الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العالي

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : التكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

مـن إعداد الطالبــات:

بايزيد سمية — قدرية بن عمر

نبيلة غربي — معامير مروة

شروق زغدي

الموضوع

طرق صديقة للبيئة لتحضير وتوصيف الكيتين و الكيتوزان من فطر "Agaricus bisporus" – تطبيقات صناعية–

نوقشت في: 04/ 2023/06

أمام لجنة المناقشة:

د. بوغزال عبد السلام	استاذ محاضر (ب)	رئيسا	جامعة الوادي
د.زمالي جعفر	استاذ محاضر (ب)	مناقش	جامعة الوادي
د.هادية همامي	استاذ محاضر (أ)	مشرف	جامعة الوادي

الموسم الجامعي:2023/2022

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

أهدي ثمار الجهد هده لي قلبي العطاء والصدر الحاني ولديا العزيزين ألدان وضعا أسس بنياني المعرفي، إلى سندي في الحياة ومن سعى لنجاحي وكان لي عونا عند الشدائد زوجي العزيز، إلى أبنائي أحمد وائل و رودينة، إلي من كان لي خير معين إخواني وأخواتي، إلي زملاء في العمل، إلى كل الأصدقاء الدين كانوا برفقتي في أثناء الدراسة، إلى كل الأحباب ولا سيما جيراني، شكر لمن ساندني طول مسيرتي من قريب أو بعيد

سمية

الحمد لله الذي وفقنا لتثمّن هذه الخطوة فَي مسّيرتنا الدراسّية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح وبفضله مهداة إلى الوالدان الكرمين حفضهما الله وأدامهما نورا لدربَ ولكل العائلة الكرّيمة التَي ساندتنَي ولا تزال من أخوة وأخوات رؤية وصبرين والى رفيّقتَي وأختي الغالّية التَي كانت معً وقت الشدة إلهام والى كل من كان له أثر فَي حّياتي.

قدرية

إلى من أدين لها بكل شيء إلى جنتي ودنياي التي لولاها لما وصلت إلى هنا إلى التي لا يمكن للكلمات ان تفيها حقها أمي اهديها هاته الكلمات إلى والدي العزيز حفظه الله وإلى إخوتي هارون واسماعيل من كانوا سندا وعزوتا لي إلى رفيقات الدرب من سرت معهم هذا الطريق زهرة وكوثر وإلى الأقرب إلى قلبي إبنة عمي منال.

نبيلة

أهدي ثمرة وجهد هذا العمل إلى من افتخر بها من تعبت وسهرت وضحت ملاكي أمي إلى من أحمل اسمه بفخر أبي العزيز إلى إخوتي من ساندوني في هاته الرحلة إلى صديقتي فاطمة من تشاركت معها لحظات هذا المشوار وإلى جارتي وصديقتي مريم.

شروق

أهدي أسمى عبارات الشكر إلى سندي الدائم من كان خير داعم لي إلى زوجي العزيز الى من تربيت في كنفه وعزه أبي الحبيب إلى قدوتي ومأمني وأماني أمي رعاها الله الى من شاركتهم نفس الحضن إخوتي وأخواتي.

مروة

انّ تعليم الناس وتثقيفهم في حدّ ذاته ثروة كبيرة نعتز بها، فالعلم ثروة ونحن نبني المستقبل على أساس علمي

الشكر والعرفان

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"من سلك طريق يلتمس فيه علما، سهل الله له به طريقا إلى الجنة"

الحمد والشكر لله الذي أعطانا من فضله ورحمته ويسر لنا أمورنا ونور دروبنا لإنجاز هذا العمل المتواضع، سائلين الله أن يوفقنا ويسدد خطانا ويبسط لنا خيرات العلم ويوفقنا فيما تبقى منه راجين من الله مزيدا من النجاح والتوفيق والله سميع عليم مجيب الدعاء.

فإنا نتوجه بالشكر والتقدير لكل من علمنا حرفا ولأساتذتنا الفضلاء ونخص بالذكر للأستاذة الفاضلة **الدكتورة سمامي هادية** وأستاذتنا العزيزة **بن عمر إلهام** والدكتورة **سمية زيغود** على مساندتهن لنا ووقوفهن معنا في هذا العمل وعدم ادخارهن اي جهد في توجيهنا راجين من المولى عز وجل أن يمدهن بدوام الصحة والعافية والتوفيق في الدنيا والآخرة.

وبعدها الشكر موصول لكل من ساندنا في المسيرة الدراسية بداية بالوالدين ثم العائلة والأصدقاء والزملاء داعين الله سبحانه أن يرزقهم العفو والعافية.

الرمز	المعنى
β	بيتا
%	نسبة المئوية
KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم
Na_3PO_4	فوسفات ثلاثي الصوديوم
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
pH	درجة حموضة
HCl	حمض الهيدروكلوريك
NaOCl	هيبد كلوريد الصوديوم
H_2SO_4	حمض الكبريتيك
H_2O_2	فوق أكسيد الهيدروجين
NH_2	مجموعة امين
$H3O^+$	أيون الهيدرونيوم
H_2O	صيغة الماء
HNO	نيتروكسيل
DD	درجة نزع الأسيتيل
α	ألفا
CH_3COOH	حمض الخليك
HCOOH	حمض الميثانويك
HNO_3	حمض النتريك

PKa	ثابت الانحلال
OH	هيدروكسيل
$KMnO_4$	برمنغنات البوتاسيوم
K_2CO_3	كربونات البوتاسيوم
Na_2SO_3	كبريتيت الصوديوم
$CO(OH)_2$	هيدروكسيد الكوبالت
MgO	أكسيد المغنيسيوم
NaClO	هيبوكلوريت الصوديوم
KH2PO4	فوسفات البوتاسيوم أحادي القاعدة
MgSO4	كبريتات المغنيسيوم
UV-VIS	المطيافية فوق البنفسجية والمرئية
IR- ATR, FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
NMR	مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
DRX	انحراف الأشعة السينية
Pb^{+2}	شاردة الزنك
Ni^{+2}	شاردة النحاس
Fe^{+3}	شاردة الكادميوم
MB, $C_{16}H_{18}CIN_3S$	أزرق الميثيلين
Log	اللوغاريتم
M	مولاري

N	نظامي
°	درجة الزاوية
Mw	الوزن الجزيئي
DA	درجة الأستلة
Rayon X	شعاع الضوء غير المرئي
Ev	وحدة قياس الطاقة
q_e	السعة الوزنية
C_0	التركيز الابتدائي
C_e	التركيز النهائي
m	الكتلة
V	الحجم
C°	درجة الحرارة

قائمة الأشكال

الشكل		الصفحة
الفصل الأول		
الشكل1.I	التركيب الكيمائي للكيتين	5
الشكل2.I	التركيب الكيميائي للشيتوازن	6
الشكل3.I	أهم مصادر الكيتين والشيتوزان	6
الشكل4.I	عملية استخراج الكيتين والشيتوزان	15
الشكل5.I	أهم تطبيقات الكيتين والشيتوزان	18
الفصل الثالث		
الشكل1.III	فطر *Agaricus bisporus*	60
الشكل2.III	تقطع الفطر	60
الشكل3.III	مرحلة نزع المعادن	61
الشكل4.III	مرحلة نزع البروتينات	62
الشكل5.III	الكيتين منزوع لون	62
الشكل6.III	الشيتوزان	63
الشكل7.III	الخطوات الأساسية لاستخلاص الكيتين والشيتوزان	63
الشكل8.III	الصيغة الكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين	65
الشكل9.III	جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible).	66
الشكل10.III	صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR).	67
الشكل11.III	جهاز الأشعة السينية (DRX) (Rayon X)	70
الشكل12.III	أطياف UV-Visible لكيتين والشيتوزان.	71
الشكل13.III	أطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) للكيتين والشيتوزان.	73
الشكل14.III	أطياف (DRX) للكيتين والشيتوزان	74
الشكل15.III	يؤثر الوقت على تفاعل الشيتوزان على امتصاص بروميد الميثيل وكفاءة إزالة (%) من صبغة: (أ، ب) الكيتين، (ت، ث) الشيتوزان.	76

قائمة الجداول		
الجدول		**الصفحة**
الفصل الأول		
الجدول (1.I)	النسبة المئوية للكيتين الموجود في بعض مصادره الرئيسية	12
الجدول (2.I)	أمثلة من المذيب تعمل على إذابة الكيتين.	12
الجدول (3.I)	تجارب اذابة α- كيتين في المذيبات العضوية.	16
الجدول (4.I)	طرق مختلفة للاستخراج والتوصيف للكيتين والشيتوزان من الحشرات.	21
الجدول (5.I)	كفاءة إزالة صبغة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة للمعالجة المياه المستعملة.	23
الجدول (6.I)	تطبيقات الكيتين على حسب شكله.	25
الفصل الثالث		
الجدول (1.III)	يوضح المواد المستعملة في خطوات العمل..	59

العنوان	الصفحة
الإهداء	
شكر وعرفان	
قائمة الرموز	
قائمة الأشكال	
قائمة الجداول	
الفهرس	
المقدمة العامة	1
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الشيتوزان	
I. عموميات حول الشيتوزان	
I.1. نبذة تاريخية	5
I.2. تعريف الكيتين	6
I.3. تعريف الشيتوزان	6
I.4. مصادر الكيتين والشيتوزان	7
I.5. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتين والشيتوزان	8
I.5.1. الخصائص الفيزيائية للكيتين والشيتوزان	9
I.5.1. 1. الكتلة المولية	9
I.5.1. 2.درجة نزع الأستيل (DD)	9
I. 5. 1. 3. القابلية للذوبان	9
I.5.1. 4.اللزوجة	12
I.5.2.الخصائص الكيميائية للكيتين والشيتوزان	13
I. 2.5 .1. الخاصية الحمضية القاعدية	13
I.2.2.5. تشكيل معقد (عامل مخلب)	13
I. 5. 2 .3. مبادل أيوني	14
I.5. 2. 4. المرونة	14
5. المرونة	14
I.6.مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان	14
I. 6. 1. نزع المعادن (Demineralization)	14

I.6.2. نزع البروتينات (Deproteinization)	15
I.6.3. إزالة الملونات (Decolourisation)	15
I.6.4. مرحلة نزع الأسيتيل	15
I.7. تطبيقات الكيتين والشيتوزان	18
I.7.1. التطبيقات في مجال الزراعة	19
I.7.2. التطبيقات الطبية الحيوية	19
I.7.3. تطبيقات صناعية "معالجة المياه المستعملة "	20
I.7.4. التطبيقات الصناعية "المواد الغذائية"	21
I.7.5. صناعة مواد تجميل	22
I.7.6. صناعة الورق والنسيج	22
I.7.7. تطبيقات المواد الأخرى	22
مراجع الفصل الاول	24
الفصل الثاني: دراسات سابقة	
مقدمة	31
II.تلخيص الدراسات السابقة	31
II.1. الدراسة الأولى	31
II.2. الدراسة الثانية	32
II 3. الدراسة الثالثة	33
II 4. الدراسة الرابعة	34
II .5. الدراسة الخامسة	35
II .6. الدراسة السادسة	37
II.7. الدراسة السابعة	38
II.8. الدراسة الثامنة	39
II.9. الدراسة التاسعة	40
II.10. الدراسة العاشرة	41
II.11. الدراسة الحادية عشرة	42
II.12. الدراسة الثانية عشرة	43

II.13. الدراسة الثالثة عشرة	44
II.14. الدراسة الرابعة عشرة	46
II.15. الدراسة الخامسة عشرة	47
II.16. الدراسة السادسة عشرة	48
II.17. الدراسة السابعة عشرة	49
II.18. الدراسة الثامنة عشرة	50
II.19. الدراسة التاسعة عشر	51
II.19. الدراسة عشرون	53
مراجع الفصل الثاني	56
الفصل الثالث:الجزء العملي /النتائج والمناقشة	
مقدمة	44
III .1. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة	59
III.1.1. المواد الكيميائية	59
III .1. 2. الأجهزة	59
III.2. تحضير المادة الأولية	60
III.1.2. تجميع الفطر	60
III.2.2. التحضير	60
III.3. خطوات استخلاص الكيتين والشيتوزان	61
III.1.3 . نزع المعادن (Demineralization)	61
III.2.3 . نزع البروتينات (Deproteinization)	61
III.3.3 . إزالة الملونات(Decolourisation)	62
III.4.3 . مرحلة نزع الأستيل(Deacetylation)	62
III.4. دراسة فعالية إزالة الملوث من وسط مائي	64
III.1.4. تجربة إزالة الصبغة أزرق المثيلين من مياه المستعلة	65
III.5. دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للعينات	65
III.5. 1. التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible)	65
III .2.5. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR)	66

III.3.4. انحراف الأشعة السينية (Rayon X) (DRX)	68
III.6. النتائج والمناقشة.	70
III.6. 1.مردود الكيتين والشيتوزان	70
III.6.2. مناقشة نتائج الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)	71
III.6. 3. مناقشة نتائج الأشعة تحت الحمراء	71
III.6. 4. مناقشة نتائج الأشعة السينية	73
III.6. 5. تطبيق امتزاز صبغة أزرق المثيلين	74
مراجع الفصل الثالث	76
الخاتمة العامة	78

المعجزة الكبرى

يعد تلوث المياه بسبب وجود الأصباغ الاصطناعية أحد الموضوعات البحثية ذات الأهمية في العالم المعاصر ومشكلة بيئية خطيرة لذلك، يجب إزالة الأصباغ العضوية بشكل صحيح قبل تصريفها في النُظم المائية للحفاظ على صحة الإنسان والنظام البيئي، حيث تم العثور على الامتزاز ليكون وسيلة فعالة للغاية ورخيصة من بين جميع طرق معالجة مياه الصرف الصحي المتاحة، نظرًا للتركيز العالي لمجموعات – OH و $-NH_2$ في الهيكل البوليمر للكيتين ومشتقاته، فهي بوليمرات صديقة للبيئة لامتصاص الأدوية والأصباغ والمعادن الثقيلة[1, 2].

يعتبر الكيتين والشيتوزان أمثلة على البوليمرات الحيوية التي تلتقي اهتمامات بحثية كبيرة بسبب تطبيقاتها المحتملة في الزراعة، الغذاء، الطب الحيوي، المستحضرات الصيدلانية، صناعة الورق، الصناعات النسيجية، مستحضرات التجميل ومعالجة المياه المستعملة[3, 4].

الكيتين عبارة عن عديد السكاريد الخطي، يتم إنتاج ما يقرب من 100 مليار طن من الكيتين عن طريق القشريات والرخويات والحشرات والفطريات والكائنات الحية ذات الصلة كل عام، عندما تفقد وحدات أسيتيل د–جلوكوزامين في الكيتين مجموعات الأسيتيل في عملية نزع الأسيتيل، يسمى جزيء الشيتوزان[5].

على الرغم من أنه يمكن استخلاص الكيتين والشيتوزان من العديد من الكائنات البرية والمائية، إلا أن الكيتين والشيتوزان التجاريين يتم استخراجهما في الغالب من نفايات القشريات (مثل سرطان البحر والجمبري)، إلى أنه لديه مشاكل متعددة منها تكلفة عالية مرتبطة بتنقية مستخلصات الكيتين من القشريات، بالإضافة إلى المواد المسببة للحساسية التي قد تمتلكها للأفراد المعرضين لخطر كبير من هذه القشريات والمأكولات البحرية ، علاوة على ذلك فإنه يمكن إيجاد مصادر نباتية متجددة بديلة لاستخراج الكيتين والشيتوزان وهذا أمر في غاية الأهمية[6]، وذلك تهدف دراستنا لاستخلاص الكيتين والشيتوزان من الفطر وتطبيقه في معالجة المياه المستعملة .

تشتمل الدراسة على ثلاث فصول:

الفصل الأول: عموميات حول الكيتين والشيتوزان.

الفصل الثاني: دراسات سابقة.

الفصل الثالث: الجزء العملي والنتائج والمناقشة.

ختاما وفي الخلاصة العامة حول هذه الدراسة تعرض مدى تحقيق الأهداف المرجوة من الدراسة وذلك من خلال النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة

[1] *R. Al-Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, et al., "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety," Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 231, p. 113160, 2022.*

[2] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, pp. 275-290, 2019.

[3] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, H. B. Temam, H. Zaoui, and A. Barhoum, "Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from Pimelia Payraudi Latreille for antibacterial applications," *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 39, p. 19, 2023.

[4] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. G. Abdelaziz, and A. Barhoum, "Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-11, 2023.

[5] T. Huq, A. Khan, D. Brown, N. Dhayagude, Z. He, and Y. Ni, "Sources, production and commercial applications of fungal chitosan: A review," *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2022.

[6] J. Chakravarty and T. A. Edwards, "Innovation from waste with biomass-derived chitin and chitosan as green and sustainable polymer: A Review," *Energy Nexus*, p. 100149, 2022.

الفصل الاول:

عموميات حول

الكيمياء والتيموزاة

تعتبر البوليمرات الطبيعية ذات المصادر العضوية النباتية و الحيوانية (البقايا أو النفايات) بسبب وفرتها(محلية التواجد) كذا انخفاض تكلفتها وقابليتها للتحلل إذ تتميز هذه الأخيرة باحتوائها على مكونات مفيدة ، تتشكل البوليمرات الطبيعية من خلال وحدات أكثر تعقيدا من البوليمرات الصناعية مثل السكريات والأحماض الأمينية وغيرها، فهي ذات تركيب معقد نوعا ما وغالبا ما تحتوي على مجاميع وظيفية فعالة عديدة ، من أمثلتها : السيليلوز، النشأ، الصمغ، المطاط الطبيعي، القطن، البروتينات، الأحماض وغيرها أو المصادر اللاعضوية مثل الكيتين والشيتوزان.

