



حذف رنگزای آلی آنیونی زرد مستقیم ۹ و نارنجی راکتیو ۱۲۲ از آب آلوده با استفاده از جاذب زیست پلیمری کیتوسان

محمد حسین رسولی فرد^{۱*}، نادر طاهری قزوینی^۲، الهام فرهنگ نیا^۳، اعظم حیدری^۴، سید محمد مهدی دوست محمدی^۵

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۳۱۳-۴۵۱۹۵

۲- استادیار، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۴۵۵

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۴۵۵

۴- کارشناس ارشد، گروه پزشکی مولکولی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران

۵- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۵۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۶/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۳/۲۰

چکیده

در تحقیق حاضر، هدف بررسی تأثیر کیتوسان بر حذف دو رنگزای آلی زرد مستقیم ۹ (DY9) و نارنجی راکتیو ۱۲۲ (ROI22) از آب آلوده شده در مقایسه با کربن فعال در یک سیستم ناپیوسته می باشد. این جاذب با توجه به برتری‌هایی نظیر ظرفیت جذب بالا و قابلیت جذب انواع آلاینده‌ها بخاطر وجود گروه‌های عاملی فعال در ساختار کیتوسان، غیر سمی بودن، ارزانی، فراوانی و همچنین سرعت بالای جذب برای مطالعه انتخاب شده است. همچنین اثر عوامل مختلف نظیر زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا، مقدار مصرفی جاذب، دما و pH بررسی شده و در نهایت میزان کارایی کیتوسان در حذف این دو رنگزا با کربن فعال مقایسه گردیده است. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش زمان تماس، مقدار جاذب مصرفی، دما و کاهش غلظت اولیه رنگزا میزان جذب افزایش یافته است و به علاوه بیشترین میزان حذف در pH خنثی بوده است. همچنین نتایج حاصل بیانگر برتری و کارایی بالای کیتوسان نسبت به کربن فعال می باشد.

واژه‌های کلیدی: کیتوسان، جذب سطحی، زرد مستقیم ۹، نارنجی راکتیو ۱۲۲، تصفیه پساب.

Removal of Direct Yellow 9 and Reactive Orange 122 from Contaminated Water Using Chitosan as a Polymeric Bioadsorbent by Adsorption Process

M. H. Rasoulifard^{1*}, N. Taheri Qazvini², E. Farhangnia², A. Heidari³, S. M. M. Doust Mohamadi⁴

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanjan University, P.O. Box: 313, Zanjan, Iran

² School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 14155-6455, Tehran, Iran

³ Department of Molecular Medicine, Faculty of Medical Science, Zanjan University of Medical Science, Zanjan, Iran

⁴ Department of Applied Chemistry, Islamic Azad University of Tabriz, P.O. Box: 1655, Tabriz, Iran

Abstract

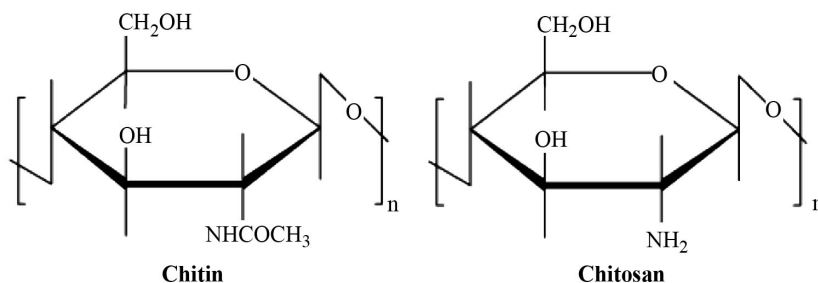
The present study was carried out to investigate the effect of chitosan on the removal of Direct Yellow 9 and Reactive Orange 122 from contaminated water in comparison to activated carbon using batch adsorption studies. Chitosan has been selected as an adsorbent because of advantages such as high adsorption capacity, potential of variety of pollutants removal, non toxicity, availability, low cost and high rate of adsorption. Also the effect of contact time, initial dye concentration, adsorbent dosage, temperature and pH were examined and then removal efficiency of chitosan as compared to activated carbon was investigated. The results showed that removal of dyes increased by increasing contact time, adsorbent dosage, temperature and dye initial concentration decreasing. Also it may be concluded that chitosan was more effective than activated carbon. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 17-23 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Chitosan, Adsorption, Direct yellow 9, Reactive orange 122, Wastewater treatment.

