

بررسی جذب یون‌های روی، کادمیم و سرب با کیتین استخراج شده از شاه میگو دریای عمان

علیرضا سردشتی^۱، حسینعلی بادین^۲

(دریافت ۹۲/۷/۵ پذیرش ۹۳/۲/۳۱)

چکیده

پوسته شاه میگو به منظور استخراج کیتین در مهرماه ۱۳۸۱ از بندر کنارک جمع‌آوری، خالص سازی و خشک شد. استخراج کیتین از پوسته با روش‌های مرسوم شیمیایی طی مراحل کانی‌زدایی، حذف مواد پروتئینی و مواد رنگی انجام شد. پوسته توسط اسید استیک و کلرید سدیم یک درصد خالص سازی شد که دارای ۱۲ درصد کیتین خالص است. شناسایی و تعیین ساختار ملکولی کیتین حاصله با روش‌های طیف سنجی مادون قرمز و پراش اشعه ایکس BET و تجزیه عنصری دستگاهی انجام شد. طیف FT-IR کیتین استخراج شده با طیف FT-IR استاندارد مرک کاملاً مطابقت داشت. کیتین یک پلیمر خطی n- استیل کلوگز امین است که یون‌های فلزی می‌توانند روی این گروه‌ها جذب شوند. بررسی سینتیکی واکنش کیتین با یون روی نشان داد که زمان تعادل جذب شش ساعت است. ایزوترم‌های جذب لانگمیر برای یون‌های سرب، روی و کادمیم با غلظت اولیه $10^{-3} \times 2$ مولار در pHهای مختلف و قدرت یونی 0.02 مولار و دمای اتاق با روش نیمه پیوسته ظرفی تهیه شد. بیشترین مقدار یون‌های فلزی جذب شده روی کیتین در pH برابر ۶/۷۵ برای کادمیم، ۱/۱۱۹، مول بر کیلوگرم، برای روی، ۰/۷۱۴ مول بر کیلوگرم و برای سرب، ۱/۶۳۰ مول بر کیلوگرم می‌باشد. نمودارهای مقادیر تعادلی یون‌های فلزی و جذب شده روی کیتین نسبت به pH نشان می‌دهند که ظرفیت جذب کیتین به pH، زمان واکنش، غلظت یون فلزی، و اندازه ذرات کیتین بستگی دارد. بنابراین کیتین به‌عنوان یک پلیمر طبیعی غیر سمی می‌تواند در سم‌زدایی آب به‌علت وجود یون‌های فلزی سنگین به کار رود.

واژه‌های کلیدی: پوسته شاه میگو، کیتین استخراج شده، جذب یون‌های فلزی، BET، ایزوترم جذب لانگمیر

Study of Zn, Cd, and Pb Adsorption Using Chitin Extracted from Lobsters from Oman Sea

A.R. Sardashti¹, H.A. Badin²

(Received Oct. 27, 2013 Accepted May 21, 2014)

Abstract

Lobster shells from Konarak Port were collected in October 2002, purified, and dried for the purposes of the present study. Chitin was extracted from the shells using the common chemical processes of demineralization, proteinization, and decolonization, before purification with 1% CH₃COOH and 1% NaCl to obtain an extract containing 12% (w/w) chitin. Chitin composition was determined using FT-IR, X-Ray powder diffraction, BET, and C.H.N.S analysis. The FT-IR spectrum of the extracted chitin was corresponded well to the Merck standard one, indicating that it is a linear polymer of N-acetyl-D-glucosamine on which metal ions can be adsorbed. Kinetic study of chitin's reaction with Zn⁺² at pH=6.75 and an ionic strength of 0.02 M indicated that adsorption equilibrium was reached within six hours of mixing. Adsorption Langmuir isotherms for a solution of Zn⁺², Cd⁺², and Pb⁺² ions at an initial concentration of 2×10^{-3} M were determined for an ionic strength of 0.02 M, different

1. Assoc. Prof. of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran (Corresponding Author) (+98 541) 2447816 Sardashti@chem.usb.ac.ir

2. Former Graduate Student of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

۱- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران (نویسنده مسئول) ۲۴۴۷۸۱۶ (+۹۸ ۵۴۱) Sardashti@chem.usb.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشگاه علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

pH levels, and at ambient temperature using the discontinued in-pot method. The maximum amounts of metal ions adsorbed on chitin at pH= 6.75 were measured to be 0.119 mol/kg for Cd²⁺, 0.714 mol/kg for Zn²⁺, and 1.630 mol/Kg for Pb²⁺. The overdyeing graphs, Cs= f (pH), show that the adsorption capacity of chitin is influenced by such factors as pH, reaction time, metal ion concentration, and adsorbent particle size. Thus, chitin as a non-toxic natural polymer may be highly recommended for water detoxification from heavy metal ions.

Keywords: Shells of Lobster, Extracted Chitin, Adsorption of Metal Ions, BET, Langmuir Isotherms.

۱- مقدمه

کیتین یک پلی ساکارید بلند و بدون شاخه است و بعد از سلولز فراوانترین پلیمر طبیعی است که توسط سخت پوستان دریایی مانند خرچنگ، لایستر (شاه میگو)، لاک پشت و حتی بعضی از نرم تنان مانند مار آبی و صدف دار تولید می شود [۱ و ۲].

این ترکیب با فرمول (C₈H₁₃O₅N)n یک ماده سفید رنگ شبیه خرده کاغذ است که n درجه پلیمریزاسیون آن است و در آب و قلیاها و حلال های آلی نامحلول است. مطابق شکل ۱ کیتین در ساختار خود دارای گروه های آمینو است که استیله شده، بنابراین خاصیت بازی دارد. وجود این گروه منشاء بسیاری از خواص ماکرومولکول از جمله جذب سطحی یون های فلزی است، به طوری که گروه هیدروکسیل OH در محل C-2 جایگزین گروه استیل آمینو می شود [۳]. کیتین یک پلی (ان-استیل-۲-امینو-۲-دی اکسی بتا دی گلا یگو پیرانوز) است و DAC اشاره به مقادیر نسبی گروه های استیل دارد که از ملکول زوده شده و به صورت درصد بیان می شود و که معمولاً کمتر از ۲۰ درصد است [۴].

