



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

## کاربرد روش اشمیت در پیش‌بینی سرعت تخریب چیتوسان با وزن مولکولی بالا در توان‌های التراسونیک متفاوت

ناصر صادق پور اورنگ

اهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

Email: [nsochem@gmail.com](mailto:nsochem@gmail.com)

رضا عبدالمهی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

Email: [r.abdollahi@tabrizu.ac.ir](mailto:r.abdollahi@tabrizu.ac.ir)

هلن راد

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

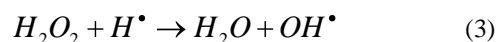
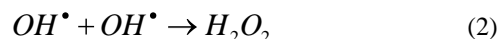
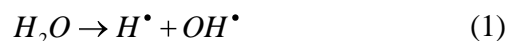
Email: [Helen\\_rad86@yahoo.com](mailto:Helen_rad86@yahoo.com)

### چکیده

تأثیر توان‌های مختلف التراسونیک روی وزن مولکولی چیتوسان مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. وزن مولکولی متوسط نمونه‌های چیتوسان تحت تأثیر امواج التراسونیک قرار گرفته شده از روی اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها تعیین شده است. ویسکوزیته ذاتی  $[\eta]$ ، نمونه‌ها با افزایش زمان صوت‌دهی، به طور نمایی کاهش می‌یابد. مدل اشمیت برای تخریب پلیمرها برای تجزیه و تحلیل کاهش وزن مولکولی به صورت تابعی از زمان صوت‌دهی و نیز تعیین ثوابت سرعت در شرایط مختلف استفاده شده است.

**کلید واژه:** تخریب التراسونیک، چیتوسان، ویسکوزیته

هیدروکسیل و اتم‌های هیدروژن تولید شوند که با تشکیل هیدروژن پراکسید همراه است [7].



در این کار پژوهشی اثر توان‌های مختلف امواج التراسونیک روی ثابت سرعت تخریب چیتوسان مورد بررسی قرار گرفته است. برای تحلیل نتایج از یک مدل سینتیکی به نام مدل اشویت استفاده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد

چیتوسان با وزن مولکولی بالا بدست آمده از پوسته میگو با وزن مولکولی متوسط 880 kDa از شرکت آلدریچ خریداری شده است. سایر مواد مصرفی تولید کارخانه مرک آلمان می باشند.

#### تهیه محلول واکنش

محلول چیتوسان شامل 1% از چیتوسان در حلال آبی حاوی 1% استیک اسید به این صورت تهیه شده است. 1g از چیتوسان در داخل مقدار کافی از آب در 60°C به مدت یک شبانه روز هیدراته شده است و سپس تا دمای اتاق محلول را سرد کرده و در حالیکه محلول هم زده می شود مقداری استیک اسید به محیط اضافه می شود تا محلول 1% از آن حاصل شود.

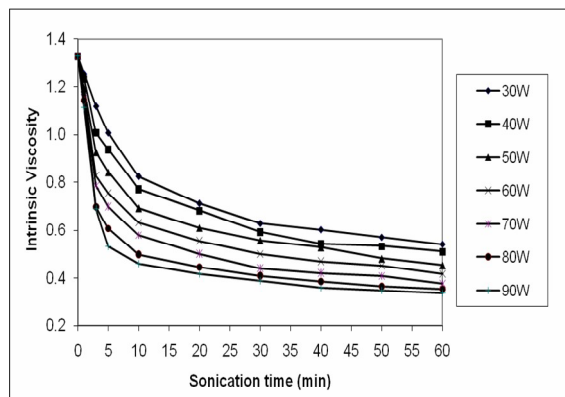
#### فرایند صوت‌دهی

دستگاه مولد امواج التراسونیک (Dr. Hielscher UP 200 H) در این کار پژوهشی بکار گرفته شده است. ویسکوزیته نمونه‌ها نیز با دستگاه ویسکومتر (Setavic kinematics viscometer, England) اندازه گیری شده اند.