۱- مقدمه

سنتزی هستند و از چندین دهه گذشته توجه و علاقه‌مندی‌های علمی نسبت به از بین بردن این مواد افزایش یافته است. رنگ‌هایی که در صنایع نساجی استفاده می‌شود به چند گروه تقسیم می‌شوند: ۱- مواد رنگزای آنیونی (اسیدی، مستقیم و راکتیو)، ۲- مواد رنگزای کاتیونی (همه رنگزاهای بازی)، ۳- مواد رنگزای غیر یونی (رنگزاهای دیسپرس) [۴،۵]. پساب‌های حاصل از صنایع چرم، صنایع غذایی، رنگرزی، آرایشی، کاغذسازی و رنگ‌سازی نیز از مهم‌ترین منابع آلودگی پساب‌های حاوی مواد رنگزا می‌باشند [۶]. طی این فرآیندها مقادیر قابل توجهی پساب تولید می‌شود که رنگی بوده، دارای ذرات معلق، همچنین pH و COD بالا می‌باشند [۷] که اگر بدون اعمال روش‌های تصفیه پساب وارد محیط شوند بسیار مضر خواهند بود. به علت پیچیدگی و گوناگونی رنگزاهای مورد استفاده در رنگرزی، یافتن روشی که قادر به حذف کامل انواع مواد رنگزا باشد بسیار مشکل می‌باشد [۸]. عموماً روش‌هایی که برای تصفیه این پساب‌ها استفاده می‌شوند شامل فرآیندهای جذب سطحی، اکسیداسیون - اوزوناسیون، روش‌های بیولوژیکی، منعقدسازی - لخته‌سازی و روش‌های غشایی می‌باشند. جذب سطحی روشی است که کارایی بالا و قابلیت اجرای آسانی دارد. با وجود اینکه کربن فعال جذبی است که دارای کاربرد گسترده بوده و از کارایی بالایی برخوردار می‌باشد اما دارای معایبی همچون قیمت بالا و عدم بازیابی است. این محدودیت‌ها موجب تحقیقات فراوان بر استفاده از جاذب‌های ارزان و قابل دسترس همچون مواد طبیعی شده است. مطالعاتی در مورد خاک‌های رسی، کیتین، جلبک‌های دریایی، پسماندهای کشاورزی، خاکستر آتشفشانی، لجن‌های هیدروکسید فلزی، لجن‌های فاضلابی در مقالات یافت می‌شود [۹]. در کار پژوهشی حاضر با توجه به برتری‌های ذکر شده برای کیتوسان به مطالعه میزان حذف دو رنگزای DY9 و RO122 توسط کیتوسان و مقایسه آن با کربن فعال پرداخته شده است.

کیتوسان یک کوپلیمر خطی شامل اتصال β (۱-۴) گلوکز آمین و N-استیل D-گلوکز آمین است که از N-استیل زدایی قلیایی کیتین که دومین پلیمر زیستی طبیعی فراوان بعد از سلولز است ایجاد می‌شود و به طور وسیعی در پوست حشرات، دیواره سلولی قارچ‌ها و همچنین پوست سخت پوستان یافت می‌شود. کیتین و کیتوسان تجاری از پوست سخت پوستانی نظیر خرچنگ، کریل و میگو به دست می‌آید و علاوه به صورت پسماند و محصول جانبی در صنایع غذایی مرتبط با موجودات دریازی نیز حاصل می‌شود [۱]. کیتوسان و مشتقات آن کاربردهای وسیعی در صنایع شیمیایی، دارو سازی، غذایی، نساجی، آرایشی، زیست فناوری، کاغذ، کشاورزی و در تصفیه آب بعنوان منعقد کننده، لخته کننده و کمپلکس دهنده دارد [۲] و به عنوان جاذب مؤثری در حذف پروتئین‌ها، ساکاریدها، داروها، روغن‌ها، مشتقات فنولی و پساب‌های حاوی مواد رنگزا شناخته شده است. در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای برای حذف انواع مواد رنگزا شامل گروه‌های اسیدی، مستقیم، راکتیو و دیسپرس با استفاده از کیتوسان انجام گرفته است [۱]. این جاذب زیستی پلیمری بعلت فراوانی، ارزانی و غیر سمی بودن اخیراً جایگاه ایده‌آلی را در میان محققان صنعت تصفیه پساب یافته است. از طرفی گسترش نیاز به جاذب‌های ارزان قیمت طبیعی، افزایش مشکلات انهدام زباله‌ها و قیمت رزین‌های سنتزی بدون شک آن را به عنوان یکی از مواد مطلوب در تصفیه پساب ساخته است. به نظر می‌رسد خاصیت آبدوستی زیاد آن در نتیجه وجود تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیلی، وجود گروه‌های آمینی و فعالیت بالای آنها و بالاخره ساختار انعطاف پذیر زنجیره پلیمری کیتوسان، آن را برای خارج ساختن انواع آلاینده‌ها مناسب ساخته است [۳]. ساختار شیمیایی کیتوسان و کیتین در شکل ۱ آورده شده است. پساب‌های کارخانجات نساجی حاوی انواع مختلف مواد رنگزای