جذب سطحی تحت تأثیر بسیاری از عوامل فیزیکی و شیمیایی قرار می گیرد و به اندازه ذرات، دما، pH و زمان اتصال بستگی دارد. جذب رنگ های آنیونی نه تنها در محلول های یونی روی می دهد، بلکه در ساختار حجیم پلیمر و مناطق امورف نیز اتفاق می افتد. کیتین با درجه استیل زدایی در غلظت بازی و زمان و دمای متفاوت هیدرولیز می شود. درجه استیل زدایی توسط اندازه گیری طیف FT-IR نمونه نسبت ارتفاع پیک گروه کربونیل و گروه OH مشخص می شود [۵ و ۶].

خواص منحصر بفرد مانند حلالیت و ایجاد ویسکوزیته مناسب، رفتار پلی الکترولیتی، تشکیل نمک های پلی اکسی، توانایی ایجاد فیلم، توانایی اتصال با یون های فلزی و داشتن خواص نوری و ساختمانی و ویژه باعث می شود که کیتین کاربردهای فراوانی در صنعت و کشاورزی داشته باشد و برای رنگ زدایی از پساب های صنایع نساجی به مراتب بهتر از کربن فعال عمل می کند [۷، ۸ و ۹]. پساب رها شده، منبع اغلب آلودگی ها در آب های طبیعی (اقیانوس ها، دریاچه ها، رودخانه ها و غیره) است، بنابراین تصفیه پساب های جاری یکی از مهم ترین جنبه های کنترل آلودگی آب است [۱۰]. یون های فلزی از آلاینده های مهم محیط زیست به شمار می آیند که در پساب یافت می شود. یون های فلزی را می توان

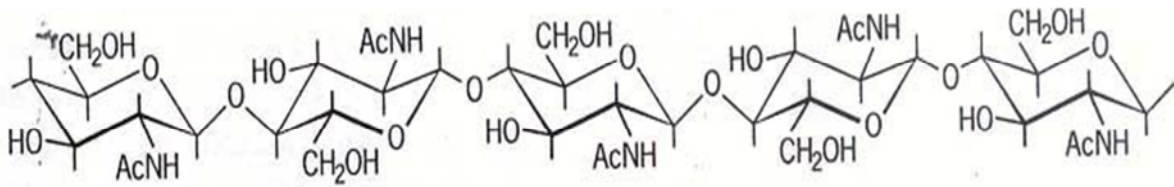
توسط کیتین که دارای محل های جذب سطحی فراوانی است، حذف کرد [۵]. در سال ۲۰۱۲ در الجزایر روی استخراج کیتین از پوسته کراستاسین^۱ که از خانواده خرچنگ است با استفاده از اسید لاکتیک در تولید باکتری به روش بیولوژیکی تحقیقی صورت گرفت که در آن نتایج بهتری نسبت به روش شیمیایی استخراج کیتین ارائه شده است [۱۱].

کیتین فعالیت ضد میکربی نیز دارد، اما مکانیسم دقیق آن هنوز نامشخص است [۱۲ و ۱۳].

کیتوزان یکی از مشتقات کیتین است ولی از نظر تبادل کاتیونی بهتر از کیتین عمل می کند. جذب محلول های آبی Ni²⁺، Cu²⁺، Zn²⁺ توسط کیتوزان در pH اولیه (۲ تا ۵) و غلظت کلی فلز ۰/۷۷ تا ۱۷ مول بر مترمکعب با نسبت غلظت فلزی ۰/۲۵ تا ۴ مول بر مترمکعب در ۲۵ درجه سلسیوس برای سیستم های تک جزئی و دو جزئی فلز توسط جونگ و همکاران در سال ۲۰۰۲ انجام و مشخص شده است که جذب سطحی بستگی زیادی به pH دارد، ولی ایزوترم آن را نمی توان با یک معادله مشخص توضیح داد [۱۴]. در یک کار تحقیقاتی دیگر توسط اروسا و همکاران در سال ۲۰۰۱ مشخص شد که گروه های استیل آمینو قادر به جذب فلزات از طریق چندین مکانیسم است که شامل برهم کنش شیمیایی (در pH ثابت)، کی لیت شدن، برهم کنش الکتروستاتیک، از جمله تعویض یون یا تشکیل زوج یون می باشد [۱۵]. در سال ۲۰۱۲ در هند، جذب یون نیکل روی کیتین و کیتوزان مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که نیکل روی کیتوزان بهتر جذب می شود زیرا نمودار فروندلیچ واکنش ۰/۲۵ گرم کیتوزان با نیکل با ضریب تعیین R²=۰/۹۹ و نمودار فروندلیچ ۰/۲۵ گرم کیتین با نیکل با R²=۰/۷۹ ترسیم می شوند [۱۶].

سخت پوستان جنوب ایران می توانند به عنوان ذخایر پایان ناپذیر یک منبع پروتئینی با ارزش تلقی شوند. هر ساله صید این سخت پوستان، ضایعات کیتین دار زیادی را به همراه دارد که تاکنون کیتین آن ها بهره برداری نشده است. بررسی های آماری نشان می دهد که می توان از این ضایعات بیش از ده تن کیتین استخراج کرد [۱۷ و ۱۸]. رها شدن این ضایعات در محیط زیست عوارض سنگینی به دنبال خواهد داشت. هدف از این پروژه استخراج کیتین از ضایعات شیلاتی بود، زیرا این ماده ارزشمند در تصفیه و پاکسازی

¹ Crustacean



شکل ۱- ساختار شیمیایی کیتین

هفت ضلعی می‌شود که ناپایدار است. در فرم دیگر ملکول باز شکسته نمی‌شود و گروه‌های استیل‌امینو بین دو رشته پلیمر که به‌طور افقی قرار دارند با یون فلزی پیوند برقرار و یون فلزی به‌صورت کئوردینه روی عوامل استیل‌امینو کیتین جذب می‌شود. فرم کمپلکس کیتین به‌صورت $[M(AcNH)_2]$ است که احتمال آن از همه بیشتر است [۲۳]. جذب رقابتی پروتون با یون‌های فلزی به این صورت است که تعدادی از محل‌های فعال بر روی کیتین که توسط یک یون فلزی احاطه می‌شود، قابل هیدرولیز می‌باشند، بنابراین جذب سطحی یون فلزی روی کیتین به pH اولیه بستگی دارد [۲۴ و ۲۵].

