



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : التكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

إعداد الطالبات:

كشحه سليمه / عتيقه مريم / منيعي كريمه / غميمة آمال / زكايرة صفاء

الموضوع

تحضير وتوصيف الكيتين والكيروزان من المخلفات العضوية و استخداماته

تحت إشراف:

الدكتور بن الصغير البشير


السنة الجامعية: 2023/2022



الإهداء

إلى من أفضلها على نفسي، ولم لا فلقد ضحّت من أجلي ولم تدخر
جهدًا في سبيل إسعادي على الدوام أمّي الحبيبة **زهبة خالد** نسير في
دروب الحياة، ويبقى من يُسيطر على أذهاننا في كل مسلك نسلكه
صاحب الوجه الطيب، والأفعال الحسنة فلم يبخل عليّ طيلة حياته
والدي الغالي **عبد العزيز** حفظه الله ورعاه، إلى إخوتي وأخواتي **عائشة**
وهنية وصديقاتي وجميع من وقفوا بجواري وساعدوني بكل ما يملكون،
وفي أصعدة كثيرة أفدّم لكم هذا البحث وأتمنّى أن يحوز على رضاكم.

سليمه كشحه



إلى من وضع المولى - سبحانه وتعالى - الجنة تحت قدميها، ووقَّرها
في كتابه العزيز أُمِّي الحبيبة عيدان عريية، إلى من علمني معاني كثيرة
في الحياة الى من تربييت على يده أبي الموقر محمد الذي لن يأتي مثله
أبداً وكان خير مثال لرب الأسرة، إلى من أعتد عليهم في كل كبيرة
وصغيرة إخوتي المولدي وإبراهيم وأخواتي مباركة وهنية إلى صديقاتي
ومعارفي الذين أجَّلهم وأحترمهم وتحية خاصة لمعلمتي كاميليا نريد
لأنها جعلت من المستحيل ممكناً.

عتيقة مريم

إلى صاحب السيرة العطرة، والفكر المُستتير؛ فلقد كان له الفضل الأَوَّل في
بلوغي التعليم العالي والدي الحبيب البشير، أطال الله في عُمره.
إلى من وضعتني على طريق الحياة، وجعلتني رابط الجأش،
وراعتني حتى صرت كبيراً أُمي الغالية **ناوي مبروكة** طيَّب الله ثراها،
إلى إخوتي **المرابي وقتحي وحمزة وأخواتي ظرففة وخولة**
من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب.

منيعة كريمة

إلى من علمني العطاء وإلى من أحمل اسمه بكل افتخار وأرجو

من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار

والذي العزيز محمد الصالح وإلى ملاكي في الحياة وإلى معنى الحب والحنان

والتقاني وإلى بسمه الحياة وسر الوجود وإلى من كان دعائها سر نجاحي

أغلى الحبايب امي الحبيبة بأسى هنية وإلى من له الفضل الكبير في تشجيعي وتحفيزي

وإلى من عرفت معهم معنى الحياة إخوتي عبد الكامل وقتحي والهاشمي

وأخواتي حياة وجهاد وصفاء وإلى من تحلوا بالإخاء وتميزوا بالوفاء صديقاتي أخص

بالذكر عقيب منى شكراً لكل من مد لي يد العون.

غميمه آمال

إلى نبع الحنان وإلى بلسم الشفاء وإلى القلب الأبيض أُمي حوامد عائشة

إلى القلب الطاهر والنفس الطيبة أبي الغالي محمد العيد إلى من كانوا لي

نعم السند والعون في مواصلة تعليمي "أخوتي وأخواتي" إلى رفيق الدرب

وصديق الأيام جميعاً بطلوها ومرّها زوجي الغالي سموحي العروسي،

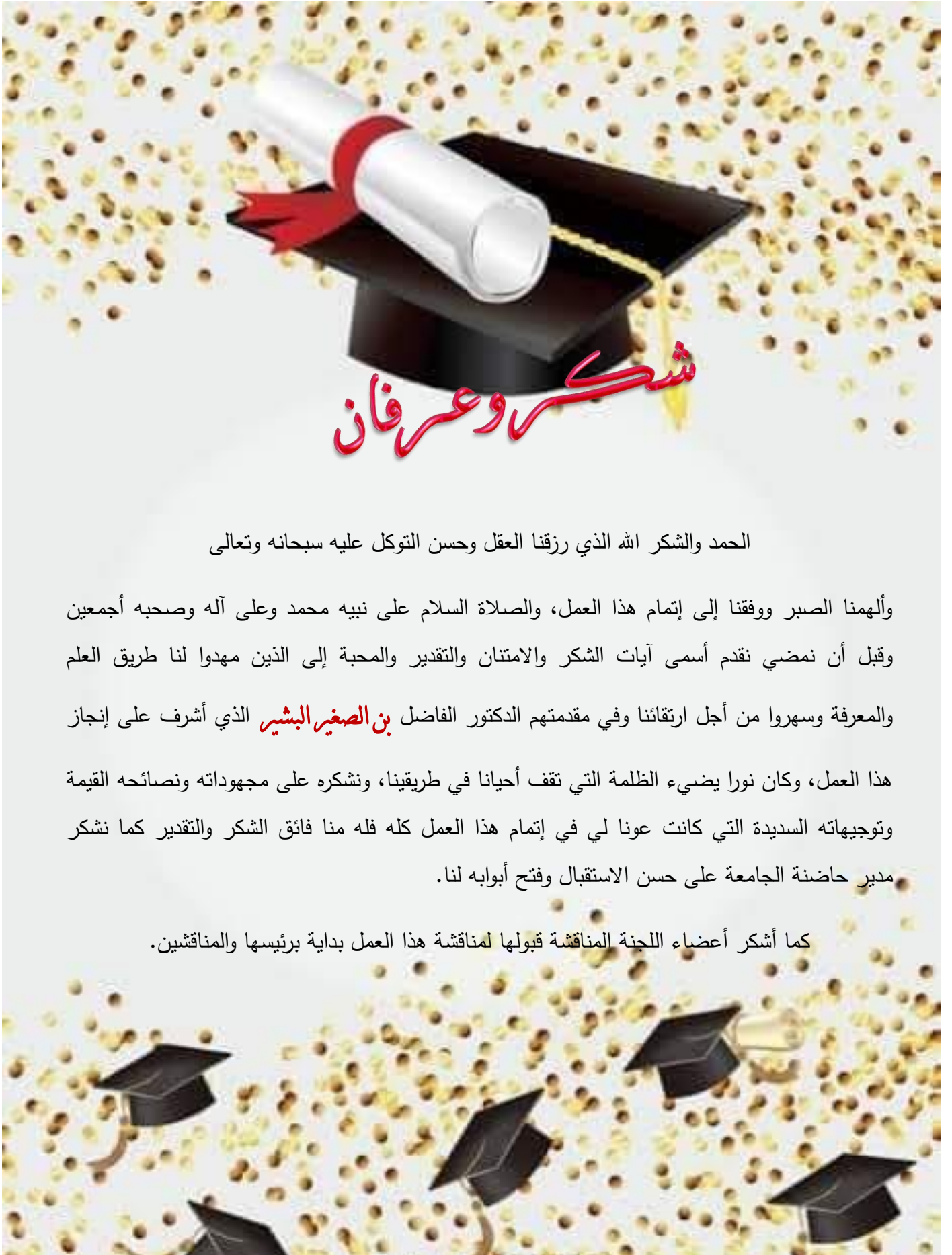
إلى أب زوجي جمال الذي كان على الدوام ناصحاً أميناً بعد فهو بمثابة الأب فكلمة

شكرا لا توافي حقك، إلى أم زوجي شاوش مرهم القريبة على قلبي وملهمتي

والنصف الآخر الأمين شكرا، إلى التفاصيل التي سكنت روحي

إلى الذين أحببتهم وأحبوني إلى صديقاتي.

نركابرة صفاء



شكراً وعرفاناً

الحمد والشكر لله الذي رزقنا العقل وحسن التوكل عليه سبحانه وتعالى

وألهمنا الصبر ووقفنا إلى إتمام هذا العمل، والصلاة والسلام على نبيه محمد وعلى آله وصحبه أجمعين
وقبل أن نمضي نقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم
والمعرفة وسهروا من أجل ارتقائنا وفي مقدمتهم الدكتور الفاضل **بن الصغير البشير** الذي أشرف على إنجاز
هذا العمل، وكان نورا يضيء الظلمة التي تقف أحيانا في طريقنا، ونشكره على مجهوداته ونصائحه القيمة
وتوجيهاته السديدة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا العمل كله فله منا فائق الشكر والتقدير كما نشكر
مدير حاضنة الجامعة على حسن الاستقبال وفتح أبوابه لنا.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيسها والمناقشين.

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
CS	الكتيوزان
PKa	ثابت الحموضة
M	المولارية
°C	درجة مئوية
min	دقيقة
h	الساعة
MP	الوزن الجزيئي
DA	درجة الأسئلة
DD	درجة نزع الأسثيل
IR	الأشعة تحت الحمراء
UV-VIS	الأشعة فوق البنفسجية
NMR	الرنين المغناطيسي النووي
g/mol	وحدة الكتلة المولية
G'	معامل التخزين
G''	معامل الخسارة
g	الغرام وحدة قياس الكتلة
ml	وحدة قياس الحجم
%	نسبة مئوية
LVER	النطاق الخطي اللزج المطاطي للهلام
FTIR	التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
XRD	حيود الأشعة السينية
W'	الوزن المستخلص
W	الوزن الأولي
DDA	درجة نزع الأسثيل
Cm^{-1}	وحدة طول الموجة
d	المسافة الشبكية
Θ	زاوية حدوث الأشعة السينية

قائمة الرموز

طول الموجة	λ
ترتيب الانعراج	n

الصفحة	الشكل
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الكيتين والكيتوزان	
7	الشكل (1.I) هيكل الكيتين
8	الشكل (2.I) هيكل الكيتوزان
13	الشكل (3.I) تحويل الكيتين إلى الكيتوزان عن طريق نزع الأسيتيل
الفصل الثاني: هيدروجيل الكيتوزان	
23	الشكل (1.II) التركيب الكيميائي للكولاجين
24	الشكل (2.II) التركيب الكيميائي للجيلاتين
25	الشكل (3.II) التركيب الكيميائي للأجينات
25	الشكل (4.II) التركيب الكيميائي للسيليلوز
26	الشكل (5.II) التركيب الكيميائي لحمض الهيالورونيك (HA)
27	الشكل (6.II) التركيب الكيميائي للنشا
28	الشكل (7.II) التركيب الكيميائي للفيبرين
29	الشكل (8.II) تحضير هيدروجيل الكيتوزان غير المتشابك
30	الشكل (9.II) رسم تخطيطي يوضح تحضير التشابك مع Genipin
31	الشكل (10.II) رسم تخطيطي يوضح تحضير الهيدروجيل والتشابك مع ثلاثي الفوسفات
32	الشكل (11.II) طريقة التكون الأيوني
36	الشكل (12.II) التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
الجزء العملي	
الفصل الثالث: المواد والطرق	
52	الشكل (1.III) عظام وأرجل الدجاج
53	الشكل (2.III) العظام قبل وبعد التنقية
53	الشكل (3.III) الأرجل قبل وبعد التنقية
54	الشكل (4.III) نزع البروتين من العظام
54	الشكل (5.III) نزع البروتين من الأرجل
55	الشكل (6.III) مسحوق الكيتين

قائمة الأشكال

55	عملية تحويل الكيتين إلى كيتوزان	الشكل (7.III)
57	(أ) هيدروجيل محضر من كيتوزان الأرجل (ب) هيدروجيل محضر من كيتوزان العظام	الشكل (8.III)
58	رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء	الشكل (9.III)
59	مبدأ عمل XRD	الشكل (10.III)
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة		
64	طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتين المستخرج من العظام	الشكل (1.IV)
64	طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتين المستخرج من الأرجل	الشكل (2.IV)
66	طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان المستخرج من الأرجل	الشكل (3.IV)
67	طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان المستخرج من العظام	الشكل (4.IV)
68	طيف الأشعة السينية للكيتين المستخرج من العظام والأرجل	الشكل (5.IV)
69	طيف الأشعة السينية للكيتوزان المستخرج من العظام والأرجل	الشكل (6.IV)
70	طيف الأشعة تحت الحمراء لهيدروجيل الكيتوزان	الشكل (7.IV)

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الكيتين والكيتوزان	
8	الجدول (1.I) نسبة الكيتين المنتجة من مصادر مختلفة
12	الجدول (2.I) طرق الاستخراج ومميزاتها
الجزء العملي	
الفصل الثالث: المواد والطرق	
52	الجدول (1.III) يوضح المواد المستعملة في خطوات العمل
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة	
65	الجدول (1.IV) تحويل فورييه لبيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للكيتين المستخرجة من أرجل وعظام الدجاج.

الصفحة	العنوان
	الإهداء
	التشكرات
	قائمة الرموز
	قائمة الأشكال
	قائمة الجداول
	الفهرس
1	المقدمة العامة
	الجزء النظري
	الفصل الأول: عموميات حول الكيتين والكيتوزان
5	مقدمة
5	1.1. نبذة عن البوليميرات
6	2.1. الكيتين
6	1.2.1. تعريفه
6	2.2.1. أشكال الكيتين
7	3.2.1. مميزات الكيتين
7	3.1. تعريف الكيتوزان
8	4.1. مصادر الكيتين والكيتوزان
9	5.1. طرق استخلاص الكيتين والكيتوزان
9	1.5.1. الاستخلاص الكيميائي
11	2.5.1. الاستخلاص عن طريق تفعيل الميكروويف (micro-ondes)
11	3.5.1. الاستخلاص البيولوجي
12	6.1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية
12	1.6.1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية
12	1.1.6.1. درجة نزع الأسيتيل
13	2.1.6.1. الوزن الجزيئي
13	3.1.6.1. الذوبانية
14	4.1.6.1. اللزوجة
14	2.6.1. الخصائص البيولوجية
15	7.1. استخدامات الكيتوزان

15	1.7.I. تطبيقاته في الزراعة
16	2.7.I. تطبيقاته في التغذية
16	3.7.I. الطب والصيدة
16	4.7.I. مستحضرات التجميل
17	خلاصة الفصل
18	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: هيدروجيل الكيتوزان
22	مقدمة
22	1.II. البوليمير الحيوي هيدروجيل
23	2.II. أنواع هيدروجيل
23	1.2.II. الكولاجين
23	2.2.II. الجيلاتين
24	3.2.II. الألبينات
25	4.2.II. السليلوز
26	5.2.II. حمض الهالورونيك (HA)
27	6.2.II. النشا
27	7.2.II. الفيبيرين
29	3.II. توليف هيدروجيل الكيتوزان
29	1.3.II. طرق التحضير الكيميائية
29	1.1.3.II. تحضير هيدروجيل الكيتوزان غير المتشابك
30	2.1.3.II. التشابك مع Genipin
30	3.1.3.II. التشابك مع ثلاثي الفوسفات
32	2.3.II. طرق التحضير الفيزيائية
32	1.2.3.II. طريقة الهلام الأيوني
32	2.2.3.II. طريقة التجميع الذاتي
33	3.2.3.II. طريقة المعالجة بالمذيبات
34	4.II. توصيف هيدروجيل الكيتوزان
34	1.4.II. القياس الريولوجي
35	2.4.II. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)
36	3.4.II. حيود الأشعة السينية (XRD)
37	5.II. خصائص هيدروجيل الكيتوزان
37	1.5.II. التوافق الحيوي
37	2.5.II. التحلل البيولوجي

38	3.5.II. الخصائص المضادة للبكتيريا
38	6.II. تطبيقات هيدروجيل الكيتوزان
38	1.6.II. التطبيقات الطبية الحيوية
39	2.6.II. التطبيقات الزراعية
39	1.2.6.II. حماية المحاصيل
39	2.2.6.II. توصيل المبيدات والأسمدة
40	1.2.2.6.II. محسن التربة
40	2.2.2.6.II. محفز نمو النبات
40	3.6.II. التطبيقات البيئية
41	خلاصة الفصل
42	مراجع الفصل الثاني
	الجزء العملي
	الفصل الثالث: المواد والطرق
52	III. المواد والأجهزة والأدوات المستعملة
52	1.III. المواد
53	2.III. الأجهزة والأدوات المستعملة
53	3.III. خطوات العمل
53	1.3.III. تحضير الكيتوزان من العظام والأرجل
54	1.1.3.III. مرحلة نزع البروتين (Deproteinization)
54	2.1.3.III. مرحلة نزع المعادن (Demineralization)
54	3.1.3.III. نزع اللون (Decolorization)
55	4.1.3.III. نزع الأسيتيل (Deacetylation)
56	4.III. حساب المردود
56	5.III. درجة نزع الأسيتيل
56	6.III. تحضير هيدروجيل الكيتوزان
57	7.III. دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية
57	1.7.III. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء
58	2.7.III. التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية
60	مراجع الفصل الثالث
	الفصل الرابع: النتائج والمناقشة
63	IV. النتائج والمناقشة
63	1.IV. تحليل الأشعة تحت الحمراء

63	1.1.IV تحليل الأشعة تحت الحمراء للكيتين
65	2.1.IV تحليل الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان
67	2.IV تحليل الأشعة السينية
67	1.2.IV تحليل حيود الأشعة السينية للكيتين
68	2.2.IV تحليل حيود الأشعة السينية للكيتوزان
69	3.IV تحليل الأشعة تحت الحمراء لهيدروجيل الكيتوزان
70	4.IV المرود ودرجة نزع الأستيل (DD%)
71	مراجع الفصل الرابع
73	الخاتمة العامة
	الملاحق

المقدمة العامة

المقدمة:

هناك تنوع كبير في البوليمرات الحيوية المشتقة من المنتجات البحرية، ومن بينها نجد عائلة السكريات المتعددة مثل ألجينات الصوديوم، السليلوز، النشاء... إلخ، تشكل هذه البوليمرات الحيوية بديلاً مثيراً للاهتمام في إطار استبدال البوليمرات الناتجة عن البتروكيماويات، لأنها تتمتع بخصائص فيزيائية وكيميائية وبيولوجية مهمة، تجد هذه الخصائص تطبيقات مستهدفة في مجموعة متنوعة من المجالات، لا سيما في القطاع الزراعي والصيدلاني والطب الحيوي.

ركزت الكثير من الأبحاث على استخراج بوليمير الكيتين والكيروزان (CS) بشكل أساسي من قشور الجمبري أو سرطان البحر، كما يعد الكيتين أحد البوليمرات الحيوية الأكثر أهمية في الطبيعة ويطلق مصطلح الكيتين عندما تكون نسبة نزع الأسيتيل أقل من 20%، لينتج عن هذا النزع بوليمير الكيتوزان ليصبح الكيتوزان غنياً بمجموعات أمين شديدة التفاعل، مما يجعل درجة نزع الأسيتيل لها تأثير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وتتوافق النسبة المئوية لنزع الأسيتيل مع الكمية النسبية لمجموعات الأسيتيل التي تمت إزالتها من جزيء الكيتين أثناء تحضير الكيتوزان، هذه الأخيرة تجعله قابل للذوبان في الأوساط الحمضية الضعيفة، ولهذا ركزت الكثير من الأبحاث على استخدام بوليمرات ذات المصدر الطبيعي مثل الكيتين والسليلوز والكيروزان ومشتقاتها لإنتاج هيدروجيل الكيتوزان.

الهيدروجيل عبارة عن شبكات بوليمر محبة للماء متشابكة وغير قابلة للذوبان ولكنها قادرة على امتصاص كميات كبيرة من الماء أو السوائل البيولوجية وزيادة حجمه بشكل كبير، يمكن أيضاً استخدام مخاليط البوليمر غير المتجانسة لتكوين الهيدروجيل، من المعروف أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيدروجيل لا تعتمد فقط على التركيب الجزيئي وبنية الهلام ودرجة الارتباط المتقاطع، ولكن أيضاً

تعتمد على محتوى وحالة الماء في الهيدروجيل، تمت دراسة البوليمرات الهلامية لتطبيقاتها في مجموعة متنوعة من المجالات، مثل الهندسة الكيميائية والمواد الغذائية والزراعة والطب.

إرتأينا في هذه الدراسة أن نساهم في إستخلاص الكيتوزان من العظام وأرجل الدجاج لإستخدامه كمصدرا مفيدا لتكوين منتجات جديدة لها قيمة تجارية مهمة في الكثير من المجالات، كان من الأجر تلخيص كل هذا وتثمينه في هذه المذكرة وقد تمت هذه العملية وفق مراحل قسمت إلى أربع فصول تضمنت العناوين التالية:

❖ **الفصل الأول:** عموميات حول الكيتين والكيتوزان.

❖ **الفصل الثاني:** هيدروجيل الكيتوزان.

❖ **الفصل الثالث:** المواد والطرق.

❖ **الفصل الرابع:** النتائج والمناقشة.

وفي الأخير نعرض مدى تحقيق الأهداف المرجوة من هذه الدراسة المتمثلة في استخلاص الكيتين

والكيتوزان وتحضير هيدروجيل الكيتوزان.

الجزء النظري

الفصل الأول:

عموميات حول الكيتين والكيتونان

مقدمة:

في الآونة الاخيرة، لوحظ أن هناك حاجة كبيرة لإستخدام البوليمرات ذات مصدر طبيعي في صناعة الأغذية والطب والصيدلة ومستحضرات التجميل والزراعة مثل: السليلوز، والنشاء.... إلخ، يعتبر الكيتوزان أحد أهم البوليمرات الحيوية متعدد السكريد موجود بشكل طبيعي في الهياكل الخارجية للقشريات البحرية، وبفضل خصائصه الفريدة، والتي ترجع إلى وجود مجموعات الأمين الأولية، وقابلة للتحلل الحيوي وغير سامة [1].

1.1. نبذة عن البوليمرات:

تأتي كلمة Polymeros من اليونانية، حيث تتكون من جزئين هما: بولي (Poly) بمعنى متعدد ومير (Mer) أي جزء، كما تتميز البوليمرات بأوزانها الجزيئية العالية والتي يمكن أن تتراوح من 1000 إلى أكثر من 100000، وقد عُرفت البوليمرات منذ العصور القديمة على شكل مطاط مستخرج من الأشجار التي كانت تسمى بالأشجار الباكية (crying trees).