شکل ۱: ساختار شیمیایی کیتین و کیتوسان.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کیتوسان پودری (ذراتی در ابعاد به طور متوسط ۵۰۰ میکرومتر و از منشاء پوست خرچنگ) مورد استفاده دارای $pK_a=6.4$ ، درجه استیل زدایی بیش از ۷۵٪ و با وزن مولکولی متوسط از شرکت سیگما - آلدريج^۱ تهیه شد، مواد رنگزای DY9 و RO122 بصورت تجاری از بازار تهیه گردید. هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید مورد استفاده برای تنظیم pH از شرکت مرک و کربن فعال پودری به صورت تجاری تهیه شده است. محلول‌های مورد نظر رنگزا از حل کردن آنها در آب مقطر تهیه شده است. ویژگی‌های رنگزاهای DY9 و RO122 در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲- روش کار

به منظور بررسی میزان حذف آلاینده طی عمل جذب سطحی، تغییرات غلظت باقیمانده محلول رنگزای DY9 و RO122 در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis به ترتیب در طول موج بیشینه ۴۰۰ و ۴۹۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری تغییرات غلظت از دستگاه اسپکتروفوتومتر شیمادزو^۲ مدل Shimadzu UV 160 و برای تنظیم pH از pH متر متروم^۳ مدل Metrohm 780 و برای تنظیم دمایی از حمام آبی لاودا^۴ مدل Lauda (Re104) و جهت همزدن از همزن هایدولف^۵ مدل MR 3001 K استفاده شد. برای بررسی تأثیر عوامل مختلفی نظیر زمان تماس، غلظت رنگزا، مقدار جاذب مصرفی، دما و pH با انتخاب شرایط پایه در یک حجم ۵۰ میلی‌لیتری (غلظت محلول رنگزا = ۲۰ ppm، مقدار جاذب مصرفی = ۰.۰۱ g، دما = ۲۵°C، pH = ۶.۷) آزمایش‌ها

طراحی شدند. برای محاسبه غلظت باقیمانده DY9 و RO122 به ترتیب از منحنی‌های کالیبراسیون جذب در برابر غلظت با ضریب همبستگی ۰.۹۹۸ و ۰.۹۹۹ استفاده شد. برای رسم نمودارهای لازم از میزان حذف در برابر پارامترهای مختلف استفاده گردید. میزان حذف در واقع بیانگر میزان جذب سطحی رنگزا است که مطابق رابطه ۱ محاسبه می‌گردد:

$$\text{Removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

که در این رابطه C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگزا (mg/L) و C_t غلظت رنگزا در لحظه t می‌باشد. دور دستگاه همزن در تمام آزمایش‌ها برابر ۲۵۰ دور در دقیقه تنظیم گردید.