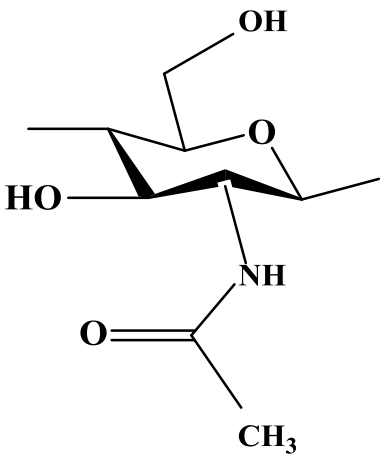
1.I. نبذة تاريخية

تم اكتشاف الكيتين لأول مرة من قبل العالم الإنجليزي *Hachett* الذي قدم تقريرا عن مادة مقاومة للمواد الكيميائية سنة 1977 و نظرا لأنه لم يتابع اكتشافاته فقد تم نسب اكتشاف الكيتين إلى البروفيسور الفرنسي *Henri Brconnot*، الذي قام بعزل مادة ليفيه من نوع معين من الفطريات سنة1811، حيث لاحظ أن هذه المادة غير قابله للذوبان في المحاليل المائية الحمضية، وفي سنة 1823 و من خلال العديد من الابحاث تم العثور على نفس المادة في بعض الحشرات حيث سميت هذه المادة بالكيتين وهي كلمة مشتقة من Kitos أصلها يونانية و تعني السترة أو الغطاء، واكتشف العالم *لاسين* في سنة 1843 وجود النيتروجين في الكيتين.

وقد تم الحصول على الشيتوزان لأول مرة من الكيتين في محلول قلوي قوي حيث لوحظ أن المركب الناتج كان غير قابل للذوبان في الأحماض العضوية، بالإضافة إلى ذلك فقد عرف العالم *F. Selies* أن الشيتوزان هو الشكل المنزوع الأستيل من الكيتين، ولكن بالرغْم من كل هذه الدراسات لم يتم تحديد التركيب الكيميائي إلا بعد مرور 50 سنة وهذا باعتماد علم البلورات و طرق التحليل الطيفي التي ساهمت بشكل كبير في تقدم هذا النوع من الإنجازات [1].

2.I.تعريف الكيتين $(C_8H_{13}O_5N)n$:

الكيتين هو البوليمر الحيوي الأكثر وفرة في الطبيعة بعد السليلوز وهو مركب عديد السكاريد (أحد أنواع السكريات) وهو بوليمر مكون من اتحاد أعداد كبيرة من السكريات الأحادية برابطة جليكوزيد كما في موضح في **الشكل (1.I)** ، تحتوي الهياكل الخارجية بصفة عامة على كيتين (20 -30%)، بروتين (40 - 30%) (30-50 %) كربونات الكالسيوم و تتباين هذه النسب باختلاف نوع القشريات و فصول السنة إذ تتراوح نسبة الكيتين في الروبيان من 6 إلى 58 % و الجمبري من (77 –60%)، يتألف الكيتين من ارتباط وحدات متشابهة من N- acetylglucosamine مع بعضها بروابط β(1← 4) مكونة من سلاسل خطية غير متفرعة يتراوح عدد ما بين 2000- 3000 وحدة [2].

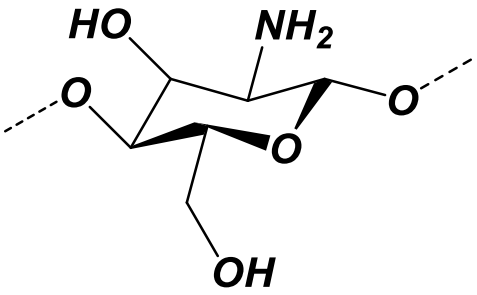


الشكل (1.I): التركيب الكيميائي للكيتين.

3.I.تعريف الشيتوزان $(C_6H_{11}O_4N)n$:

الشيتوزان هو بوليمر حيوي عديد السكاريد مشتق من الكيتين والذي يتم الحصول عليه من القشرة الخارجية لجميع المفصليات (القشريات والحشرات والهياكل الداخلية لراسيات الأرجل الحبار الروبيان الكركند.... إلخ) ويتم الحصول عليه بشكل رئيسي من قشرة الجمبري، وهو بوليمر غير سام ومتوافق حيويا ونشطا بيولوجيا وقابل للتحلل، وهو عبارة عن بوليمر خطي يتكون من وحدات D - glucosamine ،

N - acetyl - D – glucosamine مرتبطة بواسطة السندات β(1← 4) ويتم إنتاجه بشكل أساسي بواسطة عملية نزع الأستيل من الكيتين[3, 4].



الشكل (2.I): التركيب الكيميائي للشيتوزان.

4.I. مصادر الكيتين والشيتوزان

يتواجد الكيتين في الطبيعة عند مختلف الكائنات الحية الحيوانية بالإضافة إلى الخمائر والفطريات، فبشكل أساسي في الهيكل الخارجي للحشرات والقشريات، وعلى جدران الخلايا الفطرية وهو يشكل جزيئات الرخويات ورأسيات الأرجل كما يوجد الكيتين أيضًا في الفقاريات وقشور السمك وبعض قشور البرمائيات مثل سرطان البحر والجمبري يمكننا توضيح أهم المصادر في الشكل الموالي (**الشكل (3.I)**).

الشكل (3.I): أهم مصادر الكيتين والشيتوزان.

استناد للدراسات السابقة يمكننا تلخيص نسب تواجد هذه المادة في كل مصدر **الجدول (1.I)** :

الجدول (1.I): النسبة المئوية للكيتين الموجود في بعض مصادره الرئيسية [5, 6].

مصدر	نسبة الكيتين (%)
السلطعون	20-40
سرطان البحر	20-40
الجمبري	20-40
الصراصير	30-42
الذباب	45
الطحالب	4.5
الخمائر	0.45
الفطريات *Filamentous*	10-40
Aquatic molds	58
الحبار	6-40
ألاخطبوط	6-40
دودة الأرض	0.2-38

I.5. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتين والشيتوزان:

يحتوي الكيتين على خصائص مماثلة للسليلوز فيما يتعلق بقابليته للتجديد، والتحلل البيولوجي، والتوافق الحيوي، اللاسمية، وهيكلها يجعلها غير قابلة للذوبان في الماء أو في المذيبات العضوية وفعاليتها البيولوجية الملفتة للاهتمام كتأثيرها القوي كمضاد للجراثيم وخصائص بيولوجية أخرى مثل فعلها المضاد للأورام أو المسكن للآلام، كذا خصائصها الميكانيكية: خصائص الامتزاز (مع أيونات معدنية أو مركبات عضوية

كارهة للماء) و يسمح وجود المجموعات الوظيفية (الهيدروكسيل والأسيتاميد والأمين) للكيتين بأن يكون له قدرة تعديل كيميائية أكبر من السليلوز.

I.1.5. الخصائص الفيزيائية للكيتين والشيتوزان:

I.1.5. 1. الكتلة المولية:

تعتبر الكتلة المولية من أهم الخصائص التي تؤثر على طبيعة البوليمر ومن الطرق المستخدمة لتحديد الكتلة الجزيئية للشيتوزان هي مقياس اللزوجة والكروماتوغرافيا، ويعتبر مقياس اللزوجة أبسط وأسرع طريقة للقياس، يختلف الوزن الجزيئي للشيتوزان باختلاف المصدر والمواد الخام وطريقة تحضيره، بحيث يمكن أن تسبب العوامل التجريبية في تحليل الشيتوزان مما يؤدي إلى انخفاض وزنه الجزيئي[6].

I. 5. 1. 2. درجة نزع الأسيتيل (DD):

وهي النسبة المولية لإزالة مجموعات الأستيل (N-acétyle)،تؤثر درجة نزع الأستيل على جميع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان (الكتلة الجزيئية، واللزوجة، وما إلى ذلك)، فهو أهم ما يميز خصائص الشيتوزان، يؤثر على خصائص السلاسل الجزيئية للبوليميرات وسلوكها في المحلول مثل: قابلية الذوبان والمرونة، هناك عدت طرق لتحديد قيمة (DD) منها: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية(UV-Visible)، والرنين المغناطيسي النووي(NMR) ...، ومع ذلك فإن أبسط طريقة هي طريقة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحديد المجموعات الوظيفية [6-8].

I. 5. 1. 3. القابلية للذوبان:

تعتمد خصائص الشيتوزان بشكل أساسي على الكتلة المولية (التي غالبًا ما تكون عالية جدًا كما هو الحال بالنسبة لجميع السكريات) ودرجة نزع الأسيتيل (DD%).

يذوب هذا الأخير فقط في وسط حمضي عن طريق بروتون مجموعات الأمين الموجودة في الجزيء الكبير، توضح المعادلة الكيميائية التالية حالة تأينه في الوسط الحامضي:

$$Chitosan - NH_2 + H_3O^+ \leftrightarrow Chitosan - NH_3^+ + H_2O$$

ثابت الحموضة pka للشيتوزان يساوي تقريبًا 6،3 وبالتالي عندما تكون نسبة درجة نزع الأستيل (DD%) منخفضة، أي عندما تكون مجموعات الأمين بكميات صغيرة، فإن الشيتوزان شحيح الذوبان.

بشكل عام عند توفر الشيتوزان بنسبة درجة نزع الأستيل (DD%) تفوق 70% فان قابلية ذوبانه في الأوساط المائية أكبر ، وبالتالي فإن لزوجة هذه المحاليل تعتمد على الأس الهيدروجيني و درجة نزع الأستيل في الواقع، تحدد هاتان المعلمتان كثافة الشحنة في سلسلة البوليمر عندما يكون هذا مرتفعًا، تكون سلاسل البوليمر ممتدة جدًا وتكون اللزوجة عالية، من ناحية أخرى عندما يكون البوليمر مشحونًا بشكل خفيف، تكون السلاسل في شكل كرات إحصائية تتميز بلزوجة منخفضة، وقد درس عدد من المؤلفين تأثير الأس الهيدروجيني و درجة نزع الأستيل على لزوجة الشيتوزان في المحلول[9].

أمثلة على قدرة إذابة الكيتين وفق للمعلومات المطروحة حول الكيتين المستخدم، كما هو موضح في **الجدول (2.I)**.

الجدول (2.I): أمثلة من المذيب تعمل على إذابة الكيتين.

المذيب	معلومات الكيتين	شروط	ذوبان الكيتين (%wt)	المرجع
1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride	n.a.[a] α-Chitin (η=35 cp, DA=99%)[b,c] β-Chitin (η=15 cp)[b] β-Chitin (η=15 cp)[b]	 110 °C, 5 h 110 °C 110 °C 110 °C	10 Partially soluble Partially soluble Partially soluble	[11 ,10]

[10]	6 6-7 3	110 °C 110 °C 110 °C	α-Chitin (η=35 cp, DA=99%)[b,c] β-Chitin (η=15 cp)[b] β-Chitin (η=278 cp) [b]	1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate
[12]	3.8	MW[b]	Pure and practical grade	1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate
[12]	3.5 1.5	100 °C, 19 h 100 °C, 19 h	Pure grade Practical grade	1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride
[13]	5-7	100 °C, 48 h	α-Chitin (DA=94.6%)[c]	1-Allyl-3-methylimidazolium Bromide
[14]	0.5	<45 °C	DA=91.6%[c], Mv=1.23x105 g/mol[d]	1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride
[14]	5	110 °C	DA=91.6%[c], Mv=1.23x105 g/mol[d]	1-Allyl-3-methylimidazolium Acetate
[14]	1.5	<60 °C	DA=91.6%[c], Mv=1.23x105 g/mol[d]	1-Methyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate
[14]	1.5	<60 °C	DA=91.6%[c], Mv=1.23x105 g/mol[d]	1-Ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate

[c]DA = درجة الاستلة ، **[b]η** = اللزوجة، **[e]MW**= تسخين الميكروويف

[a]n.a= لم يحدده المؤلفون، **[d]Mv** = الوزن الجزيئي الغرام .

مذيبات من فئة أخرى تم العمل عليها من خلال دراسات سابقة ومن خلالها يمكن ملاحظة التأثير والاختلافات بينها:

الجدول (I. 3): تجارب إذابة α- كيتين في المذيبات العضوية [15] .

مذيب	شروط الذوبان	الذوبان [b] (wt%)
γ-فاليرولاكتون	التقليب والتسخين في 100°C	α-chitin
γ-فاليرولاكتون في1% بالوزنLiCl	التقليب والتسخين في 40°C	NS
ميثيل تتراهيدروفوران	التقليب والتسخين في 75°C	NS
2-ميثيل فوران	التقليب والتسخين في 55°C	NS
ديميثيلفوران	التقليب والتسخين في 75°C	NS
إيثيل لاكتات	التقليب والتسخين في 100°C	NS
γ-هيكسالاكتون	التقليب والتسخين في 100°C	NS
كربونات البروبيلين	التقليب والتسخين في 90°C	NS
N- ميثيل مورفولين N- أكسيد أحادي (~13.3 wt%H_2O)	التقليب والتسخين في 90°C	NS
ثنائي ميثيل سلفوكسيد	التقليب والتسخين في 90°C	NS
هيدروكسيد الكولين في 45% بالوزن H_2O	التقليب والتسخين في 60° C	NS
هيدروكسيد رباعي بيوتيل فوسفونيوم في 60% بالوزن H_2O هيدروكسيد رباعي بيوتيل فوسفونيوم في 40% بالوزن H_2O	التقليب والتسخين في 25°C التقليب والتسخين في 25°C	NS
التحريك المغناطيسي		[b]NS=غير قابل للذوبان

I.5.1. 4.اللزوجة:

تعتمد لزوجة الشيتوزان على درجة نزع الأستيل (DD%) لهذا البوليمر فكلما كانت كبير، وجد عدد أكبر من مجموعات الأمين الحرة، وبالتالي زيادة قابلية الشيتوزان للذوبانية، ولزوجة أكبر فهي تتناسب طردا مع تركيز البوليمر والوزن الجزيئي (تزداد اللزوجة مع زيادة الوزن الجزيئي)، وعكسا مع درجة الحرارة (تـنخفض مع زيادة درجة الحرارة)، والرقم الهيدروجيني (كلما انخفض، زادت اللزوجة).

لتحديد اللزوجة، هناك طرق مختلفة، الأكثر استخدامًا هو مقياس اللزوجة[16, 17].

I.5. 2.الخصائص الكيميائية للكيتين والشيتوزان [18]:

I.5. 2.5 .1. الخاصية الحمضية القاعدية :

الشيتوزان قابل للذوبان في الأحماض المخففة بفضل بروتونات مجموعات الأمين الوظيفية، في الواقع قابلية الذوبان في الشيتوزان مختلفة تعتمد المحاليل على شكلها الحمضي القاعدي كمؤشر، فإن خصائص الذوبان المميزة للشيتوزان هي:

- ❖ في شكل أمين حر ($R\text{-}NH_2$) قابل للذوبان في المحاليل الحمضية.
- ❖ غير قابل للذوبان عند درجة الحموضة> 6.5.
- ❖ قابلية محدودة للذوبان في H_3PO_4، غير قابل للذوبان في H_2SO_4.
- ❖ غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية، في شكل أمين كاتيوني ($R\text{-}NH_3^+$).
- ❖ قابل للذوبان عند درجة حموضة <6.5 مع اتساق لزج.
- ❖ تشكل المحاليل مواد هلامية مع polyanions.
- ❖ قابلة للذوبان في مخاليط الماء والكحول.
- ❖ يعتمد ثابت الحموضة pKa للصورة الأمينية الموجبة $R\text{-}NH_3^+$ على درجة نزع الأسيتيل ودرجة تحييد مجموعة NH_3^+ المقابلة.

I.5. 2.5.2. تشكيل معقد (عامل مخلب):

الشيتوزان له خاصية معقدة، فهو مركب مع أيونات المعادن، وفي الواقع، من المعروف أن الشيتوزان يمتلك خصائص مخلبية جيدة؛ تظهر مجموعات الأمين NH_2^- الموجودة في سلاسل السكاريد تفاعلات قوية مع أيونات المعادن، يسمح وجود مجموعات أمين حرة ومجموعات هيدروكسيل، حاملة لأزواج الإلكترونات الحرة، لجزيء الشيتوزان بتكوين مجمعات تنسيق مع غالبية الكاتيونات المعدنية (Pb^{+2}، Ni^{+2}، Fe^{+3}، Co^{+2} إلخ) التي يلعب فيها دور المُجمع[19-21].

I. 5. 2 .3. مبادل أيوني:

في وسط حامضي (تركيز منخفض)، يعطي الشكل الموجب $R\text{-}NH_3^+$ الشيتوزان دورًا كمبادل أيوني[22].

I.5. 2. 4. المرونة:

عموما ما يعتبر الشيتوزان بخاصية كاتيون خطي مرنا ، فهذه الأخيرة تتناقص مع درجة نزع الأستيل (DD%)، وفي الواقع سلاسل الشيتوزان التي لديها درجة نزع الأستيل تساوي 85% مرنة فقط عند درجة حموضة أكبر من 3[23, 24].

I.6.مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان :

يمكن تحضير الكيتين والشيتوزان من الفطر بخطوات تتضمن إزالة البروتينات والأصباغ والعناصر المعدنية ومن ثم إزالة مجاميع الأسيتيل للحصول على الشيتوزان باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة مرتفعة والتي تسبب انتزاع مجموعات الأسيتيل عن طريق تحطيم جزء من المعقد N-acetyl مع تكوين وحدات متكررة من D-glucosamine الحاوي على مجاميع أمين حرة ، هناك العديد من الطرق التي تم تطويرها لاستخلاص الكيتين والشيتوزان وبصفه عامة تشمل هذه الطرق عمليات نزع المعادن والبروتينات ونزع الملونات وأخيرا نزع الأسيتيل[17, 25, 26] خطوات الاستخلاص انظر **الشكل (I.4)**.

