



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



جامعة الشهيد حمزة لخضر - الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar –EL OUED

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie
قسم هندسة الطرائق و البتروكيماويات
Département de génie Chimie et pétrochimie

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master en génie Chimique

تخصص: هندسة كيميائية

عنوان المذكرة :

Green synthesis of chitosan nanoparticles and study of its application : A review

التصنيع الأخضر لجسيمات الشيتوزان النانومترية ودراسة تطبيقاته : دراسات سابقة

من اعداد الطالبات :

بن اسماعيل رندة / خليل يسرى / مقدم زينب

نوقشت يوم : 2021/ 06 /17

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ بجامعة الوادي	أ.د. بن عمر العربي
مناقشا	أستاذ بجامعة الوادي	أ.د. منصر سهيلة
مقررا	أستاذ بجامعة الوادي	أ.د. همامي هادية

الموسم الجامعي : 2021 / 2020

إهداء
الحمد لله و الصلاة و السلام على رسول الله أما
بعد :

نحمد الله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في
مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة
الجهد و النجاح بفضلته تعالى أهدي هذا
العمل المتواضع

إلى من قال فيهما الرحمن " و اخفض لهما
جناح الذل من الرحمة و قل رب إرحمهما
كما ربياني صغيرا " سورة الإسراء الآية
24.

أمي الغالية

أبي الغالي

حفظهما الله

إلى سندي في الحياة إخوتي

إلى من لا يقوى قلبي على فراقهن إلى كل
زملائي و أصدقائي .

إلى كل من علمونا حروفا من ذهب : إلى
أساتذتنا الكرام .

إلى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني ،
ولم تسعه أسطر عباراتي

إليكم جميعا اهدي عملي .

زينب يسرى - رندة

الشكر و العرفان

قال تعالى : " فاذكروني أذكركم و اشكرو لي
ولا تكفرون " [البقرة. 152]

سبحان الذي من و تفضل علينا بجميع نعمه
التي لا تعد ولا تحصى له الحمد وله الشكر و
هو على كل شيء قدير. الشكر الموصول إلى الله
سبحانه تعالى أولا و أخيرا

الشكر للحبيب المصطفى خاتم الأنبياء و
الرسل الذي بعث فينا ليخرجنا من ظلمات
الجهل إلى نور العلم

نتقدم بأخلص عبارات الشكر و أسمى عبارات
العرفان و الامتنان إلى الأستاذة الدكتورة
التي أظهرت بسماحتها تواضع العلماء "**هادية
همامي**" على قبولها و تحملها أعباء الإشراف
على هذا العمل و تقديم كل التوجيهات و
النصائح اللازمة لإتمام هذا العمل .كما
نشكرها على المعاملة الطيبة و صبرها علينا
طيلة هذه الفترة جزها الله كل خير.

كما نتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة
لقبولهم مناقشة و تقييم عملنا فردا فردا .

و نتقدم بخالص شكرنا إلى الأساتذة الذين
أشرفو على تكويننا خلال مشورانا الدراسي .

كما نتوجه بجزيل الشكر إلى الأستاذ "**بن
صغير البشير**" الذي لم يبخل علينا بنصائحه
و تقديم يد المساعدة و إلي كل من ساهم في
مد يد العون و المساعدة أو تقديم الدعم
لنا من قريب أو من بعيد و لو بكلمة طيبة
أو دعاء .

فهرس الرموز

الإختصار	المقصد
TEM	مجهر الكتروني ناقل الحركة
DLS	قياس تشتت الضوء الديناميكي
PAGE	بولي أكريلاميد الكهربائي الهلامي
TEM	المجهر الالكتروني للإرسال
CLSM	مجهر مسح ليزر متحد البؤر
GEP	البروتين الفلوري الأخضر
FE-SEM	المجهر الإلكتروني لمسح الانبعاث الميداني
FTIR	التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
UV- vis	التحليل الطيفي للأشعة المرئية فوق البنفسجية
XRD	تحليل حيود الأشعة السينية
EDS	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة
AFM	الفحص المجهرى للقوة الذرية
Zeta petentiel	تقنية تحليل
LSPR	ظاهرة رنين البلازما السطحي
H ₂ O ₅	اكسيد النتروجين الخماسي
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
HCl	كلور الهيدروجين
AgNO ₃	نترات الفضة
CuSO ₄	كبريتات النحاس
TPP	ثلاثي فوسفات الصوديوم
ZnONPs	الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك
CS/NPs	الجسيمات النانومترية للشيتوزان
NPs	الجسيمات النانومترية
Cs	الشيتوزان
Nm	نانومتر
pH	درجة الحموضة
AgNPs	جسيمات الفضة النانوية
SAED	أنماط حيود الإلكترون في المنطقة المحددة
NMR	تحليل الرنين المغناطيسي النووي
ROS	أنواع الأكسجين التفاعلية

المسعر التفاضلي بالمسح التفاضلي	DSC
تحليل التباين أحادي الاتجاه	ANOVA
مستخلص نباتي	Ficus carica leaf
نوع بكتيري	E.coli O157
بكتيريا سالبة الجرام	Coagulase -ve S. aureus
بكتيريا موجبة الجرام	Coagulase + ve S. aureus
Aganonerion Polymorphum	Ap
مجاميع الشيتوزان النانوية	CsNa
ماء منزوع الأيونات	DI
سعة ربط الدهون	FBC
مصل الأبقار الجيني	FBS
Sabouraud سكر العنب	SDA
سعة ربط الماء	WBC
درجة نزع الأسيتيل	DD
محتوى الرماد	AC
محتوى الرطوبة	Mc
الشيتوزان الناتج المعزول من الجراد	LCS
الشيتوزان المعزول من الجمبري	SCS
الشيتوزان المعزول من نحل العسل	HCS
الشيتوزان المعزول من الخنافس	BCS

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل
8	الشكل (I - 1): التركيب الكيميائي للكتين
8	الشكل (I - 2): التركيب الكيميائي لشيتوزان
10	الشكل (I - 3): أهم مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان .
14	الشكل (I - 4): آلية تحويل الشيتوزان إلى مركب نانومتري : شيتوزان- MgO
14	الشكل (I - 5): آلية عمل الشيتوزان في نزع الهالوجينات و المعادن الثقيلة
25	الشكل (II - 1): أطياف FTIR المقارنة للمواد الأولية و المواد الناتجة
32	الشكل (II - 2): أطياف FT-IR للشيتوزان (الطيف البنفسجي) والشيتوزان النانومتري (الطيف الأزرق)
32	الشكل (II - 3): أنماط حيود الأشعة السينية للشيتوزان NPs
37	الشكل (II - 4) : طيف الامتصاص الاشعة في المجال فوق البنفسجي و المرئي للشيتوزان- AgNPs

- الشكل (II-5): أطياف FTIR من الشيتوزان وسينمالدهيد والجسيمات النانوية الشيتوزان 40
- الشكل (II-6) : أطياف FTIR للمركبات الأيونية الشيتوزان-Ag و chitosan-Ag NPs التي تم الحصول عليها قبل و بعد تقليل الإشعاع فوق البنفسجي 44
- الشكل (II-7): تشكل أطياف UV-Vis لجسيمات الفضة النانوية المركبة بواسطة مستخلصات S.officinarum 45
- الشكل (II-8): طيف XRD من الجسيمات النانومترية الفضية تصنيها بواسطة استخراج S.officinarum 46
- الشكل (II-9): رسم تخطيطي لإعداد الجسيمات النانوية الشيتوزان (CSNPs) وجسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnONPs) . 48
- الشكل (II-10): أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية للجسيمات النانوية الشيتوزان الفضية المنتجة مع الشيتوزان ذو الوزن الجزيئي المنخفض (A) والمتوسط (B) والمرتفع (C). 50

فهرس الصور

الصفحة	عنوان الصورة
9	الصورة (I-1): أهم مصادر الشيتوزان
11	الصورة (I-2): مدى حجم الجسيمات النانومترية مقارنة بالجسيمات الرئيسية بالتركيبات الكيميائية والبيولوجية
32	الصورة (II-1): صورة مجهرية SEM لشيتوزان NPs المركب .
34	الصورة (II-2): المسح المجهر الإلكتروني (SEM) صورة مجهرية للجسيمات النانوية للشيتوزان
34	الصورة (II-3): المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) لجسيمات الشيتوزان النانوية
37	الصورة (II-4) : صورة حقيقية لـ AgNPs الشيتوزان الغروي: (أ) قبل و (ب) بعد المعالجات الحرارية
57	الصورة (II-5) : تكوين جزيئات أكسيد النحاس النانومترية

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول
10	الجدول (I-1): الخصائص الفيزيوكيميائية
11	الجدول (I-2): الخصائص الوظيفية
52	الجدول (II-1): تقنيات التشخيص والغرض منها
53	الجدول (II-2) : أقصى امتصاص للجسيمات النانومترية لشيتوزان بتركيزات متفاوتة .

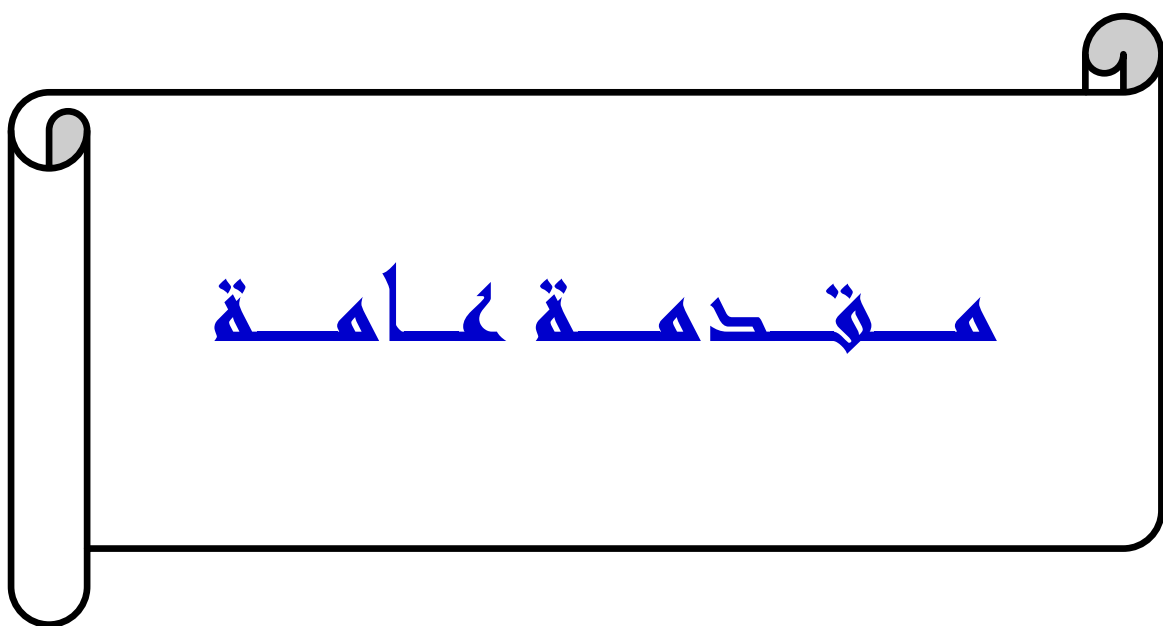
فهرس محتويات المذكرة

الصفحة	العنوان
	شكر و عرفان
	الاهداء
أ	فهرس الرموز و الاشكال والصور و الجداول
ت	الفهرس العام
2	مقدمة عامة
3	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الاول: عموميات حول الشيتوزان
7	ملخص الفصل
7	I-1- مقدمة
7	I-2- البوليمرات الطبيعية
7	I-2-1- الكيتين
8	I-2-2- الشيتوزان
9	I-3- المصادر الطبيعية للشيتوزان
9	I-4- الخصائص الفيزيوكيميائية و الوظيفية للشيتوزان
9	I-4-1- الخصائص الفيزيوكيميائية
10	I-4-2- الخصائص الوظيفية
10	I-5- طرق استخلاص الشيتوزان من المخلفات القشرية البحرية
11	I-6- استخدامات الشيتوزان
11	I-6-1- تصنيع الجسيمات النانومترية
11	I-6-1-1- مقدمة
12	I-6-1-2- التصنيع الأخضر
12	I-6-1-3- تعريف الجسيمات النانومترية
13	I-6-1-4- خصائص الجسيمات النانومترية
14	I-7- أهم تفاعلات الشيتوزان
14	I-8- تطبيقات الجسيمات النانومترية للشيتوزان
15	I-8-1- المجال الطبي
15	I-8-2- مجال معالجة مياه الصرف الصحي
15	I-8-3- مجال التحليل البيولوجي
15	I-8-4- المجال الزراعي
15	خاتمة الفصل
17	مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني: دراسات سابقة نتائج و مناقشة

- 19 الدراسة 1: تحضير جسيمات الشيتوزان النانومترية و تطبيقاتها
- 19 الدراسة 02: التطبيقات الحالية لجسيمات الشيتوزان النانومترية في طب الأسنان
- 20 الدراسة 03: طرق تحضير الشيتوزان و تطبيقاتها: الجسيمات النانومترية ؛ مع نظرة عامة على تعزيز العبوات القابلة للتحلل
- 22 الدراسة 04: الشيتوزان: مراجعة المصادر وطرق التحضير
- 23 الدراسة 05: التصنيع الأخضر وتثبيت جسيمات الذهب النانومترية كيميائياً في مصفوفات الشيتوزان المعدلة
- 25 الدراسة 06: الخصائص المضادة للبكتيريا لمركب جزيء نانومتري جديد من الشيتوزان – Ag
- 27 الدراسة 07: تصنيع وتشخيص جسيمات الشيتوزان النانومترية وتأثيرها على لفحة رأس الفيوزاريوم والنشاط التأكسدي في القمح
- 28 الدراسة 08: التصنيع الأخضر لجسيمات النحاس والشيتوزان النانومترية ودراسة نشاطها المضاد للبكتيريا
- 29 الدراسة 09: تصنيع وتشخيص الجسيمات النانومترية الشيتوزان مع تعزيز نشاط مضادات الميكروبات
- 31 الدراسة 10: جزيئات الشيتوزان النانومترية كمحفز أخضر ومتجدد في تصنيع 1.4-ديهيدروبيريدين في ظل ظروف خالية من المذيبات
- 33 الدراسة 11: تصنيع وتحسين جسيمات الشيتوزان النانومترية: التطبيقات المحتملة في الطب النانومتري والهندسة الطبية الحيوية
- 35 الدراسة 12: التصنيع الأخضر لمركب الفضة والشيتوزان النانومتري واستخدامه كمواد مضادة للبكتيريا
- 36 الدراسة 13: التصنيع الأخضر لجسيمات الشيتوزان والفضة النانومترية في خطوة واحدة
- 38 الدراسة 14: التصنيع الأخضر للجسيمات النانومترية المتصالبة من الشيتوزان وسينماليدهيد: التوصيف والنشاط المضاد للبكتيريا
- 41 الدراسة 15: تركيب الجسيمات النانومترية من الشيتوزان / أكسيد الزنك المستقرة بواسطة الشيتوزان عن طريق تسخين الميكروويف
- 43 الدراسة 16: تحضير جزيئات الفضة النانومترية في وجود الشيتوزان بالطريقة الكهروكيميائية
- 44 الدراسة 17: التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانومترية ومركب الشيتوزان الفضي باستخدام مستخلص ساق من *Saccharum officinarum* وتقييم نشاطه المضاد للبكتيريا
- 46 الدراسة 18 : تصنيع بيولوجي أخضر لجسيمات نانومترية من الشيتوزان وأكسيد الزنك مع نشاط قوي مضاد للجراثيم ضد مسببات أمراض الأرز *Xanthomonas oryzae pv.oryzae*
- 49 الدراسة 19: التحضير ، التشخيص والخصائص المضادة للبكتيريا لمركبات الفضة والشيتوزان النانومترية باستخدام درجات مختلفة من الوزن الجزيئي للشيتوزان

51	الدراسة 20: تحسين وتشخيص مادة Nanocarrier القائمة على الشيتوزان لتطبيق توصيل أدوية السرطان
53	الدراسة 21: تصنيع وتشخيص الشيتوزان- CuO -MgO بوليمر المركبات النانومترية
55	الدراسة 22: تصنيع النحاس - مركبات الشيتوزان النانومترية وتطبيقاتها في معالجة البكتيريا المعزولة المحلية المسببة للأمراض
58	الدراسة 23: التصنيع الأخضر لمركب النحاس - الشيتوزان النانومتري عن طريق مستخلص أوراق aganonerion متعددة الأشكال للتطبيق المضاد للبكتيريا
60	الدراسة 24: تصنيع وتشخيص كتل الشيتوزان النانومترية من Gladius of Uroteuthis duvauceli
62	الدراسة 25: عزل وتشخيص الشيتوزان من مصادر مختلفة
66	مراجع الفصل الثاني
69	الخاتمة
	الملخص



مقدمة عامة:

العديد من المخلفات الحيوانية و التي يمكن ان تسبب تلوثا بيئيا خطيرا ، يمكن استغلالها و اعادة تدويرها لما يفيدنا في الحياة اليومية في مجالات عديدة ، فيمكننا ان نستخلص من الهياكل الخارجية لبعض الحيوانات البحرية مثل : سرطان البحر ، الروبيان ، جراد البحر (الجمبري) بوليمرات طبيعية و التي هي احد العناصر المهمة في تلك القشور تتميز هذه الاخيرة باحتوائها على مكونات مفيدة متمثلة في كيتين 20-30 % ، بروتين 30-40 % و كربونات الكالسيوم و فوسفات الكالسيوم 30-50 % باعتبار الوزن الجاف تختلف هذه النسب باختلاف نوع القشريات ، مرحلة النمو و فصول السنة [12،1] . يعتبر الكيتين ثاني أكبر مركب عضوي متوفر في الطبيعة بعد السيليلوز [14،3] والذي نستخلص منه الشيتوزان .

يتشابه الكيتين و الشيتوزان في التركيب الكيميائي ، إذ يتكون الكيتين من ارتباط وحدات متشابهة من N-acetyl- D-glucosamine مع بعضها بروابط غليكوزيدية من نوع (1-4) β يصل عدد وحداتها إلى 3000 وحدة ، يكمن الاختلاف بين الشيتوزان و الكيتين في وجود مجموعة N-acetyl للمركب الأخير بدلا من وجود مجموعة أمين في موقع ذرة الكربون 2 ، يختلف الكيتين و الشيتوزان عن السيليلوز باحتواء هذا الأخير على مجموعة هيدروكسيل في موقع ذرة الكربون رقم 2 من السكر المتعدد [15] .

اضفت المجاميع الوظيفية الفعالة الثلاث للشيتوزان (مجموعة الأمين و مجموعتي الكربوكسيل الأولية والثانوية C-2 ، C-3 ، C-6 على التوالي) خصائص صناعية و البيولوجية فريدة منها : نزع الصبغات والملونات [16] ، تكوين الهلام و تثبيت أنظمة الاستحلاب [17] ، الفعالية المضادة للأوكسدة و الفعالية المضادة للبكتيريا [18]... الخ.

نظرا لتوفر مصادر الكيتين في الهياكل الخارجية للقشريات أو متبقيات هياكل اللافقاريات البحرية و التي تعمل كملوثات للبيئة وبالرغم من خصائص هذا المركب ارتأينا من خلال هذه المراجعة للتعرف إلى الخصائص الفيزيوكيميائية و الوظيفية ، طرق تحضير الشيتوزان المختلفة ثم الاستفادة من خلال تطبيقاته المختلفة و المستنتجة من حوالي 25 دراسة متنوعة أثبتت الخصائص الطبية ، الصيدلانية و الغذائية لهذه المادة .

مراجع المقدمة العامة :

- [1] Green, J. H. and A. Kramer. 1984. Food processing waste management . p 214. AVI Publishing CO., Westport, CT.
- [2] Johnson, E. L. and Q. P. Peniston. 1982. Utilization of shell fish waste for chitin and chitosan production. In chemistry and biochemistry of marine food products; Martin, R. E., Flick, G. J., Hebrd, C. E. Ward,P. R. eds; AVI .Publishing Westport,CT.;Chapter19.
- [3] T. Kean, M. Thanou, Chitin and chitosan: Sources, production and medical applications, in: P.A. Williams (Ed.), Renewable resources for functional polymers and biomaterials: Polysaccharides, proteins and polyesters, Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 2011, pp. 292-318.
- [4] S. Ahmed, S. Ikram, Chitosan: Derivatives, Composites and Applications, 1st ed., John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, NJ, 2017
- [5] سلمان ,ضحى داود والعبادي , ايناس مظفر (2009) . تقويم بعض الخصائص الفيزيوكيميائية والوظيفية للكايتوسان المحضر بمعاملة قلوية من قشور الروبيان , مجلة العلوم الزراعية العراقية , 40(4) : 63-75 .
- [6] رسول عقيل عبد العظيم الخانقي (2013). دراسة استعمال الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان كمادة مازة لازالة بعض الملوثات من محلولها المائي .رسالة ماجيستر , كلية العلوم الزراعية ,جامعة البصرة صفحة (9).
- [7] Murat yanat , Karim schroén (2021). Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles : with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging , reactive and functional polymers, 1-28 .
- [8] S. R . Prafulla and S. G . Bubbly(2017) . Synthesis And Characterization of Chitosan-CuO-MgO Polymer Nanocompsites ,2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017), 030168-1- 030168-5.

- [9] J.R.Anusha , AlbinT.Fleming (2016). Synthesis and Characterization of Chitosan Nanoaggregates from Gladius of Uroteuthis duvauceli , InternationalJournal of Biomaterials, p:1-10 .

الفصل الأول :

عموميات حول الشيتوزان

ملخص الفصل

تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة طرق استخلاص الشيتوزان و هو عبارة عن مادة شبه ليفية مشتقة من الكيتين و هو بوليمر حيوي يتم الحصول عليه من الهيكل الخارجي للحشرات و القشريات كسرطان البحر و الروبيان ... الخ و ينتج بنزع مجاميع الاستيل من الكيتين . و كذا خصائصها المتمثلة في الرطوبة , الرماد , الوزن الجزيئي , النيتروجين ومعامل الانكسار... الخ و استخداماته في العديد من المجالات.

يمتاز الشيتوزان بخاصية النانو حيث يتم تحويل الشيتوزان إلى جسيمات نانومترية عبر طرق مختلفة منها التصنيع الأخضر الذي يتميز بسهولة , سرعة و صديق للبيئة مقارنة بطرق أخرى و يحظى تصنيع الجسيمات النانومترية للشيتوزان بالاهتمام نظرا لخصائصه و قابليته للتطبيق .

I-1- مقدمة:

انطلاقا من النظرة العامة للعديد من الدراسات (حوالي ثلاثين دراسة) أجمعت أغلبها إن لم نقل كلها أن الكيتين ثاني اكبر مركب عضوي منتشر في الطبيعة بعد السيليلوز, والذي يتواجد في اللافقاريات البحرية كالقشريات مثل سرطان البحر, الروبيان وجراد البحر (الجمبري) فضلا عن الهيكل الخارجي للحشرات و جدران خلايا الفطريات والخمائر, إذ ينعلم وجوده في النباتات والحيوانات الراقية (متعددة الخلايا). وفي دراستنا الحالية نأخذ الروبيان كنموذج^[1].

I-2- البوليمرات الطبيعية:

تعتبر البوليمرات الطبيعية لبّات البناء الجديدة لأنها وفيرة و غير مكلفة وقابلة لتحلل ومتاحة محليا، إذ تتميز البوليمرات باحتوائها على مكونات مفيدة^[12].

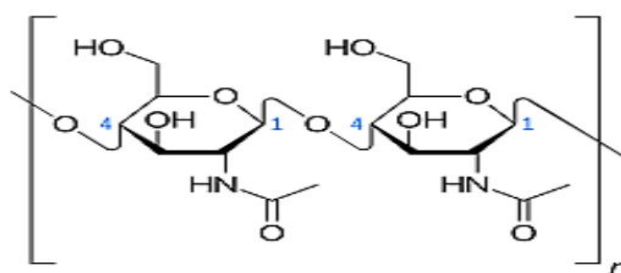
تبنى البوليمرات الطبيعية من وحدات أكثر تعقيدا من البوليمرات الصناعية مثل السكريات، الحوامض الأمينية و غيرها . فهي ذات تركيب معقد نوعا ما وغالبا ما تحتوي على مجاميع فعالة عديدة، وتكون مصادر عضوية إما نباتية أو حيوانية مثل السيليلوز، النشا، الصمغ، المطاط الطبيعي، القطن، البروتينات، الأحماض و الشعر وغيرها أو المصادر اللاعضوية الطبيعية مثل الكيتين و الشيتوزان^[7].

I-2-1- الكيتين:

هو بوليمر خطي وهو ثاني اكبر مركب عضوي وفرة على الأرض بعد السيليلوز، حيث يتم الحصول عليه من الهيكل الخارجي للحشرات والقشريات مثل (سرطان البحر، الجمبري)^[6]. الشكل (I-1)

تحتوي الهياكل الخارجية بصفة عامة على (20% - 30%) كيتين ، (30% - 40%) بروتين و (%) 30-50 كربونات الكالسيوم^[5]، وتتباين هذه النسب باختلاف نوع القشريات وفصول السنة إذ تتراوح نسبة الكيتين في الروبيان من (6%-58%) و جراد البحر (الجمبري) من (60%-77%).

يتألف الكيتين من ارتباط وحدات متشابهة من N-acetyl-glucosamine مع بعضها بأواصر (4-1) β مكونة من سلاسل مستقيمة غير متفرعة تصل وحداتها إلى 2000-3000 وحدة^[8].



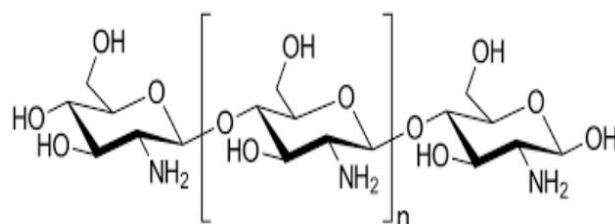
الشكل (I-1): التركيب الكيميائي للكيتين^[7]

I-2-2- الشيتوزان:

هو مادة شبه ليفية مشتقة من الكيتين وهو بوليمر متجانس من وحدات N-acetyl-D-glucosamine الحاوية على مجاميع أمين الحرة المرتبطة مع بعضها البعض بروابط (4-1) β . وينتج الشيتوزان بنزع مجاميع الأسيتيل من الكيتين^[11]، أما الوحدات الفرعية الداخلة في تركيب الشيتوزان هي 2-amino-2-deoxy-D-glucose (1-4) β ^[1]، وصيغته الجزيئية $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ^[7] ويختلف الكيتين عن الشيتوزان في وجود مجموعة أمين في موقع ذرة الكربون رقم (2) للمركب الأخير بدلا من مجموعة N-acetyl في الكيتين. الشكل (I-2):

الشيتوزان مركب غير سام ذو وزن جزيئي عالي يتراوح بين (100000 - 1200000) دالتون كما يمتلك شحنة موجبة في المحاليل الحمضية لاحتوائها على مجموعة أمين حرة توفر له قابلية عالية للارتباط الكيميائي مع الشحنات السالبة في الدهون والزيوت والايونات المعدنية السالبة وغيرها من الجزيئات الكبيرة.