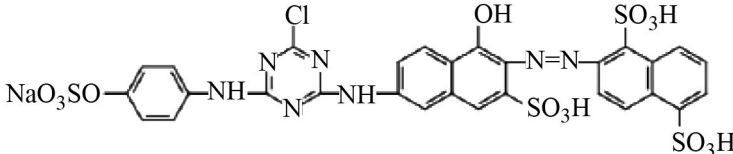
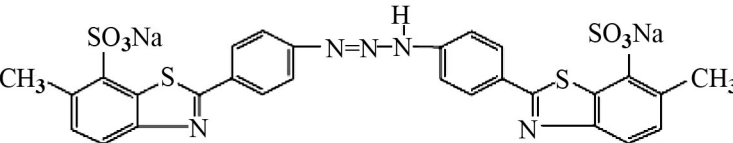
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر حذف دو رنگزای DY9 و RO122 در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگزا با سطح جاذب، میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد لازم به ذکر است که احتمالاً به خاطر ساختار شیمیایی و وجود گروه‌های عاملی کاتیونی در ساختار کیتوسان و سرعت بالای جذب حداکثر میزان جذب در زمان ۲۰ دقیقه نخست صورت می‌گیرد.

- 1- Sigma-aldrich
- 2- Shimadzu
- 3- Metrohm
- 4- Lauda
- 5- Heidolph

جدول ۱: ویژگی‌های DY9 و RO122.

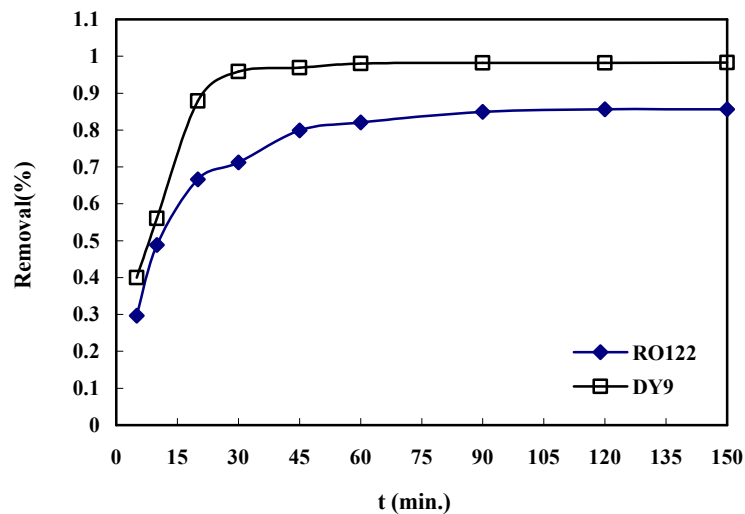
نام	ساختار شیمیایی	طول موج بیشینه (nm)	وزن مولکولی (g/mol)
Reactive Orange 122		۴۹۰	۹۷۱.۵
Direct Yellow 9		۴۰۰	۶۹۵

۲-۳- بررسی تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا

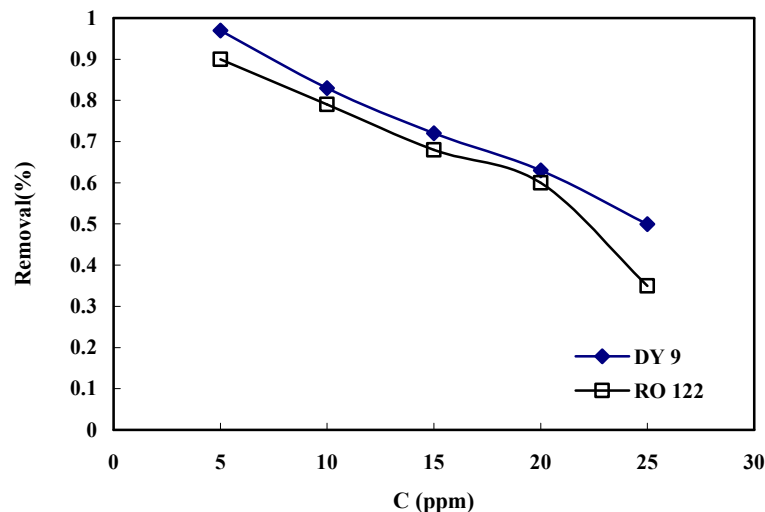
تأثیر مقدار غلظت اولیه رنگزا بر حذف آنها در غلظت‌های مختلف ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ ppm از رنگزا، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار مشهود است با افزایش غلظت هر دو رنگزا میزان حذف کاهش می‌یابد. این حالت را می‌توان به ثابت بودن تعداد جایگاه‌های جذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده نسبت داد.