رابطه ۱ واکنش جذب سطحی یون فلزی روی کیتین و رابطه ۲ ثابت تعادل جذب سطحی را نشان می‌دهد. رابطه ۳ ضریب توزیع و رابطه ۴ وابستگی لگاریتم آن به pH را نشان می‌دهد.

$$M^{+n} + nRH = RnM^{+n} + nH^+ \quad (1)$$

$$K_M = \frac{[RnM^{+n}]}{[M^{+n}] * [H^+]^n / [RH]^n} \quad (2)$$

$$\log K_M = \log D + n \log [H^+] - n \log [RH] \quad (3)$$

$$D = \frac{[RnM^{+n}]}{[M^{+n}]}$$

پس از قرار دادن رابطه ۳ در رابطه ۲ از طرفین لگاریتم گرفته می‌شود

$$\log D = n \text{pH} + \log K_M + n \log [RH] \quad (4)$$

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- نمونه برداری

پوسته سخت و بیرونی شاه میگو از بندر کنارک واقع در ۴۰ کیلومتری بندر (دریای عمان) در مهرماه ۱۳۸۱ توسط مرکز تحقیقات شیلات چابهار جمع‌آوری شد. برای آماده‌سازی نمونه، ابتدا پوسته شاه میگو پاکسازی شده و با آب دوبار تقطیر چندین بار شسته شد و پس از خشک شدن، در یک هاون به پودر تبدیل شد. سپس الک شد تا ذراتی با اندازه ۷۵ تا ۱۵۰ میکرومتر حاصل شوند.

پساب‌ها، کارخانجات تولید مواد سمی و نیز در پزشکی، داروسازی، صنایع نساجی و غذایی کاربرد دارند.

۱-۱- مکانسیم برهم‌کنش کیتین با یون‌های فلزی

مکانسیم برهم‌کنش کیتین با یون‌های فلزی از پدیده جذب سطحی تبعیت می‌کند. پدیده جذب سطحی ممکن است در ادامه منجر به تبادل یونی شود.

فرض اول عبارت است از شکستن ملکول کیتین و سپس تشکیل کمپلکس دو فرمی که نسبت به حالت قبل پایدارتراند و دافعه بین OHها کمتر است (شکل ۱). یون فلزی بیشتر تمایل به پیوند با اکسیژن دارد تا با نیتروژن روی استیل‌امینو، چون پلاریته اکسیژن بیشتر از نیتروژن است. نحوه شکسته شدن پیوندها در ملکول پلیمر را می‌توان با روش TLC (کروماتوگرافی لایه نازک) یا GC-MS و یا GPC بررسی کرد. ساختار منومر a به کمک XRD کریستالوگرافی اثبات شده است زیرا پروتون‌های مربوط به عوامل OH در وضعیت ۱ و ۶ از همه اسیدی‌تراند، بنابراین کیتین پنج ضلعی تشکیل شده پایدارتر است [۱۳، ۱۵ و ۱۹].

در تیتراسیون پتانسیومتری معکوس کیتین توسط H^+ ، HCl روی O^- قرار می‌گیرد ولی در تیتراسیون پتانسیومتری مستقیم توسط HCl ، H^+ با نیتروژن استیل‌امینو پیوند می‌دهد. هنگامی که کیتین هیدرولیز می‌شود، $NaOH$ قادر است، این هیدروژن‌ها را از گروه OH جدا کند. هیدروژن‌های گروه OH که مستقیماً به حلقه وصل‌اند، امکان جدا شدن در محیط آبی را ندارد. بنابراین افزایش گروه‌های NH_3^+ با درجه استیل‌زدایی بالا، از pH پایین سیستم ناشی می‌شود [۲۰].

جذب یون‌های فلزی را می‌توان به چند مکانسیم از جمله تعویض یون، کئوردیناسیون (کمپلکس شدن)، برهم‌کنش الکتروستاتیک و رسوبگیری ذره‌بینی نسبت داد [۴ و ۱۸]. کئوردیناسیون نقش مهمی در پیوند دادن فلز با گروه‌های استیل‌امینو دارد [۲۱ و ۲۲]. طبق مراجع، یون دو ظرفیتی توسط یک گروه استیل‌امینو و یک گروه -OH مورد حمله قرار می‌گیرد، در این حالت ملکول نیز شکسته نمی‌شود ولی احتمال اینکه کنفورماسیون ملکول تغییر کند زیاد است. فرم ساختمانی کمپلکس

۲-۲- استخراج

کیتین به صورت ترکیبی از پروتئین و املاح معدنی مانند کربنات، فسفات کلسیم و مواد آلی مانند رنگدانه طبیعی و گاهی موم در سطح خارجی خود است. استخراج کیتین به واسطه وجود پروتئین و املاح معدنی رنگدانه باید در سه مرحله اجرا شود [۶، ۷ و ۲۶].