يمتاز الشيتوزان بذائبية عالية في محاليل الحوامض العضوية المخففة إلا أنه غير ذائب في الماء والمحاليل القاعدية ذات الأس الهيدروجيني الأعلى من 6,5^[8].



الشكل (I-2): التركيب الكيميائي لشيتوزان^[7]

I-3- المصادر الطبيعية للشيتوزان :

أهم مصادر الشيتوزان الروبيان أو الجمبري حيوان مائي لا فقاري قشري يتنوع إلى حوالي ألف نوع , ينتشر الروبيان في أغلب مناطق العالم ويعيش في المياه سواء كانت مالحة أو عذبة وتسمى الأنواع الصغيرة منه الروبيان بينما تسمى الأصناف الكبيرة منه الجمبري بالإضافة إلى مواقع الحشرات و... .

يتراوح حجم مخلفات المأكولات البحرية في العالم من سرطان البحر والجمبري (جراد البحر) ما بين 6 و 8 ملايين طن , حيث تحتوي قشور هذه المأكولات البحرية على عناصر كيميائية مفيدة للغاية تتمثل في بروتين , كربونات الكالسيوم ومركب الكيتين [9] .

كما أن كميات هائلة من المخلفات غير مستغلة بشكل صحيح ويسبب التخلص من تلك المخلفات مشكلة بيئية وصحية متزايدة , وبفضل قيمتها الاقتصادية الهائلة التي تبوح بها نتائج البحث العلمي , فكر العلماء والباحثون في تطوير طرق تحويل هذه المخلفات إلى منتجات نافعة في مجالات مختلفة [11][5] .

توضح الصورة (I-1) صور حقيقية لأهم مصادر الشيتوزان



الصورة (I-1): أهم مصادر الشيتوزان

I-4- الخصائص الفيزيوكيميائية و الوظيفية للشيتوزان :

أظهرت الدراسة الحالية الخصائص الفيزيوكيميائية و الوظيفية للشيتوزان و ذلك من خلال تحضير نوعين من الشيتوزان A و B , حضر الأول بمعاملة الكيتين المعزول من قشور الروبيان بمحلول قاعدي بحرارة $^{\circ}\text{C}$ 100 لمدة 4 ساعات وحضر الثاني بمعاملة الكيتين المعزول من قشور الروبيان بمحلول قاعدي بحرارة $^{\circ}\text{C}$ 100 لمدة 20 ساعة , حيث لخصت النتائج هذه الخصائص في الجدول التالي [8] :

I-4-1- الخصائص الفيزيوكيميائية :

يوضح الجدول (I-1) الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان انطلاقاً من طريقتي تحضير

الجدول (I-1) : الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان

الخاصية	الشيتوزان A	الشيتوزان B
الرطوبة	7%	5.6%
الرماد	0.74%	0.88%
النيتروجين	1.90%	2.93%

معامل الانكسار	1.33	1.33
الانحراف النوعي	11.1-	1.9-
الكثافة	0.99 غم/سم ³	1 غم/سم ³
اللزوجة	93.7 سنتي بويز	61.1 سنتي بويز
الذائبية	60.87%	100%
الوزن الجزيئي	1155 كيلودالتون	720 كيلودالتون
النسبة المزالة من مجاميع الأسيتيل	81.4%	89%
الطول الموجي	340 نانومتر	310 نانومتر

I-4-2- الخصائص الوظيفية:

يوضح الجدول (I-2) الخصائص الفيزيوكيميائية للشيتوزان انطلاقاً من طريقتي تحضير

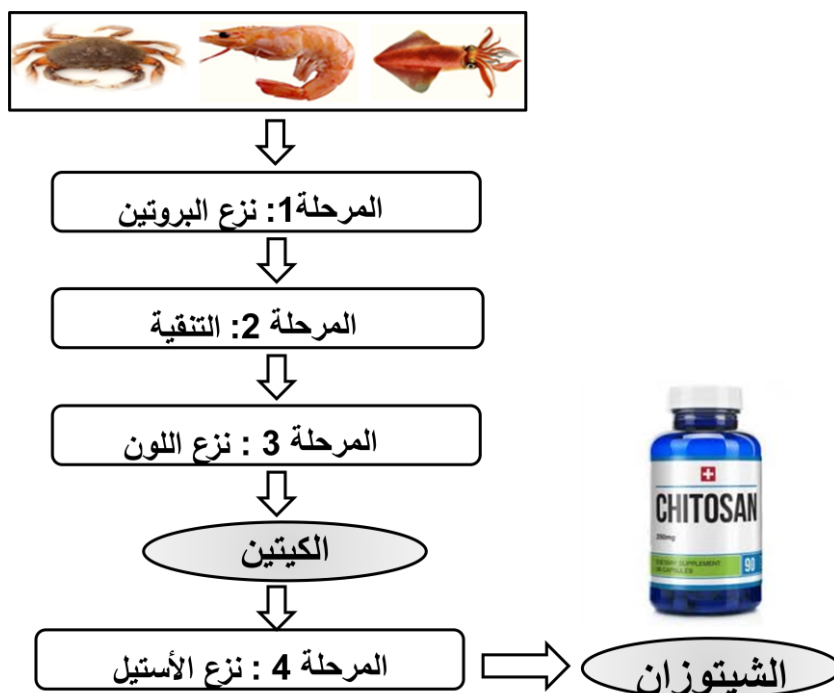
الجدول (I-2) : الخصائص الوظيفية للشيتوزان

الخاصية	الشيتوزان A	الشيتوزان B
ربط الماء و الدهن	621.5%	788%

I-5- طرق استخلاص الشيتوزان من المخلفات القشرية البحرية :

يمكن تحضير الشيتوزان من مخلفات القشريات البحرية بخطوات تتضمن إزالة البروتينات و الصبغات و العناصر المعدنية ومن ثم إزالة مجاميع الأسيتيل dacetylation باستعمال محلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH عند درجات الحرارة المرتفعة التي تسبب انتزاع مجاميع الأسيتيل عن طريق كسر جزء من المعقد N-acetyl مع تكون وحدات متكررة D- glucosamine الحاوية على مجموعة أمين حرة^[7].

يمكن تلخيص هذه الخطوات في المخطط التالي :



الشكل (I-3): أهم مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان .

I-6- استخدامات الشيتوزان :

للشيتوزان عدة استخدامات في العديد من المجالات منها التصنيع الكيميائي:

I-6-1- تصنيع الجسيمات النانومترية :

I-6-1-1- مقدمة :

تعد تقنية النانو مجالا معروفا في القرن الماضي , و قد أحدثت تطورات ثورية في مجال تكنولوجيا النانو , حيث قدمت هذه التكنولوجيا من قبل Richard . p fayn – man الحائز على جائزة نوبل عام 1959 م [16] .

تعني كلمة نانو الشيء الصغير أو الدقيق بحجمه و هي كلمة مشتقة من كلمة "Nanos" الإغريقية [18] , حيث تعتبر الجسيمات النانومترية فريدة من نوعها بسبب مساحة سطحها الكبيرة و هذا يهيمن (يسيطر) على المساهمات التي يتم إجراؤها بواسطة جزء صغير من المادة .

للجسيمات النانومترية خواص كيميائية و فيزيائية متميزة بما في ذلك الموصلية الكهربائية الحرارية العالية , النشاط التحفيزي , الاستقرار الكيميائي و السلوك البصري الغير خطي [19] .

I-6-1-2- التصنيع الأخضر :

في السنوات الأخيرة , أصبح تطوير طرق الكيمياء الخضراء الفعالة لتخليق الجسيمات النانومترية المعدنية محورا رئيسيا للباحثين حيث قاموا بالعديد من البحوث من اجل إيجاد تقنية صديقة للبيئة للإنتاج جسيمات نانومترية جيدة التوصيف .

يعاب على الطرائق الفيزيائية و الكيميائية المستخدمة في تصنيع الجسيمات النانومترية أنها تستغرق وقتا أطول , و تستخدم مواد ضارة و مذيبيات خطرة قد يصعب التخلص منها و تبقى أثارها في البيئة بالإضافة لحاجتها لطاقة كبيرة , و كذلك استخدام الكائنات الحية هي واحد من أهم الطرق للإنتاج الجسيمات النانومترية المعدنية [17] . ومن بين هذه الكائنات النباتات , حيث يعتبر التخليق التصنيع الحيوي للجسيمات النانومترية بواسطة النباتات تقنية مقبولة على نطاق واسع للإنتاج السريع للجسيمات النانومترية المعدنية , تحتوي النباتات على العديد من الهياكل الخلوية و العمليات الفسيولوجية الفيزيولوجية لمكافحة سمية المعادن [14] .

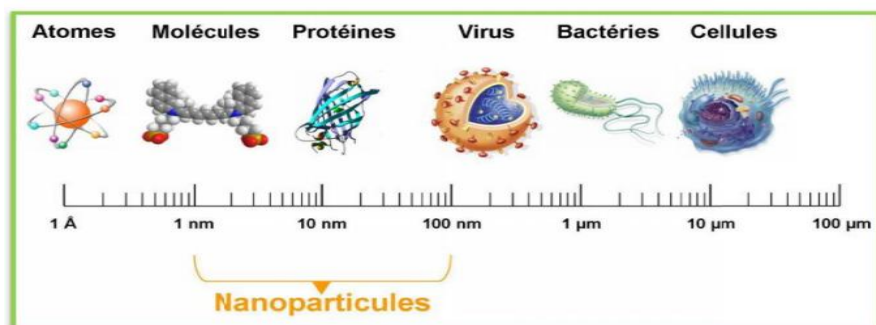
بالإضافة إلى المركبات العضوية الموجودة في النباتات مثل الفلافونيدات , الأحماض الأمينية , الكربوكسيلية , الكيتونات , الفينولات و البروتينات ... الخ , حيث تساهم هذه المواد بدور مهم في إرجاع الأملاح المعدنية و إنتاج جسيمات نانومترية لطرائق سهلة و سريعة و آمنة بيئيا [18] .

أظهرت العديد من الدراسات أن التصنيع الأخضر لجسيمات الشيتوزان النانومترية أفضل , لما يتميز به من سهولة وسرعة ,منخفض التكلفة و صديق للبيئة مقارنة بالطرق الكيميائية و الفيزيائية [14] [19] .

I-6-1-3- تعريف الجسيمات النانومترية :

الجسيمات النانومترية هي عبارة عن مواد صغيرة يتراوح حجمها من 1 إلى 100 نانومتر [16] , و هي تجمع من بضع مئات إلى بضع آلاف الذرات . للمقارنة مع الهياكل العضوية الطبيعية , تكون الجسيمات النانومترية بشكل أساسي في نطاق الحجم المقابل للبروتينات [14] .

يمكن تصنيف الجسيمات النانومترية إلى فئات مختلفة بناءا على خصائصها و أشكالها و أحجامها [16] .



الصورة (I-2): مدى حجم الجسيمات النانومترية مقارنة بالجسيمات الرئيسية بالتركيبات الكيميائية والبيولوجية [14]

I-6-1-4- خصائص الجسيمات النانومترية :

تمتاز الجسيمات النانومترية بخصائص منها :

- **تأثيرات الحجم :** اعتمادا على المادة المستخدمة لإنتاج الجسيمات النانومترية التي لديها خصائص مثل الذوبان , الشفافية , اللون و الامتصاص أو الطول الموجي للانبعاش , يتم تغيير الموصلية و نقطة الانصهار و السلوك التحفيزي فقط من خلال تغيير حجم الجسيمات .
- **تأثيرات السطح :** تختلف الخصائص مثل التشتت و التوصيل و السلوك التحفيزي و الخصائص البصرية باختلاف خصائص السطح للجسيم . إذا لم يتم التحكم في خصائص السطح فإن الجسيمات النانومترية تظهر العديد من الخصائص الفريدة مثل الخصائص البصرية , الهيكلية , الحرارية , الميكانيكية و الكهرومغناطيسية .

- الخصائص البصرية:

نظراً لتقليل حجم الجسيمات إلى نانومتر و اعتماداً على نوع الجسيمات النانومترية المعدنية وحجم الجسيمات ، فإنها تمتص الضوء بطول موجة محدد .

- الخصائص الهيكلية:

تعد مساحة السطح الكبيرة للجسيمات النانومترية خاصية مهمة تتعلق بالتفاعلية والقابلية للذوبان ويرتبط أيضاً بانتقال الكتلة والحرارة بين الجسيمات وبيئتها.

- الخصائص الحرارية:

يعتبر انخفاض نقطة انصهار الجسيمات متناهية الصغر احد الخصائص الفريدة المتعلقة بالتجميع ونمو حبيبات للجسيمات النانومترية.

- الخصائص الميكانيكية:

تزداد صلابة المواد البلورية مع تناقص حجم البلورات ، وتزداد القوة الميكانيكية للمواد بشكل كبير عن طريق تحويل بنية المعدن والسيراميك إلى ميكرون أو عن طريق تكوينهما في النطاق النانومتري .

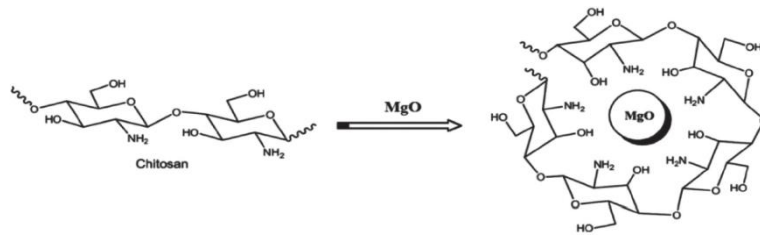
- الخصائص الكهرومغناطيسية:

عندما يتم تقليل المواد إلى المقياس النانومتري ، تصبح القوى الكهرومغناطيسية هي السائدة في هذه الجسيمات النانومترية, حيث تصبح كتلة الجسم بالمقياس النانومتري صغيرة والجاذبية ضئيلة وتتجاوز القوى الكهرومغناطيسية قوة الجاذبية.

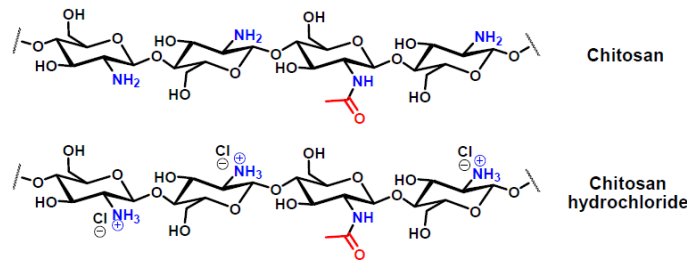
تلعب الخصائص الكهرومغناطيسية دورا كبيرا في تحسين أداء أو جودة المنتج [15].

I-7- أهم تفاعلات الشيتوزان:

الشيتوزان هو مادة طبيعية إلا أنها تخضع لبعض التفاعلات الكيميائية البسيطة و التي تعطيها ميزات طبية معينة و خصائص بيولوجية و هي تنتمي إلى فصيلة الألياف الطبيعية و لكنها تمتاز عن الألياف العامة ببعض الخصائص البسيطة. فهي تشبه المغناطيس بشكل عام حيث أنها تحمل شحنات موجبة علي طول أليافها فتعمل على جذب أي شحنات سلبية مجاورة لها مثل الدهون والإفرازات الصفراوية و التي عرف عنها أنها تتكون من جزيئات متصلة و تحمل شحنات سالبة في المحاليل العضوية أو الأوساط الدهنية .



الشكل (I-4): الية تحويل الشيتوزان إلى مركب نانومتري : شيتوزان- MgO



الشكل (I-5): الية عمل الشيتوزان في نزع الهالوجينات و المعادن الثقيلة

I-8- تطبيقات الجسيمات النانومترية للشيتوزان :

- تعتبر الجسيمات النانومترية ناقلات ملائمة للأدوية و المكونات النشطة [1][4].
- للجسيمات النانومترية القدرة على تكوين ناقلات التغليف أو التثبيت [1].
- يمكن أن تكون احد الحلول للتقليل من التلوث البلاستيكي في الطبيعة [4].
- تستخدم أيضا لتوصيل الأدوية المضادة للعدوى مثل الأدوية المضادة للبكتيريا و الفيروسات و الفطريات .
- تستخدم الطبقة الرقيقة التي تحتوي على الجزيئات النانومترية في صناعة الأغذية لتحكم في كائنات دقيقة في الغذاء و بالتالي تحسين العمر الافتراضي للمنتجات الغذائية .
- تستخدم جسيمات الشيتوزان النانومترية كونها منخفضة السمية للغاية كناقلات لتوصيل الجينات [6].

I-8-1- المجال الطبي :

يظهر الشيتوزان في المجال الطبي أنشطة عديدة منها :

- تأثير إيجابي على نظام القلب و الأوعية الدموية .
- استعماله في بعض حالات الأنيميا و الفشل الكلوي .
- خفض مستوى الكولسترول في الدم.
- فعاليته المضادة للأورام [10] .
- في بعض حالات التهاب اللثة يوضع مباشرة عليها أو على هيئة لبان لمنع تسوس الأسنان [3]

I-8-2- مجال معالجة مياه الصرف الصحي :

- يعمل الشيتوزان على إزالة الملوثات أو السموم من المياه و ذلك عن طريق رشها على الماء لكي تمتص أي أملاح زائدة , دهون , معادن أو أصباغ [11] .

I-8-3- مجال التحليل البيولوجي :

يمتلك الشيتوزان العديد من الوظائف البيولوجية و الوظيفية منها :

- فعاليته المضادة للأكسدة
- تكوين الهلامات
- ربط العناصر المعدنية وقابليتها على تكوين أغلفة قابلة للأكل [7,8] .

I-8-4- المجال الزراعي :

- يستخدم الشيتوزان كعامل لعلاج البذور الطبيعية و محسن للنمو النباتي .
- يعزز القدرة الذاتية لنباتات لحماية أنفسهم ضد مختلف الالتهابات الفطرية [13] .
- إضافته لتغذية الطيور و الحيوانات في الأعلاف لزيادة مقاومة الأمراض و تحسن نوعية اللحوم .
- ينشط الجهاز المناعي لجسم الحيوان [10] .

خاتمة الفصل الاول :

توصلنا في هذا الفصل إلى أنه يمكن الاستفادة من مخلفات الروبيان وذلك من خلال إعادة تدويرها إلى مكونات (منتجات) مفيدة من بينها الشيتوزان الذي يتم استخلاصه بطرق مختلفة , حيث يمتاز بخصائص متعددة وخاصة نانومترية واستخدامات في ميادين عديدة .

تسعى جل الدراسات إلى تطوير طرق إعداد جسيمات الشيتوزان النانومترية بطرق حديثة , منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة مثل التصنيع الأخضر .

مراجع الفصل الاول :

- [1] divya koliparambil , jisha shanavas (2018). Chitosan nanoparticles preparation and Applications , Environmental chemistry letters , 16 : 101-112 .
- [2] Ana Grenha (2012). Chitosan nanoparticles : A survey of preparation methods , journal Of drug targeting , 1-38 .
- [3] Prajakta sanap et al (2020) .current application of chitosan nanopartcles in dentistry : a review , international journal of applied dental science 6(4) : 81-84
- [4]murat yanat , karim schroén (2021). Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles : with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging , reactive and functional polymers, 1-28 .
- [5] Shijie Kou, Linda Peters, Michael Mucalo (2018). Chitosan a review of sources and preparations methods , , international journal of biological macromolecules , P 1-45 .
- [6] divya lanka , vijay kumar mittapally (2016). prepartion and appllications of chitosan nanoparticles : a brief review , research and reviews : journal of material science, p: 1-5
- [13] Ambore sandeep et al (2013). A breif overview on chitosan application. Indo American journal of pharmaceutical research, 3: (12) p: 1570.
- [14] BERRA Djamila (2020). Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera Let leur par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biolog doctorat LMD , Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued , p 26-27 , 49-50
- [15] G.Maroua , S.Sassia (2018) . La synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l'extrait Moringa , Master Academique ,Université Echahid Hamma Lakhdar . El Oued p 11-13
- [16]Ibrahim khan, khalid saeed, idrees khan(2017). Nanoparticules: properties , applications and toxicities, Arabian journal of chemistry, p: 1-2.

- [7] رسول عقيل عبد العظيم الخانقي (2013). دراسة استعمال الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان كمادة مازة لازالة بعض الملوثات من محلولها المائي .رسالة ماجستير , كلية العلوم الزراعية , جامعة البصرة صفحة (9)
- [8] سلمان ,ضحى داود والعبادي , ايناس مظفر (2009) . تقويم بعض الخصائص الفيزيوكيميائية والوظيفية للكايتوسان المحضر بمعاملة قلوية من قشور الروبيان , مجلة العلوم الزراعية العراقية , 40(4) : 63-75.
- [9] مجلة رائدة العلوم في العالم العربي . اجتماع الاصول غير فقارية مع التعقيدات المشابهة للفقاريات في جينوم الأخطبوط, nature, العدد 37 الصفحة 39-40 اكتوبر 2015 .
- [10] الدكتورة منال محمد أمين . الشيتوزان , مجلة أسبوط للدراسات البيئية – العدد الثامن والثلاثون (يوليو 2013) .
- [11] محمد عبد الله الشيخ علي , نزار عيسى ومحمد محمد (2014) . إنتاج أغلفة الكيتوزان المدعمة بالكينونات المنتجة إنزيمية لأغراض التغليف الحيوي للحوم الطازجة , مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية , المجلد (30) العدد 2 – الصفحة 243 .
- [12] ساشا اينريكنز (2015). محاصيل ممتازة انتجت من بوليميرات طبيعية مشعة في فيت نام, مجلة الوكالة الدولية للطاقة الذرية ايلول /سبتمبر, صفحة 11.

الفصل الثاني :

دراسات سابقة : نتائج و مناقشة

II-1- الدراسة الأولى :

استنادا للمقال العلمي المنجز من طرف : jisha shanavas , divya koliparambil و الذي جاء بعنوان : تحضير جسيمات الشيتوزان النانومترية و تطبيقاتها ، حيث أنجزت هذه الدراسة بـ: mahatma Gandhi university ، تم نشرها في 31 أكتوبر 2017.

II-1-1- هدف الدراسة :

الهدف من هذه الدراسة هو اكتشاف الخصائص الهيكلية للشيتوزان و طرق التحضير المختلفة للجسيمات النانومترية لشيتوزان (ChNp) ، و التي تم تحديد خصائصها الهيكلية عن طريق طرق التحليل الكيميائي و الطيفي .

II-1-2- نتائج الدراسة :

توصلت هذه الدراسة إلى ما يلي :

- أن الشيتوزان ذو بنية نانومترية يمكن استخدامه كناقل للمكونات النشطة بيولوجيا .
- لجسيمات الشيتوزان النانومترية القدرة على تكوين ناقلات تغليف أو تثبيت (محفزات).
- تمتاز جسيمات الشيتوزان النانومترية بخصائص بيولوجية متمثلة في انخفاض السمية و التوافق البيولوجي و قابلية التحلل البيولوجي و الفاعلية المضادة للبكتيريا [1].

II-2- الدراسة الثانية:

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف:

Prajacta Sanap,Vivek Hegda, Dhananjay Ghunwat, Madhuri Patil, Nishat Nagaonkar and Vinit jagtap .

الذي جاء تحت عنوان : التطبيقات الحالية لجسيمات الشيتوزان النانومترية في طب الأسنان . حيث أنجزت هذه الدراسة بـ :

Departement of conservative dentistry and Amp Endodontics, MA Rangoonwala college of dental science and Amp research centre.

تم نشرها بتاريخ 12 أكتوبر 2020.

II-1-2- هدف الدراسة :

تهدف هذه الدراسة إلى النظر في التطبيقات الحالية لجسيمات الشيتوزان النانومترية في طب الأسنان: مراجعة.

II-2-2- طرق عمل الدراسة :

تم تصنيع الجسيمات النانومترية بطريقتين مختلفتين تتمثل في :

• الطريقة 1:

تعتمد هذه الطريقة على تقليص الحجم من الحجم الكبير إلى النانومتري باستخدام اليات عمل خاصة مثل الطحن، الإجنثات، الحفر و الرش.

• الطريقة 2 :

تتمثل في إعداد الجسيمات النانومترية الناتجة من التفاعلات الكيميائية حيث تصنع الجسيمات النانومترية عبر طرق مختلفة منها: الكيميائية، الكهروكيميائية، تصنيع حيوي...

II-2-3- نتائج الدراسة:

يعمل الشيتوزان على تسريع تكون العظام من خلال زيادة صلابتها ولديه القدرة على تجديد خلايا الانسجة.

II-2-4- استنتاجات الدراسة :

- يتميز الشيتوزان بالعديد من الخصائص : مادة غير سام للخلايا الحية ، تكلفته منخفضة ، الوفرة ، تفاعلاته الكيميائية بسيطة .
- الشيتوزان المستخرج قد يختلف من حيث التركيب و الأوزان الجزيئية من منخفضة و متوسطة إلى عالية مما يؤدي إلى اختلاف الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و تعد هذه الاختلافات مميزة للتطبيقات في مجال طب الأسنان.
- الشيتوزان لديه القدرة كمادة فعالة مضادة للميكروبات ، مضادة للأكسدة ومضادة للأورام.

II-2-5- توصيات الدراسة :

- لا يزال إنتاج الشيتوزان النانومتري مهمة صعبة ، ومع ذلك يمكن تطويره و اعتماده في طب الأسنان على نطاق واسع (كتقويم و زرع الأسنان ،.....) .
- يستخدم هذا البوليمر ، المشتق طبيعيا بشكل واسع في العديد من المجالات الأخرى المتعلقة بالمجال الصناعي [2] .

II-3- الدراسة الثالثة :

بالإستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : Murat yanat – karin Schroën ، عنوانه :

طرق تحضير الشيتوزان و تطبيقاتها: الجسيمات النانومترية ؛ مع نظرة عامة على تعزيز العبوات القابلة للتحلل .

حيث أنجزت هذه الدراسة بمخبر هندسة الصناعات الغذائية و الذي تم نشره في 09 فيفري 2021

II-3-1- هدف الدراسة :

تهدف هذه الدراسة إلى مراجعة التطورات الأخيرة في إعداد و تطبيق جسيمات الشيتوزان النانومترية و إعطاء نظرة عامة عن المجالات الرئيسية للتطبيق (الطب، الزراعة، معالجة المياه الصرف الصحي ومستحضرات التجميل) .

