

استخراج کیتوسان از پوست میگو: شناسایی و کاربرد آن در حذف رنگزای‌های واکنش‌پذیر آبی ۱۳ و اسیدی سبز ۳ از محلول آبی

Extraction of Chitosan from Shrimp Shell: Characterization of Chitosan and Its Application for Removal of Reactive Blue 13 and Acid Green 3 Dyes from an Aqueous Solution

محمد رضا الله قلی قصری، پگاه شهریاری نمین، سیما حبیبی*

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر ری، دانشکده شیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۸/۲۶

چکیده

امروزه یکی از مشکلات زیست‌محیطی، وجود رنگزاهای مصنوعی در پساب است که با ساختارهای آلی برای انسان‌ها بسیار سمی و سرطان‌زا هستند. همواره تلاش‌های بسیاری برای جداسازی این رنگزاهای پساب انجام شده که در این میان استفاده از مواد طبیعی به دلیل فراوانی، زیست‌سازگاری و ارزانی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. کیتوسان زیست‌پلیمری است که قابلیت زیادی در حذف رنگزاهای پساب نشان داده است. این پلیمر کاتیونی، غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر است. بنابراین هدف از این پژوهش، استخراج کیتوسان از پوست میگو و بررسی قابلیت آن در حذف رنگزاهای اسیدی سبز ۳ (AG3) و واکنش‌پذیر آبی ۱۳ (RB13) است. برای تهیه کیتوسان ابتدا کیتین از پوست میگو استخراج شد. سپس، با استیل‌زدایی آن به وسیله سدیم هیدروکسید غلیظ، کیتوسان به دست آمد که به کمک روش‌های XRD، SEM و FTIR شناسایی شد. آزمون‌های حذف رنگزا در یک سامانه ناپیوسته با بررسی اثر پارامترهای pH، دما، زمان تماس و مقدار جاذب انجام شد. با بررسی طیف FTIR، درجه استیل‌زدایی کیتوسان ۷۰٪ و وزن مولکولی آن به وسیله گرانروی‌سنج با اندازه‌گیری گرانروی ذاتی برابر 4×10^5 مشخص شد. بر اساس نتایج به دست آمده در pH اسیدی حذف هر دو رنگزا افزایش یافته است. همچنین، کیتوسان در شرایط بهینه شده مقدار ۸۹٪ از رنگزای RB13 و ۹۱٪ از AG3 را حذف کرده که نشان‌دهنده عملکرد مناسب کیتوسان استخراج شده در حذف رنگزاهای پساب است.

مقدمه

مورد نیاز (COD) می‌شود و از این راه زندگی آبریزان را مختل می‌کند. افزون بر این، پژوهشگران دریافته‌اند که برخی از رنگزاهای می‌توانند طی فرایند تجزیه کاهشی، آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا تولید کنند و بدون تصفیه کافی و مناسب، این ترکیبات قابلیت ماندن در محیط را برای مدت بسیار طولانی به شکل پایدار دارند. بنابراین، جداسازی این مواد از پساب‌ها امری ضروری است [۳]. امروزه روش‌های بسیاری برای جداسازی این آلودگی‌ها از پساب به کار گرفته می‌شود. اسمز معکوس، اکسایش، تجزیه نوری، انعقاد و فرایندهای غشایی، از جمله این روش‌ها هستند. شایان ذکر است، روش‌های مزبور دارای نقاط ضعفی از قبیل هزینه‌های زیاد، تولید لجن و پیچیدگی فرایند تصفیه هستند که از

وجود رنگزاهای مصنوعی در مصارف صنعتی باعث کم‌رنگ شدن نقش رنگزاهای طبیعی شده است. اگرچه این رنگزاهای بسیار سمی و سرطان‌زا هستند، اما قیمت ارزان، عملکرد بهتر، مقاومت و شفافیت زیاد نسبت به رنگزاهای طبیعی باعث استفاده بیشتر آن‌ها در صنایع مختلف شده است [۱]. این رنگزاهای یکی از منابع اصلی آلودگی آب‌ها هستند. پساب حاوی این مواد، حاصل فعالیت کارخانه‌های رنگ‌سازی و صنایع نساجی، کاغذسازی و چرم‌سازی است [۲]. تخلیه پساب‌های حاوی مواد رنگی به محیط آبی، از قبیل دریاچه‌ها و رودخانه‌ها، موجب کاهش انتقال نور، کاهش مقدار اکسیژن محلول و افزایش اکسیژن شیمیایی

کلمات کلیدی

کیتوسان،
رنگزای آنیونی،
کیتین،
استخراج،
حذف

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: sima.habibi@gmail.com

لحاظ زیست محیطی و اقتصادی توجیه پذیر نیست [۴]. از میان این روش ها، جذب سطحی روشی فیزیکی - شیمیایی است که با قیمت ارزان، قابلیت زیاد در جذب و زیست سازگاری کاربرد گسترده ای در حذف آلودگی های مختلف از پساب دارد [۵].

تا کنون در پژوهش های بسیاری جاذب های زیستی مناسب مانند کربن فعال، خاک رس، پوست برنج، مغز نیشکر و خاک اره استفاده و بررسی شده اند [۶]. کیتین و کیتوسان (طرح ۱) نیز از جمله این جاذب ها هستند که با قابلیت زیاد در حذف آلودگی های نظیر رنگزها و فلزات سنگین افزون بر داشتن خواص جالبی مانند زیست تخریب پذیری، ضدباکتری و سمی نبودن در مصارف مختلف پزشکی، صنایع غذایی، مهندسی نساجی و مهندسی آب و به ویژه جذب سطحی استفاده می شوند [۷]. نام کیتین از واژه یونانی کیتون به معنای پوشش سخت پوستان گرفته شده است که اولین بار در سال ۱۸۱۱ میلادی استفاده شد. کیتین زیست پلیمری از واحدهای N-استیل D-گلوکوز آمین است که از لحاظ فراوانی پس از سلولوز دومین زیست پلیمر موجود در طبیعت است [۸،۹]. کیتین در اسکلت سخت پوستانی مانند خرچنگ، لابستر، میگو و دیواره سلولی نوعی قارچ یافت شده است که از لحاظ ساختاری شبیه به سلولوز است، با این تفاوت که در کربن شماره ۲ (C-2) به جای گروه هیدروکسیل، گروه عاملی آمینو استیل وجود دارد. در ضمن این ماده دو گروه هیدروکسیل در کربن های شماره ۳ و ۶ (C-3 و C-6) نیز دارد که می توان از آن ها به عنوان موقعیت های فعال برای واکنش با مواد مختلف نام برد. کیتین در آب و حلال های معمول نامحلول است که این موضوع به علت ساختار نیمه بلوری با پیوندهای هیدروژنی گسترده و بسیار قوی آن است [۱۰].