I.6. 1. نزع المعادن (Demineralization):

تعتمد عملية نزع المعادن من الفطر على المعالجة الحمضية بإستخدام بعض الأحماض مثل: HCl،HNO، CHCOOH،HCOOH وتتفاعل هذه الأحماض مع المعادن لتنتج أملاحا قابلة للذوبان مثل تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الكالسيوم وتتحول الى كلوريد الكالسيوم، مع إزالة الأملاح عن طريق عملية الترشيح[27, 28].

I.6. 2. نزع البروتينات (Deproteinization):

في الحالة الطبيعية للكيتين يكون مرتبط مع البروتين ويتم انتزاعه عن طريق المعالجة القلوية باستخدام أحد الكواشف الشائعة مثل: Na_2CO، Na_2HCO_3، KOH، K_2CO_3 ، $CO(OH)_2$ Na_2SO_3، Na_2HSO، Na_3PO_4، Na_2S وعادة ما يتم استخدام هيدروكسيد الصوديوم NaOH [27].

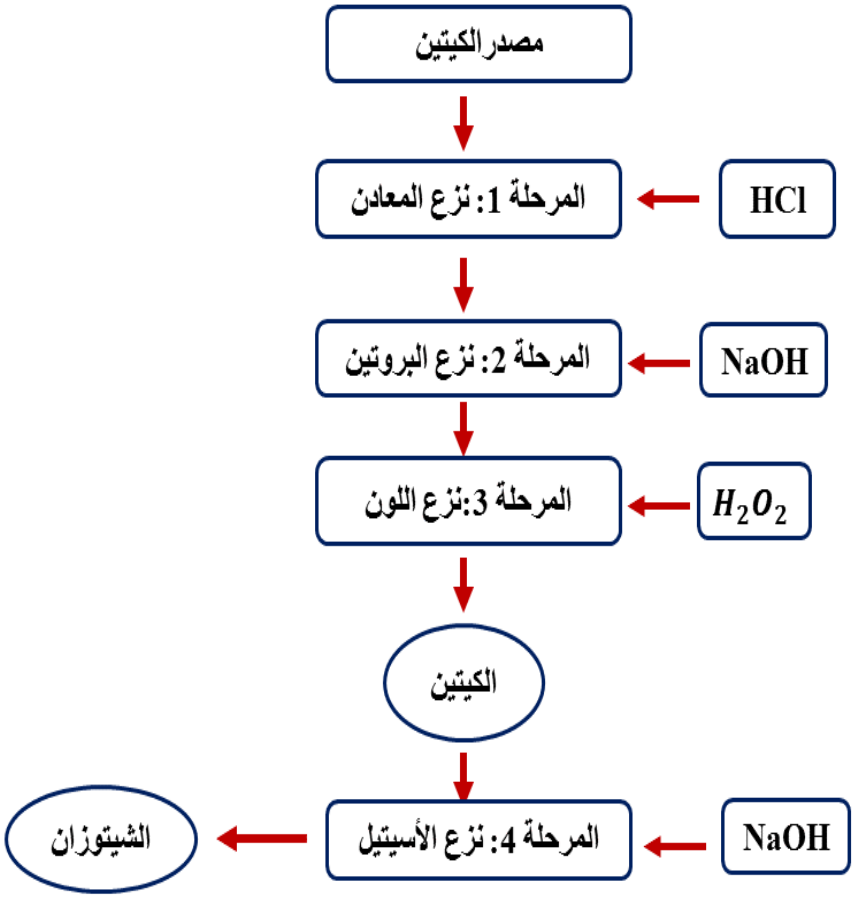
I.6. 3. إزالة الملونات (Decolourisation):

تعتبر عملية ازالة اللون هي المرحلة الأخيرة من تحضير الكيتين بعد المعالجة الحامضية والقاعدية في هذه المرحلة يتم التبييض(نزع الأصبغة العضوية) وذلك باستخدام الأسيتون، الإيثانول، بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 أو أي خليط مذيب عضوي أخر [27].

I.6. 4. مرحلة نزع الأسيتيل:

مرحلة نزع الأسيتيل هي اماهة مجموعات الأسيتيل المتواجدة في الكيتين من أجل تكوين مجموعات أمينية NH_2 للحصول على الشيتوزان، تتم هذه العملية بإستعمال المعالجة القلوية مثل استخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو البوتاسيوم المركز وتؤثر على مردود العملية عدة عوامل كدرجة الحرارة ومدة التفاعل وتركيز المحلول وكمية وكثافة الكيتين وحجم جزيئاته وتسمح دراسة العوامل السابقة بإنتاج الشيتوزان ذو جودة عالية ومقاوم للتحلل[27].

يمكننا تلخيص ما تم وصفه في مراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان في **الشكل (4.I)** المبين أدناه:



الشكل (4.I): عملية استخراج الكيتين والشيتوزان[28].

بالنظر إلى جملة المراحل وبالعودة إلى دراسات تجريبية يمكننا تلخيص أهمها مع توضيح أهم النتائج فيها من خلال **الجدول (4.I)**:

الجدول (4.I): طرق مختلفة للاستخراج والتوصيف للكيتين والشيتوزان.

المصدر	مرحلة نزع المعادن	مرحلة نزع البروتين	مرحلة نزع اللون	مرحلة نزع الاسيتيل	مردود الكيتين	مردود الشيتوزان	المرجع
LPO	0,35 مولاري من CH_3COO H عند درجة حرارة 95 °C لمدة 5 ساعات	1مولاري من NaOH عند درجة حرارة 121°C لمدة 15 دقيقة	10غرام / ليتر من برمنجنات البوتسيوم لمدة ساعة	حمض الأسيتيك الماء المقطر	17.59	0.37	[29]
Phyllophora Ribis	2 مولاري حمض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة 60° لمدة 15 ساعة	2 مولاري من NaOH عند درجة 85° لمدة 24ساعات	1ساعة الكلوروفورم الميثانول	NaOHعند درجة حرارة C ° 130 لمدة4 ساعات	9.9	75.3	[30]
Lasctarius Vellereus	250 مل من حمض الهيدروكلوريك لمدة 15ساعة	2 مولاري من NaOH عند درجة 85° لمدة24ساعات	1ساعة الكلوروفورم الميثانول	NaOH عند درجة حرارة 130 °C لمدة4 ساعات	11.4	73 .1	[30]
Titanicus Termitomyces	37% من حمض هيدروكلوريك	1مولاري من NaOH عند درجة حرارة 45°C	96% من الإيثانول	96% من حمض الأسيتيك	38.04	–	[31]
Fomes FOmentarius	2 مولاري من محلول حمض الهيدروكلوريك عند 100°C	2 مولاري محلولNaOH عند درجة حرارة 140 درجة مئوية لمدة ساعة	محلول الماء المقطر والميثانول والكلوروفورم لمدة ساعتين	–	2.4	–	[32]

	درجة مئوية لمدة ساعتين						
R,orgge	_	1نظامي من هيدروكسيد	ماء المقطر	2% من حمض اسيتيك عند درجة حرارة 95 مئوية لمدة 24ساعة	_	14	[33]
Agaricus Bisporus	الماء المقطر 95% من الإيثانول	1 نظامي من NaOH عند درجة الحرارة C ° 95 لمدة 30 دقيقة	2% حمض الأسيتيك عند درجة حرارة 95 °C لمدة 6 ساعة	10 مل من حمض استيك عند درجة حرارة 25°C	16	40	[30]
Aspergilles Oryzae	_	W/V 1:40) من) هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة 90 °C لمدة 3 ساعات	ماء مقطر	10%من حمض الأسيتيك لمدة6 ساعات عند درجة حرارة الغرفة	_	15.12	[30]

I.7. تطبيقات الكيتين والشيتوزان:

في السنوات الأخيرة، حظي الكيتين والشيتوزان أيضًا باهتمام كبير في عديد من مجالات بسبب خصائصه جيدة وتوافقه حيوي، يوضح **الشكل (I.5)** أهم التطبيقات الأساسية لكيتين والشيتوزان.

الشكل (5.I): أهم تطبيقات الكيتين والشيتوزان.

1.7.I. التطبيقات في مجال الزراعة:

نظرا لأن الزراعة المستدامة أصبحت أكثر اهتماما في السنوات الأخيرة، تم استخدام الكيتين ومشتقاته بشكل كبير في هذا المجال لامتلاكه عدة خصائص ومن استعمالاته:

- يستخدم الكيتين كمكون لتحضير الأسمدة ويعتبر "سمادا عضويا "من" نوع النيتروجين."
- يعمل كمبيد حيوي (مبيد للفطريات، مضاد للفيروسات مبيد حشري).
- مادة تعزز الآليات الدفاعية الطبيعية في النبات ومنشط بيولوجي يحسن إنتاجيته.
- مانع تسرب للخشب ومانع للتسرب للأوراق.
- معامل معالج للبذور بعملية الطلاء بمادة كيميائية أو بيولوجية لها خصائص مفيدة للنبات[35 ,34].

2.7.I. التطبيقات الطبية الحيوية:

يظهر الكيتين ومشتقاته في العديد من المجالات الصناعة الطبية، مثل جراحة العظام واللثة، وهندسة الأنسجة، والتئام الجروح، وكذلك التطبيقات الصيدلانية في توصيل الأدوية وعدسات لاصقة، وأدوية العين، وضمادات الحروق كما تم توضيح التطبيقات الطبية الحيوية الأخرى على سبيل المثال، كأجهزة طبية، و

تم اختبار الشيتوزان أيضًا للتحقق من تفاعلات الدَّم ، والأدوية الخافضة للضغط، والمضادة للسرطان، ومراقبة نسبة الكوليسترول في الدَّم، ومضادات الإلتهابات، وتثبيط الأورام، ومضادات الفيروسات، وتثبيط ترسبات الأسنان، عامل مضاد للفطريات، وتأثير فقدان الوزن ... إلخ[36, 37].

I.3.7. تطبيقات صناعية "معالجة المياه المستعملة ":

من أبرز استخدامات الكيتين ومشتقاته امتصاص أيونات المعادن الثقيلة من المحاليل المائية بسبب ميل الشيتوزان إلى التكتل أو تكوين الهلام في المحاليل الحمضية لي احتوائه على مجموعات وظيفية هيدروكسيل تفاعلية (OH) وأمين (NH_2) وعلى الرغم من كونها مسؤولة بشكل أساسي عن امتصاص أيونات المعادن، إلا أن مواقع الارتباط النشطة هذه ليست متاحة بسهولة للامتصاص وعليه يتم استخدام طرق مختلفة لتعديل الشيتوزان لتجنب هذه المشكلة ، كما يمتلك الشيتوزان أيضا قدرة على امتصاص الأصباغ وتركيزات صغيرة من الفينولات وثنائي الفينيل متعدد الكلور الموجود في مياه الصرف الصناعي.

أظهرت دراسة أنه يمكن أيضا استخدام الشيتوزان لتحطيم بروتين النظام الغذائي والمواد الكيميائية الأخرى سالبة الشحنة الموجودة في مجاري مياه الصرف الصحي ومنافذ المعالجة كما تشير بعض التقرير الحديث إلى أن زيادة جرعات الشيتوزان في مياه الشرب تؤدي إلى تقليل التعكر والتوصيل الكهربائي، ودرجة الحموضة، وتحسن جودة المياه عن طريق ترسيب معظم الأملاح، زيادة على ذلك تم العثور على شيتوزان أكثر فعالية ضد البكتيريا سالبة الجرام بالمقارنة مع البكتيريا موجبة الجرام، لذلك جعلت هذه الخصائص الفريدة والجديد عاملا واعدا لتنقية المياه لجعلها صالحة للشرب للاستخدام البشري[37-39].

أمثلة على قدرة كفاءة إزالة صبغة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة للمعالجة المياه المستعملة. كما هو موضح في **الجدول (5.I)** .

الجدول (5.I): كفاءة إزالة صبغة من الشيتوزان المستخرج من مصادر مختلفة للمعالجة المياه المستعملة.

الممتزات	المصدر	الصبغة	كفاءة الإزالة الصبغة (%)	المرجع
الشيتوزان	*Fenneropenaeus indicus*	أزرق الميثيلين	93.2	[40]
الشيتوزان / الزيوليت	*shrimp*	أزرق الميثيلين	84.9	[41]
الشيتوزان / MgO	Commercial	ميتيل برتقالي	90.9	[42]
CSB- الشيتوزان	*Blaps lethifera*	أزرق الميثيلين	37	[2]
CSP- الشيتوزان	*Pimelia fernandezlopezi*	أزرق الميثيلين	87	[2]
CSM- الشيتوزان	*Musca domestica*	أزرق الميثيلين	26	[2]

4.7.I. التطبيقات الصناعية "المواد الغذائية":

يعد استخدام الشيتوزان في مجال التغذية أمرا واعدا للغاية نظرا لتوافقه الحيوي وعدم سميته، إذ تمت الموافقة على الكيتين ومشتقاته كمضاف غذائي وظيفي منذ التسعينيات بسبب طبيعته النشطة البيولوجيا واستخدامه في المنتوجات الغذائية [43-45].

تم وصف تطبيقات الشيتوزان في صناعة المواد الغذائية بواسطة:

- ❖ إضافات (مستحلب، مثبت، مادة حافظة).
- ❖ إزالة الحموضة وإزالة السمو من المشروبات والسوائل الغذائية.
- ❖ مضاد للجراثيم (حفظ الطعام).
- ❖ تأثيرات مضاد للأكسدة.

- تشكيل أغشية (تغليف).

I.5.7. صناعة مواد تجميل:

يستخدم الشيتوزان في الكريمات ومستحضرات التجميل للشعر والبشرة والعناية بالفم، ويعد استخدامه في منتجات العناية بالشعر كعنصر منشط ومرطب في الشامبو لتحسين ليونته بسبب خصائصه الفريدة، مثل الثبات الحراري العالي قابلية جيدة للذوبان في الوسائط الحمضية وقواعد مستحضرات التجميل والاستقرار في درجة الحموضة، وكمادة مضافة وفي طلاء الأظافر والملونات والبخاخ والمقويات.

يشكل الشيتوزان غشاء على سطح الجلد، فهو قادرا على تثبيت المكونات النشطة الأخرى للبشرة متوافق مع المواد التي يمكن أن تمتص الأشعة فوق البنفسجية، لذلك يمكن ربط الأصباغ المختلفة تساهميا بالمجموعات الأمينية من الشيتوزان، يمكن أن تستخدم كمضادات للأكسدة، ومضادة للحساسية، ومضادة للالتهابات... إلخ.

I.6.7. صناعة الورق والنسيج:

يستخدم الكيتين والشيتوزان لتقوية الورق المعاد تدويره ومواد التعبئة والتغليف لذلك هناك حاجة إلى إضافات كيميائية أقل مع أفضل نتائج، سطح أكثر نعومة ومقاومة للرطوبة.

من أمثلة يستخدم هيدروكسي ميثيل كيتين لإنتاج ورق التغليف، الطباعة وكذلك للصباغة وإزالة وتجهيز خيوط النسيج والخيوط والألياف[34, 46].

I.7.7. تطبيقات المواد الأخرى:

الكيتين والشيتوزان من البوليمرات ذات التطبيقات الواسعة فهما يعزز العديد من متطلبات الكيمياء الخضراء، ويستخدما كمنتج دعم محفز، و يدخلا في عملية التجميد والتجفيف، السوائل الأيونية، اعتماد على ذلك فان تطبيقات الكيتين تتخلف بحسب شكله كما هو موضح في **الجدول (I.6)** أدناه:

الجدول (6.I): تطبيقات الكيتين على حسب شكله.

	شكل الكيتين	التطبيقات
الكيتين	ألياف	ألياف مضادة للبكتيريا للمنسوجات وهندسة الأنسجة والجروح شفاء، معالجة مياه الصرف الصحي
	أفلام / أغشية	معالجة المياه ومواد الطلاء والأدوية والمجال الطبي الحيوي (مثل حامل الأدوية، التئام الجروح)
	المواد النانوية	مادة حاجز الغاز، مادة مضافة عملية إلى البوليمرات الاصطناعية
	الهلام	هيدروجيل فائق الامتصاص لتوصيل الأدوية، مصفوفات مسامية لـهندسة الأنسجة

خلاصة الفصل:

تم في هذا الفصل التطرق إلى عموميات حول الكيتين والشيتوزان، حيث قمنا بدراسة خصائصها وكما تطرق لمراحل استخلاص الكيتين والشيتوزان، وتطبيقاتها مثل الزارعة ومعالجة المياه المستعملة، بالتالي سوف يتم التطرق في الفصل الثاني لدارسة بعض الأبحاث العلمية (الدراسات سابقة).

[1] G. Crini, "Historical review on chitin and chitosan biopolymers," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 1623-1643, 2019.

[2] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. G. Abdelaziz, and A. Barhoum, "Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-11, 2023.

[3] I. Aranaz, A. R. Alcántara, M. C. Civera, C. Arias, B. Elorza, A. Heras Caballero, *et al.*, "Chitosan: An overview of its properties and applications," *Polymers*, vol. 13, p. 3256, 2021.

[4] J. Wang and S. Zhuang, "Chitosan-based materials: Preparation, modification and application," *Journal of Cleaner Production*, p. 131825, 2022.

[5] S. M. Joseph, S. Krishnamoorthy, R. Paranthaman, J. Moses, and C. Anandharamakrishnan, "A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 2, p. 100036, 2021.

[6] B. T. Iber, N. A. Kasan, D. Torsabo, and J. W. Omuwa, "A review of various sources of chitin and chitosan in nature," *Journal of Renewable Materials*, vol. 10, p. 1097, 2022.

[7] I. K. D. Dimzon and T. P. Knepper, "Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares," *International journal of biological macromolecules*, vol. 72, pp. 939-945, 2015.

[8] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," *Progress in polymer science*, vol. 31, pp. 603-632, 2006.

[9] C. Peniche, W. Argüelles-Monal ,and F. Goycoolea, "Chitin and chitosan: major sources, properties and applications," in *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, ed: Elsevier, 2008, pp. 517-542.