II-3-2- طرق عمل الدراسة :

يتم تحضير الشيتوزان النانومتري عبر طرق مختلفة منها :

- **الاستخلاص و اعادة التشكيل** : يحضر الشيتوزان النانومتري باستخدام المجموعة الأمينية للشيتوزان ومجموعة الألهيد للعنصر المندمج ، يتكون المستحلب من محلول شيتوزان : طور مائي و اخر عضوي (مذيب عضوي) باستخدام مثبت (مادة حاملة)، الطوليان و glutaraldehyde كوسيط للدمج ، حيث يتم خلط العناصر المتفاعلة بشكل مكثف، لتتشكل الجسيمات النانومترية ، تفصل العناصر الممتزجة مع جسيمات النانو للشيتوزان عن طريق الطرد المركزي ، وخطوات الغسل المتعددة (باستخدام الأثير البترولي او الأسيتون او sodium metabisulphite او الماء المقطر) والتجفيف بالفراغ ، من الممكن الحصول على الجسيمات النانومترية .
- **الترسيب** : تعتمد طريقة ترسيب الشيتوزان على تغيير الاطوار اي الانتقال من طور عضوي الى طور مائي و من ثم ترسيب الناتج. حيث يتم تحضير المستخلص في الماء بمرحلة عضوية (ثنائي كلورو ميثان وأسيون) ومحلول مائي من الشيتوزان ، في وجود عامل استقرار (poloxamer). يتم تطبيق التجانس عالي الضغط للحصول على قطرات المستخلص جيدة التشتت بحجم نانومتر، ثم يتم فصل كلوريد الميثيلين عن الناتج بواسطة

التبخّر عند الضغط المنخفض ودرجة حرارة المخبر ، مما يؤدي إلى تبخر الأسيتون والترسيب المتزامن لـ الجزيئات النانومترية .

• **طريقة الذوبانية :** والتي تسمى أيضًا الإذابة ، وتُستند إلى اندماج المستخلصين مما يؤدي إلى ترسيب NPs لأن NaOH دوره عامل ترسيب. يتم أولاً خلط paraffin and sorbita sesquioleate معًا ، ويعملان كمرحلة مستمرة للمستخلصين ، أحدهما مع الشيتوزان والآخر مع هيدروكسيد الصوديوم و يطبق تجانس عالي السرعة لتحضير مستخلص يحتوي على الشيتوزان ، بعد مزج المتفاعلين ينتشر هيدروكسيد الصوديوم مما يقلل من قابلية ذوبان الشيتوزان و يؤدي إلى تكوين الجسيمات النانومترية وترسيبها حيث يتم الحصول على الجسيمات النانومترية للشيتوزان في ثلاث خطوات : الطرد المركزي ، الغسيل بمذيبات مختلفة (التولوين أو الإيثانول أو الماء) ومن ثم التجفيف.

• **التكوين الأيوني :** من أكثر طرق التحضير المفضلة ، حيث يعتمد على التداخل الأيوني الذي يحدث في وجود مجموعات مشحونة عكسيًا مثل (المجموعات الأминية البروتونية من الشيتوزان والمجموعات سالبة الشحنة من البولي أنيون مثل تريبوليفوسفات الصوديوم TPP) و يضاف الشيتوزان إلى محلول مائي حمضي (حمض الخل) ، ثم يضاف المحلول المائي لـ TPP مع التحريك القوي ، تنتشر جزيئات الأنيونية في خليط جزيئات الشيتوزان موجبة الشحنة ويحدث التداخل مما يؤدي إلى تكوين الجسيمات النانومترية ، بعد بضع عمليات طرد مركزي وغسل بالماء ، يمكن الحصول على الشيتوزان النانومتري عن طريق عملية التجفيف .

• **التجميع الذاتي :** هي طريقة مستخدمة على نطاق واسع تعتمد على تفاعلات متزامنة متعددة قد تكون كهروستاتيكية أو كارهة للماء بطبيعتها قد يشكل البولي إلكتروليت الشيتوزان معقدات بمواد أنيونية طبيعية مثل حمض الهيلورونيك أو الجينات ، ويتم ذلك في الغالب عن طريق دمج محاليل البوليمر أثناء التحريك.

• **النهج المعتمد على درجة الحموضة :** بشكل أساسي ، تعتمد هذه الطريقة على الانتقال من درجة حموضة منخفضة (وسط حامضي) إلى درجة حموضة عالية (وسط قاعدي) مروراً بالمرحلة المعتدلة عند تشكل ملح الطعام يتم تطبيق التحلل المائي الحمضي بحمض قوي مثل حمض كلور الماء لكسر الروابط السكرية وإزالة الجزء الغير المتبلور وعزل بلورات الكيتين النانومترية بعد عدة خطوات للطرد المركزي والغسل بغية يزع الأسيتيل عن طريق المعالجة القلوية مع هيدروكسيد الصوديوم مما يؤدي إلى تشكيل الكيتين النانومتري و ناتج هذه المراحل شيتوزان نانومتري .

• **التجفيف بالرش :** يتم إذابة الشيتوزان في الغالب في حمض الخل المائي لتتشكل الجسيمات النانومترية عن طريق تمرير هذا المحلول عبر فوهة باستخدام درجات حرارة الهواء من 120°C إلى 150°C.

II-3-3- نتائج الدراسة :

- تعد جزيئات الشيتوزان النانومتري التي يتم الحصول عليها عن طريق التجميع الذاتي مناسبة بشكل خاص لتغليف الأدوية القابلة للإذابة في الوسائط المائية والوسائط الدهنية .
- جزيئات الشيتوزان النانومترية التي تم الحصول عليها بواسطة طريقة ترسيب لها كفاءة تغليف عالية للأدوية شرة الذوبانية في الوسائط الدهنية (المذيبات العضوية) .
- تكون جزيئات الشيتوزان النانومترية التي تم الحصول عليها بواسطة طرق الترسيب أكبر من 600-800 نانومتر .

II-4-3- استنتاجات الدراسة :

- تعتبر جسيمات الشيتوزان النانومترية ناقلات مناسبة للأدوية و المكونات النشطة .

- يمكن تعديل خصائص الشيتوزان من خلال التعديلات المختلفة في البنية الكيميائية .
- تم استخدام طريقة التكون الأيوني مع البلمرة الجذرية لنقل الأنسولين و بيتيد الحرير وألبومين المصل بنجاح عن طريق الفم .

II-3-5- توصيات الدراسة :

- تسليط الضوء مستقبلا لاستخدام جسيمات الشيتوزان النانومترية في البوليمرات القابلة لتحلل الحيوي .
- تسمح المركبات النانومترية باستخدام واسع النطاق للمواد البلاستيكية القابلة للتحلل الحيوي .
- يمكن لجسيمات الشيتوزان النانومترية أن تعزز القوة الميكانيكية القابلة للتحلل [3].

II-4- الدراسة الرابعة :

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف: Shijie Kou, Linda Peters, Michael Muco, الذي جاء تحت عنوان : الشيتوزان: مراجعة المصادر وطرق التحضير

حيث أنجزت هذه الدراسة بـ:

School of science, universit of waikato got 8 Hillcrest Road, Hamilton 3240, New zeland

II-4-1- هدف الدراسة :

تناولت هذه الدراسة استكشاف مصادر مختلفة من الكيتين وطرق إنتاج الشيتوزان.

II-4-2- طرق عمل الدراسة :

يتم إعداد الشيتوزان في طريقتين هما الكيميائية و البيولوجية , حيث تركز الطريقة الكيميائية على ثلاث مراحل : إزالة المعادن (التنقية) غالبا ما يتم استخدام حمض الهيدروكلوريك بتركيز 10% لإزالة كربونات الكالسيوم لمدة ساعتين أو ثلاثة مع التحريك المستمر , نزع البروتين حيث يمكن إزالة البروتين والمواد العضوية ومكونات أخرى من الكيتين عن طريق التفاعل مع محلول قاعدي قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المائي عند درجة حرارة 65 °C - 100 °C لمدة من نصف ساعة إلى 12 ساعة كاملة . وآخر مرحلة نزع الأسيتيل يتم من خلالها تحويل الكيتين إلى شيتوزان باستخدام 40 – 50 % من محلول قلوي قوي . إلى جانب الطرق الكيميائية تتوفر أيضا الطرق البيولوجية مثل الطريقة الإنزيمية وطريقة التخمر لتحضير الشيتوزان من القشريات البحرية .

تتشترك الطرق الأنزيمية في نفس آلية إزالة المعادن وفقاً للطرق الكيميائية ، أي استخدام الحمض لإزالة كربونات الكالسيوم , فإن هذه الطريقة تحل محل درجة حرارة التفاعل القلوية والعالية , حيث تستخدم هذه الطريقة ظروف تفاعل أكثر اعتدالاً من خلال تمكين التفاعلات عبر آليات متطورة. على الرغم من معاملات التفاعل المعتدلة ، إلا أن الطرق الأنزيمية لها حدود كبيرة مقارنة بالطرق الكيميائية. أكبر تكلفة أقل كفاءة من الطرق الكيميائية ، بسبب عدم قدرتها على التخلص من المتبقي النهائي 10% من البروتينات في القشرة أثناء نزع البروتين وقيمة نزع الأسيتيل الإنزيمي أقل . لحل مشكلة التكلفة الباهظة للإنزيمات ، تم تطوير طرق التخمر كبديل و التي لها مزايا خفض تكلفة الاستخلاص و تجنب استعمال الاحماض لتفاعل إزالة المعادن عند مقارنتها بالطرق الأنزيمية ، يتطلب التخمر عادةً بعض السلالات الميكروبية المحددة .

II- 3-4- نتائج الدراسة :

- تتميز الطرق الكيميائية بمزايا استخدام فترة زمنية أقل ، عمليات إنتاج أبسط (خاصة فيما يتعلق بعمليات ما قبل التفاعل و عمليات ما بعد التفاعل ، مثل تنقية المنتج) ، والشيتوزان المنتج الذي يحتوي على متوسط إلى منخفض الوزن الجزيئي بالإضافة الى نقاوة عالية للشيتوزان كناتج (مما يظهر فاعلية بيولوجية أقوى).

II- 4-4- استنتاجات الدراسة :

- حيث توصلت هذه الدراسة إلى أن الطرق الكيميائية لها مميزات أكثر لتحضير الشيتوزان مقارنة بالطريقة البيولوجية.
- الطرق الكيميائية الحديثة مثل : استخدام KOH كبديل لـ NaOH و اجراء التفاعلات بواسطة الميكرويف أو الموجات فوق الصوتية يمكن أن تكون أفضل الإستراتيجيات لاعتمادها بدلا من الطرق البيولوجية.
- تستنتج هذه المقالة أن جراد البحر سيفالوثوراكس يمكن أن يكون مصدراً مثالياً لتحضير الشيتوزان على نطاق صناعي ؛ تتضمن الطرق الكيميائية معالجة أبسط بشكل عام ، متبعا بإنتاج الشيتوزان مع أنشطة حيوية أقوى بسبب انخفاض الوزن الجزيئي (MW) ودرجة أعلى من نزع الأسيتيل (DD) التي حققتها المنتجات.
- تُظهر الدراسة أن العيوب المحيطة بالطرق الكيميائية هي أن المنتجات الثانوية لعملية التفاعل تستخدم عادةً بعض المواد الكيميائية السامة أو المسببة للتآكل مثل HCl و NaOH .

II- 5-4- أفاق الدراسة :

- يوصى الباحثون المهتمون باعادة استغلال المتبقيات الغذائية الحيوانية خصوصا كونها عوامل ملوثة للبيئة بمزيد من التطوير لهذه المسارات غير التقليدية و المشجعة للمجال الصناعي [4] .

II- 5- الدراسة الخامسة :

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف :

Anand D. Tiwari, Ajay K. Mishra, Shivani B. Mishra, Omotayo A. Arotibaa, Bhekie B. Mamba

الذي كان عنوانه : التصنيع الأخضر وتثبيت جسيمات الذهب النانومترية كيميائياً في مصفوفات الشيتوزان المعدلة .

حيث أنجزت هذه الدراسة ب : Department of Chemical Technology ، تم هذا العمل بتاريخ 22 فيفري 2011 .

II- 1-5- هدف الدراسة :

الغرض من هذه الدراسة هو تصنيع الشيتوزان و تطبيقاته كمادة محفزة او وسيط لتصنيع اكاسيد الذهب النانومترية ، استخدمت تقنيات التحليل لاثبات البنية الكيميائية للاكاسيد : UV-VIS، FTIR ، مطيافية رامان ، TGA , TEM و EDS و PXRD.

II-5-2- طرق عمل الدراسة :

• تصنيع الشيتوزان (Ch-PDC) :

تمت إذابة 200 مغ من الشيتوزان في 50 مل من حمض الخل 2 % و إضافة محلول Pyridine 2,6-dimethylcarboxylate (1 غرام في 50 مل من الإيثانول) إلى محلول الشيتوزان وتم إعادة تكثيفه لمدة 8 ساعات ترك الخليط ليلة كاملة . تكون الهلام بعد تعديل درجة حموضة الوسط باستخدام 1 ملي مولار من NaOH يجفف الهلام المترسب في فرن عند 60°C لمدة 3 ساعات. كان نسبة المردود جيدة جدا و هي مقاربة لـ: 300 مغ (90%).

• تصنيع الشيتوزان (Ch-PDC-Th) :تفعيل Ch-PDC بواسطة thiocarbohydrazide:

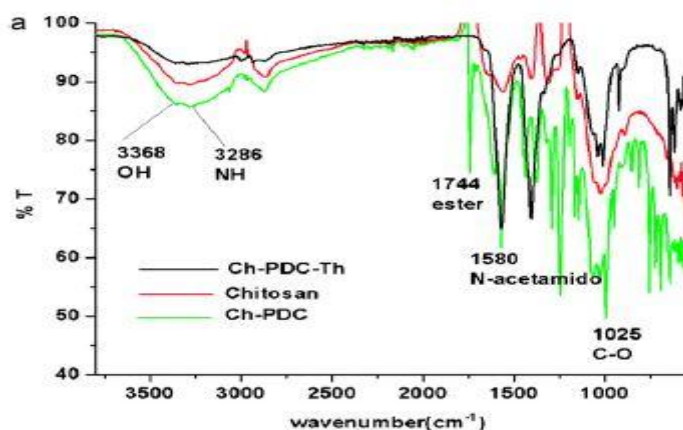
تم حل Ch-PDC (50 مغ) و thiocarbohydrazide (250 مغ) في 4 % و 2% حمض الخل على التوالي مع خلط كلا المحلولين وترك المزيج تحت التحريك المستمر لمدة 24 ساعة. تم تكوين الهلام بعد تعديل درجة حموضته باستخدام 1 ملي مولار هيدروكسيد الصوديوم وترسب في الأسيتون و تجفيف المركب الراسب في فرن الهواء الساخن عند 60°C لمدة 3 ساعات ، كان محصول المنتج المجفف 50 مغ (80%).

• تصنيع جسيمات الذهب النانومترية في وجود البوليمر الحيوي - الشيتوزان المعدل كيميائياً :

حضرت محاليل Ch-PDC و Ch-PDC-Th المعدلة بالنسبة 2% ب 10 مغ / مل حمض الخل المائي مع إضافة محلول 1ملي مولار من هيدرات كلوريد الذهب (III) إلى كل من الشيتوزان و Ch-PDC و Ch-PDC-Th بنسبة 1:1 ثم إضافة كمية من بوروهيدرات الصوديوم (20 ميكرو لتر من محلول 1 مولار من محلول كلوريد الصوديوم والبوتاسيوم لكل مل من محلول Ch-PDC) إلى Ch-PDC و محلول كلوريد الذهب (III) ، ثم تسخين جميع المحاليل عند 60°C لمدة ساعتين والتحريك لمدة ساعة أخرى عند درجة حرارة المخبر.

II-5-3- نتائج الدراسة و مناقشتها :

– لتصنيع و توصيف الشيتوزان المعدل كيميائياً تم إجراء التعديل على الشيتوزان في تفاعل تدريجي و تم تصنيعه كـ Ch-PDC و Ch-PDC-Th كما توضح اطياف FTIR في الشكل (II-1) القيم المميزة لشيتوزان المعدل على التوالي في Ch-PDC حيث تشير بيانات FTIR ان هذا عملية التصنيع قد تمت بنجاح من خلال تغير شكل الاطياف كما هو مبين في الشكل الموالي:



الشكل (II-1) : أطياف FTIR المقارنة للمواد الأولية و المواد الناتجة [5]

II-4-5- استنتاجات الدراسة :

- النجاح في إعداد مشتقات الشيتوزان الجديدة مع مجموعات وظيفية مناسبة مثل الأمين وثيوكربيد التي يمكن استغلالها في تطبيقات مختلفة.
- تصغير حجم جسيمات الذهب النانومترية بالكامل واستقرارها بواسطة مشتق الشيتوزان المتوافق حيويًا.
- يمتلك الشيتوزان و Ch-PDC-Th خصائص مختزلة التي مكنت التوليف "الأخضر" للجسيمات النانومترية للذهب

II-5-5- توصيات الدراسة :

- يتم السعي لتسخير إمكانات البوليمر الحيوي الشيتوزان وجسيمات الذهب النانومترية في التطبيقات الطبية الحيوية في هذه المركبات الجديدة للتطبيقات البيولوجية المستقبلية [5].

II-6- الدراسة السادسة :

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف :

Pallab Sanpui, A. Murugadoss, P.V. Durga Prasad, Siddhartha Sankar Ghosh, Arun Chattopadhyay

تحت عنوان: الخصائص المضادة للبكتيريا لمركب جزئي نانومتري جديد من الشيتوزان- Ag حيث انجزت هذه الدراسة بـ: Department of Chemistry تم نشرها في 3 مارس 2008 .

II-6-1- هدف الدراسة :

كان الهدف من هذه الدراسة هو : استخدام بكتيريا باسم (Escherichia coli) و التي تم من خلالها التعرف الى فاعلية المركب شيتوزان – فضة (الشيتوزان- Ag-nanoparticle) المضادة للبكتيريا .

II-6-2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير مركب الشيتوزان – AgNP :

تم تصنيع مركب الشيتوزان- AgNP بإضافة 2 مل من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ تركيزه 1.0×10^{-2} مولار و 100 ميكرو لتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.3 مولار) إلى 50 مل من محلول شيتوزان 0.2 % مع التحريك المستمر عند $95^\circ C$. يشير ظهور اللون الأصفر بعد حوالي دقيقة واحدة من إضافة محلول NaOH إلى تكوين AgNPs، تم إيقاف التفاعل بعشر دقائق يرشح الراسب يغسل بالماء و من ثم يجفف الراشح ، من أجل اختبار الفعالية المضادة للبكتيريا خُضر محلول 0.2 % من مركب في 0.1% محلول حمض الخل .حيث تم استخدام كميات مختلفة من هذا المركب لعلاج البكتيريا في هذه الدراسة مع الحفاظ على نسبة الفضة إلى تركيزات الشيتوزان ثابتة عند 1:46.

• تشخيص مركب الشيتوزان- AgNP :

أكد تشخيص المركبات الناتجة عن التصنيع الكيميائي صحة الفرضيات و بلوغ الاهداف و حدد بدقة ابعاد الجزيئات من خلال التحليل الطيفي بالطرق الدقيقة العتمدة في تحديد البنى الكيميائية .

II-6-3- نتائج الدراسة

- لتحضير وتشخيص مركب الشيتوزان-AgNP أظهر طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية للمركب أ ذروة مفردة وضيقة وقوية عند حوالي 410 نانومتر و أكد نمط حيود الإلكترون المحدد في المنطقة (SAED) لـ AgNPs الصغيرة وجود AgNPs بلوري واحد.
- حيث يمتلك الشيتوزان تقارباً قوياً تجاه أيونات المعادن بسبب وجود العديد من مجموعات الأمين والهيدروكسيل في وسط قاعدي و يمكن للشيتوزان تقليل أيونات Ag^+ إلى AgNPs ، يتم ربط NPs المنتج بالبوليمر مما يوفر تركيباً من خطوة واحدة وتنشيط AgNPs و كانت AgNPs التي تم إنتاجها بهذه الطريقة صغيرة وكروية .
- أظهرت قياسات TEM و DLS أن أكثر من 90% من الجسيمات يتراوح أقطارها بين 2 و 4 نانومتر حيث كانت NPs التي تم تصنيعها في هذه الدراسة أقل من 5 نانومتر في القطر بينما كانت الجسيمات المستخدمة في الدراسات السابقة حوالي 10 نانومتر من المعروف أن كلما كان حجم الجسيمات اصغر كانت أكثر فاعلية وبالتالي يمكن أن تكون أكثر كفاءة في أنشطتها المضادة للميكروبات ومن المعروف أيضاً أن الشيتوزان له خصائص قوية مضادة للبكتيريا .
- أظهرت النتائج أن الشيتوزان AgNP المركب كان أكثر كفاءة من AgNPs أو الشيتوزان بمفرده لتنشيط نشاط البكتيريا ، ربما بسبب التأثير التآزري لكل من AgNPs والشيتوزان في المركب .
- أظهرت الصور المجهرية لخلايا E.coli المعالجة بالمركب لمدة ساعة موت أعداداً كبيرة من البكتيريا وتفتت الخلايا.
- أظهرت الدراسات الطيفية الفلورية أن كمية GFP التي تم إطلاقها في الوسط كانت أعلى بكثير لكل من خلايا E.coli المركبة والمعالجة بالشيتوزان مقارنة بالكمية التي تطلقها الخلايا غير المعالجة.
- أظهرت PAGE الأصلية وجود اختلافات كمية في شكل البروتين للعينات غير المعالجة والمعالجة.

II-6-4- استنتاجات الدراسة

- وجد أن المركب الشيتوزان Ag-nanoparticle - يحتوي على نشاط مضاد للميكروبات أعلى بكثير من مكوناته [6]

II-7- الدراسة السابعة :

استناداً إلى المقال العلمي المنجز من طرف:

A. Kheiri, S.A. Moosawi Jorf , A. Malihipour, H. Saremic, M. Nikkhah والذي جاء تحت عنوان:

تصنيع وتوصيف جسيمات الشيتوزان النانومترية وتأثيرها على لفحة رأس الفيوزاريوم والنشاط التأكسدي في القمح .

أنجزت هذه الدراسة بـ: Department of Plant Pathology, Faculty of Agriculture. تم نشره بتاريخ: 13 أبريل 2017 .

II-7-1- هدف الدراسة

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الشيتوزان (Cs) وجسيمات الشيتوزان النانومترية (Cs/NPs) لتقييم نشاطها المضاد للفطريات وفعاليتها المضادة للأكسدة .

II-7-2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير محلول الشيتوزان:

تم تحضير المحلول ذو تركيز % 0.5 في حمض الخل بتركيز % 0.5 مع تخفيف المحلول إلى تراكيز مختلفة باستخدام الماء المقطر ، حيث تحصل على درجة حموضة الشيتوزان (PH=5).

• تحضير الجسيمات النانومترية للشيتوزان CS / NPs:

تُحضّر الجسيمات النانومترية للشيتوزان بطريقتين مختلفتين: الطرد المركزي وذلك وفقاً للهلام الأيوني للشيتوزان مع أنيون بونتاووديوم ثلاثي فوسفات (TPP) و عن طريق تغيير درجة الحموضة وذلك بإذابة الشيتوزان في حمض الخل و يضاف له هيدروكسيد الصوديوم لضبط درجة الحموضة .

• تشخيص الشيتوزان والجسيمات النانومترية للشيتوزان :

تم تشخيص الشيتوزان وجسيماته عن طريق استخدام DLS لقياس حجم الجسيمات ومؤشر التشتت ، ومراقبة المجهر الإلكتروني لمسح الانبعاث الميداني FESEM لدراسة التشكل السطحي لـ CS / NPs. تم تحديد النشاط المضاد للبكتيريا عن طريق معالجة العينات بالمجهر الإلكتروني للإرسال TEM حيث تمت زراعة الفطريات المعالجة و الغير المعالجة في حمض الخل.

II-7-3- نتائج الدراسة :

- أشار تحليل الضوء الديناميكي (DLS) إلى أن قطر الجسيمات كان تقريباً 35.58 - 80 نانومتر لـ NPs المحضرة من CS ذات الأوزان الجزيئية المختلفة باستخدام الطرد المركزي وتغيير درجة الحموضة .
- كانت النسبة القصوى لتخفيض نمو البكتيريا بنسبة % 68.18 و % 77.5 بواسطة بتركيزات 1000 و 5000 ppm على التوالي لـ CS و NPs.

II-7-4- استنتاجات الدراسة :

- الوزن الجزيئي المنخفض CS و NPs له قدرة عالية من النشاط المضاد للفطريات على قمع نمو الفطريات.
- لـ CS و NPs إمكانات ملحوظة لمزيد من الفحص الميداني نحو حماية المحاصيل^[7].

II-8- الدراسة الثامنة :

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : Appu Manikandan Muthukrichnan Sathiyabama

والذي عنوانه : التصنيع الأخضر لجسيمات النحاس والشيتوزان النانومترية ودراسة نشاطها المضاد للبكتيريا

أنجزت هذه الدراسة بـ : department of plant science, Bharathidasan university.

II-8-1- هدف الدراسة :

تهدف هذه الدراسة إلى تجميع الجسيمات النانومترية للنحاس (Cu-NPs) المستقر من خلال التصنيع الأخضر.

II- 2-8- طرق العمل:

• تصنيع Cu-chitosan-NPs :

تم تحضير محلول الشيتوزان باستخدام محلول حمض الخل (في ماء مقطر) و 25 مل من 50 ملي مولار من CuSO_4 ثم يضاف إليه H_2O_5 ويترك تحت محرك مغناطيسي عند 70°C لمدة 12 ساعة حتى يكتمل التفاعل . عن طريق عملية الفصل بواسطة جهاز الطرد المركزي يترك المعلق في الأسيتون تكرر عملية الغسل ثلاث مرات لإزالة متبقيات المتفاعلات غير المتفاعلة.

• تشخيص Cu-chitosan-NPs:

تم تسجيل الأطياف المرئية للأشعة فوق البنفسجية باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV-Vis لتأكيد تكوين NP . أجريت الميزات الهيكلية لـ Cu-Chitosan NPs في مطياف FTIR و تحليل حجم الجسيمات عن طريق تشتت الضوء الديناميكي (DLS) و EDS لدراسة النقاء والتركيب الكيميائي للعينات . أجريت دراسات حيود الأشعة السينية باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية XRD بإشعاع $\text{Cu K}\alpha_1$ لتحديد بنية العينة .

• تحديد نشاط المضاد للبكتيريا :

تم تحديد النشاط المضاد للميكروبات حيث أُستخدمت طريقة الانتشار لفحص النشاط المضاد للبكتيريا لمركب-Cu Chitosan NPs ضد سلالات الاختبار في وسط زرع بكتيريا Muller-Hinton .

II- 3-8- نتائج الدراسة:

- لوحظ تكوين الجسيمات النانومترية عند الذروة عند 536 نانومتر باستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
- كان متوسط حجم الجسيمات النانومترية كما حددها طيف (FTIR) حوالي 88.21 نانومتر.
- أشار تحليل المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM) إلى الحجم الكروي بحجم يتراوح بين 20-30 نانومتر.
- أظهر التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) تركيبة متجانسة غنية بالنحاس من الجسيمات النانومترية المعدنية.
- أكد تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) وجود جسيمات النحاس النانومترية ذات الطبيعة البلورية.

