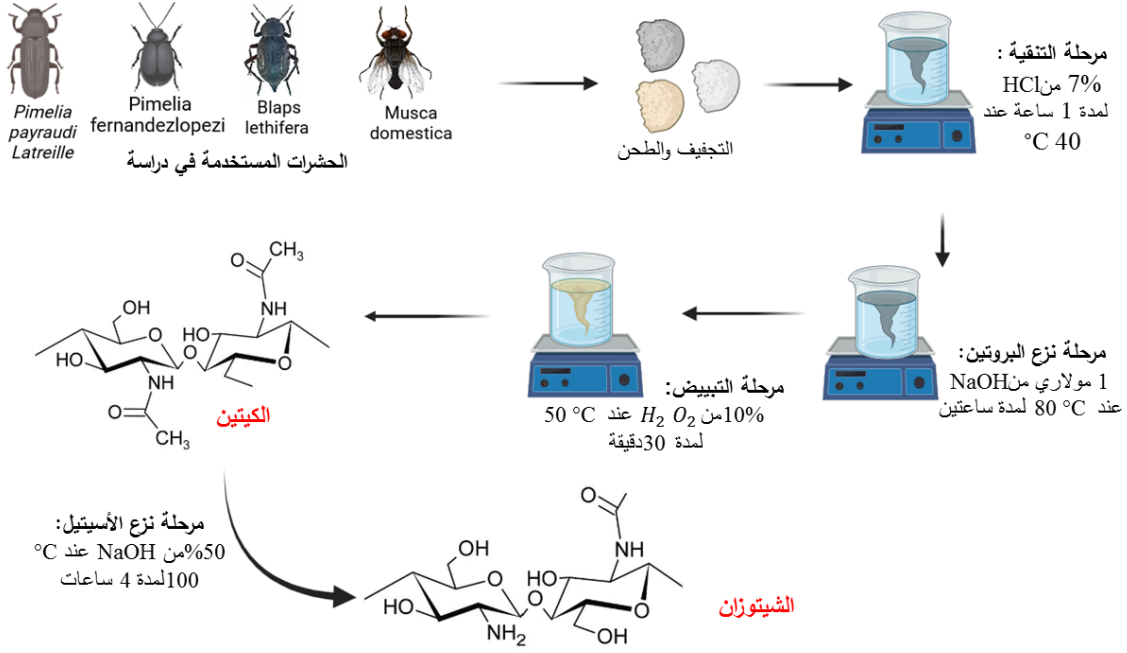
I. 6. 2. خطوات العمل

I. 6. 1.2. استخلاص الشيتوزان

تم الحصول على الشيتوزان من حشرات مختلفة (*Blaps*، *Pimelia payraudi latreille*،

lethifera، *Pimelia fernandezlopezi*، *Musca domestica*) وتم تحضيرها وفقاً لطريقة

كيا [10]، مع تعديل طفيف، كما هو موضح في الشكل (I.5).



الشكل (5.1): عرض تخطيطي يوضح خطوات استخراج الشيتوزان من مختلف أنواع الحشرات.

1. الخطوة الأولى: تحضير المادة الأولية وإجراء الإختبارات عليها:

- غسل البقايا الحيوانية بالماء البارد ومن ثم تجفيفها.
- تقطيع البقايا إلى قطع صغيرة.
- تحفظ بقايا الحيوانات عند درجة حرارة منخفضة ما بين (0° مئوية إلى 10°- مئوية).

2. الخطوة الثانية: استخلاص الشيتوزان: والتي تضمنت المراحل:

✓ المرحلة 1: نزع المعادن (Demineralization)

تم معالجة 30 غرام من البقايا الحيوانية بحمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيز 7% لمدة ساعة عند C° 40 مع التحريك المستمر، يرشح الخليط ويغسل جيدا بالماء المقطر [26].

✓ المرحلة 2: نزع البروتين (Deproteinization)

نضع 10 غ هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في بيشر به 100 مل من الماء المقطر للحصول على محلول تركيزه 10%، تنقع العينات في المحلول المحضر لمدة ساعتين مع التحريك المستمر والتسخين عند درجة حرارة C° 80، بعد ذلك يتم ترشيحها وغسلها بالماء المقطر حتى يصل المحلول إلى درجة حموضة متعادلة (الرقم الهيدروجيني = 7)، ليتم الحصول على الكيتين [26].

✓ المرحلة 3: عملية التبييض (Decolourisation)

لإزالة الصبغة الموجودة في الكيتين، يتم معالجة العينات بالماء الأوكسجيني H_2O_2 بتركيز 10% لمدة 30 دقيقة مع التحريك المستمر عند درجة حرارة $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ وتكرر العملية 3 مرات، يغسل الناتج بالماء المقطر حتى يصل المحلول إلى درجة حموضة متعادلة [26].

✓ المرحلة 4: عملية نزع الأسيتيل (Deacetylation)

من أجل نزع مجموعة الأسيتيل للحصول على الشيتوزان يتم تحضير محلول مركز عن طريق إذابة 50 غرام من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 500 مل من الماء المقطر للحصول على محلول تركيزه 50%، تنقع العينات في المحلول المحضر لمدة 4 ساعات مع التحريك المستمر عند درجة حرارة $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، بعد ذلك يتم ترشيح العينات التي تم الحصول عليها وغسلها جيدا بالماء المقطر إلى غاية درجة الحموضة 7 وتجفيفها في فرن عند $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 ساعة للحصول أخيرا على الشيتوزان المجفف [26].

I. 6. 3. تحديد الخواص الفيزيوكيميائية للشيتوزان المحضر

I. 6. 3. 1. تحديد محتوى الرماد (AC)

يتم تحديد محتوى الرماد بحرق 0.5 غ من كل عينة الشيتوزان في فرن عند درجة حرارة $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 4 ساعات، تم حساب قيمة محتوى الرماد باستخدام المعادلة التالية [50]:

$$\text{Ash}\% = (W_2 / W_1) \times 100 \quad (12)$$

حيث W_1 و W_2 هما الأوزان (بالغرام) للعينة قبل وبعد الحرق، على التوالي.

I. 6. 3. 2. قياس محتوى الرطوبة (MC)

يتم تحديد محتوى الرطوبة للشيتوزان المحضر عن طريق تحديد كتلة الماء وذلك بتجفيف عينات الشيتوزان في فرن عند $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 ساعة، تم حساب قيمة محتوى الرطوبة باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{Moisture content \%} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \quad (15)$$

حيث W_1 و W_2 هما أوزان العينات الرطبة والعينات المجففة بالفرن، على التوالي [51].

I. 6. 3. 3. سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC)

تم وزن أنبوب طرد مركزي (50 مل) يحتوي على 0.5 غ من كل عينة الشيتوزان، تمت إضافة الماء (10 مل) إلى العينات وخلطها بواسطة جهاز الرج بأقصى سرعة لمدة دقيقة واحدة لتفريق العينة، تكررت الخطوة اللاحقة بإضافة 10 مل من زيت بدلاً من الماء، تركت محتويات الأنبوب لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة،

تم بعد ذلك تم طرد العينات عند 3200 دورة في الدقيقة لمدة 25 دقيقة، يتم التخلص من المادة الطافية ويوزن الأنبوب مرة أخرى، تم حساب سعة ربط الماء من المعادلة التالية^[52]:

$$(13) \quad \text{سعة ربط الماء (\%)} = \text{وزن العينة مرتبطة بالماء (غ)} / \text{وزن العينة الأولية (غ)}$$

$$(14) \quad \text{سعة ربط الدهون (\%)} = \text{وزن العينة مرتبطة بالدهون (غ)} / \text{وزن العينة الأولية (غ)}$$

للإشارة: قد تم إعادة كل تجارب هذا العمل ثلاث مرات.

I. 4. 6. تقنيات التوصيف المستخدمة

استخدمت أربعة طرق لتوصيف الشيتوزان المحضر، وهي على التوالي: XRD ، FT-IR ، UV-Vis و SEM .

I. 4. 6. 2. مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet visible spectrophotomete)

تم إذابة 0.5 غ من كل عينة للشيتوزان المحضر في 50 مل من حمض الأسيتيك، تعرض المحلول الناتج للمسح و القراءة بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية إذ رصد كل من الفحص البصري و الإمتصاصية.

I. 4. 6. 2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared spectroscopy ,FTIR)

تم تسجيل أطياف FTIR لعينات الشيتوزان التي تم الحصول عليها من مصادر مختلفة باستخدام مقياس الطيف الضوئي Nicolet iS50، ويتم مسح المنطقة الطيفية بين 4000 و 400 cm^{-1} ، تم تحضير العينات على شكل كريات مع KBr، تم خلط مسحوق عينة الشيتوزان المحفف جيداً مع KBr ثم ضغط لتكوين قرص متجانس رفيع بسمك 0.5 مم.

I. 4. 6. 3. مجهر حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction (XRD)

تم توصيف الشيتوزان باستخدام طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray) كان مصدر الأشعة السينية هو إشعاع $\text{Cu K}\alpha$ (45 كيلو فولت، 30 مللي أمبير) و تم فحص عينات الشيتوزان من $2\theta = 9-40$ درجة بمعدل مسح قدره 4 دقائق ودرجة حرارة قياس 25 درجة مئوية^[53]، وتم حساب مؤشر تبلور (CrI) لمختلف الشيتوزان باستخدام معادلة (18) :

$$(15) \quad CrI = (I_{110} - I_{am}) / I_{110}$$

في ظل الشروط :

I_{110} هي أقصى شدة عند $20^\circ \approx 2\theta$ و I_{am} هي أقصى شدة عند $11^\circ \approx 2\theta$ منطقة غير متبلورة مقابلة.

I. 4. 6. 4. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM, Scanning Election Microscope)

تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لفحص الأشكال السطحية لعينات الشيتوزان دون أي طلاء على سطح العينة، و تم التقاط الصورة السطحية بجهد متسارع قدره 15.0 كيلو فولت وبنسبة تكبير: 500 نانومتر باستخدام جهاز SEM (Leo Supra 55 – Zeiss Inc).

I. 7. النتائج والمناقشة

I. 7. 1. المردود الشيتوزان

يعرض الجدول (1.I) نتائج مردود الشيتوزان من المصادر المختلفة، والتي أظهرت أن المردود للشيتوزان المعزول من مختلف الحشرات (*Pimelia payraudi latreille*، *Blaps lethifera*، *Pimelia*، *fernandezlopezi* و *Musca domestica*) كانت $39 \pm 0.1\%$ ، $50 \pm 0.3\%$ ، $41.7 \pm 0.5\%$ و $57.9 \pm 0.2\%$ على التوالي، ويعود هذا الاختلاف في المردود بسبب مصدر الشيتوزان، عملية إزالة البروتينات ودرجة نزع الأسيتيل [54].

I. 7. 2. القدرة على سعة ربط الماء سعة ربط الدهون

تم توضيح سعة ربط الماء (WBC) للشيتوزان المحضر من المصادر المختلفة في الجدول (1.I)، كانت قيم سعة ربط الماء (WBC) $287.0 \pm 5.8\%$ ، $515.1 \pm 6.5\%$ ، $577 \pm 5.5\%$ و $301.1 \pm 4.3\%$ للشيتوزان من *Pimelia*، *Blaps lethifera*، *Pimelia payraudi latreille* و *Musca domestica* على التوالي، تم الإبلاغ في العديد من الدراسات عن ساعات ربط الماء والدهون لمختلف الشيتوزان التجاري بنسبة $458-805\%$ و $314-535\%$ على التوالي [55].

كان قيمة WBC الموجود في الشيتوزان من (*Musca* و *Pimelia fernandezlopezi*) أقل قليلاً من تلك التي أبلغت عنها بعض الدراسات السابقة ($458-805\%$)، لكن قيمة سعة ربط الماء للشيتوزان من (*Blaps lethifera* و *Pimelia payraudi latreille*) كانت متوافقة مع ذلك الموجودة في دراسات سابقة.

سعة ربط الدهون (FBC) للعينات المدروسة موضحة في الجدول (1.I)، حيث كانت قيم سعة ربط الدهن (FBC) $296.7 \pm 14.5\%$ ، $433.5 \pm 11.3\%$ و $455.1 \pm 13.2\%$ للشيتوزان من

Pimelia fernandezlopezi ، *Blaps lethifera* ، *Pimelia payraudi latreille* و *Musca domestica* على التوالي ، و كان نطاق FBC في هذه الدراسة مشابهًا إلى حد ما للقيم التي أبلغ عنها في العديد من الدراسات [56].

وفقًا لدراسات سابقة كان لعمليات الاستخراج، مثل نزع البروتين ونزع المعادن، تأثير واضح على WBC و FBC للشيتوزان الذي تم الحصول عليه، التفسيرات المحتملة للاختلافات في امتصاص الماء بين البوليمرات تشمل الاختلافات في تبلور المنتجات، والاختلافات في كمية المجموعات المكونة للملح، والاختلافات في محتوى البروتين في المواد [56].

ذكرت بعض الدراسات أن FBC من الشيتوزان المستخلص تتأثر بترتيب مراحل المعالجة أي الإستخلاص، وتفيد النتائج على WBC و FBC مفيدة لتطبيق الشيتوزان في مختلف الصناعات، مثل: الأغذية ومستحضرات التجميل ومعالجة المياه [41].

I. 7. 3. محتوى الرماد





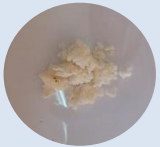



محتوى الرماد هو البقايا غير العضوية المتبقية عندما يتحلل الشيتوزان تمامًا عن طريق التسخين في وجود الهواء الساخن و يعتبر محتوى الرماد في الشيتوزان مؤشرًا رئيسيًا لفاعلية إزالة المعادن، و يجب أن يحتوي الشيتوزان على الجودة على نسبة رماد أقل من 1% [57].

كما هو موضح في الجدول (1.I) ، كان للشيتوزان المعزول من *Musca domestica* نسبة رماد $(8.2 \pm 0.2\%)$ ، يليه *Pimelia fernandezlopezi* $(2.0 \pm 0.1\%)$ و *Blaps lethifera* $(1.5 \pm 0.1\%)$ ، و *Pimelia payraudi latreille* $(1 \pm 0.2\%)$ ، و كان الشيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* يساوي 1 أقل قيمة لمحتوى الرماد مما يشير إلى أنه لديه أعلى جودة.

I. 7. 4. محتوى الرطوبة (MC)

كانت قيم محتوى الرطوبة (MC) $7.8 \pm 0.1\%$ و $17.2 \pm 0.2\%$ ، $14.3 \pm 0.3\%$ ، $9 \pm 0.1\%$ للشيتوزان من *Pimelia* ، *Blaps lethifera* ، *Pimelia payraudi latreille* و *Musca domestica* و *fernandezlopezi* على التوالي.

الجدول (1.I) : خصائص المصادر المختلفة لمستخلصات الشيتوزان.

مصادر مستخلصات الشيتوزان				خصائص الشيتوزان
<i>Musca domestica</i>	<i>Pimelia fernandezlopezi</i>	<i>Blaps lethifera</i>	<i>Pimelia payraudi latreille</i>	
				
57.9±0.2%	41.7±0.5%	50.0±0.3%	39±0.1%	المردود
				
7.8 ±0.1%	17.2 ±0.2	14.3 ±0.3%	9±0.1%	محتوى الرطوبة (MC)
8.2 ±0.2%	2.0 ±0.1	1.5 ±0.1%	1±0.2%	محتويات الرماد (AC)
301.1±4.3%	287.0 ±5.8	515.1 ±6.5%	577±5.5%	قدرة ربط الماء (WBC)
455.1 ±13.2%	433.5 ±11.3	296.7 ±14.5%	366±12%	قدرة ربط الدهون (FBC)
84.1±0.3%	88.2±0.1%	87.1±0.2%	90±0.1	درجة نزع الأسيتيل (DD)
81.0±0.2%	73.0±0.4%	84.0±0.1%	51±0.3	مؤشر التبلور (CrI)

في العديد من الدراسات لوحظ أن WBC و FBC للشيتوزان المعزول من الزيزيات (*cicada*)، شرنقة دودة القز، الديدان الغشائية، والجراد هي 574-795%، 412-635%، 408-643%، و 594-275%، على التوالي [58]، وأيضاً تراوحت قيم WBC و FBC للشيتوزان المستخرج من *Schistocerca*، و *Calosoma rugosa*، *Apis mellifera*، *gregaria* بين 307-516%، و 304-511%، و 300-506%، على التوالي [56]، تراوحت نسبة WBC و FBC للشيتوزان المستخلص من *Chionoecetes opilio* بين 355 إلى 611% و 403-217% [59]، وبالتالي يمكن أن يختلف WBC و FBC بناءً على الإختلافات في تبلور الناتج، وكمية المجموعات المكونة للملح، وعمليات إزالة البروتين ونزع المعادن [59].

من الضروري قياس محتوى الرماد للكيتين والشيتوزان قبل البدء في عملية إزالة المعادن، ومن المهم تقييم كفاءته في التخلص من كربونات الكالسيوم، حيث تنتج عن عملية إزالة المعادن منتجات تحتوي على 31 - 36% رماد [60]، ويجب أن يحتوي الشيتوزان عالي الجودة على محتوى رماد أقل من 1% [27].

كان محتوى الرماد للكيتين والشيتوزان من الأسماك (1.2 و 1.0%)، والروبيان (0.03%)، وسرطان البحر (2.5%)، والصدف (1.2%)، ونخل العسل (9.2%)، والخنفس (2.0، 2.20، 0.50%)، الجراد (1.6%)، *cicada slough* (0.03%)، دودة القز (0.05%)، يرقات الذبابة المنزلية (0.13%)، الصراصير المنزلية (1.0%) و *Hermetia illucens* (3.3%) [61, 59].

يمكن أن يكون انخفاض محتوى الرماد سببًا لقابلية الذوبان الفائقة للشيتوزان [59]، علاوة على ذلك كان محتوى الرطوبة للكيتين والشيتوزان المعزول من الأسماك (13.8 و 3.0%)، الجمبري (0.0004%)، السلطعون (0.0048%)، *conus shell* (6.5%)، نخل العسل، الخنفس، الجراد، الزيز، دودة القز، الجراد و الصراصير المنزلية كانت 17.6، 8.8، 14.1، 7.12، 0.18، 0.07، 0.19، 1.8، 8.7، 4 و 3.33%، على التوالي [59, 58].

الأهم من ذلك، أن محتوى الرطوبة في الشيتوزان لا يعتمد على Mw أو DD و تؤثر درجة نزع الأستيل (DD) للكيتين والشيتوزان على الخواص البيولوجية، الفيزيائية، الكيميائية والميكانيكية والتي تعتمد على طريقة الإستخراج [59]، كانت DD 94.9% للشيتوزان في *Catharsius molossus*، و 89، و 96 و 95% في الجراد، نخل العسل والخنفس، و 81.06% في *Zophobas morio*، و 91.86% في *Periplaneta americana*، و 42.47% في *Hermetia illucens*، و 90.3% في يرقات الذبابة المنزلية [59]، وكانت DD للكيتين 133، 86، 121، 120، 117 و 86% في *Ranatra Lineris*، *Agabus* و *Notoneeta glauca*، *Hydrophilus piceus*، *Anaz impator*، *bipustulatus*، و *Asellus aquaticus*، على التوالي [62]، أيضا كانت DD للشيتوزان من الأسماك، الروبيان وقشور السلطعون 75 و 78 و 70% على التوالي [59].

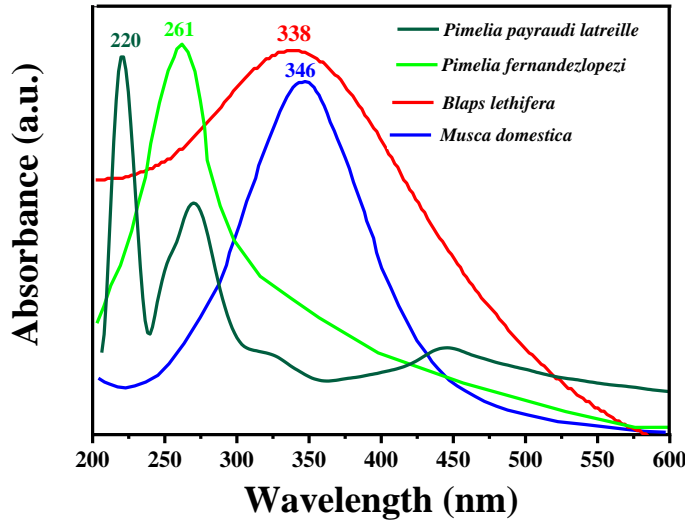
تعتبر قيم CrI للكيتين والشيتوزان مهمة في تحديد مجالات التطبيق المحتملة، لأنها تعتمد على طبيعتها البلورية وغير المتبلورة، ويمكن اكتشاف ذلك بإستخدام حيود الأشعة السينية، ومع ذلك فإن الطبيعة البلورية تمثل أيضًا نقاء وحجم البلورات الموجودة في البوليمر الحيوي، كما لوحظ في الدراسات السابقة، تم الحصول على مؤشر بلوري منخفض (CrI%) للكيتين من *Hermetia illucens* في مراحل اليرقات (33.05%).

وفقا لدراسة تم قياس CrI كنسبة بين مساحة المساهمة البلورية والمساحة الإجمالية، وبالمثل أظهر إجمالي قمم XRD التي تم الحصول عليها من *Brachytrupes* و *Agabus bipustulatus* و *portentosus* 7 و 10 قمم متميزة عند 2θ مع أعلى CrI بنسبة 90.6 و 88.02% [62]، وقد لوحظ أن قيم CrI للشيتوزان من *cicada slough*، *silkworm chrysalises*، *mealworms*، الجراد، وقشور الجمبري هي 64.8، 32.9، 51.9، 50.1، و 49.1% على التوالي، ومؤشرات تبلور قشور الجمبري، و *mealworms*، والجراد كانت متشابهة [59]، و أظهرت *Vespa crabro*، *Vespa*، *orientalis*، *Vespula germanica*، و *Argynnis Pandora*، و *Ailopus simulatrix* بنسبة % CrI تتراوح بين 69 و 76% [59].

I. 7. 5. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

يوضح الشكل (6.I) أطياف UV-Vis للشيتوزان المستخرجة من مختلف المصادر (*Pimelia domestica*)، و يظهر طيف الشيتوزان من *Pimelia payraudi latreille*، على نطاق امتصاص رئيسيين، ذروة ضعيفة عند 270 نانومتر وقمة قوية عند 220 نانومتر و تُظهر أطياف الشيتوزان نطاقات امتصاص مميزة عند 218، 220 و 228 نانومتر، من الشيتوزان المستخرج من *Blaps lethifera*، و *Pimelia fernandezlopezi* و *Musca domestica* على التوالي.

أطياف امتصاص UV-VIS عند 200-370 نانومتر مشابهة لأطياف الإمتصاص المذكورة في الدراسات سابقة للشيتوزان [63، 64]، ويعطي النطاق عند 300-360 نانومتر الإمتصاص المتعلق بالمدارات الإلكترونية المباشرة [65]، و تثبت أطياف الأشعة فوق البنفسجية الحادة الموضحة للشيتوزان في نطاق الأشعة فوق البنفسجية امتصاص قوي وتطبيقاتها المحتملة في معالجة مياه الصرف الصحي وإنتاج الجسيمات النانوية [65].



الشكل (6.I): منحني أطيف UV-Vis للشيتوزان من مختلف المصادر.

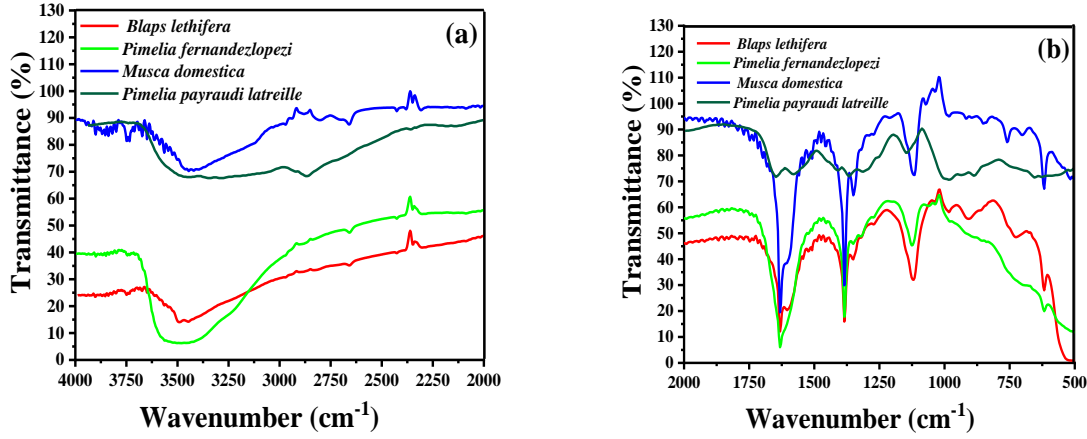
I . 7 . 6 . التحليل الطيفي FTIR

يوضح الشكل (7.I) المجموعات الوظيفية ويعرض ملامح أطيف FTIR للشيتوزان المستخرجة من مختلف مصادر الحشرات (*Pimelia* ، *Blaps lethifera* ، *Pimelia payraudi latreille*) و (*Musca domestica* و *fernandezlopezi*).

يُظهر تحليل هذه الأطيف نطاقًا أوسع عند $3500-3100\text{cm}^{-1}$ يتعلق بالإهتزازات الممتدة لمجموعات NH_2 - الحرة وجزئيات الماء مع ذرات OH - و NH -، على التوالي، كان تمدد C-H مسؤولاً عن ذروة الامتصاص عند حوالي $2950-2850\text{cm}^{-1}$ ، بسبب التخلص من مجموعة الأستيل، فإن النطاق عند 1623cm^{-1} كان عبارة عن أمد تشكلت من خلال التفاعلات بين مجموعات الهيدروجين والهيدروكسيل (كيتين منزوع الأستيل) إنظر الملحق II .

درجة نزع الأستيل (DD) هي أهم عامل لأنه يمكن استخدام DD لتحديد جودة الشيتوزان المنتج حيث يؤثر على الخصائص الكيميائية، الفيزيائية والبيولوجية للشيتوزان مثل الامتصاص و قد تؤثر درجة نزع الأستيل (DD) للشيتوزان على خصائص الامتزاز للتطبيق في المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي بينما قد تتأثر الخصائص البيولوجية لتطبيق المواد غير الميكروبية، وتم استخدام تحليل FTIR لتحديد درجة نزع الأستيل (DD) في الشيتوزان، وتعتمد قيمة درجة نزع الأستيل على عدة عوامل مثل مصدر العينة، طريقة تحضير العينة، نوع الأجهزة المستخدمة في التحليل وطريقة وتقنية التحليل.

كانت درجات نزع الأسيتيل (DD) لشيتوزان من *Blaps* ، *Pimelia payraudi latreille* ، *lethifera* ، *Pimelia fernandezlopezi* و *Musca domestica* حوالي $84.1 \pm 0.3\%$ و $88.2 \pm 0.1\%$ ، $87.1 \pm 0.2\%$ ، $90 \pm 0.1\%$ على التوالي (الجدول (1.I)).

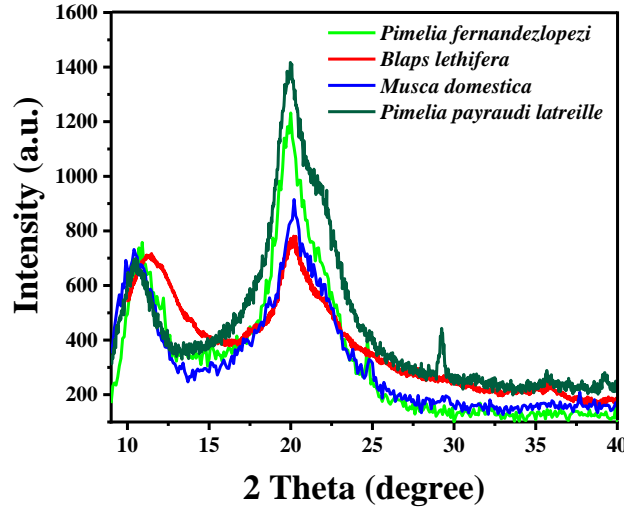


الشكل (7.I): منحني أطياف FTIR للشيتوزان من مختلف المصادر: (a) عدد موجي بين 4000 cm^{-1} و 2000 cm^{-1} و (b) عدد موجي بين 2000 cm^{-1} و 400 cm^{-1} .

I. 7.7. التبلور والهيكلي البلوري

يعتمد التركيب البلوري للشيتوزان بشدة على عملية نزع الأسيتيل وكذلك على شكل الكيتين غير المتبلور، و يُظهر نمط XRD الخاص بالشيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* ثلاث قمم للحيود تحدث عند 10.4° درجة و 20.0° درجة و 30° درجة، والتي تقابل المستويات (020) و (110) و (100) للشبكة البلورية على التوالي، أما بالنسبة للشيتوزان من *Blaps lethifera* كانت هناك قمتين للحيود تحدث عند (10.7° و 19.9°)، وعند 11.5° و 20.4° للشيتوزان من *Pimelia fernandezlopezi*، أما بالنسبة للشيتوزان من *Musca domestica*، يظهر ذروتان عند 10.5° و 20.2° درجة كما هو موضح في الشكل (8.I).

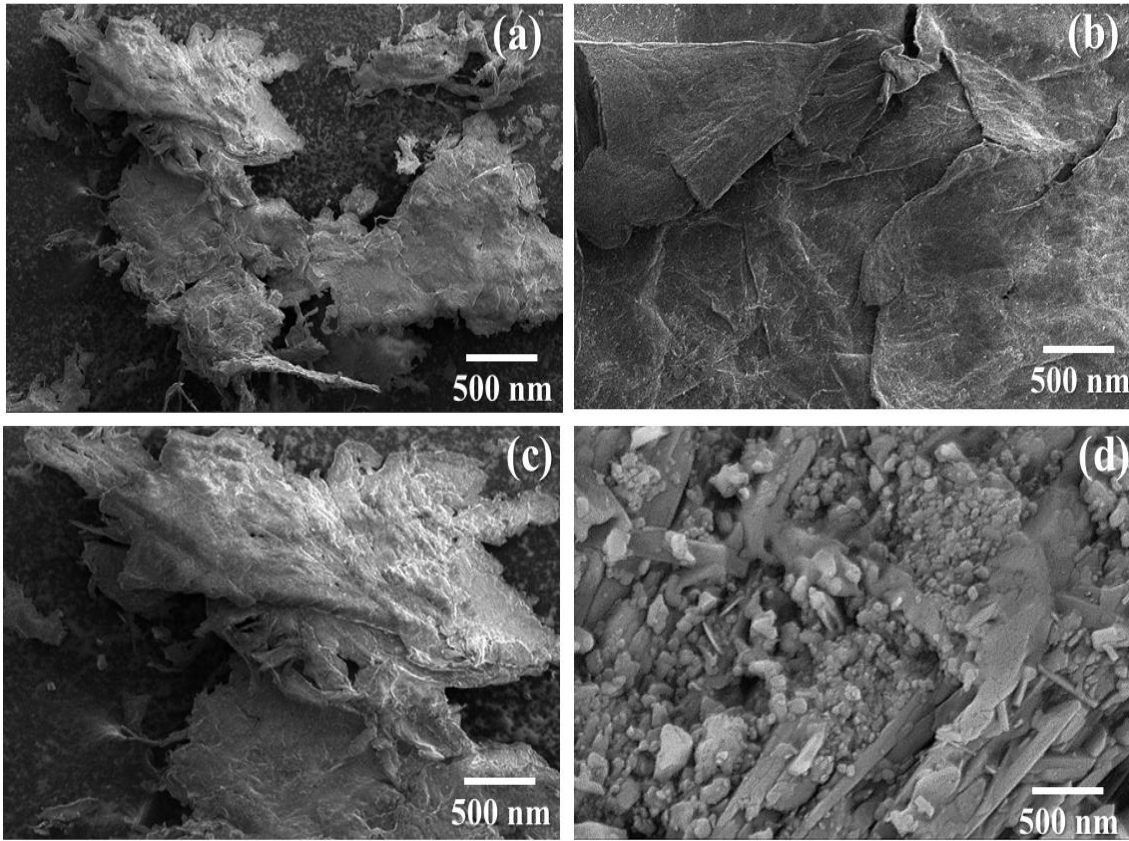
كانت قيم مؤشر التبلور للشيتوزان التي تم الحصول عليها من *Pimelia payraudi latreille*، *Blaps lethifera*، *Pimelia fernandezlopezi* و *Musca domestica* حوالي 15%، 81%، 84% و 81% على التوالي، و تمثلت قيمة CrI للشيتوزان المعزول من الحشرات الأخرى، بما في ذلك الخنافس، الحبار، الروبيان، و دودة القز، حيث تراوحت بين 36 و 95% [59, 67].



الشكل (8.I): منحني أطياف XRD للشيتوزان من مختلف المصادر.

I . 7 . 8. الفحص المجهر الإلكتروني للمسح (SEM)

تم استخدام SEM لتحليل مورفولوجيا الشيتوزان المستخرج من المصادر المختلفة كما هو موضح في الشكل (9.I)، كان الشيتوزان المستخرج من *Pimelia payraudi latreille* له هيكل irrigrualr (شبه بلوري) مع سطح خشن (في الشكل (a.9.I))، وأظهرت صور SEM للشيتوزان المستخرج من *Blaps lethifera* أن سطح البوليمر أملس (الشكل (b.9.I)) [68, 25]، كما لوحظت بنية ليفية ذات سطح خشن لهيكل الشيتوزان من *Pimelia fernandezlopezi* (الشكل (c.9.I)) وهذه كانت نتيجة مماثلة من قبل زينب وآخرون [69]، لوحظ وجود كتل على سطح الشيتوزان من *Musca domestica* (الشكل (d.9.I))، كما جاء في دراسة محمد وآخرون [70].



الشكل (9.I): صورة SEM للشيتوزان المحضر من *Pimelia payraudi latreille* (a)، *Blaps lethifera* (b)، *Pimelia fernandezlopezi* (c) و *Musca domestica* (d).

8. I. خلاصة الفصل

أظهر العلماء والباحثون في عدة مجالات، بما في ذلك العلوم الصحية، الكيمياء، الزراعة، الكيمياء الحيوية والبيئة، اهتمامًا كبيرًا بالشيتوزان، تمثلت الأسباب الرئيسية لهذا الإهتمام المتزايد في قدرتها على التكييف كمادة حيوية وخصائصها البيولوجية الجوهرية، في هذه الفصل تم تقديم نظرة عامة على المصادر الأولية، الخصائص، تقنيات الإستخراج، والتركيب الكيميائي، بالإضافة إلى طرق التوصيف، وتم التطرق في الجزء العملي إلى كل ما تم عرضه نظريًا.

- [1] M. Azmana, S. Mahmood, A. R. Hilles, A. Rahman, M. A. B. Arifin, and S. Ahmed, "A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications," *International journal of biological macromolecules*, vol. 185, pp. 832–848, 2021.
- [2] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Torri, and G. Crini, "Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry ", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 1667–1692, 2019.
- [3] G. Crini, "Historical review on chitin and chitosan biopolymers," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 1623–1643, 2019.
- [4] H. El Knidri, R. Belaabed, A. Addaou, A. Laajeb, and A .Lahsini, "Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan," *International journal of biological macromolecules*, vol. 120, pp. 1181–1189, 2018.
- [5] A. Karrat and A. Amine, "Recent advances in chitosan-based electrochemical sensors and biosensors," *Arab. J. Chem. Environ. Res*, vol. 7, pp. 66–93, 2020.
- [6] B. T. Iber, N. A. Kasan, D. Torsabo, and J. W. Omuwa, "A review of various sources of chitin and chitosan in nature," *Journal of Renewable Materials*, vol. 10, p. 1097, 2022.
- [7] M. Rasweefali, S. Sabu, K. M. Azad, M. R. Rahman, K. Sunooj, A. Sasidharan, *et al.*, "Influence of deproteinization and demineralization process sequences on the physicochemical and structural characteristics of chitin isolated from Deep-sea mud shrimp (*Solenocera hextii*)," *Advances in Biomarker Sciences and Technology*, vol. 4, pp. 12–27, 2022.
- [8] G. L. Dotto and L. A. A. Pinto, "General considerations about chitosan," *Materials and its applications*, vol. 1084, pp. 3–33, 2017.

- [9] N. H. Meke, R. Badawy, H. Mohamed, and S. Samir, "Extraction of chitin from six different insect species as alternative source for biological applications," *African Journal of Biological Sciences*, vol. 13, pp. 197–205, 2017.
- [10] M. Kaya, T. Baran, and M. Karaarslan, "A new method for fast chitin extraction from shells of crab, crayfish and shrimp," *Natural Product Research*, vol. 29, pp. 1477–1480, 2015.
- [11] Z. Sheng, A. Guo, J. Wang, and X. Chen, "Preparation, physicochemical properties and antimicrobial activity of chitosan from fly pupae," *Heliyon*, vol. 8, 2022.
- [12] P. Battampara, T. N. Sathish, R. Reddy, V. Guna, G. Nagananda, N. Reddy, *et al.*, "Properties of chitin and chitosan extracted from silkworm pupae and egg shells," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 161, pp. 1296–1304, 2020.
- [13] P. Ramasamy, N. Subhapradha, V. Shanmugam, and A. Shanmugam, "Extraction, characterization and antioxidant property of chitosan from cuttlebone *Sepia kobeensis* (Hoyle 1885)," *International journal of biological macromolecules*, vol. 64, pp. 202–212, 2014.
- [14] P. Ramasamy, N. Subhapradha, T. Thinesh, J. Selvin, K. M. Selvan, V. Shanmugam, *et al.*, "Characterization of bioactive chitosan and sulfated chitosan from *Doryteuthis singhalensis* (Ortmann, 1891)," *International journal of biological macromolecules*, vol. 99, pp. 682–691, 2017.
- [15] M. R. Shushizadeh, E. M. Pour, A. Zare, and Z. Lashkari, "Persian gulf β -chitin extraction from *sepia pharaonis* sp. cuttlebone and preparation of its derivatives," *Bioactive carbohydrates and dietary fibre*, vol. 6, pp. 133–142, 2015.
- [16] S. Kaur and G. S. Dhillon, "The versatile biopolymer chitosan: potential sources, evaluation of extraction methods and applications," *Critical reviews in microbiology*, vol. 40, pp. 155–175, 2014.

- [17] D. Li, J. Li, F. Zhao, G. Wang, Q. Qin, and Y. Hao, "The influence of fermentation condition on production and molecular mass of EPS produced by *Streptococcus thermophilus* 05-34 in milk-based medium," *Food chemistry*, vol. 197, pp. 367-372, 2016.
- [18] K. Zhang, Y.-Y. Pu, and D.-W. Sun, "Recent advances in quality preservation of postharvest mushrooms (*Agaricus bisporus*): A review," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 78, pp. 72-82, 2018.
- [19] H. Ehrlich, "Chitin and collagen as universal and alternative templates in biomineralization," *International Geology Review*, vol. 52, pp. 661-699, 2010.
- [20] M. Seenuvasan, G. Sarojini, and M. Dineshkumar, "Recovery of chitosan from natural biotic waste," in *Current developments in Biotechnology and Bioengineering*, ed: Elsevier, 2020, pp. 115-133.
- [21] I. Hamed, F. Özogul, and J. M. Regenstein, "Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review," *Trends in food science & technology*, vol. 48, pp. 40.2016 ,50-
- [22] W. Arbia, L. Arbia, L. Adour, and A. Amrane, "Chitin extraction from crustacean shells using biological methods—a review," *Food Technology and Biotechnology*, vol. 51, pp. 12-25, 2013.
- [23] S. Kaur, S. Kumar, N. Momi, A. R. Sasson, and S. K .Batra, "Mucins in pancreatic cancer and its microenvironment," *Nature reviews Gastroenterology & hepatology*, vol. 10, pp. 607-620, 2013.
- [24] A. Hosney, S. Ullah, and K. Barčauskaitė, "A review of the chemical extraction of chitosan from shrimp wastes and prediction of factors affecting chitosan yield by using an artificial neural network," *Marine Drugs*, vol. 20, p. 675, 2022.
- [25] M. Triunfo, E. Tafi, A. Guarnieri, R. Salvia, C. Scieuzo, T. Hahn, *et al.*, "Characterization of chitin and chitosan derived from *Hermetia illucens*, a further step in a circular economy process," *Scientific Reports*, vol. 12, p. 6613, 2022.

- [26] K. Mohan, A. R. Ganesan, P. Ezhilarasi, K. K. Kondamareddy, D. K. Rajan, P. Sathishkumar, *et al.*, "Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 287, p. 119349, 2022.
- [27] F. Nessa, S. M. Masum, M. Asaduzzaman, S. Roy, M. Hossain, and M. Jahan, "A process for the preparation of chitin and chitosan from prawn shell waste," *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 45, pp. 323–330, 2010.
- [28] N. Giyose, N. Mazomba, and L. Mabinya, "Evaluation of proteases produced by *Erwinia chrysanthemi* for the deproteinization of crustacean waste in a chitin production process," *African Journal of Biotechnology*, vol. 9, p. 707, 2010.
- [29] I. Younes and M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications," *Marine drugs*, vol. 13, pp. 1133–1174, 2015.
- [30] N. Thirunavukkarasu, K. Dhinamala, and R. M. Inbaraj, "Production of chitin from two marine stomatopods *Oratosquilla* spp.(Crustacea)," *J. Chem. Pharm. Res*, vol. 3, pp. 353–359, 2011.
- [31] A. Ibram, A.-M. Ionescu, and E. Cadar, "Comparison of extraction methods of chitin and chitosan from different sources," *European Journal of Natural Sciences and Medicine*, vol. 2, pp. 23–36, 2019.
- [32] C. Carrera, C. Bengoechea, F. Carrillo, and N. Calero, "Effect of deacetylation degree and molecular weight on surface properties of chitosan obtained from biowastes," *Food Hydrocolloids*, vol. 137, p. 108383, 2023.
- [33] Y. Yuan, B. M. Chesnutt, W. O. Haggard, and J. D. Bumgardner, "Deacetylation of chitosan: Material characterization and in vitro evaluation via albumin adsorption and pre-osteoblastic cell cultures," *Materials*, vol. 4, pp. 1399–1416, 2011.