#### نتایج و بحث

چیتوسان، (۴۱-۲-آمینو-۲-دیوکسی-بتا-دی-گلوکان، یکی از پلیمرهای طبیعی بشمار می رود که به طور عموم از طریق استیل زدایی کیتین که خودش از پوسته خرچنگ بدست می‌آید حاصل می شود. به واسطه خواص ویژه بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی، چیتوسان و مشتقات آن دارای کاربرد فراوانی در صنایع و بالاخص کشاورزی می باشد [1,2]. هر ساله حدود ۱۰۰ بیلیون تن کیتین در سطح کره زمین تولید می شود. چیتوسان، مشتق استیل زدایی شده کیتین، یکی از پلیمرهای کربوهیدراتی غیر سمی و زیست تخریب پذیر می باشد که توجه فراوانی را به عنوان یک پلیمر زیستی قابل استفاده در صنایع داروسازی به خود جلب کرده است [3]. بدون شک این کاربردها نه تنها به ساختار شیمیایی، بلکه به وزن مولکولی گونه های به کار رفته بستگی دارد [4]. بنابراین لازم است که انواع مختلفی از وزن‌های مولکولی چیتوسان قابل دسترس باشد. وزن‌های مختلف چیتوسان معمولاً با استفاده از روشهای هیدرولیز نظیر هیدرولیز اسیدی، روش تخریب اکسایشی، هیدرولیز آنزیمی، روش میکروبی و روش‌های مکانیکی مانند روشهای برشی، التراسونیک و تابش امواج با انرژی بالا تهیه می‌شوند. اما در میان این روش‌ها، روش تخریب التراسونیک دارای مزیت‌های فراوانی است که از آن جمله راندمان بالا، بکارگیری برای نمونه‌های با مقادیر زیاد، هزینه پایین و عدم منجر شدن به محصولات فرعی را می توان نام برد [5].

امواج التراسونیک با شدت بالا برای تخریب پلیمرها بکار گرفته می شود. انرژی التراسونیک در محلول به شدت پخش شده و موجب فرایند حفره سازی می شود. حفره‌های حاصل امواج انرژی طولی- ارتعاشی را بوجود می‌آورند و بنابراین در محل حفره‌ها، فشار و دما بطور موضعی افزایش می‌یابد. این حالت، دلیل اصلی تخریب زنجیره پلیمر می باشد [6]. در طی فرایند حفره‌سازی، احتمال این وجود دارد که رادیکال‌های



شکل ۲- تغییرات ویسکوزیته ذاتی محلول‌های چیتوسان نسبت به زمان صوت‌دهی در توان‌های مختلف.

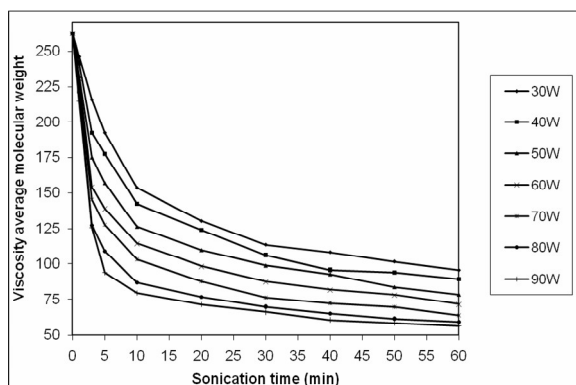
از طرفی ویسکوزیته ذاتی طبق رابطه مارک-هووینک به وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته،  $M_v$  بستگی دارد.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (7)$$

در این رابطه  $k$  و  $\alpha$  ثابت‌های مارک-هووینک می‌باشد که بسته به شرایط (نوع حلال، دمای واکنش و البته نوع پلیمر) تغییر می‌کند. برای چیتوسان این اعداد عبارت است از  $(\alpha = 0.89 \text{ and } k = 2 \times 10^{-6} \text{ l g}^{-1})$  [8,9].

وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته چیتوسان بکار گرفته شده در این کار با روش ویسکومتری و به مقدار 262kDa اندازه‌گیری شده است.

تغییرات وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته محلول‌های پلیمری نسبت به زمان صوت‌دهی در شکل (۳) برای توان‌های مختلف آورده شده است.



شکل ۳- تغییرات وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته محلول‌های چیتوسان نسبت به زمان صوت‌دهی در توان‌های مختلف.

ویسکوزیته نسبی نمونه‌های چیتوسان صوت‌دهی شده به مدت ۶۰ دقیقه در شکل (۱) آورده شده است. طبق رابطه (۴) ویسکوزیته نسبی عبارت است از نسبت زمان عبور محلول به زمان عبور حلال خالص.

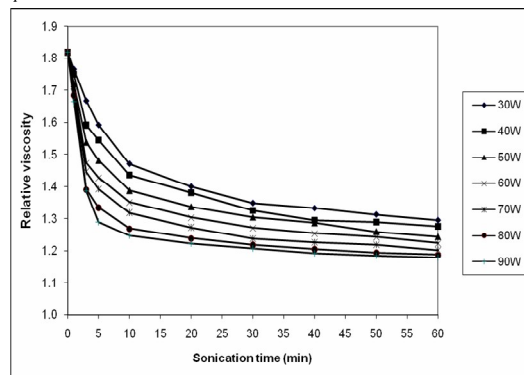
$$\eta_r = \frac{t_s}{t_0} \quad (4)$$

ارتباط میان ویسکوزیته نسبی و ویسکوزیته ذاتی توسط رابطه زیر ارائه می‌شوند:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - Ln\eta_r)}}{C} \quad (5)$$

که در این رابطه،  $C$  غلظت محلول پلیمری و  $\eta_{sp}$  ویسکوزیته ویژه است که توسط رابطه زیر به ویسکوزیته نسبی ارتباط دارد:

$$\eta_{sp} = 1 - \eta_r \quad (6)$$



شکل ۱- تغییرات ویسکوزیته نسبی محلول‌های چیتوسان نسبت به زمان صوت‌دهی در توان‌های مختلف.