از طرف دیگر، کیتوسان پلیمری طبیعی، غیرسمی و زیست تخریب پذیر بوده که محصول استیل زدایی کیتین و منابع اصلی تولید آن مانند کیتین، بیشتر از پوست سخت پوستانی مانند خرچنگ، میگو و لابستر است [۱۱،۱۲]. این دو زیست پلیمر، ساختار شیمیایی مشابه دارند، با این تفاوت که کیتوسان دارای گروه آمین (کربن شماره ۲) به جای گروه آمینو استیل در کیتین است. خواص فیزیکی و شیمیایی کیتوسان به پارامترهایی مانند

وزن مولکولی و درجه استیل زدایی آن بستگی دارد که با توجه به منبع و روش استخراج آن، می توان این پارامترها را متفاوت یافت [۱۳]. کیتوسان متشکل از واحدهای β -(1 \rightarrow 4)- β -D-گلوکوز آمین بوده و برعکس کیتین، که نامحلول است، کیتوسان به علت وجود گروه عاملی آمین، قابلیت انحلال در حلال هایی مانند استیک اسید، کلریدریک اسید و فرمیک اسید را دارد و مقدار انحلال پذیری آن به سه پارامتر درجه استیل زدایی، توزیع گروه های استیل و درجه پلیمر شدن آن بستگی دارد که با کنترل آن ها می توان مقدار انحلال پذیری را تقویت کرد [۱۴]. تا کنون مطالعات زیادی روی کیتوسان به عنوان جاذب در حذف رنگزها و یون های فلزی انجام شده است. می توان گفت کیتوسان به علت داشتن تعداد زیادی از گروه های عاملی آمین و هیدروکسیل در طول زنجیر پلیمری، توسعه کمپلکس های جدید و نیز قیمت ارزان در مقایسه با سایر جاذب ها مانند کربن فعال توجه زیادی را به خود جلب کرده است. افزون بر این، پلیمر طبیعی کیتوسان با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد قابلیت های مفیدی مانند خاصیت گزینش پذیری بین آلودگی ها، کیلیت شدن، واکنش پذیری زیاد و مقاومت ساختاری از خود نشان داده است، که با توجه به آن ها می توان از این پلیمر در حذف آلودگی های مختلف به ویژه رنگزها بهره برد [۱۵].

در این پژوهش، با توجه به مطالعات پیشین بسیاری که در زمینه حذف رنگزها به وسیله کیتوسان انجام شده هدف استخراج کیتوسانی با قابلیت زیاد در حذف رنگزها از پوست میگو با استفاده از روشی ساده بوده است که بدین منظور کیتوسان استخراج شده برای حذف رنگزهای AG3 و RB13 بررسی شده است.

تجربی

مواد

کلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم دی هیدروژن فسفات و سیتریک اسید همگی محصول شرکت Merck آلمان با خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند. از رنگزهای اسیدی سبز ۳ (AG3) و واکنش پذیر آبی ۱۳ (RB13) با نام های تجاری C.I. Acid Green 3 و C.I. Reactive Blue 13 محصول کشور چین استفاده شد. مشخصات رنگزها در جدول ۱ آمده است.

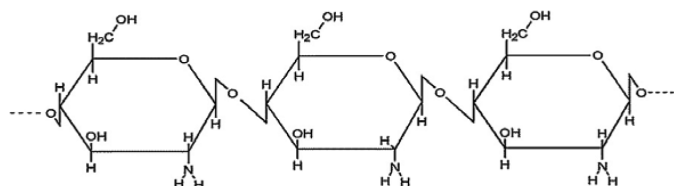
دستگاه ها

دستگاه تکاننده مدل Unimax 110 (Hedolph)، مرکز گریز مدل 5702 R (Ependorph) و pH سنج مدل PB-11 (Sartorius)، همگی ساخت آلمان، دستگاه پراش پرتو X مدل X'pert PROMPD (Panalytical)، طیف سنج زیرقرمز مدل TENSOR 27 (Bruker)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل MIRA/TESCAN (SEM HV, 20.00 kV) و گرانروی سنج Brookfield مدل Proextra به کار گرفته شد.

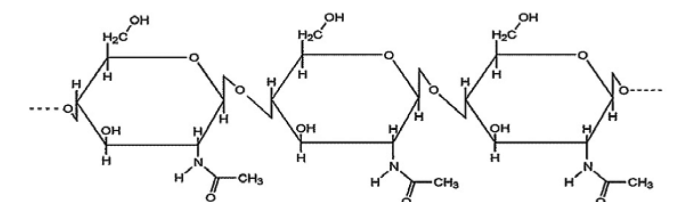
روش ها

استخراج کیتین و کیتوسان و درجه استیل زدایی

در این پژوهش، برای استخراج کیتوسان از روشی ساده استفاده شد.



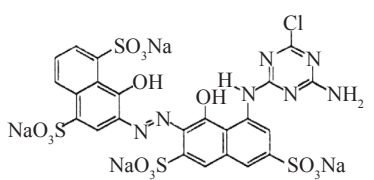
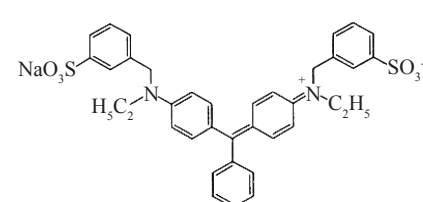
کیتوسان



کیتین

طرح ۱- ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان [۱۲].

جدول ۱- مشخصات رنگزاهای استفاده شده.