ابتدا به ۱۰ گرم پوسته خشک و الک شده شاه میگو، محلول اسید کلریدریک ۶ مولار اضافه شد تا کانی زدایی صورت گیرد. سپس به منظور پروتئین زدایی، در محلول هیدروکسید سدیم ۵ مولار در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت هشت ساعت نگهداری شد و برای زدایش رنگدانه از یک حلال آلی مانند اتانول استفاده شد. با کنترل زمان، غلظت، دما از حذف گروه‌های استیل کیتین جلوگیری شده و علاوه بر راندمان، کیفیت استخراج نیز بهتر می‌شود. نگهداری غیر بهینه پوسته در محلول سود و تغییر دما باعث تثبیت رنگدانه و کاهش کیفیت ماده استخراج شده می‌شود [۲۷]. برای خالص سازی کیتین از کلرید سدیم ۱ درصد و اسید استیک ۱ درصد استفاده شد. کیتین استخراجی پس از خشک شدن، از یک الک گذرانده شد تا ذراتی با اندازه ۷۵ تا ۱۵۰ میکرومتر حاصل شود. طیف FT-IR نمونه که به صورت قرص تهیه شده کاملاً با طیف FT-IR نمونه استاندارد مرک^۱ مطابقت داشت [۸ و ۲۶].

۲-۳- مواد و دستگاهها

۲-۳-۱- مواد

اسید کلریدریک ۳۷ درصد وزنی/وزنی، اتانول ۹۹/۲۰ درصد، هیدروکسید سدیم ۹۹ درصد، استات سدیم ۹۹ درصد، اسید استیک ۱۰۰ درصد، کلرید سدیم ۹۹/۵۰ درصد، پودر فلزی روی ۱۰۰ درصد، نیترات سرب ۹۹ درصد کلرید کادمیم ۹۹ درصد و نیترات سدیم ۹۹ درصد همه از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۲-۳-۲- دستگاهها

دستگاه‌های مورد استفاده شامل دستگاه جذب اتمی شعله‌ای فیلیپس ساخت کشور انگلستان، pH متر دیجیتالی WPA، الکتروود مرکب شیشه‌ای، الکتروود کالومل ساخت زاگ شیمی، دستگاه FT-IR مدل plus ۴۶۰ ساخت JAS.CO ژاپن - سانتریفوژ ۶۰۰۰ rpm، دستگاه X-Ray ساخت شرکت بروکر آلمان D&Advance با لامپ ۴۰ کیلو ولت و در طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر و ۲۰ میلی آمپر بود. کلیه اسکن‌های لازم در ۲۸ سایز مختلف از عرض شکاف ۰/۱۰ میلی متر و در زمان ۱/۰ ثانیه در محدود ۷۰۰ تا ۴۰ = ۲θ و نسخه ۶/۰ نرم افزار مربوطه و توسط ظرف نمونه‌ای از جنس آلومینیوم

¹ Merck
² Bruker

انجام شد.

Quantachrome Nova Automated gas sorption system
Report (BET) ساخت اتازونی و دستگاه شیکر GFL مدل ۳۰۱۷
ساخت آلمان و برای تجزیه عنصری از دستگاه Vario EL III استفاده شد.

۲-۴- روش‌های آزمایشی

۲-۴-۱- روش نیمه پیوسته ظرفی

۰/۱ گرم از کیتین استخراجی با حجم‌های مختلف از محلول بافری (بافر اسید استیک / استات سدیم) یون فلزی با غلظت مشخص در ظروف پلی اتیلنی درب دار مخلوط و سپس حجم آنها با محلول بافری به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. (قدرت یونی در ۰/۰۲ مولار تثبیت شد). سپس با یک همزن مغناطیسی با سرعت کم و به طور یکنواخت به حال خود رها شد. پس از یک شبانه روز به هم خوردن، فاز جامد و مایع از هم جدا شد و غلظت یون فلزی در فاز مایع توسط جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. برای محاسبه غلظت یون فلزی جذب شده در فاز جامد از رابطه

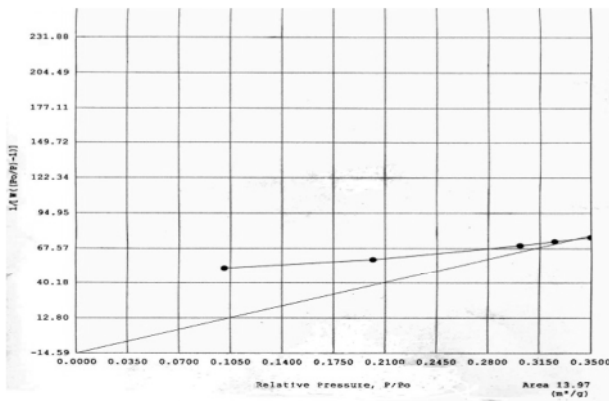
$$q = (C_{M/0} - C_M) \frac{V}{M} \quad [25]$$

۲-۴-۲- طیف FT-IR

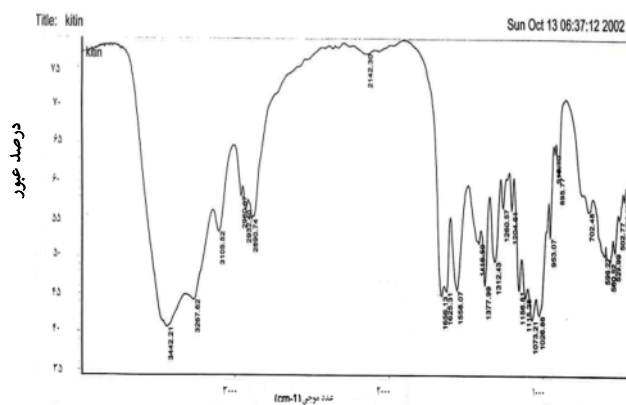
طبق جدول ۱ و شکل ۲ در طیف کیتین استخراج شده پیک 3442 cm^{-1} متعلق به کششی هیدروژن OH- و پیک‌های 3267 cm^{-1} و 3105 cm^{-1} متعلق به گروه‌های پلیمری و امیدی (استیل امینو) می‌باشند. پیک 1656 cm^{-1} متعلق به گروه کربونیل (استیل)، پیک 953 cm^{-1} دو استخلافی بودن حلقه و پیک 702 ساختمان خطی و شاخه‌دار برای آن پیش‌بینی می‌کند. مقایسه طیف کیتین استخراج شده با نمونه استاندارد آن تفاوت چندانی جز در مورد دو پیک اتری نشان نمی‌دهد [۲۶].