- [34] I. Aranaz, A. R. Alcántara, M. C. Civera, C. Arias, B. Elorza, A. Heras Caballero, *et al.*, "Chitosan: An overview of its properties and applications," *Polymers*, vol. 13, p. 3.2021 ,256
- [35] R. Román-Doval, S. P. Torres-Arellanes, A. Y. Tenorio-Barajas, A. Gómez-Sánchez, and A. A. Valencia-Lazcano, "Chitosan: Properties and its application in agriculture in context of molecular weight," *Polymers*, vol. 15, p. 2867, 2023.
- [36] M .E. Abd El-Hack, M. T. El-Saadony, M. E. Shafi, N. M. Zabermaawi, M. Arif, G. E. Batiha, *et al.*, "Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 164, pp. 2726–2744, 2020.
- [37] E. A. El-Hefian, R. A. Khan, and A. H. Yahaya, "Study of the parameters affecting the viscosity of chitosan solutions," *J. Chem. Soc. Pak*, vol. 30, pp. 529–531, 2008.
- [38] G. Mittal, K. Y. Rhee, S. J. Park, and D. Hui, "Generation of the pores on graphene surface and their reinforcement effects on the thermal and mechanical properties of chitosan-based composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 114, pp. 348–355, 2017.
- [39] D. Bajer and H. Kaczmarek, "Thermal Stability of Fluorescent Chitosan Modified with Heterocyclic Aromatic Dyes," *Materials*, vol. 15, p. 3667, 2022.
- [40] R. S. Dongre, "Chitosan formulations: Chemistry, characteristics and contextual adsorption in unambiguous modernization of S&T," *Hysteresis of composites*, pp. 147–163, 2019.
- [41] P. Kaewprachu and C. Jaisan, "Physicochemical Properties of Chitosan from Green Mussel Shells (*Perna viridis*): A Comparative Study," *Polymers*, vol. 15, p. 2816, 2023.
- [42] S. Thomas, A. Pius, and S. Gopi, *Handbook of Chitin and Chitosan: Volume 1: Preparation and Properties*. Elsevier, 2020.

- [43] M. F. Vitha, *Spectroscopy: Principles and instrumentation*: John Wiley & Sons, 2018.
- [44] Z. Chen and T. Jaramillo, "The use of UV-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor," *Department of Chemical Engineering, Stanford University Edited by Bruce Brunschwig*, vol. 9, p. 19, 2017.
- [45] A. Dutta, "Fourier transform infrared spectroscopy," *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, pp. 73–93.2017 ,
- [46] B. Fatima, "Quantitative analysis by IR: determination of chitin/chitosan DD," *Modern Spectroscopic Techniques and Applications*, vol. 107, 2020.
- [47] M. V. Tsurkan, A. Voronkina, Y. Khrunyk, M. Wysokowski, I. Petrenko, and H. Ehrlich, "Progress in chitin analytics," *Carbohydrate Polymers*, vol. 252, p. 117204, 2021.
- [48] A. A. Bunaciu, E. G. UdrişTioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-ray diffraction: instrumentation and applications," *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 45, pp. 289–299, 20.15
- [49] A. Mohammed and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): A review," in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, 2018, pp. 7–9.
- [50] M. M. Islam, S. M. Masum, and M. Rahman, "Md. AI Molla, AA Shaikh, SK Roy," *Int. J. Basic App. Sci*, vol. 11, pp. 77–80, 2011.
- [51] S. Paul, A. Jayan, C. S. Sasikumar, and S. M. Cherian, "Extraction and purification of chitosan from chitin isolated from sea prawn *Fenneropenaeus indicus*," *Extraction*, vol. 7, pp. 201–204, 2014.
- [52] S. Kumari, S. H. K. Annamareddy, S. Abanti, and P. K. Rath, "Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells," *International journal of biological macromolecules*, vol. 104, pp. 1697–1705, 2017.

- [53] S. Maity, A. Datta, S. Lahiri, and J. Ganguly, "A dynamic chitosan-based self-healing hydrogel with tunable morphology and its application as an isolating agent," *RSC advances*, vol. 6, pp. 81060–81068, 2016.
- [54] J. C. Vilar Junior, D. R. Ribeaux, C. A. Alves da Silva, D. Campos-Takaki, and G. Maria, "Physicochemical and antibacterial properties of chitosan extracted from waste shrimp shells," *International Journal of Microbiology*, vol. 2016, 2016.
- [55] A. Kucukgulmez, M. Celik, Y. Yanar, D. Sen, H. Polat, and A. E. Kadak, "Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells," *Food Chemistry*, vol. 126, pp. 1144–1148, 2011.
- [56] N. H. Marei, E. Abd El-Samie, T. Salah, G. R. Saad, and A. H. Elwahy, "Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt," *International journal of biological macromolecules*, vol. 82, pp. 871–877, 2016.
- [57] A. El-Araby, L. El Ghadraoui, and F. Errachidi, "Physicochemical properties and functional characteristics of ecologically extracted shrimp chitosans with different organic acids during demineralization step," *Molecules*, vol. 27, p. 8285, 2022.
- [58] Q. Luo, Y. Wang, Q. Han, L. Ji, H. Zhang, Z. Fei, *et al.*, "Comparison of the physicochemical, rheological, and morphologic properties of chitosan from four insects," *Carbohydrate Polymers*, vol. 209, pp. 266–275, 2019.
- [59] K. Mohan, A. R. Ganesan, T. Muralisankar, R. Jayakumar, P. Sathishkumar, V. Uthayakumar, *et al.*, "Recent insights into the extraction, characterization, and bioactivities of chitin and chitosan from insects," *Trends in food science & technology*, vol. 105, pp. 17–42, 2020.
- [60] M. Kaya, S. Erdogan, A. Mol, and T. Baran, "Comparison of chitin structures isolated from seven Orthoptera species," *International journal of biological macromolecules*, vol. 72, pp. 797–805, 2015.
- [61] A. Caligiani, A. Marseglia, G. Leni, S. Baldassarre, L. Maistrello, A. Dossena, *et al.*, "Composition of black soldier fly prepupae and systematic

- approaches for extraction and fractionation of proteins, lipids and chitin," *Food research international*, vol. 105, pp. 812–820, 2018.
- [62] M. Kaya, T. Baran, S. Erdoğan, A. Menteş, M. A. Özusağlam, and Y. S. Çakmak, "Physicochemical comparison of chitin and chitosan obtained from larvae and adult Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*)," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 45, pp. 72–81, 2014.
- [63] J.-W. Oh, S. C. Chun, and M. Chandrasekaran, "Preparation and in vitro characterization of chitosan nanoparticles and their broad-spectrum antifungal action compared to antibacterial activities against phytopathogens of tomato," *Agronomy*, vol. 9, p. 21, 2019.
- [64] V. Vijayalekshmi, "UV-Visible, mechanical and anti-microbial studies of chitosan-montmorillonite clay/TiO₂ nanocomposites," *Research Journal of Recent Sciences ISSN*, vol. 2277, p. 2502, 2015.
- [65] C.-W. Lou, A.-P. Chen, T.-T. Lic, and J.-H. Lin, "Antimicrobial activity of UV-induced chitosan capped silver nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 128, pp. 248–252, 2014.
- [66] T. T. V. Phan, D. T. Phan, X. T. Cao, T.-C. Huynh, and J. Oh, "Roles of chitosan in green synthesis of metal nanoparticles for biomedical applications," *Nanomaterials*, vol. 11, p. 273, 2021.
- [67] A. T. Paulino, J. I. Simionato, J. C. Garcia, and J. Nozaki, "Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides," *Carbohydrate polymers*, vol. 64, pp. 98–103, 2006.
- [68] B. Doshi, E. Repo, J. P. Heiskanen, J. A. Sirviö, and M. Sillanpää, "Effectiveness of N, O-carboxymethyl chitosan on destabilization of Marine Diesel, Diesel and Marine-2T oil for oil spill treatment," *Carbohydrate polymers*, vol. 167, pp. 326–336, 2017.
- [69] Z. J. Sweah, F. H. Malk, and W. A. Hussain, "Determination of the optical parameter from chitosan doping with nicotine," in *AIP Conference Proceedings*, 2020.

- [70] M. Eddy, B. Tbib, and E.-H. Khalil, "A comparison of chitosan properties after extraction from shrimp shells by diluted and concentrated acids," *Heliyon*, vol. 6, 2020.

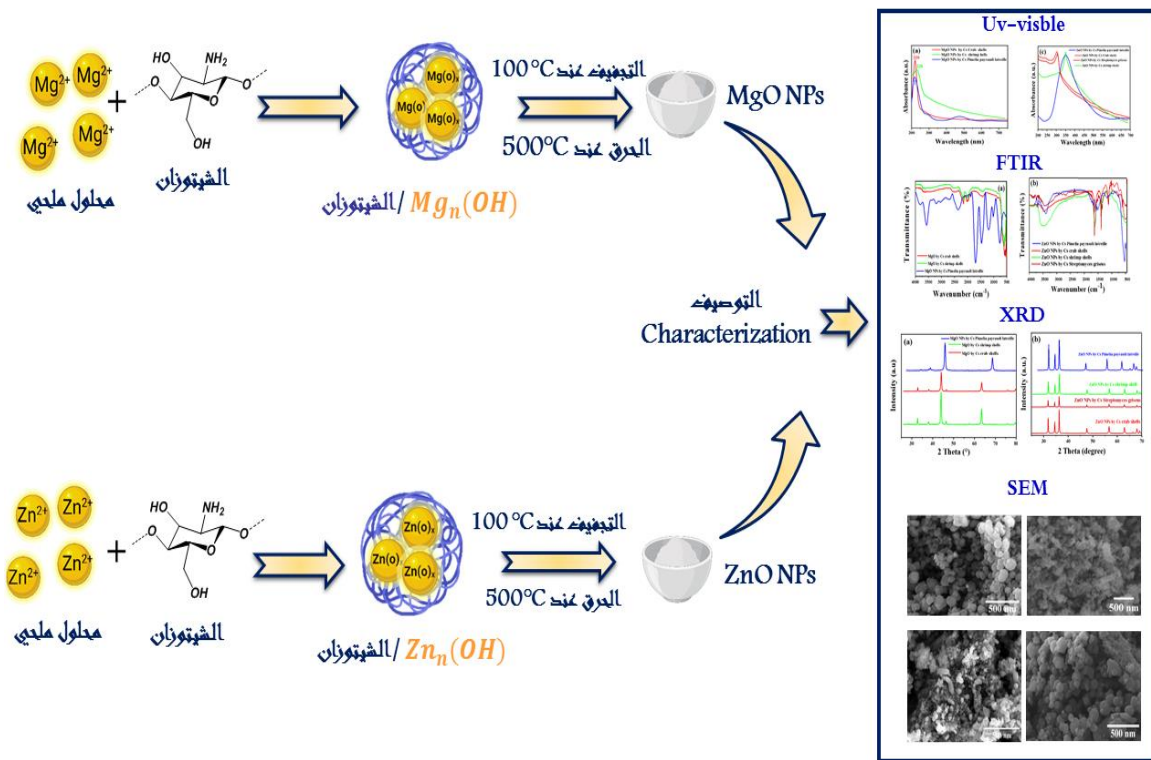
الفصل الثاني

الشيتوزان والمواد النانوية

1. II مقدمة

تعد تكنولوجيا النانو ثورة علمية هائلة لا تقل أهمية عن الثورة الصناعية التي نقلت الإنسان إلى عصر الآلات أو ثورة التكنولوجيا التي نقلت الإنسان إلى عصر الفضاء والإتصالات والأنترنت، فما تقدمه تكنولوجيا النانو من القدرة على صنع مواد بالغة الأهمية في كل المجالات بأقل تكلفة، وجودة أعلى، ستكون هذه القدرة مفتاح التقدم العلمي الذي سيغير معالم الحياة على نحو قد لا يستطيع الإنسان تصور كل أبعاده اليوم، وفي ذلك يقول أحد العلماء إن ما سنتجه ونكتشفه باستخدام هذه التكنولوجيا في السنوات القادمة سوف يعادل بل سيتجاوز ما تم اكتشافه منذ أن خلقت الأرض، حيث تعد هذه التكنولوجيا تقنية من التقنيات الحديثة والتي يمكن استخدامها في جميع المجالات العلمية المختلفة.

من خلال هذا الفصل سنتعرف إلى ماهية هذه المواد، طرق تحضيرها، خصائصها، أشكالها وتصنيفها، إضافة إلى طرق التحليل والتوصيف المستخدمة في تحليل المركبات المحضرة في الجزء العملي الخاص بالفصل.



الشكل (1.II): ملخص الفصل.

II. 2. معلومات عامة عن المواد النانوية

II. 2. 1. لمحة تاريخية

شهد علم النانو أو علم المواد النانوية تطورًا كبيرًا عبر التاريخ، حيث تطور من مجرد فكرة نظرية إلى مجال علمي واسع بالغ الأهمية و لقد استغل الإنسان بالفعل تقوية المواد الخزفية بما في ذلك ألياف الأسبستوس (Asbestos Fibers) النانوية الطبيعية لأكثر من 4500 عام [1]، حيث كانت الكيمياء القائمة على الرصاص رائدة في مصر القديمة في تحضير مستحضرات التجميل منذ أكثر من 4000 عام، فمنها وصفة صبغة الشعر باستخدام أملاح الرصاص منذ العصر اليوناني الروماني، وكانت الصبغة ذات اللون الأزرق أول صبغة صناعية تم إعدادها و استخدامها من قبل المصريين باستخدام خليط من الزجاج بمقياس نانومتر والكوارتز في حوالي القرن الثالث قبل الميلاد [2, 3]، يمثل اللون الأزرق خليطًا معقدًا من $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ و SiO_2 (الزجاج والكوارتز) في المناطق الجغرافية القديمة للإمبراطورية الرومانية، بما في ذلك دول مثل مصر وبلاد ما بين النهرين وبلاد الرافدين، اليونان، لوحظ استخدام اللون الأزرق المصري لأغراض الديكور خلال الحفريات الأثرية حينها .

تم العثور على تخليق المعادن باستخدام الأساليب الكيميائية فيما قبل الميلاد، عندما بدأ السكان المصريون وسكان بلاد ما بين النهرين في تصنيع الزجاج باستخدام المعادن، والتي يمكن الإستشهاد بها على أنها بداية عصر الجسيمات النانوية المعدنية [4]، و يمكن أن تكون هذه المواد أمثلة على أحدث المواد التركيبية النانوية في تطبيقاتها العملية؛ منذ عصر البرونز (1000-1200 قبل الميلاد)، تم اكتشاف زجاج أحمر اللون في Frattesina di Rovigo (إيطاليا) [5]، و في نفس الوقت تم الإبلاغ على أن اللون الأحمر اللامع يعود إلى فترة 100-400 سنة قبل الميلاد، حيث تحتوي على جسيمات نانوية من النحاس وأكسيد النحاس Cu_2O [4]، و على الرغم من ذلك فإن القطعة المصنوعة من الزجاج الروماني هي مثال على أكثر استخدامات المعادن النانوية القديمة بالإضافة إلى أمثلة عديدة ظهرت في حضارات قديمة .

تم تقديم مصطلح "نانوتكنولوجي" في عام 1974 من قبل الفيزيائي الياباني نوريو تانيغوتشي (Norio Taniguchi)؛ و تطورت تقنيات تصنيع المواد النانوية مثل الترسيب الكيميائي البخاري وتقنيات التصنيع بالليزر، وبدأ الباحثون في استخدام تقنيات النانوتكنولوجي لتطوير مواد جديدة وتحسين الأداء في مجموعة متنوعة من التطبيقات مثل: الإلكترونيات، الطب، علوم المواد، البيئة والطاقة، إذ يستمر علم النانوتكنولوجي في التطور بسرعة مما سمح بإنتاج مواد أكثر دقة وفعالية على مستوى النانومتر، وتوفير حلول للعديد من الإشكالات مثل: تلوث البيئة، تحسين التشخيص، العلاج الطبي وتطوير التكنولوجيا، يمثل علم النانوتكنولوجي تحديات وفرصًا كبيرة، حيث تستمر في تطوير تكنولوجيا متقدمة ومبتكرة للمستقبل [6].

يمكن سرد تعريفات بإيجاز لأهم المصطلحات العلمية المستخدمة في علم النانو [7]:

- الطبقة النانوية: هي مواد نانوية ذات بعد واحد فقط يتراوح بين 1 إلى 100 نانومتر.
- علم النانو: هو العلم الذي يهتم بالتعامل مع المواد في مستواها الجزيئي والذري بمقياس لا يتعدى 100 نانومتر، وكذلك يهتم باكتشاف ودراسة الخصائص المميزة لمواد النانو.
- تكنولوجيا النانو: تقنية النانو تشمل الأبحاث والتطورات التقنية على المستويات الذرية والجزيئية في مجال طولي حوالي 1-100 نانومتر، لتوفير فهم أساسي للظواهر والمواد على مقياس النانو، وهي التي تستخدم وتصنع تركيبات لديها خصائص فريدة نظرا لصغر حجمها.
- المواد النانوية: المواد المتوافقة مع الهياكل الداخلية والخارجية للأبعاد النانوية.
- الجسيمات النانوية: جسيمات نانوية ذات ثلاث طبقات نانوية وذات أبعاد خارجية، ويتم استخدام المصطلحات النانوية أو الصفائح النانوية بدلاً من الجسيمات النانوية (NPs) عندما يختلف طول المحور الأطول والأقصر لجسم النانو.
- الألياف النانوية: عندما تكون الأبعاد النانومترية الخارجية متشابهة وبُعدًا ثلاثيًا أكبر، فهي موجودة في مادة نانوية.
- مركب النانو: هيكل متعدد الأطوار متوافق مع أقل مرحلة من البعد النانومتري.
- البنية النانوية: تكون الذرات المكونة للمركبات المترابطة في المنطقة النانوية.

II .2. الجسيمات النانوية المعدنية

أخذ مصطلح النانو أساساً من العبارة اليونانية nanos والتي تعني قزم dwarf أي صغير جداً، تشير وحدة قياس النانومتر إلى جزء واحد من المليار من المتر أي كل 1 نانومتر = 10^{-9} متر أو جزء من المليون من المليمتر أي 1 نانومتر = 10^{-6} متر، وتعرف الجسيمات النانوية (Nanoparticles) بأنها جسيمات دقيقة ذات بعد واحد على الأقل يتراوح حجمها من 1-100 نانومتر، كما تعرف الجسيمات النانوية أيضاً على أنها ركام جزيئي (molecular aggregates) أو ركام ذري (atomic aggregates) ذات أبعاد صغيرة أو متناهية الصغر، تمتلك عدد من الخصائص الفريدة وتتضمن المساحة والطاقة السطحية العالية والتقييد الكمي العالي (quantum confinement) [8].

و علم تقنية النانو Nanotechnology هو مجال حديث يلعب دوراً محورياً يوماً بعد يوم في شتى المجالات ويمكن تعريفه على أنه العلم الذي يتعامل مع إنتاج الوحدات و المواد التي تتراوح أحجامها ضمن وحدات النانومتر ومعالجتها هذه الجسيمات ذات البعد الواحد يمكن استثمارها في مجال الطب، الكيمياء و الفيزياء الذرية و إلى آخره من الحقول المعرفية، حيث تمتلك الجسيمات النانوية خصائص فريدة في التحفيز الإلكتروني، المغناطيسي

و الكيميائي، و كما تتميز بالإستقرار العالي و قلة التفاعلية و تمتلك التوافقية الحيوية كما تفتقر إلى السمية نسبيا و تكون بأشكال متعددة و هذا ما يجعلها واسعة التطبيق في شتى مجالات الطب الحيوي كالتشخيص علاج السرطانات و الأمراض الأخرى و صناعة العقاقير و تمتلك بعض الجسيمات النانوية للفلزات خصائص مضادة للفيروسات و البكتريا و الفطريات [9].

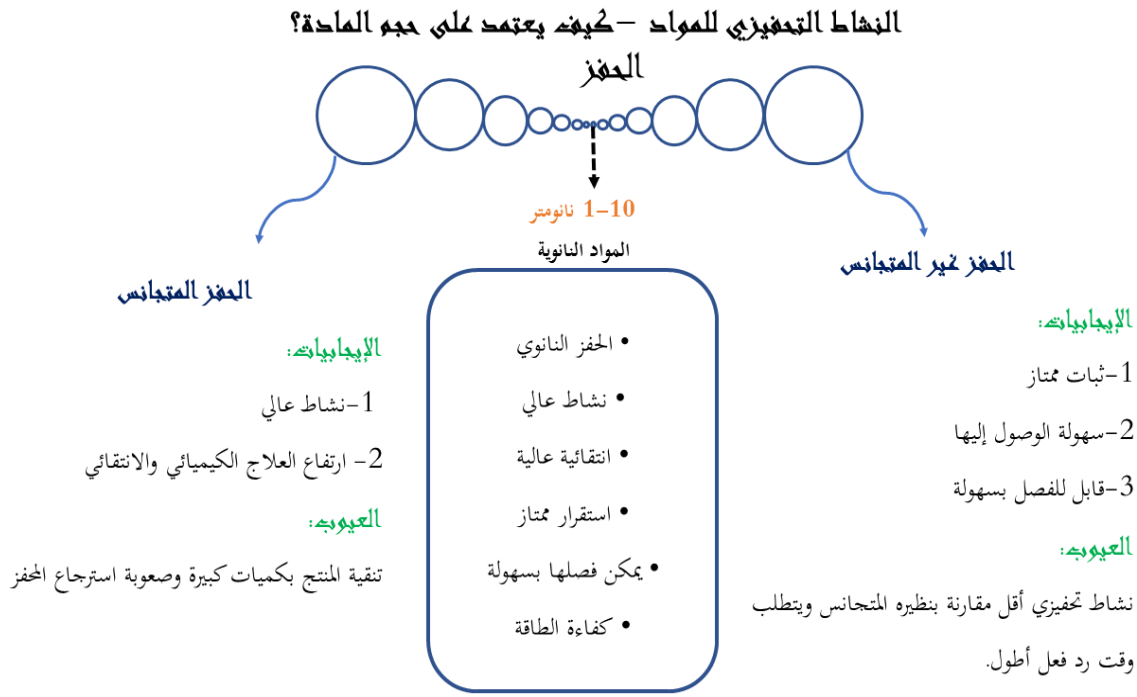
II. 3. خصائص المواد النانوية

يؤدي الإنتقال من الحالة الكبيرة للأكسيد إلى جسيم الأكسيد النانوي إلى ظهور خصائص جديدة، فيما يلي سيتم تقديم عرض سريع للخصائص التحفيزية والمضادة للميكروبات والمغناطيسية والضوئية والإهتزازية للجسيمات النانوية من خلال توضيحها ببعض النتائج لدراسات سابقة [10].

II. 3. 1. الخصائص الحفزية

يعد التحفيز أحد التطبيقات الرائدة للجسيمات النانوية، إذ تم استخدام عناصر و مواد مختلفة مثل الألومنيوم، الحديد، ثاني أكسيد التيتانيوم، الطين والسيليكا ... الخ كمحفزات نانوية لسنوات عديدة، ولكن التفسير الصحيح لسلوكها التحفيزي الكبير لا يزال غير مفهوم تمامًا، حيث إن المساحة السطحية الكبيرة للجسيمات النانوية لها تأثير إيجابي مباشرة على معدل التفاعل، ويمكن أن يشكل أيضًا تفسيرًا معقولًا لنشاطه التحفيزي، حيث يمكن أن تؤثر خصائص البنية والشكل لجميع المواد على المستوى النانوي على النشاط التحفيزي للمادة؛ إن الضبط الدقيق للمحفزات النانوية، من حيث التركيب (ثنائي المعدن، أو النوع ذو الغلاف الأساسي، أو استخدام الدعامة)، ، الشكل والحجم قد سمح بقدر أكبر من الإنتقائية وبالتالي فإن السؤال هو: كيف تؤثر الخصائص الفيزيائية للجسيمات النانوية على خصائصها التحفيزية؟ وكيف يمكن أن تؤثر معلمات التصنيع أيضًا على هذه الخصائص الفيزيائية؟ ومن خلال فهمها بشكل أفضل، يمكن للعلماء تصميم محفزات نانوية نشطة للغاية، بإنتقائية عالية ، عالية المقاومة، و كل هذه الفوائد ستمكن التفاعلات الكيميائية الصناعية من استخدام الموارد بشكل أكثر كفاءة، واستهلاك أقل طاقة وطرح أقل نفايات ، مما يساعد على مواجهة تأثير عملية التصنيع الكيميائية على البيئة [11, 12].

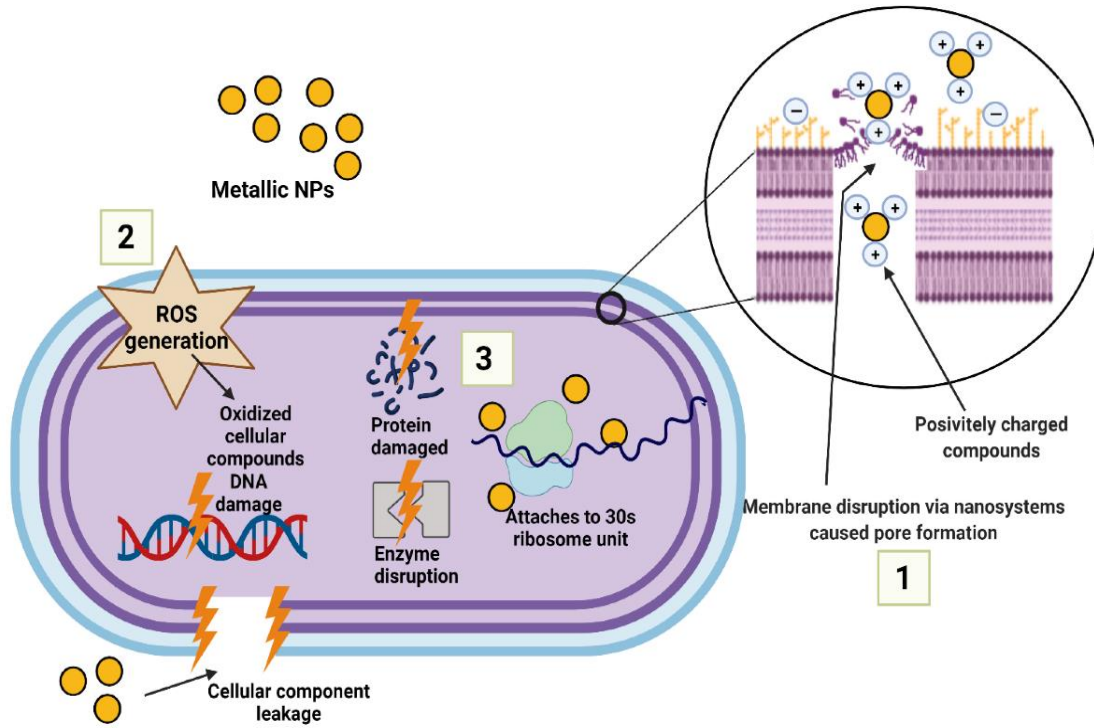
تُعرف الجسيمات النانوية بأنها المحفز الصناعي الأكثر أهمية ولها تطبيقات أوسع، ويرجع النشاط التحفيزي المتغير والخاص بالجسيمات النانوية إلى عدم تجانسها واختلافاتها الفردية في الحجم، ويمثل الشكل (II. 2) الفرق الأساسي بين الحفز السائب والحفز الموضح بالمواد النانوية.



الشكل (II. 2): مقارنة الفعالية للمحفزات المتجانسة وغير المتجانسة والنانوية .

II. 3. 2. الخصائص المضادة للميكروبات

عرفت المعادن وأكاسيد المعادن منذ قرون بآليتها المضادة للبكتيريا، حيث تم استخدام الأواني الفضية لمياه الشرب منذ 4000 م [13]، وقد سمحت الأبحاث الحديثة في فيزياء النانو بدراسة الخصائص المضادة للبكتيريا لمختلف المعادن النانوية [14]، و تتضمن آلية عمل الجسيمات النانوية المعدنية كما هو موضح في الشكل (II. 3)، في ما يلي: آلية (1) تعطيل جدران الخلايا، وبالتالي زيادة نفاذيتها نتيجة للتفاعل الكهروستاتيكي بين الجزيئات سالبة الشحنة من جدار الخلية للكائن الحي الدقيق والجسيمات النانوية المشحونة إيجابيا مما يؤدي إلى تسرب محتويات السيتوبلازم [15] والتسبب في اضطراب محتمل في الغشاء [16]؛ آلية (2) تتكون من توليد أنواع الأكسجين التفاعلية السامة (ROS) و يؤدي الإجهاد التأكسدي إلى أكسدة الجلوتاثيون (glutathione)، مما يعطل آليات الدفاع المضادة للأكسدة للبكتيريا ضد أنواع الأكسجين التفاعلية، و يسبب الإنتاج المفرط ل ROS اضطرابات في توازن الأكسدة و الإختزال، مما يؤدي إلى الإجهاد التأكسدي، وبالتالي يؤثر على الدهون الغشائية و يعدل الحمض النووي وكذلك بنية البروتين [17, 18]؛ آلية (3) تتضمن الإرتباط بالمكونات داخل الخلايا من بين أشياء أخرى، مما يتسبب في تلف الحمض النووي والبروتينات وتثبيط النشاط الأنزيمي [19]، و يمكن لتفاعل الجسيمات النانوية المعدنية مع الحمض النووي أن يفسد أو يقطع الحمض النووي ويعطل انقسام الخلايا، و يوضح الشكل (II. 3) تمثيل تخطيطي للآليات المختلفة لعمل الجسيمات النانوية.



الشكل (3. II) : الآليات الرئيسية للنشاط المضاد للميكروبات للجسيمات النانوية المعدنية (مستنسخة بإذن من كارول وأخرون [20]).

3.3. II الخواص المغناطيسية

كانت الجسيمات النانوية المغناطيسية (MNPs) موضوعًا للعديد من الدراسات على مدار الخمسين عامًا الماضية وما زالت تجتذب الاهتمام نظرًا لاستخدامها المحتمل في مجالات تتراوح من تخزين البيانات عالية الكثافة إلى التطبيقات الطبية الحيوية، تنشأ الخصائص الفريدة لل MNPs من حقيقة أن هذه المغناطيسات النانوية تختلف عن أملاحها بسبب نسب السطح إلى الحجم [21, 22].

لتوضيح كيفية الارتباط الوثيق بين بنية MNPs والخصائص الناتجة، يمكننا استخدام تطبيق محدد لتحديد المعلومات التي تضبط الخصائص المغناطيسية الفعالة؛ في سياق الإستشعار الحيوي على سبيل المثال، تُفضل الجسيمات النانوية ذات المغنطة العالية عند التشبع لأنها توفر حساسية وكفاءة فائقة، و أثبتت العديد من الدراسات أن مغنطة التشبع تزداد خطيًا مع الحجم حتى تصل إلى القيمة الإجمالية، و على الرغم من أن العلاقة بين المغنطة والشكل ليست مباشرة، إلا أن تأثير الهندسة على الخواص المغناطيسية لا يزال يتم تقييمه لتطبيقات الإستشعار الحيوي، و يلعب التركيب أيضًا دورًا مهمًا في التأثير على الخواص المغناطيسية، ومع ذلك بسبب المخاوف بشأن

سمية العناصر أو المركبات المعنية، فقد تم فحص تأثير الاختلاف التركيبي بشكل عام فقط للتطبيقات خارج الجسم الحي؛ ولذلك، فإن البيانات الخاصة بالتطبيقات التي تنطوي على الإتصال البيولوجي تعكس هذه القيود [23].

بالنسبة لأجهزة الاستشعار الحيوية القابلة للزرع مثل أنظمة مراقبة نسبة الجلوكوز في الدم، حيث يمثل التوافق الحيوي تحديًا كبيرًا، و تتعلق هذه المخاوف أيضًا بالمواد المغناطيسية المختلفة المستخدمة، وغالبًا ما يتم معالجتها عن طريق تغليف MNPs بطلاء مناسب، و تعد طبيعة الطلاء أحد الإعتبارات المهمة في تصميمات MNPs ذات القشرة الأساسية لأن الطلاء يمكن أن يعزز أو يقلل بشكل كبير الخواص المغناطيسية للنواة اعتمادًا على التفاعل بين سطح الجسيمات النانوية، والسلك النسيبي للنواة المغلفة وحجم الجسيمات النانوية المطلية [23].

II. 3. 4. الخواص البصرية

يتراوح الحجم المناسب للمواد النانوية 1-100 من وحدة نانومتر، وعلى المستوى الأساسي هناك حاجة حقيقية لفهم خصائص المواد على المستوى النانوي بشكل أفضل ومن الناحية التكنولوجية، هناك طلب قوي على تطوير تقنيات جديدة لتصنيع وقياس المواد النانوية والأجهزة المقابلة لها، و لقد تم إحراز تقدم كبير في العقود الأخيرة في هذا المجال، إذ ثبت أن المواد النانوية تتمتع بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة مقارنة بنظيراتها كبيرة الحجم، وأن هذه الخصائص تحمل أفاقًا كبيرة لمختلف التطبيقات التكنولوجية، و أحد أكثر الجوانب المميزة والمفيدة للمواد النانوية هي خصائصها البصرية، و تتمثل التطبيقات المعتمدة على الخصائص البصرية للمواد النانوية في أجهزة الكشف الضوئية، الليزر، أجهزة الاستشعار، التصوير والعرض، الخلايا الشمسية، التحفيز الضوئي، الكيمياء الكهروضوئية، والطب الحيوي [24].

من بين المواد النانوية، فإن الأكثر اهتمامًا هي المواد المركبة والتي تحتوي على جسيمات معدنية نانوية (MNPs)، حيث تعتبر الآن أساسًا لتصميم الدعائم الضوئية الجديدة للإلكترونيات الضوئية والبصريات غير الخطية، ومع التقدم في البحث والتطوير في مجال التقنيات الحديثة التي تهدف إلى تصنيع الجسيمات النانوية، تم إيلاء اهتمام خاص لتصميم تقنيات للتحكم في حجم MNPs [25]، وذلك لأن خصائص MNPs، مثل تأثير الحجم الكمي، وتوصيل الإلكترون المفرد، وما إلى ذلك، المطلوبة لمختلف التطبيقات، تحدث حتى حجم معين، و أحد الأمثلة على التطبيقات في الإلكترونيات الضوئية نموذج أولي لدائرة إلكترونية متكاملة - شريحة تجمع بين الأسلاك المعدنية كموصلات للإشارات الكهربائية والألياف كموجه للإشارة الضوئية، و الحجم الصغير يعدل البنية الإلكترونية للـ MNPs وهذا ما يوفر كفاءة ضخ أكبر وعتبة إجمالية أقل لتطبيقات التبديل البصري.

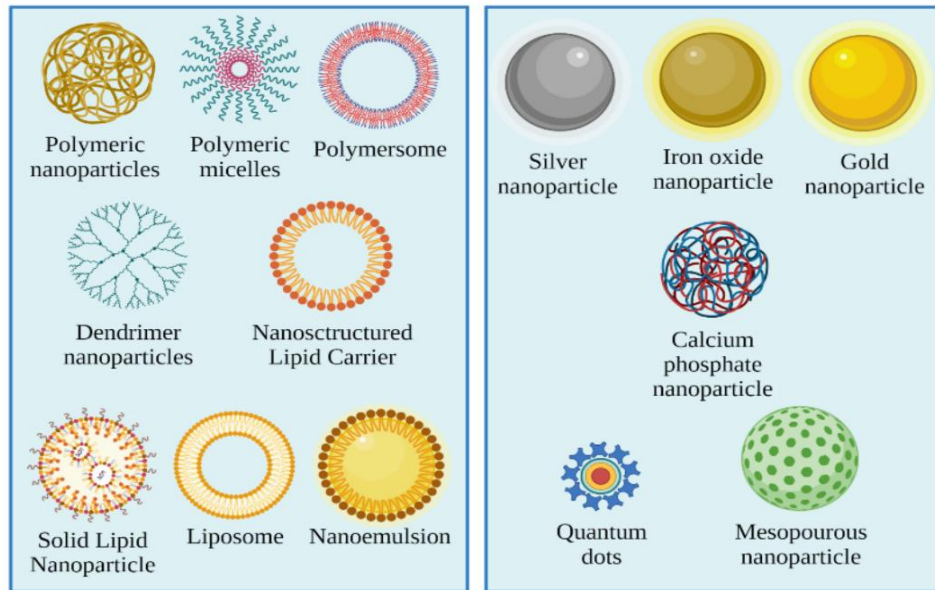
المزايا المحتملة لمركبات MNPs كمواد ضوئية هي التحسين الكبير في سرعة تبديل الإشارة حتى ترددات التكرار تصل إلى 100 جيجا هرتز والمتوقعة في أنظمة الاتصالات والحوسبة في القرن الحادي والعشرين [26].

II. 3. 5. خاصية الإهتزاز

تعد دراسة الخواص الفيزيائية للجسيمات النانوية موضوعًا مهمًا للبحث الحالي، لأن الجسيمات النانوية هي العناصر المكونة لما يسمى بالمواد المجمعّة العنقودية ومن ثم فإنّ الفهم المفصل لخصائص الجسيمات النانوية خطوة مهمة على الطريق نحو التصنيع الخاضع للرقابة للمواد ذات البنية النانوية، وتعد كثافة حالات الإهتزاز (VDOS) عنصرًا أساسيًا لفهم عدد من الخصائص الفيزيائية لأنظمة الحالة الصلبة، ولا يقوم VDOS بتمييز ديناميكيات الشبكة للنظام فحسب، بل يحدد أيضًا العديد من الخصائص الأخرى مثل: سرعة الصوت والسعة الحرارية وعامل الشبكة Debye-Waller وما إلى ذلك وهو أيضًا أحد العناصر الأساسية التي تحدد التحولات الهيكلية للجسيمات النانوية المعدنية عبر المساهمات الأنتروبية، في حين أن VDOS للمواد النانوية البلورية - المواد متعددة البلورات ذات أحجام جسيمية أقل من 100 نانومتر - قد تمت دراستها على نطاق واسع تجريبيًا ونظريًا^[27].

II. 4. أنواع وتصنيف المواد النانوية

يمكن تنظيم معظم NPs و MNs الحالية في أربع فئات بناءً على الأجهزة^[28] ويلخص الشكل (II. 4) الأنواع المعروفة من الجسيمات النانوية.

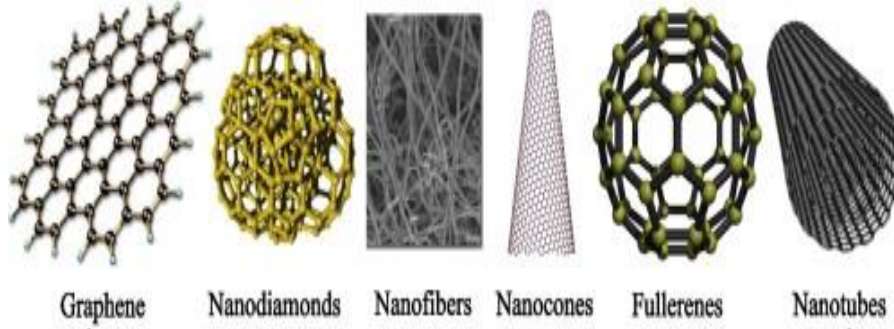


الشكل (II. 4) : أنواع الجسيمات النانوية (مستنسخة بإذن من كريستينا وآخرون^[29]).

أ. المواد النانوية ذات الأساس الكربوني:

تتكون المواد النانوية المعتمدة على الكربون من الكربون وتشمل خمس مواد رئيسية، وهي أنابيب الكربون النانوية، الجرافين، الفوليرين (Fullerène)، ألياف الكربون النانوية، وأسود الكربون كما هو موضح في الشكل

(II. 5) ويشار إلى الطبيعة الكروية والإهليلجية المكونة من مواد الكربون النانوية بإسم الفوليرين وتسمى كرات بوكي، و الفوليرينات عبارة عن بنية كروية بأقطار تصل إلى 8.2 نانومتر للطبقة الواحدة ومن 4 إلى 36 نانومتر للفوليرينات المتعددة الطبقات، والتي تتكون من 28 إلى 1500 ذرة كربون^[30].



الشكل (II. 5): أنواع المواد النانوية ذات الأساس الكربوني (مستنسخة بإذن من تشانغ وآخرون^[31]).

الجرافين عبارة عن شبكة سداسية من شبكات قرص العسل مكونة من ذرات الكربون على سطح مستو ثنائي الأبعاد (2D)، حيث يبلغ طول الصفائح حوالي 1 نانومتر، في حين توصف الأسطوانية بأنها أنابيب نانوية، حيث تُستخدم المواد النانوية المعتمدة على الكربون بشكل أساسي في التعزيز الهيكلي لأنها أقوى من الفولاذ بعدة مرات، وتعتبر هذه المواد موصل حراري جيد^[32, 33].

ب. المواد النانوية غير العضوية:

الجسيمات النانوية غير العضوية هي جسيمات نانوية تفتقر إلى ذرات الكربون و تعرف عادة على أنها تلك التي تتكون من مواد نانوية ذات أساس معدني أو أكسيد معدني^[30].

ج. المواد النانوية العضوية:

على مقياس النانو، يتم تحويل المركبات العضوية إلى مواد نانوية عضوية، من الأمثلة على الجسيمات النانوية العضوية أو البوليمرات هي الجسيمات الشحمية، التشعبات (dendrimers)، المذيلات (micelles)، والفيريتين (ferritin)، هذه الجسيمات النانوية غير السامة والقابلة للتحلل الحيوي والمعروفة بإسم المذيلات والجسيمات الشحمية النانوية تتميز بأجزاء داخلية مجوفة وحساسة للحرارة والإشعاع الكهرومغناطيسي والضوء^[30].