نام رنگزا	وزن مولکولی	فرمول مولکولی	ساختار شیمیایی
واکنش پذیر آبی ۱۳	۸۶۶/۰۶	$C_{29}H_{16}ClN_7Na_4O_{14}S_4$	
اسیدی سبز ۳	۶۹۰/۸۱	$C_{37}H_{35}N_2NaO_6S_2$	

$$DD = \frac{A_{1660} \div A_{3450}}{1.33} \times 100 \quad (2)$$

آزمون حذف رنگزا

در این مرحله، ابتدا از رنگزاهای مدنظر محلول اصلی ۱۰۰۰ mg/L تهیه شد و با رقیق کردن آن (۱۰۰۰ mg/L) محلول‌های رقیق تری با غلظت‌های ۱۰ mg/L تا ۱۰۰ mg/L ساخته شد.

طول موج بیشینه رنگزای AG3، برابر ۶۳۶ nm و برای رنگزای RB13 برابر ۵۸۵ nm است که به وسیله دستگاه طیف‌سنج UV-Vis به دست آمده‌اند. همچنین، منحنی کالیبره کردن جذب نسبت به غلظت، برای هر دو رنگزا رسم شد. برای تمام آزمون‌های حذف رنگزا از سامانه ناپیوسته استفاده شد و اثر عوامل مختلف از جمله pH، دما، زمان تماس و مقدار جاذب در آن بررسی شد.

حجم محلول رنگزاها در تمام آزمون‌ها ۵۰ mL از محلول ۱۰۰ mg/L رنگزا، سرعت همزن ۲۰۰ rpm و غلظت اولیه رنگزاها ۱۰۰ mg/L در نظر گرفته شد. محلول‌های رنگزاها در آب مقطر تهیه شدند که pH آنها برابر ۶/۱ بوده و برای تنظیم pH در محدوده ۲ تا ۱۰ از محلول بافر سیتریک اسید و سدیم هیدروکسید با سدیم دی‌هیدروژن فسفات استفاده شد.

برای تهیه بافر ابتدا نمک سدیم دی‌هیدروژن فسفات در غلظت ۰/۱ مولار در بالن ۲۵۰ mL تهیه شد و پیش از به حجم رساندن کامل آن، pH‌های مدنظر (۲ تا ۱۰) با اضافه کردن چند قطره از سیتریک اسید ۰/۱ مولار به محلول نمک (سدیم دی‌هیدروژن فسفات) و استفاده از pH سنج تنظیم شد، از سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نیز زمانی که pH مدنظر بسیار کاهش یافت، با اضافه کردن چند قطره از آن به محلول (نمک و سیتریک اسید) برای افزایش pH استفاده شده است. غلظت رنگزای باقی مانده بر اساس معادله به دست آمده از منحنی کالیبره کردن برای هر رنگزا محاسبه شد و مقدار حذف رنگزا به کمک معادله (۳) به دست آمد.

در این بررسی، برای آزمون‌های حذف هر دو رنگزا از شرایط یکسان استفاده شد که علت آن مقایسه قابلیت جاذب (کیتوسان) در حذف این

بدین منظور از اسید رقیق ۴٪ و سپس سدیم هیدروکسید رقیق ۵٪ همراه با گرمادهی (۹۰°C) برای استخراج کیتین و برای استخراج کیتوسان سدیم هیدروکسید غلیظ ۷۰٪ به کار گرفته شد [۱۶]. درجه استیل‌زدایی (DD) کیتوسان به دست آمده با بررسی طیف FTIR نشان داده شده در شکل ۱، به کمک معادله (۲) ۷۰٪ محاسبه شد.

تعیین وزن مولکولی

متوسط وزن مولکولی (MW) کیتوسان با اندازه‌گیری گرانشی ذاتی به کمک گرانشی سنج در دمای محیط و بر اساس معادله (۱) به دست آمده است که رابطه بین گرانشی ذاتی پلیمر، ضرایب ثابت مارک - هوینگ (Mark-Houwink) و وزن متوسط مولکولی را نشان می‌دهد:

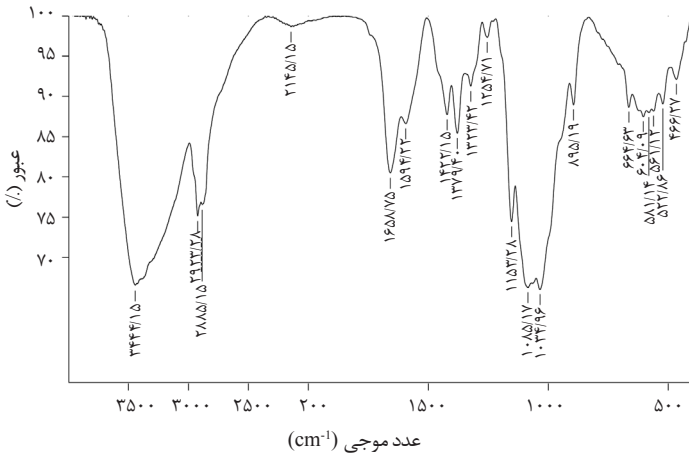
$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

در این معادله، $[\eta]$ گرانشی ذاتی است و ضرایب α و K ثابت‌هایی هستند که برای هر پلیمر - حلال مقادیری جداگانه در دمای ثابت گزارش شده‌اند. برای حل کردن کیتوسان از محلول سدیم استات ۰/۳ مولار و استیک اسید ۰/۲ مولار استفاده شده و مقادیر ثابت $\alpha = ۰/۷۶$ و $K = ۰/۰۷۸$ برای آن گزارش شده است.