جدول ۱- تفسیر طیف FT-IR کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو

| گروه عاملی | عدد موجی پیک‌های کیتین استخراج شده (cm ⁻¹) | عدد موجی کیتین مرک آلمان (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|--|--|
| -OH | ۳۴۴۲/۲۱ | ۳۴۳۵ |
| -CONH | ۳۲۶۷/۶۲ | ۳۲۷۶ |
| -H | ۳۱۰۵/۵۲ | ۲۹۵۵ |
| -CO | ۱۶۵۶/۱۳ | ۱۶۵۶ |
| -CONH ₂ | ۱۵۵۸/۰۷ | ۱۵۵۲ |
| -CH ₂ | ۷۰۲/۴۸ | ۷۰۰ |
| (CH ₃) ₂ O | ۱۲۶۰/۵۷ | ۱۲۰۳ |
| دو استخلافی بودن حلقه | ۹۵۳/۰۷ | ۸۹۵/۷۷ |



شکل ۴- ایزوترم BET کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو



شکل ۲- طیف FT-IR کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو

۲-۴-۵- بررسی سینتیکی

مقدار ۰/۲ گرم کیتین با حجم‌های متفاوتی از محلول بافری Zn^{+2} با pH برابر ۵/۷۵ (بافر اسید استیک - استات سدیم) با غلظت ۰/۰۰۱ مولار و قدرت یونی ۰/۰۲ مولار (توسط نیترات سدیم) در ظروف مدرج درب دار مخلوط و با محلول بافری به حجم صد میلی لیتر رسانده شد. سپس به کمک یک همزن مغناطیسی در زمان‌های مختلف از ۲ ساعت تا یک شبانه روز هم زده شد. پس از صاف کردن محلول‌هایی که در زمان‌های مختلف تهیه شدند، غلظت یون فلزی جذب نشده اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده در جدول ۲ زمان تعادل ۶ ساعت را گزارش می‌کند [۱۵].

جدول ۲- بررسی سینتیکی برهم‌کنش در $|Zn^{+2}| = 1 \times 10^{-3}$ مولار
pH= ۶/۷۵ محلول با محلول

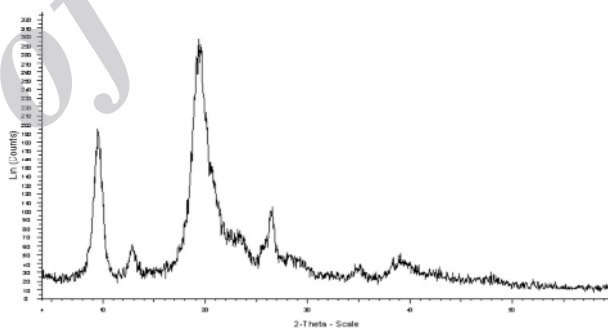
| زمان (ساعت) | غلظت (مولار) |
|-------------|-----------------------|
| ۰ | 1×10^{-3} |
| ۰/۵ | 0.66×10^{-3} |
| ۱ | 0.65×10^{-3} |
| ۱/۵ | 0.64×10^{-3} |
| ۲ | 0.63×10^{-3} |
| ۴ | 0.62×10^{-3} |
| ۶ | 0.61×10^{-3} |
| ۱۲ | 0.61×10^{-3} |
| ۲۴ | 0.61×10^{-3} |

۳- نتایج و بحث

کیتین با راندمان ۱۲ درصد وزنی/وزنی از پوسته شاه میگو (لابستر) دریای عمان استخراج شد. طیف FT-IR مطابق جدول ۱ و شکل ۲ نشان می‌دهد که ساختار کیتین استخراج شده کاملاً با ساختار کیتین مرک مطابقت دارد [۲۶].
بررسی سینتیکی واکنش کیتین با $|Zn^{+2}| = 1 \times 10^{-3}$ مولار در محلول بافری (اسید استیک / استات سدیم) pH برابر ۶/۷۵

۲-۴-۳- طیف دیفرانسیلی اشعه ایکس

پیک‌های بالای ۶۰ کانٹ (در زوایای ۱۰ و ۲۰) بیانگر ساختار بلوری برای کیتین است (شکل ۳). باندهای جذبی ایجاد شده در طیف‌های مادون قرمز و تفرق اشعه ایکس و ساختارهای بلوری به دست آمده از کیتین در حالت مقایسه‌ای بیانگر یکسان بودن پلیمرها است و اختلاف جزئی مربوط به منبع استخراجی روش‌های عمل‌آوری و درصد رطوبت است [۲۸].



شکل ۳- طیف XRD کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو دریای عمان

۲-۴-۴- آزمایش BET

سطح مخصوص عبارت است از مساحت سطح هر واحد جرم جامد بر حسب سانتی‌متر مربع بر گرم. مساحت سطح مخصوص جرم معینی از یک جامد با کاهش اندازه ذره، به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. بنابراین مساحت سطح مخصوص برای کلوئیدها بسیار بزرگ است.

۰/۲۳۶ گرم از کیتین استخراج شده در جو نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد مورد آزمایش قرار گرفت. ایزوترم این پلیمر، سطح جذب ۱۳/۹۷ مترمربع بر گرم با ضریب پیوستگی ۰/۹۳ درصد را نشان می‌دهد (شکل ۴). نتیجه این بررسی مشخص می‌کند که کیتین علاوه بر مکان‌های تبادل کاتیونی دارای محل‌های جذب سطحی فراوانی یعنی گروه‌های استیل امینو نیز است.