[34]

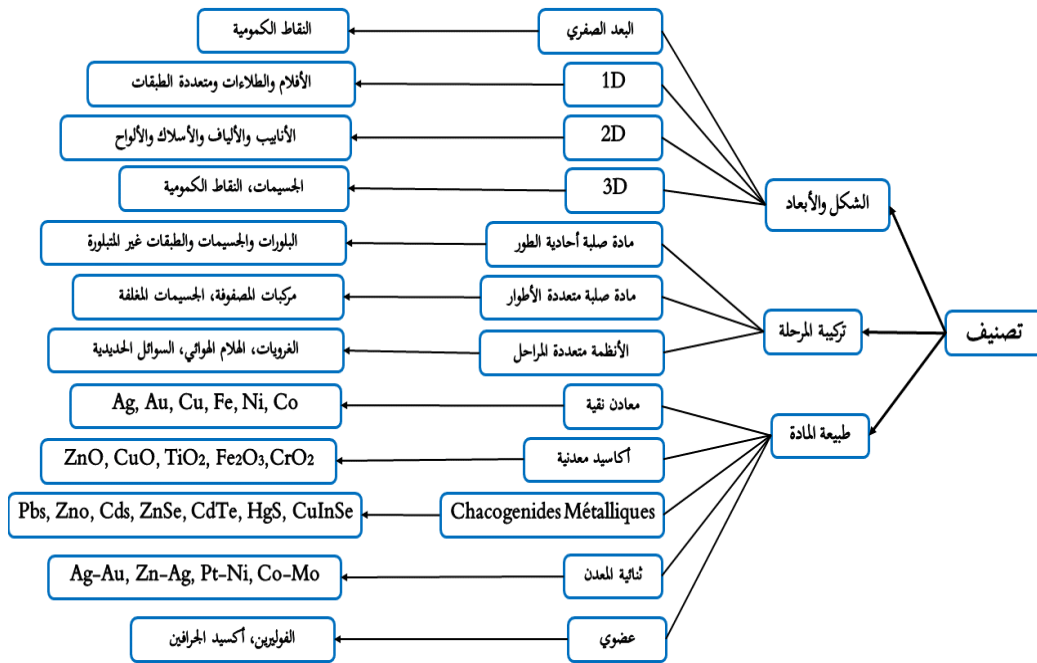
د- المواد النانوية المركبة:

تتكون المواد النانوية المركبة من جسيمات نانوية مدمجة مع جسيمات نانوية أخرى، وجسيمات نانوية مدمجة مع مواد كبيرة الحجم، حيث يتم بالفعل استخدام المواد النانوية لتحسين الخواص الميكانيكية والحرارية ومثبطات اللهب في منتجات قطع غيار السيارات و مواد التعبئة والتغليف [35, 36].

II. 4. 1. تصنيف المواد النانوية حسب أبعادها

إن إنتاج المواد التقليدية على المستوى النانوي يساعد حاليًا في التقدم الإقتصادي للعديد من البلدان، حيث تم الإبلاغ عن العديد من أنواع NPs و MNs، أيضا من المتوقع ظهور العديد من الأصناف منها في المستقبل، ولذلك فقد الحت الحاجة إلى تصنيفها، و تم تقديم الفكرة الأولى لتصنيف MNs من طرف Gleiter وأخرون [4]، أين تم تصنيف NMs على أساس أشكالها البلورية وتركيبها الكيميائي، ومع ذلك لم يكن مخطط Gleiter مكتملاً لأنه لم يأخذ أبعاد NPs و MNs في الاعتبار، و في عام 2007، طور بوكروبيني وسكورخود (Pokropivny and Skotokhod) [37, 38] خطة تصنيف جديدة لل MNs بما في ذلك المركبات التي تم تطويرها حديثاً، مثل 0D NMs و 1D و 2D و 3D، كما هو موضح في الشكل (II. 6)، حيث يعتمد هذا التصنيف بشدة على حركة الإلكترونات على طول الأبعاد في NMs، على سبيل المثال الإلكترونات الموجودة في 0D NMs محاصرة في فضاء بلا أبعاد، لأن 1D NMs تحتوي على إلكترونات يمكنها التحرك على طول المحور x، وهو أقل من 100 نانومتر، وبالمثل فإن NMs ثنائية وثلاثية الأبعاد لها حركة إلكترونية على طول المحاور x - y و x و y و z على التوالي.

تحدد القدرة على التنبؤ بخصائص NMs قيمة تصنيف NMs، وتعتمد خصائص NMs بشكل كبير على حدود الجسيمات، ولذلك، فإن تأثيرات الحجم الداخلي الكلاسيكية، مثل تقليل درجة الإنصهار وتعزيز الانتشار [28].



الشكل (II. 6) : تصنيف المواد النانوية (NMs).

II. 4. 2. تصنيف المواد النانوية حسب أصلها

يمكن تصنيف المواد النانوية على أساس أصلها إلى عدة فئات وتعتمد هذه التصنيفات على مصدر أو طريقة

إنتاج المواد النانوية، فيما يلي بعض التصنيفات الشائعة للمواد النانوية حسب أصلها [39]:

1. المواد النانوية الطبيعية

توجد هذه المواد في الطبيعة ولها أبعاد نانوية أو خصائص، وتشمل الجسيمات النانوية التي تكونت نتيجة للإنفجارات البركانية، والجسيمات النانوية في بعض أنواع الطين، والأنابيب النانوية التي تحدث بشكل طبيعي مثل تلك الموجودة في بعض المعادن [39].

2. المواد النانوية المعتمدة على الكربون

تشمل هذه الفئة المواد النانوية المكونة أساساً من ذرات الكربون وتشمل مثلاً: الجرافين وأنابيب الكربون النانوية، والفوليرين [39].

3. المواد النانوية الهندسية

تم تصميم هذه المواد النانوية، أو تصنيعها، أو هندستها بشكل متعمد لتطبيقات محددة وتشمل الجسيمات النانوية، والأسلاك النانوية، والأنابيب النانوية... الخ والتي تم إنشاؤها من خلال التخليق الكيميائي [39].

4. الجسيمات النانوية المعدنية وأكاسيد المعادن

الجسيمات النانوية المصنوعة من معادن مختلفة (مثل الفضة ، الذهب والحديد) أو أكاسيد المعادن (مثل أكسيد الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم)، وغالبًا ما تتمتع هذه الجسيمات بخصائص كهربائية أو بصرية أو تحفيزية جيدة [39].

5. المواد النانوية شبه الموصلة

تتكون هذه المواد عادةً من أشباه الموصلات ولها تطبيقات في مجال الضوئيات والإلكترونيات، ومن الأمثلة النقاط الكمومية والأسلاك النانوية المصنوعة من مواد مثل السيليكون [39].

6. المواد النانوية البوليمرية

مواد نانوية مكونة من بوليمرات أو جسيمات نانوية قائمة على البوليمر وتستخدم هذه المواد في توصيل الأدوية، الطلاءات، والتطبيقات الطبية الحيوية المختلفة [39].

7. المواد النانوية البيولوجية:

المواد النانوية المشتقة من مصادر بيولوجية أو يتم تجميعها باستخدام العمليات البيولوجية، مثل الجسيمات الشحمية، الجسيمات النانوية القائمة على البروتين، وتركيبات تكنولوجيا النانو للحمض النووي [39].

8. المواد النانوية الهجينة:

تجمع هذه المواد النانوية بين نوعين أو أكثر من المواد أو المواد النانوية المختلفة لتسخير الخصائص الفريدة، على سبيل المثال الجمع بين أنابيب الكربون النانوية والجسيمات النانوية المعدنية لإنشاء مركبات نانوية هجينة [39].

9. المواد النانوية المركبة:

المواد النانوية التي تتكون من مادة مصفوفة مع إضافات نانوية مدججة، على سبيل المثال المركبات النانوية البوليمرية مع مواد حشو نانوية مضافة مثل الطين أو أنابيب الكربون النانوية [39].

10. المواد النانوية ذاتية التجميع:

المواد النانوية التي تتشكل من خلال عمليات التجميع الذاتي حيث تقوم الجزيئات أو الجسيمات النانوية بترتيب نفسها في هياكل مرتبة، منها: المذيلات، والمستحلبات النانوية، والطبقات الأحادية المجمع ذاتيا [39] ، و توفر هذه التصنيفات نظرة عامة واسعة النطاق على مجموعة متنوعة من المواد النانوية المتاحة، ولكل منها خصائصها وتطبيقاتها الفريدة ويواصل الباحثون تطوير مواد نانوية جديدة وتحسين المواد الموجودة لمختلف الأغراض التكنولوجية والعلمية.

II. 4. 3. طرق تركيب الجسيمات النانوية

يتميز بين التصنيع على المستوى الجزيئي (التجميع الذاتي) وبين الصناعات الشكلية التقليدية وكذلك الحصول على جسيمات نانوية بأشكال مختلفة، حيث وضع العلماء مفهومين رئيسيين لتخليق الجسيمات النانوية [40].

❖ المفهوم الأول من الأعلى للأسفل Top-Down

يشير هذا المفهوم إلى تحول المواد ذات الحجم الكبير إلى حجم أصغر وصولاً إلى الحجم النانوي المطلوب فأصغر حجم أمكن الوصول إليه 100 نانومتر باستخدام الوسائل التقليدية كالتقطع والطحن أو التشریح والحفر أو بواسطة الطرق الفيزيائية كالإشعاع بالليزر أو التفكك الحراري، إذ تندرج طرق التحضير الفيزيائية والميكانيكية تحت هذا المفهوم [40].

❖ المفهوم الثاني من الأسفل للأعلى Bottom-up

يشير هذا المفهوم إلى بناء التراكيب النانوية ذرة بعد ذرة وجزئية بعد جزئية لتكون ذا حجم أكبر إذ يتم الحصول على جزيئات تتميز بصغر حجمها بحدود واحد نانومتر ومن الطرق المستعملة طريقة البناء الحيوي Biosynthesis التي تعتمد على سلسلة تفاعلات ومن أهمها عمليات الإختزال للمواد الحيوية، ويمتاز هذا المفهوم بالحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة وكذلك قلة هدر المادة الأصلية، إذ تندرج طرق التحضير الكيميائية والاحيائية ضمن هذا المفهوم [40].

II. 5. طرق تصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية

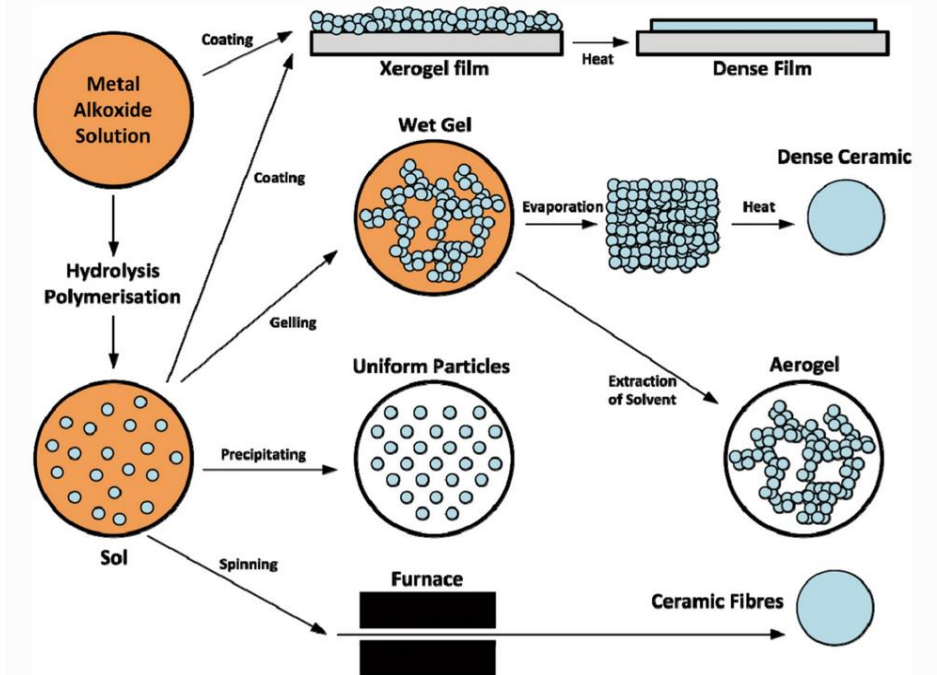
II. 5. 1. توليف NPs بواسطة Sol-Gel " طريقة فيزيائية "

مثل طريقة الغرويات (Colloids) و طريقة الهلام السائل (Sol-gel) و الشرائح (L-B films) وتتميز هذه الطرق بما يلي :

- ✓ تحتاج إلى تقنيات بسيطة
- ✓ غير مكلفة إذ أنها تحتاج إلى أجهزة أقل مقارنة بالطرق الفيزيائية
- ✓ تتطلب درجات حرارية منخفضة لتصنيعها
- ✓ تكون كميات المواد النانوية المصنعة بهذه الطرق كبيرة
- ✓ يمكن تصنيع المواد النانوية بأحجام وأشكال مختلفة
- ✓ تعد هذه الطرق آمنة

تستخدم أيضاً تقنية sol-gel على نطاق واسع لإنتاج مواد ذات بنية نانوية لأكاسيد المعادن في التطبيقات التقنية والتكنولوجية يبين الشكل (II. 7) رسماً تخطيطياً تمثيلاً لطريقة sol-gel ، يتم الحصول على المحلول الملحي

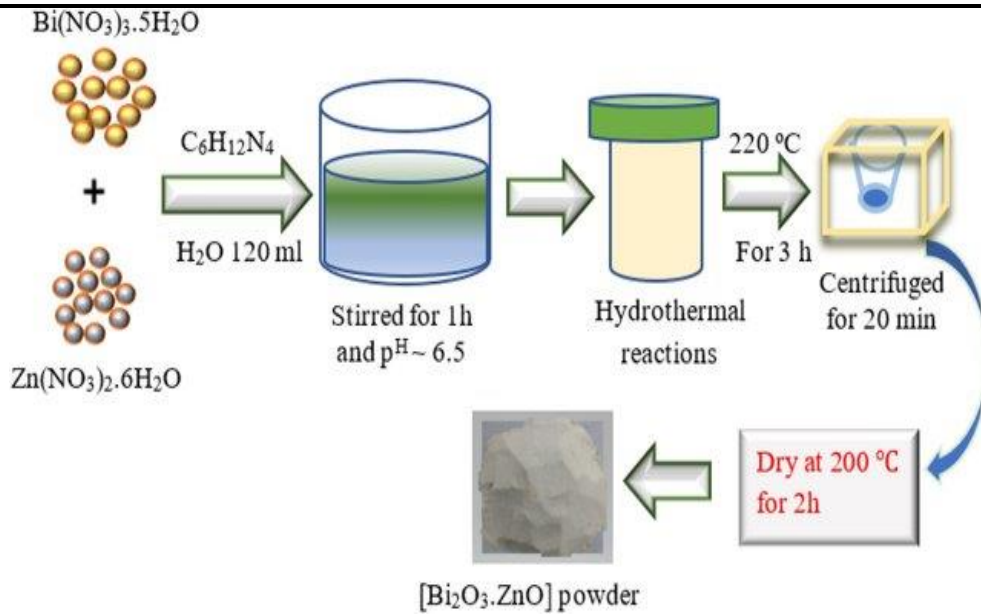
عن طريق تفاعلات التحلل المائي أو البلمرة عن طريق إضافة الكواشف المناسبة إلى المحلول الأولي، ويمكن ترسيب المحلول الملحي الناتج على سطح الركيزة من طبقة رقيقة عن طريق تقنيات الطلاء الدوراني أو الطلاء بالغمس، وعادةً ما تقوم هذه العملية بتكثيف المحلول الملحي أو إضافة البوليمرات لتحويل المحلول الملحي إلى مادة هلامية ويمكن استخدام الجل الذي تم الحصول عليه لتشكيل مواد مختلفة مثل جسيمات النانوية أو الزجاج أو السيراميك [41].



الشكل (II. 7): رسم تخطيطي تمثيلي لتقنية sol-gel (مستنسخة بإذن من بليني وآخرون [41]).

II. 5. 2. توليف NPs عن طريق العملية الحرارية المائية

تتم هذه الطريقة عادةً بآلية up-down والتي يتم فيها تقليص المادة إلى الحالة النانوية بآليات فيزيائية كالموجات الصوتية (ultra-sonication)، الإشعاع بالموجات الصغرى (microwave irradiation) و الطريقة الإلكتروليتوكيميائية (electrochemical method)، في هذه الطريقة يمكن استخدام أنبوب التسخين عند وزن البارومتري لدمج الجسيمات النانوية بواسطة تكثيف التبخير، و يتم تبخير العنصر المصدر للمادة النانوية داخل عوامة و الحرارة تقوم بتبخيره إلى غاز محمول، وإن هذه الطريقة تستخدم في بناء الجسيمات النانوية للذهب، الفضة، الرصاص، الكاديوم و كثير من الفلزات الأخرى [42]، و يوضح الشكل (II. 8) رسماً تخطيطياً تمثيلاً يوضح العملية الحرارية المائية.



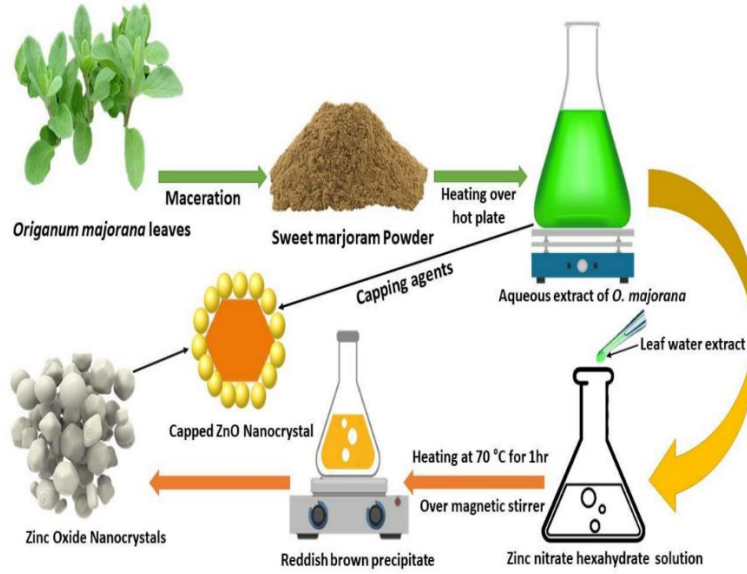
الشكل (II. 8) : رسم تخطيطي تمثيلي للعملية الحرارية المائية (مستنسخة بإذن من سينغ وآخرون [43]).

II. 5. 3. توليف NPs بواسطة الكيمياء الخضراء " توليف حيوي "

إن من عيوب الطريقتين الكيميائية و الفيزيائية أنهما مكلفتان نسبياً، فضلاً أن الطريقة الكيميائية تشتمل على استعمال عناصر و مركبات قد تكون ذات أثر سام و خطر على الباحثين، كما أن بعض المخاطر تتعدى خطورتها البيئة و الأحياء التي تعيش فيها، كما أن بعض الآليات الفيزيائية و الكيميائية تؤدي إلى إنتاج جسيمات نانوية لا تلائم الشكل و الحجم و النقاوة المطلوبة و لا يمكن التحكم بها، لذا فإن من الضروري البحث عن طريقة أكثر أماناً و دقة و أقل كلفة [44].

إن الطريقة الحيوية أو ما تعرف بالطريقة الخضراء (Green method) تتضمن الحصول على مواد أكثر تجانساً مع عيوب أقل، و فيها يمكن أن يتم بناء الجسيمات النانوية عن طريق كائن مجهري كالبكتيريا أو فطر أو طحالب أو مستخلص نباتي، إن العديد من الخصائص للكائن الحي كالمسارات الكيموحيوية، الفعاليات الإنزيمية، مراحل نمو الخلية و التفاعلات المثالية هي الإعتبارات التي تحدد إختيار الكائن أو مستخلصه لبناء الجسيمات النانوية [45]، في هذه الطريقة يتم إنتاج الجسيمات النانوية ضمن الوظائف الطبيعية للكائن، و لأن البكتيريا سريعة التطور و النمو و التكلفة المنخفضة و من السهل السيطرة على بيئتها، لذلك تعد الكائن الأكثر استخداماً في بناء الجسيمات النانوية، كما أن بعض الأجناس البكتيرية لها القدرة على حجب السمية لبعض الفلزات و المعادن الثقيلة، كما أن بناء المواد النانوية يمكن أن يكون داخل خلوي أو خارج خلوي مع الإنزيمات من خلال استخدام مزارع لكائنات حقيقية النواة سهلة الزرع و بسيطة الكتلة الحيوية كالمخمر و الأعفان، إن العوامل كالحضن و محلول الأيون

المعدني يؤثر على حجم الجسيمات النانوية المنتجة^[46]، حيث يوضح الشكل (9. II) رسماً تخطيطياً تمثيلاً يوضح الطريقة الخضراء لتصنيع الجسيمات النانوية .



الشكل (9. II) : رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة الخضراء (مستنسخة بإذن من ياسين وآخرون^[47]).

6. II. الشيتوزان في عمليات تكوين ووظائف الجسيمات النانوية المعدنية

يمكن أن يؤثر الشيتوزان على كل من عمليات التكوين والخصائص للجسيمات النانوية المعدنية، عندما يضاف بوليمر الشيتوزان موجب الشحنة إلى محلول التفاعل، يحدث التفاعل الكهروستاتيكي بين الشيتوزان المشحون بشحنة موجبة و الجسيمات النانوية سالبة الشحنة، أو يحدث التفاعل عن طريق امتصاص الشيتوزان على سطح الجسيمات النانوية المعدنية، مما يؤدي إلى تغليف الشيتوزان حول الجسيمات النانوية^[48].

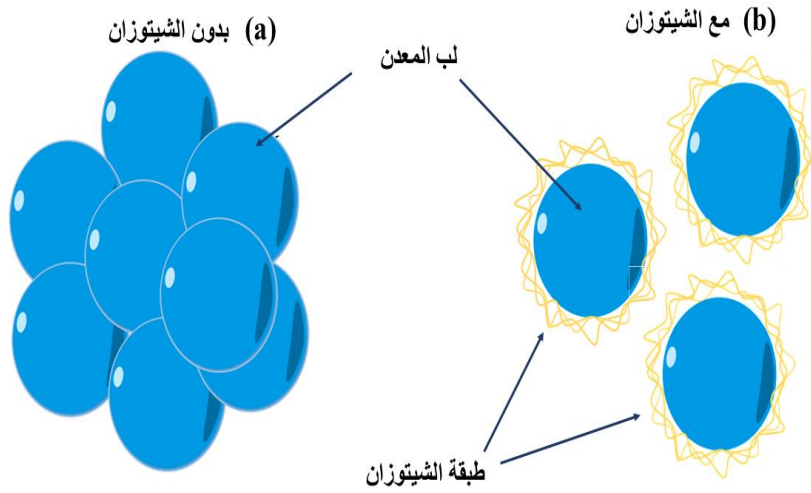
فيما يتعلق بعملية التكوين، يمكن أن يضاف الشيتوزان قبل أو أثناء تكوين الجسيمات النانوية، وبالتالي يؤثر الشيتوزان بشكل مباشر على تكوين هذه الجسيمات، في هذه الحالة يمكن أن يعمل الشيتوزان كعامل استقرار، وعامل اختزال، وعامل يمكن التحكم في حجمه، وعامل اتجاه الشكل لتخليق الجسيمات النانوية المعدنية^[48].

1. 6. II. الشيتوزان كعامل استقرار

عادة ما يتم اختيار البوليمرات الطبيعية كمثبت (كعامل استقرار) لتخليق الجسيمات النانوية المعدنية، مع التوافر، والتوافق الحيوي، والشحنة الموجبة للغاية، يصبح الشيتوزان عامل استقرار جيد للجسيمات النانوية المعدنية.

كما هو موضح في الشكل (10. II) ، يمكن للجسيمات النانوية المعدنية أن تتجمع بسهولة في المحلول بسبب تفاعلات فان دير فالز (Van der Waals) بين الأسطح المعدنية.

في المقابل ، الشيتوزان عبارة عن حاجز ستيريك (steric barrier) مع كثافة شحنته الموجبة مغطاة حول المعدن حيث يسمح التفاعل الكهروستاتيكي القوي بين الجسيمات النانوية المعدنية الموجبة الشحنة بتكوين محاليل جسيمات نانوية معدنية متجانسة ، كما هو موضح في الشكل (10.II) ، و أفادت العديد من الدراسات عن الأداء الجيد للشيتوزان كدور في تثبيت الجسيمات النانوية المعدنية، على سبيل المثال تم استخدام الشيتوزان كعامل استقرار (كثبت) لتوليف جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) بإستخدام نهج أخضر يعتمد على عملية أكسدة / عملية التعقيد مع تقليل الإشعاع فوق البنفسجي [49] ، في مثال آخر ، تم تصنيع جزيئات الذهب النانوية (AgNPs) في وجود الشيتوزان وحمض الستريك (citric acid) و كانت AgNPs المحضرة مستقرة في الطور المائي بدون أي تكتل [50].



الشكل (10.II): تأثير تغطية الشيتوزان على تشتت الجسيمات النانوية المعدنية: (a) تجميع الجسيمات النانوية المعدنية بدون عامل تغطية الشيتوزان في المحلول، (b) التشتت الجيد للجسيمات النانوية المعدنية مع وجود عامل تغطية الشيتوزان في المحلول.

II . 6 . 2. الشيتوزان كعامل اختزال أخضر

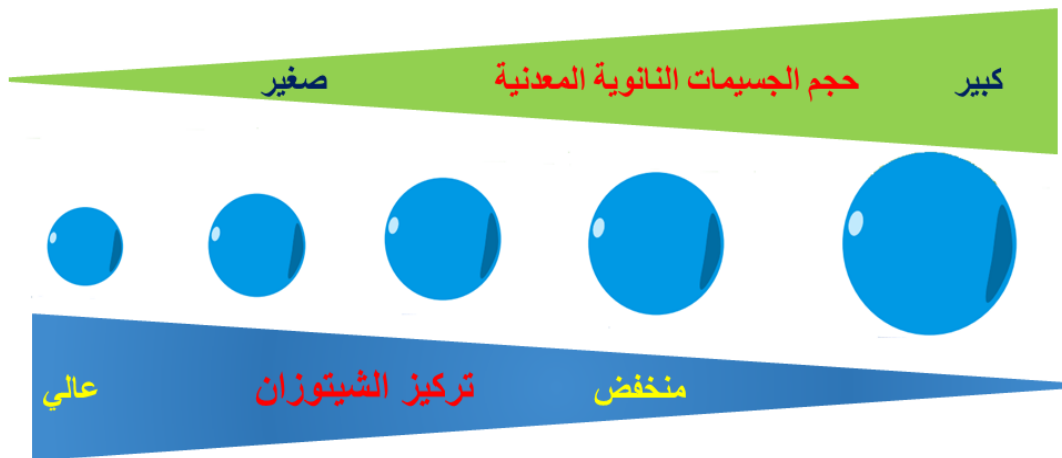
غالبا ما تستخدم عوامل الإختزال السامة في تخليق الجسيمات النانوية بالطرق الكيميائية، التي تطلق مواد كيميائية خطيرة بيئيا ، ومن أجل حماية البيئة تحتاج تخليق الجسيمات النانوية بواسطة الأساليب الخضراء والمواد الخضراء، حيث تشير العديد من التقارير إلى أن الشيتوزان يمكن أن يستخدم كعامل اختزال واستقرار في التخليق الأخضر لكل من الفضة والنحاس النانوية ويعمل كارابيتو وآخرون [51] على كشف آليات تفاعل الشيتوزان مع أيونات الفضة من خلال الإمتصاص بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحليل الأطياف الضوئية للأشعة السينية، و أظهرت النتائج التجريبية أن الإختزال السريع جدًا للفضة Ag في محلول الشيتوزان المائي يحدث في المراحل الأولى

للتفاعل وفي درجة حرارة الغرفة، ويحدث التفاعل بشكل أسرع عند زيادة درجة الحرارة، و توفر أكسدة الكحول أو مجموعات الجلوكوزيد من عدة مجموعات وظيفية في الشيتوزان الإلكتروليت الحر لتقليل Ag^+ إلى Ag^0 وتشكيل مجموعات الكربونيل.

بواسطة أطراف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (ذروة الامتصاص عند 262 نانومتر تقريباً، مما يشير إلى انتقال $n \rightarrow \pi^*$ في مجموعة كاربونيل) والتحليل الطيفي للإلكترون بالأشعة السينية (XPS)، أثبت الباحثون أن المنتجات الرئيسية في وسط التفاعل هي مجموعات الكربونيل، يؤدي طلاء / تغليف المعدن باستخدام الشيتوزان الموجبة إلى ظهور جزيئات نانوية موجبة الشحنة والإستقرار على المدى الطويل من حيث التجميع [48] ، و يُعد إنشاء بنية نانوية ذات غلاف وكزي استراتيجية فعالة لتحسين أداء الجسيمات النانوية المعدنية، تم استخدام الشيتوزان أيضاً كعامل اختزال صديق للبيئة لتصنيع الجسيمات النانوية باستخدام البنية النانوية ذات الغلاف الأساسي للعديد من التطبيقات.

II. 6. 3. الشيتوزان كعامل قابل للتحكم في الحجم

أثناء تكوين الجسيمات النانوية المعدنية في وجود الشيتوزان، فإن الشيتوزان المشحون إيجاباً له تفاعل إلكتروستاتيكي قوي مع نوى المعدن ويؤدي التركيز العالي للشيتوزان إلى تفاعل أقوى بين الشيتوزان والنواة المعدنية، ويمنع هذا التفاعل القوي ارتباط السلائف بالنواة المعدنية وبالتالي، فإن النوى المعدنية غير قادرة على النمو أكثر في وجود تركيز عالٍ من محلول الشيتوزان ، في دراسة أجراها Kalaivani وآخرون [52]، لاحظ أن تكوين AgNPs قد زاد بكفاءة في وجود الشيتوزان ، بالإضافة إلى ذلك انخفض حجم AgNPs بشكل ملحوظ عند تركيز أعلى من الشيتوزان (الشكل (11.II)).



الشكل (11.II): العلاقة بين تركيز الشيتوزان وحجم الجسيمات النانوية المعدنية.

II. 7. العوامل المؤثرة على تصنيع المركبات النانوية لأكاسيد المعادن

تشكل الجسيمات النانوية أثناء عملية التصنيع تحت تأثير العديد من العوامل التي تلعب دوراً مهماً في تحديد حجمها وشكلها وتوزيعها، وإن من أهم العوامل المؤثرة على تشكل الجسيمات النانوية خلال عملية التصنيع^[48].

[53].

1. المواد الأولية: نوعية المواد الأولية التي تُستخدم في عملية التصنيع تلعب دوراً أساسياً، وتختلف الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد الأولية والمركبات المستخدمة في التصنيع وتأثيرها على تشكل الجسيمات النانوية.
2. طريقة التصنيع: هناك العديد من الطرق المختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية، مثل الترسيب الكيميائي البخاري، وتقنيات الطيف الليزري، والترسيب الذوباني، والتصنيع بواسطة الكرات الصغيرة، والعديد من الطرق الأخرى، كل طريقة لها تأثيرات مختلفة على تشكل الجسيمات.
3. درجة الحرارة والضغط: درجة الحرارة والضغط خلال عملية التصنيع يمكن أن تؤثر بشكل كبير على تشكل الجسيمات النانوية، وأي تغيير في هذه العوامل يمكن أن يؤدي إلى تكوين هياكل نانوية مختلفة.
4. تركيز المواد والمذيبات: تركيز المواد والمذيبات المستخدمة في عملية التصنيع يمكن أن يؤثر على تشكل الجسيمات النانوية، وتغيير تركيز المواد يمكن أن يؤدي إلى تكوين جسيمات نانوية أصغر أو أكبر حجمًا.
5. معامل التفاعل السطحي: معامل التفاعل السطحي بين الجزيئات يمكن أن يؤثر على تجميعها وتشكلها، وتغيير معامل التفاعل السطحي يمكن أن يؤدي إلى تشكل جسيمات نانوية بترتيب هياكل مختلفة.
6. زمن التفاعل: مدى مدة عملية التفاعل والزمن اللازم لتشكيل الجسيمات يمكن أن يؤثر أيضًا على حجمها وتوزيعها، وتلعب هذه العوامل وغيرها دوراً مهماً في تشكل الجسيمات النانوية أثناء التصنيع، ولهذا فإن فهمها ومراقبتها أمرًا في غاية الأهمية لتحقيق الخصائص المطلوبة في المواد النانوية.

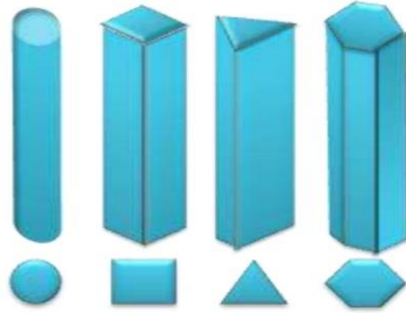
II. 8. مورفولوجيات الأكاسيد

يمكن تصنيع مجموعة واسعة من الهياكل النانوية لأكاسيد المعادن بحسب طريقة الصنع و العوامل المؤثرة في تشكل النانو التي ذكرت سابقاً، منها^[54]:

II. 8. 1. أسلاك متناهية الصغر

من المعروف أنها هياكل نانوية رفيعة، قطرها أصغر بكثير من الطول، والأسلاك النانوية لها أبعاد يمكن أن تختلف من بضعة نانومترات إلى مائة نانومتر للقطر ومن مئات النانومترات إلى عدة ميكرومترات للطول، أصبح هذا الهيكل موضوعاً لكثافة بحثية عالية بسبب هندستها الفريدة، لأنها تتمتع بميزة وجود بنية أحادية البعد، مساحة سطح

محددة كبيرة بالنسبة لحجم المادة، أسلاك نانوية صغيرة الأبعاد لها أشكال مقطوع عرضي مختلفة (الشكل (12.II)) دائرية، مربعة، الثلاثي والسداسي، بالإضافة إلى خصائصه الهيكلية الجيدة [55].



الشكل (12.II): أسلاك نانوية صغيرة الأبعاد.

II. 8. 2. ألياف نانوية

الألياف النانوية هي ألياف متناهية الصغر ذات أقطار صغيرة جداً، تتراوح من بضعة نانومترات إلى أكثر من مائة نانومتر، هذه الهياكل مثيرة للاهتمام بشكل خاص بسبب النسبة المحورية الكبيرة بسبب طولها الكبير، والذي له تأثير مباشر على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة [10, 56, 57].

II. 8. 3. الأنابيب النانوية

في السنوات الأخيرة، حظيت الأنابيب النانوية بإهتمام خاص نظراً لبنيتها الأنبوبية، فضلاً عن خصائصها الإلكترونية الضوئية المثيرة للاهتمام والمشابهة لخصائص الأسلاك النانوية، ومن ناحية أخرى فإن نسب السطح إلى الحجم وعامل الخشونة (FR) للأنابيب النانوية أعلى من تلك الخاصة بالأسلاك النانوية، ومنه الاهتمام باستخدامها في تطبيقات معينة، وتعتبر الخشونة هي معلمة مرتبطة بالعيوب الهندسية الدقيقة للسطح الحقيقي.

II. 8. 4. شكل المروحة

في سياق المركبات النانوية، يشير "شكل المروحة" عادةً إلى ترتيب محدد أو نمط توزيع للجسيمات النانوية داخل المادة المركبة، ويشير توزيع "شكل المروحة" إلى أن الجسيمات النانوية منتشرة داخل مادة المصفوفة بنمط يشبه شكل المروحة، وتشتع إلى الخارج من نقطة أو محور مركزي، ويمكن أن يكون لنمط التوزيع هذا تأثيرات محددة على الخصائص الميكانيكية أو الكهربائية أو الحرارية أو غيرها من الخصائص للمركب النانوي، اعتماداً على عوامل مثل تركيز الجسيمات النانوية، حجمها، شكلها ومحاذاتها داخل المصفوفة.

II. 8. 5. حلقات نانو / حلزونات نانو / نوابض نانو

هناك أيضاً أنواع أخرى من الهياكل النانوية لأكسيد المعادن، مثل الحلقات النانوية، أو الحلزونات النانوية، أو حتى النوابض النانوية، و يعتمد نمو هذه الهياكل النانوية على الأسطح القطبية، يمثل هذا الأخير بناء هذه الهياكل

التي تنمو على طول المستوى يتم الحصول على هذه الهياكل عن طريق الأحزمة النانوية المحملة على السطح والتي تتمتع بمرونة وقوة ميكانيكية عالية للغاية، إذا لم يتم تعويض الشحنات أثناء النمو، فإن المادة تميل إلى الطي لتقليل الطاقة الكهروستاتيكية، ويمكن أن تعطي بعد ذلك أشكالاً مختلفة مثل: حلقة مغلقة تشكل حلقة نانوية، حلزوني نانو أو زنبك نانو.

II . 8 . 6. البنية المكعبة

يتم تصنيع هياكل متوسطة المسامية من خلال عملية ترسيب البخار الصلب، ولها شكل أسطوانة متعددة السطوح منظمة على شكل قفص كروي وأصدافها المزخرفة، تم الحصول عليها عن طريق التجميع الذاتي لبلورات ZnO النانوية بعد عملية أكسدة السطح.

II . 9 . الجزء العملي

II . 9 . 1. التوليف الأخضر من مستخلصات الشيتوزان "بوليميرات"

يمثل التوليف الأخضر للجسيمات النانوية تقدماً مقارنة بالطرق الأخرى لأنه بسيط وفعال من حيث التكلفة وقابل للتكرار نسبياً، وغالباً ما يؤدي إلى مواد أكثر استقراراً، ويمكن أيضاً استخدام الكائنات الحية الدقيقة لإنتاج الجسيمات النانوية، ولكن معدل التوليف بطيء ولا يمكن استخدام هذه الطريقة إلا في عدد محدود من الأحجام والأشكال مقارنة بالطرق التي تتضمن مواد نباتية، وفي طريقة التوليف الأخضر، ليست هناك حاجة للضغط العالي أو الطاقة أو درجة الحرارة أو المواد الكيميائية السامة ولذلك فإن العديد من الباحثين اليوم يتعدون عن استخدام الطرق الإصطناعية، حيث تنتج النباتات جسيمات نانوية أكثر استقراراً مقارنة بالوسائل الأخرى، ومن السهل جداً زراعتها، كما أن خطر التلوث أقل [48].

غالباً ما تتضمن ممارسات التوليف الأخضر الحالية استخدام المصادر الطبيعية مثل: مستخلص أوراق النبات، مشتقات نباتية كالسيليلوز أو مشتقات حيوانية كالشيتوزان كما هو الحال في دراستنا واستخدام مذيبات غير خطرة ومواد قابلة للتحلل الحيوي ومتوافقة حيوياً وأيضاً اتباع عمليات موفرة للطاقة في تحضير الجسيمات النانوية.

بالنسبة لتخليق جسيمات أكاسيد المعادن النانوية باستخدام العوامل البيولوجية، يقترح أن الجزيئات الحيوية المختلفة هي المسؤولة عن تخليق الجسيمات النانوية داخل الخلايا وخارجها، وكذلك تأثير عوامل الإحتزال الحيوي على حجم وشكل الجسيمات النانوية، ويمكن أن يكون وجود المركبات الوظائف العضوية الساحبة أي الغنية بالإلكترونات مسؤولة بشكل مباشر وغير مباشر عن تقليل أيونات المعادن وإنشاء جزيئات أكاسيد المعادن النانوية ذات الصلة.

التحدي التالي الذي يواجهه الباحثين هو إيجاد بروتوكولات جديدة للإختزال الحيوي لأيون المعدن من أجل التوليف الأخضر لجزئيات أكسيد المعدن النانوية باستخدام مستخلصات حيوانية مثل البقايا الحيوانية كالعظام أو القواقع ...، مع ضمان آليات سهلة ومنخفضة التكلفة وصديقة للبيئة.

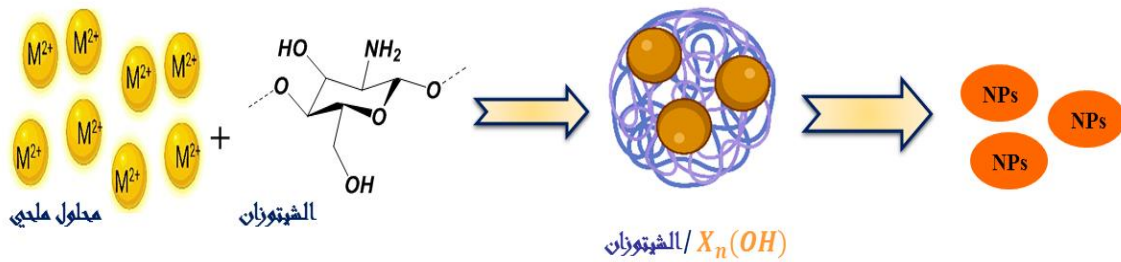
II . 9 . 2. آلية التوليف الأخضر للجسيمات النانوية بواسطة مستخلصات الشيتوزان

بشكل عام يمكن تصنيف آلية الاختزال الحيوي لأيونات المعادن باستخدام المستخلصات الشيتوزان إلى ثلاث مراحل رئيسية: مرحلة التنشيط ومرحلة النمو ومرحلة الإنهاء (الشكل (II.13)).

أ) مرحلة التنشيط: والتي يحدث خلالها الإختزال الحيوي، حيث يتم استعادة الأيونات المعدنية من سلائفها الملحية عن طريق وظائف العضوية الساحبة والمانحة، والجزئيات الحيوية ذات قدرات الإختزال، بالإضافة إلى ذلك انتقال أيونات المعادن من حالات الأكسدة الأحادية أو ثنائية التكافؤ إلى حالات التكافؤ الصفرية وإنتاج نواة ذرات المعدن المختزلة.