[10] Y. Wu, T. Sasaki, S. Irie, and K. Sakurai, "A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin," *Polymer*, vol. 49, pp. 2321-2327, 2008.

[11] H. Xie, S. Zhang, and S. Li, "Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO 2," *Green Chemistry*, vol. 8, pp. 630-633, 2006.

[12] Y. Qin, X. Lu, N. Sun, and R. D. Rogers, "Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers," *Green Chemistry*, vol. 12, pp. 968-971, 2010.

[13] K. Prasad, M.-a. Murakami, Y. Kaneko, A. Takada, Y. Nakamura, and J.-i. Kadokawa, "Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 45, pp. 221-225, 2009.

[14] W.-T .Wang, J. Zhu, X.-L. Wang, Y. Huang, and Y.-Z. Wang, "Dissolution behavior of chitin in ionic liquids," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 49, pp. 528-541, 2010.

[15] A. Freyburger, "Novel bio-based materials from cellulose and chitin," 2018.

[16] H. K. No and S. P. Meyers, "Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review," *Journal of aquatic food product technology*, vol. 4, pp. 27-52, 1995.

[17] M. R. Kasaai, J. Arul, and G. Charlet, "Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, pp. 2591-2598, 2000.

[18] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. Tripathi, "Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications," 2004.

[19] H. V. Sæther, H. K. Holme, G .Maurstad, O. Smidsrød, and B. T. Stokke, "Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan," *Carbohydrate Polymers*, vol. 74, pp. 813-821, 2008.

[20] C. Onesippe and S. Lagerge, "Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 317, pp. 100-108, 2008.

[21] F. A. Simsek-Ege, G. M. Bond, and J. Stringer, "Polyelectrolyte complex formation between alginate and chitosan as a function of pH," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 346-351, 2003.

[22] S. Muhmed, N. A. M. Nor, J. Jaafar, A. Ismail, M. Othman, M. A. Rahman, *et al.*, "Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: a review," *Energy, Ecology and Environment*, vol. 5, pp. 85-107, 2020.

[23] S. Skovstrup, S. G. Hansen, T. Skrydstrup, and B. Schiøtt, "Conformational flexibility of chitosan: a molecular modeling study," *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 3196-3207, 2010.

[24] M. Chen, T. Runge, L. Wang, R. Li, J. Feng, X.-L. Shu, *et al.*, "Hydrogen bonding impact on chitosan plasticization," *Carbohydrate polymers*, vol. 200, pp. 115-121, 2018.

[25] C. Casadidio, D. V. Peregrina, M. R. Gigliobianco, S. Deng, R. Censi, and P. Di Martino, "Chitin and chitosans: Characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science," *Marine drugs*, vol. 17, p. 369, 2019.

[26] K. Mohan, A. R. Ganesan, P. Ezhilarasi, K. K. Kondamareddy, D. K. Rajan, P. Sathishkumar, *et al.*, "Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review," *Carbohydrate Polymers*, p. 119349, 2022.

[27] A. J. da Silva Lucas, E. Q. Oreste, H. L. G. Costa, H. M. López, C. D. M. Saad, and C. Prentice, "Extraction, physicochemical characterization, and morphological properties of chitin and chitosan from cuticles of edible insects," *Food Chemistry*, vol. 343, p. 128550, 2021.

[28] H. El Knidri, R. Belaabed, A. Addaou, A. Laajeb, and A. Lahsini, "Extraction, chemical modification and characterization of chitin and

chitosan," *International journal of biological macromolecules*, vol. 120, pp. 1181-1189, 2018.

[29] M. M. Benamar, N. Ammar-Khodja, and L. Adour, "Biopolymers isolation (chitin and chitosan) from mushroom biomass of Pleurotus ostreatus (Jacq: Fries (Kummer," *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 8, 2022.

[30] A. Fadhil and E. Mous, "Some Characteristics and Functional Properties of Chitin Produced From Local Mushroom Agaricus bisporus," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, p. 012127.

[31] K. John Kasongo, D. Tubadi, L. D. Bampole, T. Kaniki, N. Kanda, and M. Lukumu, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from Termitomyces titanicus," *SN Applied Sciences*, vol. 2, pp. 1-8, 2020.

[32] M. Kaya, V. Baublys, I. Šatkauskienė, B. Akyuz, E. Bulut, and V. Tubelytė, "First chitin extraction from Plumatella repens (Bryozoa) with comparison to chitins of insect and fungal origin," *International journal of biological macromolecules*, vol. 79, pp. 126-132, 2015.

[33] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B. P. Chatterjee, and A. K. Guha, "Enhancement of growth and chitosan production by Rhizopus oryzae in whey medium by plant growth hormones," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 42 ,pp. 120-126, 2008.

[34] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Torri, and G. Crini, "Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 1667-1692, 2019.

[35] V. Varlamov and I. Mysyakina, "Chitosan in biology, microbiology, medicine, and agriculture," *Microbiology*, vol. 87, pp. 712-715, 2018.

[36] D. Elieh-Ali-Komi and M. R. Hamblin, "Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials," *International journal of advanced research*, vol. 4, p. 411, 2016.

[37] A. Anitha, S. Sowmya, P. S. Kumar, S. Deepthi, K. Chennazhi, H. Ehrlich, *et al.*, "Chitin and chitosan in selected biomedical applications," *Progress in polymer science*, vol. 39, pp. 1644-1667, 2014.

[38] S. Sarode, P. Upadhyay, M. A. Khosa, T. Mak, A. Shakir, S. Song, *et al.*, "Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan," *International journal of biological macromolecules*, vol. 121, pp. 1086-1100, 2019.

[39] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, "Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—A short review," *Advances in colloid and Interface science*, vol. 152, pp. 26-38, 2009.

[40] Z. U. Zango, J. O. Dennis, A. Aljameel, F. Usman, M. K. M. Ali, B. A. Abdulkadir, *et al.*, "Effective removal of methylene blue from simulated wastewater using ZnO-chitosan nanocomposites: optimization, kinetics , and isotherm studies," *Molecules*, vol. 27, p. 4746, 2022.

[41] M. H. Dehghani, A. Dehghan, H. Alidadi, M. Dolatabadi, M. Mehrabpour, and A. Converti, "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by a new chitosan/zeolite composite from shrimp waste: Kinetic and equilibrium study," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, pp. 1699-1707, 2017.

[42] Y. Haldorai and J.-J. Shim, "An efficient removal of methyl orange dye from aqueous solution by adsorption onto chitosan/MgO composite: A novel reusable adsorbent," *Applied surface science*, vol. 292, pp. 447-453, 2014.

[43] F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, and Y.-J. Jeon, "Food applications of chitin and chitosans," *Trends in food science & technology*, vol. 10, pp. 37-51, 1999.

[44] M. Vargas and C. González-Martínez, "Recent patents on food applications of chitosan," *Recent patents on food, nutrition & agriculture*, vol. 2, pp. 121-128, 2010.

[45] F. Ham-Pichavant, G. Sèbe, P. Pardon, and V. Coma, "Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications," *Carbohydrate polymers*, vol. 61, pp. 259-265, 2005.

[46] M. M. A. Elsoud, E. A. Elmansy, and S. A. Abdelhamid, "Economic and Non-Seasonal Source for Production of Chitin and Chitosan," *Journal of Chemical Reviews*, vol. 4.2022 ,

الفصل الثاني:

دراسات سابقة

الكيتين والشيتوزان هما البوليمرات الأكثر وفرة بشكل طبيعي بعد السليلوز، ونظرًا لأنها يمتلكان بعض الخصائص المثيرة مثل القدرة على التحلل البيولوجي، والتوافق الحيوي، وعدم السمية، هذه الخصائص البيولوجية والكيميائية الفيزيائية، إلى جانب وفرتها، تجعل الكيتين والشيتوزان مرشحين أقوياء للعديد من تطبيقات مثل التطبيقات الصيدلانية والطبية، وإنتاج الورق، ومعالجة مياه الصرف الصحي للنسيج، والتكنولوجيا الحيوية، ومستحضرات التجميل، ومعالجة الأغذية، والزراعة ، عادة ما يتم اشتقاقها من خلال طرق التكنولوجيا الحيوية المختلفة من نفايات القشريات والهيكل الخارجي للحشرات، وعلى جدران الخلايا الفطرية، على ضوء هذا قمنا في هذا الفصل إلى مراجعة عشرون دراسة تمحورت حول طرق استخلاص الكيتين والشيتوزان.

II.تلخيص الدراسات السابقة

II.1. الدراسة الأولى[1]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Stephanie Baumgartner, Mihkel Viirsalu, et al.

والذي جاء بعنوان:

Properties of chitin extracted from Estonian mushrooms.

كان الهدف من هذه الدراسة هو توصيف خواص مادة الكيتين المستخرجة من ثمانية أنواع من الفطر.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

في مرحلة الأول كانت عملية نزع بروتين من 40 غ من مسحوق الفطر مع 200 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 2 مولاري، بعد ذلك يتم الطرد المركزي للعينات بماء منزوع الأيونات حتى تصبح متعادلة، ثانيا مرحلة نزع المعادن بخلط العينات مع 200 مل من حمض الهيدروكلوريك (HCl)

بتركيز 2 مولاري في درجة حرارة الغرفة، ثم خضعت العينات للتبييض باستخدام محلول هيبوكلوريت الصوديوم (NaClO) بتركيز 2% لمدة 5 دقائق للحصول على الكيتين.

استنتاجات الدراسة:

الفطريات تحتوي على كمية كبيرة من الكيتين في جدرانها الخلوية مما يمثل مصدرًا جذابًا لهذا من الناحية التجارية.

II.2.الدراسة الثانية[2] :

بالاستناد إلى المقال العلمي المنجز من طرف الباحثين:

Abdelghani Hassainia, Hamid Satha, SamiBoufi

والذي جاء بعنوان:

Chitin from *Agaricus Bisporus*: Extraction and Characterization

الهدف من هذه الدراسة:

استخراج الكيتين والشيتوزان من *Agaricus Bisporus* تم التحقق من الخواص الفيزيائية والكيميائية المستخلصة من الكيتين بشكل كامل باستخدام FTIR و NMR.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

تمت معالجة 4 غ من فطر *Agaricus Bisporus* ب 120 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم

بتركيز 1 مولاري عند 80 درجة مئوية لمدة ساعتين، ثانيا تم تعزل الكيتين بواسطة 100 مل من حمض الأسيتيك (CH_3COOH) بتركيز 2%، أخير تم الطرد المركزي للعينة، وغسلها عدة مرات بالماء منزوع الأيونات حتى درجة الحموضة المحايدة للحصول على الكيتين، تم استخدام العديد من التقنيات التحليلية

منها المسح المجهري الإلكتروني (SEM)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، قياس حيود الأشعة السينية (XRD) .

استنتاجات الدراسة:

الكيتين مستخرج من فطر *Agaricus Bisporus* كان بمردود يساوي 7.4% والشيتوزان بمردود ضئيل يساوي 1% أكد تحليل FTIR و NMR أن الكيتين كان في شكل α-chitin، كانت هذه الخصائص مفيدة للتطبيقات الطبية الحيوية.

II.3.الدراسة الثالثة[3]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

S. Erdogan, M. Kaya and I. Akata

والذي جاء بعنوان:

Chitin extraction and chitosan production from cell wall of two mushroom species (*Lactarius vellereus* and *Phyllophora ribis*)

الهدف من هذه الدراسة:

استخلاص مادة الكيتين من الفطر *Lactarius vellereus* و*Phyllophora ribis* و تحديد بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل منهما ولمقارنة بين النوعين من الفطر من حيث محتويات الكيتين.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

تم طحن العينات إلى مسحوق قبل عملية الاستخلاص و تمت معالجة عينات الفطر باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك(HCl) لإزالة المعادن، تمت معالجة الترشيح بمحلول هيدروكسيد الصوديوم

(NaOH) بتركيز 2 مولاري، لإزالة بقايا البروتين ، بعد معالجة تغسل العينات باستخدام الماء المقطر، تليها عملية إزالة اللون الكيتين المتحصل عليه باستخدام خليط من الكلوروفورم والميثانول والماء المقطر ، تم شطف العينات مرة أخرى بالماء المقطر، أخيرا يتم معالجة الكيتين بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (تركيز 60%) عند 130 درجة مئوية لمدة 4 ساعات للحصول على الشيتوزان ، و يتم ترشيح العينات وغسلها بالماء المقطر حتى الوصول إلى درجة الحموضة المحايدة و تم الإحتفاظ بالعينات الذي تم الحصول عليه في الفرن عند 50 درجة مئوية لمدة يوم واحد حتى يجف.

استنتاجات الدراسة:

محتوى الكيتين في *Lactarius vellereus* بلغ 11.4% بينما تم تقدير محتوى الكيتين من *Phyllophora ribis* بنسبة 7.9%، وكان مردود الشيتوزان من الكيتين بنسبة 73.1% بالنسبة *Lactarius vellereus* و75.3% في *Phyllophora ribis*.

II.4.الدراسة الرابعة[4]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين

IK. John Kasongo! -D.J. Tubadi. L. David

والذي جاء بعنوان:

Extraction and characterization of chitin and chitosan from *Termitomyces titanicus*

الهدف من هذه الدراسة:

هو تحديد محصول الاستخراج من الكيتين عن طريق الشروع بشكل أساسي في إزالة البروتينات في الوسط القلوي.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

يركز هذا البحث على استخلاص وتوصيف الكيتين والشيتوزان من الكتلة الحيوية الفطرية *Termitomyces titanicus* ،وبعدها يتم غمر مسحوق الفطر في ثلاثة محاليل على التوالي مختلفة التركيز من محلول هيدروكسيد الصوديوم، لمدة 120 دقيقة عند 100 درجة مئوية، تم إجراء تغيير اللون عن طريق الغسيل عدة مرات باستخدام 96% من الإيثانول والماء المقطر، حيث كان مردود استخلاص الكيتين ب38.04%، متبوعًا بنزع الأسيتيل في وسط أساسي لتحسين تحويل الكيتين الفطري إلى الشيتوزان ، تاليها عملية غسل المتبقي الناتج عدة مرات بماء التقطير حتى درجة حموضة متعادلة ويتم إذابته في حمض الأسيتيك(CH_3COOH) بتركيز 2%، تمت إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH إلى الخليط من أجل تجميع الشيتوزان على هيئة راسب.

استنتاجات الدراسة:

تؤكد هذه العملية الكيميائية المستخدمة لاستخراج الكيتين أنه يمكن استخدام *Termitomyces titanicus* كمصدر بديل للشيتوزان الفطري وكان مردود الكيتين حوالي 38.04%، الشيتوزان الذي تم الحصول عليه على درجة نزع الأسيتيل بنسبة 69.50%، وهذه القيمة أقل من تلك الموجودة في الشيتوزان التجاري المنتج من القشريات، يجب أن يتم ذلك بعدة خطوات متتالية من أجل زيادة نقاء الشيتوزان، لذلك يمكن أن يكون هذا البحث مفيدًا لإجراء تحقيقات جديدة لتطبيق الشيتوزان في مجالات مختلفة.

5.II.الدراسة الخامسة[5]:

استنادا الى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Khayria M. Abdel-Gawad, Awatief F. Hifney

والذي جاء بعنوان :

Technology optimization of chitosan production from *Aspergillus niger* biomass and its functional activities

الهدف من هذه الدراسة:

تقييم تأثير عوامل نزع البروتين المختلفة في استجابة مردود الشيتوزان من الكتلة الحيوية للفطر *Aspergillus niger* ، ودرجة نزع الأسيتيل ، والوزن الجزيئي باستخدام تصميم Box-Behnken التجريبي.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

في عملية الاستخلاص تمت ازالة الكتلة الحيوية للفطر *Aspergillus niger* وبعد ذلك تم فصل المادة القلوية الغير قابلة للذوبان بجهاز الطرد المركزي (6000 دورة في الدقيقة لمدة 15دقيقة) ثم غسلها بالماء المقطر والإيثانول للوصول الى درجة الحموضة المحايدة ومن ثم تم استخدام حمض الأسيتيك(CH_3COOH) ، لاستخلاص المخلفات والشوائب من الشيتوزان في درجة حرارة الغرفة لمدة 6 ساعات، وفي الأخير تم التخلص من البقايا الحمضية الغير قابلة للذوبان عن طريق الترشيح وغسل الراسب بالماء المقطر وتجفيفه عند في فرن عند 60C°.

استنتاجات الدراسة:

كانت أفضل ظروف لمردود الشيتوزان بعائد 7% ودرجة نزع الأستيل ب 83.64% والتي كانت متوافقة

جيدًا مع القيم المتوقعة، تشير النتائج إلى أنه يمكن استخدام الفطريات الفطرية كمصدر واعد للشيتوزان بخصائص فيزيائية–كيميائية مهمة مناسبة للعديد من التطبيقات مثل الصناعات الغذائية والأدوية ومستحضرات التجميل.

6.II.الدراسة السادسة[6]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

A.Fadhil and E.F.Mous

والذي جاء بعنوان:

Some characteristics and functional properties of chitin produced from local mushroom *agaricus bisporus*

كان الهدف من هذه الدراسة هو استخلاص الكيتين من الفطر *Agaricus bisporus* .

لخصت هذه الدراسة فيما يلي:

أولا تم غسل الفطر *Agaricus bisporus* وتقطيعه الى شرائح ثم تجفيفه عند 50 °C لمدة 40-48 ساعة وطحنه للحصول على مسحوق، ثانيا تتم معالجته بتركيز 40% من محلول هيدروكسيد الصوديوم لمدة 30 دقيقة عند 95 °C من أجل ازالة البروتين ثم غسله بالماء المقطر والإيثانول بنسبة 95% للوصول الى الرقم الهيدروجيني المحايد بعد ذلك تم تجفيفها، ثالثا تمت معالجة العينة بحمض الأسيتيك بتركيز 2% عند 95 درجة مئوية لمدة 6 ساعات، ثم في جهاز الطرد المركزي لغسل الراسب بالماء المقطر وفي الأخير تم تجفيف عينة الكيتين المتحصل عليه .