تدخل البوليمرات في تطبيقات متعددة مثل الأجهزة المنزلية ومواد البناء مثل الطلاء وصناديق التغليف والإطارات وألياف النسيج والمنتجات الطبية والجراحية والصحة العامة وقطع غيار السيارات والمعدات الكهربائية والإلكترونية وفرش الإسفنج والمواد اللاصقة ولعب الأطفال ومستحضرات التجميل والاسمنت وأكثر من ذلك بكثير [2].

يمكن أن تكون البوليمرات التي نراها في حياتنا طبيعية أو اصطناعية، وتوجد في الطبيعة مثل السليلوز والنشاء في الخشب والنباتات، البروتينات، الكولاجين والحرير هي أمثلة على المكونات البوليمرية التي تنتجها الكائنات الحية، لكن معظم البوليمرات التي نراها صناعية ويتم إنتاجها من البترول، ما يميزها أنها تملك عدة خصائص سواء كانت صلبة أو طرية أو مطاطية، شفافة أو غير شفافة، وأحيانًا عازلة أو موصلة للكهرباء في بعض الأحيان، ومقاومة للظروف المحيطة وخفيفة الوزن، كما أن هيكلها له أهمية

كبيرة في تنوع منتجاتها، حيث أن جزيئاتها مبنية على شكل سلاسل يمكن ربطها بطرق مختلفة لإنتاج منتجات بمواصفات مختلفة [3].

2.I. الكيتين:

1.2.I. تعريفه:

الكيتين هو بوليمير حيوي (N-acetyl, D-glucosamine, β - (1 → 4)) وهو عديد السكاريد الطبيعي ذي الأهمية الكبرى وقد تم تحديده لأول مرة في عام 1884 كما هو موضح في الشكل (1.I)، ويعتبر من البوليمرات الطبيعية الأكثر وفرة بعد السليلوز [4].

يتم الحصول على الكيتين من الكائنات الحية [4]، حيث تنتج القشريات والرخويات والحشرات والفطريات حوالي 10^{11} طنًا من الكيتين سنويًا، كما تعتبر نفايات القشريات هي النفايات الرئيسية الناتجة عن المعالجة الصناعية للأغذية البحرية مثل قشور السرطان والروبيان والجمبري [5].

2.2.I. أشكال الكيتين:

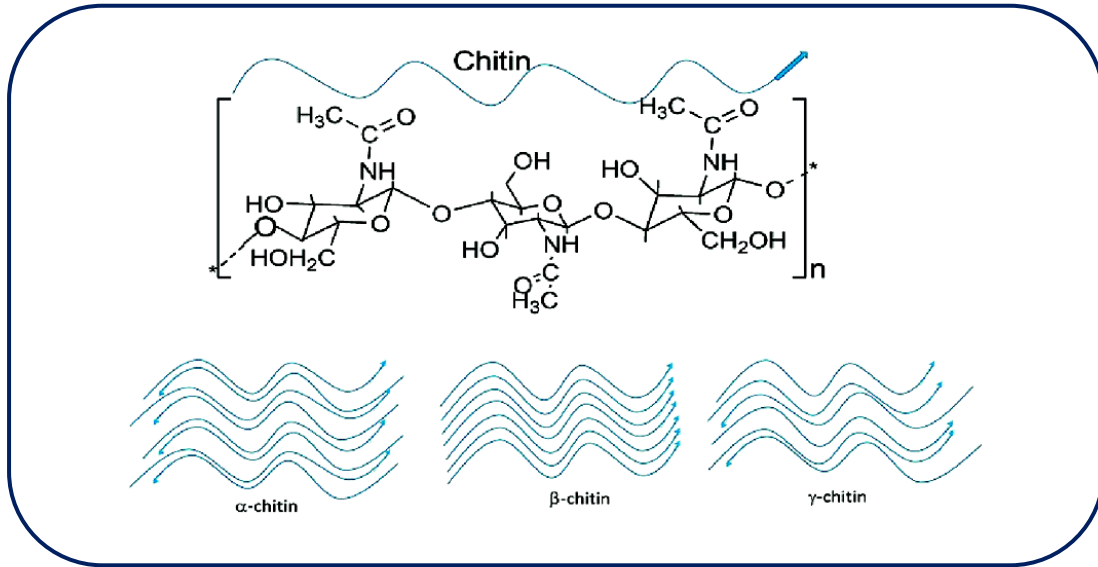
هناك ثلاثة أشكال من الكيتين في الطبيعة كما هو موضح في الشكل (1.I) وهي:

✓ α -chitin : هو الأكثر شيوعًا في الطبيعة ويتكون من سلاسل غير متوازية.

✓ β -chitin : يتكون من سلاسل متوازية مرتبطة بروابط هيدروجينية.

✓ γ -chitin : يتكون من اتحاد سلاسل غير متوازية (α -chitin) مع سلاسل متوازية

(β -chitin) [6].



الشكل (1.1): هيكل الكيتين [7].

3.2.I. مميزات الكيتين:

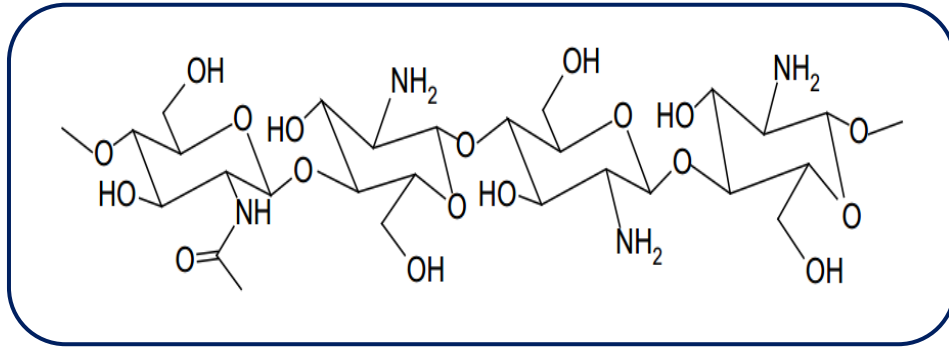
- ❖ غير قابل للذوبان في الماء ومعظم المذيبات العضوية.
- ❖ غير سام (non-toxicity).
- ❖ قابل للتحلل (biodegradability) ومتوافق حيويًا (biocompatibility) [8].

3.I. تعريف الكيروزان:

الكيروزان عبارة عن بوليمر حيوي طبيعي مشتق من الكيتين، وهو عديد السكاريد الموجب (Pka 6.5) [9]، يتكون من N – acetyl - D – glucosamine و D- glucosamine، كما هو موضح في الشكل (2.I) [9].

وهو أحد مشتقات الكربوهيدرات المعقدة القابلة للتحلل البيولوجي وغير سامة، وهو مكون رئيسي في الهياكل الخارجية للفطريات وجدران خلايا الفطريات [10].

بشكل عام، يتم إطلاق مصطلح الكيروزان عندما يكون مدى نزع الأسيتيل < 70% ويستخدم المصطلح الكيتين عندما يكون > 20%، هذه الدرجات تختلف في درجة نزع الأسيتيل [11].



الشكل (2.I): هيكل الكيتوزان [12].

4.I. مصادر الكيتين والكيروزان:

يوجد الكيتين بكثرة في اللافقاريات البحرية والحشرات والفطريات وما إلى ذلك كما هو موضح في الجدول (1.I)، في شكل مترافق مع البروتينات وغالبا ما يوجد كمادة لجدار الخلية في بعض النباتات وفي جلد الحيوانات، علاوة على ذلك كثيرا ما يتم تكلس الكيتين في الأنسجة الحيوانية كما هو الحال في المحار، تحتوي بعض أنواع الفطر على الكيتوزان، ومع ذلك يتم إنتاجه تجارياً عن طريق نزع الأسيتيل من مادة الكيتين [13].

الكيتوزان مادة غير متوفرة على نطاق واسع في الطبيعة، إنه نادر ويوجد في جدران الخلايا لفئة معينة من الفطريات والبكتيريا والخمائر وفي بعض الحشرات مثل جدران بطن النمل الأبيض [14].

الجدول (1.I): نسبة الكيتين المنتجة من مصادر مختلفة [15, 16].

المصدر	انتاج الكيتين %
صرصور	30 - 37 (البطن والساقين والرأس) 25-29 (الأعضاء التناسلية، قرون ، الصدر، cerci) 19 (الأجنحة الأمامية والخلفية)
عسل النحل	23-32
ديدان القز	20
السرطان الرخامي	10

10	السرطان الأحمر
16	سرطان العنكبوت
44	الجمبري
20	الحبار
70	السرطان الصالح للأكل
25	الكركند
32	جراد البحر

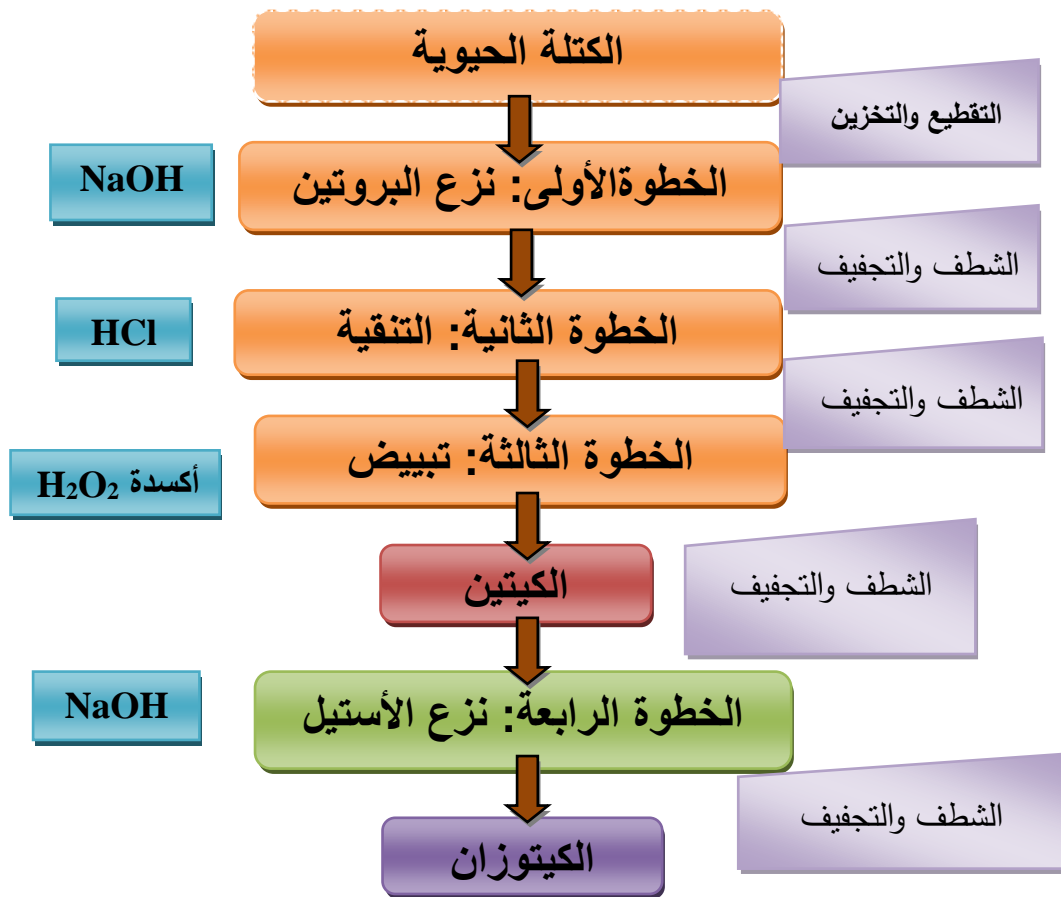
5.I. طرق إستخلاص الكيتين والكيروزان:

1.5.I. الإستخلاص الكيميائي:

تم إستخلاص الكيتين كيميائياً من القشريات، هذا الأخير يحتوي على نسبة عالية من المعادن مقارنة بالمصادر الأخرى مثل الفطريات أو الحشرات، ينقسم هذا الإستخلاص إلى خطوتين أساسيتين وأخرى اختيارية، تتمثل الخطوتان الأولى في إزالة المعادن في وسط حمضي ونزع البروتين في وسط قاعدي، أما المرحلة الثالثة تسمى التبييض أو التنقية، تتم في وجود هيبوكلووريد الصوديوم (NaClO) على سبيل المثال، الهدف من الخطوة الأخيرة هو الحصول على مسحوق أبيض للكيتين كما هو موضح في المخطط (1.I) [17].

لا يخلو استخلاص الكيتين كيميائياً من عواقب للسلامة الهيكلية للبوليمر، بشكل عام تتم المعالجة الحمضية باستخدام حمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز 1M، عند درجة حرارة (حوالي 25 °C) لمدة 60 min، الغرض من هذه الخطوة هو التخلص من كربونات الكالسيوم (CaCO₃)، وهي مكون رئيسي للجزء المعدني، على الرغم من الوقت القصير يمكن أن تتسبب هذه الخطوة في إزالة البلمرة وبالتالي تقليل الوزن الجزيئي للبوليمر، أثناء خطوة نزع البروتين تُستخدم أيضاً قواعد قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بتركيز 1M، يتم تنفيذ هذه الخطوة في درجة حرارة عالية (بين 80 و 100 درجة مئوية) وعلى مدى فترة طويلة نسبياً (حتى 24h)، ستعمل القواعد المستخدمة

على تحلل البروتينات التي سيتم التخلص منها بعد ذلك خلال العديد من عمليات الغسيل المتتالية بالماء، تؤدي هذه الخطوة أيضاً إلى إزالة بلمرة السكاريد وتوليد كمية كبيرة جداً من المياه الملوثة [18]، هناك نتيجة أخرى يجب مراعاتها أثناء الإستخلاص وهي نزع الأستيل الجزئي العشوائي الذي يمكن أن يحدث [18]، يمكن أن يكون هذا مشكلة للمصنعين الذين يجب عليهم توفير منتجات موحدة ذات وزن جزيئي متطابق (MP) ودرجة أستلة (DA) متطابقة من دفعة إلى أخرى [18]، لذلك تمت دراسة تقنيات جديدة في المختبر لجعل عملية الإستخلاص أكثر بيئية واستدامة ومجدية اقتصادياً وأقل تدخلاً من أجل استغلال الكيتين إلى أقصى إمكاناته [17].



المخطط (1.1): طرق الإستخلاص الكيتين والكيروزان [19].

2.5.I. الإستخلاص عن طريق تفعيل الميكروويف (micro-ondes):

مكنت تقنية الإستخلاص عن طريق تنشيط الميكروويف من تقليل استهلاك الطاقة بشكل كبير من خلال تقليل مدة كل خطوة، في الواقع قد تستغرق خطوة التنقية عن طريق التسخين التقليدي حوالي 35 min ويمكن تقليلها إلى 8 min فقط مع الحفاظ على نفس كفاءة الطريقة التقليدية [20]، وينطبق الشيء نفسه على خطوة نزع البروتين التي تم تقليل المدة من 24 h إلى 8 min [20]، بالإضافة إلى ذلك يمكن نقل هذه التقنية على نطاق واسع لأن المعدات الصناعية موجودة بالفعل، ومع ذلك لا يمكن اعتبار طريقة الاستخراج هذه خضراء لأن كميات الأحماض والقواعد المستخدمة تظل كما هي كما أن كميات كبيرة من الماء مطلوبة أثناء عمليات التعادل [17].

2.5.I. الإستخلاص البيولوجي:

يعتبر الإستخراج البيولوجي مثيراً للاهتمام، حيث تستخدم الإنزيمات أو الكائنات الحية الدقيقة مباشرة للتخلص من البروتينات والمعادن من الكتلة الحيوية، الغرض من هذه التقنية هو تكرار تحلل البروتين الذي تقوم به الكائنات الحية الدقيقة في الطبيعة، ولها تأثير ضئيل على البيئة وليست خطرة، بالإضافة إلى ذلك الإنزيمات المحللة للبروتين (البروتياز) هذا النوع من الإستخراج له ميزة استخدامه في وسط مائي، في الواقع ستكون الإنزيمات قادرة على تحلل البروتينات ولكن لن يكون لها أي تأثير على المعادن، لذلك سيكون من الضروري إجراء إزالة المعادن الكيميائية مسبقاً إذا كان الباحث يرغب في الحصول على الكيتين عالي النقاوة [17].

في حالة الإستخلاص بإستخدام الكائنات الحية الدقيقة، هذه الأخيرة تنتج بشكل طبيعي حمض (lactique, citrique ou acétique) وبالتالي قد يتم إزالة المعادن من الكتلة الحيوية، سيتفاعل حمض lactique المنطلق مع كربونات الكالسيوم لإنتاج lactate de calcium التي تترسب ويمكن إزالتها من المفاعل الحيوي، حيث يقلل حمض lactique من الرقم الهيدروجيني لوسط التفاعل، وعليه

تقليل التلوث غير المرغوب فيه للكائنات الدقيقة، ومع ذلك لضمان النمو الميكروبي الأمثل يجب إضافة مصدر للكربون والجلوكوز للسماح باستمرار التخمر، سيؤدي انخفاض الرقم الهيدروجيني الناتج عن نشاط البكتيريا إلى تنشيط الإنزيمات المسؤولة عن نزع البروتين، تتحد هذه الإنزيمات المحللة للبروتين أيضاً مع البروتينات المتبقية من الجهاز الهضمي للقشريات والبروتينات الموجودة بشكل طبيعي في الكتلة الحيوية [17].

عيوب هذه التقنية هي المدة والنقاوة للمنتج النهائي وليست عالية مثل التي يتم الحصول عليها عن طريق الإستخراج الكيميائي، ونستخلص في الأخير أن هذه الطرق لديها صفات تميزها عن بعضها كما هو موضح في الجدول (2.I).

الجدول (2.I): طرق الإستخراج و مميزاتا [17].

الصفة المميزة	طرق الإستخراج
فعالة لكنها ملوثة	كيميائياً
قصيرة وفعالة ولكنها ملوثة	بمساعدة الميكروويف (micro-ondes)
تأثيره ضئيل على البيئة وغير ملوثة	بيولوجياً

6.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية:

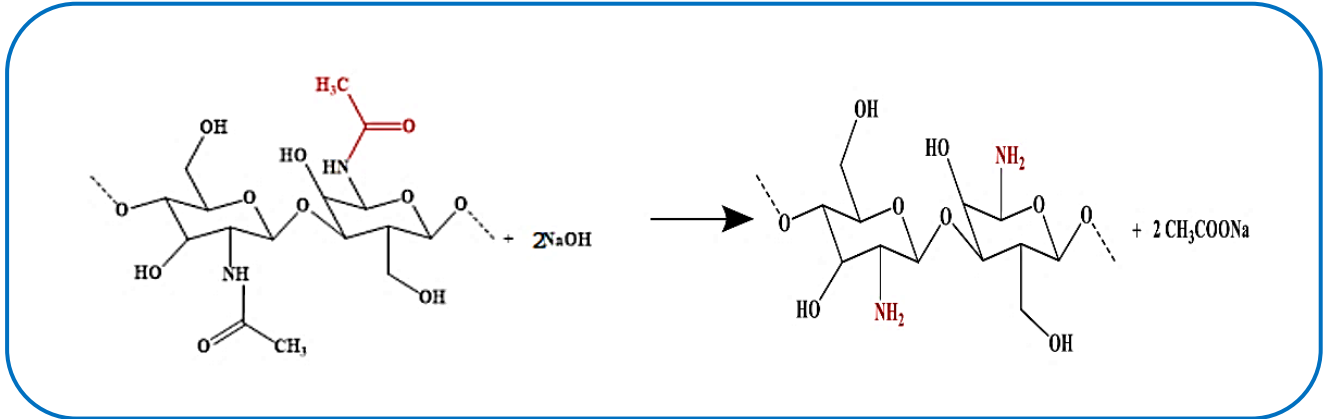
1.6.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

يتميز الكيتوزان بدرجة نزع الأسيتيل ولزوجته ووزنه الجزيئي والذوبانية:

1.1.6.I. درجة نزع الأسيتيل:

تعتبر درجة نزع الأسيتيل (DD%) هي النسبة المولية للتخلص من المجموعات N-acetylated، تؤثر هذه الأخيرة على جميع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتوزان، كما يعد تحديد نسبة DD% أحد التحليلات الروتينية أثناء استخلاص الكيتين وتحضير الكيتوزان كما هو موضح في الشكل (3.I)، تم

اقتراح عدة طرق لحسابها منها: معايرة الجهد (أو الحجم)، قياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء (IR)، القياس الطيفي المرئي فوق البنفسجي (UV-VIS)، التحليل الأولي والرنين المغناطيسي النووي (NMR) ... إلخ [21].



الشكل (3.I): تحويل الكيتين إلى الكيتوزان عن طريق نزع الأسيتيل [21].

2.1.6.I. الوزن الجزيئي:

يعد الوزن الجزيئي من أهم الخصائص التي تؤثر على وظيفة البوليمير [22]، يعتبر الكيتين قابل للذوبان في مذيبات قليلة جداً، وتتراوح كتلته المولية الأولية من 8×10^5 إلى 10^6 g/mol، وعادة ما تكون مؤسلة بقوة، يحتوي الكيتوزان الذي تم الحصول عليه صناعياً على كتلة مولارية تبلغ حوالي 2×10^5 g/mol ودرجة أسئلة (DA%) تتراوح من 2 إلى 25، بالنسبة للكيتوزان، تعتمد الكتلة المولية وتوزيع وحدات N-acetylés على طول السلسلة و طريقة نزع الأسيتيل المستخدمة [21].

3.1.6.I. الذوبانية:

تعتمد خصائص الكيتوزان بشكل أساسي على الكتلة المولية (والتي غالباً ما تكون عالية جداً كما هو الحال بالنسبة لجميع السكريات) ودرجة نزع الأسيتيل (DD%) لكي نحصل على جزء كبير قابل للذوبان تكون درجته أكبر من 70%، كما يذوب الكيتوزان فقط في وسط حمضي عن طريق بروتون

مجموعات الأمين الموجودة في الجزيء الكبير، يصف التوازن التالي حالة التأين للكهرباء المتعددة في المحلول كما هو موضح في المعادلة (I - 1)



ثابت الحموضة pKa للكيتوزان يساوي تقريباً 6.3 عندما تكون نسبة DD منخفضة، وعندما تكون مجموعات الأمين بكميات صغيرة يكون الكيتوزان ضعيف الذوبان [21].

4.1.6.I. اللزوجة:

تعتمد لزوجة الكيتوزان على درجة الأستلة، وعند نزع الأستيل بزيادة ينتج عنه مجموعات الأمين الحرة الموجودة بوفرة مع زيادة قابلية الذوبان فيه وبالتالي تزداد لزوجته [22, 23].