۳-۳- بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی

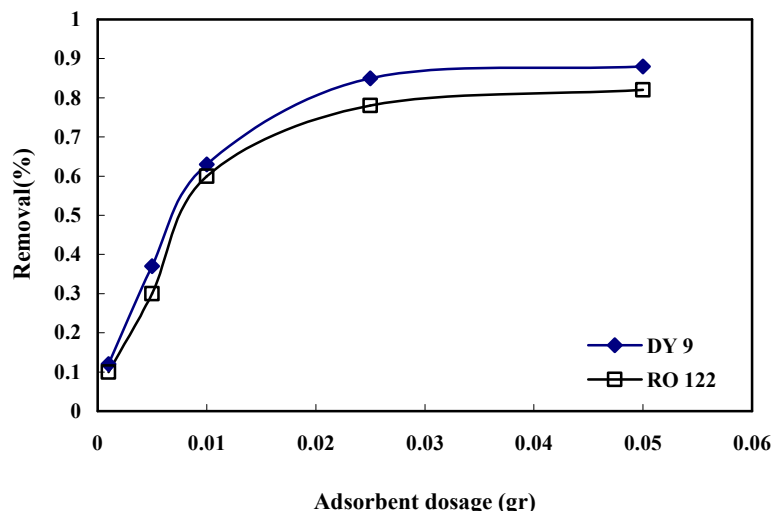
تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر حذف رنگزاهای ذکر شده در مقادیر مختلف جاذب در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش مقدار جاذب مصرفی میزان حذف افزایش یافته است که به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های جذبی قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت رنگزا می‌باشد. افزایش مقدار جاذب با افزایش احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح آن و افزایش طول مسیر نفوذی و در نتیجه به کاهش چگالی جذب منجر می‌شود [۱۰].



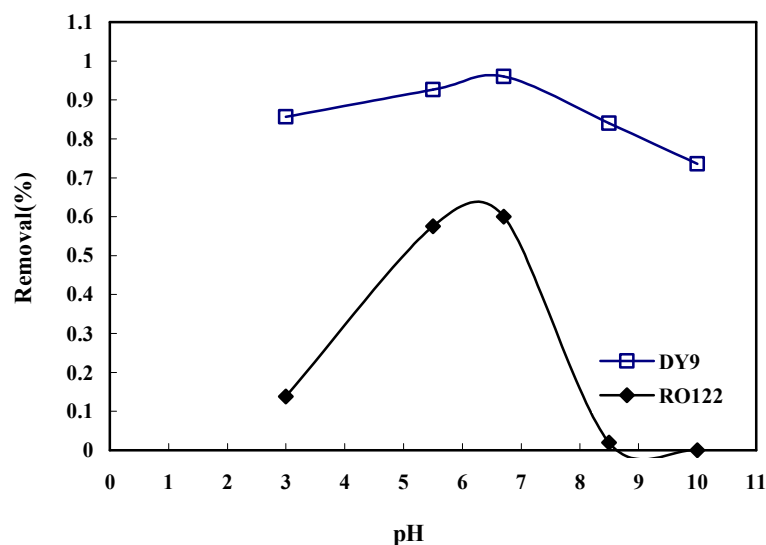
شکل ۲: تأثیر زمان تماس بر جذب رنگزا توسط کیتوسان در زمان‌های مختلف (غلظت رنگزا ۲۰ ppm، جاذب ۱ g، ۰.۰۱، pH = ۶.۷ و دمای ۲۵°C).



شکل ۳: تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر جذب رنگزا توسط کیتوسان (جاذب ۱ g، ۰.۰۱، pH = ۶.۷، دمای ۲۵°C و زمان ۱۵ دقیقه).



شکل ۴: تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر جذب رنگزا توسط کیتوسان (غلظت رنگزا ۲۰ ppm، pH = ۶٫۷، دمای ۲۵ °C و زمان ۱۵ دقیقه).



شکل ۵: تأثیر مقدار pH بر جذب رنگزا توسط کیتوسان (غلظت رنگزا ۲۰ ppm، جاذب ۰٫۰۱ g، دمای ۲۵ °C و زمان ۱۵ دقیقه).

الکترواستاتیکی رنگزاهای آنیونی با جاذب می‌باشد. در شرایط اسیدی شدید احتمالاً بخاطر شکست زنجیره پلیمری کیتوسان میزان جذب کاهش می‌یابد و کاهش جذب در شرایط قلیایی به دلیل دافعه الکترواستاتیکی جاذب و جذب شونده می‌باشد.