ب) مرحلة النمو: يتم خلالها دمج الجسيمات النانوية الصغيرة المجاورة تلقائيًا لتكوين جزيئات أكبر (التكوين المباشر للجسيمات النانوية عن طريق النواة والنمو غير المتجانسين ومزيد من تقليل الأيونات المعدنية وهي عملية تسمى نضج أوستفالد (Ostwald))، والتي يصاحبها زيادة في الإستقرار الديناميكي الحراري للجسيمات النانوية.

ج) مرحلة الإنهاء: تصل خلالها الجسيمات النانوية أخيرًا إلى أقصى نشاط ممكن ويتم تغطية شكل ثابت بواسطة الوظائف العضوية الساحبة والمانحة.



الشكل (II.13): آلية التوليف الأخضر لجسيمات أكسيد المعدن النانوية بواسطة الشيتوزان.

II . 9 . 3. تأثير الوظائف العضوية للشيتوزان في تفاعل الإختزال الحيوي

تتعلق آلية تفاعل الاختزال بشكل أساسي بالجزئيات الحيوية الحيوانية مثل المركبات العضوية، وهنا أثبت تفاعل الإختزال المقترح أن الوظائف العضوية الساحبة والمانحة هي عوامل أساسية في التخليق الحيوي للجسيمات النانوية المعدنية.

التخليق الحيوي لجسيمات أكاسيد المعادن النانوية، تحتوي المستخلصات الشيتوزان على عدة مجموعات وظيفية، بما في ذلك $C-H$ ، $O=H$ (الفينول والكحول)، و $N-H$ (أمين)، ويتم ترميزها بشكل أساسي على الوظائف العضوية الساحبة والمانحة للشيتوزان ويمكن أن تكون جزيئات دقيقة أو كبيرة أو كليهما، و تشارك هذه المواد والمركبات الكيميائية بشكل كامل في إنتاج الجسيمات النانوية، وتعتبر المركبات الفينولية هي الأكثر استخداما في التخليق الأخضر ويتميز هذا الأخير بوجود حلقة بنزين تحتوي على واحد أو أكثر من بدائل الهيدروكسي.

II. 9. 4. المواد والطرق

II. 9. 4. 1. المواد

كل المواد والمحاليل المعتمدة في هذا الفصل مبينة في الملحق I.

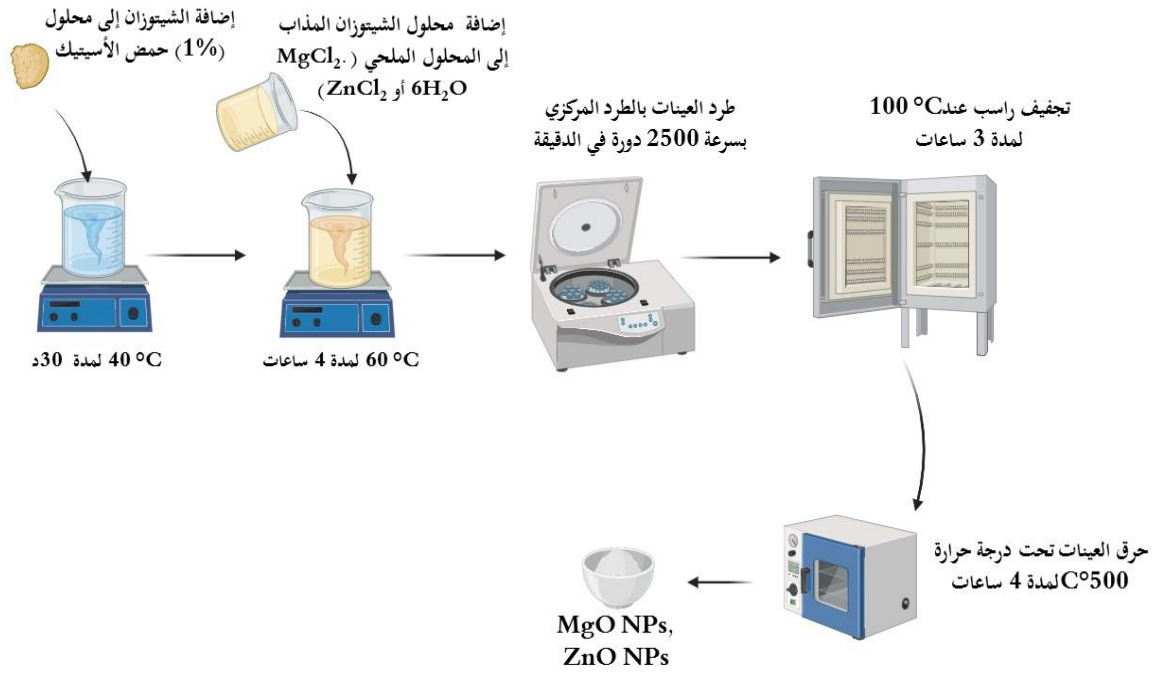
II. 9. 4. 2. المنهجية المعتمدة

- تحضير محاليل الشيتوزان

لإذابة الشيتوزان يتم وضع 1 غرام من الشيتوزان في محلول حمض الأسيتيك بتركيز 1% عند درجة $40^{\circ}C$ لمدة 30 دقيقة.

- التخليق الحيوي لـ MgO NPs و ZnO NPs

لتحضير MgO NPs و ZnO NPs من مستخلصات الشيتوزان كما هو موضح في الشكل (II.14)، يتم خلط 5 مل من محلول الشيتوزان المحضر مسبقاً مع 50 مل من محلول مائي يحتوي على $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ أو $ZnCl_2$ بتركيز 0.1 مولاري لكل محلول، تم تعديل الرقم الهيدروجيني لكل خليط بإضافة 0.1 مولاري من محلول هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) مع التقليب المستمر حتى يصبح الأس الهيدروجيني قاعدياً (الرقم الهيدروجيني يساوي 9) عند $60^{\circ}C$ لمدة 4 ساعات، ثم بعد ذلك غسل الراسب عدة مرات بالماء منزوع الأيونات، بالطرد المركزي بسرعة 2500 دورة في الدقيقة، ويتم تجفيف راسب في الفرن عند $100^{\circ}C$ لمدة 3 ساعات، أخيراً يتم حرق العينات في الفرن تحت درجة حرارة $500^{\circ}C$ لمدة 4 ساعات لإزالة جميع المخلفات العضوية؛ في الأخير تم الحصول على مسحوق MgO NPs و ZnO NPs.



الشكل (II.14): طريقة تحضير الجسيمات النانوية بواسطة الشيتوزان.

II. 9. 5. تقنيات التوصيف

استخدمت أربعة تقنيات لتشخيص المركبات النانوية قيد الدراسة ، تمثلت في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Ultraviolet visible spectrophotometer, Uv-visible)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) فضلا عن استخدام مجهرى طيف حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction, XRD) ، المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Election Microscope, SEM).

II. 9. 5. 1. الخصائص الهيكلية والمورفولوجية

- حيود الأشعة السينية (XRD)

يتم تشخيص المركبات النانوية باستخدام طيف حيود الأشعة السينية (XRD) وتم حساب الحجم البلوري لجسيمات النانوية باستخدام معادلة Debye-Scherrer: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ (1) حيث D وهو متوسط الحجم البلوري (nm) ، λ هو الطول الموجي للأشعة السينية (0.15406 نانومتر) ، K ثابت يساوي 0.9 و β هو العرض الكامل بنصف الحد الأقصى للقمة ؛ و θ هي زاوية براج Bragg .

- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

آلية عمل هذه التقنية مبينة في الفصل الأول (عنوان I. 4.5)، حيث فحصت العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح لمعرفة الصفات المظهرية و تركيب الجسيمات النانوية من حيث الشكل والحجم في وحدة المجهر الإلكتروني في مخبر التحاليل كرسبي بالأغواط.

II. 9. 5. 2. الخواص البصرية

- التحليل الطيفي للامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية

من أجل توصيف جسيمات أكسيد المغنيسيوم والزنك النانوية، تمت إذابة 0.1 مغ لكل من ZnO NPs و MgO NPs في 2 مل من الماء المقطر ثم وضعت في جهاز موجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة، تمت قراءة المحلول في جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية إذ رصد كل من الفحص البصري و الإمتصاصية وتم تقدير طاقة فجوة النطاق (Eg) باستخدام علاقة $(\alpha hv) = A (hv - E_g)^n$: Tauc (2) حيث α : معامل الإمتصاص ، h: ثابت بلانك ، A: ثابت ، Eg: فجوة الطاقة ، و n ثابت يساوي 1/2 لفجوة النطاق المباشرة.

- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

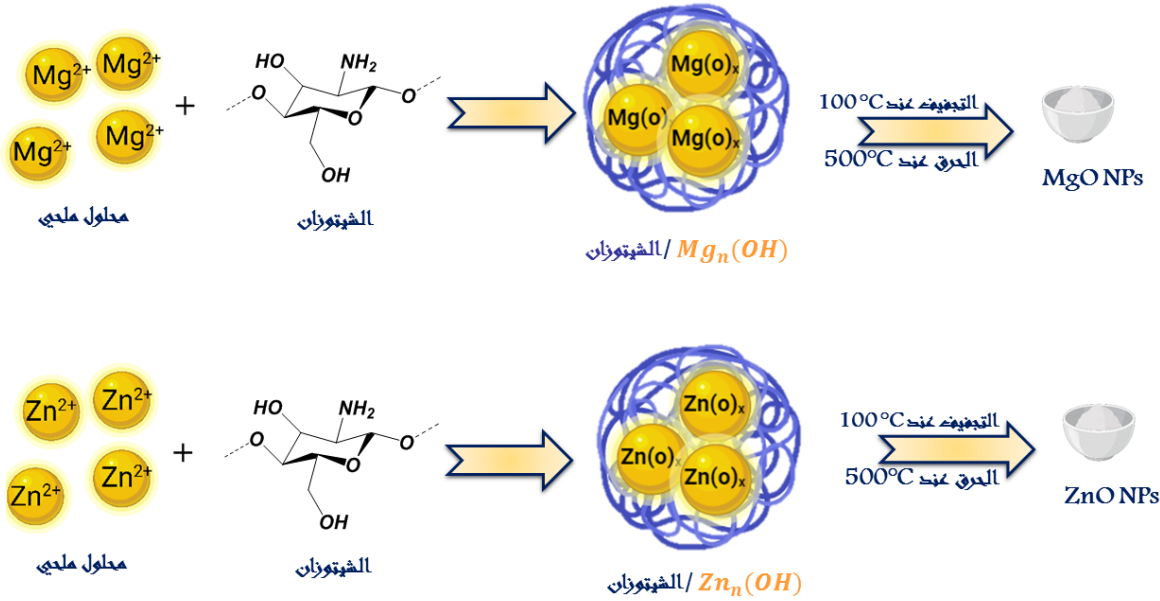
يعد التحليل الطيفي (FTIR) تقنية فريدة تسمح بالتحليل الكيميائي للعينات المحضرة والخصائص الوظيفية والمعلومات الهيكلية للمركب، وتتميز الجسيمات النانوية بقمم مميزة في طيف (FTIR)، مما يشير إلى وجود أو عدم وجود المجموعات الوظيفية المميزة لكل مركب ناتج؛ إذ يتم تشكيل أقرص من كل مركب من هذه المركبات مع بروميد البوتاسيوم (KBr) بعد طحنها بصورة جيدة ويتم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء في النطاق الموجي $400-4000\text{cm}^{-1}$.

II. 10. النتائج والمناقشة

II. 1.10. الإختزال الحيوي لأيونات الزنك والمغنيسيوم والآلية التفاعل

- الآلية:

الآلية المقترحة لهذا التفاعل مبينة في المعادلة التالية:



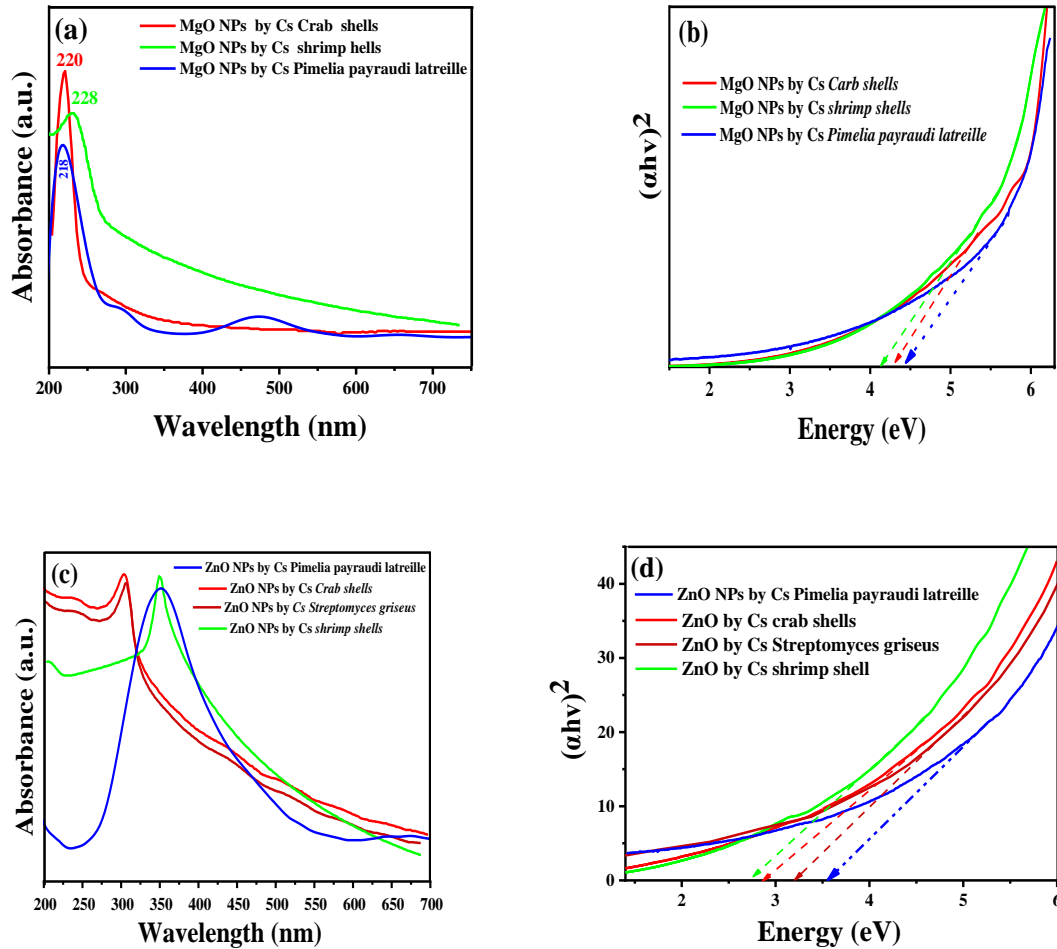
الشكل (15.II): آلية التفاعل.

II. 2.10. توصيف جسيمات أكاسيد النانوية

- مطياف الإمتصاص المرئي والأشعة فوق البنفسجية

يوضح الشكل (16.II) (a,c) أطيف UV-Vis للجسيمات النانوية (MgO NPs ، ZnO ، MgO NPs) ، حيث تُظهر أطيف UV-Vis لـ MgO NPs (الشكل 16.II) (a) نطاقات امتصاص مميزة عند 218 ، 220 و 228 نانومتر، من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille* ، قشور السلطعون و قشور الجمبري على التوالي، تم حساب طاقة فجوة النطاق الخاصة بـ MgO NPs من الرسم $(hv)^2$ بدلالة الطاقة (eV) كما هو موضح في الشكل (16.II) (b) ، حيث تبلغ طاقات فجوة النطاق لـ MgO NPs من الشيتوزان المصنع حوالي 3.34، 4.30، و 4.15 إلكترون فولط على التوالي.

أما بالنسبة لأطيف UV-Vis لـ ZnO NPs الشكل (16.II) (c) تظهر نطاقات امتصاص مميزة عند 321، 328، 330 و 343 نانومتر ، من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille* ، قشور السلطعون، قشور الجمبري وبكتيريا *Streptomyces griseus* على التوالي ، تم حساب طاقة فجوة النطاق الخاصة بـ ZnO NPs من الرسم $(hv)^2$ بدلالة الطاقة (eV) كما هو موضح في الشكل (16.II) (d) ، تبلغ طاقات فجوة النطاق لـ ZnO NPs حوالي 2.73، 2.87، 3.21، 3.34 إلكترون فولط على التوالي.

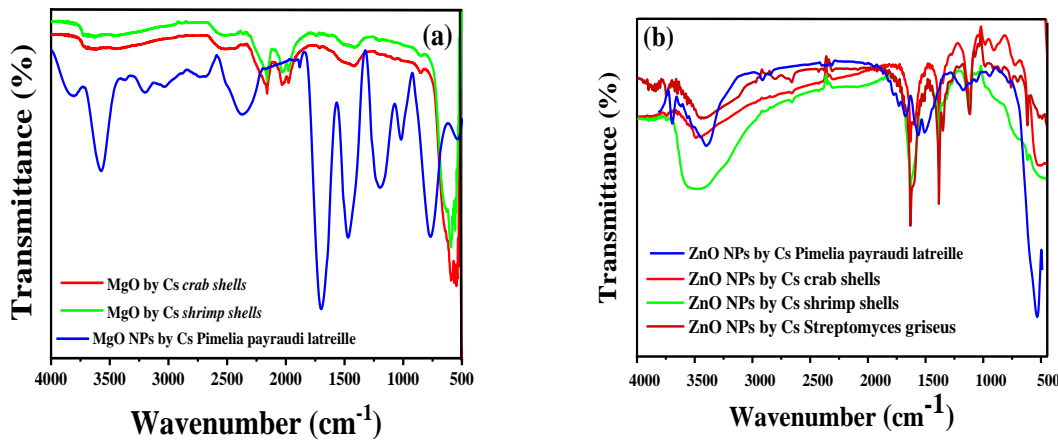


الشكل (16.11): منحني أطيف UV-Vis و فجوة الطاقة الضوئية لـ MgO NPs (a,b) و ZnO NPs (c,d).

- جهاز "فوربييه" لتحويل طيف الأشعة تحت الحمراء

يوضح الشكل (17.11) أطيف FTIR (المجموعات الوظيفية) للجسيمات النانوية (MgO NPs، ZnO NPs،) المصنعة من الشيتوزان المعزول من مصادر مختلفة، و يُظهر تحليل أطيف MgO NPs نطاق اهتزاز تمدد لمجموعة O-H من الماء إلى نطاق امتصاص عريض عند $3455-3700\text{ cm}^{-1}$ ، و نطاق امتصاص قوي عند $1638-1614\text{ cm}^{-1}$ إلى اهتزاز C = C، بينما تتوافق الذروة عند $1399-1363\text{ cm}^{-1}$ مع اهتزاز C = O، يُعزى النطاق العريض عند حوالي $769-433\text{ cm}^{-1}$ إلى اهتزاز الإنحناء بين المعدن والأكسجين، يتوافق شريط التمدد عند حوالي $673-673\text{ cm}^{-1}$ إلى اهتزاز تمدد Mg-O، قد تختلف المواضع والشدة المحددة لهذه القمم اعتمادًا على ظروف التصنيع، مصدر و طريقة استخراج الشيتوزان وخصائصها.

يعرض الشكل (II. 17) (b) أطياف FTIR لـ ZnO NPs حيث تظهر القمم الواسعة الكبيرة في المنطقة العلوية بين 2917 و 3925 cm^{-1} ناتجة عن اهتزاز التمدد لمجموعات الهيدروكسيل (OH) ومجموعات amide I و amide II مسؤولة عن القمم حول $1727-1641$ cm^{-1} ، و اهتزاز الإنحناء C-H عند تردد ما بين ($1426-1377$ cm^{-1})، اهتزازات التمدد (C-O) عند تردد $1010-1125$ cm^{-1} ، واهتزاز مجموعة الأمين C-N الممتد ($774-720$ cm^{-1}) هي خصائص قمم الشيتوزان، يمكن رؤية اهتزازات تشوه الإنحناء لـ ZnO NPs من القمم عند $1636-1650$ cm^{-1} المقابلة لتمدد C = O للمجموعة الوظيفية، و تعتبر اهتزازات التمدد لروابط Zn-O عند $422-639$ cm^{-1} ، دليلاً على تكوين جسيمات الزنك النانوية (إنظر إلى الملحق II).



الشكل (II. 17): أطياف FTIR للمركبات النانوية المصنعة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة: (a) أطياف MgO NPs و (b) أطياف ZnO NPs.

- حيود الأشعة السينية (XRD)

يوضح الشكل (II. 18) أنماط XRD لـ ZnO NPs المصنَّع من الشيتوزان من *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، قشور الخميري وبكتيريا *Streptomyces griseus*، في طيف ZnO NPs المصنَّع من الشيتوزان *Pimelia payraudi latreille*، كانت قمم عند 2θ تساوي 31.9° ، 34.6° ، 36.4° ، 47.76° ، 56.7° ، 63.0° ، 66.5° ، 68.1° ، 69.2° ، 72.8° و 77.9° تتوافق مع (100)، (002)، (101)، (102) و (110) و (103) و (200) و (112) و (201) و (004) و (202) على التوالي، هذا يتوافق مع بطاقة (JCPDS 00-036-1451).

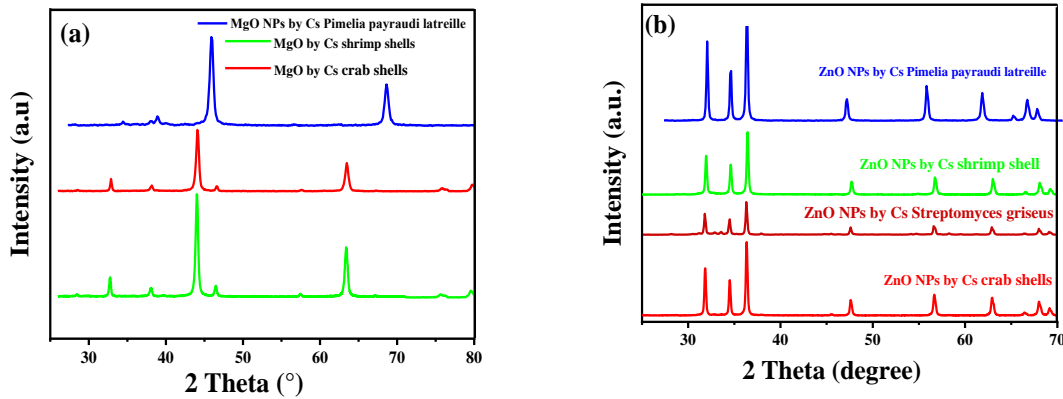
أما بالنسبة لـ ZnO NPs من قشور السلطعون، قشور الجمبري وبكتيريا *Streptomyces griseus*، فكانت قمم الحيود المسمى (100) و (002) و (101) و (102) و (110) و (103) و (200) و (112) و (201) هي في حالة جيدة تتلاءم مع هيكل ZnO wurtzite السداسي و تتوافق مع بطاقة (01-079-0205) JCPDS؛ في جميع أطيف ZnO NPs لم يلاحظ أي قمم أخرى، مما يشير إلى درجة نقاء عالية وتبلور من ZnO NPs المصنع.

تم حساب الحجم البلوري لـ ZnO NPs و MgO NPs باستخدام معادلة Debye-Scherer (الموضحة في قسم I . 5 . 3)، ويوضح الجدول (1.II) حسابات XRD (الحجم البلوري والشبكة المعلمات) للجسيمات النانوية المحضرة، بلغ متوسط الحجم البلوري لـ MgO NPs حوالي 17، 43.1 و 42.9 نانومتر، من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، و قشور الجمبري على التوالي، و كان الحجم البلوري لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، قشور الجمبري وبكتيريا *Streptomyces griseus* يساوي 29، 36.3، 36.3 و 36.5 على التوالي.

الجدول (1.II): حسابات XRD لجسيمات النانوية المحضرة.

Lattice parameter		متوسط الحجم	FHWM	2θ (°)	المركب
(Å)		البلوري (nm)			
c	a				
2.98	2.44	17	51.0	42.82	MgONPs by chitosan <i>Pimelia payraudi latreille</i>
4.86	3.25	42.9	0.481	42.69	MgONPs by chitosan of <i>shrimp shells</i>
4.48	3.25	43.1	0.421	42.75	MgONPs by chitosan of <i>crab shells</i>
5.60	2.84	29	0.29	36.39	ZnO NPs by chitosan <i>Pimelia payraudi latreille</i>

5.19	3.25	36.3	0.2657	36.3	ZnO NPs by chitosan of <i>shrimp shells</i>
5.17	3.23	36.5	0.253	36.5	ZnO NPs by chitosan of <i>crab shells</i>
5.19	3.24	36.3	0.2423	36.3	ZnO NPs by chitosan of <i>Streptomyces griseus bacteria</i>



الشكل (II. 18): أطياف الأشعة السينية (XRD) للمركبات النانوية المصنعة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة: (a) أطياف MgO NPs و (b) أطياف ZnO NPs.

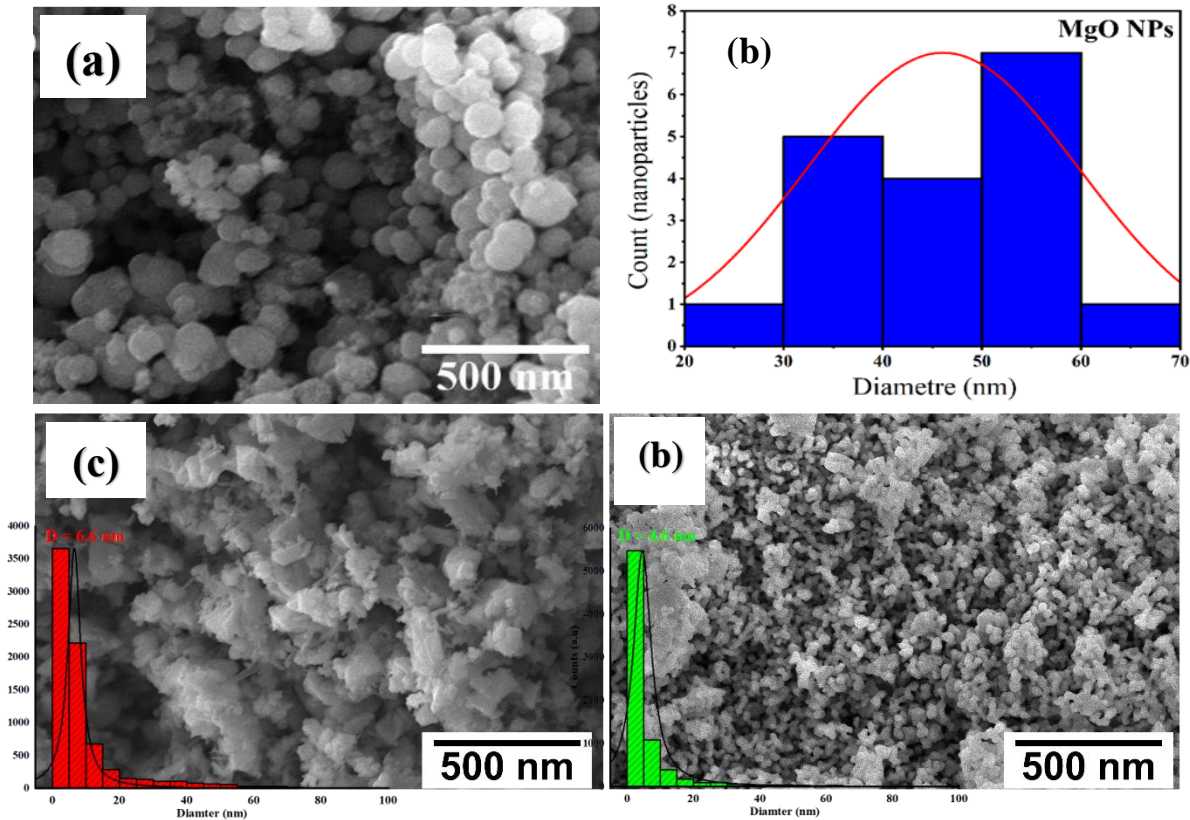
- المجهر الإلكتروني الماسح

تم فحص مورفولوجيا الجسيمات من ZnO NPs و MgO NPs باستخدام SEM / EDX ، كما هو مبين في الشكل (II. 19)، الشكل (II. 20) ، يتأثر الشكل وحجم الجسيمات لـ ZnO NPs و MgO NPs بعدة عوامل، مثل تركيز الملح ، تركيز الشيتوزان ، درجة الحموضة للمحلول ودرجة الحرارة [58]. [59]

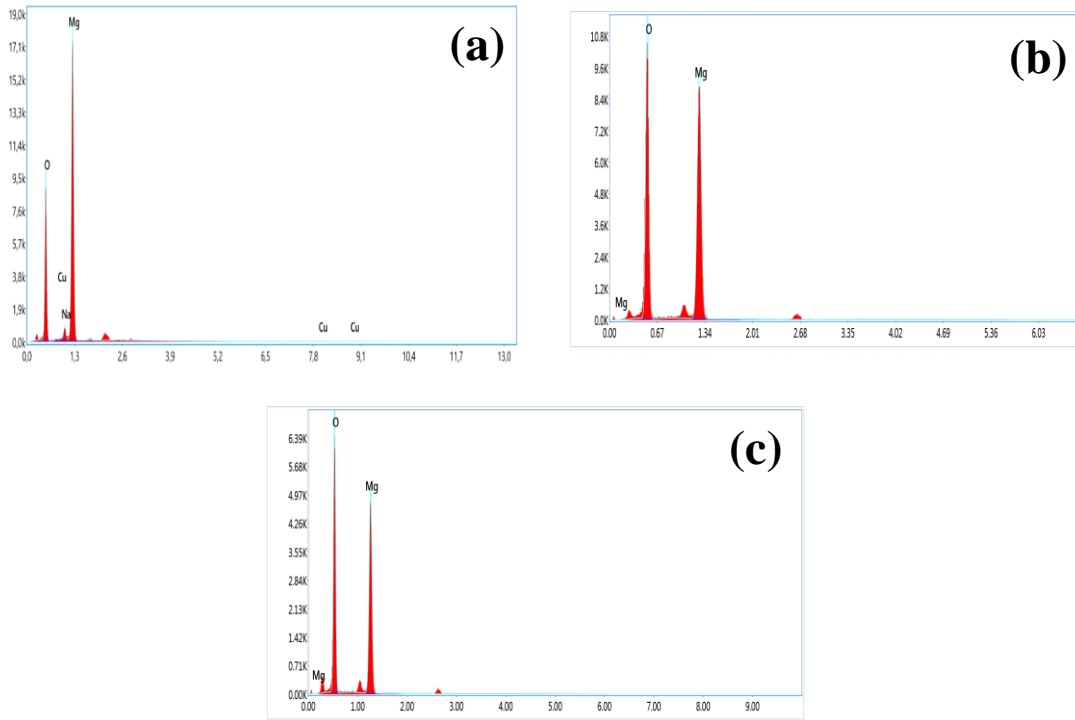
تظهر صور SEM أن MgO NPs من المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من *Pimelia payraudi latreille* لها شكل كروي (الشكل (II. 19) (a)) وأظهرت MgO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور السلطعون شكلاً مكعب الشكل (الشكل (II. 19) (c)) ، بينما أظهرت MgO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان من قشور الجمبري شكلاً كروياً متكتلاً (الشكل (II. 19) (d)) و توضح الرسوم البيانية لتوزيع حجم الجسيمات أن متوسط توزيع حجم MgO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من *Pimelia payraudi latreille* حوالي 20-70 نانومتر و قشور السلطعون على أنه

6.6±0.5 نانومتر ، أما بالنسبة إلى MgO NPs المنتجة باستخدام قشور الجمبري ، وجد أن متوسط توزيع الحجم يبلغ 4.6±0.4 نانومتر [60].

يوضح تحليل عناصر EDX (الشكل (20.II) ، والجدول (2.II)) أن Mg و O كانا موجودين في MgO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من *Pimelia payraudi latreille* بنسب ذرية 50.66 و 48.78% على التوالي (الشكل (20.II) (a)) ، تم العثور على الأكسجين والمغنيسيوم في MgO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور السلطعون بنسب ذرية 60.20 و 39.8% على التوالي (الشكل (20.II) (b)) ، وفي MgO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور الجمبري بنسب ذرية 62.40 و 37.6% على التوالي (الشكل (20.II) (c)).



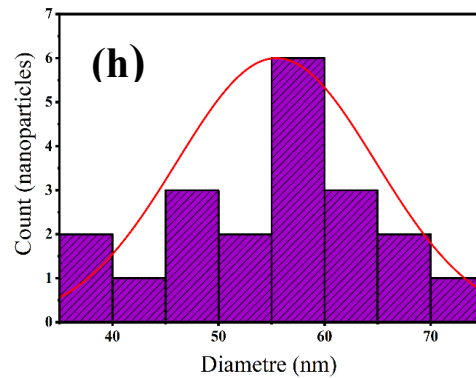
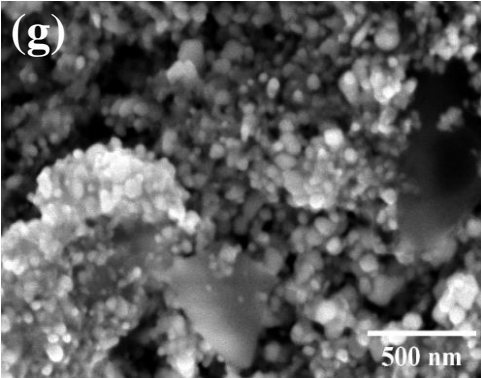
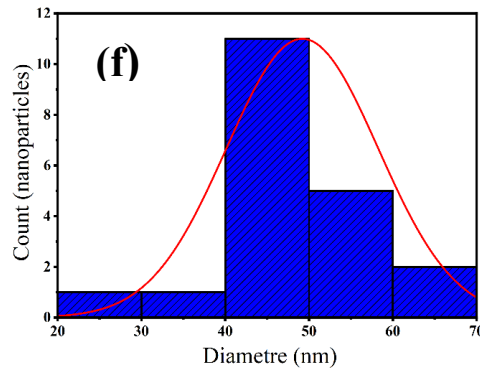
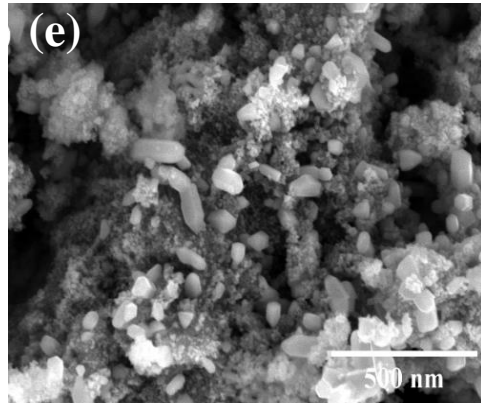
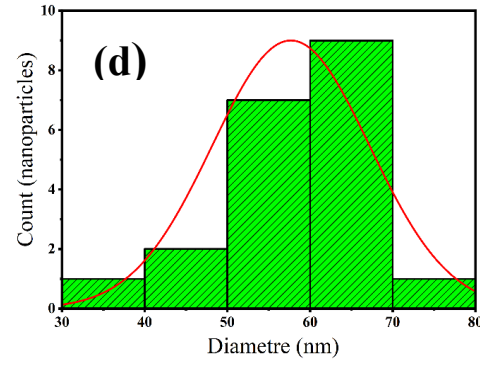
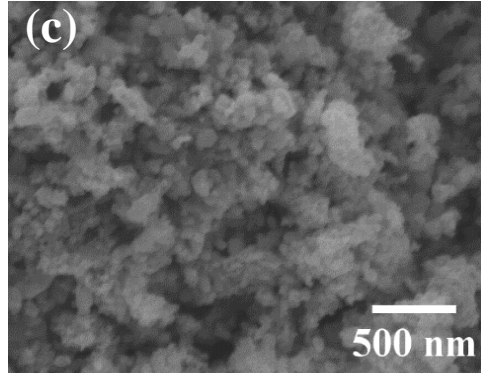
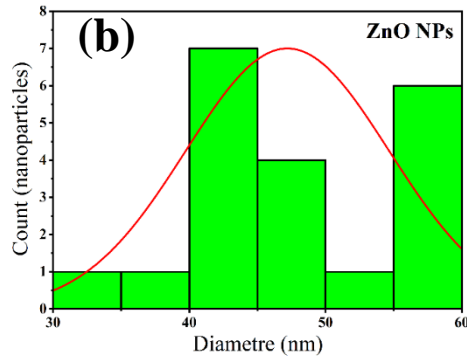
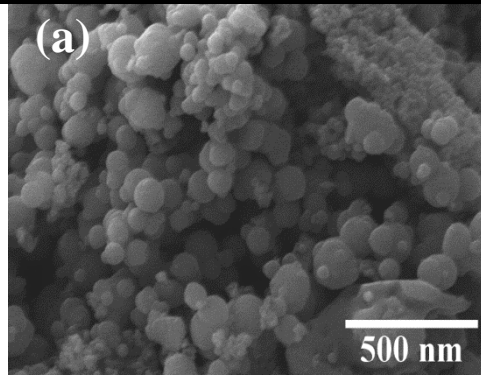
الشكل (19.II): صور SEM و توزيعات حجم الجسيمات لـ MgO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille* (a,b)، قشور السلطعون (c)، و قشور الجمبري (d).



الشكل (II. 20): صور EDX لـ MgO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء (a) *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون (b)، و قشور الجمبري (c).

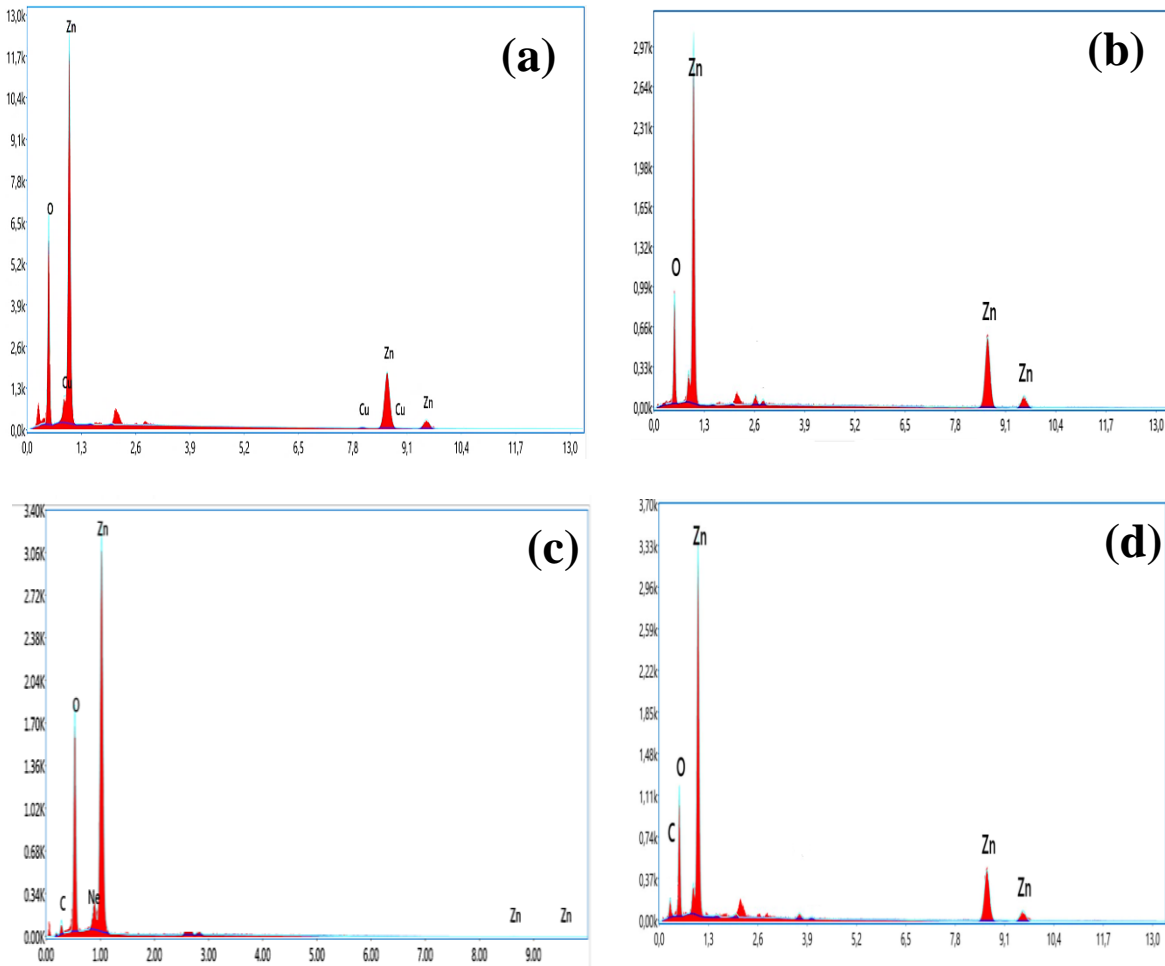
تظهر صور SEM كما هو موضح في الشكل (II. 21) أن ZnO NPs من المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من *Pimelia payraudi latreille* لها شكل كروي (الشكل (II. 21) (a)) و أظهرت ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور السلطعون ، قشور الجمبري ، بكتيريا *Streptomyces griseus* تميزت بأشكال كروية عشوائية متكتلة (الشكل (II. 21) (c, e, g)).

توضح الرسوم البيانية لتوزيع حجم الجسيمات (الشكل (II. 21) (b)) أن متوسط توزيع حجم ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من *Pimelia payraudi latreille* حوالي 30-60 نانومتر و متوسط توزيع حجم ZnO NPs بواسطة السلطعون كان حوالي 30-80 نانومتر (الشكل (II. 21) (d)) ، (20-70 نانومتر لـ ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور الجمبري (الشكل (II. 21) (f)) ، و 35-75 نانومتر لـ ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج بواسطة بكتيريا *Streptomyces griseus* (الشكل (II. 21) (h)).



الشكل (II. 21): صور SEM و توزيعات حجم الجسيمات ل ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille* (a,b)، قشور السلطعون (c,d)، قشور الجمبري (e,f) و بكتيريا *Streptomyces griseus* (g,h).