II- 3-8- استنتاجات:

- أن الجسيمات النانومترية المصنوعة من النحاس والشيتوزان لها نشاطا مضادا للبكتيريا.
- أظهرت جسيمات النحاس النانومترية المصنوعة من النحاس والشيتوزان نشاطاً مضاداً ضد البكتيريا سالبة الغرام وكذلك البكتيريا الموجبة للغرام.
- تمثل الطريقة التركيبية المعتمدة في هذه الدراسة بديلاً بسيطاً وملائماً وفعالاً من حيث التكلفة وصديقاً للبيئة للطرق الاصطناعية الأخرى.

II- 4-8- آفاق وتوصيات:

– تعتبر هذه الطريقة مناسبة جدا لصناعة أنواع جديدة من المواد المضادة للميكروبات لتطبيقات الصيدلانية والطبية الحيوية ومع ذلك، من الضروري إجراء مزيد من الدراسات السريرية (داخل الجسم الحي) لتحديد سمية NPs^[8].

II- 9- الدراسة التاسعة :

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف: Syed Wazed Ali, Mangala Joshi, Subbiyan Rajendran

والذي جاء بعنوان : تصنيع وتشخيص الجسيمات النانومترية الشيتوزان مع تعزيز نشاط مضادات الميكروبات

أنجزت هذه الدراسة في :

Departement of Textile Technology ,IndianInstitute of technology.Delhi HausKhas , New Delhi 110016, India

II- 9-1- الهدف من هذه الدراسة :

كيفية تحسين الخصائص المضادة للميكروبات لشيتوزان عن طريق تحويله إلى جسيمات نانومترية بالحجم المطلوب والشحنة السطحية باستخدام (tripolyphosphate) TPP .

II- 9-2- طرق عمل هذه الدراسة :

• تصنيع جزيئات الشيتوزان النانومترية :

خُضر محلول الشيتوزان بإذابة الشيتوزان المنقى بواسطة الامواج فوق صوتية في محلول حمض الخل بنسبة 1 % حتى يصبح المحلول شفافاً . بمجرد الذوبان ، يُخفف محلول الشيتوزان بالماء منزوع الأيونات لإنتاج محلول الشيتوزان بتركيزات مختلفة تتراوح من 0.01 % إلى 0.3 % . كما اختلف الرقم الهيدروجيني لمحلول الشيتوزان من PH=3.0 إلى PH=6.5 ثم سُكب محلول TPP بالتقطير إلى محلول الشيتوزان (بنسبة وزن مختلفة من الشيتوزان / TPP) تحت التحريك المغناطيسي مع 700 دورة في الدقيقة . أثناء عملية تكوين جزيئات الشيتوزان النانومترية اختلفت درجة حرارة محلول الشيتوزان من 25 إلى 60 ° C. ثم يحرك الخليط لمدة 10 دقائق إضافية و بدأ تكوين الجسيمات النانومترية للشيتوزان TPP تلقائياً عبر آلية التكوّن الأيوني التي تعمل بنظام TPP، لتحديد البنية الكيميائية اعتمدت طرق التحليل الكيميائي و الطيفي .

• تشخيص الجسيمات النانومترية للشيتوزان:

حُدّد مدى الترابط المتقاطع أو المجموعات الأمينية الموجبة المتبقية على سطح الجسيمات النانومترية بواسطة المعايير الغروية بناءً على التفاعل بين polyelectrolytes الموجبة الشحنة (محلول الشيتوزان أو معلق الجسيمات النانومترية الشيتوزان) و polyelectrolytes السالبة الشحنة [بولي (vinyl sulfate kalium salt) (PVSK)] (MW ≈ 170,000).

ثم مزج حوالي 5 مل من محلول الشيتوزان أو معلق الجسيمات النانومترية مع 100 ميكرو لتر من مؤشر أزرق toluidine 0.2% ومعايرته بمحلول قياسي 0.01 ملي مول / ليتر PVSK حتى الوصول إلى الانتقال اللوني ، والذي كان من الأزرق إلى البنفسجي.

للاشارة فقد تم تعقيم جميع المواد في الظروف القياسية أي 120°C ، لمدة 30 دقيقة قبل الاستخدام . ووضعت عينة الجسيمات النانومترية في دورق معقم يحتوي على محلول مرق Luria الملقح بـ 10 ميكرو لتر المزود بمصناف بكتيريا الاختبار وحضنت عند 37°C لمدة 24 ساعة والتحرك بسرعة 200 دورة في الدقيقة . بعد فترة الحضانة تم قياس امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للمعلق عند طول موجة 610 نانومتر بواسطة Perkin Elmer Lambda 25 مقياس الطيف الضوئي للأشعة المرئية / فوق البنفسجية .

II-9-3- النتائج والمناقشة :

- تم الحصول على البيانات المتعلقة بحجم الجسيمات و zeta بواسطة تشتت الضوء الديناميكي (DLS) وقياس التنقل الكهربائي لجسيمات الشيتوزان النانومترية على التوالي .
- تم قياس امتصاص UV-VIS لتعليق البكتيري عند 610 نانومتر لتقييم الحد من البكتيريا .
- تم إثبات أن pH في محلول الشيتوزان هو العامل الأكثر أهمية للتحكم في حجم والشحنة السطحية للجسيمات النانومترية.
- كان الارتباط المتبادل أقل مما أدى إلى انخفاض تحويل الشيتوزان إلى جزيئات الشيتوزان النانومترية , التي تم إعادة تسويتها عن طريق المعايرة الغروانية للمجموعات السطحية لجسيمات الشيتوزان النانومترية مع بولي إلكتروليت سالبة الشحنة , وجد انه يمكن تحقيق الاختلاف في حجم وشحنة سطح جزيئات الشيتوزان النانومترية عن طريق تغيير درجة الحموضة .

II-9-4- استنتاجات الدراسة :

- وجد أن عملية الهلام الأيوني لجزيئات الشيتوزان الكاتيونية هي عملية مرنة ويمكن التحكم فيها بسهولة من أجل معالجة حجم والشحنة السطحية لجزيئات الشيتوزان النانومترية والتي تعد خاصية مهمة للتأثيرات المضادة للميكروبات .
- تم تطوير طريقة الهلام الأيوني لتصنيع الجسيمات النانومترية لشيتوزان مع حجم وشحنة سطحية للجسيمات من خلال السيطرة على نسبة اوزان الشيتوزان / TPP و PH وتركيز محلول الشيتوزان^[9].

II-10- الدراسة العاشرة :

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : Javad Safari , Fatemeh Azizi and Masoud Sadeghi

تحت عنوان : جزيئات الشيتوزان النانومترية كمحفز أخضر ومتجدد في تصنيع 1.4- ديهيدروبيريدين في ظل ظروف خالية من المذيبات

حيث انجزت هذه الدراسة ب : University of Kashan ، تم نشرها في 10 ديسمبر 2014

II-10-1- هدف الدراسة :

تبحث هذه الدراسة في الدور المحتمل لجسيمات الشيتوزان النانومترية والشيتوزان في تفاعل Hantzsch في ظل ظروف خالية من المذيبات .

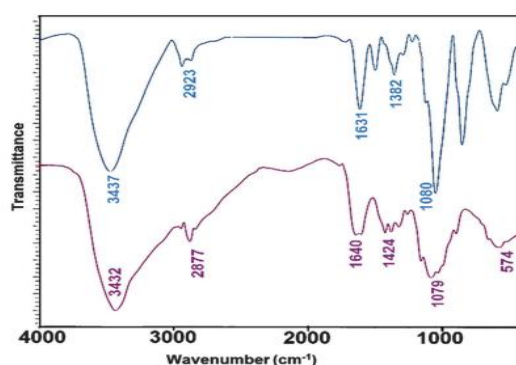
II-10-2- طرق عمل الدراسة :

• إجراء لإعداد الشيتوزان NPs :

عُمل الشيتوزان إلى الشيتوزان النانومتري بطريقة التكون الأيوني باستخدام ammonium heptamolybdate . أذيب 0.5 غ من الشيتوزان في محلول حمض الخل بنسبة 2% تحت التحريك المغناطيسي الثابت عند درجة حرارة المخبر ، وأضيف بالتدرج 5 مل من محلول ammonium heptamolybdate بتركيز 2 غ / ل إلى 50 مل من محلول الشيتوزان. ثم غسل الناتج بالماء المقطر عدة مرات لإزالة اثار ammonium heptamolybdate ، تم الحصول على الشيتوزان النانومتري بعد التجفيف باستخدام CO₂ المجفف لمدة 30 دقيقة .

• البنية الهيكلية و الكيميائية للشيتوزان النانومتري :

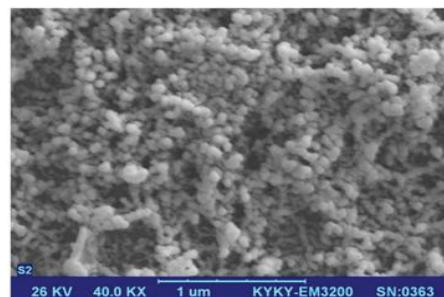
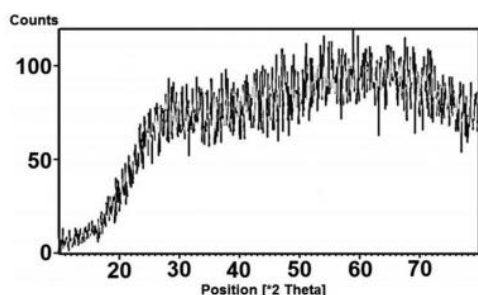
تم الحصول على FT-IR للشيتوزان والشيتوزان NPs باستخدام كريات KBr (الشكل 1). قمم التوصيف في طيف الشيتوزان هي 3000-3800 سم⁻¹ (OH- NH₂ تمدد) ، 2877 سم⁻¹ ، 1656 سم⁻¹ (C - H) (نطاق أميد I) ، 1640 سم⁻¹ (تشوه N-H) و 1079 سم⁻¹ (تمدد C-O). يُظهر طيف FT-IR من الشيتوزان النانومتري ذروة الامتصاص المميزة لـ OH و NH₂ عند 3000-3800 سم⁻¹ و تظهر قمم الامتصاص المميزة لـ N- H و CH₃- وذروة امتصاص الهيدروكسيل (OH) الثانية (الانحناء) عند 1631 و 1382 و 1337 سم⁻¹ على التوالي. و يظهر انحناء OH على أنه ذروة واسعة وضعيفة ويتم حجبها عن طريق انحناء CH₃. حزم الامتصاص عند 1080 سم⁻¹ (التمدد غير المتمائل لجسر C-O-C) هي نطاقات الامتصاص المميزة لهيكل السكر من الشيتوزان .



الشكل (II - 2): أطياف FT-IR للشيتوزان (الطيف البنفسجي) والشيتوزان النانومتري (الطيف الأزرق) [10]

في الشكل 3 ، تظهر أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لشيتوزان NPs. يعطي الشيتوزان الأصلي قمتين مميزتين عند 10° = 2θ (ذروة حيود ضعيفة) و 20° (ذروة حيود قوية) ، مما يشير إلى درجة عالية من تبلور الشيتوزان. ومع ذلك ، لا توجد قمم مماثلة في حيود الشيتوزان النانومتري.

تُعزى القمم الواسعة إلى زيادة الطبيعة غير المتبلورة لثيوتوزان XRD. NPs لثيوتوزان النانومتري هو من سمات البوليمر غير المتبلور. يوضح الشكل 2 صورة مجهرية SEM لثيوتوزان المركب النانومتري و تكون الجسيمات كروية تقريباً بمتوسط قطر يبلغ 50 نانومتر.



الشكل (II-3): أنماط حيود الأشعة السينية لثيوتوزان NPs^[10].

الصورة (II-1): صورة مجهرية SEM لثيوتوزان NPs المركب^[10].

II-3-10- نتائج الدراسة ومناقشتها :

- وفقاً لنتائج هذه الدراسة فإن تفاعل Hantzsch له عائداً ضعيف في المذيبات العضوية والماء .
- جسيمات الشيتوزان النانومترية لديها كفاءة أفضل من الشيتوزان.
- زمن التفاعل لتفاعل Hantzsch المحفز بواسطة الشيتوزان النانومتري أقصر مقارنة بالطرق المعتمدة سابقاً والتي تتطلب حمض برونستيد أو حمض لويس في بنية المحفزات الخاصة بهم.
- أظهرت ركيزة الألدريد المحتوية على مجموعات مانحة للإلكترون مثل OMe و OH من الحالات التي تحتوي على مجموعات سحب الإلكترون مثل NO₂ , Cl و Py انها مناسبة جداً لعملية التصنيع .
- يمكن لمجموعات OH و NH₂ في بنية الشيتوزان تنشيط التفاعلات ، مثل مجموعة الكربونيل ، عن طريق الترابط الهيدروجيني.
- تعتبر الرابطة الهيدروجينية بين مجموعتي الهيدروكسيل والأمين والركائز عاملاً رئيسياً في تفاعل Hantzsch المحفز بواسطة الشيتوزان .

II-4-10- استنتاجات الدراسة :

- وجد أن العديد من أحماض لويس (BF₃ , OEt₂) ومحفزات أخرى يمكن أن تحفز التفاعل .
- بالمقارنة مع طرق عمل معتمدة في دراسات سابقة ، فإن طريقة المستخدمة في هذه الدراسة سريعة جداً وتتجنب استخدام الكواشف باهظة الثمن أو درجات الحرارة المرتفعة وتؤدي إلى تحسين إنتاجية المنتج من خلال إجراءات سهلة في درجة حرارة المخبر .

II-5-10- افاق وتوصيات :

- محاولة العثور على محفز متوافق حيويًا وقابل للاسترداد وأكثر كفاءة لتصنيع 1,4- dihydropyridine^[10] .

II- 11- الدراسة الحادية عشر :

استنادا الى المقال العلمي المنجز من طرف :

Arezou Ghadi (MSc) , Soleiman Mahjoub (PhD) , Fatemeh Tabandeh (PhD) , Farid Talebnia (PhD)

الذي جاء بعنوان : تصنيع وتحسين جسيمات الشيتوزان النانومترية: التطبيقات المحتملة في الطب النانومتري والهندسة الطبية الحيوية

أجريت هذه الدراسة التجريبية في قسم الكيمياء الحيوية بجامعة بابل للعلوم الطبية ، حيث تم نشرها في 10 فيفري 2014 .

II- 11- 1- هدف الدراسة :

كان الهدف من هذه الدراسة هو تصنيع وتحسين معاملات صياغة جسيمات الشيتوزان النانومترية المغناطيسية للهندسة الطبية الحيوية والتطبيقات الصيدلانية وتقديم طريقة لتجميع الجسيمات النانومترية المغناطيسية الجديدة من الشيتوزان .

II- 11- 2- طرق عمل الدراسة :

- الظروف المثلى لتصنيع الجسيمات النانومترية المغناطيسية الأساسية:

في هذه الدراسة ، تم تصنيع Fe_3O_4 وتحسينه كجسيمات نانومترية مغناطيسية أساسية. لتحضير الجسيمات النانومترية المغناطيسية الأساسية ، حُضرت المحاليل المائية من كلوريد (Fe (II) / Fe (III) (نسبة مولارية 2: 1) وإضافتها إلى حاوية خالية من الأكسجين أثناء نقل N_2 إليها. ثم تحريك المحلول لمدة 30 ثانية وبعد ذلك ، تمت إضافة 20 مل من NH_3 بسرعة إلى المحلول و ضبط درجة الحموضة عند $pH=9$ بعد 45 دقيقة ، أُصقت الجسيمات النانومترية المحضرة بالمغناطيس وفصلها بسهولة. ثم غُسلت الجسيمات النانومترية المغناطيسية المركبة بالماء منزوع الأيونات عند درجة الحموضة ($pH=7$) وتجفيفها عند $37^\circ C$. أُذيبت 0.02 غ من الجسيمات النانومترية المغناطيسية في 50 مل من الماء منزوع الأيونات ودمجت مع 50 مل من محلول ثلاثي سترات الصوديوم. تم اذابته بالامواج فوق صوتية لمدة 30 دقيقة .

- تصنيع وتحسين جسيمات الشيتوزان النانومترية :

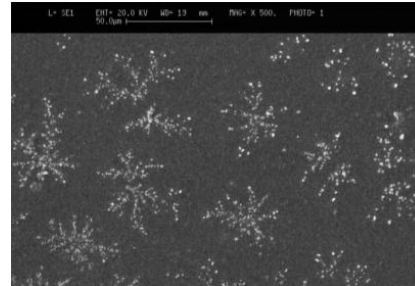
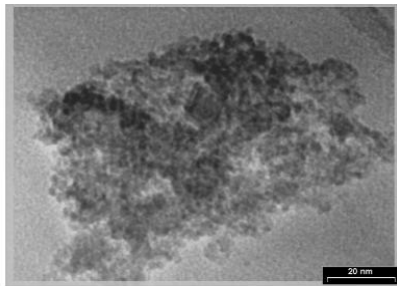
تمت إذابة كمية 500 مغ من الشيتوزان التجاري ، في 50 مل من محلول حمض الخل بنسبة 1% ثم التحريك عند 1000 دورة لدقيقة لمدة 25 دقيقة عند درجة حرارة المخبر حتى يصبح المحلول متجانسا . يتم معايرة المحلول الناتج بإضافة محلول NaOH أو HCl المعدل إلى درجة الحموضة ($pH=5$) وترشيحه ، أُضيف 5 مل من محلول النانو المغناطيسي إلى 75 مل من الماء منزوع الأيونات لمدة 10 دقائق ، أُضيف محلول الشيتوزان و بواسطة الامواج فوق صوتية تتم اذابته لمدة 5 دقائق .

- التحليل المجهر الإلكتروني :

بعد تحضير جزيئات الشيتوزان النانومترية المُصنَّعة ، تم فحص تشخيص الجسيمات النانومترية عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM) باستخدام Stereoscan .

II- 11- 3- النتائج والمناقشة :

- أظهرت جسيمات الشيتوزان النانومترية المحضرة في التجربة شكل مسحوق أبيض .
- تم تحليل مورفولوجيا الجسيمات النانومترية للشيتوزان عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM) الموضحة الشكل (II- 5) , حيث أظهرت الصور المجهرية الإلكترونية الماسحة للجسيمات النانومترية المغناطيسية للشيتوزان أنها كانت تقريباً بكل كروي موحد الابعاد.
- اظهر تحليل توزيع حجم الجسيمات النانومترية للشيتوزان بواسطة الفحص المجهرية للقوة الذرية أن توزيع حجم جسيمات الشيتوزان المغناطيسية النانومترية يتراوح بين 10-80 نانومتر .
- من الشكل (II- 6) أظهرت صور TEM التجميع المادي للجسيمات النانومترية للشيتوزان وفقاً للميكروسكوب الإلكتروني , أن تحليل قطر الجسيمات النانومترية المغناطيسية الشيتوزانية لجزيئات Fe_3O_4 أحادية التشتت بشكل أساسي تراوحت بين 5 و 8 نانومتر ، وقطر الشيتوزان المغناطيسي النانومتري يتراوح بين 10 إلى 80 نانومتر و كانت جزيئات Fe_3O_4 مغطاة جيداً بالشيتوزان.



الصورة (II- 3): المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) لجسيمات الشيتوزان النانومترية [11].

الصورة (II- 2) :المسح المجهرية الإلكتروني (SEM) صورة مجهرية للجسيمات النانومترية للشيتوزان [11].

II - 11- 4- استنتاجات الدراسة :

- أظهرت النتائج أن جسيمات نانومترية جديدة من الشيتوزان قد تم تصنيعها وتمييزها بنجاح باستخدام تحسين الحالة .
- جسيمات الشيتوزان النانومترية لها تطبيقات محتملة في الطب النانوي والهندسة الطبية الحيوية والمجالات الصناعية والصيدلانية.

II- 11- 5- افاق وتوصيات الدراسة :

- املا في تطوير هذا المجال نظرا لاهميته ، و بغية ظهور المزيد من المواد النانومترية الجديدة التي يتم استخدامها بشكل متزايد في مجالات لقاحات الأورام والجينات وناقلات الأدوية [11] .

II- 12- الدراسة الثانية عشر :

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : E. Susilowati, Maryani, Ashadi.

والذي جاء بعنوان : التصنيع الأخضر لمركب الفضة والشيتوزان النانومتري واستخدامه كمادة مضادة للبكتيريا أنجزت هذه الدراسة بـ :

Teacher Training and Education, Universitas Chemistry Education Department, Faculty of Sebelas Maret Surakarta, Indonesia.

II-12-1- هدف الدراسة :

كان الغرض من هذه العمل هو دراسة التوليف الأخضر لمركب الفضة والشيتوزان النانومتري باستخدام الشيتوزان كعامل اختزال وكذلك عامل استقرار ومسرّع هيدروكسيد الصوديوم .

II-12-2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير محلول من الشيتوزان (1%) في محلول حمض الأسيتيك (1%):

حضر محلول الشيتوزان (1%) في محلول حمض الخل (1%)، تمت إضافة محلول مائي من AgNO_3 (0.012 غ/مل) لـ 1 إلى 12.5 مل من محلول الشيتوزان في دورق. يترك المحلول تحت التحريك المستمر لمدة 5 دقائق في درجة حرارة المخبر، ثم يضاف NaOH (2 مولار) بأحجام مختلفة (4.5، 4، 3.5، 3، 2.5، 0 مل) مع التحريك لمدة ساعتين. ثم إذابة المزيج البني الناتج في 47.5 مل من الشيتوزان مع التحريك المستمر لتكون مركب غروي من الشيتوزان /الفضة النانومترية.

• تخزين المادة الغروية الناتجة في قوارير زجاجية في درجة حرارة المخبر:

تشخيص LSPR باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) بطول موجة 300-600 نانومتر مع تخفيف مرتين باستخدام using aquades لجسيمات الفضة النانومترية الغروية Shimatz-UV3150.

II-12-3- نتائج الدراسة:

- يتميز تكوين جزيئات الفضة النانومترية في تخليق مركب النانو الفضي - الشيتوزان خلال مرحلة الهلام بظهور ذروة امتصاص LSPRabs عند 402.4 - 414.5 نانومتر .
- استنادًا إلى التحليل باستخدام مقاييس الطيف الضوئي FTIR و NMR تجريبيًا. يُشار إلى تكوين الرابطة الكيميائية بين الشيتوزان و أيون Ag^+ من خلال تغيير لون المحلول من واضح إلى أبيض قليلاً.

II-12-4- استنتاجات الدراسة:

- تميزت الجسيمات النانومترية الفضية بظهور ذروة امتصاص LSPR عند 402,4 – 414,5 نانومتر.
- الظروف المثلى لتكوين مركب نانومتر شيتوزان الفضة عند استخدام 3,5 ملي مول في تفاعل مدته 18 ساعة.
- كمية الجسيمات النانومترية الفضية تتناسب طرديا مع عدد مولات AgNO_3 المستخدمة^[12].

II-13- الدراسة الثالثة عشر :

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف:

Wuttichai Phae-ngam , Kheamrutai Thamaphat , Fueangfahkan Chutrakulwong, Chutima Oopathump

الذي جاء تحت عنوان : التصنيع الأخضر لجسيمات الشيتوزان والفضة النانومترية في خطوة واحدة

أنجزت هذه الدراسة بـ : Department of Physics, Faculty of Science and Technology

II- 13- 1- هدف الدراسة

الهدف من هذا العمل هو تقديم طريقة منخفضة التكلفة وسهلة وسريعة وحميدة بيئيًا تسمى التوليف الأخضر، لتحضير AgNPs باستخدام الشيتوزان كعامل اختزال وعامل تغطية.

II- 13- 2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير محلول الشيتوزان:

اعتمد الشيتوزان التجاري عالي الوزن الجزيئي بدرجة نزع الأسيتيل بنسبة 90% المشتقة من قشور الجمبري تمت إذابة مسحوق الشيتوزان في (2%) حمض الخل عند درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة للحصول على محلول شيتوزان (1%)

• تصنيع جزيئات الفضة والشيتوزان النانومترية :

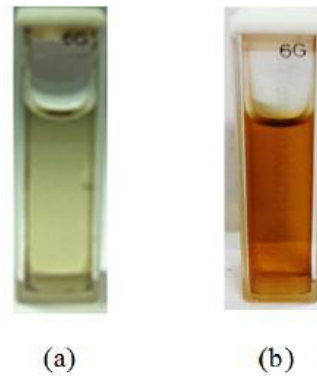
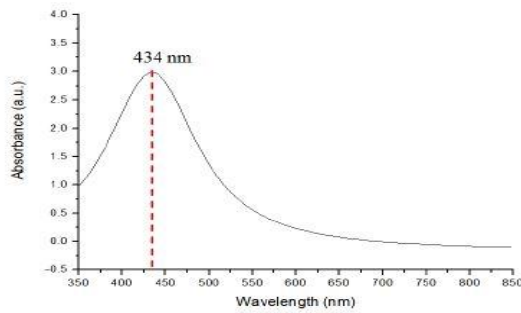
لتكوين الشيتوزان AgNPs ، تم شراء نترات الفضة (AgNO_3) المستخدمة كمصدر لـ Ag^+ من POCH تمت إضافة محلول مخزون من 52 ملي مولار من AgNO_3 من 52 ملي مولار إلى 30 مل من محلول شيتوزان (1%) وتم التحريك بقوة لمدة ساعة واحدة. بعد ذلك ، تم تسخين المحلول المتجانس عند 121°C ولمدة 15 دقيقة في وعاء التسخين بعد المعالجة الحرارية ، تم فحص لون المحلول ، طيف الامتصاص ، حجم AgNP وتشكله ، والبنية البلورية. تم وصف طرق التوصيف على النحو التالي.

• التشخيص البصري والفيزيائي لجسيمات الفضة النانومترية للشيتوزان :

جُمع الشيتوزان -AgNPs المحضر في القسم السابق للتحقيق في خاصية مأكَل الطحالب الموضعية السطحية باستخدام مطياف UV-vis من أجل التحقيق في حجم وشكل AgNP ، تم إسقاط العينة على شبكة نحاسية مغلفة بالكربون ومراقبتها بواسطة مجهر إلكتروني يعمل بجهد تسارع قدره 200 كيلو فولت لفحص التركيب البلوري لـ AgNPs ، وحُضرت العينة عن طريق صب المسقط على رقاقة سيليكون (100) للحصول على فيلم سميك من AgNPs الغرواني والتجفيف اللاحق في الظروف المحيطة بالهواء. و تنفيذ أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لـ AgNPs المُصنَّعة باستخدام نظام الأشعة السينية التحليلية D8 Advance Bruker بإشعاع Cu Ka أحادي اللون ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) يعمل عند 40 كيلو فولت و 40 ملي أمبير.

II- 13- 3- نتائج الدراسة :

– الشيتوزان -AgNPs مركب ذو اللون البني المصفر مع طول موجي أقصى للامتصاص عند حوالي 434 نانومتر وذلك بالتغيير لون المحلول من الأصفر الفاتح (لون محلول الشيتوزان) إلى البني المصفر بعد التسخين عند 121°C لمدة 15 دقيقة كما هو موضح في الشكلان (II- 7) و (II- 8) وعليه تشير ظاهرة تغير اللون هذه إلى أن Ag^+ قد تم تحويله إلى معدن إلى Ag^0 ، مما أدى إلى تكثف ذرات الفضة وشكلت في AgNPs عالية الاستقرار.