تمت معالجة الكيتين بمحلول 50% من هيدروكسيد الصوديوم عند 100 درجة مئوية لمدة ساعتين مع التقليب المستمر بعد التسخين، تُركت العينة لمدة 30 دقيقة عند 25 درجة مئوية لغرض التبريد، وكانت

العينة تمت تصفيتها باستخدام ورق الترشيح وتم تجفيف الرواسب عند 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة حتى يصبح الوزن ثابتًا.

استنتاجات الدراسة:

أظهرت النتائج أن مردود الكيتين والشيتوزان لفطر *agaricus bisporus* كان 7.9 و41%على توالي، وأظهر شيتوزان الفطر ووزن جزيئي 604.610 دالتون ، تميز شيتوزان الفطر بقابلية ذوبان عالية في محلول حمض الأسيتيك بنسبة 1% ،وكانت درجة نزع الأستيل تقدر ب73.3% .

II.7.الدراسة السابعة[7]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Abbas Fadhil and Ebtisam F ,Mous

والذي جاء بعنوان

Antimicrobial activities of chitosan produced from *agaricus bisporusstalks*

كان الهدف من هذه الدراسة:

هو استخلاص الشيتوزان من فطر *agaricus bisporusstalks*

لخصت هذه الدراسة فيما يلي:

تغسل سيقان الفطر *agaricus bisporusstalks*وتقطعه الى شرائح صغيرة وتجفف عند 50 °C لمدة 40-48 ساعة ثم طحنها للحصول على مسحوق يعالج هذا الأخير بهيدروكسيد الصوديوم حيث يتم وضع العينة في المكثف لمدة 30دقيقة عند درجة الحرارة 95 °C وذلك بغرض ازالة البروتين والمواد القلوية الغير قابلة للذوبان، ثم يغسل بالماء المقطر للوصول إلى الرقم الهيدروجيني المحايد وبعد ذلك يتم معالجته بواسطة

حمض الأسيتيك لمدة 6ساعات عند 95 °C، يتم وضعه في جهاز الطرد المركزي لمدة 20دقيقة في درجة حرارة22 °C ثم يغسل الراسب بالماء المقطر والايثانول.

عن طريق معالجة الكيتين بتركيز 50% من محلول هيدروكسيد الصوديوم عن طريق التسخين عند 100 درجة مئوية لمدة ساعتين مع التقليب، بعد التسخين تُترك العينة لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية لغرض التبريد، وتم ترشيح العينة باستخدام ورق الترشيح وتجفيف الرواسب عند 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة حتى يصبح الوزن ثابتًا للحصول على الشيتوزان.

استنتاجات الدراسة:

كان مردود الكيتين والشيتوزان من فطر *agaricus bisporusstalks* حوالي 22.5 و44.4 %على التوالي.

II.8.الدراسة الثامنة[8]:

استنادا الى العمل المنجز من طرف الباحث

Sandra Patricia Ospina Álvarez, David Alexander Ramírez Cadavid

والذي جاء بعنوان

Comparison of Extraction Methods of Chitin from *Ganoderma lucidum* Mushroom Obtained in Submerged Culture

كان الهدف من هذه الدراسة استخراج الكيتين من فطر *Ganoderma lucidum*

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

تم حضن الفطريات لمدة 9أيام عند درجة 24C° تم تلقيح الفطريات في دورق سعته 250مل يحتوي على

وسط معقد، حيث تم تدوير الفطريات 100 دورة في الدقيقة لمدة 7 أيام بعد ذلك، ثم تم تلقيح مفاعل حيوي ب 400مل من *Ganoderma lucidum* ، حيث نمت الثقافة بمعدل تحريض 200±2 دورة في الدقيقة، أجريت جميع المزارع عند درجة حرارة 26±1 درجة مئوية في المفاعل الحيوي ودرجة الحموضة 6لمدة 14يوما تم اتباع حركية نمو*Ganoderma lucidum* من خلال أخذ 100 مل من العينة من المفاعل الحيوي، ومن ثم ترشيحها وغسلها مرتين بالماء منزوع الأيونات، أخيرا تم تجفيف الكتلة الحيوية للفطريات عن طريق الفرن.

استنتاجات الدراسة:

أن الكتلة الحيوية من *Ganoderma lucidum* التي تم الحصول عليها هي مصدر واعد للحصول على الكيتين ومنتجاته الثانوية.

II.9.الدراسة التاسعة[9]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

betahistineGustavo Muñoza, Carlos Valenciab

والذي جاء بعنوان:

Extraction of chitosan from *Aspergillus niger* mycelium and synthesisof hydrogels for controlled release of betahistine

كان الهدف من هذه الدراسة استخراج الشيتوزان من فطر *Aspergillus niger*

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

تمت معالجة 100غ من الفطريات الجافة ب 500 مل من هيدروكسيد الصوديوم تحت التحريك المستمر عند 110°C لمدة 4 ساعات، بعد المعالجة يتم ترشيح المواد القلوية غير القابلة للذوبان وغسلها بالماء

المقطر، بعد ذألك يتم معالجتها ب بإضافة HClالمركز إلى الرقم الهيدروجيني 3 تم تقليب الخليط لمدة 3 ساعات في درجة حرارة الغرفة ومن ثم تمت إزالة المادة الطافية عن طريق الطرد المركزي عند 4500 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق وتعديلها إلى الرقم الهيدروجيني 10 ، و يتم معالجة العينة ب 30% من هيدروكسيد الصوديوم للحصول على الشيتوزان، أخيرا تم غسل الشيتوزان بالماء المقطر والإيثانول لإزالة الشوائب المتبقية وتجفيفه في الفرن عند 50 °C.

استنتاجات الدراسة:

كانت درجة نزع الأسيتيل للشيتوزان ب 73.6% من الفطر *Aspergillus niger* ، و يجعل الإنخفاض في تكلفة الطاقة والكميات الصغيرة من الكواشف المستخدمة هذه المنهجية جذابة كمصدر بديل للشيتوزان.

10.II. الدراسة العاشرة[10]:

استنادا الى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Sahira Nsayef Muslima, Israa M.S. AL Kadmya

والذي جاء بعنوان:

Chitosan extracted from Aspergillus flavus shows synergistic effect, eases quorum sensing mediated virulence factors and biofilm against nosocomial pathogen *Pseudomonas aeruginosa*

الهدف من هذه الدراسة:

كان الغرض من هذه الدراسة هو استخراج الشيتوزان من *Aspergillus flavus* باستخدام الطرق البيولوجية وتقييم خصائص الاستشعار.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

يتم نقل *Lactobacillus paracaseiwas* في 5 مل مرق وتحضينها عند 30 درجة مئوية لمدة 24 ساعة، ثم تم نقل 2 مل من بكتيريا المزروعة في 100 مل من مرق المعقم واحتضانها عند 30 درجة مئوية لمدة 24 ساعة أخرى، وتمت إضافة عشرة جرامات من الفطريات الفطرية المجففة ومطحونة إلى 10% من الجلوكوز كمصدر للكربون متبوعًا بـ 10% من اللقاح المزروع، ثم حضنت لمدة 7 أيام عند 30 درجة مئوية، في وجود 5% من CO_2; تم الطرد المركزي لوسط المزرعة التخمير عند 3000 دورة في الدقيقة لمدة 5 دقائق وتم غسل المواد الصلبة المستعادة جيدًا عدة مرات باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات متبوعًا بتجفيف فرن الهواء الساخن ويتم إزالة المعادن عن طريق البكتيريا المنتجة لحمض اللاكتيك من خلال تحويل مصدر الكربون الإضافي ، يتم فصل البروتين عن طريق البروتياز المفرز وسط التخمير، ويمكن إجراء نزع البروتين بواسطة البكتيريا المحللة للبروتين.

تمت إضافة 10% من مزرعة 24 ساعة لوسط *Bacillus subtilisin* إلى محلول معدني معقم (0.1% KH_2PO_4، 0.05% $MgSO_4.7H_2O$) يحتوي على 3% من فطريات مجففة منزوعة معادن، ويتم ترشيح المخاليط ويغسل المتبقي بالماء المقطر حتى التعادل ، ثم يجفف في فرن هواء ساخن عند 40 °C حتى وزن جاف ثابت.

استنتاجات الدراسة:

بلغ محصول الكيتين 32% من الوزن الكلي ل *Pseudomonas aeruginosa* المجففة، وكان إنتاج الشيتوزان في حدود 54.31%.

II.11. الدراسة الحادية عشرة[11]:

استنادا للعمل المنجز من طرف الباحثين:

Anayo Joseph Uraku, Robinson Chidi Elem,et al .

والذي جاء بعنوان:

Isolation of chitosan from *Lactarus deliciousus*, Cantharelles *cibarius*، *Laccaria laccata* ،*Hericium erinaceus* and *Pleurotus tueragium* (five wild edible Nigeria mushrooms) for drug delivery application

الهدف من هذه الدراسة :

تقييم إمكانية استخدام أنواع فطر صالحة لأكل كعامل جيد لتوصيل الدواء، وأيضا تحديد محصول استخلاص الكيتين ثم تقييم إمكانات توصيل الدواء للشيتوزان المعزول من الفطر البري الصالح للأكل.

لخصة هذه الدراسة :

تم معالجة مسحوق الفطر بمحلول بهيدروكسيد الصوديوم بتركيز 1 مولاري عند 126 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة، ثم غسل راسب بالماء المقطر جيدا، تليها معالجة باستخدام 2% من حمض أسيتيك عند 95 درجة مئوية لمدة 8 ساعات، بعد ذالك تتم معالجة العينة ب 95% إيثانول والأسيتون ويتم تجفيفه عند 60 درجة مئوية إلى وزن ثابت.

استنتاجات الدراسة:

أشارت النسبة المئوية لإنتاج للشيتوزان المعزول من خمسة أنواع من الفطر الصالح للأكل إلى أن *Hericium erinaceus* كان أعلى محصول بنسبة 61.11% يليه *Pleurotus tueragium* ب52.15% و *Laccaria laccata* كان محصولاً معتدلاً بينما كان إنتاج *Cantharelles cibarius*

و *Lactarus deliciousus* أقل إنتاجية.

II.12. الدراسة الثانية عشرة[12]:

استنادا للعمل المنجز من طرف الباحثين:

F. B. Ahmad.M.H.Maziati AKmal.A. Amran.and M. H. Hasni.

الذي جاء بعنوان:

Characterization of chitosan from extracted fungal biomass for piezoelectric application

الهدف من هذه الدراسة:

تهدف هذه الدراسة إلى استخلاص الشيتوزان من الفطريات *Aspergillus oryzae* .

لخصت هذه الدراسة ما يلي:

تضمنت المعالجة القلوية استخدام بهيدروكسيد الصوديوم بتركيز 1 مولاري مع درجة حرارة 90 درجة مئوية لمدة 3 ساعات ، تم غسل راسب بالماء المقطر وطردها حديثًا حتى الوصول إلى درجة الحموضة المتعادلة، تليها معالجة عينة باستخدام 10% من محلول حمض أسيتيك عند درجة حرارة الغرفة لمدة 6 ساعات ، ثم يتم التخلص من بقايا الحمض غير القابلة للذوبان عن طريق الترشيح ، و يتم تعديل ناتج الترشيح الذي يتم فيه ضبط الأس الهيدروجيني إلى 9.0 مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 4 مولاري ، أخيرا يتم غسل الشيتوزان المترسب بالماء المقطر ، وتجفيفه عند 60 درجة مئوية إلى وزن ثابت.

استنتاجات الدراسة:

كان مردود الشيتوزان من فطر *Aspergillus oryzae* في هذه الدراسة 15.12%، أظهر التحليل للشيتوزان

المشتق من الميكروبات أنه يمكن استخدامه في تطبيقات كهر ضغطية بسبب وجود بنية بلورية غير متناظرة.

II.13. الدراسة الثالثة عشرة[13]:

استنادا للعمل المنجز من طرف الباحثين:

N. Benbelkacem belabbas.M. Mansour Benamar et al.

والذي جاء بعنوان:

Biopolymers isolation(chitin and chitosan)from mushroom biomass of *Pleurotus ostreatus* (Jacq: Fries) kummer

الهدف من هذه الدراسة:

استخراج الكيتين والشيتوزان من فطر *Pleurotus ostreatus* .

لخصت هذه الدراسة:

تمت معالجة كتلة مسحوق الفطر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 1 مولاري ، عند 121 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة، تم غسل الطور الصلب بالماء المقطر حتى درجة حموضة متعادلة ، تليها تمت معالجة العينة بمحلول حمض الأسيتيك (CH_3COOH) بتركيز 1مولاري عند 95 درجة مئوية لمدة 5 ساعات، تم غسلها بالماء المقطر إلى درجة حموضة متعادلة ، وتجفيفها عند 60 درجة مئوية ،و تم ترسيب مواد الطور السائل بإضافة كميات صغيرة من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 2 مولاري حتى الرقم الهيدروجيني 9-10، تمت استعادة الراسب المتشكل بالطرد المركزي ، وغسله بالماء المقطر إلى درجة حموضة متعادلة ، وتجفيفه ووزنه.

استنتاجات الدراسة:

أنتجت العلاجات القلوية والحمضية المستخدمة في دراسة لاستخراج الكيتين والشيتوزان من الفطريات المكثفة ل *Pleurotus ostreatus* كميات مثالية من 175.92 ملغ و3.7 ملغ لكل جرام من الكتلة الحيوية الفطرية الجافة.

II .14. الدراسة الرابعة عشرة[14]:

استناد للعمل المنجز من طرف الباحثين:

Kenneth Ssekatawa.Denis. K.Byarugaba. Eddie M.Wampande....et al.

الذي جاء بعنوان:

Isolation and characterization of chitosan from Ugandan edible mushrooms, Nile perch scales and *banana weevils* for biomedical applications

تهدف هذه الدراسة إلى:

مقارنة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للشيتوزان المستخرج من banana weevils وقشور السمك والفطر مع الشيتوزان التجاري.

لخصت هذه الدراسة :

تم تنظيفbanana weevils وقشور السمك والفطر وتحويلها إلى مسحوق عن طريق تجفيفها في الفرن عند درجة حرارة 60 °C لمدة أسبوع وطحنها جيدا.

تم اجراء عملية التنقية للمسحوق الناتج ب1 مولاري من محلول هيدروكلوريك(HCl) عند درجة حرارة 50°Cلمدة 24 ساعة ، ثم تم غسل المواد المترسبة بالماء المقطر للوصول الى درجة الحموضة المحايدة

، تليها مرحلة نزع البروتين من الرواسب بإضافة1 مولاري من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) و تسخينه عند 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات ، وبعد ذلك تم غسل الكيتين عن طريق الغليان في الإيثانول المطلق الساخن ولاحقًا في الأسيتون لمدة 10 دقائق لإزالة أي شوائب، تمت معالجة الكيتين بـ 50% هيدروكسيد الصوديوم عند 90 درجة مئوية في حمام مائي لمدة 10 ساعات، أخيرا تم تجفيف الشيتوزان الناتج في فرن عند 40 درجة مئوية لمدة 48 ساعة.

تم فحص عينات الكيتين والشيتوزان عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) وتحديد تبلور الكيتين المعزول عن طريق تحليل انحراف الأشعة السينية(XRD) .

ومن خلال هذه الدراسة تم استنتاج أن :

كان مردود الكيتين المتحصل عليه كان 11.8%، 9.9% و39% ل banana weevils وقشور السمك والفطر على التوالي .

15.II. الدراسة الخامسة عشرة[15]:

استناد للعمل المنجز من طرف الباحثين:

Shivashankar. M

والذي جاء بعنوان:

Extraction and Optimization of chitosan from edible mushroom using for food coating and water treatment

كان الهدف من الدراسة هو: استخراج وتحسين الكيتين والشيتوزان من نوعين مختلفين من فطر (Button mushroom, oyster mushroom).

لخصت هذه الدراسة الى ما يلي:

أولا تم تنظيف الفطر بالماء المقطر جيدا وتمت معالجة العينة لإزالة البروتينات باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) عند 121 °C، تليها مرحلة إزالة المعادن من العينة عن طريق المعالجة بحمض الهيدروكلوريك (HCl)، بعد ذلك تمت إزالة اللون باستخدام 30% من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، وأخيرا تم تجفيف العينة في فرن.

استنتاجات الدراسة:

عند مقارنة عملية استخراج الكيتين من نوعين مختلفين من الفطر لوحظ امكانية زيادة النقاء والتوافر التجاري للشيتوزان القائم على الفطر بمرور الوقت وتعتبر هذه الطريقة أكثر كفاءة اقتصاديا.

16.II. الدراسة السادسة عشرة[16]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Famous OSSAMULU, Sarah EVBOUAN, Helmina AKANYA, et al

والذي جاء بعنوان:

Characterization of chitosan extracted from three mushroom species from Edo State, Nigeria

الهدف من هذه الدراسة:

هو إنتاج استخراج وتوصيف الشيتوزان من ثلاثة أنواع من *P. ostreatus*، *T. versicolor*، *L. betulina*.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

تم استخلاص الشيتوزان باستخدام تقنية ران وهوفر المعدلة. في دورق مخروطي يحتوي على 500 مل من 1 مولار هيدروكسيد الصوديوم عند 126 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة.، وتبريده وغسله بالماء المقطر

حتى يصبح متعادلًا، تاليا تمت إضافة 300 مل من حمض أسيتيك 10٪ وتركه لمدة 12 ساعة داخل فرن تبلغ درجة حرارته 95 درجة مئوية. ثالثا تم الطرد المركزي للعينات لمدة 30 دقيقة بسرعة 12000 دورة في الدقيقة. وتم تغيير الأس الهيدروجيني بقطرات من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) 5مولاري، تم جمع المادة الطافية وترسيبها. تم ترشيح لتصفية الشيتوزان المترسب من المحلول، والذي تم تجفيفه بعد ذلك عند 50 درجة مئوية.