لتحديد اللزوجة يوجد عدة طرق منها: تركيز البوليمير والوزن الجزيئي حيث تزداد اللزوجة مع زيادة كل منهما، وتنخفض مع زيادة درجة الحرارة كما تتناسب عكسياً مع الرقم الهيدروجيني، ويوجد طرق أخرى أكثرها استخداماً هو مقياس اللزوجة [24, 25].

2.6.I. الخصائص البيولوجية:

يملك الكيتين والكيتوزان خصائص بيولوجية مثيرة للاهتمام كما هو موضح في المخطط (2.I)، لذلك فقد تم استخدامها في العديد من التطبيقات، وخاصة في المجالات الطبية والصيدلانية [26].



المخطط (1.I): الخصائص البيولوجية للكيتين والكيتوزان [26].

7.I. استخدامات الكيتوزان:

1.7.I. تطبيقاته في الزراعة:

تم استخدام الكيتوزان في الزراعة كمبيدات للآفات ومبيدات للحشرات، للحصول على منتجات غذائية ذات جودة أفضل مع إنتاجية أعلى، كما تم استخدام مواد تعتمد على الكيتوزان النانوي أو الكيتوزان جنباً إلى جنب مع الجسيمات النانوية الأخرى للحفاظ على الفواكه الطازجة مثل الفراولة [27]، العنب [28]، البشملة *Eriobotrya japonica* [29]، اللونجان *Dimocarpus longan* أثناء التخزين [30]، بالإضافة إلى ذلك يمكن أن يعمل الكيتوزان كعامل تغليف في حد ذاته، وبالإقتران مع مواد أخرى

في إنتاج الأسمدة، نظرًا لطبيعته الكاتيونية، وقابلية التحلل البيولوجي، وعدم السمية، وخصائص الامتزاز

[31].32]

2.7.I. تطبيقاته في التغذية:

يعد استخدام الكيتوزان في قطاع الأغذية مهما للغاية نظرًا لتوافقه الحيوي وعدم سميته، سمحت

وزارة الصحة اليابانية باستخدام الكيتوزان كمكون غذائي وظيفي في صناعة المواد الغذائية من خلال:

✚ مواد مضافة (مستحلب، مثبت، مادة حافظة).

✚ القضاء على الحموضة وإزالة السموم من المشروبات والسوائل الغذائية.

✚ مضاد للجراثيم (حفظ الطعام).

✚ مضادات الأكسدة [1].

3.7.I. الطب والصيدلة:

تسمح الخصائص البيولوجية والتوافق الحيوي للكيتوزان بالعديد من التطبيقات الصيدلانية والطبية

الحيوية والسريرية [22]، ويعمل الكيتوزان كمضاد للميكروبات [1]، وهو فعال لجميع أنواع الضمادات والجلد

الصناعي وضمادات القرنية وفي جراحة الأسنان، كما يساعد الكيتوزان على خفض مستويات

الكوليسترول في الدم وأصبح المنتج الطبيعي الأول للتخسيس [21].

4.7.I. مستحضرات التجميل:

يستخدم الكيتوزان كعامل ترطيب ويتشكل على سطح الجلد كطبقة واقية قادرة على تثبيت

المكونات النشطة الأخرى للبشرة [21]، كما أنه يستخدم في إنتاج الصابون السائل والبلسم وما إلى ذلك

وهو مدرج في تركيب معجون الأسنان، وله القدرة على الاحتفاظ بالرطوبة وتليين الشعر والجلد [22].

الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة البوليميرات وبالأخص الكيتين و الكيتوزان، حيث عرضنا مصادر التي يتواجد بها الكيتين و الكيتوزان و كذلك مختلف طرق الإستخلاص، و في الأخير تطرقنا إلى أهم الخصائص و التطبيقات التي من شأنها أن توضح مدى أهمية الكيتين و الكيتوزان.

المراجع

المراجع بالعربية:

- [1] ت. مريم, ع. ع. عائشة, ب. وسيلة, "Electrochemical biosensors based on molecularly imprinted of polysaccharide chitosan: areview," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 1, pp. 1-10, 2021.
- [2] د. ج. الرفاعي and د. ف. السويلم, البوليمرات تركيبها وخصائصها, 2011م/1432هـ.
- [3] ب. ح. موسى, كيمياء البوليمرات. *Chemistry of Polymers*.

المراجع بالأجنبية:

- [4] I. Younes and M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications," *Marine drugs*, vol. 13, pp. 1133-1174, 2015.
- [5] V. L. Pachapur, K. Guemiza, T. Rouissi, S. J. Sarma, and S. K. Brar, "Novel biological and chemical methods of chitin extraction from crustacean waste using saline water," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 91, pp. 2331-2339, 2016.
- [6] C. Palpandi, V. Shanmugam, and A. Shanmugam, "Extraction of chitin and chitosan from shell and operculum of mangrove gastropod Nerita (Dostia) crepidularia Lamarck," *International Journal of Medicine and Medical Sciences*, vol. 1, pp. 198-205, 2009.
- [7] J. C. Roy, F. Salaün, S. Giraud, A. Ferri, G. Chen, and J. Guan, "Solubility of chitin: solvents, solution behaviors and their related mechanisms," *Solubility of polysaccharides*, vol. 3, pp. 20-60, 2017.
- [8] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. Tripathi, "Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications," 2004.
- [9] R. Jayakumar, M. Prabakaran, and R. A. Muzzarelli, *Chitosan for biomaterials I* vol. 243: Springer, 2011.
- [10] A. S. Halim, F. M. Nor, A. Z. M. Saad, N. A. M. Nasir, B. Norsa'adah, and Z. Ujang, "Efficacy of chitosan derivative films versus hydrocolloid dressing on superficial wounds," *Journal of Taibah University medical sciences*, vol. 13, pp. 512-520, 2018.
- [11] J. Yang, F. Tian, Z. Wang, Q. Wang, Y. J. Zeng, and S. Q. Chen, "Effect of chitosan molecular weight and deacetylation degree on hemostasis," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 84, pp. 131-137, 2008.
- [12] V. Mourya and N. N. Inamdar, "Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore," *Reactive and Functional polymers*, vol. 68, pp. 1013-1051, 2008.
- [13] N. Gagné, "Production of chitin and chitosan from crustacean waste and their use as a food processing aid," 1993.
- [14] A. Aljawish, "Fonctionnalisation enzymatique de chitosane par des composés phénoliques: évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères," Université de Lorraine Thionville, France, 2013.
- [15] M. N. R. Kumar, "A review of chitin and chitosan applications," *Reactive and functional polymers*, vol. 46, pp. 1-27, 2000.
- [16] N. Nwe, T. Furuike, and H. Tamura, "Chitin and chitosan from terrestrial organisms," *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives*, pp. 3-10, 2010.
- [17] G. Huet, "Développement de stratégies chimiques et enzymatiques innovantes pour la transformation de la chitine," 2021.
- [18] S. Kaur and G. S. Dhillon, "Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: a review," *Critical reviews in biotechnology*, vol. 35, pp. 44-61, 2015.
- [19] N. Nwe, T. Furuike, and H. Tamura, "Isolation and characterization of chitin and chitosan from marine origin," *Advances in food and nutrition research*, vol. 72, pp. 1-15, 2014.

- [20] H. El Knidri, R. El Khalfaouy, A. Laajeb, A. Addaou, and A. Lahsini, "Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, pp. 395-405, 2016.
- [21] حمد, البشير, رمضاني, ياسين, ت. جاري, "Extraction et Optimisation de degré désacétylation du chitosane," 2019.
- [22] B. Fatima, "Préparation de chitosane à partir des carapaces de crevettes: étude et caractérisations," 2018.
- [23] R. H. Chen and M. L. Tsaih, "Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution," *International journal of biological macromolecules*, vol. 23, pp. 135-141, 1998.
- [24] G. Berth, H. Dautzenberg, and M. G. Peter, "Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation," *Carbohydrate polymers*, vol. 36, pp. 205-216, 1998.
- [25] I.-Y. Kim, S.-J. Seo, H.-S. Moon, M.-K. Yoo, I.-Y. Park, B.-C. Kim, *et al.*, "Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications," *Biotechnology advances*, vol. 26, pp. 1-21, 2008.
- [26] J. Kumirska, M. X. Weinhold, J. Thöming, and P. Stepnowski, "Biomedical activity of chitin/chitosan based materials—influence of physicochemical properties apart from molecular weight and degree of N-acetylation," *Polymers*, vol. 3, pp. 1875-1901, 2011.
- [27] S. Eshghi, M. Hashemi, A. Mohammadi, F. Badii, Z. Mohammadhoseini, and K. Ahmadi, "Effect of nanochitosan-based coating with and without copper loaded on physicochemical and bioactive components of fresh strawberry fruit (*Fragaria x ananassa* Duchesne) during storage," *Food and bioprocess technology*, vol. 7, pp. 2397-2409, 2014.
- [28] Y. Yu, S. Zhang, Y. Ren, H. Li, X. Zhang, and J. Di, "Jujube preservation using chitosan film with nano-silicon dioxide," *Journal of Food Engineering*, vol. 113, pp. 408-414, 2012.
- [29] H. Song, W. Yuan, P. Jin, W. Wang, X. Wang, L. Yang, *et al.*, "Effects of chitosan/nano-silica on postharvest quality and antioxidant capacity of loquat fruit during cold storage," *Postharvest Biology and Technology*, vol. 119, pp. 41-48, 2016.
- [30] S. Shi, W. Wang, L. Liu, S. Wu, Y. Wei, and W. Li, "Effect of chitosan/nano-silica coating on the physicochemical characteristics of longan fruit under ambient temperature," *Journal of Food Engineering*, vol. 118, pp. 125-131, 2013.
- [31] E. Corradini, M. De Moura, and L. Mattoso, "A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles," *Express polymer letters*, vol. 4, 2010.
- [32] P. L. Kashyap, X. Xiang, and P. Heiden, "Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture," *International journal of biological macromolecules*, vol. 77, pp. 36-51, 2015.

الفصل الثاني:

هيدروجين الكيتونان

مقدمة:

الهيدروجيل الكيتوزان (Hydrogel Chitosan) هو نوع من المواد البوليمرية الحيوية، ويتكون من مادة الكيتوزان، كما يعد الهيدروجيل الكيتوزان مادة مائية شبه صلبة تحتوي على كمية عالية من الماء، يتم إنتاجه الكيتوزان بتحويل الكيتوزان الناتج من قشور الرخويات إلى هيدروجيل مائي، ويمكن استخدامه في مجالات عديدة مثل الطب، الأغذية، الزراعة والبيئة، ويتميز بخصائصه الفريدة والمميزة التي تجعله مناسباً للاستخدام في تطبيقات مختلفة، ومن أهمها قدرته على الاحتفاظ بالماء وتحريره ببطء، وبالتالي يستخدم في صناعة المواد المرطبة للبشرة والشعر، وكذلك في صناعة الأغذية والمشروبات لزيادة قوامها وملمسها اللزج [1].

1.II. البوليمير الحيوي هيدروجيل:

• تعريف:

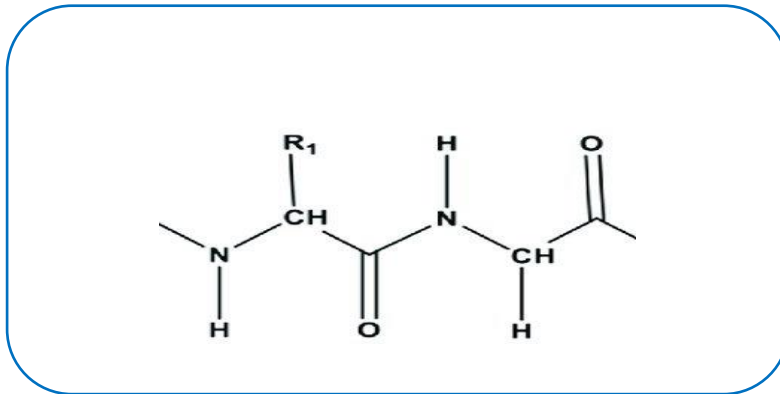
الهيدروجيل هو فئة واسعة من الشبكات البوليمرية المتشابكة، تتكون من روابط متشابكة فيزيائية أو كيميائية يمكن أن تنتفخ في الماء أو تطلق الماء والتي تمتص كمية كبيرة من الماء أو أي سوائل بيولوجية أخرى دون إظهار أي تغييرات في بنيتها ثلاثية الأبعاد، هذه الخاصية الفريدة للهيدروجيل تجعله مناسب لمختلف التطبيقات الطبية الحيوية [2]، يحتوي الهيدروجيل على معامل التخزين G' أكبر من معامل الخسارة G'' ، وعادةً ما يظهر ثباتاً طرئاً ومرئاً وميكانيكياً، ويمكن أن تكون البوليمرات المستخدمة في تصنيع الهيدروجيل طبيعية أو اصطناعية [3].

2.II. أنواع الهيدروجيل:

1.2.II. الكولاجين:

الكولاجين هو أحد البروتينات الأساسية التي تشكل المصفوفة خارج الخلية، ذو شكل لولبي لتواجد واسع للرابطة الهيدروجيلية، هي ما تمنح الكولاجين قوة شد هائلة، وهي ميزة تجعل البروتين الكولاجين سهلاً لتحضير الهيدروجيل [4].

و يعد الكولاجين بروتين أساسي داخل نسيج العظام للفقاريات ويشكل حوالي 30% من البروتين الحيواني بأكمله، ويتم الحصول عليه عادة من جلود وعظام الحيوانات، يساهم في وظيفة فسيولوجية محددة للأنسجة في الجلد والأوتار والعظام والغضاريف [5, 6]. يتكون الكولاجين من أنواع مختلفة من الأحماض الأمينية كما هو موضح في الشكل (1.II)، ويتم ترتيبه بطريقة معينة مع روابط مختلفة تجعل بنيته أقوى وأكثر استقراراً [7].

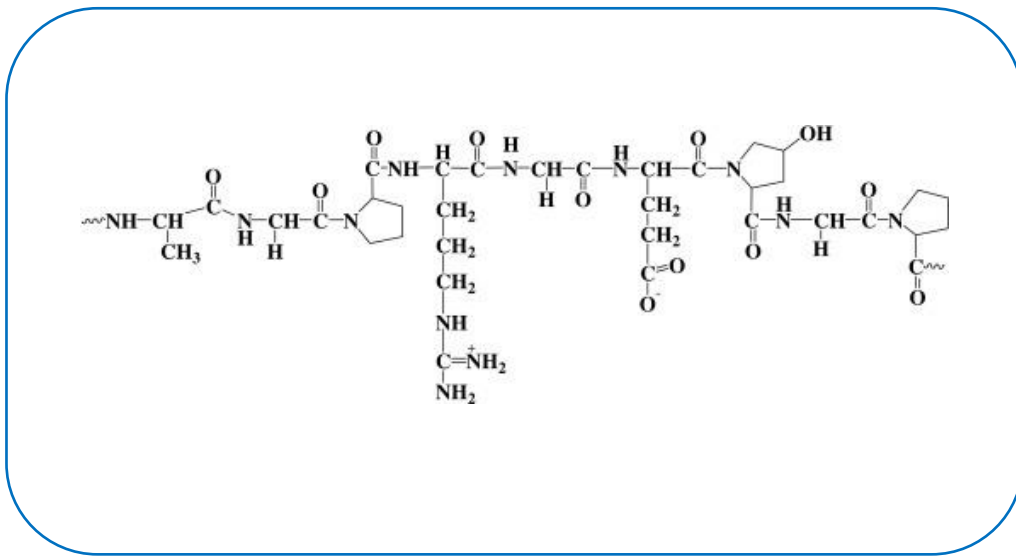


الشكل (1.II): التركيب الكيميائي للكولاجين [8].

2.2.II. الجيلاتين:

يُستق الجيلاتين من الكولاجين من مصادر مختلفة كما هو موضح في الشكل (2.II)، وتؤثر عملية تصنيع هذا الأخير على خصائص الجيلاتين، بما في ذلك وزنه الجزيئي و الشحنات الكهربائية [9]، يتطلب استخراج الكولاجين معالجة مسبقة لشق الروابط المتقاطعة التي تثبت بنيته، ويمكن أن تعتمد

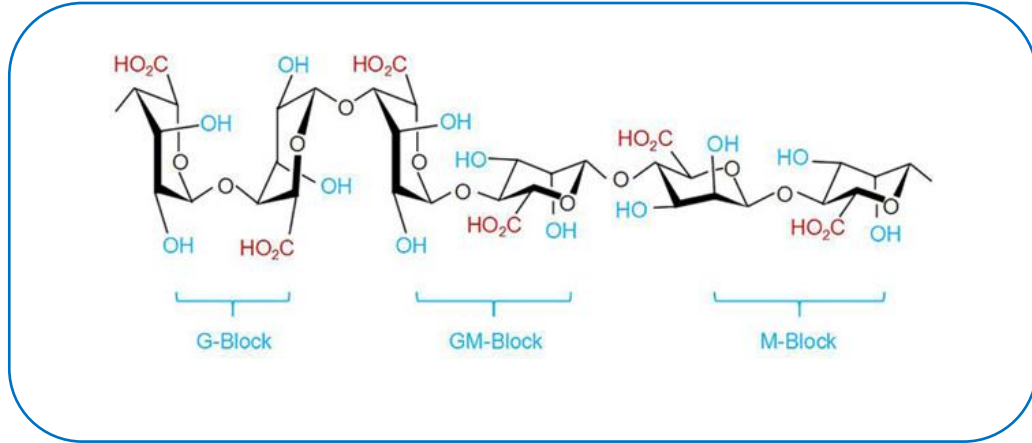
هذه المعالجة على عملية قاعدية أو حمضية أو إنزيمية، الأكثر شيوعًا هي المعالجات القاعدية والحمضية حيث ينتج عن المعالجة الحمضية للجيلاتين درجة حموضة تتراوح من 8-9 (جيلاتين "النوع أ")، بينما ينتج عن المعالجة القاعدية للجيلاتين درجة حموضة تتراوح من 4-5 (جيلاتين "النوع ب")^[10].^[11] عند استخلاص الجيلاتين يمكن تحسين درجة تحويل الكولاجين إلى جيلاتين حسب درجة الحرارة ودرجة الحموضة ووقت المعالجة^[4].



الشكل (2.11): التركيب الكيميائي للجيلاتين^[12].

3.2.11. الألبينات:

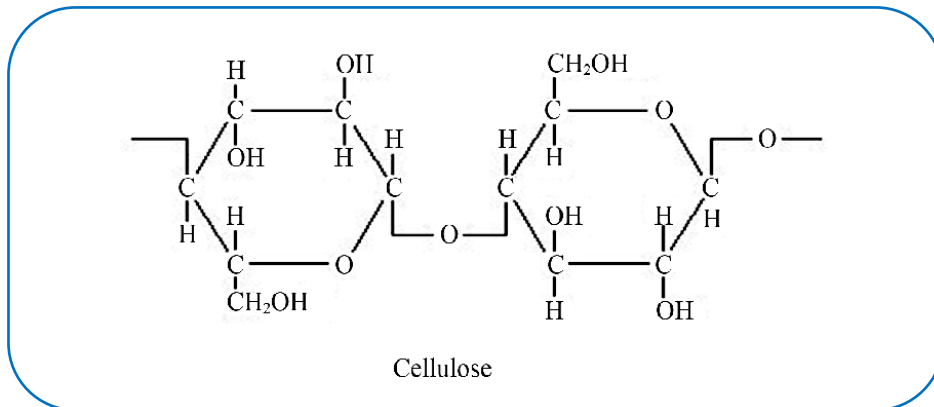
غالبًا ما يتم استخلاص الألبينات من الأعشاب البحرية البنية (Phaeophyceae)، وهي عبارة عن عديد السكاريد كما هو موضح في الشكل (3.11)، وله خصائص تأهله لتطبيقات الهيدروجيل، مثل التوافق الحيوي المناسب وقدرة التكوّن الهلامي، تتم معالجة الأعشاب البحرية البنية وتصفيته باستخدام هيدروكسيد الصوديوم وإصاقتها بكلوريد الكالسيوم، مما يؤدي إلى ترسيب الألبينات الناتجة، تتشكل الألبينات باستخدام تقنية امتصاص أيونات المعادن الثقيلة التي تقوي هيدروجيل الألبينات وتجعله هيدروجيل أقوى هيكلياً^[4].



الشكل (3.II): التركيب الكيميائي للأجينات [13].

4.2.II. السليلوز:

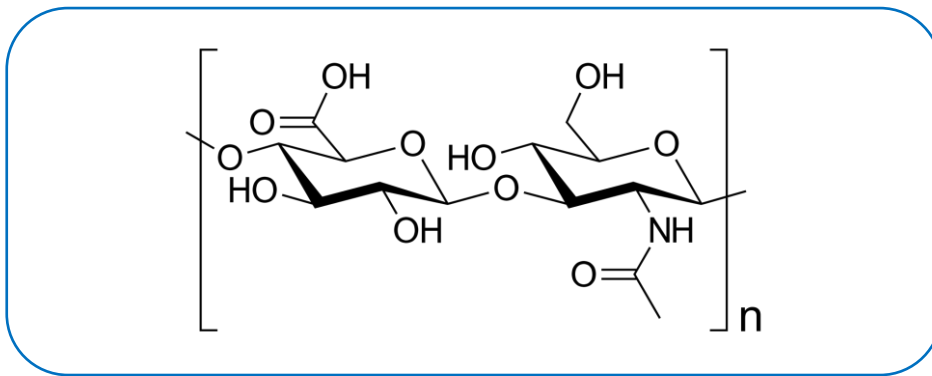
هو عديد السكاريد الأكثر شيوعًا، يُنظر إليه بشكل أساسي في الطبيعة حيث يعتبر بوليمر أساسي يدخل في المكونات النباتية، ويتشكل من متعدد الجلوكوز ترتبط سلسله من خلال روابط $\beta(1-4)$ Glycosidic كما هو موضح في الشكل (4.II)، هذه الوظيفة الهيكلية تجعله جاهزا لإستخدام الهيدروجيل، يؤدي إدراج السليلوز ومشتقاته في الهيدروجيل إلى تغييرات هيكلية ومورفولوجية في طبيعة الهيدروجيل من حيث تعزيز أحجام المسام بسبب قوى التناثر لمجموعات الكربوكسيل التي تمنحه نسبة انتفاخ كبيرة، وبالتالي فإن دمج السليلوز في الهيدروجيل يعزز من بنيته الهيكلية مما يجعله مهم لبعض التطبيقات الطبية [4].



الشكل (4.II): التركيب الكيميائي للسليلوز [14].