الشكل (4 -II)

الصورة (4 -II)

الصورة (4 -II) : صورة حقيقية لـ AgNPs الشيتوزان الغروي: (أ) قبل و (ب) بعد المعالجات الحرارية.
الشكل (4 -II) : طيف الامتصاص الاشعة في المجال فوق البنفسجي و المرئي للشيتوزان- AgNPs^[13].

– تم تمييز الحجم والشكل والبنية البلورية لـ AgNPs بواسطة المجهر الإلكتروني للإرسال وقياس طيف حيود الأشعة ، أظهرت النتائج أن AgNPs المركب هي شكل كروي بشكل أساسي و تم تحديد أحجام الجسيمات باستخدام برنامج J Image وكشفت أن متوسط قطر الجسيمات من AgNPs المركب كان 0.6 ± 23.5 نانومتر.

II-13-4- استنتاجات الدراسة :

- يمكن استخدام الشيتوزان من النفايات الحيوية كعامل مختزل وعامل تغطية في عملية تصنيع جزيئات الفضة النانومترية دون إضافة مواد كيميائية أخرى.
- نظراً لخاصية الخصائص البصرية لـ AgNPs التي تسمى رنين البلازمون السطحي ، يمكن تطبيق الغشاء الرقيق المركب الشيتوزان AgNPs- الغرواني والشيتوزان AgNPs- كمستشعر قياس لوني في العديد من المجالات^[13].

II-14- الدراسة الرابعة عشر:

استناداً إلى المقال العلمي المنجز من طرف : Rahul Rajkumar Gadkari, Sheetal Suwalka, Mayank Raj ، تحت عنوان: التصنيع الأخضر للجسيمات النانومترية المتصالبة من الشيتوزان وسينمالدهيد: التشخيص والنشاط المضاد للبكتيريا

حيث أنجزت هذه الدراسة بـ: Department of Textile Technology of Technology و التي تم نشرها بـ سبتمبر 2019.

II-14-1- هدف الدراسة :

يشير العمل الحالي إلى محاولة جديدة لتجميع جزيئات الشيتوزان النانومترية المضادة للميكروبات عن طريق الارتباط الكيميائي مع سينمالدهيد.

II-14-2- طرق عمل الدراسة :

• طريقة تصنيع جسيمات الشيتوزان النانومترية (Imine):

حُضر محلول الشيتوزان بإذابة 0.1 غ من الشيتوزان المنقى 1% في محلول حمض الخل 1% ، 10 مل عن طريق الامواج فوق صوتية حتى يصبح المحلول شفافاً وأخيراً تم ضبط pH عند 6 ، كما استخدم هذا المحلول كمرحلة مائية في الخطوة التالية. تم تحضير البارافين السائل 50 مل المحتوي على 0.507 مل tween-80 ، (0.467 مل) span-80 وستيرات المغنيسيوم 0.5 غ استخدامها كطور زيت، تمت إضافة محلول الشيتوزان بالتقطير إلى مرحلة الزيت المحضر لتكوين مستحلب زيت- الماء باستخدام VELP Scientifica OV5 Homogeniser عند 20000 دورة لمدة ساعة . تمت هذه العملية في حمام ماء بارد من أجل تحييد الحرارة المتصاعدة بسبب التجانس عالي السرعة.

تمت إذابة سينامالديهيد 2 % (0.02 غ سينامالديهيد في 10 مل من الأسيتون) و إسقاط 1 مل من هذا المحلول ببطء في المستحلب المحضر تحت التحريض الميكانيكي (12000 دورة في الدقيقة) عند درجة حرارة المخبر ($30 \pm 2^\circ\text{C}$) عمل سينامالديهيد كعامل ربط متقاطع لعقد جزيئات الشيتوزان بحجم النانو. بعد ذلك جُمعت جزيئات الشيتوزان النانومترية بالطرد المركزي عند 9000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة المخبر ($30 \pm 2^\circ\text{C}$) باستخدام جهاز الطرد المركزي و غسلها لاحقاً باستخدام الإيثر البترولي والأيزوبروبانول لإزالة المرحلة الزيتية المرتبطة بجزيئات الشيتوزان النانومترية . أخيراً ، تم غسل الجسيمات النانومترية بماء DI وتجفيفها بالتجميد عند -70°C لمدة 24 ساعة في مجفف تجميد ، ثم جُمعت الجسيمات النانومترية الجافة وتمييزها. كان ناتج الوزن المتحصل عليه حوالي 60% في عملية التصنيع هذه لتكوين جزيئات الشيتوزان النانومترية .

• تشخيص الجسيمات النانومترية

– تحليل مورفولوجيا :

تم فحص المظهر السطحي للجسيمات تحت آلة مجهر الإرسال الإلكتروني (TEM) مع وضع قطرة واحدة من الجسيمات المخففة المعلقة على شبكة نحاسية بمساعدة حقنة وتجفيفها بالهواء ومن ثم عرضها تحت TEM ثم أيضاً التقاط صور المجهر الإلكتروني (SEM) باستخدام جهاز ZEISS EVO 50 ، وضعت قطرة واحدة من الجسيمات المعلقة على حامل عينة من صفيحة الألمنيوم والحفاظ عليها لمدة 12 ساعة في درجة حرارة المخبر في مجفف لتجفيفها و تغليف العينة المجففة بطبقة رقيقة من الذهب باستخدام مغلي عينة كبيرة (Emitech, Kent, UK) Emitech K550X عند ضغط 9×10^{-4} ملي بار ، تيار 25 ملي أمبير وبعد ذلك لوحظ تحت SEM.

– تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) :

تم الحصول على أنماط حيود الأشعة السينية للجسيمات النانومترية الشيتوزان السائبة والشيتوزان لتحليل محتواها البلوري وغير المتبلور و كان مصدر الأشعة السينية المستخدم هو إشعاع Cu K α بمقدار 80 ملي أمبير عند 40 كيلوفولط ، تم مسح العينات بمعدل 4 ° دقيقة⁻¹ على جهاز الأشعة السينية Phillips X-PERT PRO.

– تحليل فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

تم إجراء التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء للشيتوزان وسينامالديهيد والشيتوزان للتحقيق في آلية الربط المتقاطع و صنع كريات الاختبار عن طريق خلط 7.0 - 9.0 مغ من العينة و 45 مغ KBr عند ضغط 400 كغ/سم² لمدة 10 دقائق واختبارها على مطياف FTIR بسرعة مسح تبلغ 64 بدقة 4 سم⁻¹ و أخذت جميع البيانات في وضع النفاذية.

– تحليل الرنين المغناطيسي النووي (NMR) :

كان إجراء تحليل الحالة الصلبة ¹³C CP / MAS NMR على مطياف سلسلة JNM-ECA (Delta V4.3) بتردد رنين يبلغ 400 ميغا هرتز ، تم تحميل جزء دوار من أكسيد الزركونيوم يدور بزاوية قدرها 5 كيلوهرتز مع 200 مغ من جزيئات الشيتوزان النانومترية (على شكل مسحوق) وإجراء 3000 عملية مسح في تأخير الاسترخاء 5 ثانية ووقت الاستحواذ 50 ملي ثانية .

– التحليل الحراري :

سُجلت العمليات بالمشح التفاضلي (DSC) وتم وزن كل عينة بدقة 2 مغ في أحواض من الألمنيوم بدون موانع تسرب ثم تسخينها من 50 °C إلى 200 °C بمعدل 20 درجة مئوية / دقيقة تحت ضغط تدفق نيتروجين يبلغ 40 ppsi ، تم إجراء التحليل الوزني الحراري (TGA) على محلل Perkin Elmer TAC7 / DX TG. كان الغاز الحامل عبارة عن نيتروجين مع عينة ضغط تطهير 2.6 كغ / سم² تم تسخين العينات من 50 °C إلى 600 °C لتسجيل منحنيات TG.

– تقييم النشاط المضاد للبكتيريا :

وُضع 0.05 غ لكل من الشيتوزان السائب ، سينامالديهيد والجسيمات النانومترية الشيتوزان في أنابيب اختبار مختلفة (تحتوي على 10 مل من الماء المقطر) ، وتم اعتبار أنبوب الاختبار بدون أي عينة بمثابة تحكم مع تلقيح محلول (LB) Luria broth مع 6.8 × 10⁷ CFU/ML من بكتيريا S. aureus و 6.4 × 10⁸ CFU/ML من بكتيريا E. coli ، تمت إضافة 100 ميكرو لتر إلى جميع أنابيب الاختبار وحضنت عند 37°C لمدة 24 ساعة في المخبر عند 100 دورة في الدقيقة مع أخذ 1 مل من المحاليل البكتيرية من جميع أنابيب الاختبار و إجراء التخفيفات التسلسلية باستخدام الماء المقطر.

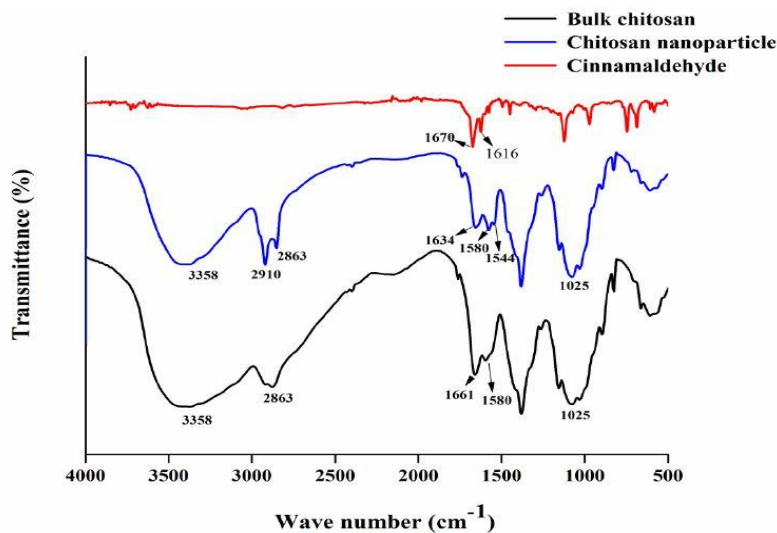
تم استخدام تخفيف التركيزات 10⁻³، 10⁻⁴، 10⁻⁵ و 10⁻⁶ لعد المستعمرات. بعد ذلك ، تم نشر 100 ميكرو لتر معلق من التخفيف الأخير على صفيحة أجار وتم تحضين كل هذه الصفائح عند 37 °C لمدة 24 ساعة .

II-14-3- نتائج الدراسة :

– تم تصنيع جزيئات الشيتوزان النانومترية بحجم يتراوح بين 80 - 150 نانومتر باستخدام سينامالديهيد كوصلة متقاطعة.

– يشير نمط حيود الأشعة السينية إلى الخصائص غير المتبلورة للجسيمات النانومترية المتكونة التي تعكس أيضا بشكل غير مباشر تفاعل الارتباط المتبادل لكل من الجزيئات، لتحديد الهياكل البلورية للشيتوزان السائب والجسيمات النانومترية الشيتوزان من خلال أنماط XRD لوحظ وجود ذروة قوية ، مما يشير إلى درجة عالية من التشكل البلوري ومع ذلك ، لم يتم العثور على ذروة قوية في حيود جزيئات الشيتوزان النانومترية.

– تم إجراء دراسات FTIR على الشيتوزان ، سينامالديهيد والجسيمات النانومترية الشيتوزان لتحديد تركيبها الكيميائي كما هو مبين في الشكل (II - 9) .



الشكل (II-5): أطياف FTIR من الشيتوزان وسينمالدهيد والجسيمات النانومترية الشيتوزان [14].

- تؤكد الرنين المغناطيسي النووي C^{13} للجسيمات النانومترية الشيتوزان ذروة imine وهكذا تؤكد النتائج أن الجسيمات النانومترية الشيتوزان تتشكل من خلال رابطة إيمين حيث يتفاعل كل من سينمالدهيد والشيتوزان. وعليها تم تأكيد الارتباط الكيميائي المتصالب للشيتوزان مع سينمالدهيد بواسطة FTIR و NMR.
- لوحظ أن الفعالية المضادة للبكتيريا للشيتوزان السائب وسينمالدهيد والجسيمات النانومترية المحضرة ضد بكتيريا *S. aureus* كانت 65% و 51% و 98% على التوالي و 62% و 54% و 96% على التوالي ضد بكتيريا *E. coli* كما هو مبين في نتائج الدراسة.
- يُظهر الشيتوزان نشاطاً مثبطاً أفضل تجاه كل من البكتيريا موجبة الغرام وسالبة الغرام ، بشكل تآزري في شكل الجسيمات النانومترية مقارنة بالشكل السائب نظراً لتحسين مساحة السطح مع وجود عدد أكبر من المجموعات الأمينية المجانية المتاحة غير المتفاعلة للتفاعل مع الخلية البكتيرية ، فإن حجم الجسيمات النانومترية لشيتوزان المحضرة بواسطة تفاعل شيف له تأثير كبير على الفعالية المضادة للبكتيريا بسبب اختلاف كيمياء الجسيمات النانومترية المتكونة والتي يتم الحصول عليها عن طريق تغيير ظروف التجربة .

II-14-4- استنتاجات الدراسة :

- تم بنجاح إثبات طريقة خضراء فريدة لإنتاج جزيئات نانومترية مضادة للبكتيريا حيث تم ربط جزيئين حيويين كيميائياً بهيكل مستقر.
- وجد أن النشاط المضاد للميكروبات للشيتوزان يتحسن بشكل كبير في شكل الجسيمات النانومترية بسبب زيادة مساحة السطح مع وجود عدد أكبر من المجموعات الأمينية المجانية المتاحة للتفاعل مع سطح الخلية البكتيرية بسبب حجم النانومتري.
- إن طريقة تصنيع الجسيمات النانومترية هي حل أخضر كلي وبالتالي لها تطبيقات هائلة في مجالات علوم الحياة والطب الحيوي [14].

II-15- الدراسة الخامسة عشر:

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف :

Norashikin Mat Zain, Norlin Pauzi Nurul Amira Ahmad Yusof . والذي جاء بعنوان :

تركيب الجسيمات النانومترية من الشيتوزان / أكسيد الزنك المستقرة بواسطة الشيتوزان عن طريق تسخين الميكروويف

حيث أنجزت هذه الدراسة بـ : Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, Universiti

Malaysia Pahang, Highway Tun Razak, 26300 Kuantan, Pahang, Malaysia ، تم نشره بتاريخ

1 اغسطس 2019 .

II-15-1-هدف الدراسة:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير المثبت وتسخين الطاقة وتسخين الوقت على حجم الجسيمات النانومترية الشيتوزان / ZnO وتحديد النشاط المضاد ضد البكتيريا المسببة للأمراض ، حيث تم استخدام الشيتوزان كعامل استقرار .

II-15-2- طرق عمل الدراسة :

• تصنيع الجسيمات النانومترية للشيتوزان / ZnO :

حضر محلول الشيتوزان 1.0% بإذابة الشيتوزان في 1% من محلول حمض الخل. بعد الذوبان الكامل يتم خلط 50 مل من $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و 50 مل من NaOH مع 5 مل من الشيتوزان. بعد عملية إعادة امتصاص أيونات الزنك ، يتحول لون المستحضر إلى محلول حليبي. بعد اكتمال عملية إعادة الامتصاص (عند إعادة اللون الرئيسي دون تغيير) ، تم إخضاع المنتجات بعد ذلك لإشعاع الميكروويف بقوة تشيع 400 و 600 و 800 واط في الوقت المحدد لإشعاع 4 و 6 و 8 دقائق.

• تشخيص جزيئات الشيتوزان / ZnO :

– مطياف FTIR :

أطياف FTIR هي أفضل تحليل لفحص المجموعة الوظيفية للجسيمات النانومترية، تمت مقارنة أطياف FTIR لجسيمات ZnO النانومترية التي تم تحليلها على بلورة الماس ATR مع أطياف FTIR للشيتوزان والماء والحصول على أطياف FTIR عند درجة حرارة المخبر. عند الطول الموجي من 400 سم⁻¹ ، 4000 سم⁻¹ . تم إجراء FTIR باستخدام برنامج OMNIC بمتوسط 32 عملية مسح ضوئي، كانت دقة المواصفات المستخدمة لتسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء 2 سم⁻¹ .

– مطياف XRD :

استخدم حيود XRD لقياس الأشكال البلورية المختلفة للجسيمات النانومترية، تم التحكم في مقياس الحيود وتشغيله بواسطة كمبيوتر شخصي مع البرامج P Rofit واستخدم MoK مصدر بطول موجة 0.70930 Å ، يعمل بإشعاع أنبوب Mo عند 50 كيلو فولط 40 ملي امبير.

– تحليل FESEM :

تم فحص التشكل السطحي للجسيمات النانومترية بواسطة أداة FESEM التي تعمل بجهد متسارع عند 5 كيلو فولط باستخدام الفحص المجهر الإلكتروني للانبعاثات الميدانية (FESEM) .

– حجم الجزيئات وتحليل تقنية zeta :

تم قياس متوسط حجم الجسيمات و تقنية zeta لجزيئات ZnO النانومترية باستخدام أداة Zetasizer و أحواض UV Grade بعد العلاج في حمام مائي فوق صوتي لمدة 30 دقيقة لتفكيك أي مجاميع موجودة .

• اختبار التثبيط :

تم ملئ قرص تريخ بتركيز من الجسيمات نانومترية من الشيتوزان ZnO/ وتم وضعه على حاويات زرع البكتيريا الممتلئة بسكر مستخلص من نبات الصويا (TSA) التي تم نشرها بـ 100 ميكرو لتر من البكتيريا، تحضن الصفائح عند 37°C طوال الليل و أجريت تجارب ثلاثية لكل عينة، تم تطبيق هذا الإجراء على منطقة اختبار التثبيط مع اختبار بكتيريا S. aureus و E. coli .

II- 15- 3- النتائج:

- تأكد الذروة في طيف FTIR على وجود تمدد ZnO لـ عند حوالي 427 سم⁻¹.
- أظهرت أنماط XRD أن الجسيمات النانومترية للشيتوزان / ZnO كانت طورا نقيا بمتوسط حجم بلوري 130 نانومتر .
- كشف FESEM أن جزيئات الشيتوزان / ZnO النانومترية موزعة بشكل موحد في نطاق 50,6 إلى 61,7 نانومتر وشكل كروي.

II- 15- 4- استنتاجات الدراسة :

- إن وجود الشيتوزان له دور في منع تكاثر الجسيمات النانومترية عن طريق إنتاج محلول حليبي من جزيئات الشيتوزان / ZnO النانومترية دون أي معلقات .
- أظهرت النتائج أن جزيئات الشيتوزان / ZnO النانومترية قد لعبت دور في التثبيط ضد الجراثيم ضد E. coli و S.aureus والتي تبلغ 16,0 و 13,3 ملم على التوالي^[15].

II- 16- الدراسة السادسة عشر:

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف: Fikry M. Reicha, Afaf Sarhana, Maysa I. Abdel-Hamid, Ibrahim M. El-Sherbiny والذي جاء تحت عنوان: تحضير جزيئات الفضة النانومترية في وجود الشيتوزان بالطريقة الكهروكيميائية .

أنجزت هذه الدراسة بـ:

Biological Advanced Materials, Physics Department, Faculty of Science, Mansoura.

تم نشره بتاريخ: 7 مارس 2012.

II- 16- 1- هدف الدراسة :

تهدف الدراسة الحالية إلى تطوير الجسيمات النانومترية المستقرة والمشتتة بكثافة من الشيتوزان والفضة باستخدام نهج أخضر يعتمد على عملية الأكسدة الكهروكيميائية .

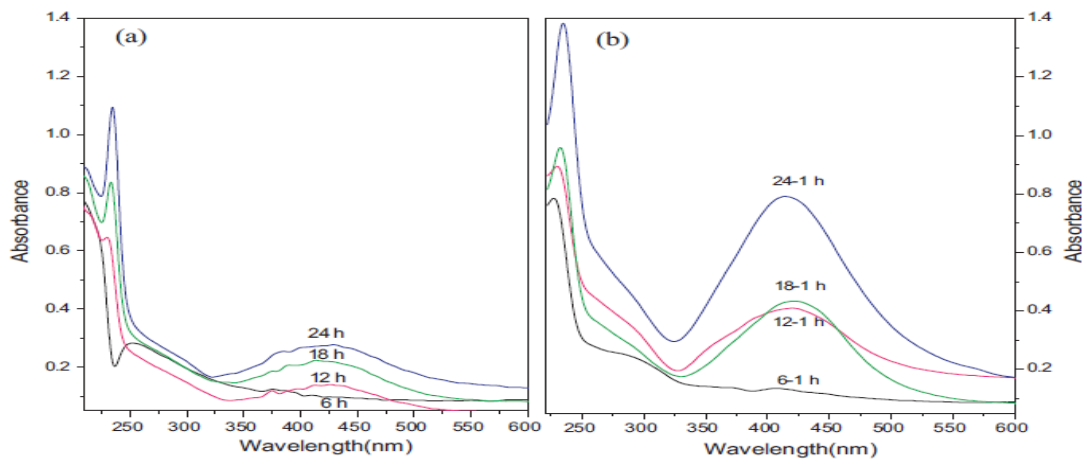
II-16-2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير الشيتوزان- Ag NPs:

تم تحضير شيتوزان NPs-Ag المشتتة بكثافة والمستقرة (لأكثر من 6 أشهر) عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية / المعقد تليها طريقة تقليل الإشعاع فوق البنفسجي في الدراسة الحالية بمساعدة طريقة تحضير خضراء جديدة. تعتمد هذه الطريقة بشكل خاص على الأكسدة الكهروكيميائية لأنود Ag إلى Ag⁺ مع معقد الشيتوزان المذاب في محلول إلكتروليت حمضي متبوعاً بتقليل الإشعاع فوق البنفسجي للمركب القابل للذوبان في الماء الناتج في الشيتوزان- Ag NPs. تنشأ قدرة الشيتوزان على الارتباط مع أيونات Ag⁺ الناتجة (تشكيل معقد) بشكل خاص من وجود مجموعات NH₂ و OH في وحدات الجلوكوزامين (1-4) في الشيتوزان.

II-16-3- نتائج الدراسة :

– تم تأكيد تكوين الشيتوزان - Ag NPs من خلال الاختزال الكهروكيميائي باستخدام القياس الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية من خلال ظهور قمم الامتصاص عند حوالي 420 نانومتر، بدءاً من وقت معالجة مدته 12 ساعة، كما هو موضح في الشكل (II-10). زادت شدة الامتصاص مع زيادة وقت العملية الكهروكيميائية حتى 24 ساعة. تقابل هذه القمم حوالي 420 نانومتر صدى سطح البلازمون المميز لشيتوزان .



الشكل (II-6) : أطياف FTIR للمركبات الأيونية الشيتوزان- Ag و chitosan-Ag NPs التي تم الحصول عليها قبل وبعد تقليل الإشعاع فوق البنفسجي [16].

II-16-4- استنتاجات الدراسة :

– أظهرت الجسيمات النانوية نشاطاً مضاداً للبكتيريا مرتفعاً نسبياً ضد بكتيريا *Bacillus thuringiensis* و *Pseudomonas aeruginosa* مقارنةً ببكتيريا الشيتوزان وزاد النشاط المضاد للبكتيريا مع زيادة تركيز الجسيمات النانومترية .

– أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الجسيمات النانومترية المحضرة يمكن تصميمها واستخدامها في مختلف التطبيقات الطبية الحيوية.

- تعتبر هذه الطريقة لتحضير الشيتوزان-Ag فعالة من حيث التكلفة نسبياً، سريعة كما أنه يوفر مزايا مختلفة للتوافق الحيوي و صديقة للبيئة لمختلف التطبيقات الطبية الحيوية والصيدلانية^[16].

II-17- الدراسة السابعة عشر:

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف:

Kanniah Paulkumar, Gnanadhas Gnanajobitha, Mahendran Vanaja, Manickam Pavunraj and Gurusamy Annadurai.

تحت عنوان : التصنيع الأخضر لجسيمات الفضة النانومترية ومركب الشيتوزان الفضي باستخدام مستخلص ساق من *Saccharum officinarum* وتقييم نشاطه المضاد للبكتيريا

تم نشره بتاريخ 16 أغسطس 2017 . أنجزت هذه الدراسة بـ : Department of Biotechnology, Manonmaniam Sundaranar University, Tirunelveli 627012.

II-17-1 - هدف الدراسة :

هدف هذه الدراسة هو تصنيع الجسيمات النانومترية للفضة والمركب الحيوي الشيتوزان الفضي باستخدام المستخلص الجذري لنبات *Saccharum officinarum* وتقييم نشاطه المضاد للبكتيريا.

II-17-2- طرق العمل:

• تصنيع جسيمات الفضة النانومترية باستخدام مستخلص *S. officinarum* :

تم شراء قصب السكر الارجواني (*S. officinarum*) من السوق المحلي في Ambasanudram , India ، تم قطع ساق قصب السكر إلى قطع صغيرة وغسلها جيدا في الماء المقطر ، و طحن حوالي 10 غ من القطع الصغيرة في خلاط كهربائي. ثم تنقية المستخلص whatmann no وترشيحها وطردها 7000 دورة في 15 دقيقة ، و فصل المادة الطافية في زجاجة بنية اللون ، تمت إضافة 10 مل من مستخلص قصب السكر إلى 90 مل من محلول نترات الفضة 1 ملي مولار وحضن الخليط عند 37°C . تغير اللون من الاصفر الفاتح إلى البني يشير ذلك إلى تكون جزيئات الفضة النانومترية .

• تشخيص الجسيمات النانومترية الفضية المصنعة في *S. officinarum* :

تمت مراقبة جسيمات الفضة النانومترية عن طريق قياس UV-vis لخليط تفاعل محلول نترات الفضة المائية مع مستخلص *S. officinarum* . و طرد الخليط عند 10000 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق وغسله بالماء المقطر جففت الكريات في فرن الهواء الساخن ، تم طلاء الجسيمات النانومترية المسحوقة على تركيز السيليكا الغير المتبلورة ، ثم سجلت الأطياف باستخدام تحليل XRD مع 40 كيلو فولط و تيار 30 ملي أمبير ، كفت عملية التحليل الطيفي SEM للعينة التحليل تم وجود عنصر الفضة

• تحضير وتشخيص مركب الشيتوزان الأحيائي ذو الأساس الفضي :

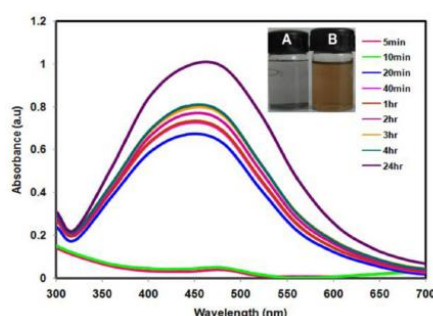
حضر محلول مكون من 1 غ من الشيتوزان مع 0,5 مل من حمض الخل ثم تمت إضافة 1 ملي مولار من نترات الفضة إلى محلول الشيتوزان ويترك تحت تأثير التحريك المغناطيسي ، بعد ساعتين يضاف 10 مل من مستخلص *S. officinarum* إلى محلول الشيتوزان ، لوحظ بعد إضافة المستخلص تغير في اللون من الشفاف إلى اللون البني مما يشير إلى تكون جزيئات الفضة النانومترية على معلق الشيتوزان عن طريق (SEM) و (EDS) .