وفقًا لتحليل عناصر EDX (الشكل (22.II)) ، و (الجدول (2.II)) ، كان كانت تركيبات الكتلة الذرية ل Zn و O في المركب ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من خنفساء *Pimelia payraudi latreille* ، في 36.10% و 62.60% على التوالي (الشكل (22.II) (a)) و Zn و O موجودين في ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور الجمبري مع كسر ذري بنسبة 52.01% و 47.99% على التوالي (الشكل (22.II) (b)) ، وفي ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من قشور السلطعون مع كسر ذري من 52.59% و 34.16% على التوالي (الشكل (22.II) (c)) ، و وفقًا لـ ZnO NPs المحضر باستخدام الشيتوزان المستخرج من بكتيريا *Streptomyces griseus* ، كانت الكتل الذرية ل Zn و O في 26.80% و 51.13% على التوالي (الشكل (22.II) (d)).



الشكل (22.II): صور EDX لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء (a) *Pimelia payraudi latreille* ، قشور السلطعون (b) ، قشور الجمبري (c) وبكتيريا (d) *Streptomyces griseus*.

الجدول (II. 2): تكوين العناصر للمركبات النانوية (MgO NPs و ZnO NPs) المصنعة من الشيتوزان

المستخرج من مصادر مختلفة.

التركيب		المركب
النسبة المئوية الذرية (%)	العنصر	
48.78	O	MgO NPs by chitosan of <i>Pimelia payraudi latreille</i>
50.66	Mg	
0.16	Cu	
0.40	Na	
100	المجموع	
60.20	O	MgO NPs by chitosan of <i>crab shells</i>
39.8	Mg	
100	المجموع	
62.40	O	MgO NPs by chitosan of <i>shrimp shells</i>
37.6	Mg	
100	المجموع	
62.60	O	ZnO NPs by chitosan <i>Pimelia payraudi latreille</i>
36.10	Zn	
0.27	Cu	
1.03	Na	
100	المجموع	
52.01	O	ZnO NPs by chitosan of <i>shrimp shells</i>
47.99	Zn	
100	المجموع	
12.43	C	ZnO NPs by chitosan of <i>crab shells</i>
52.59	O	
0.82	Ne	
34.16	Zn	
100	المجموع	
22.07	C	ZnO NPs by CS of <i>Streptomyces griseus bacteria</i>
51.13	O	
26.8	Zn	
100	المجموع	

II. 11. خلاصة الفصل

الشيتوزان عبارة عن بوليمر حيوي وفير مع مجموعات وظيفية كيميائية يمكن تعديلها واستخدامها في مجموعة متنوعة من التطبيقات، بما في ذلك كمعدّل للسطح وعامل للتحكم في النمو في تخليق الجسيمات النانوية، في هذا الفصل، تم تحضير ZnO NPs و MgO NPs باستخدام مصادر الشيتوزان المختلفة (*Pimelia payraudi latreille*، قشور الجمبري، وقشور السلطعون، وبكتيريا *Streptomyces griseus*) كعامل إحتزال، و أدت مصادر الشيتوزان المختلفة إلى درجات مختلفة من تثبيت ZnO NPs كذلك بالنسبة MgO NPs، مما أثر على تكوين أكاسيد المعادن النانوية مع الإختلافات الملحوظة في أحجام البلورات وأحجام الجسيمات وطاقات فجوة النطاق مما أثر حتما على الفاعلية سواء في المجال الحيوي أو الصناعي.

- [1] M. Salari, "Applications of nanotechnology in construction: A Short Review," *Advances in Applied NanoBio-Technologies*, vol. 3, pp. 82-86, 2022.
- [2] C. Sequeira, "Silver Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensors," *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, vol. 40, pp. 32438-32443, 2021.
- [3] A. A. Alhamad, S. Zeghoud, I. B. Amor, A. Zaater, A. B. Amor, A. Aouadif, *et al.*, "AA short review of nanomaterials: synthesis methods, properties, and applications," *Algerian Journal of Chemical Engineering AJCE*, vol. 1, pp. 01-07, 2023.
- [4] V. Harish, D. Tewari, M. Gaur, A. B. Yadav, S. Swaroop, M. Bechelany, *et al.*, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: Bioimaging, biosensing, drug delivery, tissue engineering, antimicrobial, and agro-food applications," *Nanomaterials*, vol. 12, p. 457, 2022.
- [5] Z. Zlámálová Cílová, V. Čistáková, R. Kozáková, and L. Lapčák, "Chemistry and Production Technology of Hallstatt Period Glass Beads from Bohemia," *Materials*, vol. 15, p. 5740, 2022.
- [6] L. Pokrajac, A. Abbas, W. Chrzanowski, G. M. Dias, B. J. Eggleton, S. Maguire, *et al.*, "Nanotechnology for a sustainable future: Addressing global challenges with the international network4sustainable nanotechnology," ed: ACS Publications, 2021.
- [7] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, "An introduction to nanotechnology," in *Interface science and technology*. vol. 28, ed: Elsevier, 2019, pp. 1-27.
- [8] J. Olchowik, R. M. Bzdyk, M. Studnicki, M. Bederska-Błaszczyk, A. Urban, and M. Aleksandrowicz-Trzcińska, "The effect of silver and copper nanoparticles on the condition of english oak (*Quercus robur* L.) seedlings in a container nursery experiment," *Forests*, vol. 8, p. 310, 2017.
- [9] E. A. Loshchinina, E. P. Vetchinkina, M. A. Kupryashina, V. F. Kursky, and V. E. Nikitina, "Nanoparticles synthesis by *Agaricus* soil basidiomycetes," *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 126, pp. 44-52, 2018.
- [10] Z. Alhalili, "Metal Oxides Nanoparticles: General Structural Description, Chemical, Physical, and Biological Synthesis Methods, Role in Pesticides and Heavy Metal Removal through Wastewater Treatment," *Molecules*, vol. 28, p. 3086, 2023.
- [11] X. Liu, D. Wang, and Y. Li, "Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures," *Nano Today*, vol. 7, pp. 448-466, 2012.

- [12] T. Naseem and T. Durrani, "The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review," *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 3 ,pp. 59-75, 2021.
- [13] M. F. Gómez-Núñez, M. Castillo-López, F. Sevilla-Castillo, O. J. Roque-Reyes, F. Romero-Lechuga, D. I. Medina-Santos, *et al.*, "Nanoparticle-based devices in the control of antibiotic resistant bacteria," *Frontiers in microbiology* ,vol. 11, p. 563821, 2020.
- [14] H. M. Fahmy, R. E. S. Eldin, E. S. A. Serea, N. M. Gomaa, G. M. AboElmagd, S. A. Salem, *et al.*, "Advances in nanotechnology and antibacterial properties of biodegradable food packaging materials," *RSC advances*, vol. 10, pp ,20484-20467 . 2020
- [15] A. S. Joshi, P. Singh, and I. Mijakovic, "Interactions of gold and silver nanoparticles with bacterial biofilms: Molecular interactions behind inhibition and resistance," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, p. 765.2020 ,8
- [16] E. A. Warren and C. K. Payne, "Cellular binding of nanoparticles disrupts the membrane potential," *RSC advances*, vol. 5, pp. 13660-13666, 2015.
- [17] S. Dwivedi, R. Wahab, F. Khan, Y. K. Mishra, J. Musarrat, and A. A. Al-Khedhairy, "Reactive oxygen species mediated bacterial biofilm inhibition via zinc oxide nanoparticles and their statistical determination," *PloS one*, vol. 9, p. e111289, 2014.
- [18] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *Feynman and computation*, vol. 63, p. 76.2018 ,
- [19] J. M. V. Makabenta, A. Nabawy, C.-H. Li, S. Schmidt-Malan, R. Patel, and V. M. Rotello, "Nanomaterial-based therapeutics for antibiotic-resistant bacterial infections," *Nature Reviews Microbiology*, vol. 19, pp. 23-36, 2021.
- [20] K. Skłodowski ,S. J. Chmielewska-Deptuła, E. Piktel, P. Wolak, T. Wollny, and R. Bucki, "Metallic nanosystems in the development of antimicrobial strategies with high antimicrobial activity and high biocompatibility," *International Journal of Molecular Sciences*, vol ,24 .p. 2104, 2023.
- [21] K. Zhang, X. Song, M. Liu, M. Chen, J. Li, and J. Han, "Review on the Use of Magnetic Nanoparticles in the Detection of Environmental Pollutants," *Water*, vol. 15, p. 3077, 2023.
- [22] L. M. Sanchez, D. A. Martin, V. A. Alvarez, and J. S. Gonzalez, "Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 543, pp. 28-37, 2018.

- [23] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, and T. R. Lee, "Tuning the magnetic properties of nanoparticles," *International journal of molecular sciences*, vol. 14, pp. 15977-16009, 2013.
- [24] A. A. Ghassan, N.-A. Mijan, and Y. H. Taufiq-Yap, "Nanomaterials: an overview of nanorods synthesis and optimization," *Nanorods and nanocomposites*, vol. 11, pp. 8-33, 2019.
- [25] B. García-Merino, E. Bringas, and I. Ortiz, "Synthesis and applications of surface-modified magnetic nanoparticles: Progress and future prospects," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 38, pp. 821-842, 2022.
- [26] S. Rotundo, D. Brizi, A. Flori, G. Giovannetti, L. Menichetti, and A. Monorchio, "Shaping and focusing magnetic field in the human body: State-of-the art and promising technologies," *Sensors*, vol. 22, p. 5.2022 ,132
- [27] N. Joudeh and D. Linke, "Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 20, p. 262, 2022.
- [28] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 9, pp. 1050-1074, 2018.
- [29] K. C. B. Ferreira, A. B. C. d. S. Valle, C. Q. Paes, G. D. Tavares, and F. Pittella, "Nanostructured lipid carriers for the formulation of topical anti-inflammatory nanomedicines based on natural substances," *Pharmaceutics*, vol. 13, p. 1454, 2021.
- [30] B. Mekuye and B. Abera, "Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications," *Nano Select*, 2023.
- [31] B.-T. Zhang, X. Zheng, H.-F. Li, and J.-M. Lin, "Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review," *Analytica chimica acta* ,vol. 784, pp. 1-17, 2013.
- [32] R. Thejas, C. Naveen, M. I. Khan, G. Prasanna, S. Reddy, M. Oreijah, *et al.*, "A review on electrical and gas-sensing properties of reduced graphene oxide-metal oxide nanocomposites," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1.2022 ,11-
- [33] Q. Gu, J. Lv, X. Mo, and X. Jiang, "High aspect ratio metamaterials and their applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 335, p. 113376, 2022.
- [34] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, and A. Bukhari, "Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 13, pp. 223-245, 2020.

- [35] S. Khan and M. Hossain, "Nanoparticle-Based Polymer Composites," *Woodhead Publishin*, pp. 1.2022 ,54-5
- [36] D. C. Kabiraz, "Chemical Modification of Carbon Electrode for Sensing Application," *Chemical Modification of Solid Surfaces by the Use of Additives*, p. 110, 2021.
- [37] S. O. Amusat, K. O. Otun, I. O. Azeez, K. G. Temesgen, N. N. Edward, D .Simi, *et al.*, "Recent Advances on Smart Nanomaterials for Sensing Pharmaceuticals in Various Matrices: A Mini-review," *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, vol. 14, pp. 557-581, 2022.
- [38] S. Katarzyna, Ł. Haryński, J. Wawrzyniak, P. Kupracz ,and K. Grochowska, "Self-standing Nanoarchitectures," 2020.
- [39] D. Sannino, "Types and classification of nanomaterials," *Nanotechnology: Trends and Future Applications*, pp. 15-38, 2021.
- [40] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, "Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods," *Research in pharmaceutical sciences*, vol. 9, p. 385, 2014.
- [41] P. Innocenzi, "Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 94, pp. 544-550, 2020.
- [42] Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, and M. Li, "Hydrothermal synthesis of nanomaterials," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020, pp. 1-3, 2020.
- [43] S. K. Singh, A. Dhar, and M. C. Paul, "Hydrothermal synthesis, characterization, and the influence of Bi³⁺ doping over nanocomposite thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, pp. 5504-5519, 2021.
- [44] K. Gudikandula and S. Charya Maringanti, "Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties," *Journal of experimental nanoscience*, vol. 11, pp. 714-721, 2016.
- [45] I. Hussain, N. Singh, A. Singh, H. Singh, and S. Singh, "Green synthesis of nanoparticles and its potential application," *Biotechnology letters*, vol. 38, pp. 545-560, 2016.
- [46] A. Gour and N. K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, vol. 47, pp. 844-851, 2019.
- [47] M. T. Yassin, A. A. Al-Askar, K. Maniah, and F. O. Al-Otibi, "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanocrystals Utilizing Origanum Majorana Leaf Extract and Their Synergistic Patterns with Colistin against Multidrug-Resistant Bacterial Strains," *Crystals*, vol. 12, p. 1513, 2022.

- [48] T. T. V. Phan, D. T. Phan, X. T. Cao, T.-C. Huynh, and J. Oh, "Roles of chitosan in green synthesis of metal nanoparticles for biomedical applications," *Nanomaterials*, vol. 11, p. 273, 2021.
- [49] L. O. Cinteza, C. Scamoroscenco, S. N. Voicu, C. L. Nistor, S. G. Nitu, B. Trica, *et al.*, "Chitosan-stabilized Ag nanoparticles with superior biocompatibility and their synergistic antibacterial effect in mixtures with essential oils," *Nanomaterials*, vol. 8, p. 826, 2018.
- [50] J. Esther and V. Sridevi, "Synthesis and characterization of chitosan-stabilized gold nanoparticles through a facile and green approach," *Gold Bulletin*, vol. 50, pp. 1-5, 2017.
- [51] A. P. Carapeto, A. M. Ferraria, and A. M. B. do Rego, "Unraveling the reaction mechanism of silver ions reduction by chitosan from so far neglected spectroscopic features," *Carbohydrate polymers*, vol. 174, pp. 601-609, 2017.
- [52] R. Kalaivani, M. Maruthupandy, T. Muneeswaran, A. H. Beevi, M. Anand, C. Ramakritinan, *et al.*, "Synthesis of chitosan mediated silver nanoparticles (Ag NPs) for potential antimicrobial applications," *Frontiers in Laboratory Medicine*, vol. 2, pp. 30-35, 2018.
- [53] L. I. Trakhtenberg, M. I. Ikim, O. J. Ilegbusi, V. F. Gromov, and G. N. Gerasimov, "Effect of Nanoparticle Interaction on Structural, Conducting and Sensing Properties of Mixed Metal Oxides," *Chemosensors*, vol. 11, p. 320, 2023.
- [54] T. Lin, X. Lv, S. Li, and Q. Wang, "The morphologies of the semiconductor oxides and their gas-sensing properties," *Sensors*, vol. 17, p. 2779, 2017.
- [55] M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Kong, and G. Dresselhaus, "Nanowires," *Springer handbook of nanotechnology*, pp. 119-167, 2010.
- [56] S. Jian, J. Zhu, S. Jiang, S. Chen, H. Fang, Y. Song, *et al.*, "Nanofibers with diameter below one nanometer from electrospinning," *RSC advances*, vol. 8, pp. 4794-4802, 2018.
- [57] I. Hussain, C. Lamiel, S. Sahoo, M. Ahmad, X. Chen, M. S. Javed, *et al.*, "Factors affecting the growth formation of nanostructures and their impact on electrode materials: A systematic review," *Materials Today Physics*, p. 100844, 2022.
- [58] V. K. H. Bui, D. Park, and Y.-C. Lee, "Chitosan combined with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles for antimicrobial wound healing applications: a mini review of the research trends," *Polymers*, vol. 9, p. 21, 2017.

-
- [59] S. Zeghoud, H. Hemmami, B. B. Seghir, I. B. Amor, I. Kouadri, A. Rebiai, *et al.*, "A review on biogenic green synthesis of ZnO nanoparticles by plant biomass and their applications," *Materials Today Communications*, vol. 3 ,3p. 104747, 2022.
- [60] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, H. B. Temam, H. Zaoui, and A. Barhoum, "Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from *Pimelia Payraudi* Latreille for antibacterial applications," *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 39, p. 19, 2023.

الفصل الثالث

تطبيقات الشيتوزان والمواد النانوية

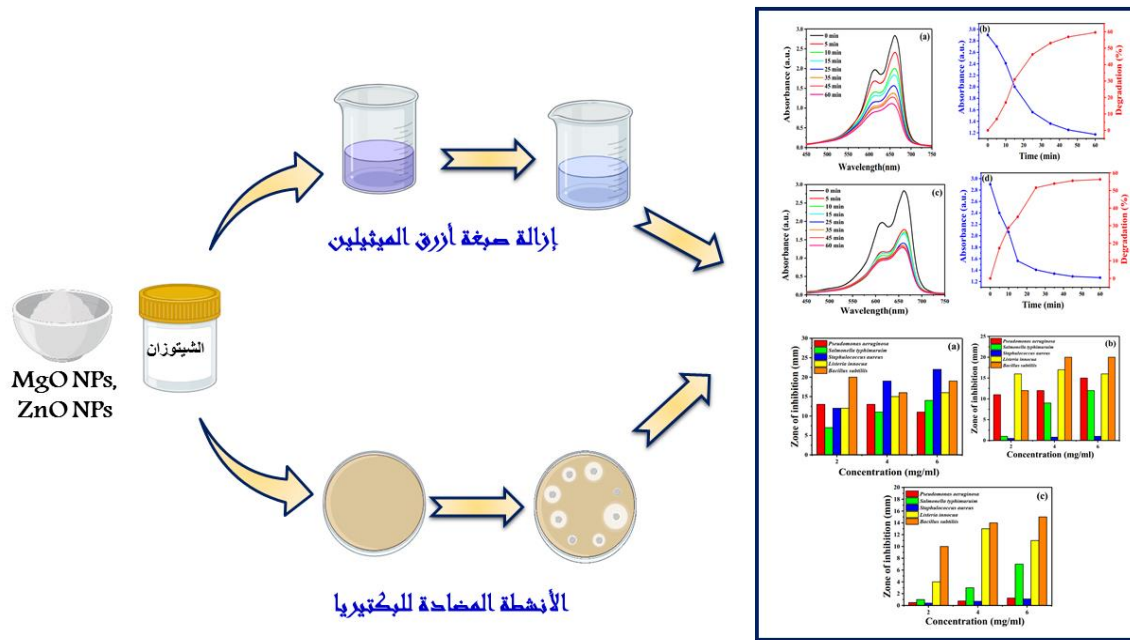
III. 1. مقدمة

اكتسب الشيتوزان اهتمامًا علميًا وتجاريًا كبيرًا نظرًا لهيكله الجزيئي الكبير، وقابليته للتحلل البيولوجي، والتوافق والنشاط الحيوي، ونظرًا لخصائصه الفريدة استخدم في العديد من التطبيقات منها الطب الحيوي، معالجة مياه الصرف، تغليف المواد الغذائية والزراعة، صناعات النسيج والبلاستيك الحيوي والمركبات النانوية، ويوضح الشكل (1.III) العديد من الاستخدامات الأساسية للشيتوزان.



الشكل (1.III): أهم تطبيقات الشيتوزان.

سنعرض في الجانب النظري لهذا الفصل أهم التطبيقات للشيتوزان كمادة مشتقة من نفايات عضوية حيوانية بالإضافة إلى أهم التطبيقات للجسيمات النانوية المحضرة بطرق صديقة للبيئة، بينما تناول الجانب العملي دراسة النشاط المضاد للبكتيريا ومعالجة المياه (إزالة صبغة أزرق الميثيلين) لمختلف العينات المحضرة للشيتوزان والجسيمات النانوية مع مناقشة لأهم النتائج المتوصل إليها، حيث يعرض الشكل (2.III) ملخص الفصل لما أجري في الجانب العملي.



الشكل (2.III): ملخص الفصل.

III. 2. أهم تطبيقات الشيتوزان والمواد النانوية

III. 2. 1. مستحضرات التجميل

الشيتوزان ليس مكونًا شائعًا جدًا في مستحضرات التجميل مقارنة بالبوليمرات الحيوية الأخرى، مثل الكولاجين أو حمض الهيالورونيك؛ لكن الإهتمام بهذا الموضوع أخذ في الإزدياد في سنوات الأخيرة، العامل الرئيسي الذي يؤثر على ذلك هو قابلية ذوبان الشيتوزان المحدودة في الماء، ومع ذلك يتم إدخال المزيد من المنتجات التي تحتوي على الشيتوزان في السوق نظرًا لتعدد الوظائف المفيدة التي يمكن أن يؤديها في التركيبة، و حتى لو لم يكن الشيتوزان نفسه، فإن مشتقاته تُستخدم في العديد من التطبيقات التجميلية [1].

يستخدم الكيتين كعامل مرطب، حيث يشكل الشيتوزان طبقة واقية وشد على سطح الجلد، قادرة بدورها على تثبيت المكونات النشطة الأخرى للبشرة، وتستخدم أيضًا كواقٍ من الشمس وأيضًا تدخل في تكوين معجون الأسنان وكريم العناية بالبشرة والشامبو وما إلى ذلك [1].

أما بالنسبة للمواد النانوية فلها دور كبير وفعال في مجال مستحضرات التجميل، مما يفتح آفاقًا جديدة لصناعة مستحضرات التجميل، فإن إدراج الجسيمات النانوية في التركيبات التجميلية لا يغير خصائص مستحضرات التجميل ولكنه يحسن مظهرها وتغطيتها والتصاقها بالجلد، حيث يستخدم منتجي مستحضرات التجميل المركبات النانوية لزيادة الحماية من الأشعة فوق البنفسجية، اختراق الجلد، اللون، إطلاق العطر، تأثير مكافحة الشيخوخة، ومجموعة متنوعة من الخصائص الأخرى [2]، كما تم استغلال مستحضرات التجميل النانوية

بشكل كبير لصياغة تركيبات مختلفة مضادة للشيخوخة ويتم تسويقها بنجاح كمنتجات للعناية بالبشرة والعناية بالشعر والأظافر^[3]، وعلى الرغم من أن لها العديد من الفوائد، إلا أنها تمتلك في الوقت نفسه قيودًا تتعلق بالإستقرار، السمية والتكلفة وما إلى ذلك، علاوة على ذلك لا تزال مواصفات السلامة والسمية للمواد النانوية محل نقاش، ومن المعروف أن التوافر الحيوي للمادة الفعالة يتأثر بشكل أفضل بالجرعة بدلاً من الخواص الفيزيائية والكيميائية للجزء النشط، وبالتالي فإن استخدامها في مستحضرات التجميل يشكل مصدر القلق الرئيسي في تأثير التركيبات النانوية حيث أنها قد تعزز تركيز المكونات النشطة التي تصل إلى الدم وتؤثر على السمية.

III. 2. 2. مجال الزراعة

يمكن استخدام الشيتوزان في الزراعة للوقاية من أمراض النبات وعلاجها، فهو فعال ضد البكتيريا والفيروسات والفطريات والآفات الأخرى، و في التربة تم القضاء على الديدان الخيطية الطفيلية بنجاح باستخدام هذه السكريات حيث توفر أفلام الشيتوزان حماية مضادة للبكتيريا وتزيد من عمر تخزين الفواكه والخضروات^[4]، وأيضاً يؤثر الشيتوزان ومشتقاته بشكل إيجابي على عملية التمثيل الغذائي للفواكه والنباتات مما يؤدي إلى زيادة غلة المحاصيل والإنبات^[5].

لقد اكتسبت تكنولوجيا النانو في الزراعة تطوراً جيداً في العقد الماضي، حيث توفر عوامل كيميائية زراعية جديدة وآليات توصيل حديثة لتحسين إنتاجية المحاصيل، كما تُعدّ بالحد من استخدامات المبيدات الحشرية و يمكن لتقنية النانو أن تزيد الإنتاج الزراعي، وتشمل تطبيقاتها ما يلي: (1) التركيبات النانوية للكيمياء الزراعية لاستخدام المبيدات والأسمدة لتحسين المحاصيل؛ (2) تطبيق أجهزة الاستشعار النانوية في حماية المحاصيل لتحديد الأمراض وبقايا المواد الكيميائية الزراعية؛ (3) الأجهزة النانوية للهندسة الوراثية للنباتات؛ (4) تشخيص أمراض النبات؛ (5) صحة وتربية الحيوان وإنتاج الدواجن؛ (6) إدارة ما بعد الحصاد، حيث يمكن استخدام تقنيات الزراعة الدقيقة لتحسين إنتاجية المحاصيل ولكن دون الإضرار بالمياه والتربة^[6].

تتمثل هذه التطبيقات أيضاً في نقل الجينات أو الحمض النووي بواسطة الجسيمات النانوية في النباتات لتطوير أصناف مقاومة للحشرات، تجهيز الأغذية وتخزينها، وزيادة مدة صلاحية المنتج، ويرى الخبراء أن الفوائد المحتملة لتكنولوجيا النانو بالنسبة للزراعة، مصائد الأسماك، الغذاء وتربية الأحياء المائية يجب أن تكون متوازنة مع المخاوف المتعلقة بالتربة البيئية، و المياه^[7].

يهدف تطبيق المواد النانوية في الزراعة إلى تقليل رش منتجات وقاية النباتات وزيادة إنتاجية النباتات، إن إمكانات تكنولوجيا النانو في الزراعة كبيرة، ولكن لا يزال هناك العديد من المشاكل التي يتعين معالجتها كتحسين

المخاطر، ستحدث تكنولوجيا النانو ثورة في الزراعة و من خلال تعزيز قدرة النباتات على امتصاص العناصر الغذائية واكتشاف الأمراض ومكافحة الآفات [8].

III. 2. 3. توصيل الأدوية

الهدف من أنظمة توصيل الدواء هو توفير إطلاق متحكم للأدوية، وإطالة وقت التسليم، وتقليل جرعة الدواء وانتظامه، والتي تعتبر طفرة في صناعة المستحضرات الصيدلانية، تم تصميم هذه الأنظمة لنقل المكونات النشطة والبتيدات واللقاحات والبروتينات والجينات، و نظراً لقدرة على التحلل [9]، و توفر البوليمرات الطبيعية وخاصة الشيتوزان، مجموعة متنوعة من ناقلات الأدوية، ومن المزايا الأخرى للشيتوزان كحامل للأدوية هي انخفاض سميتها وتوافقها الحيوي الجيد [10] ، علاوة على ذلك فإن المجموعات الأمينية البروتونية الموجودة على D-glucosamine في بنية الشيتوزان تسمح لها بالتشبث بطبقات مخاطية سالبة الشحنة والدخول في طبقات عميقة عبر التلامس الكهروستاتيكي، و تم استخدام الشيتوزان كوسيلة لتوصيل الأدوية عبر مسارات الأنف والرئة والعين نظراً لتأثيرها المخاطي، تُستخدم أنظمة توصيل الأدوية المعتمدة على الشيتوزان أيضاً في طب الأسنان لعلاج التهاب اللثة ، وعلاج قناة الجذر (علاج جذور الأسنان) ، وتسوس الأسنان وإعطاء مخدر موضعي طويل الأمد [11].

تم تطوير أنظمة توصيل الأدوية بالجسيمات النانوية لتحقيق توصيل مستهدف وأكثر كفاءة للمادة العلاجية، مما يمنع تلف الأعضاء المحيطة من تأثير الأدوية المعطاة التي قد تظهر لأن 70% من الأدوية المصنعة عالمياً لها قابلية ذوبان مائي ضعيفة وبالتالي خصائص حركية دوائية ضعيفة في الجسم الحي [12] ، و الجسيمات النانوية لها خصائص سطحية محددة تسمح لها بإستهداف الخلايا المريضة بشكل انتقائي مع تجنب الخلايا السليمة، مما يمكن أن يزيد من الفعالية ويقلل من الآثار الجانبية للأدوية ، بالإضافة إلى ذلك يمكن تصميم الجسيمات النانوية لتحرير حمولتها بطريقة خاضعة للرقابة، مما يسمح بتوصيل الدواء بشكل مستدام مع مرور الوقت [13] و يمكن أيضاً استخدام الجسيمات النانوية لأغراض التشخيص، مثل عوامل التباين في التصوير الطبي، أو الكشف عن جزيئات حيوية محددة في العينات البيولوجية، و يمكن استخدام المواد النانوية كسقالات لهندسة الأنسجة أو كحاملات لعوامل النمو وجزيئات الإشارة الأخرى التي تعزز إصلاح الأنسجة وتحديدتها [13-15].

III. 2. 4. صناعة الورق

تعد صناعة اللب والورق قطاعاً مهماً للغاية حيث يساهم في التقدم الاجتماعي والإقتصادي، لذلك هناك حاجة وفرصة كبيرة لإجراء بحث مكثف من أجل إنتاج منتجات ورقية ولباب وإضافات غير مكلفة ذات خصائص عالية الجودة ومحسنة، مثل مقاومة الشحوم، القوة الرطبة والجافة، إلخ [16]، ويبدو أن الشيتوزان

ومشتقاته عوامل احتفاظ وتصريف جيدة، وهي إضافات مهمة في عملية صناعة الورق، أيضا يؤدي استخدام الشيتوزان كمادة مضافة لصناعة الورق إلى تحسين مقاومة الورق الرطب والجاف وعامل تثبيت لوني للأوراق الملونة [17] ، وتسمح الخصائص الكامنة للشيتوزان المضادة للميكروبات وخصائص تشكيل الأفلام بتصنيع أوراق وظيفية مضادة للبكتيريا ومضادة للدهون [18].

يمكن تحسين المزايا والخصائص الفريدة للورق من خلال إضافة النانو، حيث أدى التقدم في استخدام تكنولوجيا النانو إلى تطوير إضافات نانوية متعددة، والتي تمكن من تحسين خصائص الشد للورق عن طريق تشابك ألياف السليلوز النانوية بناءً على روابطها التساهمية، والتي لا تنكسر عند البلل، و يمكن أيضًا أن يكون لدمج المركبات النانوية في ملاط الورق سمات مثل النعومة العالية أو المظهر الجيد أو وظائف أخرى لم تكن متوقعة من قبل [19].

III. 2. 5. نشاط مضادات الميكروبات

يعد العثور على المضادات الحيوية البديلة أمرًا ملحًا بسبب مشكلة الصحة العامة الخطيرة المتمثلة في مقاومة البكتيريا للمضادات الحيوية، العديد من الكائنات الحية الدقيقة، بما في ذلك البكتيريا والفطريات الخيطية والخميرة والشيتوزان ومشتقاته لها تأثير مضاد للجراثيم [20]، و يمكن أن تنمو البكتيريا عند إزالة البوليمر من الوسط، مما يشير إلى أن الشيتوزان له تأثير مثبط للنمو و هذا مهم لأن المجموعات المقاومة قد تتطور إذا أصبحت الخلايا قابلة للتكيف مع الشيتوزان [21].

في عصر تزايد مقاومة المضادات الحيوية المتعددة، حيث تتطور مقاومة البكتيريا لأنواع عديدة من المضادات الحيوية، أصبح من الصعب للغاية مكافحة الأمراض المعدية وعلاج المرضى، مما يؤدي إلى حالات اعتلال ووفيات كثيرة، تعد الجسيمات النانوية (NPs) بديلاً قابلاً للتطبيق للمضادات الحيوية، حيث تمتلك إمكانات عالية لحل مشكلة ظهور البكتيريا المقاومة للأدوية المتعددة [22, 23]، و يتم استخدام NPs بشكل متزايد لإستهداف البكتيريا كبديل للمضادات الحيوية، و قد تكون تقنية النانو مفيدة بشكل خاص في علاج الإلتهابات البكتيرية، ومن الأمثلة: إستخدام NPs في الطلاءات المضادة للبكتيريا للأجهزة القابلة للزرع والمواد الطبية لمنع العدوى وتعزيز الشفاء الجروح، وفي أنظمة توصيل المضادات الحيوية لعلاج الأمراض [22]، وفي أنظمة الكشف البكتيرية لتوليد التشخيص الميكروبي، وفي اللقاحات المضادة للبكتيريا للسيطرة على الإلتهابات البكتيرية، إن الآليات المضادة للبكتيريا في NPs غير واضحة جيدًا، لكن الآليات المقبولة حاليًا تشمل تحريض الإجهاد التأكسدي، وإطلاق أيونات المعادن، والآليات غير المؤكسدة، و تتطلب آليات العمل المتعددة المتزامنة ضد الميكروبات طفرات

جينية متعددة متزامنة في نفس الخلية البكتيرية لتطوير المقاومة المضادة للبكتيريا؛ ولذلك، فإنه من الصعب على الخلايا البكتيرية أن تصبح مقاومة لـ [22]NPs.

III. 2. 6. معالجة المياه المستعملة والعمامة

تخلق مياه الصرف الصناعي مشكلة بيئية خطيرة، حيث تشكل خطرًا على جودة المياه عند طرحها في الأنهار والبحيرات، يتم إزالة الملوثات العضوية وغير العضوية بشكل فعال لتلبية معايير الجودة البيئية الصارمة بشكل متزايد، البوليمرات الحيوية غير السامة والقابلة للتحلل الحيوي مثل الكيتين والشيتوزان والتي يمكن استخدامها في معالجة مياه الصرف الصحي [24].

تسمح خصائصها المتعددة التكافؤ بالقدرة على التكتل والترسيب في درجة الحموضة المحايدة أو القلوية، علاوة على ذلك قد تسهل سلسلة البوليمر الطويلة التلامس بين البوليمر والوسط الملوث [25]، حيث تجعل المجموعات الأمينية التفاعلية (NH_2) والهيدروكسيل (OH) في العمود الفقري لها القدرة على استخدام الشيتوزان كمادة ماصة فعالة لإزالة ملوثات مياه الصرف، ومن ثم فإن الميزة الرئيسية للشيتوزان على السكريات الأخرى (السليولوز أو النشا) هي أن تركيبته الكيميائية تسمح بإجراء تعديلات محددة لتصميم البوليمرات لتطبيقات مختارة، وتعتبر المجموعات المتفاعلة قادرة على تطوير مركبات بمركبات مختلفة، ويتمتع الشيتوزان بقدرة أفضل على امتصاص ملوثات مياه الصرف الصحي ومقاومة البيئة الحمضية، بدلاً من ذلك الشحنة الكاتيونية (الشيتوزان عبارة عن بوليمر حيوي كاتيوني واحد) قادرة على تحييد الجسيمات الغروية المعلقة الأنيونية وتقطيرها بنجاح وتقليل مستويات الطلب الكيميائي على الأكسجين والكلوريدات والتعكر في مياه الصرف الصحي [26]، و يمتلك الشيتوزان قدرة على التجدد بحيث تسمح طبيعته الصديقة للبيئة باستخدامه في عمليات الإمتزاز [26]، و يستخدم الشيتوزان أيضا كعوامل تخثر لمياه الصرف الصحي الملوثة، في المعادن الثقيلة، وإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصناعي، وكذلك إزالة الملوثات العضوية الأخرى، مثل مبيدات الآفات الكلورية العضوية، أو المؤكسدة العضوية، أو الشوائب الدهنية والزيتية.

علاوة على ذلك يمكن استخدام الجسيمات النانوية لتقليل تأثير النفايات السائلة التي قد تظل تحتوي على ملوثات [27]، و يمكن أيضا أن تمتص الملوثات العضوية وغير العضوية من مياه الصرف الصحي، والتي يصعب إزالتها، ميزة أخرى لاستخدام الجسيمات النانوية هي أنه أثناء عملية التصنيع، لا يتم إطلاق المنتجات الثانوية الضارة، نظرا لخصائصها الفريدة بما في ذلك حجمها الصغير ومساحة سطحها الكبيرة وتفاعلها العالي ونسبة مساحة سطحها إلى حجمها الكبير ومساميتها العالية، توفر لها هذه المزايا خصائص بصرية فريدة، مثل شفافيته ووجود أفلام قزحية الألوان [28]، ويمكن أيضا إعادة استخدام بعض الجسيمات النانوية، وهي سمة رئيسية

للإستدامة ويمكن جمع الجسيمات النانوية المغناطيسية وفصلها عن مياه الصرف الصحي بعد معالجتها وإعادة استخدامها عدة مرات، هذه الجسيمات النانوية المغناطيسية قادرة على إزالة المعادن الثقيلة [29]، إن أحد التحديات الرئيسية التي تؤثر على العديد من الملوثات هو حقيقة أنها يمكن أن تكون موجودة بتركيزات منخفضة للغاية، وهو ما قد يكون من الصعب اكتشافه وتمثل ميزة استخدام المواد النانوية في قدرتها على تركيز الملوثات إلى مستوى مرتفع بما يكفي للسماح باكتشافها وإزالتها [28].

III. 3. الشيتوزان والمواد النانوية

III. 3. 1. الفاعلية المضادة للبكتيريا

III. 3. 1. 1 تعريف البكتيريا

البكتيريا (Bacteria) كائنات حية مجهرية دقيقة بدائية النوى بسيطة تحتوي على خلية واحدة، وتعتبر من أصغر الكائنات الحية، ويتراوح قطرها ما بين 0.3 إلى 2 ميكرون وهي ذات أشكال مختلفة، تتكاثر بسرعة وكفاءة عن طريق الانقسام الخلوي البسيط. توجد البكتيريا في جميع أنواع البيئات، سواء كانت برية أو مائية أو جوية، وتلعب أدواراً أساسية في الدورات البيوجيوكيميائية والزراعة والطب والصناعة [30].

III. 3. 1. 2 خصائص البكتيريا

تتركب البكتيريا من جدار وغشاء خلويين يحيطان بالسيتوبلازم الذي يحوي كروموزوماً حلقياً واحداً، حيث تحتوي الخلية البكتيرية على غلاف قاسي ومتماسك للبكتيريا وهو المسؤول عن حماية شكل الخلية من الاضطرابات الناتجة عن تأثير الضغط الخارجي كالأجسام الغريبة وهناك أنواع أخرى تحتوي على حافظة خارجية حول الغلاف تدعى capsule تقدر درجة الحرارة المناسبة لنمو البكتيريا بين 37-45، بحيث يمكنها التكاثر خلال مدة وجيزة إلى أعداد كبيرة [31].

III. 3. 1. 3 تصنيف البكتيريا

إن الإختلاف في قدرة البكتيريا على إستعمال مصادر للطاقة وإنتاج الغازات وإفراز كمية من السموم ساهم في وضع مبادئ لتصنيفها وتشخيصها لإدراك العلاقة فيما بينهما [32].

حسب الوسط الذي تعيش فيه:

- ❖ بكتيريا هوائية: هي التي تعيش في وجود الهواء، وتعتبر المصدر الأساسي لفساد الأطعمة والمواد الغذائية.
- ❖ بكتيريا لا هوائية: هي التي تعيش في غياب الهواء.
- ❖ بكتيريا لا هوائية إختيارية: يمكنها العيش والنمو في وجود الهواء أو بدونه.

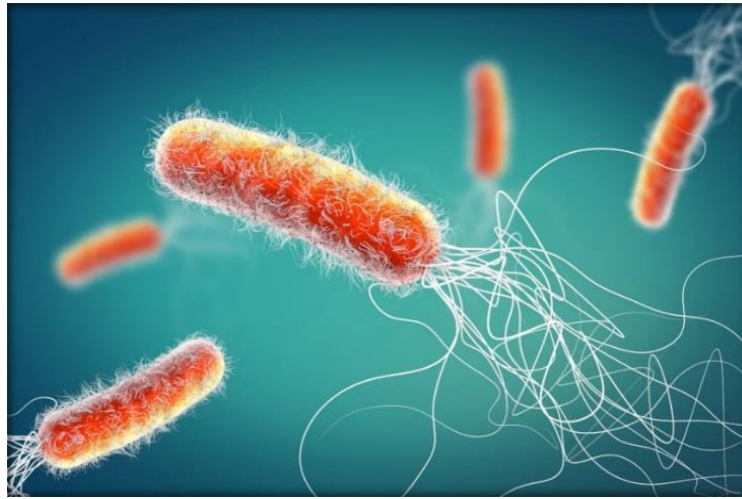
من حيث التغذية: يوجد نوعين وهما:

- ❖ بكتيريا ذاتية التغذية: هي البكتيريا التي تستهلك الكربون من أجل النمو والتكاثر.
- ❖ بكتيريا عضوية التغذية: هي التي تحصل على الكربون من خلال تحليل المواد المغذية مثل السكر.

III. 1. 3. الأنواع البكتيرية المستعملة في دراسة

❖ بكتيريا *Pseudomonas aeruginosa*

تنتمي بكتيريا *P. aeruginosa* لعائلة *Pseudomonadaceae* حيث لوحظت لأول مرة من قبل الطبيب الفرنسي جارلس سديلوت (Charles Sédillot) عام 1850م ، إذا لاحظ وجود افرازات خضراء اللون مزرققة تظهر على الجروح المصابة بالعدوى بشكل متكرر ، وبكتيريا *P.aeruginosa* هي بكتيريا عصوية الشكل (Rod shape) كما هي موضحة في الشكل (3.III) وتعتبر هذه البكتيريا سالبة لصبغة غرام (bacteria Gram negative) و تتواجد في بيئات مختلفة في التربة ، الماء و على النباتات و الحيوانات و حتى جسم الإنسان ، ويتراوح طولها من 1.5-5 مايكروميتر و قطرها 0.5-1 مايكرومتر ، يمكن للنوع *P. aeruginosa* العيش في مدى حراري واسع يتراوح من 5-24 درجة مئوية علما أن بقية الأنواع التابعة لجنس *Pseudomonas* لا يمكنها العيش بدرجة 25 درجة مئوية^[33].