5.2.II. حمض الهيالورونيك (HA):

حمض الهيالورونيك (HA) هو عضو في عائلة glycosami-noglycan السكريات الخطية التي تتكون من وحدات بديلة من N-acetyl-D-glucosamine وحمض الجلوكورونيك كما هو موضح في الشكل (5.II)، الذي يمكن العثور عليه في كل نسيج في الفقاريات [15]، يمكن اعتبار HA أكبر وزنا جزيئيا في عائلة جليكوز امينوجليكان والتي تصل إلى عدة ملايين كما يعتبر حمض الهيدروكلوريك قابل للذوبان في الماء ويشكل محاليل عالية اللزوجة [16]، يمكن ترتيب HA في هياكل ثلاثية الأبعاد في محاليل ذات روابط هيدروجينية، مما يجعله قادرا على حبس ما يقارب من 1000 ضعف من وزنه من الماء، تسمح قابليته للذوبان في الماء بتصنيع HA في أنواع مختلفة من الهياكل المسامية وثلاثية الأبعاد، هذه الخصائص للهيدروجيل HA المتشابك مع بنية شبكة ثلاثية الأبعاد تجعله أكثر مقاومة بسبب تكوين الجسور والروابط بين الجزيئات وسلاسل HA والروابط المتقاطعة، قد تتأثر صلابة الهيدروجيل بلزوجة HA، تعتمد الخصائص الريولوجية أيضاً على تركيز HA والربط المتبادل للسلاسل، تظهر هيدروجيلات HA نتائج واعدة في تجديد أنسجة الجلد وتحسين مظهره بشكل عام، يمكن أيضاً استخدام HA Hydrogels لعلاج الشعر [17-19].

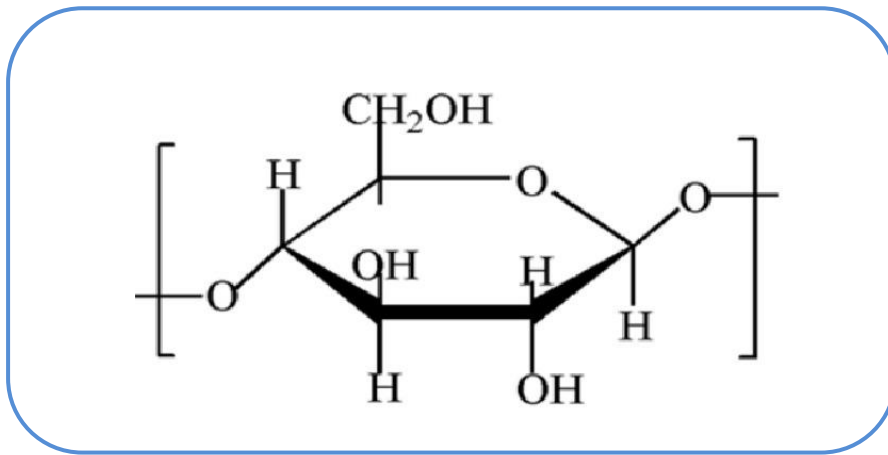


الشكل (5.II): التركيب الكيميائي لحمض الهيالورونيك (HA) [20].

6.2.II. النشاء:

الهيدروجيل المصنوع من النشاء هو شبكة ثلاثية الأبعاد من جزيئات النشاء المترابطة معًا كما هو موضح في الشكل (6.II)، وله القدرة على امتصاص واحتجاز كميات كبيرة من الماء، يتم إنشاء الهيدروجيل المصنوع من النشاء عن طريق ربط جزيئات النشاء معًا باستخدام الطرق الكيميائية أو الفيزيائية، مما يؤدي إلى تشكيل مادة شبيهة بالجال [21].

يمكن التحكم في خصائص الهيدروجيل المصنوع من النشاء عن طريق ضبط درجة الترابط وتركيز النشاء المستخدم في الإعداد، وتشمل هذه الخصائص نسبة الانتفاخ والقوة الميكانيكية ومعدل التحلل، يمتلك الهيدروجيل المصنوع من النشاء مجموعة واسعة من التطبيقات في صناعات الأغذية والأدوية الطبية [22]، وهو متعدد السكريد الطبيعي وعلى نطاق واسع ومتاح بأسعار معقولة، مما يجعله مادة جذابة لإعداد الهيدروجيل، يتمتع الهيدروجيل المصنوع من النشاء بالعديد من المزايا على المواد الأخرى المستخدمة في الهيدروجيل، بما في ذلك التوافق الحيوي، التحلل الحيوي والسمية المنخفضة [23، 24].



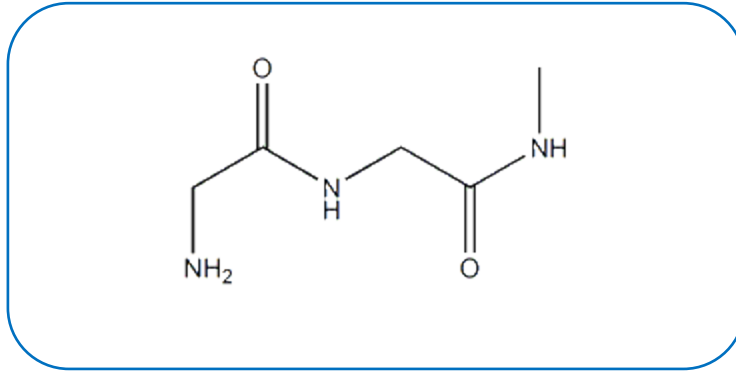
الشكل (6.II): التركيب الكيميائي للنشاء [25].

7.2.II. الفيبرين:

هيدروجيل الفيبرين هو مادة حيوية تتكون من شبكة ثلاثية الأبعاد من ألياف الفيبرين كما هو موضح في الشكل (7.II)، يتكون بوليمير الفيبرينوجين من بروتين موجود في بلازما الدم، يتم تحويل

الفيبرينوجين إلى الفيبرين من خلال تفاعل الثرومبين، الذي يقطع جزء من الفيبرينوجين ليتم تشكيل الفيبرين إلى ألياف تتفاعل فيما بينها لتكوّن مصفوفة هيدروجيل؛ يتميز هيدروجيل الفيبرين بخصائص عديدة تجعله مناسباً للتطبيقات الطبية، حيث إنه متوافق مع الأنسجة الحية ولا يؤدي إلى استجابة مناعية، كما أنه قابل للتحلل، مما يسمح بتفكيكه وامتصاصه من قبل الجسم مع مرور الوقت [26, 27]؛ يمكن تحضير هيدروجيل الفيبرين باستخدام طرق مختلفة، مثل إضافة الثرومبين وأيونات الكالسيوم إلى محلول الفيبرينوجين، أو عن طريق خلط الفيبرينوجين مع محلول يحتوي على الثرومبين، كما يمكن أن تتمتع هذه الهيدروجيلات بخصائص ميكانيكية مختلفة، تعتمد على تركيز الفيبرينوجين وظروف التبلور [28].

كما يمكن تعديل هيدروجيل الفيبرين بشكل إضافي لتعزيز خصائصه البيولوجية ووظائفه، على سبيل المثال يمكن شحنها بجزيئات حيوية، مثل عوامل النمو أو الأدوية، لتعزيز إعادة بناء الأنسجة أو توصيل الدواء المستهدف، كما يمكن إضافة ببتيدات ترتبط بالخلية أو مكونات المصفوفة الخارجية لدعم لاصقية الخلايا [27, 29].



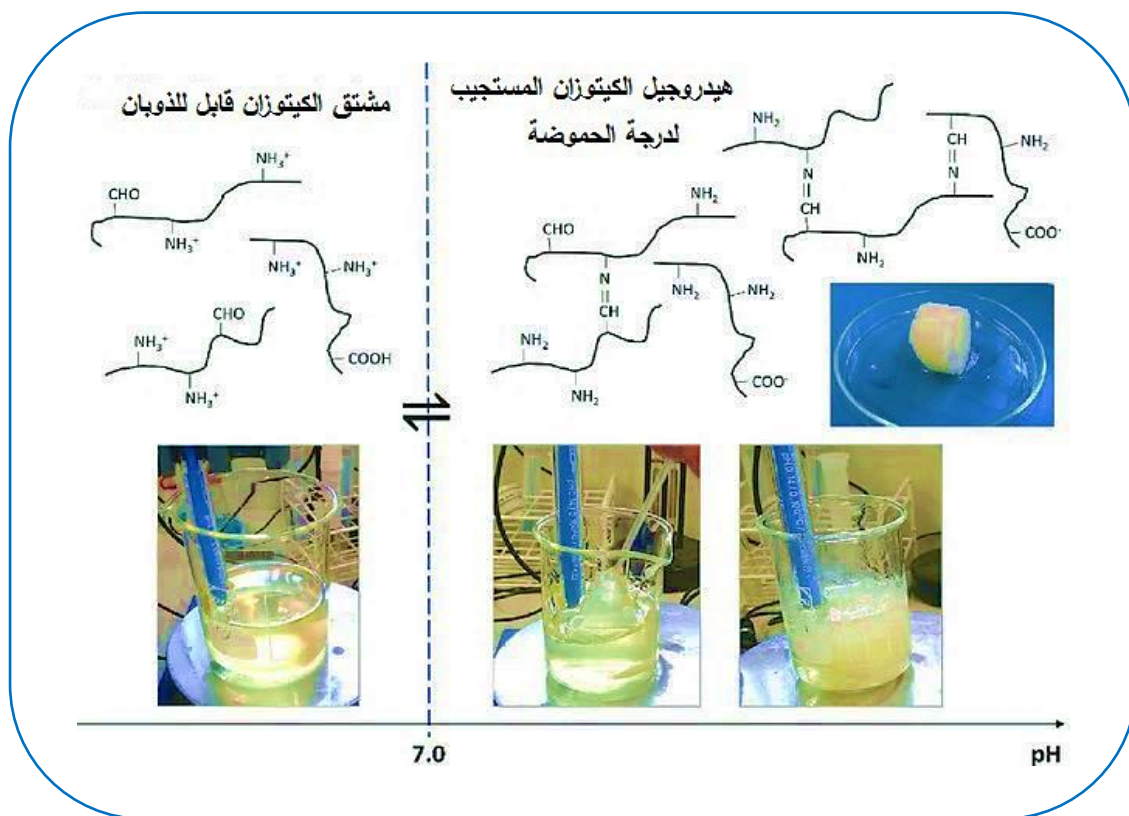
الشكل (7.11): التركيب الكيميائي للفيبرين [30].

3.II. توليف هيدروجيل الكيتوزان:

1.3.II. طرق التحضير الكيميائية:

1.1.3.II. تحضير هيدروجيل الكيتوزان غير المتشابك:

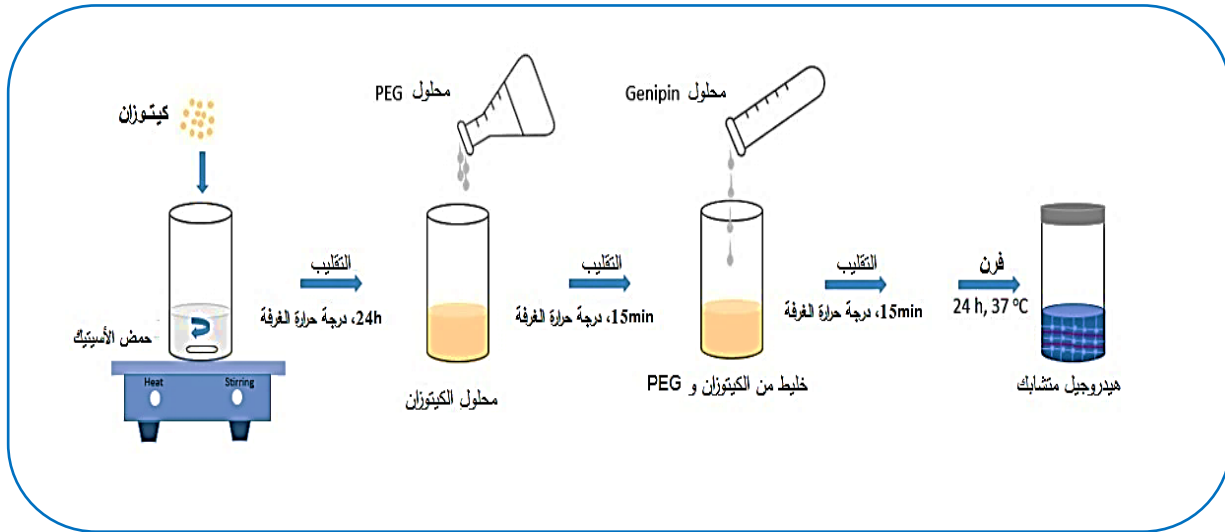
تمت إذابة 1.5 g من الكيتوزان في 20 ml من حمض أسيتيك مائي تركيزه 2% عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لمدة 24 h للحصول على محلول كيتوزان لزج ذو لون مصفر كما هو موضح في الشكل (8.II)، تمت إضافة قطرات قليلة من tween-80 بنسبة 0.5% إلى المحلول للتشتت المنتظم ولمنع التجمع عند درجة الحرارة المحيطة أثناء التحريك، تم ترشيح محلول الكيتوزان باستخدام قمع زجاجي مُلبد لإزالة أي مادة غير منحلّة، تم صب المحلول اللزج في طبق بتري وتجفيفه عند درجة حرارة الغرفة للحصول على الهيدروجيل، في الأخير تم تجفيف الهيدروجيل الشبه المجفف في فرن عند 45°C لمدة 12 h لإزالة المذيب المتبقي بالكامل [31].



الشكل (8.II): تحضير هيدروجيل الكيتوزان غير المتشابك [32].

2.1.3.II. التشابك مع Genipin:

لتحضير هيدروجيل الكيتوزان باستخدام Genipin تم إذابة الكيتوزان في حمض الأسيتيك، وهي تمثل الخطوة الأولى في تشكيل محلول متجانس، يمكن أن يختلف تركيز الكيتوزان من 1 إلى 3%، يليها إضافة محلول Genipin إلى محلول الكيتوزان بتركيز معين، يمكن أن يختلف تركيز محلول Genipin من 0.1 إلى 1% [33, 34]، يتم خلط محاليل الكيتوزان و Genipin جيداً لضمان تشابك موحد، تحدث عملية التشابك في درجة حرارة الغرفة ويمكن أن تستغرق عدة ساعات كما هو موضح في الشكل (9.II)، يمكن أن يختلف وقت التشابك اعتماداً على تركيز الكيتوزان و Genipin، بالإضافة إلى الخصائص المرغوبة للهيدروجيل، في الأخير يتم تنقيته بالماء لإزالة أي كيتوزان و Genipin غير متفاعل وتجفيفه بالتجميد للحصول على هيدروجيل ذو بنية جافة ومسامية [35-37].



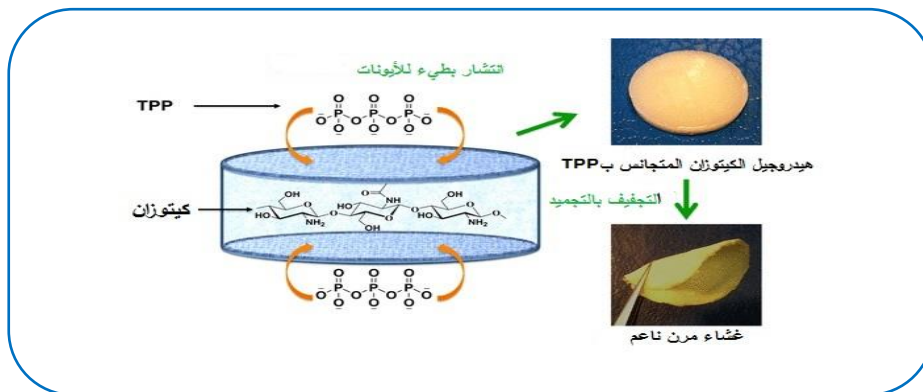
الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح تحضير التشابك مع Genipin [38].

3.1.3.II. التشابك مع ثلاثي الفوسفات:

عادة ما يكون مسحوق الكيتوزان غير قابل للذوبان في الماء بسبب وزنه الجزيئي العالي وبنيته البلورية لإذابته، يضاف المسحوق أولاً إلى الماء المقطر ويقرب باستخدام محرك مغناطيسي مع التسخين لتسريع عملية الذوبان، كما يعد الكيتوزان قاعدة ضعيفة تتأثر قابليته للذوبان بدرجة كبيرة بالرقم

الهيدروجيني أي درجة الحموضة ليشكل مجموعات أمينية موجبة الشحنة [39, 40]، والتي يمكن أن تتفاعل مع مجموعات ثلاثي الفوسفات الصوديوم (TPPs) سالبة الشحنة مع إضافة حمض الخليك إلى محلول الكيتوزان، يمكن خفض PH إلى حوالي 5، وهو الأمثل للربط المتشابك لتكوين روابط كيميائية بين سلاسل البوليمر لإنشاء شبكة ثلاثية الأبعاد والتي تعطي الهيدروجيل في هذه الحالة يكون عامل التشابك هو ثلاثي فوسفات الصوديوم (TPPs)، والذي يتفاعل مع المجموعات الأمينية الموجودة في الكيتوزان لتكوين مركب مستقر وغير قابل للذوبان، يضاف محلول (TPPs) إلى محلول الكيتوزان بنسبة حجم (1:1) ويقلب لمدة 30 min لضمان التشابك الكامل، بعد التشابك يتم ضبط PH للخليط إلى حوالي 7، هذا يساعد على استقرار الهيدروجيل ومنع حدوث أي تفاعلات كيميائية أخرى [41, 42].

بعدها يُسكب الخليط في قوارير زجاجية ويترك لمدة 24 h في درجة حرارة الغرفة، خلال هذا الوقت يتشكل الهيدروجيل حيث تمتص شبكة الكيتوزان المتشابكة وشبكة (TPPs) الماء من المحلول، أخيراً يجفف الهيدروجيل في فرن عند 60°C لمدة 24 h لإزالة أي ماء متبقي وضمان الاستقرار الكامل، بمجرد التجفيف يمكن تخزينه في درجة حرارة الغرفة حتى يصبح جاهز للاستخدام [43].

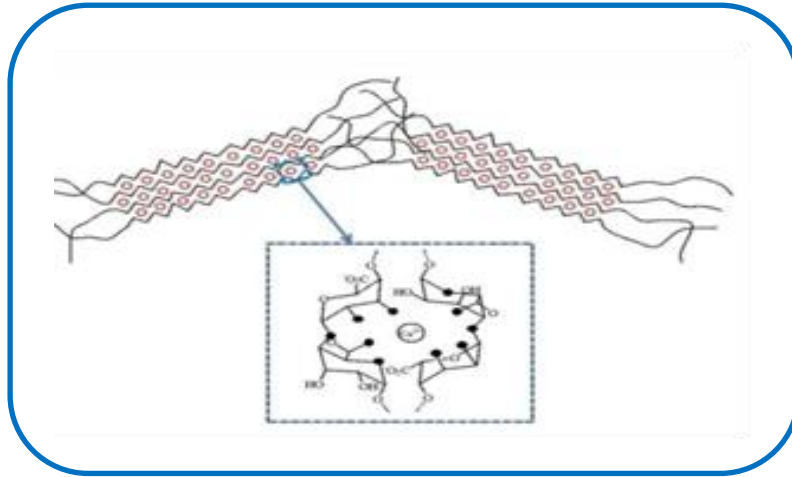


الشكل (10.11): رسم تخطيطي يوضح تحضير الهيدروجيل والتشابك مع ثلاثي الفوسفات [44].

2.3.II. طرق التحضير الفيزيائية:

1.2.3.II. طريقة التكون الأيوني:

نظرًا لأن الكيتوزان عبارة عن بوليمر كاتيوني متعدد الإلكتروليت مع مجموعات أمين قابلة للتأين، غالبًا ما يتم استخدام الأنيونات كروابط متشابكة أيونية لهندسة هيدروجيل الكيتوزان المتشابك أيونيًا كما هو موضح في الشكل (11.II)، من أحد الأمثلة هي الأيونات المضادة متعددة التكافؤ مثل الجزيئات الحاملة للفوسفات مثل تريبوليفوسفات (TPP)، تُستخدم عملية التشابك الأيونية والتي تسمى أيضًا بالجيل الأيوني للكيتوزان في الغالب لتحميل الأدوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض [44, 45].



الشكل (11.II): طريقة التكون الأيوني [46].

2.2.3.II. طريقة التجميع الذاتي:

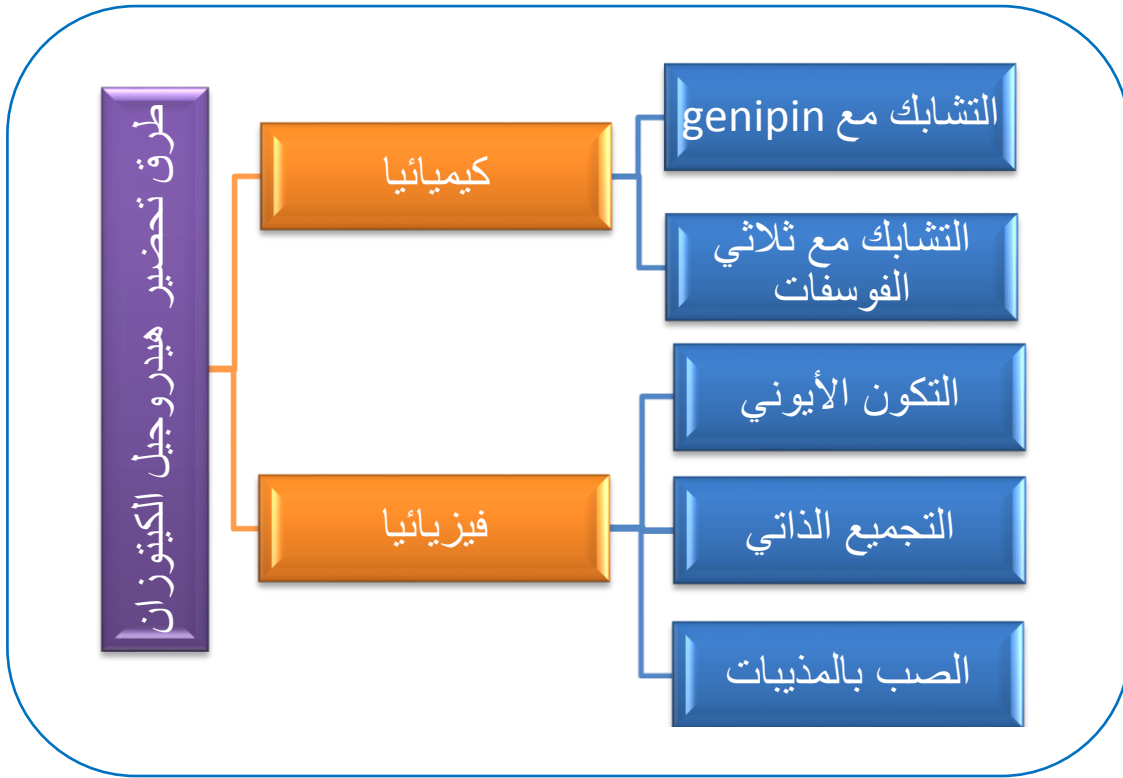
بمجرد إذابة الكيتوزان في محلول حمضي، يجب تعديل PH إلى حوالي 4.5 باستخدام هيدروكسيد الصوديوم، لأن الكيتوزان قابل للذوبان فقط في بيئة حمضية، ودرجة الحموضة 4.5 هي الأمثل لحدوث عملية التجميع الذاتي، يضاف كلوريد الكالسيوم إلى محلول الكيتوزان لبدء عملية التجميع الذاتي، تربط أيونات الكالسيوم سلاسل الكيتوزان بشكل متشابك مما يجعلها تتجمع وتشكل مادة هلامية، تركيز كلوريد الكالسيوم الموصى به هو 0.1M، ولكن يمكن تعديل ذلك بناءً على الخصائص المرغوبة للهيدروجيل،

بعد إضافة كلوريد الكالسيوم يجب قلب الخليط برفق لمدة ساعتين تقريباً للسماح بتكوين الهيدروجيل، خلال هذا الوقت سوف تتشابك سلاسل الكيتوزان وتتجمع لتشكّل شبكة هلامية [47-51].