• النشاط المضاد للبكتيريا للشيتوزان ذو الأساس الفضي :

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا للمركب الحيوي لشيتوزان المركب بالفضة ضد *Bacillus subtilis* (MTCC 3053), *Klebsiella planticola* (MTCC 2277), *Streptococcus faecalis* (ATCC 8043), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027) و *Escherichia aeruginosa* (ATCC 9027).

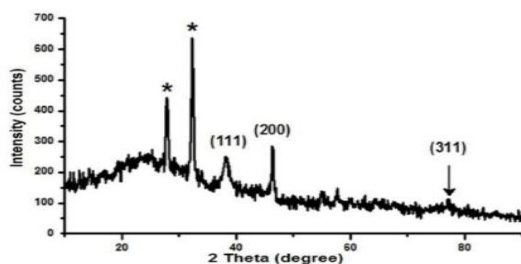
II-17-3- نتائج الدراسة :

– تكشف ذروة الامتصاص عند 460 نانومتر في طيف UV-Vis عن تصنيع جسيمات الفضة النانومترية باستخدام مستخلص جذع *S.officinarum* ويظهر ذلك في الشكل (II-11) .



الشكل (II-7) : تشكل أطياف UV-Vis لجسيمات الفضة النانوية المركبة بواسطة مستخلصات *S.officinarum* [17].

– يوضح الشكل (II-12) استخدام أطياف (XRD) للتحقق من الطبيعة البلورية للجسيمات النانومترية الفضية التي تم تصنيعها بواسطة *S.officinarum*، حيث أشارت النتائج إلى تشكل جسيمات الفضة النانومترية عند قيم 2 درجة تبلغ $38,2^\circ$ ، $46,3^\circ$ و $77,3^\circ$ تقابل (111)، (200)، (311) على التوالي .



الشكل (II-8) : طيف XRD من الجسيمات النانومترية الفضية تصنيعها بواسطة استخراج *S. officinarum* [17].

– وجود مجموعة وظيفية محتملة تشارك في اختزال أيونات معدن الفضة إلى جسيمات نانوية فضية بواسطة تحليل فورييه للتحويل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) .

II-17-4- استنتاجات الدراسة :

– النشاط المضاد للبكتيريا للشيتوزان ذو الأساس الفضي له نطاق ملحوظ في الطب والزراعة وتغليف المواد الغذائية والمنسوجات والمستحضرات الصيدلانية.

– اكتشاف إطلاق أيونات الفضة من جسيمات الفضة النانومترية واستكشاف آلية النشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات الفضة النانومترية والفضية التي تحتوي على مركب النانو الحيوي لشيتوزان الفضي [17] .

II-18- الدراسة الثامنة عشر :

استنادًا إلى المقال العلمي المنجز من طرف :

Yasmine Abdallah, Mengju Liu, Solabomi Olaitan Ogunyemi, Temoor Ahmed, Hatem Fouad, Amro Abdelazez , Chenqi Yan, Yong Yang, Jianping Chen, and Bin Li .

والذي جاء بعنوان :

تصنيع بيولوجي أخضر لجسيمات نانومترية من الشيتوزان وأكسيد الزنك مع نشاط قوي مضاد للجراثيم ضد مسببات أمراض الأرز *Xanthomonas oryzae pv.oryzae*.
أنجزت هذه الدراسة بـ :

State Key Laboratory of Rice Biology and Ministry of Agriculture Key Laboratory of Molecular Biology of Crop Pathogens and Insects.

تم نشره بتاريخ 19 أكتوبر 2020.

II-18-1- هدف الدراسة :

الغرض من هذه الدراسة هو تصنيع CSNPs و ZnONPs حيويًا مع نشاط مضاد للجراثيم قوي ضد مسببات مرض الارز . Xoo

II-18-2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير مستخلص الطماطم الخضراء المائي:

وُضع 2 غ من الطماطم الخضراء المجففة في دورق سعته 250 مل يحتوي على 200 مل من الماء المقطر ثم يُغلى في حمام مائي °C 60 لمدة 4 ساعات و تصفيته مرتين باستخدام ورق الترشيح، تم استخدام مستخلص الطماطم المائي الأخضر مباشرة في تركيب CSNPs و ZnONPs .

• التصنيع الأخضر لـ ZnONPs و CsNPs :

حُضر الشيتوزان -TPP بإذابة 0.8 غ من sodium tripolyphosphate في 100 مل من محلول الشيتوزان الذي تم تحضيره بإضافة حوالي 1.5 غ من الشيتوزان $(C_6H_{11}NO_4)_n$ من قشور الجمبري 75% (منزوع الأسيتيل) في 200 مل من محلول حمض الخل 2% تحت تأثير التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة. تمت إضافة 100 مل من مستخلص الطماطم المائي الأخضر إلى 200 مل من خليط الشيتوزان -TPP بالتقريب مع التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة لتطوير CsNPs صنعت ZnONPs بإضافة 100 مل من مستخلص الطماطم المائي الأخضر إلى 100 مل من ZnO مع التحريك عند °C 60 لمدة 4 ساعات. تغسل الكريات بالماء المقطر بعد عملية الطرد المركزي ويتم تجفيفها بالتجميد للحصول على الجسيمات النانومترية .

• تشخيص CSNPs و ZnONPs بأنشطة قوية مضادة للجراثيم :

– لوحظ من خلال التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية وجود ذروة إمتصاص تبلغ 300-550 نانومتر لـ ZnONPs و CsNPs بطول 1 سم .

– لوحظ التشكل لنوعين من الجسيمات النانومترية CSNPs و ZnONPs مع نشاط قوي مضاد للجراثيم باستخدام المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM) ، والتي تم تنفيذها عن طريق تثبيت غشاء العينة في صندوق شبكي، تم تحضير فيلم على شبكة من النحاس المطلي بالكربون عن طريق تثبيت كمية قليلة من العينة على الشبكة، ثم تجفيف الفيلم الموجود على شبكة (SEM) عن طريق وضع الشبكة تحت مصباح الزئبق لمدة 5 دقائق وتوصيل الجهاز بطيف تشتت الطاقة (EDS) لتأكيد وجود الجسيمات النانومترية.

– تم تشكل نوعين من الجسيمات النانومترية ZnNPs و CsNPs و تم تحديد مجموعة وظيفية للجسيمات النانومترية مضادة للبكتيريا وتحليل XRD أيضا وذلك باستخدام مقياس siemens X-ray استخدم غشاء مغطى بالقطرات من المسحوق المجفف لنوعين من الجسيمات النانومترية على شرائح زجاجية بعوامل تبلغ 45 كيلو فولط و 20 ملي امبير مع إشعاع Cu-Ka كمصدر للأشعة السينية في نطاق 20-80 في 2°.

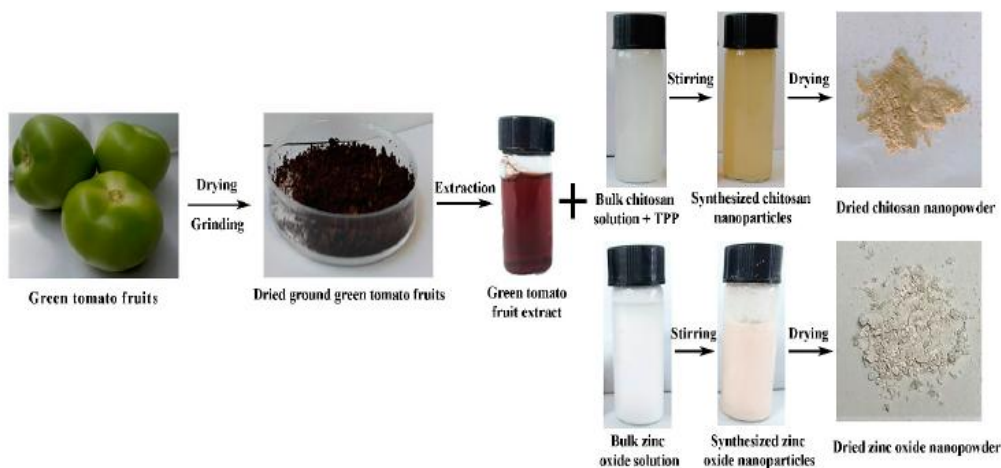
• نشاط مضاد للجراثيم وآلية عمله :

– يتم تشكيل بيوفيلم عن طريق قياس النشاط المضاد للبكتيريا للجسيمات النانومترية المدروسة ضد سلالة X00 GZ 0005.

– لوحظ موت الخلايا الناتجة عن المعالجة بالجسيمات النانوية عن طريق قياس التدفق الخلوي، وذلك بعد عملية الطرد المركزي للزراعة البكتيرية لمدة 5 دقائق عند 5000 g يمكن معالجة الكريات باستخدام CSNPs و ZnONPs بتركيز 16 µg/ml تم إضافة البروبيديوم يوديد (PI) لتلطيف النوى البكتيرية.

II-18-2- النتائج والمناقشة:

– تم إجراء التصنيع الحيوي لنوعين من الجسيمات النانوية باستخدام مستخلص الطماطم الخضراء المجففة كما هو موضح في الشكل (II-13) .



الشكل (II-9): رسم تخطيطي لإعداد الجسيمات النانوية الشيتوزان (CSNPs) وجسيمات أكسيد الزنك النانوية .

[18] (ZnONPs).

– لوحظ أن الطول الموجي لذروة الامتصاص كان عند 320 نانومتر في منطقة الأشعة فوق البنفسجية لـ CSNPs و ذروة الامتصاص لـ ZnONPs كانت حوالي 400 نانومتر.

- بناء على النتائج وجد ان اقصى ذروة لـ CSNPs كانت تقريبا 320-360 نانومتر و أظهرت أطياف UV-vis لجسيمات أكسيد الزنك النانومترية نطاق امتصاص قوي عند 384 و 380 و 386 نانومتر لزهرة البابونج وأوراق الزيتون وفاكهة الطماطم الحمراء على التوالي .
- أشار تحليل نتائج TEM و SEM إلى أن CSNPs المصنعة حيويًا لها شكل كروي يتراوح حجم الجسيمات من 23.8 إلى 91.9 نانومتر.
- كشفت أطياف EDS عن النسبة المئوية للتكوين الأولي لـ CSNPs ، المكونة من الكربون (54.38 %) والأكسجين (40.33 %) والفوسفور (5.29 %) في حالة ZnONPs حيث أظهرت قمم EDS النسب المئوية للتكوين الأولي ، الذي يتكون من الزنك (80.11 %) والأكسجين (19.89 %).
- أظهرت أطياف XRD و FTIR تشكل نوعين من الجسيمات النانومترية CsNPs و ZnNPs و وجود مجموعة وظيفية للجسيمات النانومترية مضادة للبكتيريا المدروسة .

• النشاط المضاد للبكتيريا لـ CSNPs و ZnONPs:

- تأثير التثبيط في المختبر على نمو Xoo :

لوحظ من خلال هذه الدراسة تثبيط فعال ضد سلالة Xoo بواسطة الشيتوزان السائب ، ZnO ، CSNPs ، ZnONPs، لوحظ تأثير أكبر في الجسيمتين النانويتين الأخيرتين ، أظهرت CSNPs عند التركيز النهائي (4.0 و 8.0 و 16) مساحة مثبطة متوسطة تبلغ 2.1 و 2.3 و 2.4 cm مقارنة بمساحة 0.9 و 1.2 و 1.3 cm من الشيتوزان الطبيعي ، على التوالي. أظهر مسحوق ZnONPs المجفف بتركيز نهائي (4.0 و 8.0 و 16) مساحة مثبطة تبلغ 2.4 و 2.6 و 2.9 cm ، مقارنة بمساحة 1.4 و 1.5 و 1.8 cm من ZnO بالجملة ، على التوالي.

II-18-3- استنتاجات الدراسة :

- أظهرت CSNPs و ZnONPs تثبيطاً كبيراً ضد سلالة Xoo مقارنة مع الشيتوزان و ZnO فقط.
- تم الكشف أن CSNPs و ZnONPs وخاصة CSNPs تعد بديلاً واعداً للسيطرة على مرض بكتيريا الأرز (Xoo)^[18].

II-19- الدراسة التاسعة عشر :

استناداً إلى المقال العلمي المنجز من طرف : S Honary , K Ghajar , P Khazaeli and P Shalchian

تحت عنوان : التحضير ، التشخيص والخصائص المضادة للبكتيريا لمركبات الفضة والشيتوزان النانومترية باستخدام درجات مختلفة من الوزن الجزيئي للشيتوزان

أنجزت هذه الدراسة بـ : Mazandaran University of Medical Sciences , School of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences Research Center ; Sari ,Iran .

II-19-1- هدف الدراسة :

كان الهدف من هذا العمل هو صياغة وتقييم النشاط المضاد للبكتيريا للتركيبات البسيطة والفعالة من حيث التكلفة من مركبات الشيتوزان النانومترية الفضية المصنوعة من درجات مختلفة من الوزن الجزيئي للشيتوزان ، لاستخدامها كضماطات.

II- 19- 2- طرق عمل الدراسة :

● تحضير مركبات الفضة والشيتوزان النانومترية :

حُضِرَ محلول من الشيتوزان (1-3 ملغ/مل) في محلول حمض الخل (1-2%) أولاً. بسبب ضعف قابلية الذوبان للشيتوزان ، يتم تدوير الخليط لتحقيق الذوبان الكامل ، ثم الاحتفاظ به مدة 24 ساعة في درجة حرارة المخبر، يُرَشَّح المحلول من خلال مرشح حقنة 0.22 ميكرومتر لإزالة أي شوائب قبل الاستخدام. تم الحصول على المركبات النانومترية للفضة والشيتوزان عن طريق الاختزال الكيميائي لملاح الفضة للحصول على جسيمات الفضة النانومترية ذات التكافؤ الصفري المقابل مع NaBH_4 , لضمان التخفيض الكامل كان تركيز NaBH_4 10 أضعاف من تركيز ملح الفضة. فُصِّلَت الجسيمات النانومترية الفضية بالطرد المركزي عند 15000 دورة في الدقيقة وتجفيفها عند 60°C لمدة 24 ساعة على طبق بتري ، مما ينتج عنه طبقة رقيقة.

● تشخيص الجسيمات النانوية :

أُستخدِمَ مجهر المسح الإلكتروني لتقييم خصائص السطح والشكل للجزيئات بعد الطلاء المسبق بالذهب و تم تسجيل أطيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للعينات في نطاق الطول الموجي من 300 إلى 500 نانومتر ، بينما حُدِدَ الحجم والتشتت المتعدد و Zeta potentiel للجسيمات باستخدام عند 25°C و زاوية تشتت 90° , ثم أجريت دراسات قياس المسعرات التفاضلية على الجسيمات النانومترية مع العينة 10 غ الموضوعة في مقلاة الألومنيوم التقليدية مع غطاء الألومنيوم و تسخينها من 50 إلى 250°C بمعدل 10 درجة مئوية /دقيقة في جو من النيتروجين .

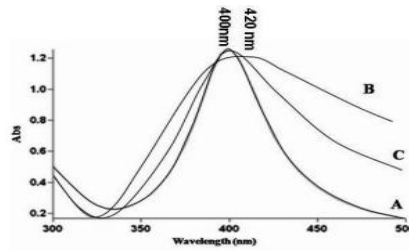
● اختبار الفاعلية المضادة للجراثيم :

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا للجسيمات النانومترية ضد المكورات العنقودية الذهبية عن طريق طريقة انتشار الأجار مع أجار هضم فول الصويا والكازين (SCDA) كوسيط. تمت إضافة قطرات من محلول من الجسيمات النانومترية للفضة (50 ميكرو لتر) في طبق بتري ، ثم حضنها لمدة 24 ساعة عند 40°C . وقياس النشاط المضاد للبكتيريا ، في ثلاث نسخ ، كقطر المناطق المثبطة في الصفائح ؛ ثم أخذ متوسط ثلاثة قياسات. و استخدام محلول Gentamicin (50 ميكرو لتر، 1 مل/مغ) كمعيار مرجعي.

II- 19- 3- النتائج و المناقشة :

- وجد أن حجم الجسيمات النانومترية من الفضة والشيتوزان ، تتراوح من 21.9 إلى 175.3 نانومتر و تتأثر بالشيتوزان وكذلك بظروف التجربة .
- على الرغم من أن الجسيمات النانومترية لم تكن مستقرة في شكل سائل ، إلا أنها أظهرت استقراراً جيداً في الحالة الصلبة نظراً لانخفاض Zeta potentiel .
- زاد النشاط المضاد للبكتيريا للجسيمات النانومترية ضد المكورات العنقودية الذهبية مع انخفاض حجم الجسيمات وذلك بسبب زيادة مساحة السطح .
- تم الحصول على أصغر حجم جسيم 21.9 نانومتر باستخدام شيتوزان عالي ميغاواط عند 4°C وسرعة تحريك 800 دورة في الدقيقة .

- أظهرت أطياف UV-Vis لمركبات الفضة النانومترية عند حوالي 400-420 نانومتر أن الجسيمات النانومترية المحتوية على الشيتوزان ذو الوزن الجزيئي المتوسط أكبر من تلك التي تحتوي على الشيتوزان منخفض ومرتفع الوزن الجزيئي .



الشكل (II-10): أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية للجسيمات النانوية الشيتوزان الفضية المنتجة مع الشيتوزان ذو الوزن الجزيئي المنخفض (A) والمتوسط (B) والمرتفع (C) [19].

- تشير نتائج SEM ، إلى أن جسيمات الفضة النانومترية كانت كروية بحجم جسيم في حدود 20- 120 نانومتر .

II-19-4- استنتاجات الدراسة :

- الشيتوزان عامل فعال في تحضير جزيئات الفضة النانومترية .
- يمكن تعديل حجم الجسيمات النانومترية عن طريق تغيير كل من الشيتوزان ميغاواط وظروف العملية مثل درجة الحرارة وسرعة التحريك.
- تمتاز جسيمات الفضة النانومترية بخاصية مضادة للميكروبات.
- توضح هذه الدراسة أن التأثير المضاد للميكروبات لجسيمات الفضة النانومترية يعتمد بشدة على حجمها.
- أظهرت الجسيمات الأصغر نشاطاً مضاداً للميكروبات أكبر من الجسيمات الكبيرة [19].

II-20- الدراسة العشرون :

بالإسناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : V.Vijayalakshmi , P.A.Hina Kousar , Sukhi Das

الذي جاء بعنوان : تحسين وتشخيص مادة Nanocarrier القائمة على الشيتوزان لتطبيق توصيل أدوية السرطان

حيث أنجزت هذه الدراسة بـ :

Department of Biotechnology, Faculty of Engineering Karpagam Academy of Higher Education, Coimbatore Tamil.,

تم نشرها في 01 أبريل 2020

II-20-1- هدف الدراسة :

تصنيع جزيئات الشيتوزان النانوية PEGylated بغية اعتمادها كنواقل لأدوية السرطان .

II-20-2- طرق عمل الدراسة :

• تصنيع الجسيمات النانومترية للشيتوزان :

تم إذابة الشيتوزان المحضر (المادة الخام) في حمض الخل ليعدل المحلول المائي إلى درجة حموضة (pH=5.5) باستخدام قاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم) والسماح بالتحريك القوي لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة المخبر (T≈25°C) , وتستمر العملية لمدة 24 ساعة ، ارفقت هذه العملية بالتمييز الجسيمات النانومترية للشيتوزان المصنع بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية UV-VIS ، مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء FTIR ، حجم الجسيمات وتحليل تقنية Zeta Potential ..

• الطريقة المثلى للاستفادة من جزيئات الشيتوزان النانومترية :

في هذه الدراسة ، تم تصنيع جزيئات الشيتوزان النانومترية عن طريق تحضيرها بتركيزات مختلفة من 0.2% إلى 2% وحمض الخل بتركيز ثابت بنسبة 1% ، عدلت كل التراكيز (0.2% , 1.2% , 1.4% , 1.6% , 1.8% , 2% , 0.2% , 0.4% , 0.6% , 0.8% , 1%) إلى درجة حموضة (pH=5.5) باستخدام هيدروكسيد الصوديوم , تحت تأثير التحريك المغناطيسي لمدة 3 ساعات في درجة حرارة المخبر .

• استقرار جزيئات الشيتوزان النانومترية :

بعد تصنيع الجسيمات النانومترية للشيتوزان ، تم استخدام جزيئات PEG لتثبيت الجسيمات النانومترية للشيتوزان. في هذه التجربة ، تم خلط الشيتوزان بتركيز محسن 1% مع حمض الخل (0.2%) وتم تحريكها بقوة لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة المخبر. بعد التحريك ، تمت إضافة التركيزات المختلفة لجزيئات PEG مثل 0.5% و 1% و 1.5% إلى خليط التفاعل لتحسين التركيز المناسب لجزيئات PEG من أجل ثبات جزيئات الشيتوزان النانومترية.

تستمر عملية التحريك لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة المخبر, إرفاقا لعملية تصنيع الشيتوزان تم تشخيص هذا الأخير بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

توصل الباحثون إلى تحديد أفضل تركيز للـ PEG لتثبيت جسيمات الشيتوزان النانومترية لترفق بتحليل FTIR وحجم الجسيمات و Zeta Potential .

• تقنيات التشخيص الكيميائي :

في هذه الدراسة ، تم تحليل الناقل النانومتري لشيتوزان المُصنَّع والمُغلف بـ PEG باستخدام تقنيات التوصيف الأساسية الواردة في الجدول 1, تم استخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتحسين حالة تركيب جزيئات الشيتوزان النانومترية وتركيز جزيئات PEG لتثبيت جسيمات الشيتوزان النانومترية. تم تحليل FTIR لدراسة طبيعة المجموعات الوظيفية ، و إجراء تحليل حجم الجسيمات لتحليل متوسط ومدى حجم الجسيمات ، واستخدمت Zeta Potential لدراسة شحنة السطح واستقرار جسيمات الشيتوزان النانومترية المركبة وجسيمات الشيتوزان النانومترية المطلية بـ PEG .

يوضح الجدول (II-3): تقنيات تحديد البنية الكيميائية و دورها

الجدول (II-1): تقنيات التشخيص والغرض منها

دراسة	تقنية التحليل
تكوين الجسيمات النانوية وطبيعة حجم الجسيمات	التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
المجموعة الوظيفية	FTIR
نطاق الحجم ومتوسط حجم الجسيمات	تحليل حجم الجسيمات
الشحن السطحية والاستقرار	Zeta Potential

II-20-3- نتائج الدراسة :

- تم تصنيع جزيئات الشيتوزان النانومترية باستخدام حمض الخل كعامل مذاب وعرض عملية التصنيع التدريجي لجسيمات الشيتوزان النانومترية و تم تحسين هذه الجسيمات بتغيير التركيزات من 0.2 % إلى 2 % وتركيز ثابت من حمض الخل 2 % وجد أن التركيز الأمثل هو 1% باستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
- تميزت الجزيئات النانومترية لشيتوزان المُصنَّعة ذات التركيزات المتنوعة (0.2% إلى 1%) بالتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، من النتائج المدروسة سابقا لوحظ أن جسيمات الشيتوزان النانومترية من نطاق التركيز 0.2% إلى 1 % أظهرت النسبة المئوية قمم مفردة بكثافة مختلفة مما يدل على وجود جزيئات نانومترية في الطبيعة أحادية التشتت بينما أظهرت جزيئات الشيتوزان النانومترية من تركيز يتراوح من 1% إلى 2% قممًا متعددة مما يشير إلى الطبيعة متعددة التشتت للجسيمات النانومترية .
- لوحظ أن جزيئات الشيتوزان النانومترية من 0.2 % إلى 1 % أظهرت قممًا قصوى مفردة مما يشير إلى وجود جسيمات نانومترية في شكل أحادي التشتت. بمقارنة جميع التركيزات ، تتراوح الذروة الطيفية من 217 نانومتر إلى 250 نانومتر من 1 % من جزيئات الشيتوزان النانومترية وأظهرت ذروة حادة عند 230 نانومتر . تم عرض أقصى امتصاص لجسيمات الشيتوزان النانومترية بتركيزات متفاوتة في الجدول (II- 4) . وأظهر الحد الأقصى لطول الموجة من 228 نانومتر إلى 230 نانومتر. لذلك تم التأكيد على أن الجسيمات النانومترية التي تحتوي على 1% من الشيتوزان هي أفضل تركيز مناسب لتكوين الناقل النانومتري القائم على الشيتوزان.

الجدول (II- 2): أقصى امتصاص للجسيمات النانومترية لشيتوزان بتركيزات متفاوتة .

تركيز الشيتوزان	0.2 %	0.4 %	0.6 %	0.8 %	1 %
الطول الموجي الأقصى (nm)	228.1	228.9	229	229.9	230

- تم تعزيز استقرار الجسيمات النانومترية لشيتوزان المركبة باستخدام جزيئات PEG و استخدام تركيزات مختلفة من جزيئات PEG مثل 0.5% و 1% و 1.5% ، تم تحليل ثبات الجسيمات النانومترية باستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمدة 15 يومًا , لوحظ أن أفضل تركيز مناسب من PEG لتعزيز استقرار الجسيمات النانومترية الشيتوزان وجد بنسبة 1% .
- تميزت جزيئات الشيتوزان النانومترية المُصنَّعة بـ FTIR و DLS حجم الجسيمات وتقنية Zeta Potential لدراسة طبيعة المجموعة الوظيفية والحجم وشحنة السطح والاستقرار, حيث أوضحت النتائج أن جسيمات الشيتوزان النانومترية تحتوي على مجموعات الهيدروكسيل والأمين والكربوكسيل والألكيل وروابط الأמיד بينما أظهرت جزيئات الشيتوزان النانومترية مع جزيئات PEG النانومترية تحتوي على نفس المجموعات .

- تمت مقارنة تحليل حجم الجسيمات النانومترية لشييتوزان والجسيمات النانومترية لشييتوزان المطلية بـ PEG وتم تحديد متوسط حجم الجسيمات ليكون 3.7 نانومتر و 329.3 نانومتر.
- أكد تحليل Zeta Potential أن الشحنة السطحية للجسيمات النانومترية لشييتوزان كانت موجبة وكان مستقرًا للغاية بعد الطلاء بجزيئات PEG ووجد أن إمكانات زيتا +38.4 .

II- 4-20- استنتاجات الدراسة :

- الجسيمات النانومترية للشييتوزان (1%) المغلفة بجزيئات PEG (1%) ستكون نظاما مناسباً لتطوير الناقل النانومتري للأدوية .