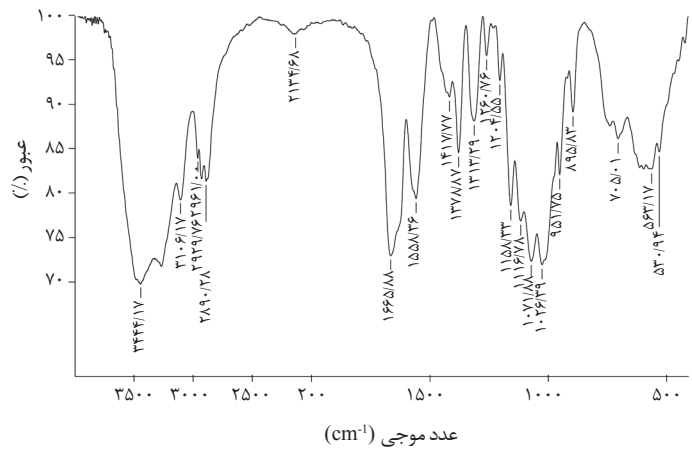
درصد استیل‌زدایی

برای محاسبه مقدار استیل‌زدایی (DD) روش‌های متعددی وجود دارد. یکی از این روش‌ها طیف‌سنجی FTIR است که در این پژوهش با استفاده از طیف‌سنج زیرقرمز در محدوده عدد موجی 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} طیف مدنظر به دست آمده و طبق معادله (۲) درجه استیل‌زدایی محاسبه شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این معادله، A_{1660} مقدار جذب در ناحیه 1660 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل (C=O) و A_{3450} مقدار جذب در ناحیه 3450 cm^{-1} که نشانه وجود گروه هیدروکسیل (OH) است [۱۷]:



شکل ۲- طیف زیرقرمز کیتوسان.



شکل ۱- طیف زیرقرمز کیتین.

به گروه کربونیل و آمید مربوط دانست که نشان دهنده وجود گروه‌های آمینواسستیل در طول زنجیر پلیمری کیتین هستند. نوار جذبی در ناحیه 3444 cm^{-1} مانند طیف مربوط به کیتوسان بوده که نشان دهنده گروه OH- است. نوارهای 1158 cm^{-1} تا 1026 cm^{-1} به C-O-C مربوط است. طیف کیتوسان در شکل ۲ شامل نوار جذبی پهن در ناحیه 3444 cm^{-1} بوده که می‌توان آن را به تداخل گروه‌های OH و NH مربوط دانست و نوار جذبی دو شاخه در ناحیه 1560 cm^{-1} تا 1660 cm^{-1} به گروه کربونیل متصل به آمید مربوط است. جذب در ناحیه 1658 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل $(C=O)$ و ناحیه 1594 cm^{-1} متعلق به گروه آمید (NH_2) است. نوارهای جذبی در $1160, 1085, 1020 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به کشش نامتقارن C-O-C مربوط دانست. نوار جذبی در ناحیه 2885 cm^{-1} به ارتعاش کششی CH- مربوط است. این نتایج نشان می‌دهد، طیف کیتوسان با وجود داشتن شباهت به طیف مربوط به کیتین، تغییرات مشخصی دارد که یکی از آنها پهن شدن نوار جذبی در ناحیه 3444 cm^{-1} بوده و کوتاه شدن نوارهای جذبی 1558 cm^{-1} و 1665 cm^{-1} نشان دهنده کیتوسان استیل‌زدایی شده است [۱۸].

رنگزها بوده است:

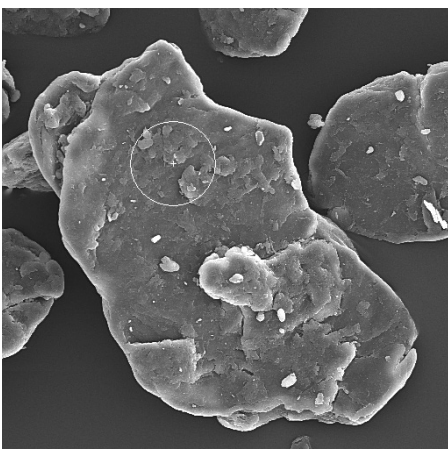
$$\% \text{ Dye Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه رنگزا و C_e غلظت نهایی رنگزا در محلول است.

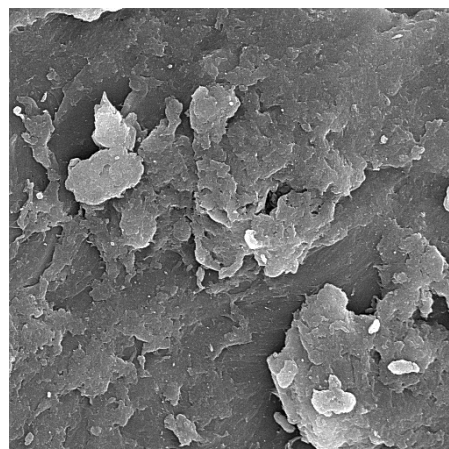
نتایج و بحث

طیف FTIR

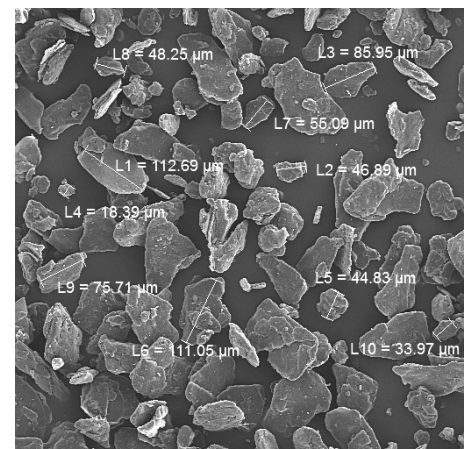
برای بررسی ساختار شیمیایی، نمونه‌های کیتین و کیتوسان پس از خشک شدن کمی آسیاب شده و با پودر KBr مخلوط و طیف FTIR آنها تهیه شد که در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در شکل ۱ طیف مربوط به کیتین آمده که می‌توان تفاوت‌های آنها را با طیف مربوط به کیتوسان، مشخص کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در طیف مربوط به کیتین نوارهای جذبی نواحی 1665 cm^{-1} و 1558 cm^{-1} را می‌توان



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۳- تصاویر SEM کیتوسان با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.

شد. در این بررسی محلول‌های رنگزها با غلظت ۱۰۰ mg/L تهیه شد. حجم محلول رنگزها (پساب) ۵۰ mL از محلول ۱۰۰ mg/L، مقدار کیتوسان ۰/۲ g، مدت زمان تماس ۱ h و سرعت همزن ۲۰۰ rpm در نظر گرفته شد. شرایط مزبور در فرایند رنگبری برای هر دو رنگزای RB13 و AG3 یکسان بوده است. نتایج به دست آمده در شکل ۵ نشان می‌دهد، بهترین بازده رنگبری برای هر دو رنگز در pH برابر ۲ حاصل شده و بازده رنگبری برای رنگزای AG3 در همان pH بیشتر از رنگزای RB13 بوده است.