3.2.3.II. طريقة المعالجة بالمذيبات:

يتم استخدام محلول كيتوزان بنسبة 1% إلى 5%، اعتماداً على محلول حمض أسيتيك بنسبة 1% إلى 5% عن طريق تخفيف حمض الأسيتيك في الماء المقطر، أضف مسحوق الكيتوزان في وعاء بلاستيكي، مع إضافة محلول حمض الأسيتيك تدريجياً إلى المسحوق مع التحريك بقضيب زجاجي، استمر في التقليب حتى يتشتت الكيتوزان تماماً في المحلول، يمكنك أيضاً استخدام محرك مغناطيسي مع قضيب التحريك لضمان الخلط الكامل [52, 53].

بمجرد تفكيك الكيتوزان بالكامل، استخدم مقياس الـ PH لضبط الرقم الهيدروجيني للمحلول إلى حوالي 5، يتم ذلك عن طريق إضافة كمية صغيرة من محلول NaOH (0.1M) بالتقطير إلى محلول الكيتوزان، ثم نضيف الماء المقطر إلى محلول الكيتوزان وتحريكه جيداً للحصول على مزيج متجانس، كمية الماء المضافة تعتمد على السماكة المطلوبة وقوة الهيدروجيل، يتم استخدام محلول الكيتوزان بتركيز 1% إلى 5% وحجم إجمالي من 10-20 ml، في الأخير تم تجفيفه في فرن عند 60°C لعدة ساعات حتى يصل إلى وزن ثابت، تزيل هذه الخطوة أي رطوبة متبقية وتضمن أن الهيدروجيل جاف تماماً [54, 55].



مخطط (1.II): طرق تحضير هيدروجيل الكيتوزان.

4.II. توصيف هيدروجيل الكيتوزان:

1.4.II. القياس الريولوجي:

يعد التحليل الريولوجي أداة مفيدة لتوصيف الخواص الميكانيكية للهيدروجيلات، هيدروجيل الكيتوزان مثير للاهتمام بشكل خاص لأنه يحتوي على مجموعة واسعة من التطبيقات المحتملة، بما في ذلك توصيل الأدوية وهندسة الأنسجة والتام الجروح.

فيما يلي بعض الخطوات التي يمكن اتخاذها لوصف هيدروجيل الكيتوزان باستخدام القياس

الريولوجي نذكر منها:

- تحضير الهيدروجيل: يمكن تحضير هيدروجيل الكيتوزان عن طريق إذابة الكيتوزان في

محلول حمضي مثل حمض الأسيتيك أو حمض الهيدروكلوريك، متبوعاً بإضافة عامل

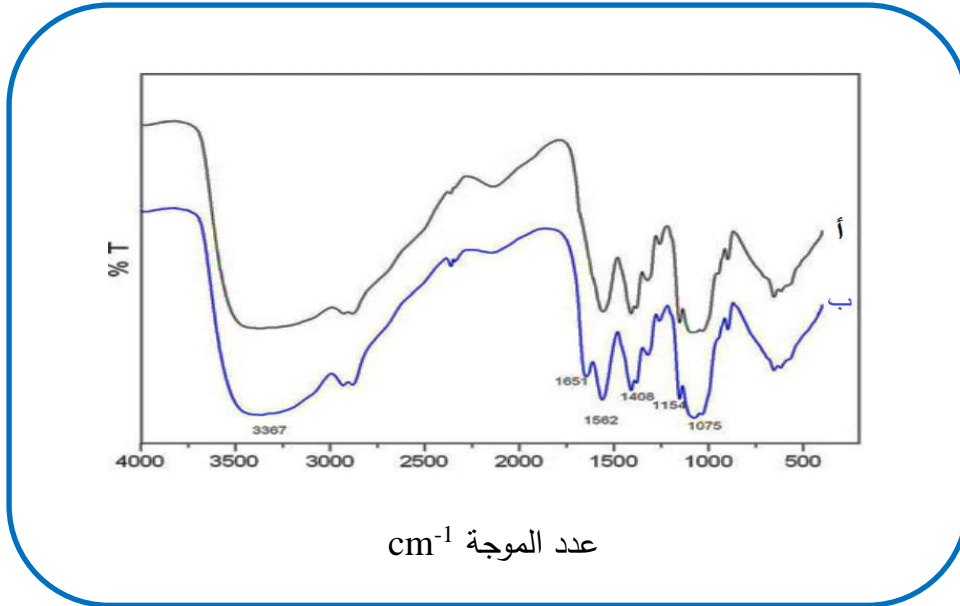
تشابك مثل الجلوتارألدهيد أو Genipin، يمكن تشكيل الهيدروجيل إما عن طريق التشابك الكيميائي أو الفيزيائي [56].

- اختبار الريولوجية: يمكن تحليل الخصائص الانسيابية لهيدروجيل الكيتوزان باستخدام مقياس الانسياب، يمكن إجراء مجموعة متنوعة من الاختبارات المختلفة لتحديد الخصائص الميكانيكية للجال، بما في ذلك: اكتساح التردد وقياس هذا الاختبار معامل التخزين ('G') ومعامل الفقد ('G') للهلام على نطاق من الترددات، 'G' هو مقياس للسلوك المرن للهلام، بينما 'G' هو مقياس لسلوكه اللزج [57].
- الإجهاد: يقيس هذا الاختبار استجابة الجال لزيادة الإجهاد، يمكن استخدامه لتحديد النطاق الخطي اللزج المطاطي للهلام (LVER) ولتحديد بداية السلوك غير الخطي.
- الوقت: يقيس هذا الاختبار استجابة الهلام إلى إجهاد مستمر بمرور الوقت، يمكن استخدامه لتحديد سلوك ترقق القص للهلام، بالإضافة إلى ثباته على المدى الطويل.
- درجة الحرارة: يقيس هذا الاختبار استجابة الهلام لزيادة درجة الحرارة أو خفضها، يمكن استخدامه لتحديد الثبات الحراري للجيل وتحديد أي انتقالات طورية تحدث [58].

2.4.II. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تمت دراسة أطياف الإرسال بالأشعة تحت الحمراء للهيدروجيلات باستخدام مقياس الطيف الضوئي Perkin-Elmer FTIR (طراز 2000) في أقراص KBr من $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ، أجريت دراسة FTIR على المجموعات الوظيفية في الهيدروجيل، تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان وهيدروجيل الكيتوزان موضحة في الشكل (12.II.أ.ب)، كما مماثلة على النحو التالي، القمم العريضة عند 3367 cm^{-1} و 2943 cm^{-1} تتعلق بتمدد OH- و C-H في الكيتوزان على التوالي، تم العثور على ذروة حوالي 1562 cm^{-1} تشير إلى مجموعة N-H، يتم تخصيص ذروة عند 1408 cm^{-1} لوضع

التشوه المتمثل CH_3- ، تم العثور على قمتين أخريين حول 1154 cm^{-1} و 1075 cm^{-1} تشير إلى اهتزاز تمدد $\text{C}-\text{O}$ في الكيتوزان، تم العثور على ذروة مميزة من هيدروجيل الكيتوزان عند 1651 cm^{-1} الشكل (12.ii ب)، يتوافق هذا مع تكوين رابطة الأمين ($\text{C}=\text{N}$) عبر بنية قاعدة شيف من خلال التفاعلات بين المجموعات الأمينية من مجموعات الكيتوزان والألدهيد من الجلوتارالدهيد [59].



الشكل (12.ii): التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء [59].

3.4.ii. حيود الأشعة السينية (XRD):

هو تقنية مفيدة لتوصيف التركيب البلوري لهلاميات هيدروجيل الكيتوزان، يعمل XRD عن طريق توجيه حزمة الأشعة السينية إلى عينة وقياس نمط الانعراج الناتج عن تفاعل الأشعة السينية مع التركيب الذري للعينة، يوفر نمط الحيود هذا معلومات حول ترتيب الذرات داخل العينة. في حالة هيدروجيل الكيتوزان، يمكن استخدام XRD لتحديد درجة تبلور المادة، الكيتوزان وهو بوليمر حيوي مشتق من الكيتين، له بنية شبه بلورية في شكله الصلب، عندما يرتبط الكيتوزان بشكل عرضي لتكوين هيدروجيل، قد تتغير درجة التبلور اعتماداً على ظروف تفاعل الارتباط المتبادل.

يمكن أن يوفر XRD معلومات حول درجة تبلور هيدروجيل الكيتوزان من خلال تحليل موضع وشدة قمم الانعراج في نمط حيود الأشعة السينية، ستظهر المادة شديدة البلورية قمم حيود حادة ومحددة جيداً، بينما ستظهر المادة الأقل بلورية قمماً أوسع وأقل كثافة [56, 60].

5.II. خصائص هيدروجيل الكيتوزان:

1.5.II. التوافق الحيوي:

هيدروجيل الكيتوزان مشتق من الكيتين، وهو بوليمر طبيعي يوجد في أصداف القشريات مثل الجمبري وسرطان البحر، الكيتين متوافق حيوياً، مما يعني أنه لا يسبب أي ردود فعل سلبية في الجسم، الكيتوزان هو شكل معدل من الكيتين ويعرض أيضاً توافقاً حيوياً، هذا يجعل الكيتوزان هيدروجيل مادة آمنة للاستخدام في التطبيقات الطبية الحيوية [61].

وُجد أن هيدروجيل الكيتوزان متوافق مع مجموعة متنوعة من الخلايا، بما في ذلك خلايا الجلد وخلايا الغضاريف وخلايا العظام، يرجع التوافق الحيوي لهيدروجيل الكيتوزان إلى تشابهه مع المصفوفة خارج الخلية، والتي تسمح للخلايا بالتفاعل معها والنمو على سطحها، يمكن استخدامه كسقالة لتطبيقات هندسة الأنسجة لأنه يوفر بنية داعمة للخلايا لتنمو وتتمايز إلى أنسجة وظيفية [62, 63].

2.5.II. التحلل البيولوجي:

هيدروجيل الكيتوزان قابل للتحلل البيولوجي لأنه يمكن تكسيره بواسطة الإنزيمات في الجسم بمرور الوقت، منتجات تحلل الكيتوزان غير سامة ويمكن التخلص منها من الجسم من خلال عمليات التمثيل الغذائي العادية، تجعل هذه الخاصية مادة هيدروجيل الكيتوزان مادة جذابة للاستخدام في هندسة الأنسجة لأنه يمكن استبدالها تدريجياً بالأنسجة الطبيعية لأنها تتحلل.

يمكن أن يمتص هيدروجيل الكيتوزان ويحتفظ بكمية كبيرة من الماء، تصل إلى عدة مئات من وزنه، ترجع هذه الخاصية إلى وجود مجموعات الأمينية والهيدروكسيل على جزيء الكيتوزان، والتي تشكل

روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء، هذه القدرة العالية على الاحتفاظ بالمياه تجعل من هيدروجيل الكيتوزان مادة مثالية لضمادات الجروح لأنها تحافظ على الجرح رطباً وتعزز الشفاء [64-66].

3.5.II. الخصائص المضادة للبكتيريا:

يُظهر هيدروجيل الكيتوزان خواصاً مضادة للبكتيريا لأن جزيئات الكيتوزان يمكن أن تتفاعل مع جدران الخلايا البكتيرية وتعطل وظيفتها، يرجع نشاط هيدروجيل الكيتوزان المضاد للبكتيريا إلى شحنته الموجبة، مما يسمح له بالتفاعل مع جدران الخلايا البكتيرية سالبة الشحنة، وجد أن هيدروجيل الكيتوزان فعال ضد مجموعة واسعة من البكتيريا، بما في ذلك البكتيريا موجبة الجرام والبكتيريا سالبة الجرام [67].

6.II. تطبيقات هيدروجيل الكيتوزان:

1.6.II. التطبيقات الطبية الحيوية:

هندسة الأنسجة:

أظهرت هيدروجيلات الكيتوزان وعدداً كبيراً في هندسة الأنسجة نظراً لتوافقها الحيوي وقابليتها للتحلل البيولوجي وقدرتها على تكوين الهيدروجيل عند درجة الحموضة الفسيولوجية ودرجة الحرارة، لقد تم استخدامها في العديد من التطبيقات مثل إلتئام الجروح وإصلاح الغضاريف وتجديد العظام وتوصيل الأدوية وهندسة الأنسجة العصبية، في إلتئام الجروح يعمل الهيدروجيل الكيتوزان كضمادات للجروح، لإصلاح الغضروف يمكن أن تدعم نمو الخلايا الغضروفية وتمايزها، بينما بالنسبة لتجديد العظام يمكن أن تدعم نمو الخلايا العظمية وتمايزها، يمكن أيضاً استخدام هيدروجيل الكيتوزان لتوصيل الأدوية، وإطلاق الجزيئات النشطة بيولوجياً خلال فترة زمنية محددة، في هندسة الأنسجة العصبية تم استخدامها كسقالات لإصلاح إصابة الحبل الشوكي وتجديد الأعصاب المحيطية، ودعم نمو الخلايا العصبية وتمايزها، ويمكن أيضاً استخدامها مع الجزيئات التي تعزز نمو المحور العصبي، بشكل عام يعتبر

هيدروجيل الكيتوزان مادة حيوية متعددة الاستخدامات مع مجموعة واسعة من التطبيقات المحتملة في هندسة الأنسجة [68, 69].

2.6.II. التطبيقات الزراعية:

1.2.6.II. حماية المحاصيل:

ثبت أن هيدروجيل الكيتوزان له القدرة على حماية المحاصيل في الزراعة بطلاء البذور بهيدروجيل، وهذا ما يساعد في حماية البذور من الالتهابات الفطرية والبكتيرية ويمكن أن يساعد أيضاً في تعزيز إنبات البذور ونمو النبات المبكر.

يمكن أيضاً تطبيق هيدروجيل الكيتوزان على أوراق النبات كرزاق ورقي، كما يمكن أن يساعد في حماية النبات من الآفات والأمراض، وكذلك من الضغوطات البيئية مثل الجفاف ودرجات الحرارة القصوى، كما أنه يساعد في تحسين امتصاص النبات للمغذيات وهذا ما يعزز نموه وإنتاجيته بشكل عام [70, 71].

2.2.6.II. توصيل المبيدات والأسمدة:

عادة ما يتضمن توصيل الأسمدة والمبيدات في تطبيقات هيدروجيل الكيتوزان الزراعية عدة خطوات، أولاً يتم تحضير هيدروجيل الكيتوزان عن طريق إذابة الكيتوزان في محلول حمضي، ثم إضافة عامل تشابك لتشكيل مادة هلامية، ثم يتم تجفيف الجال وطحنه إلى مسحوق يمكن دهنه بالتربة أو خلطه بالأسمدة أو تركيبات مبيدات الآفات.

بمجرد وضع مسحوق هيدروجيل الكيتوزان على التربة أو خلطه بالأسمدة أو المبيدات الحشرية، فإنه يبدأ في امتصاص الماء والمواد المغذية، عندما يتم امتصاص الماء يتضخم الهيدروجيل، مما يخلق خزاناً من الماء والمواد المغذية التي يمكن إطلاقها ببطء إلى النباتات بمرور الوقت، يساعد هذا الإطلاق المتحكم فيه على تقليل جريان الأسمدة ومبيدات الآفات [72-74].

1.2.2.6.II. محسن التربة:

يمكن استخدام هيدروجيل الكيتوزان كمكيف للتربة لتحسين بنية التربة وقدرتها على الاحتفاظ بالمياه، يمكن أن يقلل أيضًا من تآكل التربة ويزيد من توافر المغذيات^[70].

2.2.2.6.II. محفز نمو النبات:

يمكن استخدام هيدروجيل الكيتوزان كمحفز لنمو النبات وتعزيز نظام المناعة في النبات، يمكنه أيضًا تحسين مقاومة النبات للضغوط البيئية^[75].

هيدروجيل الكيتوزان مادة قابلة للتحلل وغير سامة يمكن أن توفر العديد من الفوائد لحماية المحاصيل، أحد الاستخدامات الأساسية لهيدروجيل الكيتوزان في الزراعة هو استخدامه كحاجز ضد الآفات مثل الديدان الخيطية والحشرات، يتم وضع الهيدروجيل على التربة حول جذور النباتات حيث يخلق حاجزًا ماديًا يمنع الآفات من الوصول إلى النباتات، كما يساعد ذلك في تقليل الأضرار التي تسببها هذه الآفات، والتي يمكن أن تشمل توقف النمو والذبول وفقدان الغلة.

بالإضافة إلى خصائصه في مكافحة الآفات، يمكن أن يساعد هيدروجيل الكيتوزان أيضًا في تحسين إدارة المياه في الزراعة، يمكن للهيدروجيل أن يمتص كميات كبيرة من الماء، ويطلقها ببطء بمرور الوقت، يمكن أن يساعد ذلك في تقليل الإجهاد المائي في النباتات من خلال توفير إمداد أكثر اتساقًا من الرطوبة للجذور في البيئات الجافة أو القاحلة، ويساعد استخدام هيدروجيل الكيتوزان في زيادة غلة المحاصيل وتقليل استخدام المياه^[76].

3.6.II. التطبيقات البيئية:

• معالجة المياه:

تمت دراسة هيدروجيل الكيتوزان كمادة واحدة للعديد من التطبيقات البيئية، بما في ذلك معالجة المياه، فيما يلي بعض الطرق التي يمكن بها استخدام هيدروجيل الكيتوزان لمعالجة المياه يجب:

إزالة المعادن الثقيلة: يزيل هيدروجيل الكيتوزان المعادن الثقيلة بشكل فعال من المياه الملوثة من خلال الامتزاز، المجموعات الأمينية الموجودة في الكيتوزان لها انجذاب كبير لأيونات المعادن الثقيلة، وعندما يكون الكيتوزان في شكل هيدروجيل، فإنه يوفر مساحة كبيرة للامتصاص، يمكن تحضير هيدروجيل الكيتوزان عن طريق ربط الكيتوزان بعامل تشابك مثل الجلوتارالدهيد، ثم استخدامه لإزالة المعادن الثقيلة من الماء.

إزالة الصبغة: يمكن أيضًا استخدام هيدروجيل الكيتوزان لإزالة الأصباغ من الماء، يمكن للمجموعات الأمينية الموجودة في الكيتوزان أن تتفاعل مع جزيئات الصبغة وتشكل معقدًا، والذي يتم بعد ذلك إزالته بواسطة الهيدروجيل، يحضر هيدروجيل الكيتوزان عن طريق ربط الكيتوزان بعامل تشابك مثل تريبوليفوسفات الصوديوم (TPPS)، ثم استخدامه لإزالة الأصباغ من الماء [77, 78].

خلاصة الفصل:

تم التطرق في هذا الفصل إلى أهمية الهيدروجيل وكذلك طرق تحضيره بواسطة الكيتوزان، و أهم تطبيقاته في عدة مجالات منها الطبية، الصناعية، الزراعة و معالجة المياه، و ما له من خصائص فريدة و مميزة كالتوافق الحيوي.

قائمة المراجع

المراجع بالعربية:

[46] ف. ج. كريم و ح. ط. جبار, "البوليمرات الهلامية" جامعة ميسان، مذكرة البكالوريوس في الكيمياء, 2021/2022.

المراجع بالأجنبية:

- [1] D. R. Rohindra, A. V. Nand, and J. R. Khurma, "Swelling properties of chitosan hydrogels," *The South Pacific Journal of Natural and Applied Sciences*, vol. 22, pp. 32-35, 2004.
- [2] E. Qian, "Development of a Thermosensitive," *Biotechnology*, vol. 23, p.2018 ,47 .
- [3] S. Ramírez Caballero, "Composites made of bioceramic and chitosan physical hydrogel as potential bone substitutes," Lyon, 2018.
- [4] A. Mahmood, D. Patel, B. Hickson, J. DesRochers, and X. Hu, "Recent progress in biopolymer-based hydrogel materials for biomedical applications," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, p. 1415, 2022.
- [5] A. Fallahi, B. Kroll, L. R. Warner, R. J. Oxford, K. M. Irwin, L. M. Mercer, *et al.*, "Structural model of the amino propeptide of collagen XI $\alpha 1$ chain with similarity to the LNS domains," *Protein science*, vol. 14, pp. 1526-1537, 2005.
- [6] R. Naomi, P. M. Ridzuan, and H. Bahari, "Current insights into collagen type I," *Polymers*, vol. 13, p. 2642, 2021.
- [7] A. Owczarzy, R. Kurasiński, K. Kulig, W .Rogóż, A. Szkudlarek, and M. Maciążek-Jurczyk, "Collagen-structure, properties and application," *Engineering of Biomaterials*, vol. 23, 2020.
- [8] T. R. Senadheera, D. Dave, and F. Shahidi, "Sea cucumber derived type I collagen: A comprehensive review," *Marine Drugs*, vol. 18, p. 471, 2020.
- [9] M. Gómez-Guillén, B. Giménez, M. a. López-Caballero, and M. Montero, "Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review," *Food hydrocolloids*, vol. 25, pp. 1813-1827, 2011.
- [10] C. E. Campiglio, N. Contessi Negrini, S. Farè, and L. Draghi, "Cross-linking strategies for electrospun gelatin scaffolds," *Materials*, vol. 12, p. 2476, 2019.