استنتاجات الدراسة:

ان الشيتوزان متحصل عليه من الفطر *L. betulina* أكبر قيمة من باقي الفطر مجمع ومنهو يمكن أن يصبح مصدرًا بديلاً موثوقًا لإنتاج الكيتوزان إذا تم تدجينه بشكل صحيح بدلاً من الاعتماد بشكل رئيسي على قشريات القشريات.

II.17. الدراسة السابعة عشرة[17]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Ming-Tsung Yen، Jeng-Leun Mau

والذي جاء بعنوان:

Preparation of fungal chitin and chitosan from shiitake stipe

كان الهدف هذه الدراسة:

استخراج وتحضير الكيتين والشيتوزان من فطر *shiitake stipe*

لخصت هذه الدراسة الى ما يلي:

تم تحضير الكيتين من shiitake stipe وتمت معالجة المسحوق بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز

1 نظامي عند 100 C° لمدة3 ساعات لإزالة البروتين، ثم يرشح الخليط ويغسل مع نزع الأيونات لغرض إزالة اللون، تمت معالجة الكيتين الخام مرة أخرى بهيبوكلوريت الصوديوم، بالإيثانول والبوتاسيوم للعينات على التوالي.

المعالجة 1: تمت إزالة لون الراسب باستخدام 0.5% من هيبوكلوريت الصوديوم ثلاث مرات، كل مرة لمدة ساعة واحدة.

المعالجة 2: تمت إزالة اللون من المادة الأولية بـ 95%من الإيثانول ثلاث مرات، كل مرة لمدة ساعة واحدة.

المعالجةِ3: تمت إزالة اللون الراسب باستخدام % 1 من بيرمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) لمدة ساعة واحدة، ثم تفاعل مع1% من حمض أكساليك لمدة ساعة واحدة، ثم يتم غسل العينة بماء منزوع الأيونات إلى وصول درجة حموضة حيادية.

من أجل تحضير الشيتوزان، تمت معالجة 1 غرام من الكيتين بـ 10 مل من% 30 أو% 40 أو 50% من محلول هيدروكسيد الصوديوم أو30 مل من % 30 أو 40% أو 50% من محلول هيدروكسيد الصوديوم عند 105° C لمدة 60 أو 90 أو 120 دقيقة، بعد ذالك يتم غسل العينة جيدا بالماء منزوع الأيونات والتجفيف بالتجميد.

استنتاجات الدراسة:

تم تحضير مادة الكيتين باستخدام المعالجة القلوية متبوعة بثلاث طرق مختلفة لإزالة اللون ومع ذلك، كان الكيتين في معالجة 3 مع أقل محصول تم الحصول عليه عن طريق إزالة اللون باستخدام برمنجنات البوتاسيوم مرتفعًا.

18.II. الدراسة الثامنة عشرة[18]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Murat Kaya، Vykintas Baublys،et al.

والذي جاء بعنوان:

First extraction of chitin from Plumatella repens (Bryozoa) compared to chitin of insect andfungal origin

كان الهدف من هذه الدراسة هو:

هو مقارنة بين الكيتين منPlumatella repens و بين مصادر أخرى.

لخصت هذه الدراسة ما يلي:

تمت معالجة عينات جافة في شكل مسحوق بمحلول حمض الهيدروكلوريك 2 مولاري عند 100 درجة مئوية لمدة ساعتين لإزالة المعادن الموجودة، وثانيا تمت معالجة العينات بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 2 مولاري عند 140 درجة مئوية لمدة 20 ساعة لإزالتها البروتينات، ولإزالة الأصباغ من العينات يتم تحضير محلول من الماء المقطر والميثانول والكلوروفورم بمعدل خلط 4: 2: 1 على التوالي عند درجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين، أخيرا يتم تجفيف العينات في الفرن عند 50 درجة مئوية.

استنتاجات الدراسة:

محتوى الكيتين المتحصل عليه من فطر *F. fomentarius* هو 2.4% وبينما تم تقدير محتوى الكيتين من النوع الحشري *Plumatella repens* بنسبة 13.3% ومن *p.prasina* بنسبة 10.8% وبتالي قد تكون *Plumatella repens* موردا بديلاً للكيتين بالنظر إلى طبيعتها ومحتواها العالي من الكيتين .

II.19. الدراسة التاسعة عشر[19]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين

Marikani Kannan, Maliga Nesakumari ، et al.

والذي جاء بعنوان:

Production and Characterization of Mushroom Chitosan under Solid-State Fermentation Conditions

كان الهدف من هذه الدراسة هو:

إنتاج الشيتوزان الفطري والتأكد من آثار المعالجة القلوية والحمضية المستخدمة في بروتوكول استخراج الشيتوزان وتأثير على جودته.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

تم جمع ثلاث أنواع من الفطر *Agaricus Sp* و *Pleurotus Sp* و *Ganoderma Sp*، وتخزينهم عند° C 5 لحين استخدامها للزراعة تم تعديل محتوى الرطوبة في صيغ هذه الوسائط المذكورة إلى حوالي 63-64% ثم تمت تعبئة كل صيغة في أكياس وتعقيمها عند° C 121 لمدة ساعة واحدة، بعد تبريد الوسط المعقم، تم تلقيح الأكياس عن طريق تفرخ الحبوب المحضرة مسبقًا بنسبة% 2، ثم تحضينها عند °C 27-22 لنمو الفطريات في نهاية فترة الحضانة ثم فتح الأكياس وتعريضها لظروف الإثمار، تم ضبط الرطوبة النسبية إلى% 85-90 ودرجة الحرارة إلى °C 20-25 تم قطف المحصول بعد 14-20 يوم من نهاية فترة الحضانة في فترات متتالية على 15–20 يوم، يتم استخراج الشيتوزان من تجفيف الكتلة الحيوية الفطرية التي تم الحصول عليها في مجفف تجميد، وبعد وزنها تم بعد ذلك إخضاعها إلى بروتوكول استخراج الشيتوزان باستخدام الطريقة القياسية، متبوعة لمعاملة قلوية معدلة تليها طريقة الاستخلاص بالحمض، و

خضعت الكتلة الحيوية الفطرية للمعالجة القلوية القياسية قبل المعالجة الحمضية المعدلة باستخدام محاليل 1، 2، 3 و4 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لمعالجة العينات عند°C 121 لمدة 15 دقيقة، ولدراسة تأثير درجة الحرارة وفترة الحضانة، عند ثلاث درجات حرارة مختلفة °C 95 ، و°C 110 و°C 121 وخمس فترات حضانة، 10، 15، 20، 25 و30 دقيقة باستخدام 1 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كمحلول معالجة، وفي المعالجة الحمضية تم استخدام ثلاثة أحماض مختلفة وهي حمض الأسيتيك، وحمض الهيدروكلوريك (HCI) كمحلول الاستخلاص تم إجراء المعالجة الحمضية باستعمال تركيزات مختلفة% 2،و % 10عند فترة حضانة مختلفة 3 و 6 و12 ساعة؛ وعند درجة حرارة°C 60 و °C 95 تم إجراء المعالجة الحمضية باستخدام تصميم تجريبي خطي عام و تحديد درجة نزع الأسيتيل من خلال الطريقة المشتقة الأولية لقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية تم تحديد درجة نزع الأسيتيل لعينات الشيتوزان بناءً على حساب النسبة المئوية لمحتوى الجلوكوزامين في العينات.

ومن خلال هذه الدراسة تم استنتاج أن زيادة فترة الحضانة إلى 30 دقيقة والحفاظ على درجة الحرارة عند °C 121 ينتج كميات عالية من الشيتوزان، وكذلك يؤثر تركيز الحمض ومعامل القلوية بشكل كبير على جودة الشيتوزان المنتج.

II.19. الدراسة عشرون[20]:

استنادا إلى العمل المنجز من طرف الباحثين:

Sudipta Chatterjee, Sandipan Chatterjee, Bishnu P. Chatterjee, Arun K. Guha

والذي جاء بعنوان:

Enhancement of growth and chitosan production by Rhizopus oryzae in whey medium by plant growth hormones

الهدف من هذه الدراسة:

إنتاج الشيتوزان بواسطة فطر *Rhizopus oryzae* في وسط مصل اللبن بواسطة هرمونات النمو النباتية.

لخصت هذه الدراسة إلى ما يلي:

أولا تمت زراعة *R. oryzae* في مصل اللبن منزوع البروتين الذي يحتوي على 0.2% مستخلص الخميرة و0.8% ثنائي فوسفات هيدروجين ثنائي الأمونيوم وتعديل الأس الهيدروجيني إلى 5.4، و تم استخلاص الوسيط في كميات 50 مل في 250 مل وتعقيم تلقائي عند 121 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة. تمت إضافة الهرمونات معقمًا إلى الوسط المعقم البارد بتركيزات مختلفة، وكانت كمية الكحول في جميع الوسائط بما في ذلك التحكم هي نفسها (2%)، ومن خلال تعليق جراثيم الفطريات في محلول ملحي بنسبة 0.9 % بعد نموه الكامل في ألواح أجار البطاطا في 30 درجة مئوية لمدة 4 أيام،و تم تحضين الطلبات عند 30 درجة مئوية مع التحريض (120 دورة في الدقيقة) لمدة 72 ساعة، و في نهاية التخمير، تم فصل الفطريات عن طريق الطرد المركزي، وغسلها بالماء، وتجفيفها بالتجميد، ووزنها.

تاليا تم استخلاص الكيتين والشيتوزان من الفطريات المجففة بالتجميد باتباع الإجراء الموصوف من قبل *Syn-owiecki Al Khateeb*، ثم تم تعقيم الفطريات المجففة بالتجميد عند 121 درجة مئوية لمدة 15

دقيقة بعد التجانس، تليها مرحلة نزع البروتين عن طريق معالجة 1نضامي هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ، ثم يتم غسل الكتلة القلوية غير القابلة للذوبان جيدًا بالماء وإعادة معالجتها بـ 100 مل من ب2 % حمض الأسيتيك لمدة 24 ساعة عند 95 درجة مئوية ، ويتم غسل البقايا الحمضية غير القابلة للذوبان بالماء والإيثانول والأسيتون للحصول على الكيتين الخام، و بتم تعديل المادة إلى الرقم الهيدروجيني 9.0 مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لترسيب الشيتوزان، تم غسلها بالماء البارد، يليها الإيثانول والأسيتون والتجفيف بالهواء.

استنتاجات الدراسة:

- عززت هرمونات نمو النبات كلا من النمو الفطري ومحتوى الشيتوزان من *R. oryzae* بطريقة تعتمد على الجرعة، مما عزز نمو الفطريات ومحتواه من الشيتوزان بنسبة 32 و14% على التوالي، و بتركيز 0.1 ملغ / لتر، وبالتالي فمن الممكن زيادة إنتاج الشيتوزان بأكثر من 50% عن طريق استكمال وسط مصل اللبن بحمض.

[1] S. Baumgartner, M. Viirsalu, A. Krumme, and J. Mendez, "Properties of chitin extracted from Estonian mushrooms," Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, vol. 68, pp. 333-336, 2019.

[2] A. Hassainia, H. Satha, and S. Boufi, "Chitin from Agaricus bisporus: Extraction and characterization," International journal of biological macromolecules, vol. 117, pp. 1334-1342, 2018.

[3] S. Erdogan, M. Kaya, and I. Akata, "Chitin extraction and chitosan production from cell wall of two mushroom species (Lactarius vellereus and Phyllophora ribis)," in AIP Conference Proceedings, 2017, p. 020012.

[4] K. John Kasongo, D. Tubadi, L. D. Bampole, T. Kaniki, N. Kanda, and M. Lukumu, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from Termitomyces titanicus," SN Applied Sciences, vol. 2, pp. 1-8, 2020.

[5] K. M. Abdel-Gawad, A. F. Hifney, M. A. Fawzy, and M. Gomaa, "Technology optimization of chitosan production from Aspergillus niger biomass and its functional activities," Food Hydrocolloids, vol. 63, pp . .2017 ,601-593

[6] A. Fadhil and E. Mous, "Some Characteristics and Functional Properties of Chitin Produced From Local Mushroom Agaricus bisporus," in IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, p. 012127.

[7] A. Fadhil and E. F. Mous" ,ANTIMICROBIAL ACTIVITIES OF CHITOSAN PRODUCED FROM AGARICUS BISPORUSSTALKS," Plant Archives, vol. 20, pp. 109-114, 2020.

[8] S. P. Ospina Álvarez, D. A. Ramírez Cadavid, D. M. Escobar Sierra, C. P. Ossa Orozco, D. F. Rojas Vahos, P. Zapata Ocampo, et al" ,.Comparison of extraction methods of chitin from Ganoderma lucidum mushroom obtained in submerged culture," BioMed research international, vol. 2014, 2014.

[9] G. Muñoz, C. Valencia, N. Valderruten, E. Ruiz-Durántez, and F. Zuluaga, "Extraction of chitosan from Aspergillus niger mycelium and synthesis of hydrogels for controlled release of betahistine," Reactive and Functional Polymers, vol. 91, pp. 1-10, 2015.

[10] S. N. Muslim, I. M. A. Kadmy, A. N. M. Ali, B. K. Salman, M. Ahmad, S. S. Khazaal, et al., "Chitosan extracted from Aspergillus flavus shows synergistic effect, eases quorum sensing mediated virulence factors and biofilm against nosocomial pathogen Pseudomonas aeruginosa," International journal of biological macromolecules, vol. 107, pp. 52 ,58- .2018

[11] A. J. Uraku, R. C. Elem, O. H. Uraku, V. U.-O. Nwankwo, O. L. Nweke, and H. C. Nwankwo, "Isolation of chitosan from Lactarus deliciousus, Cantharelles cibarius, Laccaria laccata, Hericium erinaceus and Pleurotus tueragium (five wild edible Nigeria mushrooms) for drug delivery application: https://doi. org/10.51412/psnnjp. 2022.31," The Nigerian Journal of Pharmacy, vol. 56, 2022.

[12] F. Ahmad, M. M. Akmal, A. Amran, and M. Hasni, "Characterization of chitosan from extracted fungal biomass for piezoelectric application," in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, p. 012034.

[13] M. M. Benamar, N. Ammar-Khodja, and L. Adour, "Biopolymers isolation (chitin and chitosan) from mushroom biomass of Pleurotus ostreatus (Jacq: Fries) Kummer," Algerian Journal of Environmental Science and Technology, vol. 8, 2022.

[14] K. Ssekatawa, D. K. Byarugaba, E. M. Wampande, T. N. Moja, E. Nxumalo, M. Maaza, et al., "Isolation and characterization of chitosan from Ugandan edible mushrooms, Nile perch scales and banana weevils for biomedical applications," Scientific Reports, vol. 11, pp. 1-14, 2021.

[15] A. Ezazi, A. Javadi, H. Jafarizadeh-Malmiri, and H. Mirzaei, "Development of a chitosan-propolis extract edible coating formulation based on physico-chemical attributes of hens' eggs: Optimization and characteristics edible coating of egg using chitosan and propolis," Food Bioscience, vol. 40, p. 100894, 2021.

[16] F. Ossamulu, S. Evbouan, H. Akanya, E. Egwim, and S. L.-T. Zobeashia , "Characterization of chitosan extracted from three mushroom species from Edo State, Nigeria," Ovidius University Annals of Chemistry, vol. 34, pp. 22-27, 2023.

[17] M.-T. Yen and J.-L. Mau, "Preparation of fungal chitin and chitosan from shiitake stipes ",Fungal Science, vol. 21, p. 2, 2006.

[18] M. Kaya, V. Baublys, I. Šatkauskienė, B. Akyuz, E. Bulut, and V. Tubelytė, "First chitin extraction from Plumatella repens (Bryozoa) with comparison to chitins of insect and fungal origin," International journal of biological macromolecules, vol. 79, pp. 126-132, 2015.

[19] M. Kannan, M. Nesakumari, K. Rajarathinam, and A. Singh, "Production and characterization of mushroom chitosan under solid-state fermentation conditions," Adv Biol Res, vol. 4, pp. 10-13, 2010.

[20] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B. P. Chatterjee, and A. K. Guha, "Enhancement of growth and chitosan production by Rhizopus oryzae in whey medium by plant growth hormones," International Journal of Biological Macromolecules, vol. 42, pp. 120-126, 20.08

الفصل الثالث:

الجزء العملي / النتائج والمناقشة

مقدمة:

نظرا لأهمية الكيتين والشيتوزان ومدى الاستفادة من خصائصه المختلفة، يلقى الكيتين تطبيقات مهمة في عدة مجالات مختلفة من العالم، ولكثرة الطلب عليه خاصة في السنوات الأخيرة فقد تم تطوير العديد من الطرق لتحضيره، في هذا الفصل سوف نقوم بتحضير وتوصيف الكيتين والشيتوزان من الكتلة الحيوية من *Agaricus bisporus*، ويتم تشخيص باستخدام تقنيات التحليل الطيفية: جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وجهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وجهاز الأشعة السينية (DRX) وتمت دراسة فعالية ازالة الملوثات في مياه صرف الصحي.

تم هذا العمل بوحدة بحث تطوير الطاقات المتجددة في المناطق القاحلة بجامعة الشهيد حمه لخضر.

III .1. المواد والأدوات والأجهزة المستعملة:

III.1.1. المواد الكيميائية:

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

المواد	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	النقاوة (%)	الشركة المنتجة
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	97	BIOCHEM Chemopharma
حمض الهيدروكلوريك	HCl	36.458	98	
بيروكسيد الهيدروجين	H_2O_2	34.0147	98	
أزرق الميثيلين	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319.85	82	

III .1. 2. الأجهزة:

خلاط مغناطسي؛ جهاز pH متر؛ ميزان حساس نوع (Explorer) بدقة (0.1%)، صنع من طرف (OHRUS)؛ جهاز الأشعة تحت الحمراء IR-ATR من نوع (ID5 ATR) صنع من طرف شركة(Nicolet I5)؛ جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis).