۳-۵- بررسی تأثیر دما

میزان تأثیر دما بر حذف دو رنگزا در دماهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل بیانگر افزایش میزان حذف با افزایش دما

۳-۴- بررسی تأثیر pH

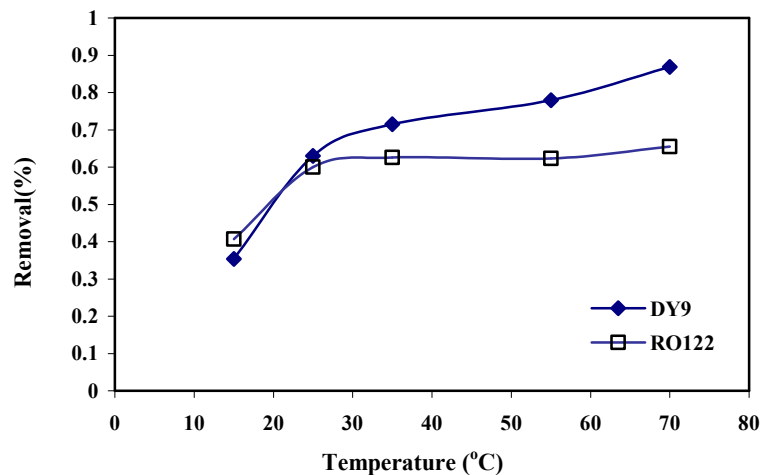
pH محلول‌های رنگی نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی و بویژه در ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطح جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب جاذب می‌باشد. بررسی تأثیر pH بر حذف رنگزاهای ذکر شده در شکل ۵ نشان داده شده است همان طور که از نمودار برمی‌آید در شرایط اسیدی میزان جذب بالاتر است که به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمینی کیتوسان در محیط اسیدی و جاذبه

زمان‌های متفاوت در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود برای هر دو رنگزا علاوه بر اینکه کیتوسان از قدرت جذب بالایی برخوردار است، سرعت جذب بالاتری را نیز نشان می‌دهد. احتمالاً قدرت جذب بالا در کیتوسان به ماهیت گروه‌های عاملی شیمیایی آن مربوط می‌شود در حالی که در مورد کربن فعال به نظر می‌رسد که بیشتر از تخلخل آن بهره می‌گیرد.

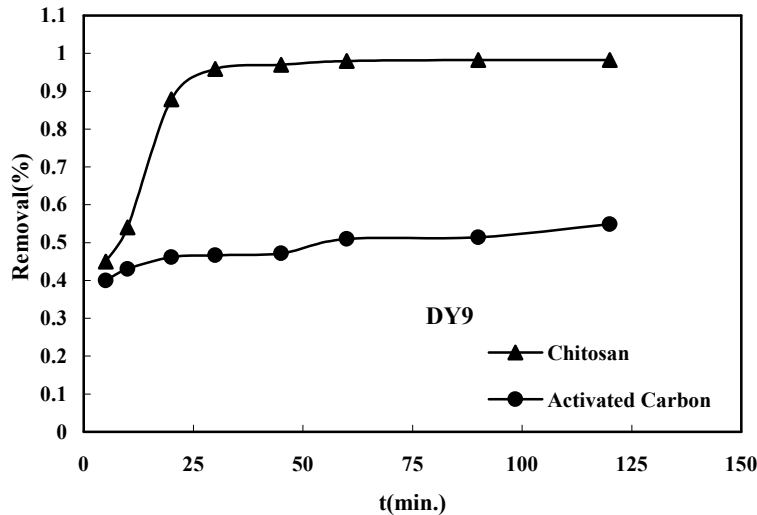
می‌باشد. این حالت را می‌توان به افزایش برخوردهای مؤثر بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده در اثر افزایش دما نسبت داد.