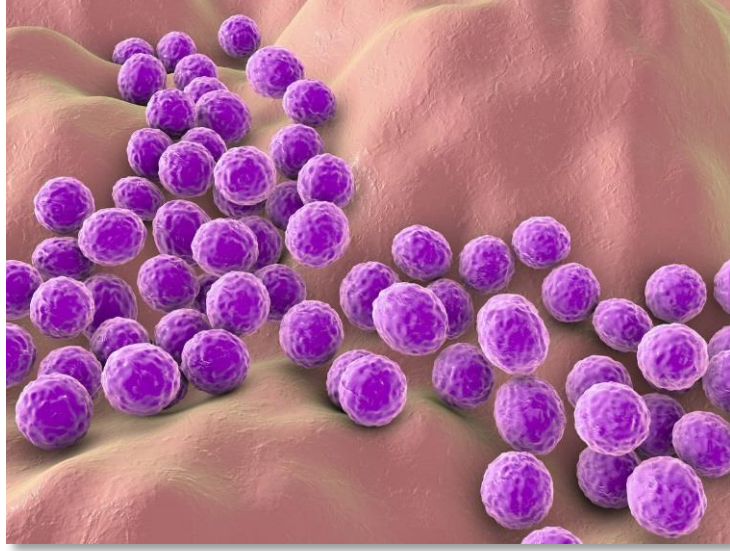


الشكل (3.III): رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ *Pseudomonas aeruginosa*.

❖ بكتيريا *Staphylococcus aureus*

تنتمي بكتيريا *Staphylococcus aureus* إلى العائلة *Staphylococcaceae* وقد لوحظت هذه البكتيريا لأول مرة من قبل الجراح البريطاني ألكسندر أوغستون (Alexander Ogston) عام

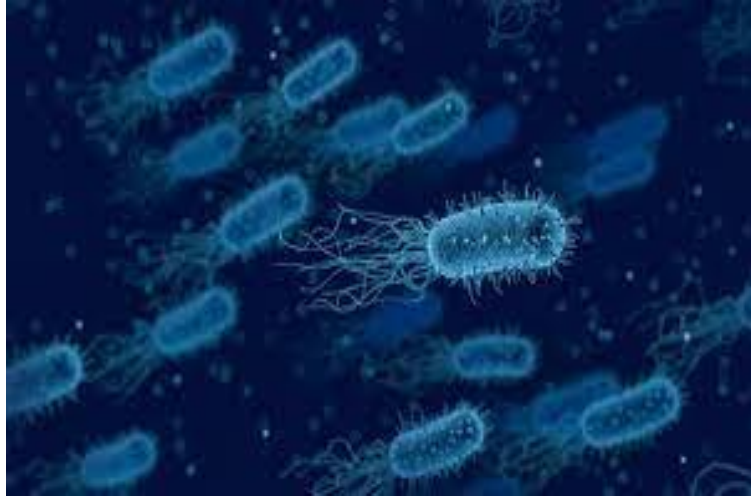
1880م، و أطلق عليها اسم *Staphylococcus* و التي تعني بالإغريقية عناقيد العنب و بكتريا ال *S. aureus* بكتيريا موجبة لصبغة غرام (bacteria Gram positive) أفرادها ذات شكل كروي تنقسم بشكل متتالي لتكون مستعمرات تشبه العناقيد كما هي موضحة في الشكل (4.III)، يتراوح قطرها من 1.5 – 0.5 مايكرومتر ، و تتميز بقدرتها على مقاومة درجات الملوحة العالية وتعيش في مدى حراري من 44- 6.5 درجة مئوية [34].



الشكل (4.III): رسم توضيحي لبنية المجهريّة لـ *Staphylococcus aureus*.

❖ بكتيريا *Listeria innocua*

Listeria innocua هي نوع من البكتيريا موجبة الجرام على شكل قضيب حسب الشكل (5.III)، أُطلق على *L. innocua* اسم innocua (غير ضار) ، بحيث لا تسبب المرض بسهولة في الثدييات، كما هو الحال مع الأنواع الأخرى من الجنس، تنمو *L. innocua* بشكل شائع في البيئة (مثل التربة) وفي مصادر الغذاء و يمكن أن تعيش في درجة حموضة شديدة ودرجة حرارة وتركيز الملح العالي.



الشكل (5.III): رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ *Listeria innocua*.

❖ بكتيريا *Salmonella typhimurium*

بكتيريا عصوية الشكل كما هي موضحة في الشكل (6.III)، سالبة الغرام لاهوائية اختيارية طولها بين 1 و7 مايكرومتر، تسبب هذه البكتيريا مرض يتميز بالتهاب حاد في القولون والأمعاء في بداية الأمر بعد فترة من الإصابة تنتشر البكتيريا في الدم لتسبب الإلتهاب في أي عضو تستقر فيه، وقد تتعدى مرحلة الإلتهاب إلى مرحلة تسمم الدم والأنسجة ثم الموت [35].



الشكل (6.III): رسم توضيحي لبنية المجهرية لـ *Salmonella typhimurium*.

❖ *Bacillus subtilis*

Bacillus subtilis هي بكتيريا موجبة الجرام على شكل قضيب تشكل جراثيم مقاومة للحرارة، وتوجد عادة في التربة غير ممرضة، لوحظت لأول مرة من قبل فرديناند كوهن (Ferdinand Cohn) في عام

1872، يتراوح طولها من 2 إلى 4 مايكرومتر وعرضها من 0.5 إلى 2 مايكرومتر، حليتها ذات شكل قضيب مستقيم ذو نهاية مستديرة حسب الشكل (7.III)، كما هو الحال في الأنواع موجبة الجرام، لها غشاء هيولي وجدار خلوي سميك، ولكن لا تمتلك غشاء خارجي و يتناقض هذا الهيكل مع الأنواع سالبة الجرام، والتي لها غشاء هيولي، وجدار خلوي رقيق، وغشاء خارجي [36].



الشكل (7.III): البنية المجهرية لـ *Bacillus subtilis*.

III. 3. 1. 5. آليات العمل التي تقتل بها المضادات النانوية البكتريا المعنية

1. إنتاج أنواع الأوكسجين التفاعلية (Reactive oxygen species) مثل بروكسيد الهيدروجين H_2O_2 و الهيدروكسيد OH و الأوكسجين O_2 [22, 37].
2. اضطراب غشاء جدار الخلية البكتيرية.
3. تثبيط تخليق الحمض النووي ونشاط الأنزيمات داخل الخلية.
4. قطع وصول الطاقة إلى البكتريا.

تم إنتاج العديد من المواد والجسيمات النانوية مع ظهور التكنولوجيا النانوية التي تمتلك خصائص مضادة للجراثيم لسد فجوة فشل العلاج بالمضادات الحيوية التقليدية، تحتوي الجسيمات النانوية ذات الخصائص المضادة للبكتريا على أوكسيد الزنك، أوكسيد الحديد، أوكسيد الجرافين، أوكسيد النحاس، أوكسيد التيتانيوم، أوكسيد المغنسيوم، أوكسيد النترات، و أوكسيد الفضة [38].

III. 3. 2. الإمتزاز و التحفيز الضوئي

III. 3. 2. 1. المياه المستعملة " المياه العادمة "

III. 3. 2. 1. 1. تعريف المياه المستعملة " المياه العادمة "

المياه العادمة، والتي يشار إليها غالبًا باسم "المياه المستعملة"، هي المياه التي تلوثت بسبب الأنشطة البشرية المختلفة ولم تعد مناسبة لغرضها الأصلي وتشمل المياه التي تم استعمالها في العمليات السكنية والصناعية والتجارية والزراعية والتي أصبحت ملوثة بمواد وملوثات مختلفة، وتتكون مياه الصرف الصحي عادةً من خليط من الماء والمواد العضوية وغير العضوية والمواد الصلبة العالقة والكائنات الحية الدقيقة التي قد تكون ضارة [39].

يمكن أن تختلف مياه الصرف الصحي بشكل كبير في تركيبها ومستوى التلوث حسب مصدرها، فهي تشكل مخاطر بيئية وصحية كبيرة إذا لم يتم معالجتها وإدارتها بشكل صحيح، ولذلك يتم استخدام عمليات معالجة مياه الصرف الصحي لإزالة أو تقليل الملوثات وجعل المياه آمنة لإطلاقها مرة أخرى في البيئة أو لإعادة استخدامها في تطبيقات معينة، وتعد الإدارة السليمة لمياه الصرف الصحي أمرًا بالغ الأهمية لحماية الموارد المائية والنظم البيئية المائية والصحة العامة [40, 41].

III. 3. 2. 1. 2.سمية الملوثات

تشير سمية الملوثات إلى قدرتها على إلحاق الضرر بالكائنات الحية أو النظم البيئية عند وجودها بتركيزات معينة في البيئة و يمكن أن يكون للملوثات المختلفة تأثيرات سامة مختلفة على البشر ، حياة البرية والمائية، اعتمادًا على تركيبها الكيميائي ، تركيزها ، وقت التعرض لها وطريقة التعرض، يعد فهم سمية الملوثات أمرًا بالغ الأهمية لحماية صحة الإنسان والحفاظ على التنوع البيولوجي والحفاظ على الصحة العامة للنظم البيئية، و تعد الجهود المبذولة للحد من التلوث وتقليل التعرض للمواد السامة أمرًا مهمًا للتخفيف من الآثار الضارة للملوثات على البيئة والصحة العامة.

III. 3. 2. 1. 3. طرق معالجة المياه المستعملة

يتم اختيار طريقة المعالجة وفقا لطبيعة وأصل التلوث المستهدف، حيث يمكن أن تكون الطريقة الفعالة ضد تلوث معين غير مناسبة ضد نوع آخر من التلوث، وإن الطرق الرئيسية لمعالجة المياه الملوثة هي [42]:

- الطرق البيولوجية

إن القضاء على المركبات العضوية بالطرق البيولوجية يضمنه عمل الكائنات الحية الدقيقة، هذه التقنية تعتبر اقتصادية وفعالة للغاية لمعالجة المخلفات السائلة دون استخدام مواد كيميائية، ولا تطبق الطرق البيولوجية دائماً على المخلفات الصناعية السائلة التي تحتوي على تراكيز كبيرة جداً من الملوثات لأن الكائنات الدقيقة بطيئة في التكيف مع التغيرات في السمية، وتنتج هذه الطريقة كميات كبيرة من الحمأة والتي غالباً ما تكون صعبة للغاية للمعالجة أو التخزين و يمكن أن تحتفظ بالسمية المتبقية [43].

- الطرق الكيميائية

غالباً ما يتم تطبيق الأكسدة الكيميائية لمعالجة المياه التي تحتوي على ملوثات غير قابلة للتحلل أو مواد سامة وبتراكيز عالية لا يمكن للعمليات الأخرى معالجتها، ومن المواد المؤكسدة الأكثر استخداماً هي الأوزون، الكلور ومشتقاته والبرمنغنات، إن هذه الطرق لها عيوب معينة تعيق استخدامها مثل التكلفة العالية [43].

- الطرق الفيزيائية

تعتمد الطرق الفيزيائية على تقنيات الفصل لإزالة الملوثات من المياه المراد معالجتها، من الأمثلة على هذه الطرق نجد الترشيح، التعويم والإمتزاز، إن هذه التقنيات لا تغير من طبيعة المواد ويقال عنها أنها غير مدمرة [43].

III. 2. 3. 2. الإمتزاز

-تعريف الإمتزاز

الإمتزاز عبارة عن ظاهرة سطحية يتم بواسطتها تثبيت جزيئات الغازات أو السوائل على الأسطح الصلبة وفقاً لعمليات مختلفة، الظاهرة العكسية التي تنفصل فيها الجزيئات تدعى بالإمتزاز (Desorption)، ويسمى الممتز (Adsorbate) الجزيئات التي حدث لها الإمتزاز والمزاز (Adsorbent) السطح الذي يمتز الجزيئات [44].

- أنواع الإمتزاز

• الإمتزاز الكيميائي

هناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الإمتزاز لامتيازها بعدم تشبع ذراتها الكترونياً، حيث تميل هذه السطوح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح، يسمى هذا النوع بالإمتزاز الكيميائي، ويتميز بأنه بطيء وغير عكوس، حرارة الإمتزاز أكبر من (80kj/mol)، تكون في الإمتزاز الكيميائي طبقة واحدة لأن وجود روابط التكافؤ بين الممتز والمزاز يحول دون وجود طبقات متعددة الجزيئات [44].

• الإمتزاز الفيزيائي

تعتبر سطوح بعض المواد خاملة في عملية الإمتزاز بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات المجاورة للمادة نفسها، ويتم الإمتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي، ويسمى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعي أو إمتزاز فاندروالس (Van der Waals)، حيث يتميز بأنه عكوس و سريع ومحدود عموما بظاهرة الإنتشار، حرارة الإمتزاز تتراوح بين (40-5kj/mol) وتعتبر منخفضة لذلك فإن الظاهرة العكسية (Desorption) يمكن أن تكون كليا، وينتج عن الإمتزاز الفيزيائي تكوين طبقة أو عدة طبقات من جزيئات المادة الممتزة [44].

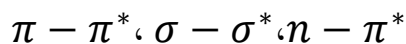
III. 3. 2. 3. التحفيز الضوئي

- التفكك الكيميائي الضوئي للملوثات

تظهر الأبحاث أن طرق المعالجة التقليدية، مثل الترشيح الغشائي، التخرثر الكيميائي، المعالجة البيولوجية وغيرها، لا يمكنها إزالة بعض الملوثات الموجودة في الماء بشكل كامل، أو أن تأثيرها ليس مرضيا، لذلك يتم استخدام التحلل الضوئي (تقنية أكسدة التحلل الضوئي المتقدمة) لإزالة هذه الملوثات، حيث إنها تستخدم الضوء لكسر روابط المركبات، وتحويلها إلى جزيئات أخف وزنا وهذا الضوء عادة ما يكون المرئي أو الضوء فوق البنفسجي، ويوجد نوعان [45]:

التفكك الكيميائي الضوئي المباشر

يمكن تفكيك الملوثات عن طريق الإثارة بالضوء المباشر، وللقيام بذلك يجب أن يتمتع الملوث بقدرة عالية على امتصاص الضوء بحيث يمكن استثارته والتفاعل مع الأكسجين المذاب في الماء قبل تحويله إلى منتجات ثانوية ويرافق طيف الامتصاص تحولات مختلفة، و الإلكترونات بين المدارات الجزيئية الرابطة أو غير الرابطة أو المضادة هي من الأنواع التالية [45]:



التفكك الكيميائي الضوئي المحفز

بدأت الأبحاث في مجال التحفيز الضوئي في أوائل السبعينيات، عندما اقترح استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع ثاني أكسيد التيتانيوم في إزالة الملوثات في مجال معالجة المياه وقد أثبتت العديد من الدراسات فعالية هذه الطريقة على مجموعة متميزة من المركبات العضوية مثل الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة، الأكسجينات، المبيدات الحشرية، الأصباغ، الأحماض الدهنية ومشتقات المركبات العطرية، ويتم تنفيذ الطريقة في وجود محفز،

وهذه التفاعلات الضوئية هي نوعين: متجانسة إذا كان المحفز يذوب في الماء مثل تنغستات الصوديوم Na_2WO_4 وغير متجانسة إذا كان المحفز غير قابل للذوبان في الماء، مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 [46].

- التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس

تتضمن الطرق التحفيزية المتجانسة تكوين منتجات ثانوية غير مستقرة بين المحفز والمواد المتفاعلة، يليها تحلل المنتجات الثانوية واستعادة المحفز مرة أخرى، بشكل عام تنقسم هذه التفاعلات إلى فئتين (اختزال/أكسدة) و(حمض/قاعدة) وباستخدام تقنية الحفز المتجانس، تعتمد السرعة على تفاعل العملية المتجانسة المحفزة بعوامل متعددة مثل تركيز المادة المتفاعلة، تركيز المحفز، درجة الحرارة، والضغط [45].

- التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير المتجانس

يتم استخدام هذه التقنية عندما يكون المحفز عبارة عن مادة شبه موصلة، مثل ثاني أكسيد التيتانيوم، والذي يعتبر الأنسب للاستخدام كمحفز كيميائي ضوئي بسبب العديد من المزايا، بما في ذلك، الاستقرار الحراري، وعدم السمية، ومقاومة التآكل، ويتطلب معالجة وإعداداً أقل من أشباه الموصلات الأخرى، مما يجعله أقل تكلفة [45].

III. 3. 2. 4. العوامل المؤثرة على الإمتزاز والتحفيز الضوئي

في حالة امتزاز الطور السائل، تعتمد العملية على عدة عوامل [47]:

- الشروط التجريبية

• درجة الحرارة

يحدث الامتزاز الفيزيائي عند درجات حرارة منخفضة (ظاهرة طاردة للحرارة)، بينما يتطلب الامتزاز الكيميائي درجات حرارة أعلى (ظاهرة ماصة للحرارة)، هذا الأمر الذي يتطلب ضبط درجة حرارة العملية من البداية [47].

• الرقم الهيدروجيني للمحلول " درجة الحموضة pH "

يعد الرقم الهيدروجيني عاملاً مهماً في أي دراسة للإمتزاز لأنه يمكن أن يؤثر على كل من بنية المادة المازة والممتزة بالإضافة إلى آلية الامتزاز يعتمد هذا العامل على مصدر المياه المراد معالجتها وعملية المعالجة (التخثر، التلبد، الأكسدة، إلخ) ، ولذلك فمن الحكمة معرفة كفاءة الإمتزاز عند درجة حموضة مختلفة [47].

• تركيز المواد المراد امتصاصها

يعتمد توازن الإمتزاز الذي تم إنشاؤه بين التركيز في الطور الصلب والطور السائل بشكل أساسي على التركيز الأولي للمواد القابلة للإمتصاص [47].

• زمن الإمتزاز / زمن التلامس

تحدد مدة التلامس بين المادة المازة والمادة الممتزة معدل العنصر الممتز، وبالتالي فإن وقت التلامس الطويل يعزز الإمتصاص ويقوي الرابطة بين المادة الممتزة وسطح المادة المازة [47].

- أنواع المواد المازة

• أكاسيد المعادن

تتمتع المواد الماصة لأكاسيد المعادن بالعديد من المزايا مثل الخصوصية والقدرة العالية بسبب تأثير الحجم الكمي ومساحة السطح الكبيرة [48]، بالإضافة إلى ذلك إن قابلية الذوبان المنخفضة والهياكل الميكانيكية القوية واستقرارها الفريد في ظروف مختلفة ضد الأصباغ العضوية تجعل أكاسيد المعادن من بين أكثر المواد الماصة الممتازة و للأكاسيد المعدنية تطبيقات مهمة في امتصاص الأصباغ العضوية نظرًا لإمكانية تفاعلات التكوين المعقدة، ويتم تحضير أكاسيد المعادن عبر مسارات تحضير متغيرة ذات إنتاجية عالية نسبيًا، وقدرة على إعادة الاستخدام والخلط مع وقت امتزاز سريع [49]، كما أن أكاسيد المعادن لها طبيعة مزدوجة كمتص في المعالجة الكيميائية ومطهر في المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي [50].

• البوليميرات الحيوية " الشيتوزان "

لقد اكتسب الإمتزاز المحتل للشيتوزان الإهتمام في السنوات الأخيرة كمادة ماصة لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي، وذلك باعتبار الشيتوزان مادة قابلة للتحلل الحيوي ومتوافقة حيويًا، مما يجعلها خيارًا صديقًا للبيئة لإزالة الصبغة مقارنة ببعض الممتزات الإصطناعية، وتعتمد فعالية الشيتوزان كمادة ماصة للصبغة على عدة عوامل، بما في ذلك نوع الصبغة، درجة حموضة المحلول، خصائص الشيتوزان، والظروف المحددة لعملية المعالجة، كما هو الحال مع أي طريقة لمعالجة مياه الصرف الصحي، من الضروري إجراء اختبارات معملية شاملة وتحسينها لتحديد النهج الأكثر كفاءة وفعالية من حيث التكلفة لتطبيق معين [49, 51].

III. 4. الجزء العملي

III. 4. 1. المواد والطرق

III. 4. 1. 1. المواد:

كل المواد والمحاليل المعتمدة في هذا الفصل مبينة في الملحق I.

III. 4. 1. 2. المنهجية المعتمدة

- تجربة إزالة الصبغة

لتقييم قدرة امتصاص الشيتوزان، تم استخدام صبغة أزرق الميثيلين كنموذج ملوث [52]، أولاً يتم تحضير محلول لصبغة أزرق الميثيلين بتركيز 4×10^{-5} مولاري، ثانياً يتم مزج محلول الصبغة مع 400 ملغ من الشيتوزان مع تحريك المستمر لمدة ساعتين لتحقيق أقصى قدرة للامتصاص لصبغة، أثناء التجربة تم استخدام مطياف UV-Vis لمراقبة تطور التفاعل في نقاط زمنية مختلفة، وتحت إضاءة الأشعة فوق البنفسجية، حيث استخدم الطرد المركزي لعينات المحلول لترسيب الشيتوزان وإيقاف عملية الإمتصاص، و باستخدام مطياف UV-Vis، تم تقييم الإمتصاصية لصبغة أزرق الميثيلين عند 663 نانومتر، وهو مؤشر على كفاءة إزالة صبغة، يتم الحصول على كفاءة الإزالة الصبغة (%) باستخدام المعادلة التالية:

$$(1) \quad \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 = (\%) \text{ كفاءة إزالة الصبغة}$$

حيث C_0 هو التركيز الأولي لصبغة، و C_e هو التركيز الفوري.

أما بالنسبة لـ ZnO NPs و MgO NPs تم تقييم نشاط التحفيز الضوئي من خلال ملاحظة التدهور الكيميائي الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين في المحلول المائي تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية بقدرة 1000 واط [53]، قبل الإضاءة تم خلط صبغة 6×10^{-5} مولاري مع كمية مناسبة من المحفز (30 ملغ) لمدة 15 - 120 دقيقة في الظلام لإمتصاص أكبر كمية من أزرق الميثيلين، و يتم بعد ذلك استخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) لتتبع تطور التفاعل على فترات مختلفة تحت إضاءة الأشعة فوق البنفسجية، تم إجراء تجربة تفاعل الإختزال الكامل، و انخفضت شدة اللون الأزرق لخليط التفاعل، و لوقف التدهور تم تعريض المحلول لعملية الطرد المركزي ثم قياس امتصاصية المحلول $\lambda_{max} = 663$ نانومتر.

- النشاط المضاد للبكتيريا

• تحضير محاليل الشيتوزان والجسيمات النانوية

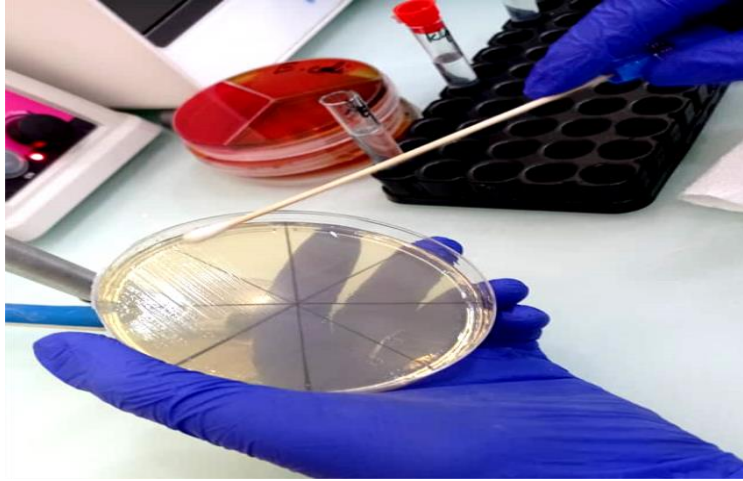
تم تحضير ثلاث تراكيز (1%، 4%، 8% في حمض الأسيتيك) للشيتوزان المحضر من (*Blaps lethifera*، *Pimelia fernandezlopezi*، *Musca domestica* و *Pimelia payraudi latreille*)، أما بالنسبة لجسيمات النانوية (ZnO، MgO) تم تحضير بثلاث تراكيز (2، 4، 6 ميليغرام/مل) في ثنائي ميثيل السلفوكسيد (Dimethyl sulfoxide (DMSO)).

• تحضير وسط الزرع

قمنا بإذابة الوسط المغذي Mueller Hinton في حمام مائي 120°C ثم وضع في علب بيتري معقمة حتى يتغطى سطح العلب بالوسط المغذي.

• تنشيط البكتيريا

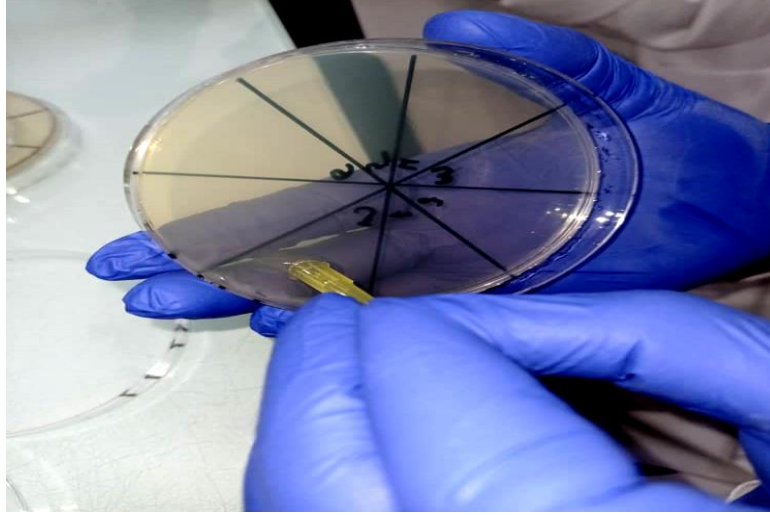
نأخذ مستعمرة من كل سلالة بكتيرية بواسطة ماصة باستور معقمة، ونضعها في أنابيب اختبار معقمة تحتوي على ماء فيزيولوجي بحجم 10 مل ونقوم برجها جيدا حتى نحصل على معلق بكتيري، ثم وبواسطة ماسح قطني نقوم بغمسه داخل المعلق البكتيري ومسحه على سطح علب بيتري التي تحتوي على الوسط المغذي Mueller Hinton agar على شكل خطوط متلاصقة، وتكرر لثلاث مرات مع تدوير الطبق 60°C في كل مرة كما هو مبين في الشكل (8.III).



الشكل (8.III): زراعة البكتيريا في الوسط.

• تحضير الأوساط الزراعية

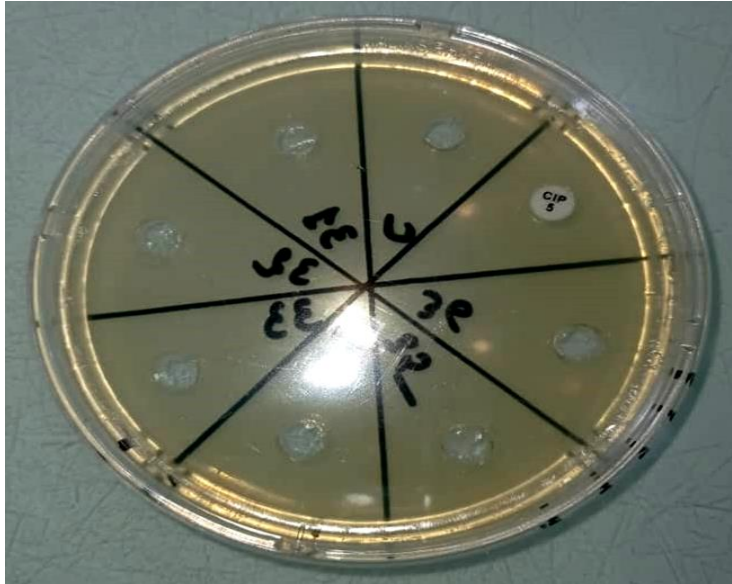
حضر الوسط الزراعي بحسب تعليمات الشركة المصنعة والمثبتة على العبوات، بعدها عقرت بجهاز المؤصدة ثم صبت في أطباق معقمة وحضنت في درجة حرارة 37°C ولمدة 24 ساعة للتأكد من عدم تلوثها ثم حفظها في الثلاجة لحين الإستعمال، بعد ذلك تم حفرها بإستخدام ماصة مخروطية الشكل كثاقب لكل حفرة كما هو مبين في الشكل (9.III).



الشكل (9.III): طريقة الحفر بماصة مخروطية.

• زرع البكتيريا

بواسطة ماسح قطني نقوم بوضع البكتيريا في علب البيتري التي تحتوي على الوسط المغذي Mueller Hinton، بعد ذلك نقوم بغمر هذه الحفر بمختلف التراكيز لكل العينات المحضرة، كما يتم وضع الشاهد السلبي (DMSO، حمض الأسيتيك) و أقراص المضاد الحيوي CIP-5 Ciprofloxacin كشاهد إيجابي كما هو مبين في الشكل (10.III) و في الأخير توضع في الحاضنة لمدة 24 ساعة تحت درجة $37^{\circ}C$.



الشكل (10.III) : غمر الحفر بالتراكيز ووضع شواهد.

III. 5. النتائج والمناقشة

III . 1.5 . الأنشطة المضادة للبكتيريا للشيتوزان

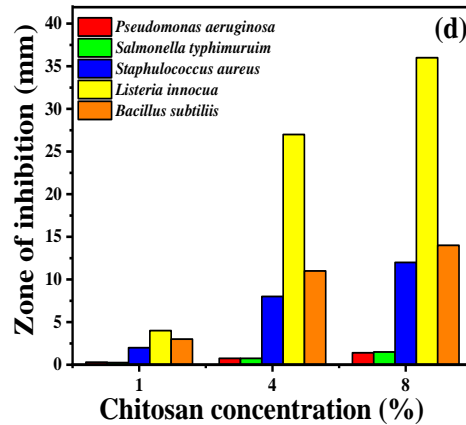
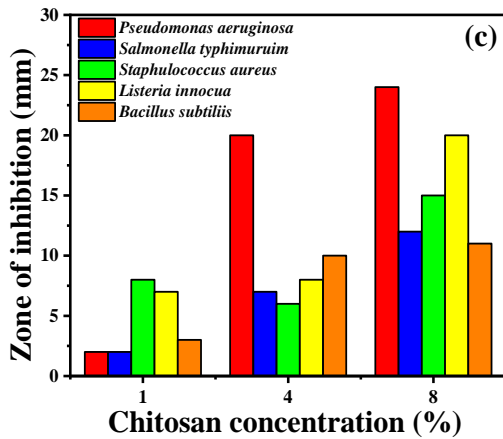
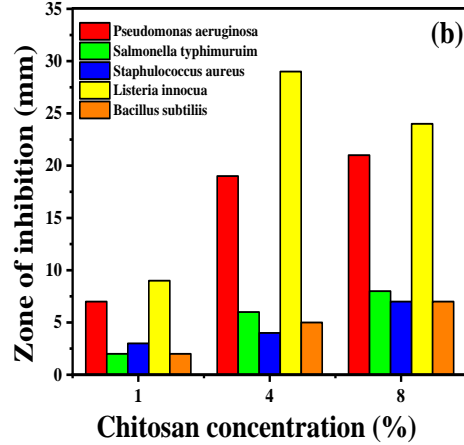
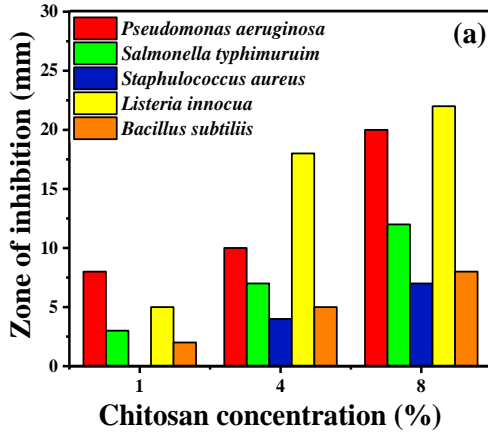
تكمّن آلية الشيتوزان ضد البكتيريا في شحن أغشية الخلايا البكتيرية سلبيًا بسبب وجود مجموعات عالية الكهربية على عديدات السكاريد الدهنية المكونة لها والفوسفوليبيدات ويُقترح أن يكون الغشاء هو المكان الذي يمارس فيه الشيتوزان الموجب تأثيراته المضادة للميكروبات ويعتبر نوع البكتيريا، مرحلة النمو، الوزن الجزيئي، تركيز الشيتوزان، درجة الحرارة المتوسطة، ودرجة الحموضة من العوامل الأخرى المهمة التي تؤثر على فعالية الشيتوزان ضد البكتيريا [21].

يوضح الجدول (1.III) والشكل (11.III) النشاط المضاد للبكتيريا للشيتوزان ضد البكتيريا موجبة الجرام (*Staphylococcus aureus* و *Bacillus subtilis* و *Listeria innocua*) والبكتيريا سالبة الجرام (*Salmonella typhimurium* و *Pseudomonas aeruginosa*).

تظهر النتائج أيضًا أنه كلما زاد درجة نزع الأسيتيل للشيتوزان (DD) يزداد نشاط الشيتوزان المضاد للبكتيريا، وهذا يفسر سبب إظهار الشيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* الذي له أعلى درجة نزع الأسيتيل (DD=90%) أقوى نشاط مضاد للجراثيم، يليه الشيتوزان من *Pimelia fernandezlopezi* (DD=88.2%)، ثم الشيتوزان من *Blaps lethifera* (DD=87.1%)، وأخيرًا الشيتوزان من *Musca domestica* (DD=84.1%)، علاوة على ذلك، يزيد نشاط الشيتوزان المضاد للبكتيريا مع زيادة تركيز الشيتوزان من 0 إلى 8% [54].

وأظهر الشيتوزان المستخرج نشاطًا قويًا مضادًا للبكتيريا ضد البكتيريا سالبة (*Salmonella typhimurium* و *Pseudomonas aeruginosa*) والبكتيريا موجبة الجرام (*Bacillus subtilis* و *Staphylococcus aureus* و *Listeria innocua*)، حيث يكون الشيتوزان أكثر نشاطًا على سطح الخلايا البكتيرية ويؤدي إلى نفاذية الغشاء البكتيري بشكل أساسي عن طريق التفاعل الكهروستاتيكي، حيث تتفاعل الشحنة الموجبة للمجموعة الأمينية البروتونية من الشيتوزان مع الجزيئات سالبة الشحنة الموجودة على غشاء الخلية البكتيرية، التي تؤدي في النهاية إلى موت الخلية البكتيرية، ومن العوامل التي تؤثر على النشاط المضاد للبكتيريا للشيتوزان هي نوع البكتيريا، مرحلة النمو، وزن الجزيئي، تركيز الشيتوزان، درجة

نوع الأستيل للشتيزان، ودرجة حموضة الجدار الخلوي للبكتيريا موجبة الجرام هو طبقة ثلاثية الأبعاد، تتكون بشكل خاص من الببتيدوغليكان [55]، و البكتيريا موجبة الجرام ليس لها غشاء خارجي (الشكل (12.III)).

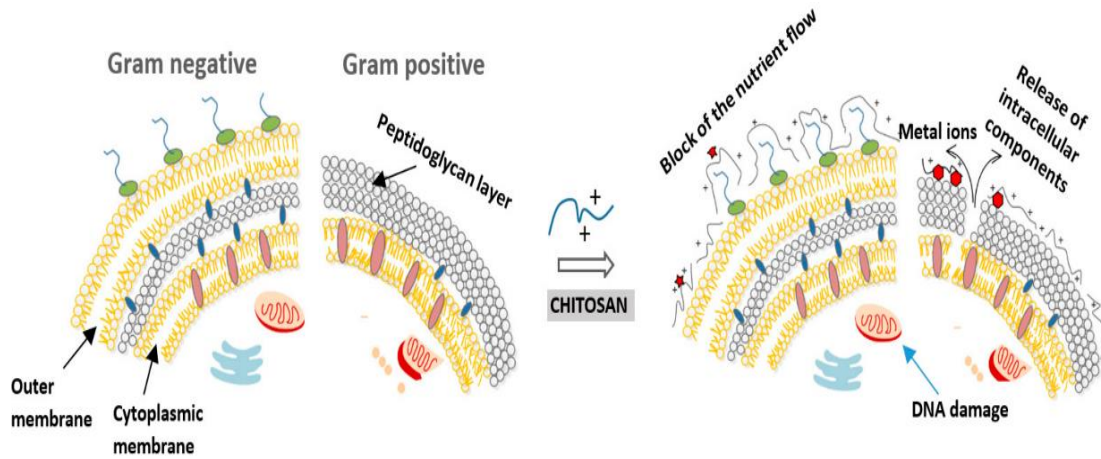


الشكل (11.III): النشاط المضاد للبكتيريا ل الشيتوزان المحضر من (a) الشيتوزان من *Pimelia*

(b) الشيتوزان من *Blaps lethifera* ، (c) الشيتوزان من *Pimelia*

و (d) الشيتوزان من *Musca domestica* بتركيزات مختلفة ضد البكتيريا

المختلفة.



الشكل (12.III): النماذج المقترحة لعمل الشيتوزان على البكتيريا موجبة الجرام وسالبة الجرام (مستنسخه بإن من جريجور وآخرون [56]).

هذه الآلية مناسبة للشيتوزان ذو الوزن الجزيئي العالي، والذي يشكل غشاء بوليمر على سطح الخلية البكتيرية، فإن الحساسيات المختلفة للبكتيريا موجبة الجرام مقارنة بالبكتيريا سالبة الجرام، نتيجة لتأثير الشيتوزان، ترجع أساساً إلى الاختلاف بين هياكل جدار الخلية لفتي البكتيريا، و تحتوي البكتيريا سالبة الجرام على ثلاثة أغشية حاجزة (الغشاء الخارجي الطارد للماء، وطبقة الببتيدوغليكان، وغشاء الخلية)، بينما تحتوي البكتيريا سالبة الجرام على طبقة ببتيدوغليكان سميكة (تحتوي على حمض تيكويك (Teichoic acid) وشحنة سالبة)، بالإضافة إلى هذه الاختلافات الهيكلية، فإن العوامل الداخلية (الكتلة الجزيئية، ودرجة نزع الأسيتيل) والعوامل الخارجية (التركيز، درجة الحموضة، ووقت التلامس) تحدث دائماً في مظهر وحجم تأثير الشيتوزان على أنواع مختلفة من البكتيريا [56].

الجدول (1.III): النشاط المضاد للبكتيريا للشيتوزان ضد البكتيريا موجبة الجرام والبكتيريا سالبة الجرام.

مذيبه في حمض الأسيتيك ()	التركيزات ^b	مناطق التثبيط ^a (mm)				
		البكتيريا سالبة الجرام		البكتيريا موجبة الجرام		
		<i>Pseudomonas</i>	<i>Salmonella</i>	<i>Staphulococcus</i>	<i>Listeria</i>	<i>Bacillus</i>
		<i>aeruginosa</i>	<i>typhimuruim</i>	<i>aureus</i>	<i>innocua</i>	<i>subtiliis</i>
الشيتوزان من <i>Pimelia</i>	1 wt%	8±0.20	0.25±3	0.20±1	0.23±5	0.10±2

<i>payraudi latreille</i>	4 wt%	10±0.40	7±0.35	0.25±4	0.10±18	0.30±5
	8 wt%	0.30±20	0.40±12	0.35±7	0.40±22	0.25±8
الشيتوزان من <i>Blaps lethifera</i>	1 wt%	7	2	3	9	2
	4 wt%	19	6	7	29	5
	8 wt%	21	8	4	24	7
الشيتوزان من <i>Pimelia fernandezlopezi</i>	1 wt%	2	2	8	7	3
	4 wt%	20	7	6	8	10
	8 wt%	2	12	15	20	11
الشيتوزان من <i>Musca domestica</i>	1 wt%	0.3	0.25	2	4	3
	4 wt%	0.75	0.75	8	27	11
	8 wt%	1.4	1.5	12	36	14
<i>ciprofloxacin</i> (CIP-5) ^c	50 µg	23±0.4	16±0.15	16.5±0.2	24±0.3	25±0.1

(a) تم حساب منطقة التثبيت بناءً على قيمة 3 قراءات

(b) تم حساب منطقة تثبيط حمض الأسيتيك وطرحها من قيم محاليل الشيتوزان

(c) تم اختبار سيروفلوكساسين (CIP-5) كمرجع (مضاد حيوي تجاري)

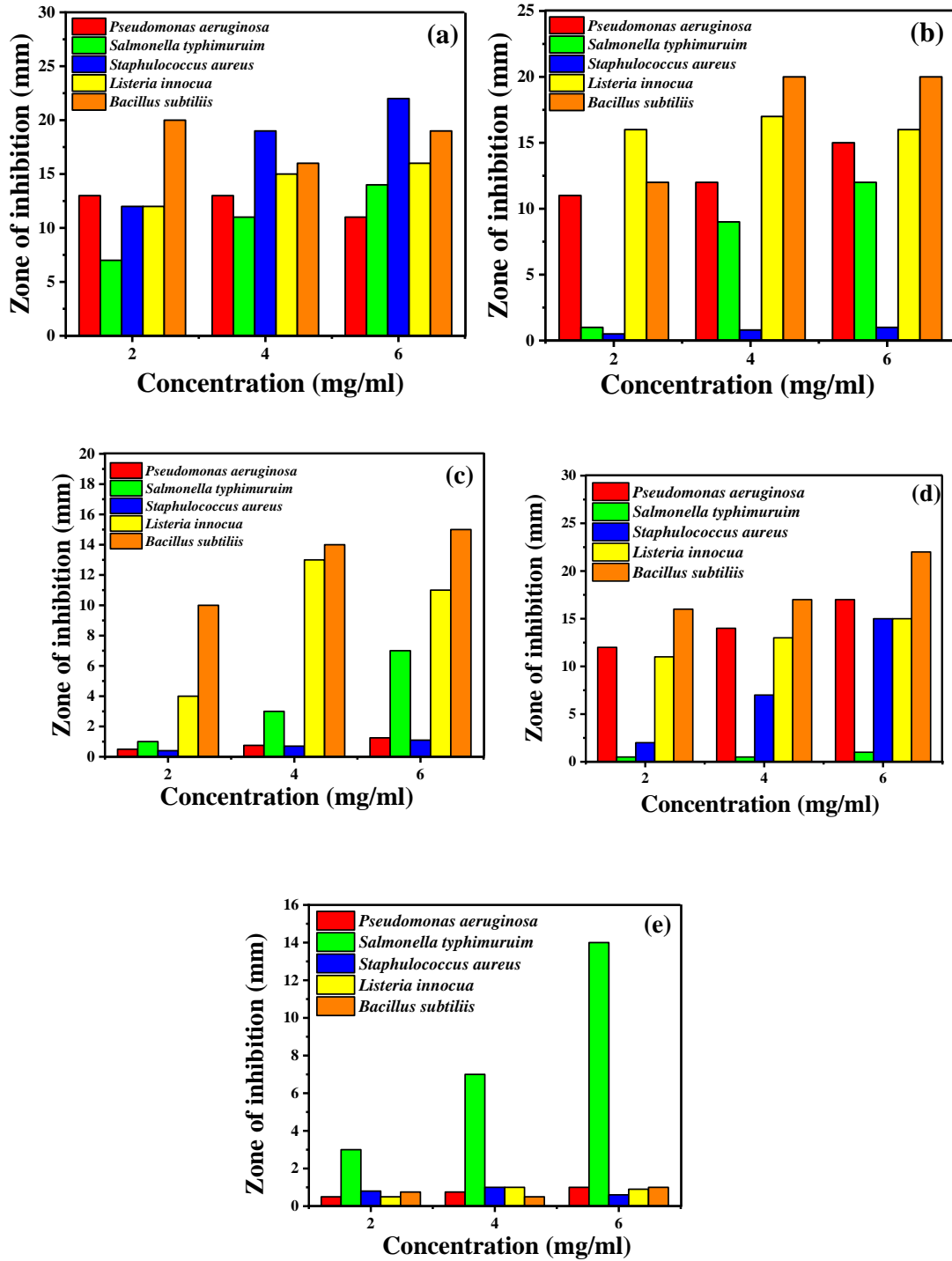
III. 2.5. الأنشطة المضادة للبكتيريا للجسيمات النانوية

تُظهر ZnO NPs خصائص مضادة للجراثيم جذابة لأن مساحة السطح المحددة تزداد مع انخفاض حجم الجسيمات، مما يؤدي إلى زيادة تفاعل سطح الجسيمات، وتظهر أيونات الزنك (Zn^{2+}) المنبعثة من ZnO NPs نشاطاً مضاداً للميكروبات ضد سلالات مختلفة من البكتيريا والفطريات و تجمع ZnO NPs بين آليتين إضافيتين للنشاط المضاد للميكروبات، وهما توليد أنواع الأكسجين التفاعلية والإتصال المباشر بجدران الخلايا [57, 58]، يؤدي توليد أنواع الأكسجين التفاعلية إلى تسرب السكريات المختزلة والحمض النووي

والبروتينات من الغشاء ويقلل من قابلية الخلية للحياة، حيث يوضح الشكل (III.13) و الجدول (III.2) النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO NPs ضد البكتيريا موجبة الجرام مثل *Bacillus subtilis* و *Staphylococcus aureus* و *Listeria innocua* وضد البكتيريا سالبة الجرام مثل *Salmonella typhimurium* و *Pseudomonas aeruginosa*، يوضح الشكل (III.13) إن التأثير المضاد للبكتيريا على البكتيريا موجبة الجرام أقوى بكثير للأنواع المختلفة من ZnO NPs، البكتيريا موجبة الجرام لها غشاء سيتوبلازمي بسيط مع طبقة بوليمر بيتيدوغليكان متعدد الطبقات وجدار خلوي أضعف، بينما البكتيريا سالبة الجرام لها غشاءين خلويين: غشاء خارجي وغشاء بلازما مغطى بطبقة رقيقة من البيتيدوغليكان جدار خلوي أكثر سمكًا وبالتالي فهي أكثر مقاومة لـ ZnO NPs [57].