II- 5-20 - آفاق وتوصيات الدراسة :

التطلع أكثر الى اليات اصطناع تصغير حجم جزيئات الشييتوزان النانومترية المحاطة بـ PEG واتساع مجال تطبيقاتها [20]

II- 21-الدراسة الواحد وعشرون :

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف : S. R . Praffulla and S. G . Bubbly

الذي جاء بعنوان : : تصنيع وتشخيص الشييتوزان- MgO -CuO بوليمر المركبات النانومترية

أنجزت هذه الدراسة بـ :

Department of Physics and Electronics, Christ University, Bengaluru, Karnataka-560029 .

II- 21- 1 -هدف الدراسة :

الهدف من هذه الدراسة : في العمل الحالي ، قمنا بتجميع المركبات النانومترية Chitosan-CuO MgO من خلال دمج الجسيمات النانومترية CuO و MgO في مصفوفة الشييتوزان .

II- 21- 2- طرق عمل الدراسة :

• تصنيع جزيئات أكسيد النحاس وأكسيد المغنيسيوم النانومترية :

تم تصنيع جزيئات أكسيد النحاس النانومترية بطريقة الترسيب باستخدام كلوريد النحاس (CuCl_2) كسلعة. ثم إضافة 0.1 مولار من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بالتقطير إلى 0.1 مولار من $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مع التحريك المستمر حتى يصبح الرقم الهيدروجيني ثابتًا و تجفيفها عند 80°C لمدة 16 ساعة و تحميص المنتج المجفف عند 500°C لمدة 4 ساعات.

تم استخدام طريقة الترسيب للحصول على جزيئات أكسيد المغنيسيوم (MgO) النانومترية باستخدام كلوريد المغنيسيوم (MgCl_2) كمقدمة وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كعامل ترسيب. و أخذ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NaOH في النسبة المولية 1: 2. أدت إضافة هيدروكسيد الصوديوم في محلول MgCl تحت التحريك المستمر إلى ترسيب هيدروكسيد

المغنيسيوم. تم غسل الراسب عدة مرات بالماء المقطر و جمعه بالطرد المركزي. و بعد ذلك تجفيفه في فرن عند 100°C لمدة ساعة. أدى تكلس الراسب المجفف عند 500°C إلى تكوين جزيئات MgO النانومترية .

• تصنيع الشيتوزان- CuO-MgO المركبات النانومترية :

أذيب 0.5 غ من الشيتوزان في 50 مل من حمض الخل بنسبة 1%. ثم ترشيع المحلول المتحصل عليه وحفظه تحت التحريك عند 40°C حتى يصبح لزجاً. و صب هذا الأخير بهذه الطريقة في طبق بتري وتجفيفه في درجة حرارة المخبر للحصول على فيلم الشيتوزان. تم تحضير أغشية البوليمر النانومترية Chitosan-CuO-MgO بإذابة 0.5 غ من الشيتوزان في 30 مل من حمض الخل بنسبة 1%، و ترشيع المحلول أعلاه وحفظه تحت التحريك عند 40°C . أذابت الجسيمات النانومترية في 20 مل من حمض الخل 1% و خلطها مع المحلول أعلاه. يحرك هذا الخليط حتى يصبح لزج، يتم صبه بهذه الطريقة في طبق بتري وتجفيفه في درجة حرارة المخبر للحصول على الفيلم .

II- 21- 2- نتائج الدراسة ومناقشتها :

– أوضحت النتائج المقدمة سابقاً لأنماط XRD للمركبات النانومترية ، زادت شدة القمم المقابلة للجسيمات النانومترية CuO و MgO مع زيادة كمية الجسيمات النانومترية في مصفوفة الشيتوزان. تظهر في أنماط زيادة في شدة قمم الجسيمات النانومترية CuO حيث كانت كمية الجسيمات النانومترية CuO أكثر من الجسيمات النانومترية MgO وبالتالي تظهر هيمنتها في العينة ، حيث تم دمج الجسيمات النانومترية CuO و MgO مع الشيتوزان الذي يشكل الشيتوزان- CuO-MgO polymer nanocomposite ، حيث يزداد تبلور مركب الشيتوزان مع زيادة تركيز الجسيمات النانومترية .

– من خلال ما توصل سابقاً أظهر أطياف FTIR لشيتوزان ومركباته النانومترية تمددات و إنحناءات مختلفة حيث يمكن يمكن للجسيمات النانوية أن تمتص بسهولة ثاني أكسيد الكربون و H_2O من الغلاف الجوي بسبب طبيعتها القلوية ونشاطها العالي ، وبالتالي يظهر نطاق حوالي 2360 cm^{-1} مخصص لاهتزاز تمدد ثاني أكسيد الكربون [21].

II- 22- الدراسة الثانية والعشرون :

بالإستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : Sohier M.Syame W.S.Mohamed Rehab K.Mahmoud and Shimaa T.Omara تحت عنوان :

تصنيع النحاس - مركبات الشيتوزان النانومترية وتطبيقاتها في معالجة البكتيريا المعزولة المحلية المسببة للأمراض

أنجزت هذه الدراسة بـ : Department of Microbiology and Immunology, National Research Centre

تم نشرها في 01 جويلية 2017

II- 22- 1- هدف الدراسة :

في هذه الدراسة ، تم استخدام طريقة التصنيع الأخضر كنهج صديق للبيئة لإنتاج جزيئات أكسيد النحاس بيولوجياً من مستخلص Ficus carica leaf ، وتم تشكيل CuO NPs مستقرة .

II- 22- 2- طرق عمل الدراسة :

• تحضير مستخلص أوراق النبات :

تم شراء مسحوق *Ficus carica* ، وزنه 5 غ ومذاب في 100 مل من الماء المقطر وعلية لمدة 20 دقيقة عند $^{\circ}\text{C}$ 50 يتم ترشيح المستخلص بواسطة ورق الترشيح 1 قبل الطرد المركزي عند 1200 دورة في الدقيقة لمدة دقيقتين لإزالة المواد الحيوية ، ثم تخزين المرشح في عبوة محكمة الغلق تحت $^{\circ}\text{C}$ 4 لاستخدامه مرة أخرى .

• تصنيع جزيئات أكسيد النحاس (CuO) النانومترية باستخدام مستخلصات *Ficus carica*:

تم إدخال 20 مل من محلول *Ficus carica* بالتقطيع في 80 مل من محلول 1 ملي مولار من كبريتات النحاس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) في دورق مخروطي سعة 250 مل تحت التحريك المستمر. بعد الإضافة الكاملة للمستخلص ، تم الحفاظ على الدورق مع التحريك طوال الليل عند درجة حرارة المخبر. في غضون فترة زمنية معينة تغير لون المحلول إلى أصفر ، مما يشير إلى تكوين جزيئات أكسيد النحاس النانومترية . تمت تنقية محلول جزيئات النانو من خلال الطرد المركزي المتكرر عند 12000 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة ، متبوعاً بإعادة تشتت الحبيبات في الماء المقطر لإزالة أي مواد بيولوجية غير مرغوب فيها. ثم جُففت جزيئات النحاس النانومترية في الفرن عند $^{\circ}\text{C}$ 80 ، و تخزين المنتجات التي تم الحصول عليها من جزيئات النانو في حاوية محكمة الغلق لمزيد من التحليل.

• تشخيص جزيئات أكسيد النحاس النانومترية :

تم تمييز جسيمات النحاس النانومترية المركبة من خلال مقياس الطيف الضوئي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ورصد اختزال الجسيمات النانومترية النحاسية بواسطة نطاق الامتصاص الضوئي للأشعة فوق البنفسجية من 250 -480 نانومتر و تحديد مورفولوجيا ومتوسط حجم الجسيمات لجسيمات أكسيد النحاس النانومترية التي تم تصنيعها بهذه الطريقة الخضراء عن طريق الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) و (TEM) . و إنشاء تحليل SEs بدقة 1 نانومتر عند 30 كيلوفولط مع كاشف أكسفورد EDS 20 مم ، ثم حدد التركيب الأولي في خليط التفاعل عن طريق تحليل EDX ، حيث تم الحصول على صور TEM بواسطة المجهر الإلكتروني الذي تم تشغيله عند 60 كيلوفولط . قبل التقاط صورة TEM ، جففت العينة 10 مرات على الأقل بالماء. ثم وضعت قطرة من عينة مخففة مشتملة جيداً على شبكة نحاسية (200 شبكة ومغطاة بغشاء كربون) وتجفيفها في درجة حرارة المخبر. ترسب قطرة من phosphotungesti acid (0.4%) على العينة المجففة. و تميز الهيكل البلوري بمقياس حيود الأشعة السينية (XRD) (المجهز بمصدر إشعاع $\lambda = 0.154056$ نانومتر باستخدام Ni كمرشح عند ضبط 30 كيلوفولط/ 30 ملي أمبير . ثم جمعت جميع بيانات XRD في ظل الظروف التجريبية في النطاق الزاوي $^{\circ} 2\theta \leq 80$. يستخدم تحليل FT-IR لتحديد والحصول على معلومات تقريبية للجزيئات الحيوية المحتملة المسؤولة عن تغطية وتنشيط CuO-NPs باستخدام مستخلص *Ficus carica* leaf.

• تحضير مركب النانو الشيتوزان- CuO:

تم صوتنة كميات مختلفة من CuO المحضر في محلول الشيتوزان لمدة 20 دقيقة ، ثم يحرك في درجة حرارة المخبر لمدة 8 ساعات ويغسل بماء فائق النقاوة عن طريق التنبيذ الفائق لإزالة الشيتوزان غير المرتبط ، ثم يتم جمعه وتجفيفه في درجة حرارة المخبر للحصول على الشيتوزان- CuO بنسب مختلفة من CuO.

• **تشخيص مركب النانومتري المتشكل بواسطة فورييه يحول التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء :**

سُجلت أطياف الشيتوزان النانومترية FTIR على مقياس الطيف الضوئي في نطاق 4000-400 سم⁻¹ باستخدام كريات KBr .

• **تقييم النشاط المضاد للبكتيريا في المواد المخبرية :**

تم عزل 22 سلالة بكتيرية من قسم الميكروبيولوجيا والمناعة بالمركز القومي للبحوث. والتي تشمل Coagulase + ve *S. aureus* ، methicillin المقاوم *S. aureus* Coagulase -ve مثل بكتيريا موجبة الغرام و *Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa* ، *Salmonella typhi* ، *Klebsiella pneumoniae* ، 0157 *Escherichia coli* .. إلخ كبكتيريا سالبة الغرام. ثم تم اختيار البكتيريا الأكثر انتشارا ووفرة في العديد من حالات العدوى هي البكتيريا الموجبة و سالبة الغرام على التوالي. و تحضير لقاحات جديدة للتقييم المضاد للبكتيريا على مرق المغذيات (مادة رغوية) عند 37°C لمدة 24 ساعة.

• **التحليل عن طريق مسح المجهر الإلكتروني :**

الخلايا البكتيرية لـ *E. coli* 0157: H7 ، *S. aureus* Coagulase -ve المقاومة methicillin تم تعقيمها بـ 2 مغ/مغ من جزيئات أكسيد النحاس النانومترية لمدة 8 ساعات. و طرد قسامات من عينات 1 مل لمدة دقيقتين . عند 4000 دورة في الدقيقة وعلقت كريات الخلية في 0.1 مل مرق MH ، ثم تم ترسيب 20 ميكرو لتر من كل عينة مركزة ونشرها على غطاء زجاجي غُسل مسبقاً بالأسيتون أو الإيثانول ، بعد تجفيف القصاصات لمدة 15 دقيقة عند 37°C ، تعرضت الخلايا البكتيرية للتثبيت و التجفيف عند النقطة الحرجة لتحليل SEM .

II- 22- 3- النتائج و المناقشة :

– يشير تغير لون خليط التفاعل الشكل (II- 15) من اللون الفاتح إلى اللون الغامق إلى تصنيع جزيئات أكسيد النحاس النانومترية .



الصورة (II- 5) : تكوين جزيئات أكسيد النحاس النانومترية [22].

– أظهرت الجسيمات النانومترية ذروة امتصاص مميزة واحدة عند 437 نانومتر حيث تمت مراقبة تقليل أيونات النحاس بواسطة مقياس الطيف الضوئي UV-Vis في نطاق (250-500) .

– كشفت صور SEM أن الجسيمات النانومترية لأكسيد النحاس المركب متجمعة وأن أسطح الركام خشنة .

- أظهرت صور SEM و TEM النموذجية لـ CuO-NPs على التوالي أن الجسيمات كروية تقريباً بطبيعتها مع تكتل تقريبي يبلغ متوسط قطره حوالي 51 إلى 62 نانومتر.
- أظهرت النتائج أن CuO NPs أظهرت نشاطاً ممتازاً مضاداً للميكروبات ضد مجموعة واسعة من البكتيريا ، كما أظهرت الجسيمات النانومترية CuO نشاطاً مضاداً للبكتيريا على السلالات البكتيرية سالبة الغرام مقارنة بالسلالات البكتيرية الموجبة للغرام. وفقاً لمنطقة التثبيط .
- أظهر الشيتوزان نشاطاً مضاداً للبكتيريا ضد الكائنات الدقيقة سالبة الغرام ، إيجابية الغرام .
- تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا للجسيمات النانومترية CuO مع الشيتوزان وقد أظهر الاتفاق مع الدراسة أن جزيئات أكسيد النحاس النانومترية المدمجة في مادة البولي بروبيلين تظهر نشاطاً مضاداً للميكروبات أقوى من النحاس المعدني للجسيمات النانومترية .

II- 22- 4- استنتاجات الدراسة :

- أظهرت الدراسة نهجاً بيولوجياً بسيطاً لتصنيع جسيمات نانومترية نحاسية عالية الاستقرار مدمجة في بوليمر طبيعي بالطريقة الخضراء من مستخلص Ficus carica leaf بكتيريا سالبة .
- حققت النتائج في أن إضافة البوليمرات إلى الجسيمات ذات الأساس المعدني تعزز إلى حد كبير الخصائص المضادة للميكروبات .

II- 22- 5- افاق و توصيات الدراسة:

- على الرغم من وجود العديد من الأبحاث التي تم فحصها عن جزيئات أكسيد النحاس النانومترية المدمجة في مصفوفات البوليمر المختلفة التي تشكل مركباً ، إلا أن المزيد من البحث مهم جداً لدعم تطوير المواد البوليمرية النشطة بيولوجياً ويمكن تصنيعها بسهولة في الألياف والأغشية لإنتاج مواد مبيدات حيوية واعدة لمزيد من التوسع في التطبيقات تستخدم في تطعيم الأسرة ، والقطن المحظورة ، وتضميد الجروح وكذلك للأغراض الطبية في معدات المستشفيات أو في الأطراف الاصطناعية والتطبيقات الغذائية [22] .

II- 23- الدراسة الثالثة والعشرون :

استناداً إلى المقال العلمي المنجز من طرف : TRAN T. L. ANH, DOAN V. DAT , بعنوان :

التصنيع الأخضر لمركب النحاس - الشيتوزان النانومتري عن طريق مستخلص أوراق aganonerion متعددة الأشكال للتطبيق المضاد للبكتيريا

حيث أنجزت هذه الدراسة بـ Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City و تم نشرها بتاريخ ديسمبر 2019 .

II- 23- 1- هدف الدراسة :

يهدف هذا العمل إلى تصنيع Cu-NP باستخدام مستخلص أوراق Aganonerion Polymorphum كعامل اختزال والشيتوزان كمثبت للتطبيق المضاد للبكتيريا.

II- 23- 2- طرق عمل الدراسة :

- عملية الحصول على محلول مستخلص أوراق نبات Aganonerion Polymorphum

عُسلت أوراق نبات Aganonerion Polymorphum بالماء المقطر وتقطيعها ثم استخلاصها تحت ظروف الدراسة و فحص العوامل المؤثرة على هذه العملية مثل وقت الاستخلاص ونسبة المواد الصلبة السائلة ودرجات حرارة الاستخلاص. أولاً، لتحديد نسبة الأوراق في الماء المستخلص ، تم تحديد وقت الاستخلاص 30 دقيقة ودرجة حرارة الاستخلاص 80°C ، و بعد ذلك تفاعل المحلول المتحصل عليه مع 5 ملي مولار من محلول CuSO_4 عند $\text{pH}=7$ و 60 دقيقة تحت درجة حرارة المخبر ، بعد التصنيع تم اختبار كثافة محلول جسيمات النحاس النانومترية بواسطة معدات Thermo Science Evolution 600 UV-Vis وتحديد درجة حرارة ووقت الاستخلاص الأمثل من خلال إجراء التكرار مع الظروف المتغيرة.

• تصنيع Cu-NPs :

حُضرت جزيئات النحاس النانومترية عن طريق صب محلول CuSO_4 في محلول الاستخلاص ، تم تسخين وتحريك الخليط بواسطة محرك مغناطيسي حراري ، تم مسح العوامل التي تؤثر على عملية التفاعل مثل درجة حرارة و درجة الحموضة التفاعل وتركيز CuSO_4 ، لاستكشاف عامل درجة الحرارة الذي يؤثر على تصنيع الجسيمات النانومترية للنحاس ، تم الحفاظ على النسبة بين مستخلص الأوراق ومحلول CuSO_4 5 ملي مولار من 10:1 ثابتة عند $\text{pH}=7$. ثم تغير درجة حرارة التفاعل من 50°C إلى 80°C . تم تكرار الإجراء للتحقيق في تركيز CuSO_4 وعوامل الأس الهيدروجيني ، بينما ظلت العوامل الأخرى دون تغيير.

• تصنيع مركب Cu-Chitosan النانومرتري :

كان محلول الهلام المتجانس من الشيتوزان في حمض الخل 1% بنسبة 0.5 غ / 50 مل يتحلل بشكل متبادل على محرض مغناطيسي عند 70°C ، تمت إضافة محلول استخلاص أوراق Aganonerion Polymorphum إلى الهلام وتحريكها لمدة 5 دقائق واستمر في صب 2 ملي مولار من محلول CuSO_4 ببطء في الخليط أعلاه مع التحريك لمدة ساعة واحدة . نسبة وزن الشيتوزان و CuSO_4 هي 1:1 ، نسبة حجم محلول الاستخراج 2 ملي مولار من CuSO_4 هي 10:1 مل . تم جمع مركب النانو شيتوزان Cu- بعد التحريك والترشيح والغسيل بالماء المقطر بمحلول النانوشيتوزان-Cu والتجفيف عند 60°C خلال 24 ساعة .

• تشخيص مركب النحاس و الشيتوزان النانومرتري :

تميز وجود ومحتوى Cu-NPs بمقياس الطيف الضوئي UV-Vis ، والذي يبلغ طول موجة الاختبار 200 إلى 800 نانومتر ، 1 سم تم فحص توزيع حجم الجسيمات لـ Cu-NPs و Cu-Chitosan nanocomposite بطريقة DLS باستخدام مع 1 سم عند 25°C ، و إجراء دراسات حيود الأشعة السينية للعينات باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية بجهد متسارع يبلغ 40 كيلو فولط ، 20 ملي أمبير و مسح زاوية 2θ من 10 إلى 80° ، 2 ° دقيقة وحجم خطوة 0.03° . ثم تحديد السمات الهيكلية للمركب النانوي Cu-chitosan بواسطة طريقة FTIR تم تحليل التحليل الأولي للمادة بواسطة طريقة EDX و فحص حجم وتشكل مركب النانوشيتوزان Cu- بطريقة TEM.

• التحقيق في النشاط المضاد للبكتيريا:

طُبقت طريقة ASTM 2149 (طرق الاختبار القياسية لاكتشاف النشاط المضاد للميكروبات للعوامل المضادة للميكروبات المقيدة تحت ظروف التلامس الديناميكي) في وسيط MOSSEL و EMB للتحقق من النشاط المضاد للبكتيريا لمركب Cu-NPs لـ (B. cereus) و (E. coli). كان تركيز عينة الاختبار 1 غ من مركب النحاس النانوي في 50 مل من الماء المقطر. وقت التلامس بين العينة والبكتيريا هو ساعة واحدة.

II- 23-3- نتائج ومناقشة:

- للحصول على مستخلص أوراق AP وكذلك لتصنيع جزيئات النحاس النانومترية و Cu-chitosan nanocomposite يتم تحديد الظروف المثلى المتمثلة في تأثير نسبة الأوراق المائية ووقت الاستخراج و درجة حرارة وتركيز الاستخلاص في تركيب جزيئات النحاس النانومترية . بعد دراسة النتائج وجد أن نسبة الأوراق المائية ، وقت ودرجة حرارة الاستخراج المثلى ، درجة حرارة التفاعل والتركيز الأمثل لمحلول CuSO_4 هو 60 غ أوراق / 400 مل ماء و 15 دقيقة و 70°C و 2 مم على التوالي.
- يتأثر حجم Cu-NPs بشكل كبير بالرقم الهيدروجيني للتفاعل أي بزيادة الرقم الهيدروجيني يستغرق وقت رد فعل أطول في تكوين Cu-NPs و عند انخفاض الرقم الهيدروجيني تستغرق مدة اقصر ، وجد عند $\text{PH} = 7$ أن جزيئات النحاس التي تم الحصول عليها تتكون بشكل أبطأ بحجم نانومتري مع تجانس عالي يشمل حيود الأشعة السينية لجسيمات النحاس النانومترية. أكدت النتائج أنه يمكننا تصنيع جسيمات النحاس النانومترية من محلول CuSO_4 مع محلول الاستخراج من أوراق AP كعامل اختزال بحجم حوالي 50 نانومتر .
- أظهر Cu-chitosan NPs نشاطاً جيداً مضاداً للميكروبات على نوعين من البكتيري *E. coli* (سالبة الغرام) و *B. cereus* (موجبة الغرام) مع عرض النشاط المضاد للميكروبات لمركب النحاس النانومتري ، لوحظ أن *E. coli* 99.67% و *B. cereus* 99.26% تم تدميرها بواسطة مركب Cu-chitosan النانومتري [23].

II- 24- الدراسة الرابعة والعشرون :

استنادا إلى المقال العلمي المنجز من طرف : J. R. Anusha and Albin T. Fleming ، تحت عنوان:

تصنيع وتشخيص كتل الشيتوزان النانومترية من *Gladius of Uroteuthis duvauceli*

أنجزت هذه الدراسة ب : Department of Advanced Zoology and Biotechnology، و التي تم نشرها في 2016 .

II- 24-1- هدف الدراسة:

الهدف من هذا العمل هو تركيب وتشخيص الخصائص البيولوجية لمجموعات الشيتوزان النانومترية من جلادايوس الحبار ، *Uroteuthis duvauceli* .

II- 24-2- طرق عمل الدراسة :

• عزل بيتا-كيتين :

تم تنظيف الجلادايوس الذي جُمع من الحبار (*U. duvauceli*) لإزالة بقايا العضلات وغسله جيداً بالماء لتخلص من البروتينات اللاصقة والمواد العضوية القابلة للذوبان و تجفيفه بالمنظف في درجة حرارة المخبر و يتم سحقه. تم استخلاص بيتا-كيتين من مسحوق جلادايوس بتسلسل عمليات مثل نزع البروتين باستخدام NaOH 1 مولار عند 50°C لمدة 5 ساعات ونزع المعادن في HCl 1 مولار عند درجة حرارة المخبر لمدة ساعتين تحت التحريك المستمر. رُشح المستخلص وُغسل بالماء المقطر حتى يصل إلى درجة حموضة متعادلة $\text{pH}=7$ و يجفف باستخدام الميثانول أو الأسيتون أولاً ثم تجفيفه في فرن مفرغ عند 60°C ، ثم نزع الأسيتيل في 50% من محلول NaOH 1 مولار عند 60°C لمسحوق الكيتين

المحضر في جو من النيتروجين لمدة 6 ساعات. تم غسل راسب الشيتوزان الأبيض الذي تم الحصول عليه عدة مرات بالماء المقطر.

• تصنيع الشيتوزان - (CSNA) Nanoaggregate:

استخلصت جسيمات الشيتوزان المحضرة للجسيمات النانومترية بواسطة عملية التكوّن الأيوني باستخدام TPP . تمت إضافة 100 مل من محلول الشيتوزان إلى 40 مل من محلول TPP (1 غ/ل) ، و تحريكه لمدة ساعتين عند درجة حرارة محيطية لتكوين كمية محسنة من المحلول ، و تم رج هذا الاخير عند 10000 دورة في الدقيقة وشطف الكريات بالماء المقطر وتجفيفها واستخدامها لمزيد من التحليل .

• التشخيص الفيزيائي الكيميائي:

تم تسجيل مورفولوجيا CSNA باستخدام المجهر (TEM)، سجل أطياف (FTIR) لـ CSNA بواسطة تقنية بيليه KBr. قيمت درجة نزع الأسيتيل (DD%) والمجموعات الوظيفية من ذروة امتصاص FTIR لكل من Std.CS و CSNA عند 1655 سم⁻¹ للأميد الأول وعند 3450 سم⁻¹ لمجموعة OH و تم قياس متوسط الوزن الجزيئي من اللزوجة ، تم إذابة العينات في (1%) 0.17 مولار من حمض الخل، زجاج مُلبد مفلتر

تم تحضين الأنابيب تحت اهتزاز مستمر لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة المخبر وطردها عند 2500 دورة في الدقيقة لمدة 25 دقيقة و سكب المادة الطافية ووزن الأنبوب من القياس .

• نشاط مضادات الميكروبات:

تم فحص مضادات الميكروبات لقياس مضادات البكتيريا ، زرعت البكتيريا على ألواح أجار المغذيات مع قرص محمل CSNA المجاورة للمضادات الحيوية ، وحضنت عند 37 °C لمدة 24 ساعة ، أجري اختبار مضاد للفطريات في المختبر على سطح ألواح (SDA) المصنفة بـ 0.1 مل من البكتيريا (104spores/ مل) و وضع القرص المحمل بـ CSNA في علب بتري SDA وحضنت عند 25°C لمدة 3-5 أيام. تم تحديد الحد الأدنى من التركيزات المثبطة لـ CSNA و Std.CS لكل نشاط مضاد للميكروبات ضد الكائنات الحية الدقيقة المختارة، سُجل متوسط $\pm$ الانحراف المعياري (SD) بعد قياس منطقة تثبيط النمو في ثلاث تكرارات .

• فحص مضادات الأكسدة:

باستخدام مقياس الكسح الجذري للقوة المختزلة والأكسيد الفائق حددت القدرات المضادة للأكسدة لـ CSNA، تم الكشف عن خاصية الاختزال من خلال تقييم قدرات عينات الشيتوزان لتقليل محلول FeCl₃ ، جرى تقييم لقدرة الكسح الجذري للأكسيد الفائق لكل من CSNA و Std.CS في المخبر باستخدام مطياف UV-vis تم قياس شدة الامتصاص الناتج عند 590 نانومتر.