جدول ۳- ایزوترم‌های جذب لانگمیر در pHهای مختلف با استفاده از روش ناپیوسته ظرفی

| Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Zn ²⁺ | Zn ²⁺ | یون فلزی |
|------------------|------------------|------------------|------------------|---|
| ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۱ | C ₀ (مولار) |
| Ce (mol/kg) | Ce (mol/kg) | Ce (mol/kg) | Ce (mol/kg) | pH |
| ۰/۰۶۹ | ۰/۰۶۳ | ۰/۲۷۴ | ۰/۱۶۸ | ۳/۷۵ |
| ۰/۴۹۶ | ۰/۰۸۹۰ | ۰/۳۷۵ | ۰/۲۳۵ | ۴/۷۵ |
| ۱/۱۳۱ | ۰/۱۰۳ | ۰/۵۴۶ | ۰/۳۲۲ | ۵/۷۵ |
| ۱/۶۳۰ | ۰/۱۱۹ | ۰/۷۱۴ | ۰/۳۹۴ | ۶/۷۵ |
| ۸۱/۵۰ | ۵/۹۵ | ۳۵/۷۰ | ۳۹/۴ | درصد بیشینه جذب توسط کیتین در pH = ۶/۷۵ |

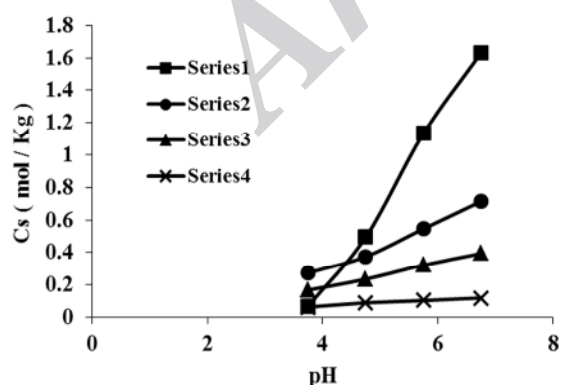
جدول ۴- بیشینه جذب یون‌های فلزی توسط کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو دریای عمان

| Pb ²⁺ | | | Cd ²⁺ | | | Zn ²⁺ | | | Zn ²⁺ | | | یون فلزی |
|------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|----------|
| غلظت (مولار) | | | غلظت (مولار) | | | غلظت (مولار) | | | غلظت (مولار) | | | pH |
| ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۱ | |
| LogD (L/kg) | C _{s,eq} (mol/kg) | CL×۱۰ ^۴ (مولار) | LogD (L/kg) | C _{s,eq} (mol/kg) | CL×۱۰ ^۴ (مولار) | LogD (L/kg) | C _{s,eq} (mol/kg) | CL×۱۰ ^۴ (مولار) | LogD (L/kg) | C _{s,eq} (mol/kg) | CL×۱۰ ^۴ (مولار) | |
| ۱/۵۵۳ | ۰/۰۶۹ | ۱۹/۳۱ | ۱/۵۱۲ | ۰/۰۶۳ | ۱۹/۳۷ | ۲/۲۰۱ | ۰/۲۷۴ | ۱۷/۲۶ | ۲/۳۰۵ | ۰/۱۶۸ | ۸/۳۲ | ۳/۷۵ |
| ۲/۵۱۸ | ۰/۴۹۶ | ۱۵/۰۴ | ۱/۶۶۸ | ۰/۰۸۹ | ۱۹/۱۱ | ۲/۳۶۳ | ۰/۳۷۵ | ۱۶۵/۲۵ | ۲/۴۸۷ | ۰/۲۳۵ | ۷/۵۶ | ۴/۷۵ |
| ۳/۱۱۴ | ۱/۱۳۱ | ۸/۶۹ | ۱/۳۳۵ | ۰/۱۰۳ | ۱۸/۹۷ | ۲/۵۷۵ | ۰/۵۴۶ | ۱۴/۵۴ | ۲/۶۷۷ | ۰/۳۲۲ | ۶/۷۸ | ۵/۷۵ |
| ۳/۶۴۴ | ۱/۶۳۰ | ۳/۷۰ | ۱/۸۰۱ | ۰/۱۱۹ | ۱۸/۸۱ | ۲/۷۴۴ | ۰/۷۱۴ | ۱۲/۸۶ | ۲/۸۱۳ | ۰/۳۹۴ | ۶/۰۶ | ۶/۷۵ |

می‌شود و میزان جذب یون فلزی کمتر خواهد شد. بنابراین در pH بازی، یون فلزی بهتر از pH اسیدی جذب کیتین می‌شود. روند جذب یون‌های فلزی روی کیتین در pH برابر ۶/۷۵ به صورت زیر است

$$C_s(\text{pb}^{2+})=1.630 \text{ mol.Kg}^{-1} > C_s(\text{Zn}^{2+})=0.714 \text{ mol.Kg}^{-1} > C_s(\text{Zn}^{2+})=0.394 \text{ mol.Kg}^{-1} > C_s(\text{Cd}^{2+})=0.119 \text{ mol.Kg}^{-1}$$

جدول‌های ۳ و ۴ و شکل ۵، ضرایب توزیع بالایی را نشان می‌دهند. مقایسه نتایج جذب مربوط به Zn²⁺ با غلظت ۱×۱۰^{-۳}



شکل ۵- تغییرات بیشینه جذب یون‌های فلزی روی کیتین استخراج شده در pHهای متفاوت

مطابق جدول ۲ نشان می‌دهد که زمان تعادل واکنش کیتین با Zn²⁺ ۶ ساعت است و این مدت زمان برای سایر یون‌های فلزی دو و آلانسی نیز معتبر است [۲۹ و ۳۰]. بررسی تفرق اشعه ایکس در شکل ۳ نشان می‌دهد که کیتین از ذرات کریستالی تشکیل شده است [۸ و ۲۸]. ایزوترم BET مساحت سطح جذب را ۱۳/۹۷ متر مربع بر گرم تعیین می‌کند و نشان می‌دهد که کیتین از محل‌های جذب سطحی فراوانی نسبت به اسید هیومیک برخوردار است (شکل ۴) [۳۱].