کیتوسان دارای گروه‌های عاملی آمین است که در محیط اسیدی پروتون دار می‌شوند (NH_3^+) و بار مثبت قوی تری پیدا می‌کنند. پس از انحلال رنگزهای آنیونی در محلول، گروه‌های سولفونیک (SO_3^-) موجود در ساختار رنگزها تفکیک شده و رنگزها دارای بار منفی می‌شوند. شایان ذکر است، فرایند جذب رنگز روی کیتوسان بر اساس جاذبه الکتروستاتیکی میان رنگزا و سطح جاذب است.

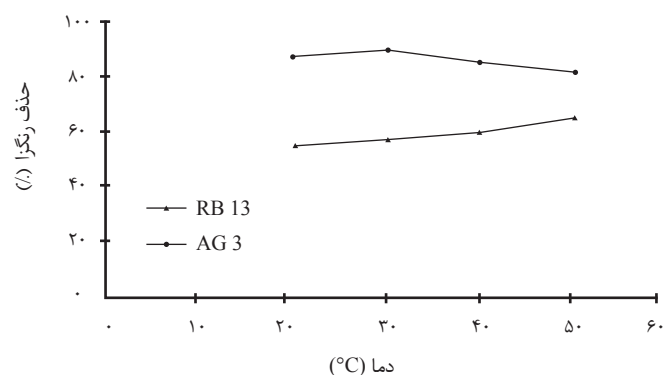
بنابراین، در pH بازی مقدار رنگبری کاهش یافته که به علت کاهش مقدار پروتون دار شدن گروه‌های آمین و در نتیجه کاهش مکان‌های جذب کیتوسان است [۲۳].

اثر دما بر فرایند رنگبری

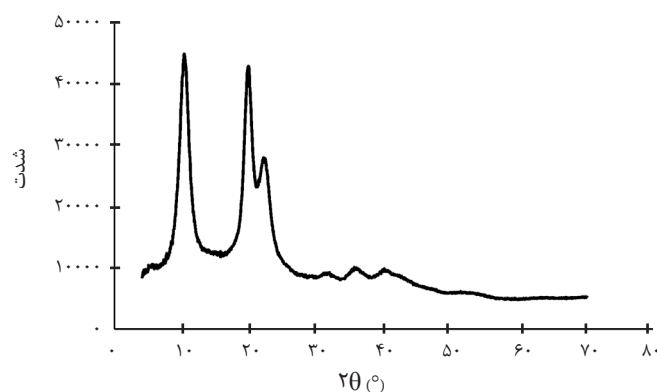
فرایند حذف رنگزها از پساب در pH اسیدی ۲ و در چهار دمای مختلف (۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C)، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، حجم پساب ۵۰ mL از محلول ۱۰۰ mg/L، سرعت همزن ۲۰۰ rpm، زمان تماس ۱ h و مقدار ۰/۲ g کیتوسان بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق نتایج این شکل، برای رنگزای RB13 با افزایش دما مقدار رنگبری از ۵۶/۵۱٪ به ۶۷٪ افزایش یافته و بیشترین مقدار رنگبری (۶۷٪) در ۵۰°C بوده است. همچنین، طبق پژوهش‌های پیشین انجام شده عمل رنگبری برای رنگزای Remazol black 13 نیز در دمای زیاد (۶۰°C) بازده بیشتری داشته است.

به طور کلی انتظار می‌رود، با افزایش دما مقدار انتشار مولکول‌های رنگزا از محلول روی جاذب افزایش یابد و نیز انحلال پذیری رنگزا بهتر شود. بنابراین، مقدار جذب نیز افزایش یابد. با افزایش دما امکان تشکیل موقعیت‌های جذب بیشتری روی زنجیر پلیمری به وجود می‌آید که می‌تواند فرایند جذب را کنترل کند.

برای رنگزای AG3 بیشترین مقدار حذف رنگزا برابر ۹۱/۴٪ در ۳۰°C



شکل ۶- اثر دما بر فرایند حذف رنگزهای RB13 و AG3.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو X کیتوسان.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی

برای بررسی شکل‌شناسی و اندازه ذرات نمونه کیتوسان، از آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد.

شکل ۳-الف، نشان دهنده ساختار پولکی کیتوسان استخراج شده است که میانگین اندازه ذرات آن ۷۴/۱۱ μm به دست آمد.

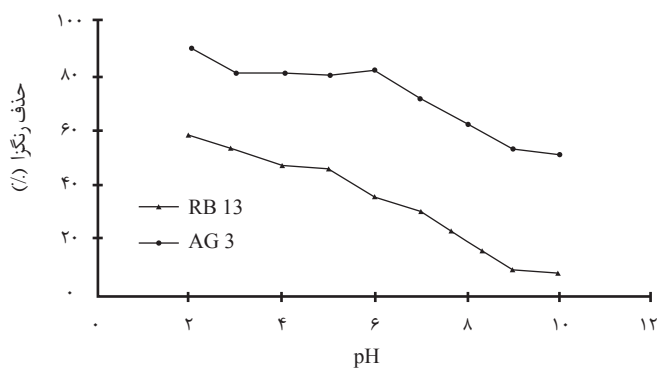
شکل ۳-ب یکی از این صفحات را با بزرگ‌نمایی بیشتر (۲۰ μm) و ۳-ج شکل‌شناسی بخشی از سطح این صفحه را با بزرگ‌نمایی بیشتر (۵ μm)، نشان می‌دهد [۱۹،۲۰].

الگوی پراش پرتو X (XRD)

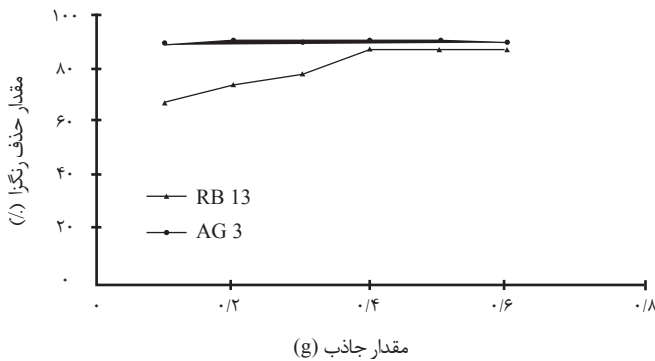
الگوی پراش پرتو X نمونه کیتوسان با دستگاه پراش پرتو X مجهز به لامپ Cu تهیه شد. بر اساس الگوی XRD که در شکل ۴ نشان داده شده، کیتوسان دارای یک پیک قوی در ۱۰/۳۵° و نیر پیک‌هایی در نواحی ۱۹/۸۰ و ۲۲° است که با الگوی L-2 چندشکلی کیتوسان حاصل از پوست میگو انطباق دارد [۲۱]. از جهتی پیک در ۱۰/۳۵° مربوط به ساختار بلوری شکل اول بوده که نشانه درجه بلورینگی زیاد کیتوسان به علت پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی است [۲۲].