وفقًا لدراسة أكدت أن ZnO NPs لها أيضًا خشونة سطح تضعف العملية المضادة للبكتيريا وتدمر الغشاء البكتيري لكل من البكتيريا موجبة الجرام والبكتيريا سالبة الجرام [59]، و مع ذلك فإن حجم الجسيمات له تأثير قوي على النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO، و تم الإبلاغ على أن النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO يزداد عن طريق تقليل حجم الجسيمات [59]، وهو ما تم تأكيده في دراستنا: كلما كان حجم الجسيمات أصغر، زاد النشاط المضاد للبكتيريا.

يوضح الشكل (III.13) و الجدول (III.2) النشاط المضاد للبكتيريا القوي لـ MgO NPs ضد البكتيريا سالبة الجرام (*Salmonella typhimurium*)، ولكن لا يظهر أي تأثير معنوي على البكتيريا موجبة الجرام. تعتمد آلية عمل MgO NPs مع الخلايا البكتيرية على بنية جدار الخلية ومواقع ارتباط MgO NPs بسطح الخلية، وبالتالي تفاعل Mg NPs مع مكونات الخلية الداخلية، على عكس MgO NPs، فإن ZnO NPs لها تأثير مضاد للجراثيم أقوى بكثير على البكتيريا موجبة الجرام مقارنة بالبكتيريا سالبة الجرام، على الجانب الآخر تمتلك MgO NPs و ZnO NPs أيضًا بنية بلورية وشحنات سطحية مختلفة، والتي تتفاعل بشكل مختلف مع البكتيريا موجبة الجرام والبكتيريا سالبة الجرام [57].



الشكل (13.III): النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان (a) قشور الجمبري ، (b) قشور السلطعون ، (c) بكتيريا *Streptomyces griseus* ، (d) خنفساء *Pimelia payraudi* ، (e) و *latreille* من MgO NPs خنفساء *Pimelia payraudi latreille* بتراكيز مختلفة ضد البكتيريا المختلفة.

الجدول (2.III): مناطق تثبيط MgO NPs ، ZnO NPs

العينات	التركيزات	مناطق التثبيط ^a (mm)				
		البكتيريا سالبة الغرام		البكتيريا موجبة الغرام		
		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Staphulococcus aureus</i>	<i>Listeria innocua</i>	<i>Bacillus subtiliis</i>
ZnO NPs by chitosan of shrimp shells	2 mg/mL	13 ± 0.25	7 ± 0.15	12 ± 0.10	12 ± 0.12	20 ± 0.30
	4 mg/mL	13 ± 0.20	11 ± 0.15	19 ± 0.30	15 ± 0.15	16 ± 0.35
	6 mg/mL	11 ± 0.15	14 ± 0.2	22 ± 0.35	16 ± 0.19	19 ± 0.25
ZnO NPs by chitosan of crab shells	2 mg/mL	11 ± 0.10	1 ± 0.05	0.5 ± 0.05	16 ± 0.2	12 ± 0.35
	4 mg/mL	12 ± 0.15	9 ± 0.15	0.8 ± 0.05	17 ± 0.25	20 ± 0.1
	6 mg/mL	15 ± 0.25	12 ± 0.25	1 ± 0.1	16 ± 0.3	20 ± 0.2
ZnO NPs by chitosan of <i>Streptomyces griseus</i> bacteria	2 mg/mL	0.5 ± 0.15	1 ± 0.1	0.4 ± 0.12	4 ± 0.15	10 ± 0.20
	4 mg/mL	0.75 ± 0.05	3 ± 0.1	0.7 ± 0.04	13 ± 0.2	14 ± 0.25
	6 mg/mL	1.25 ± 0.05	7 ± 0.15	1.1 ± 0.05	11 ± 0.20	15 ± 0.30
ZnO NPs by chitosan of <i>Pimelia payraudi latreille</i>	2 mg/mL	0.25±12	0.30±0.5	0.10±2	0.29±11	0.25±16
	4 mg/mL	0.35±14	0.19±0.75	0.25±7	0.15±13	0.30±17
	6 mg/mL	0.50±17	0.10±1	0.30±15	0.20±15	0.40±22
MgONPs by chitosan of <i>Pimelia payraudi latreilel</i>	2 mg/mL	0.05±0.5	0.10±3	0.11±0.75	±0.3 0.05	0.10±0.4
	4 mg/mL	0.15±0.75	0.20±7	0.05±0.95	±0.7 0.20	0.15±0.8
	6 mg/mL	0.21±1	0.15±14	0.20±1.2	±0.9 0.30	0.25±1
ciprofloxacin (CIP-5) ^b	50 µg	22 ± 0.4	17 ± 0.15	14 ± 0.2	24 ± 0.3	24 ± 0.2

(a) تم حساب منطقة التثبيط بناءً على قيمة 3 قراءات

(b) تم اختبار سيبروفلوكساسين (CIP-5) كمرجع (مضاد حيوي تجاري)

- لا يظهر DMSO أي نشاط مضاد للجراثيم وليس له أي تأثير على منطقة تثبيط ZnO NPs و MgO NPs

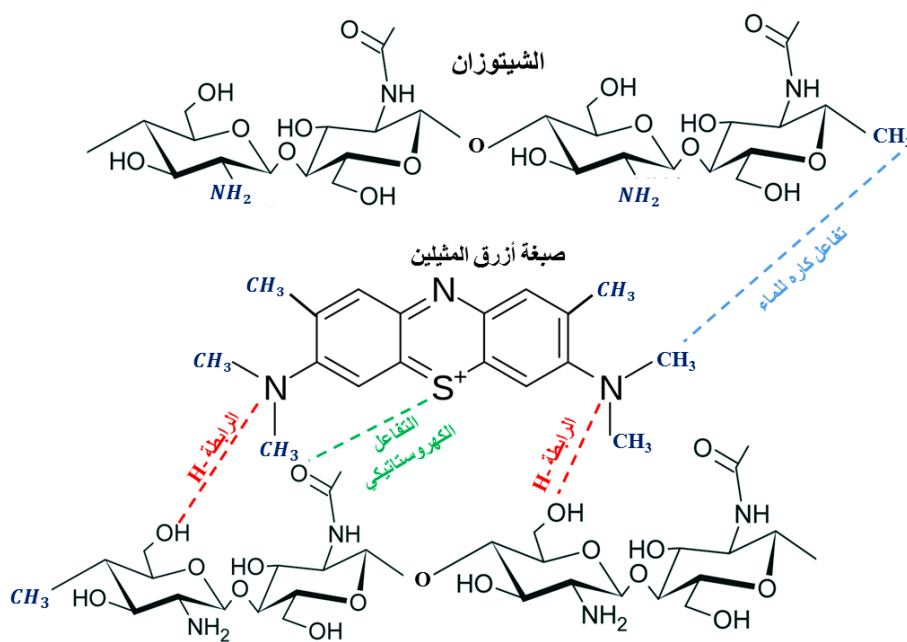
III. 3.5. آلية التفاعل وإزالة صبغة أزرق الميثيلين

III. 1.3.5. للشيتوزان

تعتبر طريقة الإمتزاز الحل الأمثل لإزالة الأصباغ الصناعية من مياه الصرف الصحي، ويوفر المحتوى العالي من الوظائف الأمينية في الشيتوزان خصائص الإمتصاص الجديدة للعديد من أيونات المعادن والأصباغ العضوية [60]، أولاً يمتلك الشيتوزان مجموعة أمينية (NH_2 -) كمجموعة وظيفية أساسية، وتحتوي مجموعات NH_2 - في الشيتوزان على زوج وحيد من الإلكترونات، والذي يمكن استخدامه أيضاً لتكوين روابط تنسيق مع أيونات موجبة الشحنة، ثانياً يحتوي الشيتوزان على العديد من مجموعات الهيدروكسيل (OH -) المرتبطة بوحدات السكر، والتي تشرك الشيتوزان في الرابطة الهيدروجينية مع الجزيئات الوظيفية الأخرى ويعزز وجود مجموعات OH و NH_2 - الطبيعة المحبة للماء للشيتوزان، مما يمكنها من الذوبان في الماء وتشكيل روابط هيدروجينية مع الجزيئات الوظيفية، أخيراً، يدمج الشيتوزان مجموعات الأستيل (COCH_3 -) المرتبطة بالمجموعات الأمينية، هذه تساهم في الهيكل العام للشيتوزان وتعزز خصائص امتصاصه تجاه صبغة أزرق الميثيلين.

تحتوي صبغة أزرق الميثيلين على حلقة ثيازين، وهي حلقة حلقية غير متجانسة تحتوي على ذرات النيتروجين (N) والكبريت (S)، و تندمج حلقة الثيازين هذه في نظام الحلقة العطرية المسطح المعروف بشق الفينوثيازين، و تتكون حلقة الفينوثيازين من روابط مفردة ومزدوجة متناوبة، مما يسمح بإلغاء تحديد موقع الإلكترونات عبر النظام المترافق، حيث تعمل حلقة الثيازين ومجموعة الفينيلامين، المرتبطة بحلقة الثيازين، كمجموعات كروموفور بارزة في صبغة أزرق الميثيلين، يمكن أن يعزى اللون الأزرق المميز للصبغة إلى وجود مجموعات الكروموفور، تمكن هذه الكروموفورات من امتصاص الضوء في المنطقة الحمراء والبرتقالية من الطيف الكهرومغناطيسي، إن وجود مجموعة dimethylamino المرفقة ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) في صبغة أزرق الميثيلين لا يساهم بشكل مباشر في لون صبغة أزرق الميثيلين، ومع ذلك فإنه يلعب دوراً مهماً في تعزيز تفاعل صبغة أزرق الميثيلين وخصائص التبرع بالإلكترون، وتعمل المجموعة $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ على تقوية قدرة صبغة أزرق الميثيلين على الإنخراط في رابطة الهيدروجين مع الجزيئات الأخرى، و هذا التفاعل المعزز هو نتيجة للطبيعة القوية للتبرع بالإلكترون لمجموعة ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -)، والتي تُعزى إلى ارتباط مجموعتين من الميثيل (CH_3 -) بذرة النيتروجين الأميني (NH -)، وبالإعتماد على المناقشة السابقة، يمكن توضيح آلية الامتزاز لصبغة أزرق الميثيلين بواسطة الشيتوزان من خلال ثلاثة أنماط أولية للتفاعل، كما هو موضح في الشكل (14.III) (1) التفاعلات الكارهة للماء وترافق رابطة π - π : المناطق الكارهة للماء (على سبيل المثال مجموعات CH_3) من جزيئات الصبغة يمكن أن تتفاعل مع المناطق الكارهة للماء لسلاسل الشيتوزان (على سبيل المثال، مجموعات CH_3) من خلال

التفاعلات الكارهة للماء، ويمكن أن ينتج عن هذا التفاعل امتزاز أو ارتباط جزيئات صبغة أزرق الميثيلين بسطح الشيتوزان أو داخل هيكلها، بالإضافة إلى ذلك يمكن للحلقات العطرية الموجودة في صبغة أزرق الميثيلين أن تخضع لتفاعلات التراص مع الحلقات العطرية للشيتوزان؛ (2) التفاعلات الكهروستاتيكية: تحتوي صبغة أزرق الميثيلين على مجموعة موجبة الشحنة (S^+) ، والتي يمكن أن تتفاعل مع المجموعات السالبة الشحنة على الشيتوزان ($-COCH_3$)، مما يؤدي إلى تجاذبات كهروستاتيكية بين الجزيئين [61, 62]؛ (3) الرابطة الهيدروجينية: تحتوي صبغة أزرق الميثيلين على ذرات نيتروجين في هيكلها، والتي يمكن أن تعمل كمتقبل لرابطة الهيدروجين، من ناحية أخرى يحتوي الشيتوزان على مجموعات $-OH$ و $-NH_2$ التي يمكن أن تعمل كمانحين ومتقبلين لرابطة الهيدروجين، تشرح طرق التفاعل الثلاث هذه (التفاعلات الكارهة للماء، عوامل الجذب الكهروستاتيكية ، والترابط الهيدروجيني) بشكل جماعي الترابط وامتصاص صبغة أزرق الميثيلين بواسطة الشيتوزان، و من المهم ملاحظة أن آلية الامتزاز الفعلية يمكن أن تتأثر بعوامل مختلفة، مثل الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وتركيز الصبغة والخصائص المحددة للشيتوزان المستخدم.



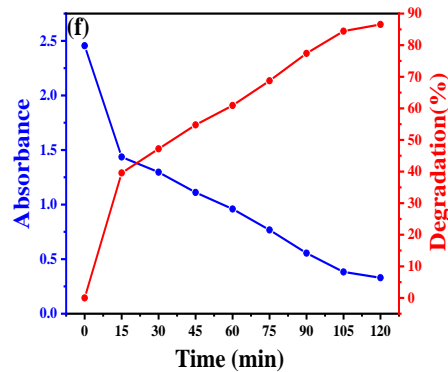
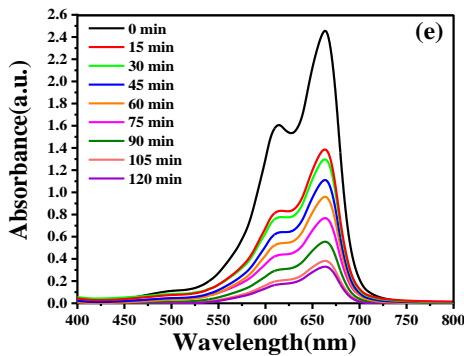
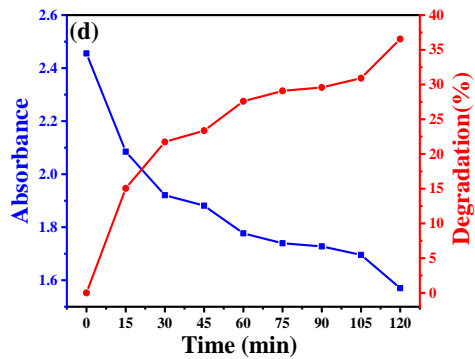
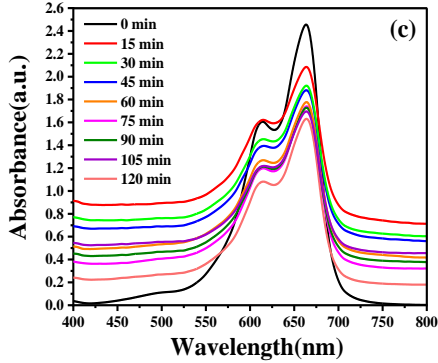
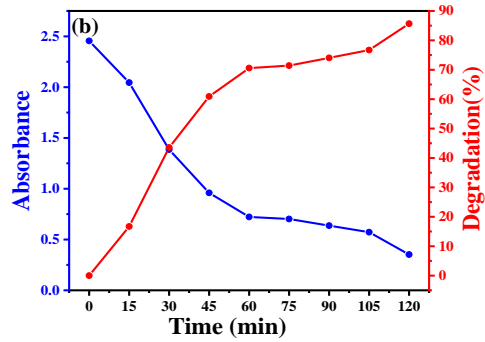
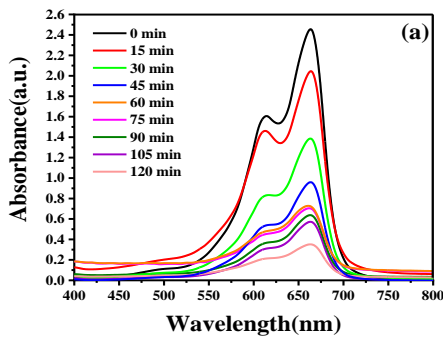
الشكل (14.III): عرض تخطيطي يوضح التفاعلات الكارهة للماء، عوامل الجذب الكهروستاتيكية، والترابط

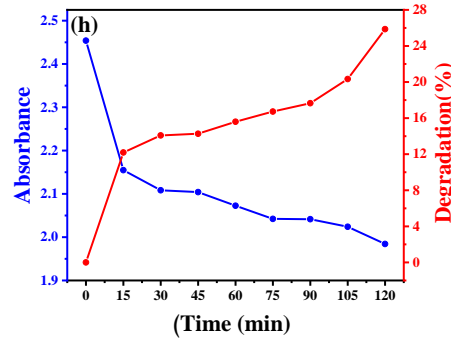
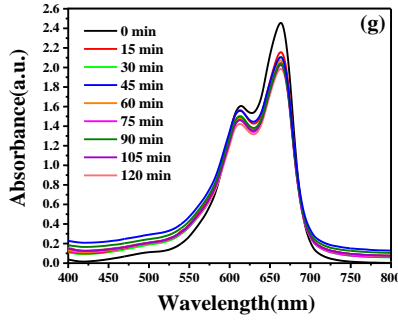
الهيدروجيني بين الشيتوزان وصبغة أزرق الميثيلين.

يُستخدم التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمراقبة الامتصاص وكفاءة الإزالة (%) الشكل

(15.III) ، بمجرد إضافة الشيتوزان لخليط التفاعل، تتحلل الصبغة، علاوة عن ذلك كانت درجة نزع الأسيثيل

من الشيتوزان مهمة، حيث تكون قدرة امتصاص الشيتوزان عالية عند زيادة قيمة درجة نزع الأستيل (DD) وهذا ما يفسره الشكل (15.III)، حيث كان شيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* أعلى درجة من نزع الأستيل (90%)، كان لديه قدرة امتصاص بمرور الوقت عالية بكفاءة إزالة 89% يليها الشيتوزان من *Musca domestica* بنسبة 87 و 37 و 26% على التوالي خلال 120 دقيقة.





الشكل (15.III): تفاعل التأثير الزمني للشيتوزان على امتصاص صبغة أزرق الميثيلين وكفاءة الإزالة لصبغة أزرق الميثيلين (%): (a ، b) الشيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* ، (c ، d) شيتوزان من *Blaps lethifera* ، (e ، f) الشيتوزان من *Pimelia fernandezlopezi* ، و (g ، h) الشيتوزان من *Musca domestica*.

III. 2.3.5. الجسيمات النانوية

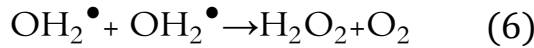
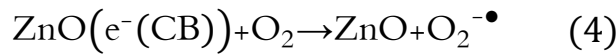
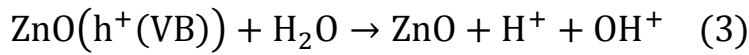
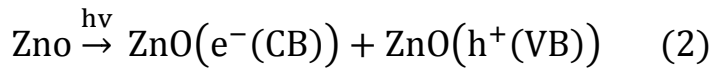
يمكن أن يؤدي التحفيز الضوئي، وهو عملية بسيطة، وتكنولوجيا صديقة للبيئة إلى تدهور الملوثات العضوية الموجودة في مياه الصرف وتحويلها إلى ماء، تعتمد آلية التحفيز الضوئي القيمة على خصائص الجسيمات النانوية وتكوين الأنواع النشطة المتولدة في وسط التفاعل.

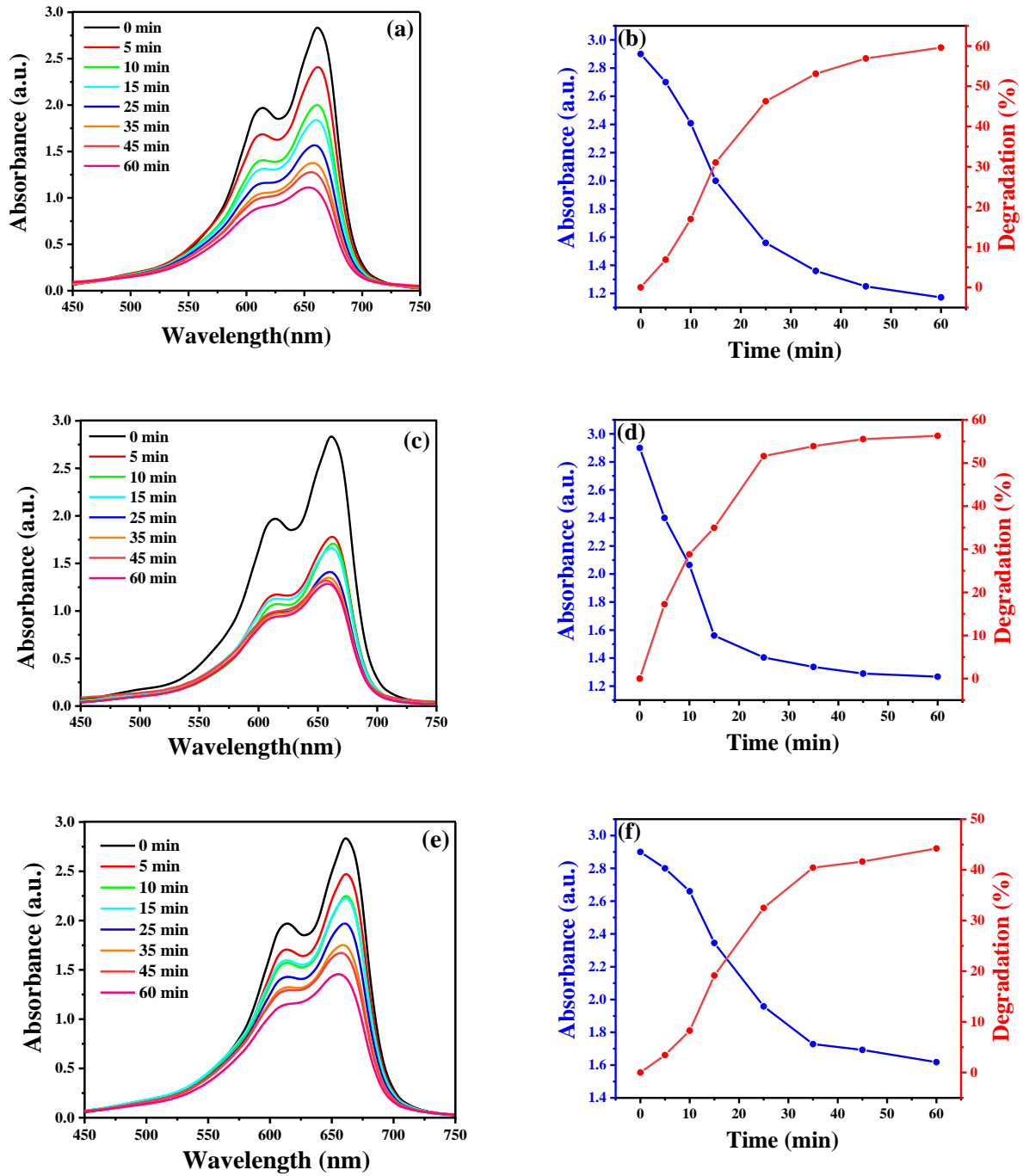
في هذا العمل، تم استخدام صبغة أزرق الميثيلين كملوث عضوي نموذجي لتقييم نشاط التحفيز الضوئي لـ ZnO NPs، MgONPs تحت إشعاع ضوء الأشعة فوق البنفسجية، من ملوثات صبغة أزرق الميثيلين وهو نوع سام ومسرطن وغير قابل للتحلل الحيوي التي تسبب مخاطر جسيمة على صحة الإنسان والبيئة [63]، لذلك هناك حاجة لتطوير تقنية صديقة للبيئة وفعالة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من مياه الصرف الصحي، ومن بين العمليات المختلفة، يوصى بالتحلل التحفيزي الضوئي لإزالة أزرق الميثيلين من مياه الصرف، و تتميز بميزة تمدن الصبغة بالكامل إلى أنواع بسيطة وغير سامة وتقليل تكاليف المعالجة.

❖ بالنسبة لـ ZnO NPs

يوضح الشكل (16.III) أن ZnO NPs المصنعة من قشور الجمبري تمتص صبغة أزرق الميثيلين بشكل أفضل بمرور الوقت من ZnO NPs المصنعة مع قشور السلطعون وبكتيريا *Streptomyces griseus* ، مما يفسر أن مصدر الشيتوزان يؤثر على تكوين ZnO NPs، و باستخدام الظروف التجريبية

المثلّي تم تحقيق تدهور بنسبة 60% و 56% و 44% لـ ZnO NPs المحضر بواسطة الشيتوزان المستخرج من قشور الحميري وقشور السلطعون وبكتيريا *Streptomyces griseus* على التوالي في غضون 60 دقيقة. يتضمن التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين باستخدام أكسيد الزنك (ZnO) كمحفز ضوئي توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) عندما يتعرض ZnO للأشعة فوق البنفسجية (UV) أو الضوء المرئي يمكن بعد ذلك أن تتفاعل أنواع ROS هذه مع جزيئات الصبغة وتكسرها، التفاعلات المتضمنة في هذه العملية معقدة وقد تختلف اعتمادًا على مجموعة متنوعة من العوامل، بما في ذلك ظروف محددة ووجود مواد متفاعلة أخرى، وفقًا لمعادلات 2-8، عندما يتعرض أكسيد الزنك للأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي، فإنه يمتص الفوتونات، مما يؤدي إلى توليد أزواج ثقب الإلكترون ويمكن للإلكترونات المثارة (e^-) والثقوب (h^+) المشاركة في تفاعلات الأكسدة والإختزال مع جزيئات الأكسجين الممتز (O_2) والماء (H_2O) على سطح ZnO بعد ذلك يتم تولد هذه التفاعلات جذور الهيدروكسيل (OH^\bullet) وأيونات الأكسيد الفائق $O_2^{\bullet-}$ ، وهي عوامل مؤكسدة قوية ويمكن أن تتفاعل جذور OH وأيونات $O_2^{\bullet-}$ المتولدة مع جزيئات أزرق الميثيلين (MB)، مما يؤدي إلى تحللها و تجدر الإشارة إلى أن آلية التفاعل الفعلية قد تكون أكثر تعقيدًا، ويعتمد معدل وكفاءة التحلل الضوئي على مجموعة متنوعة من العوامل، بما في ذلك تركيز ZnO، وقيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول، وشدة الضوء وطول الموجة، والقيمة الأولية و تركيز أزرق الميثيلين.





الشكل (16.III): تأثير الوقت على تفاعل ZnONPs على تحلل صبغة أزرق الميثيلين: (أ) قشور الجمبري،

(ج) قشور السلطعون، (هـ) بكتيريا *Streptomyces griseus*; نسبة تحلل صبغة أزرق الميثيلين (ب)

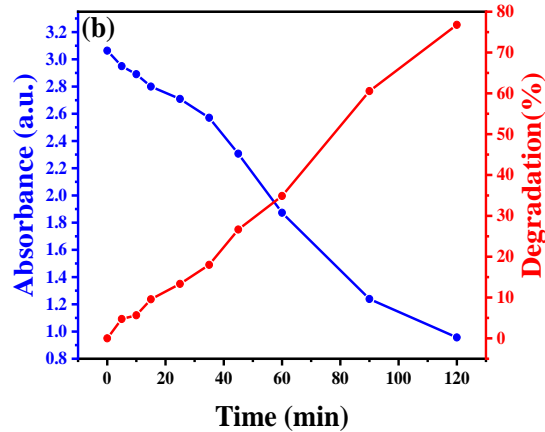
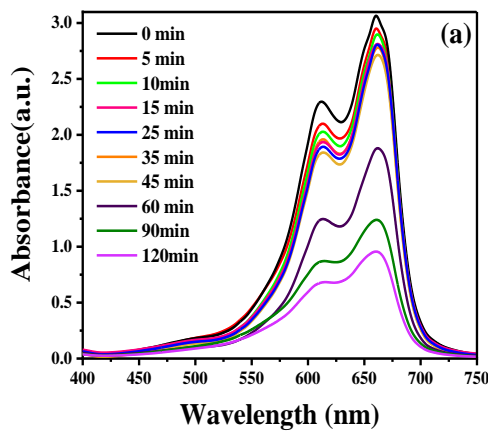
ZnO NPs (د) بواسطة قشور الجمبري، و ZnO NPs (ف) بواسطة قشور السلطعون، و

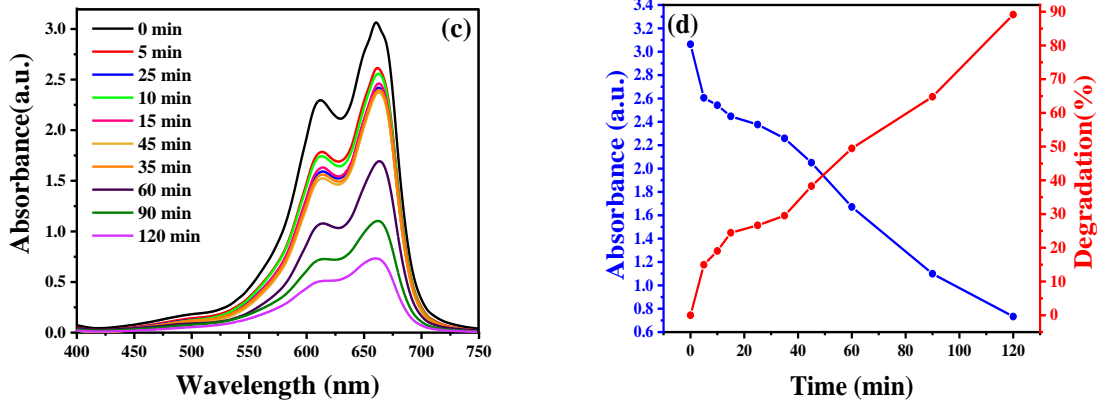
بواسطة بكتيريا *Streptomyces griseus*.

❖ بالنسبة لـ MgO NPs

يوضح الشكل (17.III) أن MgO NPs المحضرة باستخدام الشيتوزان من قشور الجمبري أظهرت قيم فجوة نطاق أقل ونتائج نشاط تحفيزي ضوئي أفضل مقارنة بـ MgO NPs المحضرة باستخدام الشيتوزان من القشور السلطعون، حيث تم تحقيق كفاءة تحلل ضوئي بنسبة 89 و 77% لـ MgO NPs باستخدام الشيتوزان المحضرة من قشور الجمبري وقشور السلطعون في وقت قدره 120 دقيقة، على التوالي.

أظهرت MgO NPs التي تم تصنيعها باستخدام الشيتوزان من قشور السلطعون وقشور الجمبري طاقات فجوة نطاق متميزة، بقياس 4.3 eV و 4.15 إلكترون فولط، على التوالي، وتسمح طاقة فجوة النطاق الأضيق لـ MgO NPs المحضرة من الشيتوزان المحضر من قشور الجمبري بامتصاص نطاق أوسع من أطوال موجات الضوء، بما في ذلك الضوء المرئي، و تعد القدرة على امتصاص الضوء المرئي مفيدة بشكل خاص للتدهور التحفيزي الضوئي لأنها تشكل جزءًا كبيرًا من الإشعاع الشمسي، لذلك تُظهر المحفزات الضوئية ذات طاقات فجوة النطاق السفلية فعالية أكبر في تحلل الأصباغ تحت إشعاع الضوء المرئي، علاوة على ذلك لعبت تبلور MgO NPs دورًا محوريًا في قدرتها على التحلل الضوئي، و أظهرت MgO NPs شديدة التبلور نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا متفوقًا مقارنة بنظيراتها غير البلورية أو غير المتبلورة، وسهل وجود هياكل بلورية محددة جيدًا مسارات نقل شحن أكثر استقرارًا وفعالية، مما يتيح الفصل الفعال واستخدام أزواج ثقب الإلكترون المولدة ضوئيًا، وبالتالي عززت نسبة التبلور الأعلى أداءً محسنًا في عمليات التحلل التحفيزي الضوئي.



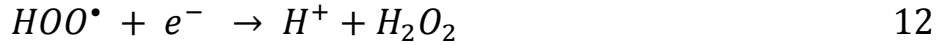
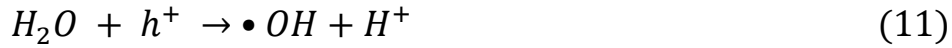
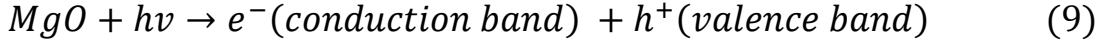


الشكل (17. III): التحلل التحفيزي لصبغة أزرق الميثيلين باستخدام MgO NPs المحضر من الشيتوزان المستخرج من قشور سلطعون وقشور الجمبري وتأثير وقت التثيغ على تحلل صبغة أزرق الميثيلين (a ، b) MgO NPs المحضرة من الشيتوزان المستخرج من قشور سلطعون ، (c ، d) محضرة من قشور الجمبري.

تتضمن العملية أنواعاً تفاعلية متنوعة وتفاعلات متسلسلة تساهم في تحلل الصبغة، و تتضمن الخطوة الأولى تفاعل جزيئات الماء (H_2O) مع الثقوب المتولدة ضوئياً (h^+) في نطاق التوصيل، مما يؤدي إلى تكوين جذور الهيدروكسيل (OH)، حيث الجذور الهيدروكسيلية شديدة التفاعل ويمكن أن تبدأ في تحلل صبغة أزرق الميثيلين عن طريق كسر روابطها الكيميائية، في نفس الوقت تتفاعل جزيئات الأكسجين (O_2) مع الإلكترونات المولدة ضوئياً في نطاق التوصيل، مما يؤدي إلى تكوين جذور الأكسيد الفائق (O_2^-) ويمكن لجذور الأكسيد الفائق المشاركة بشكل أكبر في عملية التحلل، و تعمل الجذور النشطة، بما في ذلك جذور الهيدروكسيل (OH)، وجذور الأكسيد الفائق (O_2^-)، وأنواع تفاعلية أخرى مثل H_2O_2 ، في تآزر لتحطيم صبغة أزرق الميثيلين من خلال سلسلة من التفاعلات المتسلسلة، و تتضمن هذه التفاعلات تحويل الجزيئات العضوية إلى مركبات أبسط مثل ثاني أكسيد الكربون والماء H_2O .

توفر المعادلات (9-13) تمثيلاً لتفاعلات التحفيز الضوئي المتضمنة في تحلل صبغة أزرق الميثيلين، كما هو موضح في الدراسات المشار إليها [64, 65]، ويحدث تكوين أزواج ثقب الإلكترون (e^-/h^+) عندما يتم إضاءة MgO المحضر بفوتونات ذات طول موجي مناسب، يتعرض المحفز الضوئي للأشعة فوق البنفسجية، يتم عندها تنشيط إلكترونات نطاق التكافؤ وتنتقل إلى نطاق التوصيل، ثم تتفاعل هذه الإلكترونات المثارة مع سطح المحفز الضوئي، مما يؤدي إلى توليد أيونات الأكسيد الفائق O_2^- ، بعد ذلك تخضع أيونات الأكسيد الفائق

للبروتونات، مما يؤدي إلى تكوين جذور $\bullet\text{HOO}$ ، و تخضع جذور $\bullet\text{HOO}$ لمزيد من التفاعل مع e^- ، مما يؤدي إلى تكوين H_2O_2 ، في الوقت نفسه تخضع الأماكن الشاغرة (h^+) داخل نطاق التكافؤ للتفاعل مع الماء، مما يؤدي إلى توليد جذور $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ من خلال عملية الأكسدة [66, 67].



III. 6. خلاصة الفصل

يعد الخطر الذي تشكله سمية الملونات كمواد ملوثة للمياه أحد المشكلات الحاسمة في مجال العلوم البيئية وإدارتها على مستوى العالم، إذ تم تطوير العديد من المركبات النانوية كذلك بعض البوليميرات النقية ذات الأصل الطبيعي لإمتزاز الملونات وتثبيت أو القضاء على البكتيريا والكائنات الحية الدقيقة الشبيهة بالفيروسات وغيرها من العناصر الضارة من مياه الصرف الصحي، و من بين هذه المميزات، يتم اختيار البوليميرات الحيوية مثل مركب الشيتوزان لأنه غير مكلف ومتوفر بطبيعته وله سلسلة من المجموعات الوظيفية كمواقع ربط، ولكن ذوبانه باستخدام الوسائط الحمضية من بين عوامل أخرى يحد من تطبيقه كذلك أكاسيد المعادن (MgO NPs و ZnO NPs)، ومع ذلك من الواضح أن خصائصها البنيوية قد عززت كلا الفاعليتين المدروستين، انطلاقاً من النتائج المتوصل إليها هناك حاجة إلى مزيد من الدراسات بخصوص هذه المواد.