تیتراسیون پتانسیومتری با محلول آبی سود نشان می‌دهد که از بدنه کیتین هنگام هیدرولیز، H⁺ کمتری جدا می‌شود، زیرا کیتین با داشتن عامل استیل امینو نقش یک باز لوئیس را بازی می‌کند. پسیون فلزی به صورت کئوردینه روی عوامل استیل امینو کیتین جذب شده و فرم کمپلکس کیتین با یون‌های فلزی مورد بررسی به صورت [M(AcNH)₂] در pH برابر ۶/۷۵ است. با توجه به جدول‌های ۳ و ۴ و شکل ۵ با افزایش pH مقادیر Zn²⁺، Cd²⁺ و Pb²⁺ جذب سطحی شده، بیشتر می‌شود. کیتین به عنوان یک باز لوئیس در جذب با یون‌های فلزی عمل می‌کند و یون‌های فلزی فقط بر روی گروه استیل امینو جذب می‌شوند و تشکیل کمپلکس می‌دهند. به موجب ایزوترم‌های لانگمیر علت افزایش جذب با بالا رفتن pH مربوط به مزاحمت کمتر یون H⁺ است. در pHهای پایین مزاحمت H⁺ بیشتر

جدول ۵- تجزیه عنصری کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو دریای عمان

| S % | O % | N % | H % | C % | درصد عناصر |
|------|--------|-------|-------|--------|--|
| ۰/۳۷ | ۴۲/۱۰ | ۶/۵۶ | ۶/۹۳ | ۴۴/۰۴ | مقدار تجربی کیتین استخراج شده از پوسته شاه میگو دریای عمان |
| - | ۲۹/۳۸۹ | ۶/۸۹۳ | ۶/۴۵۲ | ۴۷/۲۶۶ | مقدار تئوری کیتین استخراج شده از پوسته میگو [۱۷] |
| - | ۳۹/۴۹۴ | ۶/۸۹ | ۶/۴۶۳ | ۴۷/۱۵۳ | مقدار تجربی کیتین استخراج شده از پوسته میگو خلیج فارس [۱۸] |

۳۶/۶ درصد است. مطالعه تفرق پرتو X آشکار می‌کند که استیل‌زدایی به‌طور عمده در ناحیه بی‌ریخت ساختار کیتین صورت می‌گیرد.

نمونه پساب کارخانه دباغی همت‌آباد مشهد که حاوی ppm ۱۶۲/۵۶ کروم سه ظرفیتی بود، بررسی شد. نتایج نشان داد این آلاینده توسط کیتین استخراجی از این پساب با راندمان بالایی حذف شده است. پس حذف مواد معدنی توسط کیتین یک روش سریع و اقتصادی است. به‌طور کلی اندازه ذرات کیتین، pH محیط و غلظت یون فلزی و مدت زمان واکنش در میزان جذب یون‌های فلزی مؤثراند. با بالا رفتن دما، منافذ پلیمر باز شده و جذب نه تنها در محل‌های استیل‌امینو، بلکه در ساختار حجیم و مناطق آمورف پلیمر نیز می‌تواند اتفاق بیفتد. در نتیجه کیتین قادر است تا حدود ۹۰ درصد از یون‌های فلزی سنگین و واسطه را از محلول‌های آبی در محدوده غلظتی 2×10^{-3} تا 0.25×10^{-3} مولار حذف کند.

اختلاف جزئی در نتایج تجزیه عنصری به‌میزان دی‌استیله شدن گروه‌های استیل‌امینو کیتین و منبع تولید کننده و روش استخراج این ماده بستگی دارد.

۵- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه سیستان و بلوچستان به‌خاطر حمایت مالی و معنوی که در تمام زمینه‌ها انجام دادند، تشکر می‌کنند. از آزمایشگاه شیمی فیزیک پخش‌گاز و پتروشیمی به‌خاطر انجام آزمایش BET قدردانی می‌شود.

مولار و Zn^{2+} با غلظت 2×10^{-3} مولار روی کیتین نشان می‌دهد که غلظت الکترولیت نیز در راندمان جذب یون فلزی روی کیتین تأثیر دارد. تعداد لیگاندهای شرکت کننده (کیتین) در تشکیل با یون فلزی از روی نمودار $\text{LogD} = f(\text{pH})$ ، 0.911 تعیین می‌شود [۲۸] و [۳۲].

اندازه‌گیری توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای صورت گرفته نشان می‌دهد که رابطه بین جذب و غلظت در محدوده $4/6 \times 10^{-5}$ تا $7/69 \times 10^{-6}$ مولار برای Zn^{2+} و $4/8 \times 10^{-5}$ تا $1/24 \times 10^{-5}$ مولار برای Cd^{2+} و $8/7 \times 10^{-5}$ تا $2/17 \times 10^{-5}$ مولار برای Pb^{2+} کاملاً خطی است [۳۳].

جدول ۵ تجزیه عنصری در مقایسه با کیتین استخراجی از پوسته میگو خلیج فارس را نشان می‌دهد. کیتین می‌تواند به‌عنوان غشا و یا لایه‌ای برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی عمل نماید [۳۴ و ۳۵].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کیتین از پوسته شاه میگو، با کیفیت خوبی استخراج شد. به‌طوری‌که طیف FT-IR آن کاملاً با طیف FT-IR نمونه استاندارد مطابقت داشت. کیتین با مقادیر درجه استیل‌زدایی متفاوت از $10/7$ تا $67/2$ درصد در غلظت بازی و زمان واکنش و دمای متفاوت هیدرولیز می‌شود. درجه استیل‌زدایی با تفسیر طیف FT-IR نمونه به‌صورت نسبت ارتفاع پیک گروه کربونیل و گروه OH- اندازه‌گیری و مشخص می‌شود. درجه استیل‌زدایی کیتین

۶- مراجع

- Knorr, D. (1984) "Use of chitinous polymer in food –A-chal-lenge for food research and development." *Food Technol.*, 38, 85-97.
- Roberts, G.A.F.(1992). *Chitin chemistry*, Mac Millan, London.
- Huang, G., and Chen, Y. (1996) "Coagulation of colloidal particales in water by chitosan." *J. Chem. Tech. and Biotech.*, 66 (3), 227-232.
- Duarte, M.L., Marvao, M. C., and Rocha, M.R.(2001) "Determination of the degree of acetylation of chitin materials by ^{13}C CP/MAs, NMR spectroscopy." *International Journal of Biological Macromolocule*, 28 (5), 359-363.
- Loughinotti, E., Pozza, F., Fur lan, L., Sanchez Maria de Nazare de, M., and Marilene, K. (1998). "Adsorption of anionic DYE SOM the biopoly chitin." *J.Bra. Chem. Soc.*, 9 (5), 435-440.