اثر pH بر فرایند رنگبری

فرایند رنگبری در دمای محیط و pH‌های بافری انجام شد. از سیتریک اسید و سدیم دی‌هیدروژن فسفات برای تهیه محلول‌های بافری استفاده



شکل ۵- اثر pH بافری بر فرایند حذف رنگزهای RB13 و AG3.



شکل ۸- اثر مقدار جاذب در فرایند حذف رنگزاهای RB13 و AG3.

حجم ۵۰ mL محلول پساب از محلول ۱۰۰ mg/L برای هر دو رنگزا یکسان بود و مقدار جاذب از ۰/۲ g تا ۰/۶ g بررسی شد. طبق نتایج ارائه شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود، مقدار رنگبری برای رنگزای AG3 با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ g تا ۰/۴ g تغییری ایجاد نکرده و حتی با افزایش مقدار جاذب از ۰/۴ g با کاهش مقدار رنگبری همراه بوده است.

برای رنگزای RB13 با بیشتر شدن مقدار جاذب، مقدار رنگبری افزایش یافت و در مقدار ۰/۴ g ثابت شد. به طور کلی انتظار می‌رود، با افزایش مقدار جاذب مقدار جذب کاهش یابد. به این دلیل که بیشتر شدن مقدار جاذب باعث تداخل موقعیت‌های جذب قابل دسترس برای مولکول‌های رنگزا می‌شود.

اما، گزارش‌های دیگری مبنی بر اینکه با افزایش مقدار جاذب، مقدار حذف رنگزا نیز افزایش یافت وجود دارد که نشان‌دهنده رابطه‌ای خطی میان مقدار جاذب و حذف رنگزاست و علت را می‌توان بیشتر شدن موقعیت‌های جذب برای جذب رنگزا، توجیه کرد. با توجه به اینکه اثر مقدار کیتوسان در عملیات حذف دو رنگزا اختلاف دارد و نتایج بررسی‌های گذشته نیز متفاوت است، می‌توان این اختلاف‌ها را به ساختار مولکولی متفاوت رنگزا و نوع کیتوسان استفاده شده نسبت داد [۲۸].

سازوکار حذف رنگزاها

با در نظر گرفتن عمل جذب رنگزا روی سطح کیتوسان، این عملکرد می‌تواند به شکل‌های متفاوتی اتفاق بیفتد، مانند پیوند یونی بین گروه سولفونیک (SO_3^-) رنگزا با بار منفی و گروه آمین (NH_3^+) که در محیط اسیدی بار مثبت دارد. این عملکرد بر اساس جاذبه الکتروستاتیکی میان بار مثبت و منفی است.

یکی دیگر از عملکردهای جذب می‌تواند به شکل فیزیکی بر اساس پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل کیتوسان با حلقه آروماتیک رنگزا باشد و دیگری نیز پیوند هیدروژنی گروه هیدروکسیل (OH) با اجزای مولکولی از رنگزا مانند S و N است. به‌ویژه در pH های بیش از ۶ که بار مثبت کیتوسان تضعیف شده و مانع جذب از راه جاذبه الکتروستاتیکی می‌شود. بنابراین، جذب از راه نیروهای فیزیکی با شرکت پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی انجام می‌شود [۲۹].

سازوکار ممکن در فرایند جذب کیتوسان برای رنگزاهای RB13 و AG3 بدین ترتیب است که ابتدا گروه سولفونیک ($\text{D-SO}_3\text{Na}$) رنگزاها پس از

است. پس از آن با افزایش بیشتر دما حذف رنگزا از ۹۱/۴٪ تا مقدار ۸۳/۵٪ کمی کاهش داشته است. بنابراین می‌توان حدس زد، با افزایش دما تا 30°C موقعیت‌های فعال سطحی تماس بیشتری با مولکول‌های رنگزا پیدا کرده و نیز رنگزاها در این دما انحلال‌پذیری بهتری در آب داشته‌اند [۲۴]. در ضمن طبق گزارش‌های پیشین می‌توان بیان کرد که عمل رنگبری برای رنگزاهای مختلف به وسیله کیتوسان در دماهای متفاوت انجام شده است [۲۵،۲۶].

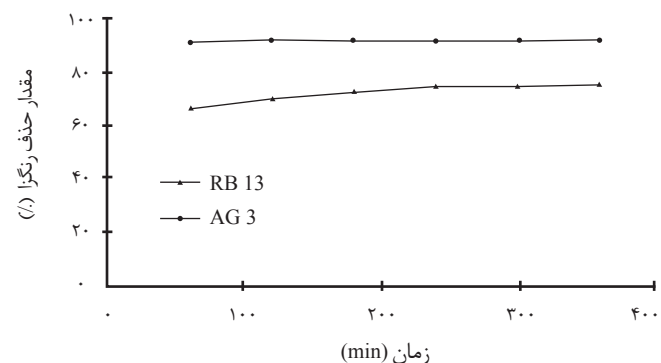
اثر زمان تماس بر فرایند رنگبری

برای بررسی اثر زمان در عملیات حذف رنگزاها از پساب، از pH اسیدی ۲، دمای 50°C برای رنگزای RB13 و دمای 30°C برای رنگزای AG3، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، حجم پساب ۵۰ mL از محلول ۱۰۰ mg/L، سرعت همزن ۲۰۰ rpm، مقدار ۰/۲ g کیتوسان و زمان‌های ۶۰ تا ۳۶۰ min استفاده شد و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس مشاهدات برای رنگزای AG3 تغییر زمان بین ۱ h تا ۶ h اثر زیادی روی رنگبری نداشته اما برای رنگزای RB13 با افزایش زمان مقدار رنگبری از ۶۶٪ تا ۷۴٪ افزایش داشته است.