المراجع الفصل الثالث:

- [1] K. Kulka and A. Sionkowska, "Chitosan Based Materials in Cosmetic Applications: A Review," *Molecules*, vol. 28, p. 1817, 2023.
- [2] V. Gupta, S. Mohapatra, H. Mishra, U. Farooq, K. Kumar, M. J. Ansari, *et al.*, "Nanotechnology in cosmetics and cosmeceuticals—A review of latest advancements," *Gels*, vol. 8, p. 173, 2022.
- [3] E. B. Souto, A. R. Fernandes, C. Martins-Gomes, T. E. Coutinho, A. Durazzo, M. Lucarini, *et al.*, "Nanomaterials for skin delivery of cosmeceuticals and pharmaceuticals," *Applied Sciences*, vol. 10, p. 1594, 2020.
- [4] Y. Faqir, J. Ma, and Y. Chai, "Chitosan in modern agriculture production," *Plant, Soil and Environment*, vol. 67, pp. 679-699, 2021.
- [5] S. Bandara, H. Du, L. Carson, D. Bradford, and R. Kommalapati, "Agricultural and biomedical applications of chitosan-based nanomaterials," *Nanomaterials*, vol. 10, p. 1903, 2020.
- [6] B. S. Sekhon, "Nanotechnology in agri-food production: an overview," *Nanotechnology, science and applications*, pp. 31-53, 2014.
- [7] H. Chhipa, "Applications of nanotechnology in agriculture," in *Methods in microbiology*. vol. 46, ed: Elsevier, 2019, pp. 115-142.
- [8] M. Usman, M. Farooq, A. Wakeel, A. Nawaz, S. A. Cheema, H. ur Rehman, *et al.*, "Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities," *Science of the Total Environment*, vol. 721, p. 137778, 2020.
- [9] T. Sonia and C. P. Sharma, "Chitosan and its derivatives for drug delivery perspective," *Chitosan for biomaterials I*, pp. 23-53, 2011.
- [10] S. M. Ahsan, M. Thomas, K. K. Reddy, S. G. Sooraparaju, A. Asthana, and I. Bhatnagar, "Chitosan as biomaterial in drug delivery and tissue engineering," *International journal of biological macromolecules*, vol. 110, pp. 97-109, 2018.
- [11] A. Bernkop-Schnürch and S. Dünnhaupt, "Chitosan-based drug delivery systems," *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, vol. 81, pp. 463-469, 2012.
- [12] P. Khadka, J. Ro, H. Kim, I. Kim, J. T. Kim, H. Kim, *et al.*, "Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability," *Asian journal of pharmaceutical sciences*, vol. 9, pp. 304-316, 2014.
- [13] A. Yusuf, A. R. Z. Almotairy, H. Henidi, O. Y. Alshehri, and M. S. Aldughaim, "Nanoparticles as Drug Delivery Systems: A Review of the implication of

- nanoparticles' physicochemical properties on responses in biological systems," *Polymers*, vol. 15, p. 1596, 2023.
- [14] A. A. Alhamad, S. Zeghoud, I. B. Amor, and H. Hemmami, "Chitosan-based hydrogels for wound healing: correspondence," *International Journal of Surgery*, vol. 109, pp. 1821-1822, 2023.
- [15] I. B. Amor, T. B. Emran, H. Hemmami, S. Zeghoud, and S. E. Laouini, "Nanomaterials based on chitosan for skin regeneration: an update," *International Journal of Surgery*, vol. 109, pp. 594-596, 2023.
- [16] Z. Song, G. Li, F. Guan, and W. Liu, "Application of chitin/chitosan and their derivatives in the papermaking industry," *Polymers*, vol. 10, p. 389, 2018.
- [17] M. Azmana, S. Mahmood, A. R. Hilles, A. Rahman, M. A. B. Arifin, and S. Ahmed, "A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications," *International journal of biological macromolecules*, vol. 185, pp. 832-848, 2021.
- [18] E. A. Hassan, M. L. Hassan, R. E. Abou-Zeid, and N. A .El-Wakil, "Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating," *Industrial Crops and Products*, vol. 93, pp. 219-226, 2016.
- [19] N. M. Julkapli and S. Bagheri, "Developments in nano-additives for paper industry," *Journal of wood science*, vol. 62, pp. 117-130, 2016.
- [20] D. Yan, Y. Li, Y. Liu, N. Li, X. Zhang, and C. Yan, "Antimicrobial properties of chitosan and chitosan derivatives in the treatment of enteric infections," *Molecules*, vol. 26, p. 71.2021 ,36
- [21] H. Yilmaz Atay, "Antibacterial activity of chitosan-based systems," *Functional chitosan: drug delivery and biomedical applications*, pp. 457-489, 2019.
- [22] L. Wang, C. Hu, and L. Shao, "The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future," *International journal of nanomedicine*, pp. 1227-1249, 2017.
- [23] Y. N. Slavin, J. Asnis, U. O. Hñfeli, and H. Bach, "Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity," *Journal of nanobiotechnology*, vol. 15, pp. 1-20, 2017.
- [24] P. Nechita, "Applications of chitosan in wastewater treatment," *Biological activities and application of marine polysaccharides*, vol. 1, pp. 209-228, 2017.
- [25] F. Ofridam, M. Tarhini, N. Lebaz, É. Gagnière, D .Mangin, and A. Elaissari, "pH-sensitive polymers: Classification and some fine potential applications," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32, pp. 1455-1484, 2021.

- [26] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, *et al.*, "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydrate polymers*, vol. 113, pp. 115-130, 2014.
- [27] K. Jain, A. S. Patel, V. P. Pardhi, and S. J. S. Flora, "Nanotechnology in wastewater management: a new paradigm towards wastewater treatment," *Molecules*, vol. 26, p. 1797, 2021.
- [28] E. I. Epelle, P. U. Okoye, S. Roddy, B. Gunes, and J. A. Okolie, "Advances in the Applications of Nanomaterials for Wastewater Treatment," *Environments*, vol. 9, p. 141, 2022.
- [29] L. Madhura, S. Singh, S. Kanchi, M. Sabela, K. Bisetty, and Inamuddin, "Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 65-121, 2019.
- [30] A. Mukherjee and P. R. Ghosh, "Cellular and Molecular Physiology," in *Textbook of Veterinary Physiology*, ed: Springer, 2023, pp. 21-35.
- [31] K. C. Dannemiller, J. F. Gent, B. P. Leaderer, and J. Peccia, "Influence of housing characteristics on bacterial and fungal communities in homes of asthmatic children," *Indoor air*, vol. 26, pp. 179-192, 2016.
- [32] K. H. Schleifer, "Classification of Bacteria and Archaea: past, present and future," *Systematic and applied microbiology*, vol. 32, pp. 533-542, 2009.
- [33] S. M. A. Wasserman, "Guide to Infection Control in the Hospital, Chapter: 16, Bundles in Infection Prevention and Safety, Chapter ed. Bearman G," *International Society for Infectious Diseases*, 2018.
- [34] I. A. Myles and S. K. Datta, "Staphylococcus aureus: an introduction," in *Seminars in immunopathology*, 2012, pp. 181-184.
- [35] S. M. Finegold, "Anaerobic gram-negative bacilli," 2011.
- [36] D. López and R. Kolter, "Extracellular signals that define distinct and coexisting cell fates in *Bacillus subtilis*," *FEMS microbiology reviews*, vol. 34, pp. 134-149, 2010.
- [37] M. M. Mamun, A. J. Sorinolu, M. Munir, and E. P. Vejerano, "Nanoantibiotics: Functions and properties at the nanoscale to combat antibiotic resistance," *Frontiers in chemistry*, vol. 9, p. 687660, 2021.
- [38] N. Beyth, Y. Hourri-Haddad, A. Domb, W. Khan, and R. Hazan, "Alternative antimicrobial approach: nano-antimicrobial materials," *Evidence-based complementary and alternative medicine*, vol. 2015, 2015.

- [39] A. Bhargava, "Physico-chemical waste water treatment technologies: an overview," *Int J Sci Res Educ*, vol. 4, pp. 5308-5319, 2016.
- [40] G. Crini and E. Lichtfouse, "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 145-155, 2019.
- [41] E. Obotey Ezugbe and S. Rathilal, "Membrane technologies in wastewater treatment: a review," *Membranes*, vol. 10, p. 89, 2020.
- [42] G. Crini and E. Lichtfouse, "Wastewater treatment: an overview," *Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design*, pp. 1-21, 2018.
- [43] M. C. van Loosdrecht, P. H. Nielsen, C. M. Lopez-Vazquez, and D. Brdjanovic, *Experimental methods in wastewater treatment*: IWA publishing, 2016.
- [44] M. Alaqrbeh, "Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review," *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, pp. 43-51, 2021.
- [45] G. Balbayeva, A. Yerkinova, V. J. Inglezakis, and S. G. Pouloupoulos, "Photochemical degradation of organic pollutants in wastewaters," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, p. 012099.
- [46] G. E. Cea-Barcia, "Identification des mécanismes qui gèrent la disponibilité en vue de l'optimisation de la dégradation des micropolluants organiques au sein d'écosystèmes épuratoires," Montpellier 2, 2.012
- [47] M. Abbas, "Factors influencing the adsorption and photocatalysis of direct red 80 in the presence of a TiO₂: equilibrium and kinetics modeling," *Journal of Chemical Research*, vol. 45, pp. 694-701, 2021.
- [48] T. Naseem and T. Durrani, "The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review," *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 3, pp. 59-75, 2021.
- [49] M. S. Chavali and M. P. Nikolova, "Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology," *SN applied sciences*, vol. 1, p. 607, 2019.
- [50] N. M. Hosny, I. Gomaa, and M. G. Elmahgary, "Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 15, p. 100395, 2023.
- [51] Z. Saigl, O. Tifouti, B. Alkhanbashi, G. Alharbi, and H. Algamdi, "Chitosan as adsorbent for removal of some organic dyes: a review," *Chemical Papers*, pp. 1-43, 2023.
- [52] G. Raiyaan, S. Khalith, M. Sheriff, and K. Arunachalam, "Bio-adsorption of methylene blue dye using chitosan-extracted from Fenneropenaeus indicus shrimp shell waste," *Journal of Aquaculture & Marine Biology*, vol. 10, pp. 146-150, 2021.

- [53] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, and Z. Gao, "Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes," *Nanoscale research letters*, vol. 12, pp. 1-10, 2017.
- [54] E. J. Jung, D. K. Youn, S. H. Lee, H. K. No, J. G. Ha, and W. Prinyawiwatkul, "Antibacterial activity of chitosans with different degrees of deacetylation and viscosities," *International journal of food science & technology*, vol. 45, pp. 676-682, 2010.
- [55] C.-L. Ke, F.-S. Deng, C.-Y. Chuang, and C.-H. Lin, "Antimicrobial actions and applications of chitosan," *Polymers*, vol. 13, p. 904, 2021.
- [56] G. Kravanja, M. Primožič, Ž. Knez, and M. Leitgeb, "Chitosan-based (Nano) materials for novel biomedical applications," *Molecules*, vol. 24, p. 1960, 2019.
- [57] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, *et al.*, "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism," *Nano-micro letters*, vol. 7, pp. 219-242, 2015.
- [58] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. G. Abdelaziz, and A. Barhoum, "Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-11, 2023.
- [59] O. Yamamoto, "Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, pp. 643-646, 2001.
- [60] D. C. da Silva Alves, B. Healy, L. A. d. A. Pinto, T. R. S. A. Cadaval Jr, and C. B. Breslin, "Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments," *Molecules*, vol. 26, p. 594, 2021.
- [61] K. Piekarska, M. Sikora, M. Owczarek, J. Jóźwik-Pruska, and M. Wiśniewska-Wrona, "Chitin and Chitosan as Polymers of the Future—Obtaining, Modification, Life Cycle Assessment and Main Directions of Application," *Polymers*, vol. 15, p. 7.2023, 93
- [62] I. Ben Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, S. Zeghoud, M. Benzina, S. Achour, *et al.*, "Use of insect-derived chitosan for the removal of methylene blue dye from wastewater: process optimization using a central composite design," *Materials*, vol. 16, p. 5049, 2023.
- [63] S. Anisuzzaman, C. G. Joseph, C. K. Pang, N. A. Affandi, S. N. Maruja, and V. Vijayan, "Current trends in the utilization of photolysis and photocatalysis treatment processes for the remediation of dye wastewater: A short review ", *ChemEngineering*, vol. 6, p. 58, 2022.

- [64] A. Fouda, S. E.-D. Hassan, E. Saied, and M. F. Hamza, "Photocatalytic degradation of real textile and tannery effluent using biosynthesized magnesium oxide nanoparticles (MgO-NPs), heavy metal adsorption, phytotoxicity, and antimicrobial activity," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105346, 2021.
- [65] K. Vijai Anand, J. Aravind Kumar, K. Keerthana, P. Deb, S. Tamilselvan, J. Theerthagiri, *et al.*, "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye Using Biogenic Hybrid ZnO-MgO Nanocomposites under Visible Light," *ChemistrySelect*, vol. 4, pp. 5178-5184, 2019.
- [66] V. Dutta, S. Sonu, P. Raizada, V. K. Thakur, T. Ahamad, S. Thakur, *et al.*, "Prism-like integrated Bi₂WO₆ with Ag-CuBi₂O₄ on carbon nanotubes (CNTs) as an efficient and robust S-scheme interfacial charge transfer photocatalyst for the removal of organic pollutants from wastewater," *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-16, 2022.
- [67] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, S. Ahmed, H. A. Mohammed, J. A. A. Abdullah, *et al.*, "Enhancing oxidant and dye scavenging through MgO-based chitosan nanoparticles for potential antioxidant coatings and efficient photocatalysts," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-15, 2023.

خاتمة عامة

خاتمة عامة:

تندرج هذه الدراسة ضمن تثمان النفايات العضوية الحيوانية و استغلالها في الحصول على مواد ذات قيمة إقتصادية، والمحافظة على بيئة متوازنة من خلال إستغلال هذه النفايات في إنتاج بوليميرات حيوية ألا وهي الشيتوزان و استغلالها في تصنيع الجسيمات النانوية، و من ثم تطبيقها في معالجة المياه الملوثة بالأصبغ العضوية، حيث تمت دراسة جزيئات أكسيد المغنيسيوم والزنك النانوية المصنعة بإستخدام الشيتوزان المستخرج من مختلف المصادر (*Pimelia payraudi latreille* ، *Blaps lethifera* ، *Pimelia* ، *Musca domestica* و *fernandezlopezi* ، قشور الجمبري ، قشور السلطعون وبكتيريا *Streptomyces griseus*)، ليتم تحليل مختلف أنواع الشيتوزان المستخرج و الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات القياسية UV-Vis و FT-IR و XRD و SEM و EDX و تقييم أنشطتها المضادة للبكتيريا و أيضا دراسة قدرتها على إزالة صبغة أزرق الميثيلين كعامل ملوث للمياه.

أثبتت هذه الدراسة، أن المرود للشيتوزان المعزول من مختلف الحشرات كان $39\pm 0.1\%$ ، $50\pm 0.3\%$ ، $41.7\pm 0.5\%$ و $57.9\pm 0.2\%$ ل *Blaps lethifera* ، *Pimelia payraudi latreille* و *Pimelia fernandezlopezi* و *Musca domestica* على التوالي ، ويعود هذا الإختلاف في المرود الشيتوزان الى المصدر وعملية إزالة البروتينات و درجة نزع الأسيتيل، حيث تم تقدير الخصائص الفيزيوكيميائية: درجة نزع الأسيتيل (DD) ، وسعة ربط الماء (WBC) ، وسعة ربط الدهون (FBC) ، ومحتوى الرماد، ومحتوى الرطوبة ، يمتلك الشيتوزان المعزول من *Blaps Lethifera* أعلى نسبة تبلور، وفقاً لحیود مسحوق الأشعة السينية (XRD) وبالتالي فإن الشيتوزان المستخرج من الحشرات المتنوعة لديه القدرة على القضاء على الجراثيم الضارة والملوثات العضوية الملونة من المياه الملوثة وهذا ما أكدته النتائج حيث أظهرت مستخلصات الشيتوزان نشاطاً جيداً مضاداً للبكتيريا بما في ذلك *Bacillus* ، *Listeria Innocua* ، *Salmonella Typhimuruim* ، *Staphylococcus Aureus* ، *Subtiliis* و *Pseudomonas Aeruginosa* ، وأظهر أيضا امتزاز جيد لصبغة أزرق الميثيلين، حيث أثرت درجة نزع الأسيتيل على امتزاز الصبغة حيث كانت قدرة الامتزاز عالية عند زيادة قيمة درجة نزع الأسيتيل (DD) ، حيث كان شيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* أعلى درجة من نزع الأسيتيل (90%) ، كان لديه قدرة امتزاز عالية بكفاءة إزالة 89% يليها الشيتوزان من *Pimelia fernandezlopezi* ، الشيتوزان من

Blaps lethifera، و الشيتوزان من *Musca domestica* بنسبة 87 و 37 و 26% على التوالي خلال 120 دقيقة.

تم الحصول على متوسط الحجم البلوري لـ MgO NPs بحوالي 17، 43.1 و 42.9 نانومتر، من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، و قشور الجمبري على التوالي، و كان الحجم البلوري لـ ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، قشور الجمبري و بكتيريا *Streptomyces griseus* يساوي 29، 36.3، 36.5 و 36.5 نانومتر على التوالي.

أظهرت الجسيمات المصنعة تأثيرات جيدة لإزالة صبغة أزرق المثلين حيث تم تحقيق تدهور بنسبة 60% و 56% و 44% لـ ZnO NPs المحضر بواسطة الشيتوزان المستخرج من قشور الجمبري وقشور السلطعون و بكتيريا *Streptomyces griseus* على التوالي في غضون 60 دقيقة، في المقابل أظهر MgO NPs كفاءة تحلل ضوئي بنسبة 89 و 77% لـ MgO NPs المحضرة باستخدام الشيتوزان من قشور الجمبري وقشور السلطعون في وقت قدره 120 دقيقة، على التوالي.

تبين وجود نشاط مضاد للبكتيريا معتبر لـ ZnO NPs ضد البكتيريا موجبة الجرام مثل *Bacillus subtilis* و *Staphylococcus aureus* و *Listeria innocua* و ضد البكتيريا سالبة الجرام مثل *Pseudomonas aeruginosa* و *Salmonella typhimurium* و كان النشاط المضاد للبكتيريا القوي لـ MgO NPs ضد البكتيريا سالبة الجرام (*Salmonella typhimurium*)، ولكن لا يظهر أي تأثير واضح على البكتيريا موجبة الجرام.

يمكن استخدام الشيتوزان كمادة طبيعية، بدلاً من العديد من المكونات مثل الكربون المنشط، حيث يتم استخدام مصدر وفير لإزالة الألوان من مياه الصرف الصحي، وتشير نتائج الدراسة الحالية إلى أنه يمكن استخدام مختلف أنواع الحشرات لإستخراج الشيتوزان، واستخدامها كمصادر جديدة للتطبيقات البيولوجية والصيدلانية.

في الختام، يوفر تخليق الجسيمات النانوية باستخدام الشيتوزان وسيلة واعدة لمختلف التطبيقات في عديد المجالات مثل الطب والزراعة والعلوم البيئية، يعتبر الشيتوزان بوليمر متوافق حيويًا وقابل للتحلل الحيوي، بمثابة مرشح ممتاز لتخليق الجسيمات النانوية نظرًا لخصائصه الفريدة، بما في ذلك قدرته على تغليف أو تثبيت مجموعة واسعة من المواد.

يوفر تخليق الجسيمات النانوية مع الشيتوزان العديد من المزايا، بما في ذلك توصيل الأدوية ، وتعزيز امتصاص العناصر الغذائية في النباتات، والإزالة الفعالة للملوثات من مياه الصرف الصحي، علاوة على ذلك، فإن الطبيعة الخضراء والصديقة للبيئة لتخليق الجسيمات النانوية القائمة على الشيتوزان تجعلها خيارًا جذابًا لتكنولوجيا النانو المستدامة.

ومع ذلك، لا تزال هناك تحديات في تحسين عملية التوليف لتحقيق خصائص الجسيمات النانوية المطلوبة مثل الحجم ، الشكل والشحنة السطحية، بالإضافة إلى ذلك هناك حاجة إلى مزيد من البحوث لفهم الآثار طويلة الأجل والسمية المحتملة للجسيمات النانوية القائمة على الشيتوزان في مختلف التطبيقات.

باختصار، يحمل تخليق الجسيمات النانوية القائمة على الشيتوزان وعدًا كبيرًا لمواجهة التحديات المعقدة في مختلف المجالات، ولكن البحث والتطوير المستمر ضروريان لتحديد إمكاناته الكاملة وضمان استخدامه الآمن والفعال في التطبيقات العملية.

آفاق مستقبلية ووجهات نظر:

تعد الآفاق المستقبلية لتخليق الجسيمات النانوية القائمة على الشيتوزان واعدة وتحمل إمكانية تحقيق تقدم كبير في مختلف المجالات، حيث نلخص فيما يلي بعض الآفاق:

التطبيقات الطبية الحيوية: من المرجح أن تلعب جسيمات الشيتوزان النانوية دورًا متزايد الأهمية في أنظمة توصيل الأدوية وسيواصل الباحثون استكشاف إمكاناتهم في توصيل الأدوية المستهدفة، والعلاج الجيني، وتطوير اللقاحات، بالإضافة إلى ذلك يعد تطوير الجسيمات النانوية المعتمدة على الشيتوزان لاستخدامها في هندسة الأنسجة وتطبيقات الطب التجديدي وسيلة مثيرة للمستقبل.

علاج السرطان: أظهرت جسيمات الشيتوزان النانوية نتائج واعدة في توصيل الأدوية المضادة للسرطان إلى مواقع محددة للأورام، وقد تركز الأبحاث المستقبلية على تعزيز قدرات الإستهداف والفعالية العلاجية للناقلات النانوية المعتمدة على الشيتوزان لعلاج السرطان، مما قد يؤدي إلى علاجات أكثر فعالية وأقل سمية.

القطاع الزراعي: يمكن لجزيئات الشيتوزان النانوية تحسين إنتاجية المحاصيل وتقليل الحاجة إلى المبيدات الحشرية الكيميائية، قد تتضمن التطورات المستقبلية إنشاء تركيبات تعتمد على الشيتوزان لتعزيز نمو النبات، والحماية من مسببات الأمراض، وتحسين امتصاص العناصر الغذائية بطريقة مستدامة.

المعالجة البيئية: تم استخدام جسيمات الشيتوزان النانوية لإزالة المعادن الثقيلة والأصبغ والملوثات الأخرى من مياه الصرف الصحي، وقد يعمل الباحثون على تحسين هذه الجسيمات النانوية لتطبيقات واسعة النطاق، مما قد يحدث ثورة في جهود معالجة المياه وحماية البيئة.

التكنولوجيا الحيوية والتشخيص: يمكن استخدام الجسيمات النانوية المعتمدة على الشيتوزان في أجهزة الاستشعار الحيوية، والمقاييس التشخيصية، وعوامل التصوير، وقد تؤدي الابتكارات المستقبلية إلى أدوات تشخيصية أكثر حساسية وتحديدًا للأمراض والرصد البيئي.

الطب النانوي: يمكن أن يؤدي الجمع بين جسيمات الشيتوزان النانوية والمواد والتقنيات المتقدمة الأخرى، مثل النقاط الكمومية والجسيمات النانوية المغناطيسية، إلى فتح إمكانيات جديدة في التشخيص والعلاج وهذا يمكن أن يتيح مراقبة تطور المرض والعلاجات المستهدفة في الوقت الحقيقي.

الإستدامة: سيواصل الباحثون استكشاف الطرق المستدامة لإنتاج الشيتوزان وتخليق الجسيمات النانوية وسيكون التركيز على استخدام مواد النفايات، مثل قشور الحمبري، لإستخراج الشيتوزان وتحسين عمليات التوليف الموفرة للطاقة.

السلامة والتنظيم: بما أن الجسيمات النانوية المعتمدة على الشيتوزان تجد استخدامًا أوسع في الطب والزراعة، فمن المرجح أن تضع الهيئات التنظيمية مبادئ توجيهية لاستخدامها الآمن والمسؤول، وسيكون البحث عن التأثيرات طويلة المدى والآثار البيئية المحتملة أمرًا ضروريًا.

الملاحق

الملحق I

I.1. المواد المستخدمة

The products used
الفصل الأول
هيدروكسيد الصوديوم (97%، NaOH) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
حمض الهيدروكلوريك (97%، HCl) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
بيروكسيد الهيدروجين (96%، H ₂ O ₂) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
حمض الأسيتيك (98%، CH ₃ COOH) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
الفصل الثاني
حمض الأسيتيك (98%، CH ₃ COOH) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
سداسي هيدرات كلوريد الزنك (99%، ZnCl ₂ .6H ₂ O) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
سداسي هيدرات كلوريد المغنيسيوم (98%، MgCl ₂ .6H ₂ O) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
هيدروكسيد الصوديوم (97%، NaOH) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
حمض الهيدروكلوريك (97%، HCl) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
الشيتوزان من قشور الجمبري (رقم المنتج 50494) من إنتاج شركة (Sigma-Aldrich)
الشيتوزان من قشور السلطعون (رقم المنتج 48165) من إنتاج شركة (Sigma-Aldrich)
الشيتوزان من بكتيريا <i>Streptomyces griseus</i> (رقم المنتج C9830) من إنتاج شركة (Sigma-Aldrich)
الفصل الثالث
أزرق الميثيلين (98%، C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
أجار Mueller – Hinton من إنتاج شركة (Bioscan Industrie)
ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO (98%، C ₂ H ₆ OS) من إنتاج شركة (Sigma)
ماء فيزيولوجي من إنتاج شركة (Switch Bio Laboratories)
حمض الأسيتيك (98%، CH ₃ COOH) من إنتاج شركة (BIOCHEM Chemopharma)
Ciprofloxacin (5µg، C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃₅) من إنتاج شركة Bioanalyse

I.2. البكتيريا المستخدمة

Bacteria used
<i>Listeria innocua</i> (CLIP74915)
<i>Bacillus subtilis</i> (ATCC6633)

Staphylococcus Aureus (ATCC6538)
Salmonella typhimurium (ATCC14028)
Pseudomonas aeruginosa (ATCC9027)

3.I. الأجهزة المستخدمة:

Used devices
مطحنة كهربائية
ميزان حساس (OHRUS)
جهاز الرج الكهربائي (OHRUS)
جهاز pH متر (HZQW_PHS-3C)
فرن تجفيف (DragLab DO 120)
جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Nicolet IS5) IR-ATR
جهاز انعراج الأشعة السينية (Rigaku D/Max-2000, Tokyo, Japan)
جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-2450, Shimadzu, Duisburg)
المسح المجهر الإلكتروني (SEM/EDX, Leo Supra 55, Zeiss Inc., Oberkochen)
جهاز الطرد المركزي (EZ Swing 3K- MODEL800)
مطحنة كهربائية (SKANEX HKOT-628)

الملحق II

1.II. جدول الإمتصاصية الأشعة تحت الحمراء

التردد (cm ⁻¹)	رابطة	المجموعة الوظيفية
3640–3610 (s, sh)	O–H stretch, free hydroxyl	Alcohols, phenols
3500–3200 (s,b)	O–H stretch, H-bonded	Alcohols, phenols
3400–3250 (m)	N–H stretch	1°, 2° amines, amides
3300–2500 (m)	O–H stretch	Carboxylic acids
3330–3270 (n, s)	–C≡C–H: C–H stretch	Alkynes (terminal)
3100–3000 (s)	C–H stretch	Aromatics
3100–3000 (m)	=C–H stretch	Alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	Alkanes
2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch	Aldehydes
2260–2210 (v)	C≡N stretch	Nitriles
2260–2100 (w)	–C≡C– stretch	Alkynes
1760–1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	Carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	Esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	Aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	α, β-unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1665 (s)	C=O stretch	1°, 2°-unsaturated aldehydes, ketones
1680–1640 (m)	–C=C– stretch	Alkenes
1650–1580 (m)	N–H bend	1° amines
1600–1585 (m)	C–C stretch (in-ring)	Aromatics
1550–1475 (s)	N–O asymmetric stretch	Nitro compounds
1500–1400 (m)	C–C stretch (in-ring)	Aromatics

3100–3000 (m)	=C–H stretch	Alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	Alkanes
2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch	Aldehydes
2260–2210 (v)	C≡N stretch	Nitriles
2260–2100 (w)	–C≡C– stretch	Alkynes
1760–1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	Carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	Esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	Aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	α, β–unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1665 (s)	C=O stretch	1°, 2°–unsaturated aldehydes, ketones

حاد = sh، واسع = b، ضيق = n، قوي = s، ضعيف = w، متوسط = m


الإندونيسيا

العلمانية

الإدارة العامة

1. المنشورات - المتقيات - براءة اختراع

International scientific publications / المنشورات العلمية الدولية

<p>Publisher: Springer Impact factor:4 Category inter: Q2 Category nati: A</p>		<p>I. Ben. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. G. Abdelaziz, and A. Barhoum, "Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water", <u>Biomass Conversion and Biorefinery</u>, pp. 1–11, 2023.</p>
<p>Publisher:Springer Impact factor:4.1 Category inter: Q2 Category nati: A</p>		<p>I. Ben. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, H. B. Temam, H. Zaoui, and A. Barhoum, "Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from Pimelia Payraudi Latreille for antibacterial applications" ,<u>World Journal of Microbiology and Biotechnology</u>, vol. 39, p. 19, 2023.</p>
<p>Publisher:MDPI Impact factor:3.9 Category inter: Q2 Category nati: A</p>		<p>I. Ben Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, M. S. Mahboub, and A. Barhoum, "Sol–Gel Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Different Chitosan Sources: Effects on Antibacterial Activity and Photocatalytic Degradation of AZO Dye" ,<u>Catalysts</u>, vol. 12, p. 1611, 2022.</p>
<p>Publisher:MDPI Impact factor:3.4 Category inter: Q2 Category nati: A</p>		<p>I. Ben Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, S. Zeghoud, M. Benzina, S. Achour, et al., "Use of Insect–Derived Chitosan for the Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater: Process Optimization Using a Central Composite Design" ,<u>Materials</u>, vol. 16, p. 5049, 2023</p>
<p>Publisher: Springer Impact factor:4 Category inter: Q2 Category nati: A</p>		<p>I. Ben. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini et al. , "Enhancing Oxidant and Dye Scavenging through MgO–based Chitosan Nanoparticles for Potential Antioxidant Coatings and Efficient Photocatalysts", <u>Biomass Conversion and Biorefinery</u></p>

Related articles

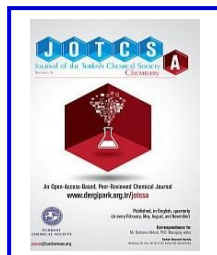
مقالات ذات صلة

Publisher:

Impact factor: /

Category inter: Q4

Category nati: B



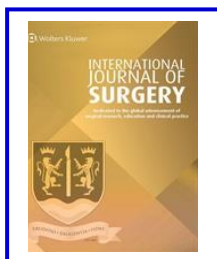
H. Hemmami, **I. B. Amor**, et al., "**Chitosan, Its Derivatives, Sources, Preparation Methods, and Applications: A Review**," Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, vol. 11, no 1, p. 341–364.

Publisher: Wolters
Kluwer

Impact factor: 15.3

Category inter: Q1

Category nati: A



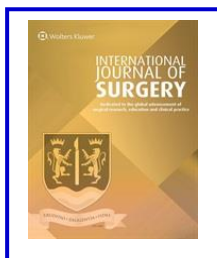
I. B. Amor, T. B. Emran, H. Hemmami, S. Zeghoud, and S. E. Laouini, "**Nanomaterials based on chitosan for skin regeneration: an update**," International Journal of Surgery, p. 10.1097, 2023.

Publisher: Wolters
Kluwer

Impact factor: 15.3

Category inter: Q1

Category nati: A



A. A. Alhamad, S. Zeghoud, **I. B. Amor**, and H. Hemmami, "**Chitosan-based hydrogels for wound healing: correspondence**," International Journal of Surgery, vol. 109, pp. 1821–1822, 2023.

Publisher: Wolters
Kluwer

Impact factor: 1.7

Category inter: Q2

Category nati: B



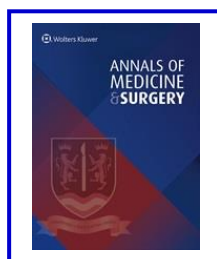
S. Zeghoud, D. Chandran, **I. B. Amor**, H. Hemmami, P. Mohankumar, and T. B. Emran, "**Nanotechnology and nanomaterials in the treatment and diagnosis of cancer: Correspondence**" ,Annals of Medicine and Surgery, vol. 85, pp. 2258–2260, 2023.

Publisher: Wolters
Kluwer

Impact factor: 1.7

Category inter: Q2

Category nati: B



I. B. Amor, D. Chandran, R. Amin, and T. B. Emran, "**Nanotechnology's advancement in diabetes mellitus regenerative medicine**," Annals of Medicine and Surgery, vol. 85, pp. 2230–2231, 2023.

Patented

إبداع براءة اختراع

رقم الإبداع: 230111

تاريخ الإبداع:

2023/02/ 09

Application of chitosan hydrogel in agriculture field

Book

كتاب

د. هادية همامي

إلهام بن عمر

التطبيقات الواعدة للنانوتكنولوجي



دار إلهاء للنشر والتوزيع
DAR ILAYAH FOR PUBLISHING AND DISTRIBUTION



إلهام بن عمر، د. هادية همامي

التطبيقات الواعدة للنانوتكنولوجي

إلهام بن عمر

إلهام بن عمر من مواليد 30 أوت 1997 باحثة متخصصة في مجال الحسبات النانوية وتطبيقاتها متحصلة على شهادة ليسانس تخصص هندسة الطرائق سنة 2018 وشهادة الماستر تخصص هندسة كيميائية سنة 2020 لها العديد من الأبحاث في مجالات مصنفة ومحكمة دولية يفوق عددها 35 مقالا.

د. هادية همامي

د. همامي هادية أستاذ محاضر أ بكلية التكنولوجيا بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي متحصلة على شهادة ليسانس تخصص كيمياء العضوية سنة 2011 م وشهادة الماستر تخصص كيمياء عضوية تحليلية سنة 2013 أما شهادة الدكتوراه فتخصص كيمياء تحليلية وبيئة سنة 2017 بجامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، لها عدة مشاركات بملتقيات ومؤتمرات وطنية ودولية ولها أكثر من 40 مقال في مجلات علمية دولية محكمة تعمل حاليا في مجال إعادة تدوير النفايات العضوية حيوانية ونباتية بطرق صديقة للبيئة كما تنشط في التطبيقات البحثية للجزيئات النانوية.

عن الكتاب

يسلط هذا الكتاب الضوء على التطورات الأخيرة والأفاق المحيطة في مجال النانوتكنولوجي وتطبيقاتها في مختلف مجالات معالجة المياه والزراعة والصحة والصناعة، ويتيح هذا الكتاب للقارئ فهم أعماق النانوتكنولوجي وكيف يمكن أن تؤثر هذه التقنية على مختلف جوانب الحياة اليومية والتقدم العلمي والصناعي.

ISBN : 978-9969-537-96-3



9 789969 537963



دار إلهاء للنشر والتوزيع
حي ميهدي نوم 03 برج الكيفان
الجزائر العاصمة - الجزائر
email:ilyah@publiling@gmail.com
www.darilayah.com



التطبيقات الواعدة للنانوتكنولوجي

2. المحاضرات العلمية

المؤتمرات العلمية الدولية / International scientific conferences



Ilham Ben Amor, Soumeia Zeghoud, Hadia Hemmami, Laouini Salah Eddine, **Biosynthesis of MgO NPs using Chitosan extracted from Pimelia payraudi Latreille**, The First **International Seminar on Catalysis, Chemical Engineering & Green Chemistry** "CACEG -2023", February 22-23, 2023 – El Oued, Algeria



Hadia Hemmami, Soumeia Zeghoud, **Ilham Ben Amor**, Laouini Salah Eddine, **Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Different Sources of Chitosan: Effects on Photocatalytic Degradation of AZO Dye**, The First **International Seminar on Catalysis, Chemical Engineering & Green Chemistry** "CACEG -2023", February 22-23, 2023 – El Oued, Algeria



Ilham Ben Amor, Hadia Hemmami, Laouini Salah Eddine, **Exploitation of organic residues for the synthesis of ZnO, MgO NPs antibacterial applications**, 1st International Seminar on Valorization of Bioresources in Environment & Health (VBEH2023), which will be held at University of El Oued on 10-11 May 2023, Algeria

المؤتمرات العلمية الوطنية / National scientific conferences



Ilham Ben Amor, Hadia Hemmami, Laouini Salah Eddine, **Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts**, 1st National Seminar on biotechnology, Health and Agro Environment March 13-14, 2022, University of El Oued.



Ilham Ben Amor, Hadia Hemmami, Laouini Salah Eddine, **Green Synthesis and Characterization of Chitosan-Ag Polymer Nanocomposites**, The first National Seminar on Green Chemistry and Natural Products "NGCNP2022" March 14 - 15, 2022, University of El Oued, Algeria

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى التعرف على أهم خصائص الجسيمات النانوية لأكاسيد المغنيسيوم والزنك النانوية المصنعة باستخدام مختلف أنواع الشيتوزان (*Pimelia payraudi latreille*، *Blaps lethifera*، *Musca domestica* و *Pimelia fernandezlopezi*، قشور السلطعون، قشور الجمبري وبكتيريا *Streptomyces griseus*)، تم تحليل مختلف أنواع الشيتوزان المستخرج و الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات القياسية UV-Vis و FT-IR و DRX و EDX/ SEM، و تم أيضا تقييم أنشطتها المضادة للبكتيريا وإختبار مدى قدرة الشيتوزان على امتزاز صبغة أزرق الميثيلين، وكذا قدرة الجسيمات النانوية على تحلل ذات الصبغة .

أظهرت هذه الدراسة، أن المردود للشيتوزان المعزول لمختلف الحشرات $39\pm 0.1\%$ ، $50\pm 0.3\%$ ، $41.7\pm 0.5\%$ و $57.9\pm 0.2\%$ ل *Pimelia payraudi latreille*، *Blaps lethifera*، *Pimelia fernandezlopezi* و *Musca domestica* على التوالي، و أظهرت مستخلصات الشيتوزان نشاطاً جيداً مضاداً للبكتيريا بما في ذلك *Bacillus Subtilis*، *Listeria Innocua*، *Staphylococcus Aureus* و *Salmonella Typhimurium* و *Pseudomonas Aeruginosa*، وتبين أن الشيتوزان يتمتع بقدرة امتزاز جيدة لصبغة أزرق الميثيلين، حيث أثرت درجة نزع الأستيل من الشيتوزان على امتزاز الصبغة، حيث كانت قدرة امتصاص الشيتوزان عالية عند زيادة قيمة درجة نزع الأستيل (DD)، حيث كان شيتوزان من *Pimelia payraudi latreille* أعلى درجة نزع الأستيل (90%)، كانت لديه قدرة امتزاز عالية بكفاءة إزالة 89% يليها الشيتوزان من *Pimelia fernandezlopezi*، الشيتوزان من *Blaps lethifera*، و الشيتوزان من *Musca domestica* بنسبة 87 و 37 و 26% على التوالي خلال 120 دقيقة.

تم حصول على متوسط الحجم البلوري ل MgO NPs حوالي 17، 43.1 و 42.9 نانومتر، من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، و قشور الجمبري على التوالي، أما الحجم البلوري ل ZnO NPs المحضر من الشيتوزان المصنع من خنفساء *Pimelia payraudi latreille*، قشور السلطعون، قشور الجمبري وبكتيريا *Streptomyces griseus* يساوي 29، 36.5 و 36.3 و 36.5 نانومتر على التوالي، أظهرت الجسيمات المصنعة تأثيرات جيدة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين حيث تم تحقيق تدهور بنسبة 60% و 56% و 44% ل ZnO NPs المحضر بواسطة الشيتوزان

المستخرج من قشور الجمبري وقشور السلطعون وبكتيريا *Streptomyces griseus* على التوالي في غضون 60 دقيقة، في المقابل أظهر MgO NPs كفاءة التحلل الضوئي بنسبة 89 و 77% على التوالي لـ MgO NPs المحضرة باستخدام الشيتوزان من قشور الجمبري وقشور السلطعون في وقت قدره 120 دقيقة، وأظهرت النشاط المضاد للبكتيريا لـ ZnO NPs ضد البكتيريا موجبة الجرام مثل *Bacillus subtilis* و *Staphylococcus aureus* و *Listeria innocua* وضد البكتيريا سالبة الجرام مثل *Salmonella typhimurium* و *Pseudomonas aeruginosa* و كان النشاط المضاد للبكتيريا قوي لـ MgO NPs ضد البكتيريا سالبة الجرام (*Salmonella typhimurium*) ، ولكن لا يظهر أي تأثير واضح على البكتيريا موجبة الجرام، بإختصار يحمل تخليق الجسيمات النانوية القائمة على الشيتوزان وعدداً كبيراً لمواجهة التحديات المعقدة في مختلف المجالات، ولكن البحث والتطوير المستمر ضروريان لإطلاق إمكاناته بالكامل وضمان استخدامه الآمن والفعال في التطبيقات العملية.

الكلمات المفتاحية: الشيتوزان، MgO NPs، ZnO NPs ، النشاط المضاد للبكتيريا، صبغة أزرق الميثيلين.

Abstract

This study aims to identify the key characteristics of nano-sized particles of magnesium and zinc oxides manufactured using various types of chitosan (*Pimelia payraudi latreille*, *Blaps lethifera*, *Pimelia fernandezlopezi*, and *Musca domestica*, shrimp shells, crab shells, and *Streptomyces griseus* bacteria. Various types of extracted chitosan and the nano-sized particles obtained were analyzed using standard techniques such as UV-Vis, FT-IR, DRX, and SEM/EDX. Additionally, their antibacterial activities were evaluated, as well as the chitosan's ability to adsorb methylene blue dye and the ability of the nano-sized particles to degrade the same dye.

This study showed that the yield of isolated chitosan from different insects was $39\pm 0.1\%$, $50\pm 0.3\%$, $41.7\pm 0.5\%$, and $57.9\pm 0.2\%$ for *Pimelia*

payraudi latreille, *Blaps lethifera*, *Pimelia fernandezlopezi*, and *Musca domestica*, respectively. Chitosan extracts exhibited good antibacterial activity against bacteria including *Listeria Innocua*, *Bacillus Subtilis*, *Staphylococcus Aureus*, *Salmonella Typhimurium*, and *Pseudomonas Aeruginosa*. Chitosan also demonstrated good methylene blue dye adsorption capacity, with adsorption efficiency increasing with the degree of deacetylation (DD). The chitosan from *Pimelia payraudi latreille* had the highest deacetylation degree (90%) and exhibited a high adsorption efficiency of 89%, followed by the chitosan from *Pimelia fernandezlopezi*, *Blaps lethifera* and *Musca domestica* with 87% and 37%, respectively, within 120 minutes.

The average crystalline size of MgO NPs was approximately 17, 43.1, and 42.9 nanometers when manufactured from chitosan extracted from *Pimelia payraudi latreille*, *shrimp shells*, and *crab shells*, respectively. The crystalline size of ZnO NPs prepared from chitosan extracted from *Pimelia payraudi latreille*, *shrimp shells*, *crab shells*, and *Streptomyces griseus bacteria* was 29, 36.5, 36.3, and 36.5 nanometers, respectively. The manufactured particles showed effective removal of methylene blue dye, with degradation rates of 60%, 56%, and 44% for ZnO NPs prepared using chitosan extracted from *crab shells*, *shrimp shells*, and *Streptomyces griseus bacteria*, respectively, within 60 minutes. In contrast, MgO NPs exhibited 89% and 77% photocatalytic degradation efficiency for MgO NPs prepared using chitosan from *crab shells*, and *shrimp shells*, respectively, within 120 minutes.

Furthermore, ZnO NPs demonstrated strong antibacterial activity against gram-positive bacteria such as *Bacillus subtilis* and

Staphylococcus aureus, as well as against gram-negative bacteria such as *Pseudomonas aeruginosa* and *Salmonella typhimurium*. MgO NPs exhibited strong antibacterial activity against *Salmonella typhimurium* but did not show a clear effect on gram-positive bacteria.

In summary, the synthesis of chitosan-based nano-particles holds great promise for addressing complex challenges in various fields. However, continuous research and development are necessary to fully unleash their potential and ensure their safe and effective use in practical applications.

Keywords: Chitosan, ZnO NPs, MgO NPs, Antibacterial activity, Methylene blue dye.