• تحليل سمية الخلية:

تم استخدام خلايا Hela (سرطان عنق الرحم البشري) لاختبار السمية الخلوية المخبرية لـ CSNA و Std.CS. زرعت الخلايا في 96 طبقاً بكثافة 50,000 خلية/طبق وتم حضنها في (DMEM, Gibco) ، مع 10% من (FBS)

والبنسلين، حُضنت علب الزرع ليلة كاملة عند 37°C في 95 % من الهواء المرطب مع 5% من بيئة غنية بـ CO₂. بعد 24 ساعة من الحاضنة باستخدام CSNA و Std.CS ، تم تحديد تكاثر الخلايا بإضافة معيار 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) لكل وعاء و بعد ساعتين من الحضانة تم قياس الكثافة الضوئية عند 570 نانومتر.

II- 24-3- نتائج الدراسة :

- أظهرت درجة نزع الأسيتيل (DD%) الموضحة في (FTIR) قيمة عالية (94 ± 1.25) للشيتوزان ، نظرًا لأن قيم DD% قد تزيد مع زيادة في تركيز هيدروكسيد الصوديوم ووقت نزع الأسيتيل.
- تم الكشف عن أحجام التبلور والبلورات لـ CSNA و Std.CS باستخدام XRD حيث أظهر مؤشر التبلور لـ Std.CS هو 64.75% ، CSNA مع تبلور فائق 85.47% . تم حساب الحجم البلوري الظاهر لـ CSNA ليكون 2.8 نانومتر والذي كان في اتفاق جيد مع تلك البلورات .
- لتحديد الخصائص البيولوجية للبوليمر الحيوي تم الكشف عن الخواص الفيزيائية والكيميائية عند درجة عالية من نزع الأسيتيل ، وتقنية zeta potentiel إيجابية مستقرة ووزن جزيئي منخفض 109.35 كيلودالتون إلى جانب محتوى رماد منخفض للغاية وقدرة عالية على ربط الماء.
- تم تصنيع مجاميع الشيتوزان النانومترية بنجاح عن طريق تقنية التكون الأيوني من جلادايوس الحبار U. duvauceli .
- تم العثور على الوزن الجزيئي المحدد ليكون 109.35 كيلودالتون لـ CSNA المركب من U. duvauceli جلادايوس قد يكون هذا الوزن الجزيئي المنخفض ناتجًا عن مصدر الشيتوزان ويختلف أيضًا مع عوامل أخرى مثل الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات ، تركيز الأكسجين المذاب ، تركيز الكيتين ، حجم الجسيمات ، وقت التفاعل ، تركيز القلويات وارتفاع درجة الحرارة أظهرت مجاميع الشيتوزان النانومترية امتصاصًا عاليًا للماء مما يكشف عن خاصية طبيعة الرطوبة العالية.
- أظهرت المجاميع النانومترية سمية منخفضة عند ملامستها لخط خلية هيل ، وهو مؤشر مشجع على توافقها الخلوي وسلامتها .

II- 24-4- استنتاجات الدراسة :

إمكانية استخدام الفجل الذي يتم إلقاؤه كنفايات لإنتاج مجاميع الشيتوزان النانومترية لأغشية تغليف الأغذية المحتملة والتطبيقات الطبية الحيوية خاصة لتوصيل الأدوية وفي سياق استراتيجيات هندسة الأنسجة [24].

II- 25- الدراسة الخامسة والعشرون :

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف : Narguess H. Marei, Emtithal Abd El Samiee, Taher Salah, Gamal R. Saad and Ahmed H. M. Elwahy والذي جاء تحت عنوان: عزل وتشخيص الشيتوزان من مصادر مختلفة .

حيث أنجزت هذه الدراسة بـ:

Entomology Department, Faculty of Science Nanotechnology unit, Agriculture research centre.

تم نشرها في أكتوبر 2015 .

II- 1-25- هدف الدراسة:

الهدف من العمل الحالي هو عزل الكيتين عن المصادر المحلية المختلفة للحشرات في مصر. حيث يتم نزع الكيتينيات التي تم الحصول عليها من الشيتوزان الأكثر فائدة وتقييم خصائصها الفيزيائية والكيميائية مقارنة مع α -chitosan من الجمبري .

II- 2-25- طرق عمل الدراسة :

• استخراج الكيتين:

من اجل استخراج الكيتين تم إجراء خطوة إزالة المعادن بالمعالجة بمحلول 1 مولار من حمض الهيدروكلوريك عند درجة الحرارة المحيطة بمحلول إلى نسبة صلابة 15 مل / غ تم غسل الجزء الصلب الناتج بالماء المقطر حتى يتحقق PH المحايد وإزالة البروتين باستخدام المعالجة القلوية باستخدام 1.0 مولار من هيدروكسيد الصوديوم عند 100°C لمدة 8 ساعات. تم تكرار العلاج عدة مرات بعد ذلك غسل الكيتين الناتج بالماء المقطر إلى الحياء. أخيرًا ، تم غسلها بالإيثانول الساخن ثم غليها لاحقًا في الأسيتون لإزالة أي شوائب ثم تجفيف الكيتين المنقى في فرن مفرغ عند 50°C إلى وزن ثابت مع تحديد محتوى الكيتين من فروع الوزن للمواد الخام ومحتوى الكيتين الذي تم الحصول عليه بعد المعاملات الحمضية والقلوية.

• تحضير الشيتوزان:

تمت معالجة الكيتين المستخلص من أنواع مختلفة باستخدام 50 % هيدروكسيد الصوديوم (15مل/غ) عند 100°C لمدة 8 ساعات، تم تحريك الخليط بعد عدة مرات للتفاعل المتجانس. بعد الترشيح ، تم غسل البقايا إلى الحياء بالماء المقطر الساخن لعدة مرات ثم تجفيف الشيتوزان الناتج في فرن مفرغ عند 50°C لمدة 24 ساعة ثم تنقية جميع عينات الشيتوزان عن طريق إذابتها في حمض الخل 2 % وإعادة ترسيبها في 20 % محلول هيدروكسيد الصوديوم و بعد ذلك غسل العينات بالماء المقطر حتى تصبح متعادلة وتجفيفها بالتجميد.

• التشخيص:

– تحديد درجة نزع الشيتوزان (CS):

تم قياس درجة نزع الأسيتيل (DD) من الشيتوزان بطريقة المعايرة ، تم وزن 0.5 غ من الشيتوزان و إذابته بشكل منفصل في 20 مل حمض كلور الماء (0.3 N HCl) عند درجة حرارة المخبر. تمت إضافة الماء المقطر (400 مل) ، ثم تمت معايرة محلول الشيتوزان باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم .

– تحديد محتوى الرماد (AC) لـ CS:

تم تقدير محتوى الرماد جاذبية بعد حرق العينة (0.5-6.0 غ) في فرن عند 650°C لمدة 4 ساعات على الأقل.

– قياس محتوى الرطوبة (MC) من CS:

تم تحديد محتوى الرطوبة في CS المحضر من مصادر مختلفة بطريقة الجاذبية. في هذه الطريقة ، تم تحديد كتلة الماء عن طريق تجفيف العينة حتى وزن ثابت في فرن مفرغ عند 110°C لمدة 24 ساعة .

– سعة ربط الماء (WBC) وسعة ربط الدهون (FBC):

أنبوب طرد مركزي سعة (50 مل) يحتوي على 0.5gm تم وزنها من CS و تمت إضافة الماء (10 مل) إلى العينات وخلطها بواسطة دوامة بأقصى سرعة لمدة 1 دقيقة لتفريق العينة. كررت الخطوة اللاحقة بإضافة 10 مل من زيت فول الصويا بدلاً من الماء و تركت محتويات الأنبوب لمدة 12 ساعة عند درجة حرارة المخبر عن طريق الرج لمدة 30 دقيقة . تم بعد ذلك طرد العينات عند 3200 دورة في الدقيقة لمدة 25 دقيقة و التخلص من المادة الطافية وتم وزن الأنبوب مرة أخرى. تم حساب سعة ربط الماء من المعادلة التالية:

$$\text{WBC}\% = (\text{Water bound (g)} / \text{Sample Weight (g)}) \times 100$$

تم حساب سعة ربط الدهون من المعادلة التالية:

$$\text{FBC \%} = (\text{Fat bound (g)} / \text{Sample Weight (g)}) \times 100$$

– مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تم تسجيل أطياف FTIR للشيتوزان التي تم الحصول عليها من مصادر مختلفة باستخدام مقياس الطيف الضوئي. تم مسح المنطقة الطيفية بين 400 و 4000 cm^{-1} ،حضرت العينات على شكل كريات KBr ثم خلط مسحوق الشيتوزان المجفف جيداً مع KBr ثم ضغطه لتشكيل قرص متجانس رقيق نهائي بسمك 0.5 مم. تم حساب تركيز CS في العينات بنسبة 2 % بالنسبة لـ KBr.

– حيود مسحوق الأشعة السينية (XRD):

استُخدم تحليل XRD لتقييم تبلور الشيتوزان المحضر مع إجراء قياسات XRD على عينات المسحوق باستخدام آلة كان مصدر الأشعة السينية هو إشعاع $\text{Cu K}\alpha$ 45 كيلوفولط ، 30 ملي امبير). تم مسح عينات CS من $2\theta = 5-40^{\circ}$ درجة بمعدل مسح قدره 4 دقيقة⁻¹ ودرجة حرارة قياس 25°C .

– المسح المجهر الإلكتروني (SEM):

تم استخدام الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) لفحص الأشكال السطحية لمسحوق الشيتوزان دون أي طلاء على سطح العينة، تم التقاط الصورة السطحية بجهد تسارع 15.0 كيلوفولط وبتكبير: 10 ميكرومتر و 2 ميكرومتر باستخدام FESEM.

II-25-3 مناقشة نتائج الدراسة :

– أظهرت الدراسات السابقة أن محتوى الكيتين في الحشرات يبلغ % 36–6، اعتماداً على الأنواع المختلفة أظهرت نتائج الدراسة الحالية أن الوزن الجاف للكيتين المعزول من الجراد الصحراوي ونحل العسل والخنافس كان 12.2 و 2.5 و 5.0% على التوالي. وجد أن محتوى الكيتين في قشرة الجمبري يبلغ 10.0 % و عليه فإن جراد كان أعلى محصول من مادة الكيتين بنسبة 12.2 % مقارنة بالجمبري و الخنافس و نحل العسل بحاصل 10 و 5 و 2.5% على التوالي.

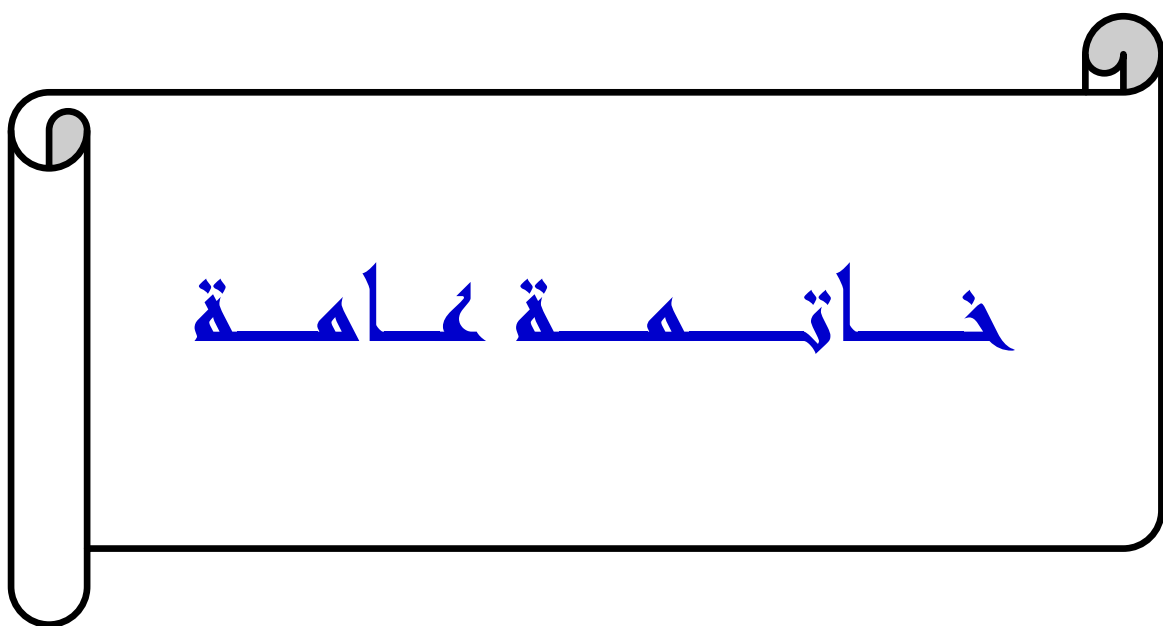
- تم تحديد درجة نزع الأسيتيل (DD) ، سعة ربط الماء (WBC) ، سعة ربط الدهون (FBC) ، محتوى الرماد ومحتوى الرطوبة .
- وجد أن DD لشيتوزان المشتق من الجراد والخنافس وجلد نحل العسل يمكن مقارنته (95-98%) وأعلى من شيتوزان الجمبري (75%).
- توضح النتائج ان درجة نزع الاستيل لشيتوزان المشتق من الكيتين المستخرجة تحت ظروف مماثلة ومن الواضح أن DD للشيتوزان الناتج المعزول من الجراد (LCS) يظهر أعلى نسبة % 98 يليه الشيتوزان المعزول من نحل العسل 96% HCS ومن الخنافس 95% بينما الشيتوزان المعزول من الجمبري (SCS) يحتوي على أدنى DD.
- كانت WBC و FBC للشيتوزان المعزول من الجراد ونحل العسل والخنافس متشابهة وأقل من تلك الموجودة في الجمبري الشيتوزان.
- كان الجمبري الشيتوزان وعسل الشيتوزان يحتويان على أعلى محتوى من الرماد ، فإن محتوى الرماد (AC) للشيتوزان المعزول من نحل العسل هو الأعلى (9.2%) يليه الشيتوزان المعزول من الجمبري (9.0%) والخنافس (2.0%) والجراد (1.6%) هذا يشير إلى أن أعلى درجة من الشيتوزان كانت تلك التي تم الحصول عليها من الجراد.
- أظهر حيود مسحوق الأشعة السينية (XRD) أن الشيتوزان المعزول من الجراد كان له أعلى درجة تبلور من الأنواع الأخرى حيث وجد أن معامل التبلور المقدر (CI%) للشيتوزان الذي تم فحصه هو 69 ، 61 ، 59 و 49% ، للجراد ، الجمبري ، العسل وخنافس الشيتوزان ، على التوالي. يشير هذا إلى أن خنافس الشيتوزان أقل تبلورًا من الأنواع الأخرى .
- أشار تحليل SEM إلى بنية سطح ألياف نانوية كثيفة من الجمبري والجراد والشيتوزان الخنافس والسطح الخشن الصلب لشيتوزان نحل العسل [25] .

قائمة المراجع:

- [1] **divya koliparambil , jisha shanavas (2018).** Chitosan nanoparticles preparation and Applications , Environmental chemistry letters , 16 : 101-112.
- [2] **Prajakta Sanap et al (2020).**current applications of chitosan nanoparticles in dentistry :a review , international journal of applied dental sciences ; 6(4) : 81-84 .
- [3] **murat yanat , karim schroén (2021).** Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles : with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging , reactive and functional polymers, 1-28 .
- [4] **Shijie Kou, Linda Peters, Michael Mucalo (2018).** Chitosan a review of sources and preparations methods , international journal of biological macromolecules ,p : 1-45 .
- [5] **Anand D.Tiwari and all (2011).** Green synthesis and stabilization of gold nanoparticles in chemically modified chitosan matrice, International Journal of biological Macromolecules 48, p: 682-687.
- [6] **Pallab Sanpui and all (2008).**The antibacterial properties of a novel chitosan-Ag nanoparticle composite, International Journal of food microbiology 124, p: 142,146.
- [7] **A. Kheiri and all (2017).** Synthesis and characterization of chitosan nanoparticle and their effect on fusarium head blight and oxidative activity in wheat, International journal of biological Macromolecules, 102: 526-538.
- [8] **Appu. Manikandan , Muthukrichan sathiyabama (2015) .**Green synthesis of copper-chitosan nanoparticles and study of its Antibacterial activity, J. Nanomedicine and Nanotechnology, 6:251 , P: 1-5.
- [9] **Syed Wazed Ali, Mangala Joshi, Subbiyan Rajendran (2011).** Synthesis and characterization of chitosan nanoparticle with enhanced Antibacterial Activity, International journal of Nanoscience, vol 10, Nos 4,5, p: 979-984.
- [10] **Javad Safari, Fatemeh Azizi and Masoud Sadeghi (2015).** Chitosan nanoparticle as green and renewable catalyst in the synthesis of 1,4-dihydropyridine under solvent-free conditions, New J, chemistry, 39, p:1905-1909.
- [11] **Ghadi A, Mahjoub S, Tabandeh F, Talebnia F (2014).** Synthesis and optimisation of chitosan nanoparticles : Potential applications in nanomedicine and biomedical engineering Iran , Caspian J Inter Med ; 5(3) : 156-161 .
- [12] **E.Susilowati, Maryani,Ashadi (2019).** Green synthesis of silver chitosan nanocomposit and their application as antibacterial material , international conference of physics and its application (1153/012135) .
- [13] **Wuttichai Phae-ngam et al (2017).** One-step Green Synthesis of Chitosan-Silver Nanoparticles , Suan Sunandha Science and Technology Journal ; p 3 : 1-5.

- [14] **Gadkari RR, Suwalka S et al (2019).** Green Synthesis of chitosan-cinnamaldehyde cross-linked nanoparticles: characterization and antibacterial activity, Carbohydrate Polymers; p 1-22 .
- [15] **Nurul Amira Ahmad Yusof , Norashikin Mat Zain, Norlin Pauzi (2019).** Synthesis of Chitosan / Zinc Oxide Nanoparticles Stabilized by Chitosan via Microwave Heating. Bulletin of chemical Reaction Engineering and catalysis, 14(2): 450-458.
- [16] **Fikry M. Reicha, Afaf Sarhan, Maysa I. Abdel-Hamid, Ibrahim M. El-Sherbiny . (2012)** Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method. Carbohydrate Polymers 89 (2012) 236– 244.
- [17] **Kanniah Paulkumar, and al 2017.** Green synthesis of silver nanoparticle and silver based chitosan bionanocomposite using stem extract of *Saccharum officinarum* and assessment of its antibacterial activity. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 8 035019.
- [18] **Yasmine Abdallah, Mengju Liu and al , 2020.** Bioinspired Green Synthesis of Chitosan and Zinc Oxide Nanoparticles with Strong Antibacterial Activity against Rice Pathogen *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*, Molecules 2020, 25, 4795.
- [19] **S Honary , K Ghajar , P Khazaeli and P Shalchian (2011) .** Preparation ,characterization and Antibacterial Properties of Silver-chitosan Nanocomposites Using Different Molecular Weight Grades of Chitosan , Tropical Journal of Pharmaceutical Research February , 10(1) : 69-74 .
- [20] **V.Vijayalakshmi , , P.A.Hina Kousar , Sukhi Das (2020) .** Optimisation And Characterization of Chitosan Based Nanocarrier For The Application of Cancer Drug Delivery , Journal of critical reviews , vol 7 ,issue 7 , p : 762-769 .
- [21] **S. R . Praffulla and S. G . Bubbly(2017) .** Synthesis And Characterization of Chitosan-CuO-MgO Polymer Nanocomposites ,2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017), 030168-1- 030168-5.
- [22] **Sohier M.Syame et al (2017) .** Synthesis of Copper – Chitosan Nanocomposites and their Applications in Treatment of Local Pathogenic Isolates Bacteri , oriental journal of chemistry , vol . 33(5) , p : 2959-2969 .
- [23] **TRANT.L,ANH,DOAN V.DAT (2019).** green synthesis of Cu- Chitosan nanocomposite by the extract of aganonerion polymorphum leaves for antibacterial applications ,journal of engineering science and technology ; P(1-11).
- [24] **J.R.Anusha , AlbinT.Fleming (2016).** Synthesis and Characterization of Chitosan Nanoaggregates from Gladius of *Uroteuthis duvauceli* , InternationalJournal of Biomaterials, p:1-10

[25]:N.H. Marei, E.A.E. Samiee, T. Salah, G.R. Saad, A.H.M. Elwahy (2015). Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt, International Journal of Biological Macromolecules ;P1-18



الخاتمة العامة :

يتواجد الشيتوزان في مجموعة محددة من الكائنات الحية من بينها الهياكل الخارجية للقشريات التي تعتبر مصادر جيدة لإنتاج الشيتوزان والحاوية على الأقل 20% من الكيتين . من خلال هذه المراجعة استنتج أن طرق التحضير الكيميائي أفضل طريقة لإستخلاص الشيتوزان والتي تعطي فعالية حيوية أكبر لهذا الأخير(الوزن الجزيئي أقل $\equiv$ فعالية حيوية أكبر $\equiv$ ذوبانية الأوساط المائية أكبر) تعتمد الطرق الكيميائية والبيولوجية فقط لتحضير الشيتوزان ، أثبتت هذه المراجعة أن الطريقة الكيميائية انجح ذلك لأنها ابسط وأسرع ، منخفضة التكلفة وكذا استنتجنا ان الشيتوزان ذو خاصية نانومترية ، حيث يمتلك الشيتوزان وجسيماته النانومترية العديد من السمات الطبية ، التكنولوجيا وتطبيقاته الصناعية في مجالات واسعة .

من خلال ما توصلت إليه الدراسات الحالية يمكن تطوير المناهج للتحضير الكيميائي غير التقليدي كاعتماد تقنية المكرويف أو الموجات فوق صوتية لتدعيم المؤسسات الصناعية لهذه المادة لتتسع مجال تطبيقاتها واهتماماتها بالبيئة النظيفة وتشجيعها للتصنيع الأخضر .

العنوان الاصلي للدراسات السابقة		
19	Chitosan nanoparticles préparation and applications	الدراسة 1:
20	Current applications of chitosan nanoparticles in dentistry	الدراسة 02:
22	Préparation methods and applications of Chitosan: nanoparticules; with an Outlook toward reinforcement of biodegradable packaging	الدراسة 03:
23	Chitosan: A review of sources and preparation methods	الدراسة 04:
25	Green synthesis and stabilization of gold chemically nanoparticles in modified chitosan matrices	الدراسة 05:
27	The antibacterial properties of a novel chitosan–Ag-nanoparticle composite	الدراسة 06:
28	Synthesis and characterization of chitosan nanoparticles and their effect on Fusarium head blight and oxidative activity in wheat	الدراسة 07:
29	Green synthesis of Copper-Chitosan Nanoparticles and Study of its Antibacterial Activity .	الدراسة 08:
31	Synthesis and characterization of chitosan nanoparticles with enhanced antimicrobial activity	الدراسة 09:
33	Chitosan nanoparticles as a green and renewable catalyst in the synthesis of 1,4-dihydropyridine under solvent –free conditions	الدراسة 10:
35	Synthesis and optimisation of chitosan nanoparticles : Potential applications in nanomedicine and biomedical engineering	الدراسة 11:
36	Green synthesis of silver-chitosan nanocomposite and their application as antibacterial material	الدراسة 12:
38	One-step Green Synthesis of Chitosan-Silver Nanoparticles	الدراسة 13:

41	Green Synthesis of chitosan-cinnamaldehyde cross-linked nanoparticles: characterization and antibacterial activity	الدراسة 14:
43	Synthesis of Chitosan / Zinc Oxide Nanoparticles Stabilized by Chitosan via Microwave Heating	الدراسة 15:
44	Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method	الدراسة 16:
46	Green synthesis of silver nanoparticle and silver based chitosan bionano-composite using stem extract of Saccharum officinarum and assessment of its antibacterial activity	الدراسة 17:
49	Bioinspired Green Synthesis of Chitosan and Zinc Oxide Nanoparticles with Strong Antibacterial Activity against Rice Pathogen Xanthomonas oryzae pv.oryzae	الدراسة 18 :
51	Preparation , Characterization and Antibacterial Properties of Silver –chitosan Nanocomposites Using Different Molecular Weight Grades of Chitosan	الدراسة 19:
53	Optimisation And Characterization of Chitosan Based Nanocarrier For The Application f Cancer Drug Delivery	الدراسة 20:
55	Synthesis And Characterization of Chitosan- CuO –MgO Polymer Nanocompsites	الدراسة 21:
58	Synthesis of Copper – Chitosan Nanocomposites and their Applications in Treatment of Local Pathogenic Isolates Bacteri	الدراسة 22:
60	Green synthesis of Cu-chitosan nanocomposite by the extract of aganonerion polymorphum leaves for antibacterial application	الدراسة 23:
62	Synthesis and Characterization of Chitosan Nanoaggregates from Gladius of Uroteuthis duvauceli	الدراسة 24:
65	Isolation and characterization of chitosan from different local	الدراسة 25:

Abstract

This review aims to explore different sources of chitin and methods of chitosan production. It first discusses different sources of chitin for industrial scale production, with considerations given to both their environmental impacts and commercialization potential. Secondly, this reviews the two categories of chitosan preparation – chemical methods and biological methods.

The mechanisms of the chemical methods are firstly summarized, and then the different chemical agents and reaction parameters used are discussed. Next, both enzymatic and fermentation-based approaches are reviewed under biological methods and compared with chemical methodologies, with lactic fermentation methods as the major focus. This review concludes that crustacean and insects could be an ideal source for chitosan preparation on an industrial scale; and chemical methods involve simpler processing overall, while producing chitosan with stronger bioactivities because of lower molecular weight (MW) and higher degree of deacetylation achieved by the products. Moreover, Chitosan, derived from chitin, has many desirable biomedical attributes; It is summarized through about 25 studies.

Keywords: chitosan, chitin , deacetylation ,Green synthesis

ملخص

تهدف هذه المراجعة إلى استكشاف مختلف مصادر الكيتين وطرق إنتاج الشيتوزان. نتطرق أولاً إلى مختلف مصادر الكيتين للإنتاج على نطاق صناعي ، مع مراعاة التأثيرات البيئية وإمكانية التسويق. ثانيًا ، تستعرض هذه المراجعة طريقتي تحضير الشيتوزان - الطرق الكيميائية والطرق البيولوجية - بناءً على المنشورات الحالية يتم أولاً تلخيص آليات الطرق الكيميائية ، ثم مناقشة العوامل الكيميائية المختلفة ومعايير التفاعل المستخدمة. بعد ذلك ، تتم مراجعة كل من الطرق المستندة على الإنزيم والتخمير وفقاً للطرق البيولوجية ومقارنتها بالطريقة الكيميائية ، مع التركيز على طرق التخمير اللبني. تستنتج هذه المقالة أن القشريات و الحشرات يمكن أن يكون مصدرًا مثاليًا لتحضير الشيتوزان على نطاق صناعي ؛ تتضمن الطرق الكيميائية معالجة أبسط بشكل عام ، يحتوي الشيتوزان المشتق من الكيتين على العديد من السمات الطبية الحيوية المرغوبة ملخصة من خلال حوالي 25 دراسة .

الكلمات المفتاحية :

الشيتوزان ، الكيتين ، نزع الأسيتيل ، التصنيع الأخضر