این نتایج می‌تواند نشان‌دهنده این موضوع باشد که برای رنگزای AG3 در زمان ۱ h مکان‌های جذب در زنجیر پلیمر با مولکول رنگزا اشباع شده و از این زمان به بعد دیگر تغییری مشاهده نشده است، در واقع در مرحله بهینه‌سازی pH، کیتوسان بیشترین مقدار از رنگزا (حدود ۹۵٪) را جذب کرده است. اما، برای رنگزای RB13 پس از ۳ h این اتفاق افتاده است. یکی دیگر از متغیرهای مهم و مؤثر بر فرایند رنگبری زمان تماس است. به‌طور کلی این مسئله مطرح است که با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب یا عملیات حذف رنگزا افزایش می‌یابد. به عبارتی، در طول فرایند رنگبری سطح جاذب با مولکول‌های رنگزا پر شده و پس از زمانی مشخص کاملاً پوشیده می‌شود. زمانی که این اتفاق رخ می‌دهد، جاذب دیگر قابلیت جذب بیشتر رنگزا را ندارد [۲۵،۲۷].

اثر مقدار جاذب بر فرایند رنگبری

برای بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزاها از شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبلی از جمله، دمای 50°C ، زمان ۳ h برای رنگزای RB13 و دمای 30°C و زمان ۱ h برای رنگزای AG3 استفاده شد. سایر متغیرها مانند pH برابر ۲، سرعت همزن ۲۰۰ rpm، غلظت ۱۰۰ mg/L رنگزا و



شکل ۷- اثر زمان تماس بر فرایند حذف رنگزاهای RB13 و AG3.

با ایجاد دافعه با گروه‌های هیدروکسیل کیتوسان مانع دیگری برای عمل جذب باشد. درباره رنگزای AG3 وجود گروه‌های سولفونیک به تنهایی و نیز امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل با حلقه‌های آروماتیک بنزنی موجود در ساختار رنگزا همگی می‌توانند دلایلی برای بیشتر بودن عملکرد جذب برای این رنگزا باشند.

نتیجه‌گیری

کیتوسان استخراج شده از پوست میگو که به روش‌های FTIR، XRD، SEM و شناسایی شده با وزن متوسط مولکولی 1×10^5 و درجه استیل‌زدایی ۷۰٪ به‌طور کلی عملکرد خوبی در حذف دو رنگزای AG3 و RB13 داشته است. مسئله مورد توجه در این بررسی اثر شرایط بهینه در عملیات رنگبری است که به دلیل آنیونی بودن هر دو رنگزا در pH اسیدی برابر ۲ مقدار رنگبری بیشتر از سایر محدوده‌های pH مشاهده شد، با این تفاوت که این مقدار رنگبری برای رنگزای AG3 بیشتر بوده است. همچنین، افزایش زمان تماس برای این رنگزا تغییری ایجاد نکرده است. می‌توان گفت که مکان‌های جذب روی جاذب اشباع شده، در ضمن مقدار جاذب نیز اثر فراوانی در عملیات حذف رنگزا نداشته و حتی افزایش بیشتر کیتوسان، با کمی کاهش در حذف رنگزای AG3 همراه است. در رنگزای RB13 زمان تماس تا ۳ h باعث افزایش کمی در عملیات رنگبری شده و افزایش مقدار جاذب تا ۰/۴ g با افزایش رنگبری همراه بوده که نشان می‌دهد، مکان‌های جذب بیشتری در اختیار مولکول‌های رنگزا قرار گرفته است. طبق مشاهده‌های تجربی دلیل تفاوت عملکرد کیتوسان در حذف این دو رنگزا را می‌توان به تفاوت در ساختار شیمیایی دو رنگزا با گروه‌های عاملی متفاوت نسبت داد.

مراجع

1. Wan Ngaha W.S., Teonga L.C., and Hanafiaha M.A.K.M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydr. Polym.*, 83, 1446-1456, 2011.
2. Sye W.F., Lu L.C., Tai J.W., and Wang C.I., Applications of chitosan beads and porous crab shell powder combined with solid-phase microextraction for detection and the removal of colour from textile wastewater, *Carbohydr. Polym.*, 72, 550-556, 2008.
3. Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downsc A.J., Cotteta L., and Mello C.A.D., Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *J. Colloid Interface Sci.*, 332, 46-53, 2009.
4. Toor M. and Jin B., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.*, 187, 79-88, 2012.
5. Zia K.M., Barikani M., Jabbar A., and Kosha M.K., XRD pattern of chitin based polyurethane bio-nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, 80, 539-543, 2010.
6. Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q., and Kang Q., Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolite systems, *J. Hazard. Mater.* 172, 99-107, 2009.
7. Monvisade P. and Siriphannon P., Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Appl. Clay Sci.*, 42, 427-431, 2009.
8. Croisier F. and Jerome C., Chitosan-based biomaterials for tissue engineering, *Polym. Eur. J.*, 49, 780-792, 2013.
9. Peter M., Kumar P.T.S., Binulal N.S., Nair S.V., Tamura H., and Jayakumar R., Development of novel α -chitin/nanobioactive

حل شدن در آب تفکیک شده و به یون منفی (SO_3^-) تبدیل می‌شود:



همچنین، وجود پروتون مثبت اسیدی (H^+) باعث پروتون دار شدن گروه آمین (NH_3^+) موجود در ساختار کیتوسان می‌شود:



فرایند جذب به واسطه کشش (جاذبه) الکتروستاتیکی بین این دو یون (NH_3^+ و SO_3^-) متقابل به شکل واکنش (۶) انجام می‌شود:



با توضیح‌های گفته شده تفاوت در مقدار جذب دو رنگزای RB13 و AG3 را می‌توان به تفاوت در ساختار شیمیایی این رنگزاها نسبت داد [۲۴]. به عبارتی گروه‌های متصل به ساختار مانند تعداد گروه‌های سولفونیک در این دو رنگزا متفاوت‌اند. در بخش اثر pH بر فرایند رنگبری مشاهده شد که مقدار جذب رنگزای AG3 بیشتر از رنگزای RB13 بوده است. بر اساس ساختار شیمیایی رنگزاها که در جدول ۱ آمده، رنگزای RB13 افزون بر گروه‌های سولفونیک گروه آمین نیز دارد که می‌توان احتمال داد، طبق سازوکار (۵) در محیط اسیدی بار مثبت پیدا کرده است و باعث دافعه بین گروه آمین رنگزا و گروه آمین کیتوسان و کاهش عمل جذب شده است.