- [11] S. Gorgieva and V. Kokol, "Collagen-vs. gelatine-based biomaterials and their biocompatibility: review and perspectives," *Biomaterials applications for nanomedicine*, vol. 2, pp. 17-52, 2011.
- [12] S. Kommareddy, D. B. Shenoy, and M. M. Amiji, "Gelatin nanoparticles and their biofunctionalization," *Nanotechnologies for the life sciences: Online*, 2007.
- [13] X. Guo, Y. Wang, Y. Qin, P. Shen, and Q. Peng, "Structures, properties and application of alginate: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 162, pp. 618-628, 2020.
- [14] R. Heidi Lynn, B. Priscilla GL, and I .Emmanuel, "Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: a critical review," *Journal of surface engineered materials and advanced technology*, vol. 2012, 2012.
- [15] C. E. Schanté, G. Zuber, C. Herlin, and T. F. Vandamme, "Chemical modifications of hyaluronic acid for the synthesis of derivatives for a broad range of biomedical applications," *Carbohydrate polymers*, vol. 85, pp. 469-489, 2011.
- [16] J. Necas, L. Bartosikova, P. Brauner, and J. Kolar, "Hyaluronic acid (hyaluronan): a review," *Veterinarni medicina*, vol. 53, pp. 397-411, 2008.
- [17] X. Xu, A. K. Jha, D. A. Harrington, M. C. Farach-Carson, and X. Jia, "Hyaluronic acid-based hydrogels: from a natural polysaccharide to complex networks," *Soft matter*, vol. 8, pp.2012 ,3294-3280 .
- [18] L. A. Pérez, R. Hernández, J. M. Alonso, R. Pérez-González, and V. Sáez-Martínez, "Hyaluronic acid hydrogels crosslinked in physiological conditions: Synthesis and biomedical applications," *Biomedicines*, vol. 9, p. 1113, 2021.
- [19] S. Mitura, A. Sionkowska, and A. Jaiswal, "Biopolymers for hydrogels in cosmetics," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 31, pp. 1-14, 2020.
- [20] S. Vasvani, P. Kulkarni, and D. Rawtani, "Hyaluronic acid: A review on its biology, aspects of drug delivery, route of administrations and a special emphasis on its approved marketed products and recent clinical studies," *International journal of biological macromolecules*, vol. 151, pp. 1012-1029, 2020.
- [21] K. Bashir and M. Aggarwal, "Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: A review," *Journal of food science and technology*, vol. 56, pp. 513-523, 2019.
- [22] L. Fan, Q. Ye, W. Lu, D. Chen, C. Zhang, L. Xiao, *et al.*, "The properties and preparation of functional starch: a review," *Food Reviews International*, pp. 1-25, 2021.

- [23] H. Ismail, M. Irani, and Z. Ahmad, "Starch-based hydrogels: present status and applications," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 62, pp. 411-420, 2013.
- [24] M. Qamruzzaman, F. Ahmed, and M. I. H. Mondal, "An overview on starch-based sustainable hydrogels: Potential applications and aspects," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 30, pp. 19-50, 2022.
- [25] S. Mirmohammadi, M. Imani, H. Uyama, and M. Atai, "International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials 63: Hybrid organic-inorganic nanocomposites based on poly (epsilon)-caprolactone)/polyhedral oligomeric silsesquioxane: Synthesis and in vitro evaluations," *Cellular Polymers*, vol. 33, pp. 331-332, 2014.
- [26] J. Brinkmann, H. Malyaran, M. A. A. Enezy-Ulbrich, S. Jung, C. Radermacher, E. M. Buhl, *et al.*, "Assessment of Fibrin-Based Hydrogels Containing a Fibrin-Binding Peptide to Tune Mechanical Properties and Cell Responses," *Macromolecular Materials and Engineering*, p. 2200678, 2023.
- [27] Z. Yu, H. Li, P. Xia, W. Kong, Y. Chang, C. Fu, *et al.*, "Application of fibrin-based hydrogels for nerve protection and regeneration after spinal cord injury," *Journal of Biological Engineering*, vol. 14, pp. 1-15, 2020.
- [28] H. Chen, X. Ma, M. Zhang, and Z. Liu, "Injectable and biofunctionalized fibrin hydrogels co-embedded with stem cells induce hair follicle genesis," *Regenerative Biomaterials*, vol. 10, 2023.
- [29] A. Noori, S. J. Ashrafi, R. Vaez-Ghaemi, A. Hatamian-Zaremi, and T. J. Webster, "A review of fibrin and fibrin composites for bone tissue engineering," *International journal of nanomedicine*, vol. 12, p. 4937, 2017.
- [30] J. W. Weisel and R. I. Litvinov, "Fibrin formation, structure and properties," *Fibrous proteins: structures and mechanisms*, pp. 405-456, 2017.
- [31] O. Akakuru and B. Isiuku, "Chitosan hydrogels and their glutaraldehyde-crosslinked counterparts as potential drug release and tissue engineering systems-synthesis, characterization, swelling kinetics and mechanism," *J. Phys. Chem. Biophys*, vol. 7, pp. 1-7, 2017 .
- [32] S. B. da Silva, M. Krolicka, L. A. van den Broek, A. E. Frissen, and C. G. Boeriu, "Water-soluble chitosan derivatives and pH-responsive hydrogels by selective C-6 oxidation mediated by TEMPO-laccase redox system," *Carbohydrate Polymers*, vol. 186, pp. 299-309, 2018.

- [33] S. Moshayedi, H. Sarpoolaky, and A. Khavandi, "Fabrication, swelling behavior, and water absorption kinetics of genipin-crosslinked gelatin–chitosan hydrogels," *Polymer Engineering & Science*, vol. 61, pp. 3094-3103, 2021.
- [34] R. A. Muzzarelli, "Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids," *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, pp. 1-9, 2009.
- [35] N. T. Vo, L. Huang, H. Lemos, A. L. Mellor, and K. Novakovic, "Genipin-crosslinked chitosan hydrogels: Preliminary evaluation of the in vitro biocompatibility and biodegradation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, p. 50848, 2021.
- [36] R. A. Muzzarelli, M. El Mehtedi, C. Bottegoni, A. Aquili, and A. Gigante, "Genipin-crosslinked chitosan gels and scaffolds for tissue engineering and regeneration of cartilage and bone," *Marine drugs*, vol. 13, pp. 7314-7338, 2015.
- [37] Y. Yu, S. Xu, S. Li, and H. Pan, "Genipin-cross-linked hydrogels based on biomaterials for drug delivery: A review," *Biomaterials Science*, vol. 9, pp. 1583-1597, 2021.
- [38] N. T. Vo, L. Huang, H. Lemos, A. Mellor, and K. Novakovic, "Poly (ethylene glycol)-interpenetrated genipin-crosslinked chitosan hydrogels: Structure, pH responsiveness, gelation kinetics, and rheology," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, p. 49259, 2020.
- [39] T. Fischetti, N. Celikkin, N. Contessi Negrini, S. Farè, and W. Swieszkowski, "Triphosphate-crosslinked chitosan/gelatin biocomposite ink for 3D printing of uniaxial scaffolds," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8, p. 400, 2020.
- [40] D. R. Bhumkar and V. B. Pokharkar, "Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium triphosphate: a technical note," *Aaps Pharmscitech*, vol. 7, pp. E138-E143, 2006.
- [41] I. Silvestro, I. Francolini, V. Di Lisio, A. Martinelli, L. Pietrelli, A. Scotto d'Abusco, *et al.*, "Preparation and characterization of TPP-chitosan crosslinked scaffolds for tissue engineering," *Materials*, vol. 13, p. 3577, 2020.
- [42] J. Yang, G. Liang, T. Xiang, and W. Situ, "Effect of crosslinking processing on the chemical structure and biocompatibility of a chitosan-based hydrogel," *Food Chemistry*, vol. 354, p. 129476, 2021 .
- [43] A. Woźniak and M. Biernat, "Methods for crosslinking and stabilization of chitosan structures for potential medical applications," *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, vol. 37, pp. 151-167, 2022.

- [44] P. Sacco ,M. Borgogna, A. Travan, E. Marsich, S. Paoletti, F. Asaro, *et al.*, "Polysaccharide-based networks from homogeneous chitosan-tripolyphosphate hydrogels: Synthesis and characterization," *Biomacromolecules*, vol. 15, pp. 3396-3405, 2014.
- [45] N. H. Hoang, T .Le Thanh, R. Sangpueak, J. Treekoon, C. Saengchan, W. Thepbandit, *et al.*, "Chitosan nanoparticles-based ionic gelation method: a promising candidate for plant disease management," *Polymers*, vol. 14, p. 662, 2022 .
- [47] S. S. Michel, A. Kilner, J.-C. Eloi, S. E. Rogers, W. H. Briscoe, and M. C. Galan, "Norborene-Functionalized Chitosan Hydrogels and Microgels via Unprecedented Photoinitiated Self-Assembly for Potential Biomedical Applications," *ACS Applied Bio Materials*, vol. 3, pp. 5253-5262, 2020.
- [48] V. Adibnia, M. Mirbagheri, P.-L. Latreille, J. Faivre, B. Cécyre, J. Robert, *et al.*, "Chitosan hydrogel micro-bio-devices with complex capillary patterns via reactive-diffusive self-assembly," *Acta biomaterialia*, vol. 99, pp. 211-219, 2019.
- [49] J. F .Piai, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, "Self-assembly of a swollen chitosan/chondroitin sulfate hydrogel by outward diffusion of the chondroitin sulfate chains," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 2601-2609, 2009.
- [50] S. Wu, S. Wu, X. Zhang, T. Feng, and L. Wu, "Chitosan-Based Hydrogels for Bioelectronic Sensing: Recent Advances and Applications in Biomedicine and Food Safety," *Biosensors*, vol. 13, p. 93, 2023.
- [51] K. Kiene, F. Porta, B. Topacogullari, P. Detampel, and J. Huwyler, "Self-assembling chitosan hydrogel: A drug-delivery device enabling the sustained release of proteins," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, p. 45638, 2018.
- [52] Q. Wu, M. Maire, S. Lerouge, D. Therriault, and M.-C. Heuzey, "Solvent-cast 3D printing of chitosan hydrogel scaffolds for guided cell growth," in *Front. Bioeng. Biotechnol. Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress. DOI: 10.3389/conf.FBIOE*, 2016.
- [53] J. M. Yang and W. Y. Su, "Preparation and characterization of chitosan hydrogel membrane for the permeation of 5-Fluorouracil," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 31, pp. 1002-1009, 2011.

- [54] K. Thirupathi, C. J. Raorane, V. Ramkumar, S. Ulagesan, M. Santhamoorthy, V. Raj, *et al.*, "Update on Chitosan-Based Hydrogels: Preparation, Characterization, and Its Antimicrobial and Antibiofilm Applications," *Gels*, vol. 9, p. 35, 2022.
- [55] Z. Shariatinia and A. M. Jalali, "Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications," *International journal of biological macromolecules*, vol. 115, pp. 194-220, 2018.
- [56] A. M. Craciun, S. Morariu, and L. Marin, "Self-healing chitosan hydrogels: Preparation and rheological characterization," *Polymers*, vol. 14, p. 2570, 2022.
- [57] P. Sánchez-Cid, M. Jiménez-Rosado, M. Alonso-González, A. Romero, and V. Perez-Puyana, "Applied rheology as tool for the assessment of Chitosan hydrogels for regenerative medicine," *Polymers*, vol. 13, p. 2189, 2021.
- [58] E. A. El-hefian and A. H. Yahaya, "Rheological study of chitosan and its blends: An overview," *Maejo Int .J. Sci. Technol*, vol. 4, pp. 210-220, 2010.
- [59] T. Jamnongkan and S. Kaewpirom, "Potassium release kinetics and water retention of controlled-release fertilizers based on chitosan hydrogels," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 18, pp. 413-421, 2010.
- [60] S. Kumar and J. Koh, "Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications," *International journal of molecular sciences*, vol. 13, pp. 6102-6116, 2012.
- [61] R. Lungu, M.-A. Paun, D. Peptanariu, D. Ailincai, L. Marin, M.-V. Nichita, *et al.*, "Biocompatible chitosan-based hydrogels for bioabsorbable wound dressings," *Gels*, vol. 8, p. 107, 2022.
- [62] A. Vasilyev, V. Kuznetsova, T. Bukharova, Y. D. Zagoskin, G. Leonov, T. Grigoriev, *et al.*, "Chitosan hydrogels biocompatibility improvement with the perspective of use as a base for osteoplastic materials in dentistry," *Stomatologiia*, vol. 98, pp. 12-18, 2019.
- [63] K. K. Kłosiński, R. A. Wach, M. K. Girek-Bąk, B. Rokita, D. Kołat, Ż. Kałuzińska-Kołat, *et al.*, "Biocompatibility and Mechanical Properties of Carboxymethyl Chitosan Hydrogels," *Polymers*, vol. 15, p. 144, 2022.
- [64] N. Iglesias, E. Galbis, C. Valencia, M. J. Díaz-Blanco, B. Lacroix, and M.-V. de-Paz, "Biodegradable double cross-linked chitosan hydrogels for drug delivery: Impact of chemistry on rheological and pharmacological performance," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 165, pp. 2205-2218, 2020.

- [65] H. D. Han, D. E. Nam, D. H. Seo, T. W. Kim, B. C. Shin, and H. S. Choi, "Preparation and biodegradation of thermosensitive chitosan hydrogel as a function of pH and temperature," *Macromolecular Research*, vol. 12, pp. 507-511, 2004.
- [66] S. L. Reay, E. L. Jackson, A. M. Ferreira, C. M. Hilkens, and K. Novakovic, "In vitro evaluation of the biodegradability of chitosan–genipin hydrogels," *Materials Advances*, vol. 3, pp. 7946-7959, 2022.
- [67] V. O. Fasiku, C. A. Omolo, N. Devnarain, U. H. Ibrahim, S. Rambharose, M. Faya, *et al.*, "Chitosan-based hydrogel for the dual delivery of antimicrobial agents against bacterial methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* biofilm-infected wounds," *ACS omega*, vol. 6, pp. 21994-22010, 2021.
- [68] G. Tang, Z. Tan, W. Zeng, X. Wang, C. Shi, Y. Liu, *et al.*, "Recent advances of chitosan-based injectable hydrogels for bone and dental tissue regeneration," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8, p. 587658, 2020.
- [69] G. Morello, G. De Iaco, G. Gigli, A. Polini, and F. Gervaso, "Chitosan and Pectin Hydrogels for Tissue Engineering and In Vitro Modeling," *Gels*, vol. 9, p. 132, 2023.
- [70] R. Michalik and I. Wandzik, "A mini-review on chitosan-based hydrogels with potential for sustainable agricultural applications," *Polymers*, vol. 12, p. 2425, 2020.
- [71] J. Yang, M. Shen, Y. Luo, T. Wu, X. Chen, Y. Wang, *et al.*, "Advanced applications of chitosan-based hydrogels: From biosensors to intelligent food packaging system," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 110, pp. 822-832, 2021.
- [72] M. Mujtaba, K. M. Khawar, M. C. Camara, L. B. Carvalho, L. F. Fraceto, R. E. Morsi, *et al.*, "Chitosan-based delivery systems for plants: A brief overview of recent advances and future directions," *International journal of biological macromolecules*, vol. 154, pp. 683-697, 2020.
- [73] M. Zhang, F. Zhang, C. Li, H. An, T. Wan, and P. Zhang, "Application of chitosan and its derivative polymers in clinical medicine and agriculture," *Polymers*, vol. 14, p. 958, 2022.
- [74] D. Kołodyńska, A. Skiba, B. Górecka, and Z. Hubicki, "Hydrogels from fundamentals to application," *Emerging concepts in analysis and applications of hydrogels*, pp. 69-100, 2016.
- [75] R. Sharif, M. Mujtaba, M. Ur Rahman, A. Shalmani, H. Ahmad, T. Anwar, *et al.*, "The multifunctional role of chitosan in horticultural crops; a review," *Molecules*, vol. 23, p. 872, 2018.

- [76] J. Perez, N. Francois, G. A. Maroniche, M. P. Borrajo, M. Pereyra, and C. M. Creus, "A novel, green, low-cost chitosan-starch hydrogel as potential delivery system for plant growth-promoting bacteria," *Carbohydrate polymers*, vol. 202, pp. 409-417, 2018.
- [77] P. M. Pakdel and S. J. Peighambaroust, "Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application," *Carbohydrate polymers*, vol. 201, pp. 264-279, 2018.
- [78] J. Yang, X. Chen, J. Zhang, Y. Wang, H. Wen, and J. Xie, "Role of chitosan-based hydrogels in pollutants adsorption and freshwater harvesting: A critical review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 189, pp. 53-64, 2021.

الجزء العاشر

الفصل الثالث:

المواد والطرق

1.6.III. المواد والأجهزة والأدوات المستعملة:

1.III. المواد:

تم الحصول على أرجل وعظام الدجاج من المذبحة المحلية لولاية الوادي، وغسلها بالماء البارد كما هو موضح في الشكل (1.III).



الشكل (1.III): عظام وأرجل الدجاج.

المواد المستخدمة في تحضير الكيتين والكيروزان موضحة في الجدول (1.III)، حيث يشير إلى هيكلها، الكتلة المولية، النقاوة، الكثافة ودرجة الحموضة.

الجدول (1.III): يوضح المواد المستعملة في خطوات العمل.

المواد	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	النقاوة %	الكثافة (d)	درجة الحموضة (pH)
الماء الأوكسيجيني	H ₂ O ₂	34	30	1.45	7
الماء المقطر	H ₂ O	18	100	1	7
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	98	2.13	13.5
حمض كلور الماء	HCl	36.46	35	1.19	2-1
حمض الأسيتيك	CH ₃ COOH	60.05	99	1.049	4.76

2.III. الأجهزة والأدوات المستعملة:

- مخلاط مغناطيسي.
- بيشر.
- ميزان حساس.
- قضيب زجاجي.
- جهاز الميكروويف (micro-ondes).
- جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR.
- جهاز الأشعة السينية XRD.

3.III. خطوات العمل:

1.3.III. تحضير الكيتوزان من العظام والأرجل:

لتحضير الكيتوزان قمنا بتنقية الأرجل والعظام جيدا والتي تم فيها تنقية العظام بواسطة هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز 4% كما هو موضح في الشكل (2.III)، والأرجل بـ HCl بتركيز 2% كما هو موضح في الشكل (3.III)، كمرحلة أولية تليها عملية الطحن والتي تتم بواسطة آلة الطحن.

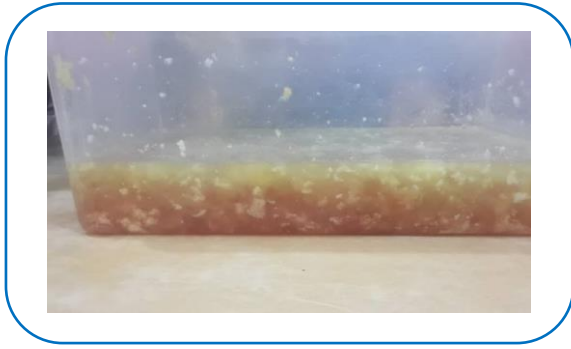


الشكل (3.III): الأرجل قبل و بعد التنقية.

بعد ذلك تأتي المراحل الأساسية لتحضير الكيتوزان وهي أربعة مراحل^[1]:

2.3.III. مرحلة نزع البروتين (Deproteinization):

بعد المعالجة المسبقة (الغسيل والتجفيف والطحن)، نضع المسحوق في دورق ونضيف له 10% من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بنسبة 1:10 (أي كل 1g من المادة الأولية تقابلها 10 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 10%)، مع تحريك الخليط وتركه لمدة 36h في درجة حرارة الغرفة (25°C)، نقوم بغسلها وتصفيتها لفصل المواد الصلبة عن السائلة الشكلين (4.III) و (5.III).



الشكل (5.III): نزع البروتين من الأرجل.



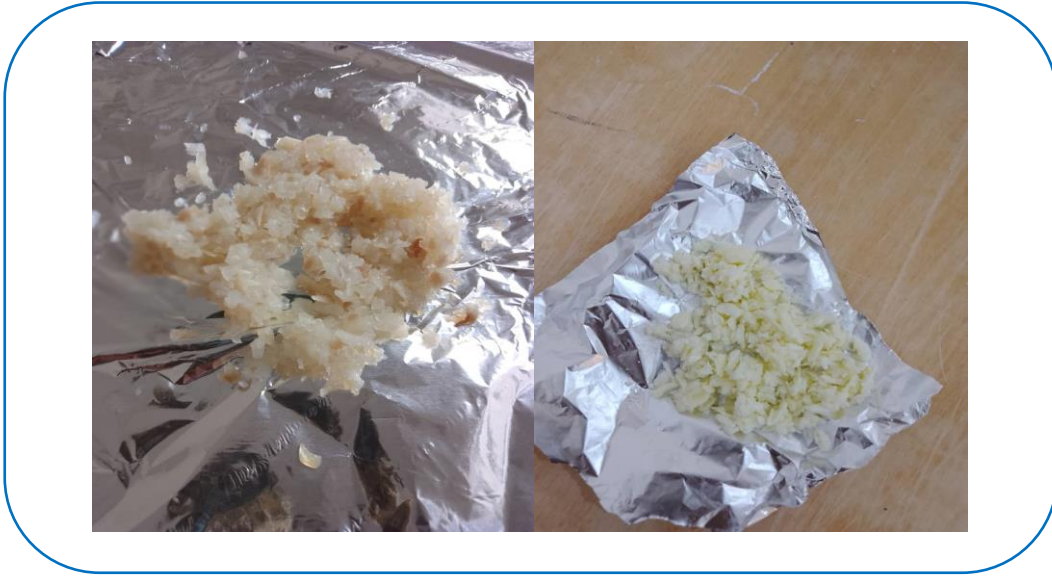
الشكل (4.III): نزع البروتين من العظام.

3.3.III. مرحلة نزع المعادن (Demineralization):

بعد المعالجة المسبقة (الغسيل والتجفيف)، نضع المسحوق في دورق ونضيف له 1% من حمض الهيدروكلوريك (HCl) بنسبة 1:15 مع تحريك الخليط وتركه لمدة 36h في درجة حرارة الغرفة (25°C)، نقوم بغسلها وتصفيتها لفصل المواد الصلبة عن السائلة^[2].