۳-۶- مقایسه تأثیر میزان حذف رنگزا توسط کیتوسان و کربن فعال در شرایط بهینه

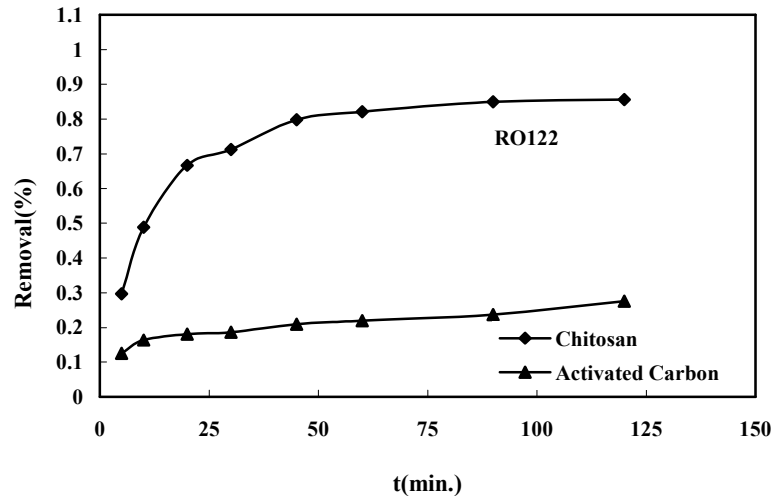
تأثیر نوع جاذب مصرفی بر حذف رنگزاهای ذکر شده در مدت



شکل ۶: تأثیر مقدار دما بر جذب رنگزا توسط کیتوسان (غلظت رنگزا ۲۰ ppm، جاذب ۰.۰۱ g، pH = ۶.۷، و زمان ۱۵ دقیقه).



شکل ۷: مقایسه تأثیر نوع جاذب بر جذب رنگزای DY9 (غلظت رنگزا = ۲۰ ppm، جاذب ۰.۰۱ g، pH = ۶.۷، و دمای ۲۵°C).



شکل ۸: مقایسه تأثیر نوع جاذب بر جذب رنگزای RO122 (غلظت رنگزا = ۲۰ ppm، جاذب = ۰.۱ g، pH = ۶.۷ و دمای ۲۵ °C).

کیتوسان انتخاب گردید (غلظت رنگزا = ۲۰ ppm، جاذب = ۰.۱ g، pH = ۶.۷، دمای ۲۵ °C) در مقایسه با کربن فعال کارایی قابل ملاحظه‌ای در حذف مواد رنگزا مشاهده شده است. بنابراین کیتوسان به عنوان یک جاذب زیستی پلیمری و ارزان قیمت می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

از مسئولان محترم دانشکده شیمی دانشگاه تهران و دانشگاه زنجان بویژه آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی دانشگاه زنجان تشکر و قدردانی می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، بررسی تأثیر کیتوسان بر حذف دو رنگزای آلی زرد مستقیم ۹ (DY9) و نارنجی راکتیو ۱۲۲ (RO122) از آب آلوده شده در مقایسه با کربن فعال در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. کیتوسان در مقایسه با کربن فعال با توجه به ظرفیت جذب بالای آن و قابلیت جذب انواع آلاینده‌ها، غیر سمی بودن، ارزانی و فراوانی و همچنین سرعت بالای جذب آن برتری دارد. میزان حذف رنگزا با افزایش زمان تماس، مقدار مصرفی جاذب، دما و کاهش غلظت اولیه رنگزا (به نسبت واحد جاذب) افزایش یافته است و در pH های اسیدی و قلیایی میزان حذف نسبت به حالت خنثی کمتر است. علاوه در شرایط بهینه‌ای که برای

۵- مراجع

- G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *J. Hazard. Mater.* 153(2008), 96-106.
- G. Crini, P-M. Badot, 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(2008), 399-447.
- S. Babel, T. A. Kurniawan, Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* B97(2003), 219-243.
- D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, M. Turan, Basic and Reactive dye removal using natural and modified zeolites. *J. Chem. Eng. Data.* 52(2007), 2436-2441.
- N. Saadatjou, M. H. Rasoulifard, A. Heidari, Removal of Basic Red 46 using low-cost adsorbent of hardened paste of Portland cement from contaminated water. *J. Color. Sci. Tech.* (2009), 221-226 (Persian).
- M. Sarioglu, U. Bali, T. Bisgin, The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture. *Dyes. Pigm.* 74(2007), 223-229
- N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of Basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* B129(2006), 116-122.
- B. Mounir, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, Discoloration of a Red Cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 148(2007) 513-520.
- S. C. R. Santos, R. A. R. Boaventura, Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Appl. Clay. Sci.* 42(2008), 137-145
- I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of Congo Red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere.* 61(2005), 492-501.