2.III . تحضير المادة الأولية:

1.2.III. تجميع الفطر:

تم الحصول على فطر *Agaricus bisporus*، من السوق المحلي لولاية الوادي، مثل ما هو مبين في **الشكل (1-III)**.

الشكل (1.III): فطر *Agaricus bisporus* .

2.2.III. التحضير:

أخذت المادة الأولية وتم غسلها بالماء جيدا للتخلص من أي شوائب وبعد ذلك يتم تقطيع الفطر إلى قطع صغيرة كما هو مبين في **الشكل (2.III)**.

الشكل (2-III): فطر مقطع.

3.III .خطوات استخلاص الكيتين والشيتوزان :

1.3.III . نزع المعادن (Demineralization):

تم معالجة 40 غرام من الفطر بحمض الهيدروكلوريك (HCl) بحجم 200 ملل بتركيز 1 مولاري لمدة ساعة عند درجة حرارة 40° C مع التحريك المستمر، ثم يرشح الخليط ويغسل جيدا بالماء المقطر.

الشكل (3.III): مرحلة نزع المعادن.

2.3.III . نزع البروتينات (Deproteinization):

نضع 10 غرام من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في بشير به 100 مل من الماء المقطر للحصول على محلول تركيزه10%، ثم تنقع العينة بحجم 40غرام في المحلول المحضر لمدة ساعتين مع التحريك والتسخين عند درجة حرارة 80° C، بعد ذلك يتم ترشيحه وغسله بالماء المقطر حتى يصل المحلول إلى درجة حموضة متعادلة، كما هو مبين **في الشكل (4.III).**

الشكل (4.III): مرحلة نزع البروتينات.

3.3.III . إزالة الملونات(Decolourisation) :

لإزالة الصبغة الموجودة في الكيتين المستخلص، يتم معالجة العينة ببيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) 150 ملل بتركيز 10 % لمدة 30 دقيقة مع التحريك المستمر عند درجة حرارة° C 50، ويتم غسل الناتج بالماء المقطر حتى يصل المحلول إلى درجة حموضة متعادلة، لنحصل على الكيتين منزوع اللون كما هو مبين في **الشكل (5.III)**.

الشكل (5.III): الكيتين منزوع اللون.

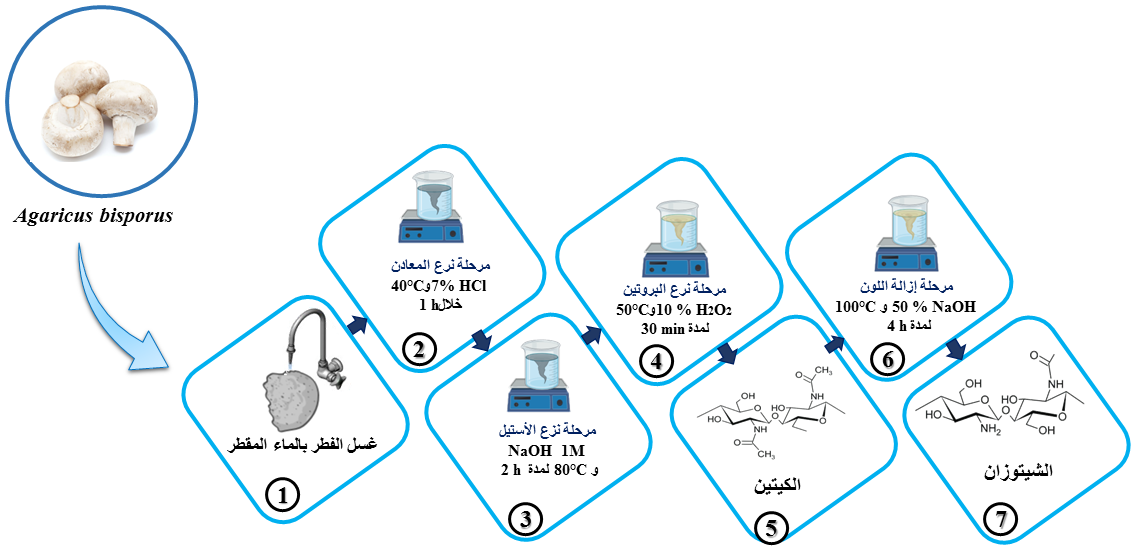
4.3.III . مرحلة نزع الأستيل(Deacetylation) :

لحصول على الشيتوزان يتم تحضير محلول مركز عن طريق إذابة 50 غرام من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في 500 مل من الماء المقطر للحصول على محلول تركيزه 50 %، حيث توضع العينة في المحلول المحضر لمدة 4 ساعات مع التحريك المستمر عند درجة حرارة ° 100C، بعد ذلك

يتم ترشيح العينة التي تم الحصول عليها وغسلها جيدا بالماء المقطر وتجفيفها في فرن عند 50C ° لمدة 24 ساعة للحصول في الأخير على الشيتوزان المجفف كما هو موضح في **الشكل (6.III)**.

الشكل (6.III): الشيتوزان.

والمخطط التالي يوضح طريقة الإستخلاص كما في **الشكل (7. III)**.



الشكل (7.III): الخطوات الأساسية لاستخلاص الكيتين والشيتوزان.

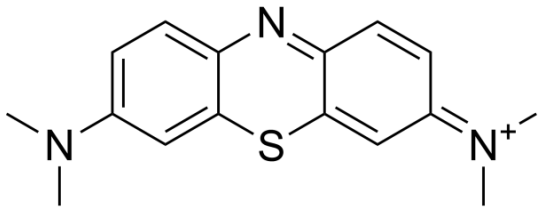
III.4. دراسة فعالية إزالة الملوث من وسط مائي:

إن ارتفاع نسبة الملوثات العضوية في مياه الأنهار نتيجة لطرح المياه الملوثة بدون معالجتها تكون خطورتها كبيرة على الكائنات الحية بصفة عامة، ومن بين هذه الملوثات والتي تعتبر أحد العوامل المسببة للأمراض السرطانية بسبب تحللها هي الأصباغ والتي لا يمكن إزالتها بسهولة عن طريق عمليات معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية بسبب هيكلها المعقد وأصولها الاصطناعية وبالتالي كانت إزالة الصبغة مجالا مهما.

الصبغة وهي المادة المستخدمة لنقل اللون إلى المنسوجات والورق والجلود وغيرها من المواد بحيث لا يتم تغيير التلوين بسهولة عن طريق الغسيل أو الحرارة أو الضوء أو العوامل الأخرى التي من المحتمل أن تتعرض لها المادة ولا يمكن اعتبار جميع المواد الملونة التي تذوب في الماء صبغات إذ يتحتم بجانب اللون وجود خاصية الامتصاص، وتعتمد الطرق الرئيسية لتصنيف الأصباغ إما على تكوينها الكيميائي أو على طرق تطبيقها على ركائز مختلفة، وتختلف الاصباغ من حيث المصادر حيث تنقسم الى اصباغ طبيعية وصناعية.

تُصنف الأصباغ عادة وفقًا للمجموعات الهيكلية أو الوظيفية واللون، وكذلك عن طريق الشحنة الأيونية عند الذوبان في محلول مائي ويتم تصنيفها إلى أصباغ أيونية وغير أيونية حيث تصنف الأصباغ غير الأيونية بشكل إضافي إلى أصباغ الاحواض والأصباغ المشتتة، والأصباغ الأيونية (التفاعلية والمباشرة والحمضية) لأنها تحوي أيونات سالبة، حتى عند التركيز المنخفض للغاية، والأصباغ الأيونية الكاتيونية (قاعدية) نظرًا لوجود أيونات موجبة في بنية جزيئاتها الأصباغ القاعدية قابلة للذوبان في الماء مثل أزرق الميثيلن.

صبغة أزرق الميثيلين (Methylene blue (MB) or basic blue-9) هو مركب كيميائي حلقي غير متجانس ذو الصيغة($C_{16}H_{18}N_3SCl$) وهي عبارة عن صبغة كاتيونية أحادية التكافؤ كتلتها المولية (319.85g/mol) كما هو موضح في **الشكل (8. III)**.



الشكل (8. III): الصيغة الكيميائية لصبغة أزرق الميثيلين [1، 2].

1.4.III. تجربة إزالة الصبغة أزرق المثيلين من مياه المستعلة:

تم تقييم نشاط الامتزاز للشيتوزان من خلال ملاحظة امتصاص صبغة أزرق الميثيلين في محلول مائي تحت أشعة الشمس، تم خلط 30 مل من الصبغة بتركيز 2×10^{-5} مع 1 غ من الكيتين والشيتوزان، يتم استخدام مطياف UV-Vis لتتبع تطور التفاعل على فترات (0، 5، 10، 15، 25، 35، 45 ،55، و60 دقيقة)، تم إجراء التجربة تحت إضاءة أشعة الشمس، حيث انخفضت شدة اللون الأزرق للخليط مع مرور الوقت ومن أجل وقف التفاعل للقياس، تم طرد المحلول بجهاز الطرد المركزي.

5.III. دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للعينات:

تمت دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للكيتين والشيتوزان باستعمال الأجهزة التالية:

5.III. 1. التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):

تستعمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لقياس الامتصاصية أو الكثافة الضوئية لمادة كيميائية معينة ومعرفة الخصائص البصرية للعينة المراد تحليلها حيث يوفر الطول الموجي المقاس معلومات مهمة حول التركيب الكيميائي وعدد الجزيئات.

مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:

تعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، يمتص جزء من الشعاع الوارد أو ينعكس أو ينفد عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، فإن الطاقة الممتصة تعمل على اثارة الالكترون فينتقل من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل (الامتصاص الأساسي) أو انتقالات أخرى، خروج الشعاع من المصدر، يكون الضوء متعدد الألوان متجه نحو صمام لجعل الحزمة أحادية اللون، ثم يتم إرسال الحزمة على مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين، تمر الأولى عبر العينة والثانية عبر المرجع، وتوجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها نطاقات الطول الموجي المدروسة:

بالنسبة للأشعة فوق البنفسجية (UV) تكون محصورة بين 200 و400 نانومتر وما بين 400 ونانومتر 800 للإشعاع المرئي (Vis).

الشكل (9. III): جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible).

2.5. III. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR):

يستخدم جهاز (FTIR) من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة عن طريق قياس امتصاصها للأشعة ثم مقارنتها مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة، يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الالوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا

عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء.

مبدأ عمل الجهاز: يعتمد على الاهتزازات بين الذرات وبين المجموعات المختلفة للجزيء عندما يتم تحفيزها بواسطة الطول الموجي لطيف الأشعة تحت الحمراء. يجعل الجهاز من الممكن قياس هذه الاهتزازات وتوفير طيف مميز للجزيء (عندما يكون نقيًا) مما يجعل من الممكن التعرف عليه والتعرف عليه بشكل خاص من خلال استخدام قواعد البيانات[3, 4].

مجال طيف الأشعة تحت الحمراء: ينقسم من حيث العدد الموجي إلى ثلاث مناطق:

- منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIRS): 4000 −14000cm^{-1}؛
- منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (MIRS): 400 −4000cm^{-1}؛
- منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة (FIRS): 10 −400cm^{-1}.

الشكل (III. 10): صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR).

يعد التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء طريقة مفضلة لرصد تحويل الكيتين إلى شيتوزان، وبالتالي يمكننا إبراز ظهور أو اختفاء نطاقات معينة بطريقة مهمة للغاية خلال خطوات التركيب هذه، و تم إجراء التحليلات باستخدام مقياس الطيف الضوئي FTIR في نطاق 400−4000 سم مكعب

يحتوي على الكيتين منزوع الأسيتيل والشيتوزان، و يتم تحديد درجة نزع الأستيل (DD%) عن طريق تحليل الطيف (FTIR) باستخدام الصيغة[5]:

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

حيث:

A_{1655} : تمثل الامتصاصية عند 1660 سم $^{-1}$ لرابطة الأميد الأولية (أميد الأول).

A_{3450} : تمثل الامتصاصية عند 3450 سم $^{-1}$ من نطاق رابطة الهيدروكسيل.

$$A_{1655}cm^{-1} = \log (DF/DE)$$
$$A_{3450}cm^{-1} = \log (AC/AB)$$

يمثل العامل 1.33 كسر بين $(A_{1655}cm^{-1} / A_{3450}cm^{-1})$

III .3.4. انحراف الأشعة السينية (Rayon X) (DRX):

هو جهاز يستخدم لتعيين وترتيب الذرات في المركب الصلب البلوري في الفراغ ثلاثي الأبعاد. وتعتمد هذه التقنية على ميزة التباعد بين الذرات المكونة للمادة الصلبة من خلال درستها بانحرافات الاشعة السينية كما تعرف ايضا بالأشعة الكهرومغناطيسية ذات طاقة فوتونية في مجال100 الكترون فولط.

وفي تطبيقات الانحراف نستخدم فقط الأشعة السنية ذات الأطوال الموجية القصيرة لان طول موجة الاشعة السينية تقارن مع حجم الذرات نظرية مناسبة لكي يسير الترتيب البنيوي للذرات والجزيئات في طيف واسع من المواد فالأشعة القوية يمكنها اختراق المواد عميقا وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية اي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الاشعة.

مبدأ الأشعة السينية:

تعتبر هذه الطريقة حديثة حيث تعتمد اساسا على تعريض العينة (متعددة البلورات) إلى أشعة سينية احادية الطول الموجي، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية البلورية وبشدات

مختلفة، وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس العائلة تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف.

حيث يتم إرسال حزم الأشعة السينية التي ينتجها الأنبوب إلى العينة فتنحرف عند اصطدامها بالذرات، ثم تتداخل مع بعضها البعض مما يؤدي إلى إنتاج إشارة مكثفة في بعض المناطق الدقيقة للمساحة، والتي يتم جمعها بواسطة الكاشف ، فتترجم في شكل منحنى الذي يحتوي على قمم مع حيود زوايا محددة، فتتموضع هذه القمم حسب ترتيب الذرات داخل الكريستال (المسافة بين الذرات بين الشكل الداخلي البلوي Intracristalline)، وهذا ما يوضحه قانون براج (Bragg) وفق العلاقة التجريبية التي تربط زوايا القمم و المسافات بين الشكل البلوي للذرات، كما هي موضح في المعادلة التالية:

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

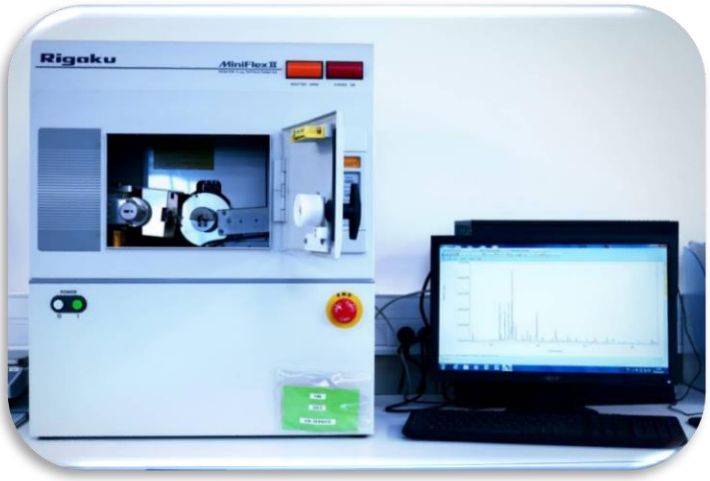
بحيث:

d: هي مسافة العينة.

θ: هي زاوية حدوث الأشعة السينية.

n: عدد صحيح.

λ: هو الطول الموجي للأشعة السينية.



الشكل (11. III): جهاز الأشعة السينية (Rayon X) (DRX).

6.III .النتائج والمناقشة :

6.III .1.مردود الكيتين والشيتوزان :

تم حساب النسبة المئوية من محصول الكيتين بقسمة وزن الكيتين المستخلص على وزن الفطر الجاف الأولي، وتم حساب النسبة المئوية من محصول الشيتوزان بقسمة وزن الشيتوزان المنتج على وزن الكيتين الجاف، تم حساب المردود على النحو التالي:

مردود الكيتين (%) = [الكيتين المستخرج (غ) / فطر (غ)] × 100

مردود الشيتوزان (%) = [الشيتوزان المنتج (غ) / الكيتين (غ)] × 100

مردود الكيتين (%) = [25 (غ) /40 (غ)] × 100

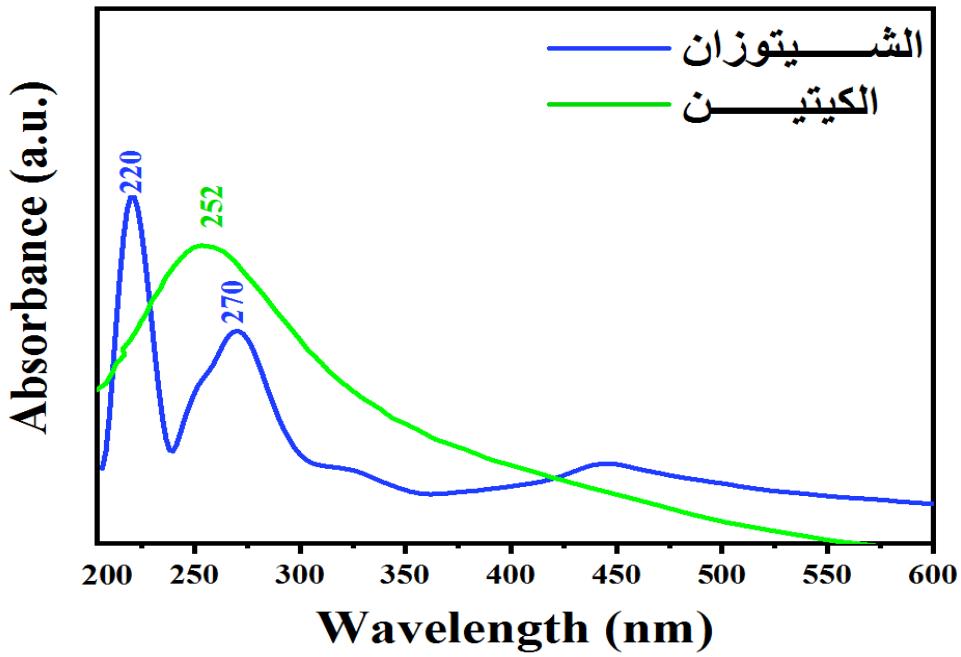
مردود الشيتوزان (%) = [20(غ) / 25 (غ)] × 100

كان مردود استخلاص الكيتين والشيتوزان من الفطر62.5% و% 80 على التوالي، وهو ما كان مشابهًا للنتائج التي تم الإبلاغ عنها في دراسات سابقة كما هو ذكر سابقا في الفصل الأول **الجدول**

(4.I)، وأشارت دراستنا إلى أن الفطر هو أحد المصادر المتجددة للكيتين والشيتوزان على عكس مصادر الحيوانات اللافقارية الغير متجددة.