4.3.III. نزع اللون (Decolorization):

نضع العينات المتحصل عليها في الماء الأوكسيجيني (H₂O₂) بتركيز 10%، مع تحريك المستمر لمدة 40 min للحصول على الكيتين^[3]، كما هو موضح في الشكل (6.III).



الشكل (6.III): مسحوق الكيتين.

III.5.3. نزع الأسيتيل (Deacetylation):

تم في هذه المرحلة وضع مسحوق الكيتين في محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز (50%) بنسبة 1:5، يتم تنفيذ هذه العملية فوق الخلاط مغناطيسي عند درجة حرارة 90°C و480 دورة في الدقيقة لمدة 3h، ثم يوضع الخليط في درجة حرارة الغرفة لمدة 48h، كما هو موضح في الشكل (7.III)، ثم يُغسل بالماء المقطر الساخن عند 60 °C ثم يُصفى ويُجفف في الفرن عند 50°C لمدة 16 h، في الأخير تم الحصول على مسحوق الكيتوزان [4].



الشكل (7.III): عملية تحويل الكيتين إلى كيتوزان.

4.III. حساب المردود:

تم حساب المردود لكل تجربة استخلاص بواسطة النسبة بين عينة الوزن المستخلص للكيروزان (W') و الوزن الأولي للعظام والأرجل بعد المعالجة (W) باستخدام **المعادلة (III - 1)** التالية^[5]:

$$\% \text{ المردود} = \frac{W'}{W} 100\% \dots \dots \dots (III - 1)$$

5.III. درجة نزع الأسيتيل:

تم تمييز عينات الكيتوزان باستخدام مقياس الطيف الضوئي (FTIR) في حدود 400 إلى 4000cm^{-1} لثلاث مكررات، تم تحديد DDA للكيروزان باستخدام خط الأساس الذي اقترحه Brugnerotto وآخرون^[6]، لحساب DDA للكيروزان تم استخدام **المعادلة (III - 2)**:

$$DA(\%) = \frac{\frac{A_{1320} - 0.3822}{A_{1420}}}{0.03133} \dots \dots \dots (III - 2)$$

$$DDA (\%) = 100\% - DA$$

❖ DDA = درجة نزع الأسيتيل (%)

❖ DA = درجة الأسنتلة (%)

❖ A_{1320} = منطقة الذروة للشريط 1320 cm^{-1}

❖ A_{1420} = منطقة الذروة للشريط 1420 cm^{-1}

6.III. تحضير هيدروجيل الكيتوزان:

لتحضير هيدروجيل الكيتوزان، تمت إذابة 1g من مسحوق الكيتوزان في 0.05M من حمض الخليك (100ml)، ثم تمت إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ببطء إلى محلول كيتوزان مع التقليب حتى وصل الـ PH إلى 8.5-9، هذه الخطوة مهمة لأنها تضمن إزالة كاملة لمجموعات الأمين في الكيتوزان، مما يعزز تكوين الهلام، تم بعد ذلك غسله عدة مرات باستخدام الماء المقطر وجهاز طرد مركزي لإزالة الشوائب والمياه الزائدة، للحصول على هلام متجانس، تم خلط الهيدروجيل

بخلاط ، ثم تجفيف الناتج عند 80°C تحت ضغط منخفض لإزالة الماء المتبقي وضمان بنية هيدروجيل مستقرة كما هو موضح في الشكل (8.III)^[6].



الشكل (8.III): (أ) هيدروجيل محضر من كيتوزان الأرجل (ب) هيدروجيل محضر من كيتوزان العظام.

7.III. دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

1.7.III. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء:

أصبح التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء من أهم الوسائل في توضيح ماهية المركبات العضوية وتطبيقها في منطقتي التحاليل النوعية والكمية، خاصة التحليل النوعي الذي تم إعتماده مؤخرًا في التعرف على التركيب الكيميائي للمركبات المجهولة والكشف عن نقاوته^[7-9].

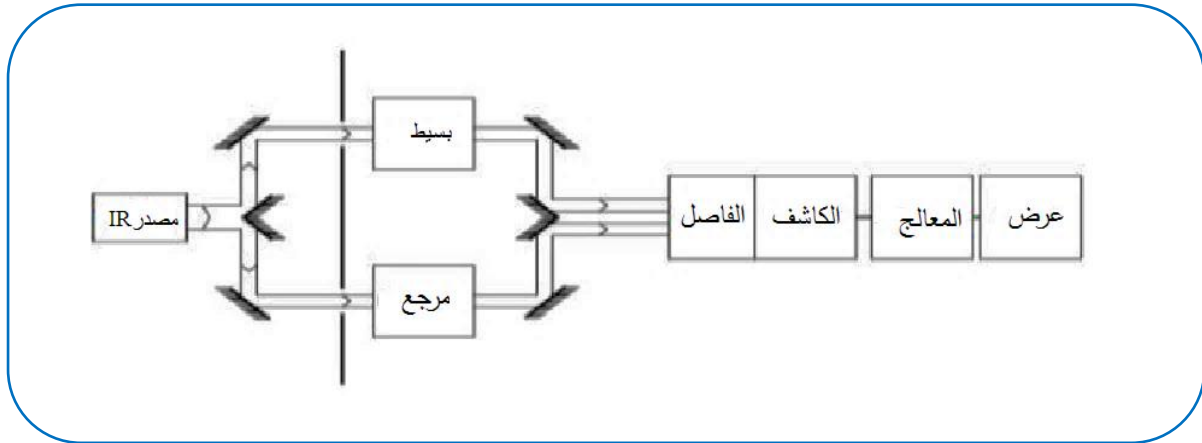
يتم إنشاء طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة باستخدام المعدات المخصصة لهذا التحليل كما هو

موضح في الشكل (9.III)، وهو مطياف الأشعة تحت الحمراء وينقسم مجالها إلى ثلاثة أجزاء وهي:

✚ منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة: $(12500-4000)\text{cm}^{-1}$.

✚ منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: $(4000-400)\text{cm}^{-1}$.

منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة: $(400-10) \text{ cm}^{-1}$.



الشكل (9.III): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء [7, 19].

2.7.III. التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية:

حيود الأشعة السينية هي طريقة توصيف هيكلية أساسية في مجال المواد، في الواقع هذه الطريقة قابلة للتطبيق فقط على الوسائط البلورية (الصخور، البلورات، إلخ...) التي لها خصائص الحالة البلورية أي الترتيب الدوري المنتظم، الغرض من هذا الوصف هو تحديد هيكل عينة المساحيق المحضرة ودراسة خصائصها ويتم إنتاج الأشعة السينية الهيكلية (معلومات الشبكة، حجم الشبكة، طول الوصلة وحجم البلورة) عن طريق القصف الإلكتروني لهدف نحاسي يسمى مضاد الكاثود، ويتم عرض الحزمة بعد خضوعها للعلاجات المختلفة على العينة المسطحة بزوايا 2θ مع الحزمة العارضة كما هو موضح في **الشكل (10.III)**، يسجل العداد إشارة تتناسب مع شدة الأشعة المنعرجة مما يسمح لمعالج الإشارة بمعرفة معلومات الشبكة البلورية وتمييز المراحل المتبلورة للعينة، لذلك يعتمد XRD على قياس زوايا حيود الأشعة السينية للعينة المراد تحليلها، حيث ترتبط زوايا الحيود بخصائص الشبكة البلورية ويعتمد الجهاز المستخدم على علاقة براغ **المعادلة (III - 3)** [10-12].

$$2. d. \sin \theta = n. \lambda \dots \dots \dots (3 - III)$$

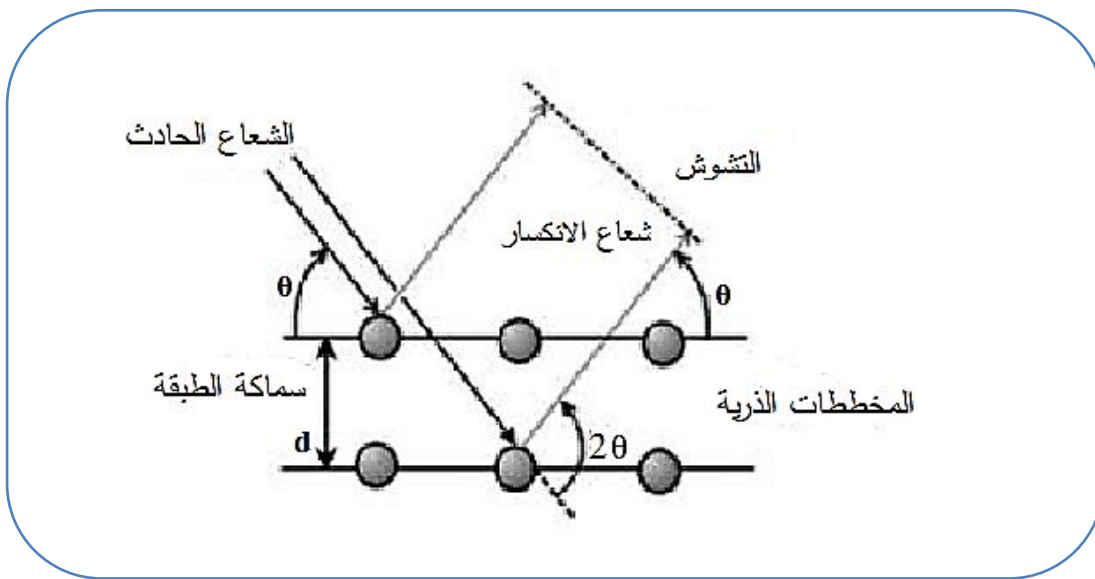
حيث:

d : المسافة الشبكية (المسافة التي تفصل بين المستويات البلورية).

θ : زاوية الانعراج.

λ : طول حزمة الأشعة السينية.

n : يمثل ترتيب الانعراج.



الشكل (10.III): مبدأ عمل XRD [13].

المراجع:

- [1] A. Jalal, C. Rishied, and B. Ibrahim, "Optimization of chitin extraction from chicken feet," *J. Anal. Bioanal. Tech*, vol. 3, 2012.
- [2] M. Kaya, O. Seyyar, T. Baran, S. Erdoğan, and M. Kar, "A physicochemical characterization of fully acetylated chitin structure isolated from two spider species: With new surface morphology," *International journal of biological macromolecules*, vol. 65, pp. 553-558, 2014.
- [3] B. Ben Seghir and M. Benhamza, "Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells," *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 11, pp. 1137-1147, 2017.
- [4] N. H. Marei, E. Abd El-Samie, T. Salah, G. R. Saad, and A. H. Elwahy, "Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt," *International journal of biological macromolecules*, vol. 82, pp. 871-877, 2016.
- [5] W. William and N. Wid, "Comparison of extraction sequence on yield and physico-chemical characteristic of chitosan from shrimp shell waste," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, p. 012002.
- [6] T. Furuike, D. Komoto, H. Hashimoto, and H. Tamura, "Preparation of chitosan hydrogel and its solubility in organic acids," *International journal of biological macromolecules*, vol. 104, pp. 1620-1625, 2017.
- [7] Y. Ozaki, C. Huck, S. Tsuchikawa, and S. B. Engelsen, *Near-infrared spectroscopy: theory, spectral analysis, instrumentation, and applications*: Springer, 2021.
- [8] T. Theophile, *Infrared spectroscopy: Materials science, engineering and technology*: BoD–Books on Demand, 2012.
- [9] M. El-Azazy, "Infrared Spectroscopy: Principles, Advances, and Applications," 2019.
- [10] P. Van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*: John Wiley & Sons, 2011.
- [11] S. Kerber, T. Barr, G. Mann, W. Brantley, E. Papazoglou, and J. Mitchell, "The complementary nature of X-ray photoelectron spectroscopy and angle-resolved X-ray diffraction part I: background and theory," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 7, pp. 329-333, 1998.

- [12] R. Van Grieken and A. Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry*: CRC press, 2001.

الفصل الرابع:

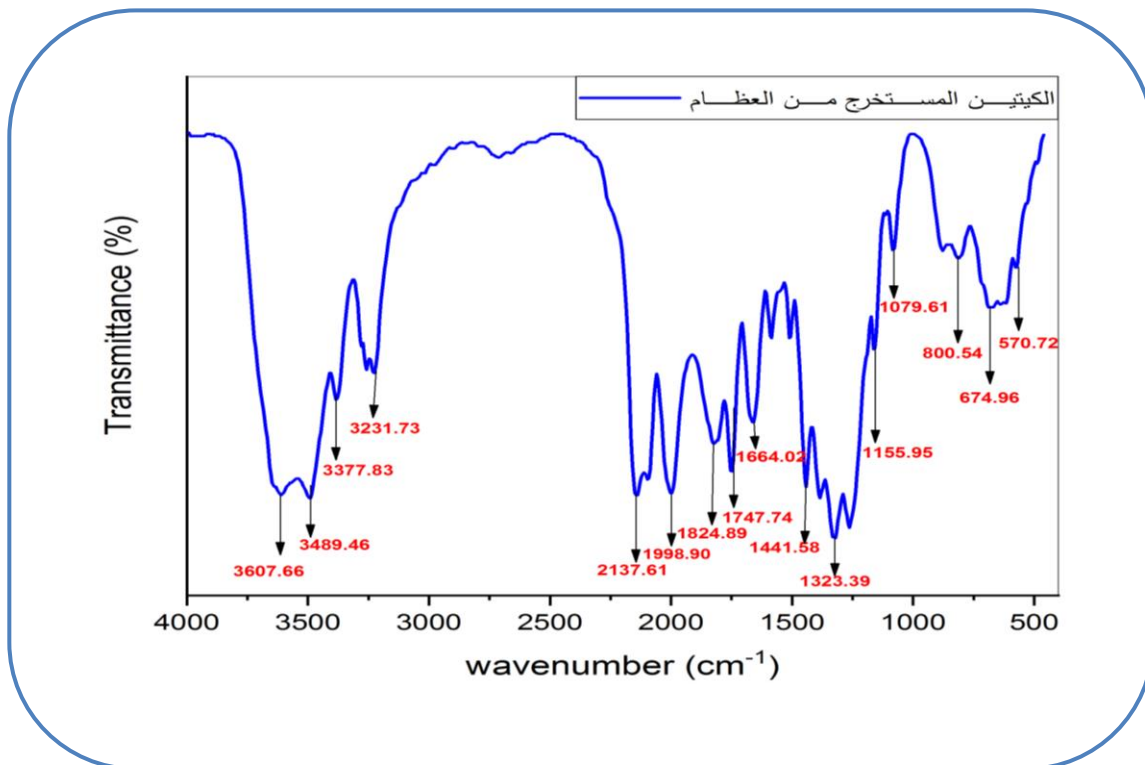
النتائج والمناقشة

IV. النتائج والمناقشة :

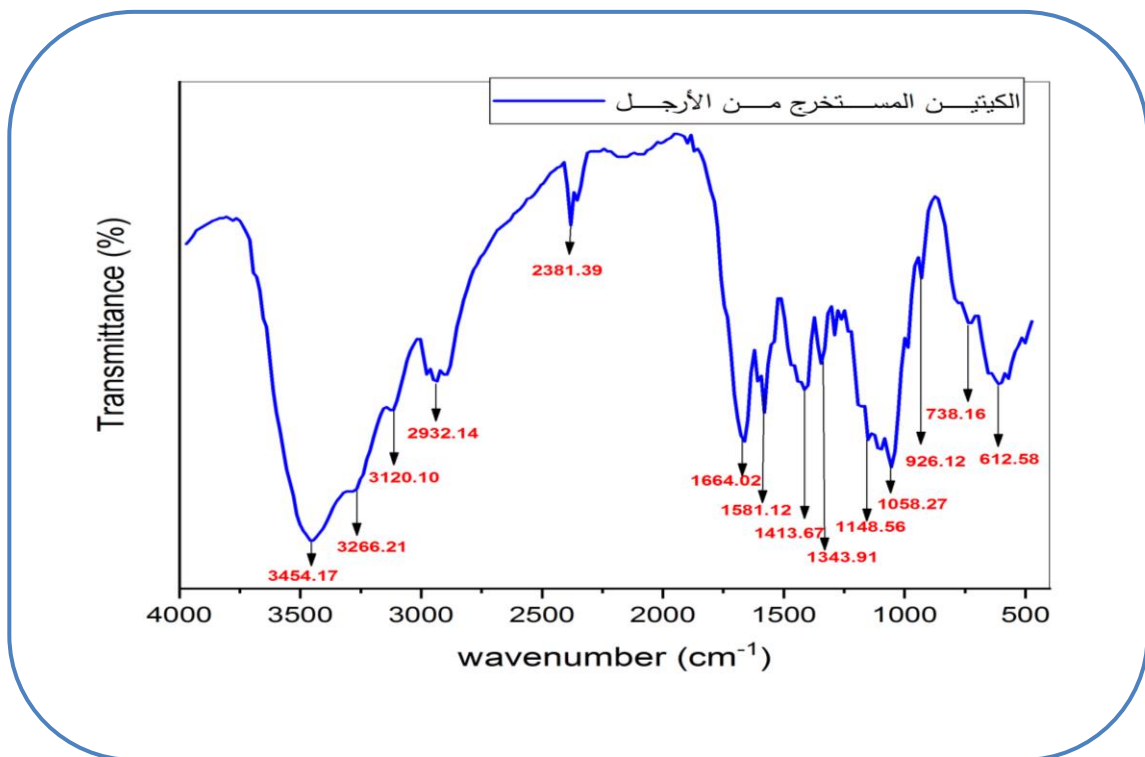
1.IV. تحليل الأشعة تحت الحمراء:

1.1.IV. تحليل الأشعة تحت الحمراء للكيتين:

كشفت تحليل الأشعة تحت الحمراء FTIR للكيتين المستخرج من أرجل و عظام الدجاج حيث سجلنا إمتداد للوظيفة O-H عند 3442 cm^{-1} و 3600 cm^{-1} على التوالي، و امتداد N-H عند النطاق cm^{-1} $3105 - 3266$ ، كما لوحظت عدة قمم أخرى كنتيجة لتحليل الكيتين هي $2878 - 2937\text{ cm}^{-1}$ (مركبات أليفاتية)، و 1664 cm^{-1} (C-O امتداد أميد أولي، Amide I) مما يكشف أن الكيتين المستخرج في شكل α ، و 1581 cm^{-1} (N-H منحني، C-N امتداد، أميد II)، $1441 - 1410\text{ cm}^{-1}$ (انحناء CH_2 وتشوه CH_3)، و $1345 - 1320\text{ cm}^{-1}$ (انحناء CH، CH_3 تشوه)، و 1308 cm^{-1} (اهتزاز CH_2)، و النطاق 1148 cm^{-1} و 1155 (تمدد غير متماثل للأكسجين)، 1058 و 1078 (حلقات السكريد)، 926 cm^{-1} (على طول السلسلة) و 800 cm^{-1} (حلقات السكريد)، يعرض الجدول (1.IV) و الشكلين (1.IV) و (2.IV) كل الوظائف الكيميائية و نطاقات FTIR للكيتين المستخرجة من أرجل و عظام الدجاج و هذا ما تؤكدته الدراسات السابقة حيث تم استخراجه من قشور بعض القشريات البحرية مثل الجمبري [1-3].



الشكل (1.IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتين المستخرج من العظام.



الشكل (2.IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتين المستخرج من الأرجل.

الجدول (1.IV): تحويل فورييه لبيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للكيتين المستخرجة من أرجل وعظام الدجاج^[3].