6. Madhavan, P. (1992). *Chitin, chitosan and their novel applications, popular science lecture series*, Central Institute of Fisheries Technology, Cochin, pp. 44.
7. Mathur, N.K., and Narang, C.(1990). "Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals." *J. of Chemical Education*, 67, 938-942.
8. Roger, J. K. (1989). *The signal library of FT-IR spectra*, 1st Ed., Milwaukee.
9. Nicol, S.(1991). "Life after death for empty shells." *New Scientist*." 129, 46-48.
10. Dabiri, M. (2000). *Environmental pollution (air _water, soil and sound)*, Publication of Liar, Tehran, Iran. (In Persian)
11. Arbia, W., Arbia, L., Adour, L., and Amrane, A. (2012) "Chitin extraction from crustacean shells by biological methods, A review." *Food Technol. Biotechnol.*, 51, 12-25.
12. Shahidi, F., Janak Kamil Vidana, A., You – Jin, J. (1999). "Food application of chitint and chitosan." *Trends in Scinences and Technology*, 10, 35-71.
13. Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Arguelles-Monal, W., Desbrieres, M., and Rinauda, J.(2001). "An infrared investigation in relation with chitin and ghitosan characterization." *Polymer*, 42 (8), 3569-3580.
14. Juang, R.S., and Shao, S-J.(2002). "A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan." *Water Reasearch*, 36, 2999-3008.
15. Dzui Erosa, M.S., Sauced o Medina, T.J., Novarro Mendoza, R., Avila Rodrig Uez, M., and Guibal, E. (2001). "Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies." *Hydrdrmetallurgy*, 51, 157-167.
16. Ravi, D., Antony Paul, A.J., Alex Kuriakose,V.J., and Rajesh, R. (2012) "Adsorption of nickel(II) and chromium (VI0 ions by chitin and chitosan from aqueous solutions containing both ions." *Tis, T.Int. J.Sci. Tech. Res.*, 1, 43-50.
17. Yavari, I., and Thamy, M. (1994). "Extraction of chitin from the tough shells (panulirus, portuns, lobster)." *Iranian Scientific Fisheries Journal*, 1, 17-27.
18. Yavari, I., and Thamy, M. (1994). "Preparation of glucosamine and chitosan from the tough shells (Panulirus, Portuns, Lobster)." *Iranian Scientific Fisheries Journal*, 1, 5-15.
19. Rhazi, M., Desbrieriecs, J., and Tollaimate, A. (2002). "Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and Lgomera." *Polymer*, 43,1267-1276.
20. Sardashti, A., Arami, M., and Badin, H. A. (2004). "Adsorption studies of Zn, Cd ions on extracted chitin from lobster of Oman sea." *13th Iranian Seminar of Analytical Chemistry*, Ferdowsi University of Mashhad. (In Persian)
21. Monteirs, Jr., and Airoldic, O. Ac. (1999). "Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions." *J. Colloid Interface Sci.*, 212(2), 212-219.
22. Schlick, S. (1986). "Binding sites of Cu(II) in chitin and chitosan." *An Electron Spin Resonance Study Macromolecules*, 19,192-195.
23. Chui, V. W. D., Mok, K.W., Ng, C.Y., Luong, B. P., and Ma, K. K.(1996). "Removal and recovery of copper(II), chromium(III) and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns." *Environment International*, 22 (4), 163-168.
24. Sambasivan, M. (1992). "Chitosan and it's haesnstatic activity." *Popular Science Lecturies*, Cent. Inst. Fish, Technol., Cochin, India.
25. Kondo, K., Sumi, Hu. (1996). "Adsorption characteristics of metal ions on chitosan chemically modified by D-galactose." *Separation Science and Technology*, 31(12), 1771-1775.
26. Merck Index. (1998). <<http://www.Merch.com>>, pp:259.
27. Ornum, V.J. (1992). "Shrimp waste-must it be wasted." *Infofish International*, 6, 48-52.

28. Asadpour, Y.A., Ghoroghi, A., Shojaosadati, S.A., Kalbassi, M.R., and Khosrowshahi, A.A. (2004). "Determination of chemical and biochemical composition of *Artemia urmiana* cyst shells and its extraction chitin." *Iranian Scientific Fisheries Journal*, 12, 1-12.
29. Inoue, K., Yoshizuka, K., and Baba, Y.(1998). "Selectivity series in the adsorption of metal ions on a resin prepared by cross linking of copper(II) complexed chitosan." *Chem. Lett.*, 12, 81-84.
30. Jang, L.K., Nguyen, D., and Geosey, G.G. (1999) "An equilibrium model for adsorption of multiple divalent metals by alginate gel under acidic conditions." *Water Res.*, 33, 2826-2832.
31. Alidoost, M., and Sardashti, A.R. (2006). "Study of extracted humic acid from the soil of Naharkhoran forest in Goran." MSc Thesis of Analytical Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran. (In Persian)
32. Gozalez-Davila, M., Santana-Casiano, J.M., and Millaro, F.J.(1990). "The adsorption of Cd(II) and Pb(II) to chitin in sea water." *J. Colloid in Terface Sci.*, 137, 102-110.
33. Yoshinari, T., and Subramanian, V. (1997). *Adsorption of metal by chitin.environmental biogeochemistry*, Ann Arbor, Chicago.
34. Yang, J., and Volesky, B.(1999). "Modeling uranium-proton ion exchange in biosorption." *Environ. Sci., Technol.*, 33, 4079-4085.
35. Role Wachter, R., Hofmann, R., and Henkel-reforate, J. (1996). "Chimistry and technology of water-soluble polymers." *J. of British Polymer*, 15(4), 243.