2.6.III. مناقشة نتائج الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis):

يمثل **الشكل (12. III)** أطياف UV-Vis للكيتين والشيتوزان المستخرج من فطر *Agaricus bisporus*، تظهر كل من أطياف نطاقات امتصاص مميزة عند 252 نانومتر للكيتين و عند220 و270 نانومتر للشيتوزان، أطياف الامتصاص المتحصل عليها مشابهة للدراسات السابقة [6 ,5].



الشكل (12. III): أطياف UV-Visible للكيتين والشيتوزان.

3 .6.III. مناقشة نتائج الأشعة تحت الحمراء:

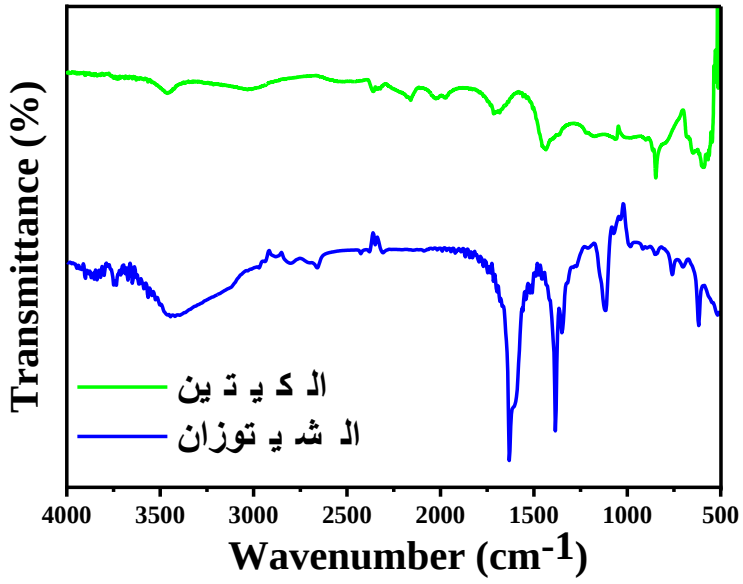
يمثل **الشكل (13. III)** أطياف FTIR للكيتين والشيتوزان المستخرج من فطر *Agaricus bisporus*، يسمح لنا طيف الأشعة تحت الحمراء بالتعرف على أبرز المجموعات الوظيفية في العينة

المدروسة حيث يعطينا معلومات عن الوظائف وذلك حسب مجال العدد الموجي الخاص والمميز لكل مجموعة وظيفية.

في أطياف الكيتين والشيتوزان تُعزى الذروة عند $3460\ cm^{-1}$ إلى مجموعتي NH_2 و -OH التي تمدد الاهتزاز والترابط الهيدروجين بين الجزيئات. في طيف الكيتين يتم تخصيص النطاق عند cm^{-1} 1683 لتمدد مجموعة C = O الهيدروجين المرتبط بـ N-H ، وقد يشير النطاق cm^{-1} 1583 إلى رابطة هيدروجينية محددة لـ C = O مع الهيدروكسيل – مجموعة ميثيل من بقايا الكيتين .

أما بالنسبة لطيف الشيتوزان يتوافق النطاق عند cm^{-1} 2809 مع تمدد روابط السكاريد C-H ويُعزى الشريط عند cm^{-1} 1628 إلى الأميد الأول الناتج عن إزالة مجموعة الأسيتيل (الكيتين المنزوع الأسيتيل) والنطاق عند cm^{-1} 1352 يتوافق مع أميد II (انحناء $-NH_2$)[7 ,5].

تم استخدام تحليل FTIR لتحديد درجة نزع الأستيل (DD) في الكيتين والشيتوزان، وتعتمد قيمة درجة نزع الأستيل على عدة عوامل مثل مصدر العينة وطريقة تحضير العينة ونوع الأجهزة المستخدمة في التحليل وطريقة وتقنية التحليل، وكانت النسبة درجة نزع الأستيل (DD) للكيتين والشيتوزان هي 16 و86 % على التوالي.



الشكل (13.III): أطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) للكيتين والشيتوزان.

4. 6.III. مناقشة نتائج الأشعة السينية:

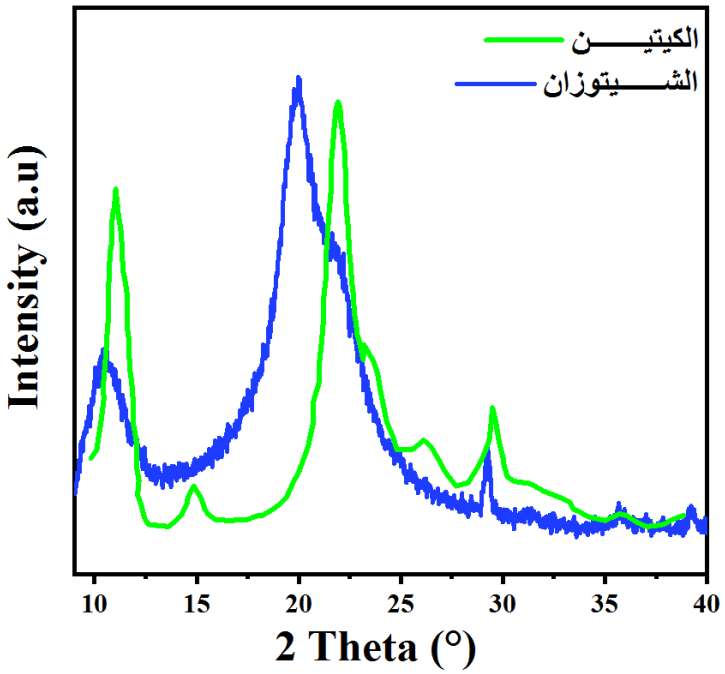
يمثل **الشكل (14. III)** أطياف DRX للكيتين والشيتوزان ، تظهر كل من عينات الكيتين والكيتوزان انعكاسات قوية عند 2θ حوالي °9–11 و2θ من°19–23 ، وتم تحديد تبلور الكيتين والشيتوزان باستخدام المعادلة التالية:

$$CrI = (I_{110}-I_{am}) / I_{110}.$$

حيث I_{am} هي كثافة الحيود غير المتبلور المتمركزة عند $2\theta = 10°$

وI_{110} هي أقصى شدة حيود عند المركز $2\theta = 20°$.

تعتمد التبلور والبنية البلورية للكيتين والشيتوزان بشدة على درجة نزع الأسيتيل من الكيتين، وكانت نسبة التبلور للكيتين والشيتوزان هي 65 و53 % على التوالي.



الشكل (14.III): أطياف (DRX) للكيتين والشيتوزان.

6.III .5. تطبيق امتزاز صبغة أزرق المثيلين:

تمت دراسة كفاءة إزالة الشيتوزان والكيتين من فطر *Agaricus bisporus* عن طريق إجراء امتصاص أزرق الميثيلين، كما هو موضح في **الشكل (15.III)**، تم قياس المحاليل باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (Shimadzu ،UV-2450) عند 200-600 نانومتر، يتم استخدام الفرق بين تركيز الصبغة في المحلول المائي قبل الامتصاص وبعده لتحديد كمية المادة الممتصة (q_e) وكفاءة الإزالة (%).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

حيث:

qe :كمية المادة الممتزة(mg/ l) .

C_0 : التركيز الابتدائي لصبغة (mg/l)

C_e : التركيز التوازن لصبغة (mg/l).

m :كتلة المادة المازة(g).

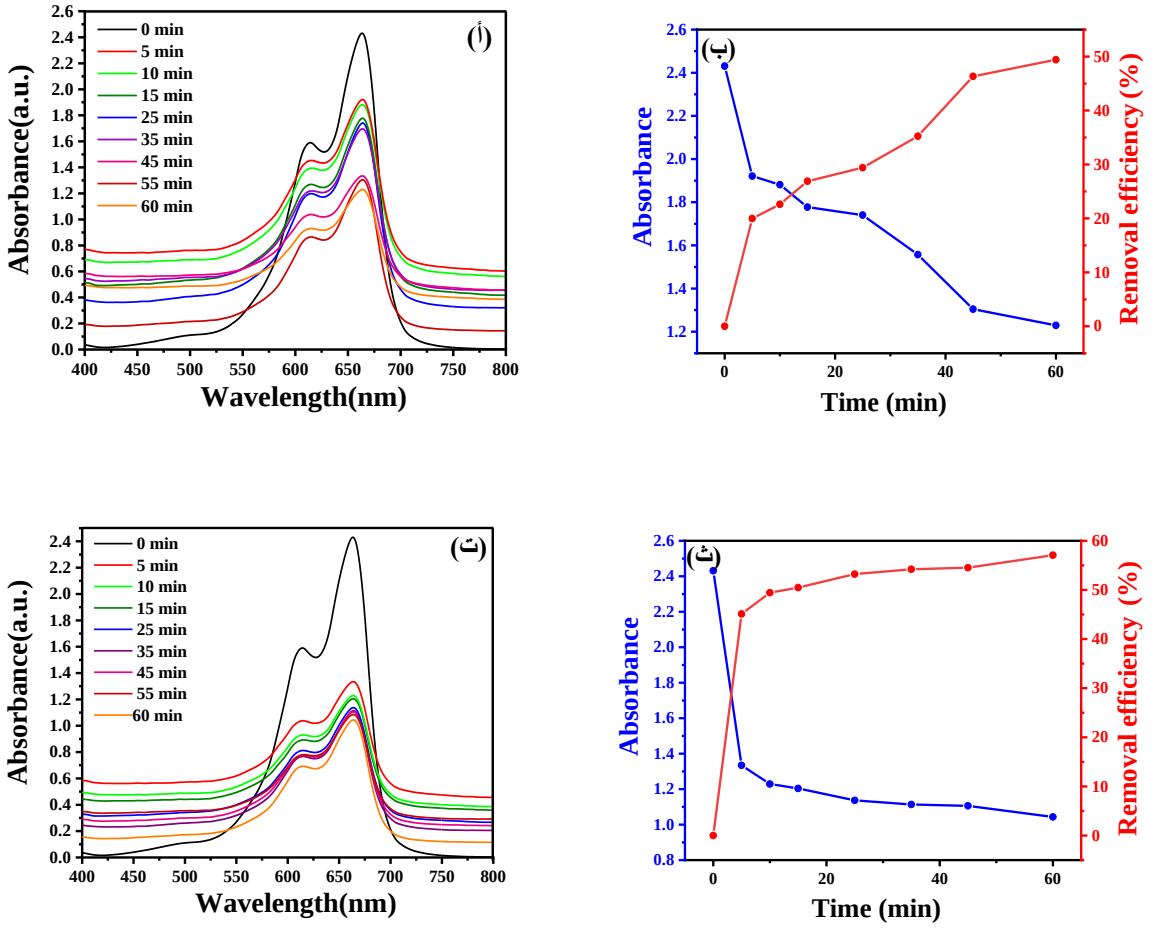
V : حجم محلول الصبغة(l) .

تم الحصول على كفاءة إزالة الصبغة (%) باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{كفاءة الإزالة } (\%) = \frac{(C0-Ce)}{C0} \times 100$$

حيث C_0 هو التركيز الابتدائي و Ceهو التركيز اللحظي للصبغة.

يحتوي الشيتوزان بأعلى درجة نزع الأستيل (DD=86%) على أعلى قدرة امتصاص ($1.3\ mg.g^{-1}$) ، مقارنة بـ $0.7\ mg.g^{-1}$ للكيتين (DD=16%) ، في ظل الظروف المثلى وصلت كفاءة إزالة صبغة لكل من الكيتين والشيتوزان إلى 49% و% 59 على التوالي خلال 60 دقيقة. كما هو موضح في **الشكل (15.III)**.



الشكل (15.III): تأثير مرور الزمن على امتصاص صبغة أزرق الميثيلين وكفاءة إزالة الصبغة (%):

(أ، ب) للكيتين، (ت، ث) للشيتوزان.

تضمن هذا الفصل شرح لكيفية تحضير الكيتين والشيتوزان من فطر *Agaricus bisporus* ، وقد تم التحقق من نجاح عملية التحضير من خلال تحليلها بواسطة تقنيات التحليل الطيفية والتي تطرقنا إليها في الفصل، وأخيرا قمنا بدراسة فعالية إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه المستعملة.

[1] M. Szlachta and P. Wójtowicz, "Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes," *Water Science and Technology*, vol. 68, pp. 2240-2248, 2013.

[2] X. Wang, Q. Xu, L. Zhang, L. Pei, H. Xue, and Z .Li, "Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution on 3D MXene/carbon foam hybrid aerogels: A study by experimental and statistical physics modeling," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, p. 109206, 2023.

[3] T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, and P. Dumas, "FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces," *Journal of colloid and interface science*, vol. 273, pp. 381-387, 2004.

[4] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Photosynthesis research*, vol. 101, pp. 157-170, 2009.

[5] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, H. B. Temam, H. Zaoui, and A. Barhoum, "Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from Pimelia Payraudi Latreille for antibacterial applications," *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 39, p. 19, 2023.

[6] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. G. Abdelaziz, and A. Barhoum, "Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-11, 2023.

[7] E. M. Dahmane, M. Taourirte, N. Eladlani, and M. Rhazi, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from Parapenaeus longirostris from Moroccan local sources," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 19, pp. 342-351, 2014.

إن استخلاص الكيتين والشيتوزان من الفطر له أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات الصناعية، الغذائية، البيئية، الزراعية والطبية، قمنا في هذه الدراسة باستخلاص الكيتين والشيتوزان من الفطر *Agaricus bisporus*، و كانت قيم مردود الاستخلاص للكيتين والشيتوزان من الفطر 62.5% و 80 % على التوالي، و خضعت العينات المستخلصة لتحليل الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لتحديد المجاميع الوظيفية و كانت النسبة درجة نزع الأستيل (DD) للكيتين والشيتوزان هي 16 و86 % على التوالي، والتحليل (UV-vis) ،و XRD حيث كانت نسبة التبلور للكيتين والشيتوزان هي 65 و53 % على التوالي.

أيضا قمنا باختبار امتصاص الكيتين والشيتوزان لصبغة ازرق الميثيلين. من خلال هذه النتائج قدر أظهرت كلتا المادتين قدرة امتصاص عالية لصبغة أزرق المثيلين حيث وصلت كفاءة إزالة صبغة لكل من الكيتين والشيتوزان إلى 49% و 59 % على التوالي خلال 60 دقيقة.

من خلال هذا البحث يمكن لهذه البوليمرات المستخلصة أن تدخل في العديد من التطبيقات الصناعية كالتعبئة والتغليف الآمن والصديق للبيئة، معالجة المياه وصناعة الالكترونيات وغيرها.

وفي الأخير يجب أن نشجع على مواصلة مثل هذه البحوث من أجل تثمين استخلاص واستغلال البوليمرات الحيوية.

ملخص:

تصنف الأصباغ على أنها من أهم ملوثات المياه، ولها آثار سلبية ليس فقط على البيئة ولكن أيضًا على صحة الإنسان، في الواقع تتطلب مياه الصرف الصحي التي تحتوي على هذه المواد الضارة أنواعًا عديدة من العلاجات لذلك، هناك حاجة إلى طرق بديلة وعوامل امتصاص، في هذه الدراسة تم استخراج الكيتين والكيتوزان من *Agaricus bisporus*، وتم فحص العينات باستخدام عدة طرق تحليلية، وهي تحليلات FT-IR و UV–vis XRD كما حاولنا تقييم إزالة لون الميثيلين الأزرق كنموذج لصبغة قابلة للذوبان في الماء باستخدام الكيتين والشيتوزان و أظهرت تجارب الامتزاز أن الكيتين والشيتوزان يحسنان إزالة الميثيلين الأزرق ، بشكل عام أظهرت الدراسة الحالية تقنية واعدة لاستخراج الممتزات من البوليمرات الطبيعية الوفيرة للتخلص من الأصباغ الكاتيونية من الماء.

الكلمات المفتاحية: الكيتين، الشيتوزان، *Agaricus bisporus*، أزرق المثيلين.

Abstract:

Dyes are classified as one of the most important water pollutants, and they have negative effects not only on the environment but also on human health. In this study, chitin and chitosan were extracted from *Agaricus bisporus*, and the samples were examined using several analytical methods, which are FT-IR ,UV-vis and XRD analyzes. We also tried to evaluate the removal of methylene blue color as a model of a water-soluble dye using chitin and chitosan. They improve the removal of methylene blue. Overall, the present study showed a promising technique for extracting adsorbents from abundant natural polymers to get rid of cationic dyes from water.

Keywords: Chitin, Chitosan, *Agaricus bisporus*, Methylene blue.