از طرف دیگر همان‌طور که گفته شد، عمل جذب فقط از راه جاذبه الکتروستاتیکی انجام نمی‌شود، بلکه نیروهای فیزیکی دیگری نیز مؤثرند. بنابراین، وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار رنگزای RB13 نیز می‌تواند

- glass ceramic composite scaffolds for tissue engineering applications, *Carbohydr. Polym.*, 78, 926-931, 2009.
10. Pillai C.K.S., Paul W., and Sharma C.P., Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 641-678, 2009.
 11. Xia W., Liu P., Zhang J., and Chen J., Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides, *Food Hydrocoll.*, 25, 170-179, 2011.
 12. Huang P., Cao M., and Liu Q., Adsorption of chitosan on chalcopyrite and galena from aqueous suspensions, *Colloid. Surface. A*, 409, 167- 175, 2012.
 13. Kean T. and Thanou M., Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 62, 3-11, 2010.
 14. Fan M., Hu Q., and Shen K., Preparation and structure of chitosan soluble in wide pH range, *Carbohydr. Polym.*, 78, 66-71, 2009.
 15. Bhatangar A. and Sillanpa M., Application of chitin- and chitosan- derivativs for the detoxification of water and wastewater-A short review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152, 26-38, 2009.
 16. Islam M.M., Masum S.M., Rahman M.M., Ashraful M., Molla I., Shaikh A.A., and Roy S.K., Preparation of chitosan from shrimp shell and investigation of its properties, *Int. J. Basic Appl. Sci.*, 11, 116-129, 2011.
 17. Benhabiles M.S. , Salah R., Lounici H., Drouiche N., Goosen M.F.A., and Mameri N., Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste, *Food Hydrocoll.*, 25, 48-56, 2012.
 18. Jiang M., Wang K., Kennedy J.F., Nie J., Yu Q., and Ma G., Preparation and characterization of water-soluble chitosan derivative by Michael addition reaction, *Int. J. Biol. Macromol.*, 47, 696-699, 2010.
 19. Sobahi Tariq R., Makki M.S.I., and Abdelaal M.Y., Carrier-mediated blends of Chitosan with polyvinyl chloride for different applications, *J. Saudi Chem. Soc.*, 17, 245-250, 2013.
 20. Kumar S. and Koh J., Synthesis, physiochemical and optical properties of chitosan based dye containing naphthalimide group, *Carbohydr. Polym.*, 79, 555-562, 2010.
 21. El-Sawy N.M., Abd El-Rehim H.A., Elbarbary A.M., and Hegazy E.S. A., Radiation-induced degradation of chitosan for possible use as a growth promoter in agricultural purposes, *Int. J. Biol. Macromol.*, 47, 696-6, 2010.
 22. Mingyan J., Kemin W., John F.K., Jun N., Qiang Y., and Guiping M., Preparation and characterization of water-soluble chitosan derivative by Michael addition reaction, *Carbohydr. Polym.*, 94, 221- 228, 2013.
 23. Wang L. and Wang A., Adsorption characteristics of Congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *J. Hazard. Mater.*, 147, 979-985, 2007.
 24. Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H., and McKay G., Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.*, 39, 693-702, 2004.
 25. Crini G. and Badot P.M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 399-447, 2009.
 26. Annadurai G., Ling L.Y., and Lee J.F., Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.*, 152, 337-346, 2008.
 27. Pitakpoolsil W. and Hunsom M., Adsorption of pollutant from biodiesel wastewater using chitosan flakes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 963-971, 2013.
 28. Mahmoodi N.M., Salehi R., Arami M., and Bahrami H., Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, *Desalination*, 267, 64-72, 2011.
 29. Sandipan C., Sudipta C., Bishnu P.C., and Arun K.G., Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloid. Surface. A*, 146-152, 2007.

Extraction of Chitosan from Shrimp Shell: Characterization of Chitosan and Its Application for Removal of Reactive Blue 13 and Acid Green 3 Dyes from an Aqueous Solution

M.R. Allah Gholi Ghasri, P. Shahriari Namin and S. Habibi*

Department of Chemistry, Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received 28 July 2013; Accepted 28 October 2013

Abstract

Dyes in industrial wastewater, even at low concentrations, are also highly toxic and carcinogenic, and entry of these substances into the environment causes intense water pollution, impairment of aquatic life and human health, so the removal of these noxious substances are necessary. Also researchers around the world are always looking for easy and affordable methods to clean the environment and industrial wastewater from polluting agents and specifically the dyes. On the other hand, bioabsorbents because of the abundance, availability in nature and eco-friendly nature have attracted much attention. Moreover chitosan is one of the bioabsorbents, which has shown interesting potential for removal of various contaminants (dyes) from wastewater. In this study the extraction of chitosan from shrimp shell and its ability to remove anionic dyes, acid green 3 (AG3) and reactive blue 13 (RB13), were investigated. Therefore, chitin was extracted by dilute hydrochloric acid followed by dilute sodium hydroxide and finally it was deacetylated by concentrated sodium hydroxide to produce chitosan. The test of color removal in a batch system and also the effects of pH, temperature, contact time and adsorbent dose, were investigated. Chitosan was characterized by XRD, SEM and FTIR. The degree of deacetylation of 70% for chitosan was confirmed by FTIR, and molecular weight of 1.4×10^5 was obtained by viscometry. Based on these results, the pH and temperature are very important parameters in the removal of both dyes. Also the contact time and amount of adsorbent were considered important for the removal of RB13, but not in case of AG3. Chitosan under optimized conditions is found to remove 89% and 91% of RB13 and AG3, respectively; an indication of the proper functioning of chitosan extracted from shrimp shell in dyes removal.

Keywords

chitosan,
anionic dye,
chitin,
extraction,
removal

(*) Address Correspondence to S. Habibi, Email: sima.habibi@gmail.com