تغییرات ویسکوزیته نسبی محلول‌های پلیمری نسبت به زمان صوت‌دهی در شکل (۲) برای توان‌های مختلف آورده شده است.

منابع

- [1]. X. Qu, A. Wirsén, A. C. Albertsson, Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives, *Polymer*. 41(2000) 4841-4847.
- [2]. R. A. A. Muzzarelli, Natural Chelating Polymers: Alginic acid, Chitin and Chitosan, *Pergamon Press, Oxford*, 1973.
- [3]. F. Hahidi, J. K. V. Arachchi, Y. J. Jeon, Food Applications of Chitin and Chitosan, *Trends Food Sci. Tech.* 10 (1999) 37-51.
- [4]. C. Qin, Y. Du, L. Zong, F. Zeng, Y. Liu, B. Zhou, Effect of hemicellulase on the molecular weight and structure of chitosan, *Polym. Degrad. Stabil.* 80(2003) 435-441.
- [5]. M. L. Tsaih, L. Z. Tseng, R. H. Chen, Effects of removing small fragments with ultrafiltration treatment and ultrasonic conditions on the degradation kinetics of chitosan, *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 25-32.
- [6]. A. Gronroos, P. Pirkonen, J. Heikkinen, J. Ihalainen, H. Mursunen, H. Sekki, Ultrasonic depolymerisation of aqueous polyvinyl alcohol, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 259-264.
- [7]. P. W. Cains, P. D. Martin, C. J. Price, The use of ultrasound in industrial chemical synthesis and crystallization. 1. Applications to synthetic chemistry, *Org. Process Res. Dev.* 1 (1998) 234-248.
- [8]. R. H. Chen, Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solutions, *Int. J. Biol. Macromol.* 23 (1998) 135-141.
- [9]. W. Wang, B. Shuqin, S. Li, W. Qin, Determination of the Mark Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation, *Int. J. Biol. Macromol.* 13 (1991) 281-285.

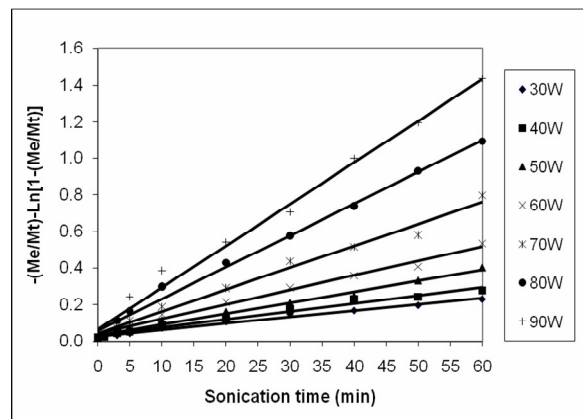
برای تفسیر نتایج حاصل از مدل تخریب پلیمری اشمیت استفاده گردید. این مدل توسط رابطه زیر معرفی می شود:

$$-\frac{M_e}{M_t} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{M_t}\right) = \frac{k}{c} P_e^2 t + C \quad (8)$$

که  $P_e$  عبارت از درجه نهایی پلیمریزاسیون می باشد و بر اساس رابطه زیر به نسبت وزن مولکولی نهایی  $M_e$  و وزن مولکولی منومر  $M_{monomer}$  بستگی دارد.

$$P_e = M_e / M_{monomer} \quad (9)$$

ثابت سرعت واکنش تخریب در توان‌های مختلف از شیب خطوط شکل (۴) بدست می آید که در جدول (۱) گردآوری شده است. همان طور که از نتایج مشاهده می شود، با افزایش میزان توان التراسونیک تابشی، میزان ثابت سرعت افزایش می یابد.



شکل ۴- نسبت به زمان صوت‌دهی برای توان‌های مختلف  $-(Me/Mt) - \ln[1 - (Me/Mt)]$

جدول ۱- تغییرات ثابت سرعت تخریب نسبت به تغییرات توان صوت دهی

Power (W)	30	40	50	60	70	80	90
$k (s^{-1}) \times 10^{-9}$	2.2	2.8	3.8	5.1	7.7	11.1	14.6