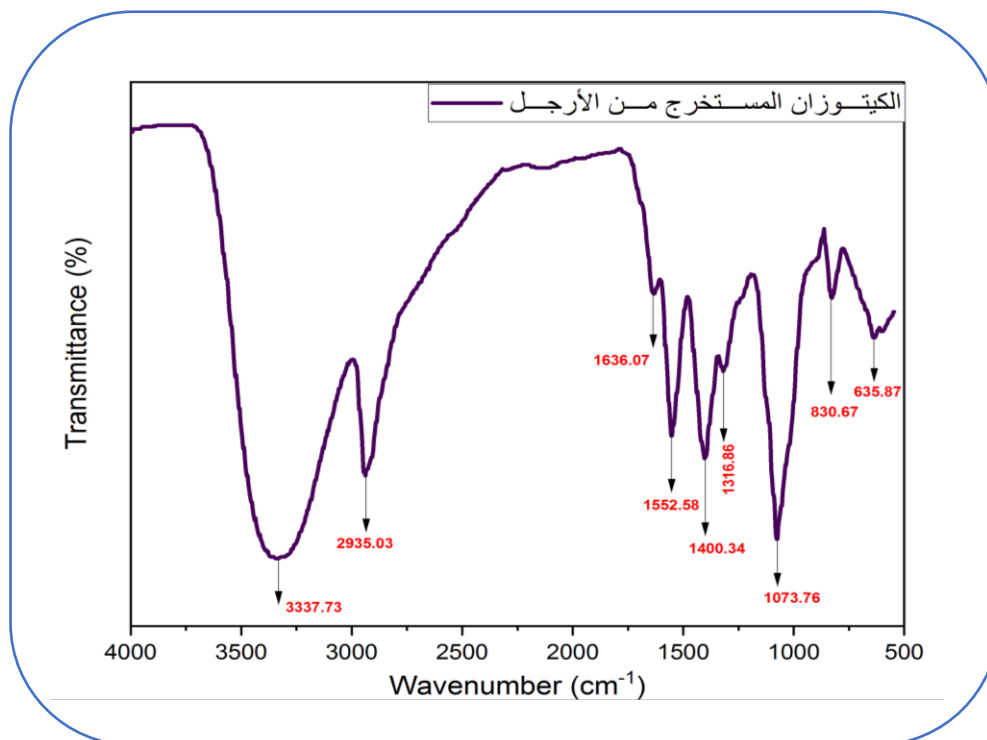
تردد الموجة (cm^{-1})	تصنيف	المجموعة الوظيفية وأنماط الاهتزاز
3454، 3442	-	التمدد O-H
3266، 3105	-	التمدد N-H
1664	أميد أولي	امتداد (C-O)
1581	أميد ثانوي	انحناء (N-H)، التمدد (C-N)
1441، 1410	المركبات الأليفاتية	انحناء CH_2 وتشوه CH_3
1345، 1320	مركب أليفاتي	انحناء CH، تشوه CH_3
1308	أميد الثالث، مكونات البروتين	اهتزاز CH_2
1155، 1148	-	تمدد غير متماثل للأكسجين
1078، 1058 على طول السلسلة 926، 800	-	حلقات السكر

1.IV.2. تحليل الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان :

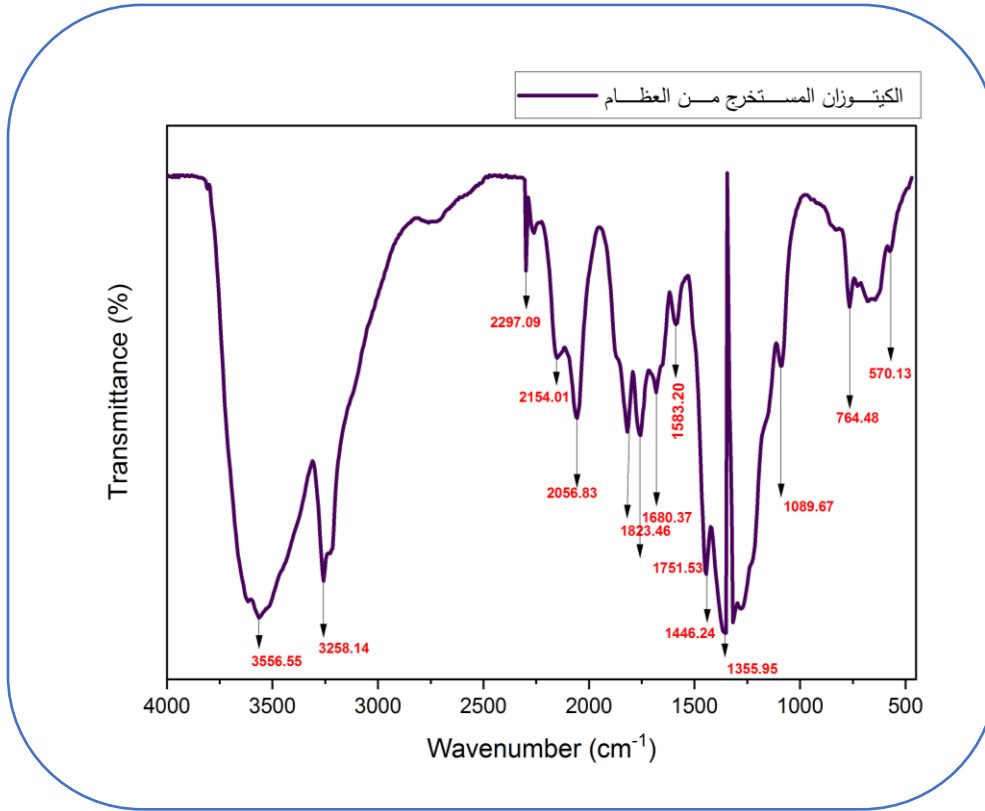
تُظهر تحاليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان نطاقاً واسعاً عند $3600-3100 \text{ cm}^{-1}$ وهذا يتوافق مع اهتزازات تمدد الهيدروكسيل OH- وكذلك NH- تمتد اهتزازات المجموعات الأمينية الحرة. وطول الموجة عند $3258-2940 \text{ cm}^{-1}$ الذي يتوافق مع CH_2 و CH_3 نتيجة للاهتزاز الممتد إلى الرابطة C-H، والذروة ذات الامتصاص $2056-1400 \text{ cm}^{-1}$ إلى تمدد C-H، كما تبين ذروة الامتصاص عن $1680-1073 \text{ cm}^{-1}$ إلى ارتباطاً متماثلاً للرابطة الجليكوسيدية (C-O-C)، بالإضافة إلى وجود شريط

امتصاص عند $1583-830\text{ cm}^{-1}$ مما يدل على اهتزاز تمدد لحلقة C-O، يُشار إلى ذروة الامتصاص

عند $1446-635\text{ cm}^{-1}$ إلى ارتباط الرابطة الجليكوسيدية بـ β -anomer (1-4) (C-O-C) [4].



الشكل (3.IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان المستخرج من الأرجل.

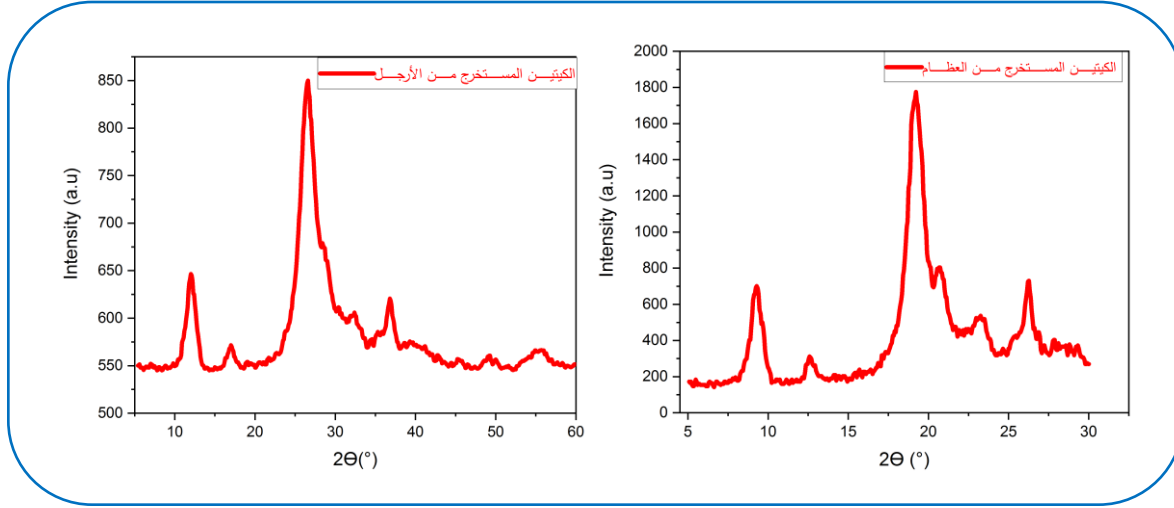


الشكل (4.IV): طيف الأشعة تحت الحمراء للكيتوزان المستخرج من العظام.

2.IV. تحليل الأشعة السينية:

2.IV.1. تحليل حيود الأشعة السينية للكيتين:

أظهرت تحاليل XRD للكيتين المستخرجة من أرجل الدجاج حيوداً عند الزاوية 11.95° و 26.53° ، مع قمم ضعيفة عند 16.95° و 32.38° و 36.75° ، كما أظهر فحوصات حيود الأشعة السينية للكيتين المستخلص من عظام الدجاج قمتين حادتين عند 9.28° و 19.25° ، وقمم ضعيفة عند 12.58° و 20.66° و 23.21° ، هذا يدل على أن عظام وأرجل الدجاج تتكون من α -chitin، وهذا ما تؤكدته الكثير من الأبحاث السابقة، حيث عمل Murat Kaya وآخرون على استخراج الكيتين من ستة أنواع مختلفة من اللافقاريات المائية و كان حيود الزاوية عند 19.51° [5].



الشكل (5.IV): طيف الأشعة السينية للكيتين المستخرج من العظام والأرجل.

2.2.IV. تحليل حيود الأشعة السينية للكيتوزان :

تظهر تحاليل حيود الأشعة السينية XRD للكشف عن مؤشر تبلور الكيتوزان المستخرج من الكتلة

الحيوية لأرجل و عظام الدجاج، حيث كان حيود الأشعة لكيتوزان أرجل الدجاج أقصى قمة حيود عند

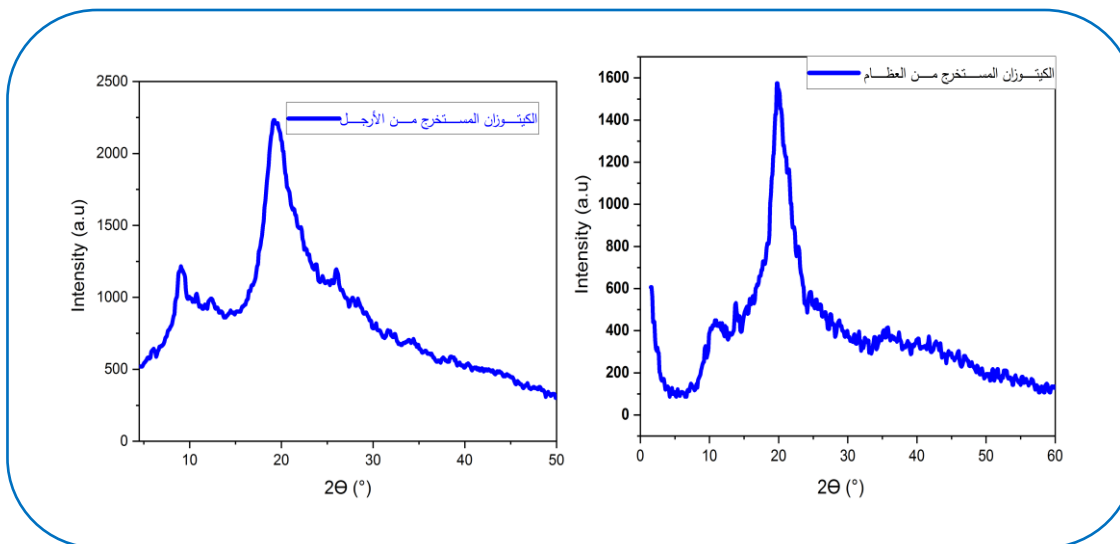
$2\theta = 19.15^\circ$ والتي تمثل الشكل المتبلور له (110)، وغير متبلور عند $2\theta = 9.10^\circ$ ، كما أظهر طيف

كيتوزان العظام انعكاسات بلورية عند $2\theta = 19.65^\circ$ ، وشبه البلورية عند $2\theta = 10.72^\circ$ ، هذه النتائج تظهر

أن عينات الكيتوزان لديها تبلور أقل بسبب روابط الهيدروجين داخل الجزيئات الناتجة بعد نزع الأسيتيل

الكيتين، هاتان القمتان متطابقتان تقريباً تم العثور عليها بواسطة Ben Seghir Bachir و

Ben Hamza Houcine كنتائج مماثلة^[4].

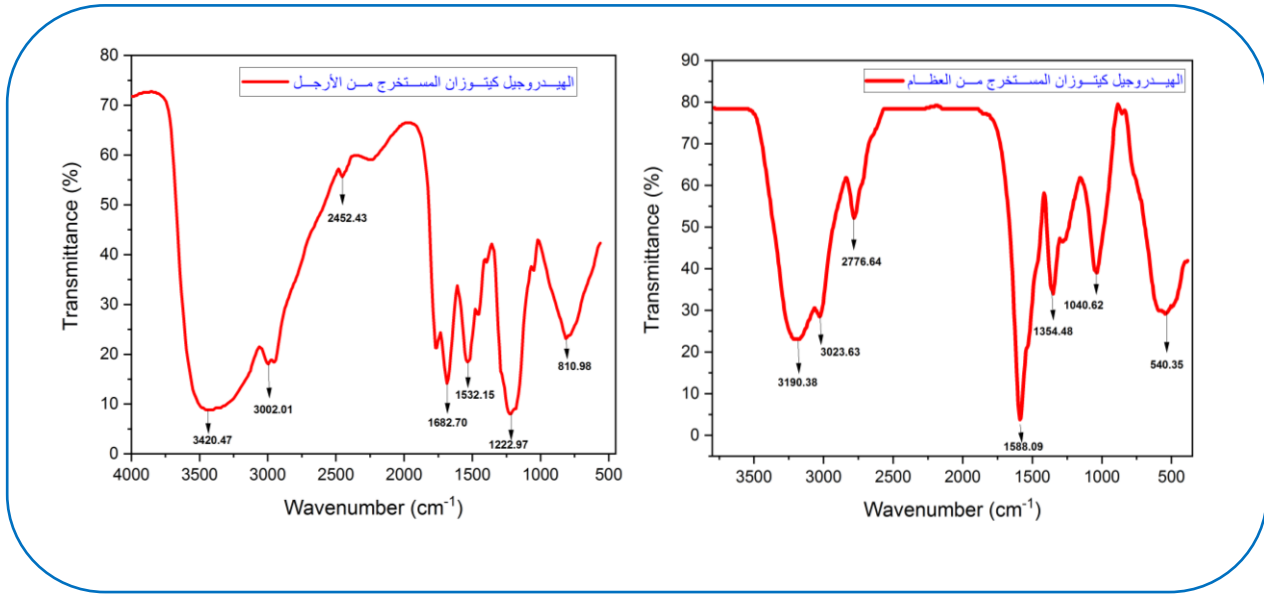


الشكل (6.IV): طيف الأشعة السينية للكيتوزان المستخرج من العظام والأرجل.

3.IV. تحليل الأشعة تحت الحمراء لهيدروجيل الكيتوزان:

يبين طيف الأشعة تحت الحمراء لهيدروجيل الكيتوزان قما واسعة عند 3305.42 cm^{-1} وعند 3012.82 cm^{-1} تتعلق بتمدد -OH و C-H في الكيتوزان على التوالي، كما تم العثور على ذروة عند 2614.53 cm^{-1} التي تشير إلى طيف N-H ، وتشير الذروة 1635.39 cm^{-1} لوضع التشوه المتماثل -CH₃، والقمتين 1443.31 cm^{-1} و 1131.79 cm^{-1} تشير إلى اهتزاز تمدد للرابطة C-O ، وعلى ذروة مميزة من هيدروجيل الكيتوزان عند 675.66 cm^{-1} والتي تتوافق مع تكوين رابطة إيمين (C=N) عبر بنية

قاعدة شيف "Schiff's base structure" [6].



الشكل (7.IV): طيف الأشعة تحت الحمراء لهيدروجيل الكيتوزان

4.IV. المردود ودرجة نزع الأستيل (DD%):

تم الحصول على الكيتوزان بنسبة 9.20% من الأرجل وبمردود 27% من عظام الدجاج، حيث لاحظنا في مرحلة نزع البروتين أن الأرجل تحتوي على نسبة كبيرة من بروتينات وهذا ما يجعلها تحتوي على نسبة كيتوزان أقل مقارنة بالعظام [7]، في هذه الدراسة، قد يؤدي الطول الزمني لعملية نزع الأستيل إلى إزالة بلمرة بوليمر الكيتوزان مما يؤدي إلى فقدان كتلة/وزن العينة من الإزالة المفرطة لمجموعات الأستيل من البوليمر أثناء نزع الأستيل وفقدان جزيئات الكيتوزان أثناء الغسيل؛ تعتمد قيمة (DD) على طبيعة المادة الخام و كذلك على عملية نزع البروتينات وإزالة المعادن، وتم قياس كفاءة إزالة مجموعة الأستيل من خلال منحني مطيافية FTIR للكيتوزان حيث بلغت 77.32% كدرجة نزع الأستيل للكيتوزان المستخرج من الأرجل و 85.20% من الكيتوزان المستخرج من العظام [8]، وهذه القيم تمنح الكيتوزان تأثيرات كبيرة على

الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، مثل القاعدة الحمضية والخصائص الكهروستاتيكية، وقابلية التحلل البيولوجي، وخصائص الإدمصاص للأيونات المعادن [9].

المراجع

- [1] E. Ibitoye, I. Lokman, M. Hezme, Y. Goh, A. Zuki, and A. Jimoh, "Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan isolated from house cricket," *Biomedical Materials*, vol. 13, p. 025009, 2018.
- [2] M. Kaya, T. Baran, I. Saman, M. Asan Ozusaglam, Y. S. Cakmak, and A. Menteş, "Physicochemical characterization of chitin and chitosan obtained from resting eggs of *Ceriodaphnia quadrangula* (Branchiopoda: Cladocera: Daphniidae)," *Journal of Crustacean Biology*, vol. 34, pp. 283-288, 2014.
- [3] M. Kaya, K. Ö. Tozak, T. Baran, G. Sezen, and I. Sargin, "Natural porous and nano fiber chitin structure from *Gammarus argaeus* (Gammaridae Crustacea)," *Excli Journal*, vol. 12, p. 503, 2013.
- [4] B. Ben Seghir and M. Benhamza, "Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells," *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 11, pp. 1137-1147, 2017.
- [5] M. Kaya, T. Baran, A. Mentes, M. Asaroglu, G. Sezen, and K. O. Tozak, "Extraction and characterization of α -chitin and chitosan from six different aquatic invertebrates," *Food biophysics*, vol. 9, pp. 145-157, 2014.
- [6] T. Jamnongkan and S. Kaewpirom, "Potassium release kinetics and water retention of controlled-release fertilizers based on chitosan hydrogels," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 18, pp. 413-421, 2010.
- [7] W. William and N. Wid, "Comparison of extraction sequence on yield and physico-chemical characteristic of chitosan from shrimp shell waste," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, p. 012002.
- [8] F. A. Ahing and N. Wid, "Extraction and characterization of chitosan from shrimp shell waste in Sabah," *Transactions on Science and Technology*, vol. 3, pp. 227-237, 2016.
- [9] A. Al-Hassan, "Utilization of waste: extraction and characterization of chitosan from shrimp byproducts," *Civil and Environmental Research*, vol. 8, pp. 117-123, 2016.

الخطوة

الختامة

تعد المخلفات العضوية أحد المواد القابلة للتجديد، و للحد من خطورتها و ما تسببه من تلوث بيئي، كان من الأفضل الإستفادة منها في إنتاج بعض المواد التي يمكن استخدامها في عدة مجالات، لهذا تعتبر المخلفات الحيوانية كعظام الدجاج وأرجله من المصادر ذات وفرة عالية.

لقد قمنا بإستخراج الكيتين والكيروزان من الكتلة الحيوية لأرجل و عظام الدجاج بالطريقة الكيميائية، وهذه العملية تضمنت أربع خطوات: (إزالة المعادن- نزع البروتين- مرحلة التبييض- مرحلة نزع الأستيل)، وأشارت النتائج الأولية إلى أن الكيتين والكيروزان المستخلصين من عظام وأرجل الدجاج لهما إنتاجية عالية وصلت فيه المرودود إلى 27% للعظام و 9.20% للأرجل و هذا بدرجة نزع للأستيل تقدر بـ 85.20% و 77.32% على التوالي.

وتم تأكيد النتائج باستخدام FTIR لذلك حصلنا على نطاق (O-H) في حدود 3448cm^{-1} للعينتين أمين عند امتداد (N-H) وأמיד I امتداد (C-O) علاوة على ذلك تم اكتشاف الطبيعة الغير متبلورة باستخدام جهاز XRD بناء على ذلك تم تحضير الهيدروجيل كيتوزان.

الملاحق

الملحق

قيم ترددات الإهتزاز للوظائف الكيميائية بواسطة الأشعة تحت الحمراء في الجدول التالي

Groupement	Liaison	Nombre d'onde	Vibration	Intensité
Alcools primaires	O-H	3640	Elongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	Elongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	Elongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	Elongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500-3410	élongation asymétrique	faible
Amides primaires	N-H	3500-3400	élongation asymétrique	faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	Elongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	Elongation	faible
≡C-H (alcynes)	C-H	3340-330	Elongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	Elongation	moyenne
=CH ₂ (alcènes)	C-H	3080- 2975	élongation asymétrique	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	2960- 2870	élongation asymétrique	forte
-CH ₂ -	C-H	2925- 2850	élongation asymétrique	forte
-C-H	C-H	2890	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720 ; 2650	élongation asymétrique	Faible ; moyenne
Nitrile	-C≡ N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations C-H	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte
Cétones linéaires	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
Alcane	C-C	1000-1250	élongation	forte
Alcène	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	élongation	variable
Alcyne	C≡C	2150-2100	élongation	faible

الملحق

Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	moyenne
-CH ₂ -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	1460 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	variable
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
(CH ₂ -) n	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible

الملحق

Groupement	Vibration	Nombre d'onde	Intensité
C_{sp}^2 -H (aromatique)	Valence	3030-3080	moyenne
C_{sp}^2 -H (aromatique) monosubstitué	Déformation hors du plan	690 – 770 730 - 770	forte forte
C_{sp}^2 -H (aromatique) o-disubstitué	Déformation hors du plan	735 - 770	forte
C_{sp}^2 -H (aromatique) m-disubstitué	Déformation hors du plan	680 – 725 750- 810	moyenne forte
C_{sp}^2 -H (aromatique) p-disubstitué	Déformation hors du plan	800 - 860	forte
C_{sp}^2 -H (aromatique) 1, 2,3-trisubstitué	Déformation hors du plan	685 – 720 770- 800	moyenne forte
C_{sp}^2 -H (aromatique) 1, 2,4 trisubstitué	Déformation hors du plan	800 – 860 860 - 900	forte moyenne
C_{sp}^2 -H (aromatique) 1, 3,5 trisubstitué	Déformation hors du plan	675 – 730 810 - 865	forte forte

ملخص: تهدف هذه الدراسة إلى تحضير وتوصيف الكيتين والكيروزان من عظام و أرجل الدجاج، بحيث يعتبر كل منهما عبارة بوليمير حيوي ومن مميزاته: غير قابل للذوبان في الماء، غير سام و قابل للتحلل، تم إستخراج الكيتين و الكيروزان بالطريقة الكيميائية، والتي تضم أربعة مراحل: إزالة المعادن - نزع البروتين - مرحلة التبييض - مرحلة نزع الأستيل، و تعتبر المرحلة الأخيرة من أهم المراحل حيث يتم فيها تحويل الكيتين إلى الكيروزان بحيث تكون نسبة نزع الأستيل %DD تفوق 75% للحصول على كيروزان قابل للذوبان في الوسط الحامضي؛ وهذا ما يؤهله لتحضير الهيدروجيل كيروزان ذو خصائص جيدة، في الأخير تم التأكد من هذه النتائج بتحليلها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و حيود الأشعة السينية (DRX).

الكلمات المفتاحية: بوليمير الحيوي، الكيتين، الكيروزان، هيدروجيل الكيروزان، توصيف.

Abstract: The aim of this study is to prepare and characterize chitin and chitosan from the bones and legs of chicken, so that each of them is a biopolymer and its characteristics are: insoluble in water, non-toxic and biodegradable. Chitin and chitosan were extracted by the chemical method, which includes four stages: Demineralization - Deproteinization - Decolorization - deacetylation, and the last stage is considered one of the most important stages in which chitin is converted to chitosan so that the removal percentage of deacetylation degree precente DD% is more than 75% to obtain soluble chitosan in an acidic medium; This qualifies it to prepare chitosan hydrogels with good properties. Finally, these results were confirmed by analyzing infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Biopolymer, Chitin, Chitosan, Chitosan Hydrogel, Characterization.