**جاذبهای رنگ بر پایه کیتوزان**

**احمدرضا حسن آبادی1 ، نرجس کرامتی2\***

1 داانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش نانوفناوری، پردیس علوم و فناوریهای نوین، دانشگاه سمنان ahmadreza7daymah@gmail.com

2\*عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی-دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوریهای نوین، دانشگاه سمنان narjeskeramati@semnan.ac.ir

**چکیده**

در سال های اخیر آلودگی آب به دلیل افزایش جمعیت و فعالیت کشاورزی و صنعتی به یک مشکل بزرگ تبدیل شده است. آلودگی آب از مهمترین چالشهای پیش رو بر سلامتی انسان و محیط زیست است. در این بین، آلودگی ناشی از رنگهای صنعتی به سبب رشد روزافزون صنایع بسیار نگران کننده بوده و مورد توجه قرار دارد. رنگ و دیگر آلودگی های صنعتی به طور گسترده رشد گیاهان را به خطر می اندازد و در زنجیره غذایی اثر می گذارد. فرآیند جذب سطحی از بهترین روش ها برای حذف رنگ به شمار می رود که دارای مزیت هایی از جمله کاربرد ساده و مؤثر، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، عدم تولید لجن، امکان احیاء ماده جاذب و هزینه کم (در صورت استفاده از جاذبهای طبیعی و ارزان) نسبت به سایر روشهای تصفیه است. اخیراً بیشتر بررسی هاي محققان بر روي جاذب هایی متمرکز شده است که پایه طبیعی داشته و در مقادیر بالایی در طبیعت موجود باشند و براي محیط زیست مضر نباشند. همچنین، مشکلات اقتصادي و بازیابی جاذب ها باعث شده است تا محققان بر روي جاذبهاي با قیمت ارزان تر متمرکز شوند. این بررسی به طور منحصر به فرد برخی از روش های متداول برای اصلاح بیوجاذب کیتوزان، تأثیر آنها بر ساختار و ظرفیت جذب کیتوزان اصلاح شده با توجه به حذف آلاینده ها را مشخص می کند.

**کلیدواژه:** جذب سطحی، رنگ، کیتوزان

**Chitosan-based Adsorbents**

**Ahmad Reza Hassanabadi1, Narjes Keramati\*2**

|  |  |
| --- | --- |
| 1MSc Student, Chemical Engineering-Nanotechnology, Faculty of New Sciences and technologies, Semnan University 2\*Assistant Professor, Chemical Engineering-Nanotechnology, Faculty of New Sciences and technologies, Semnan University | ahmadreza7daymah@gmail.com |
|  | narjeskeramati@semnan.ac.ir |

**Abstract**

In recent years, water pollution has become a major problem due to increasing population and agricultural and industrial activities. Water pollution is one of the most important challenges facing human health and the environment. Meanwhile, pollution caused by industrial paints due to the growth of industries is very worrying and is being considered. Dye and other industrial contaminants widely endanger plant growth and affect the food chain. The adsorption process is one of the best methods for removing paint, which has advantages such as simple and effective application, no need for complex equipment, no sludge production, the possibility of reducing the adsorbent and low cost (if natural and cheap adsorbents are used) compared to other purification methods. Recently, most researchers have focused on adsorbents that have a natural basis and are present in high amounts in nature and are not harmful to the environment. Also, the economic problems and recovery of adsorbents have led researchers to focus on cheaper adsorbents. This study uniquely highlights some of the common transplant methods for modifying chitosan biosorbents, their effect on the structure and adsorption capacity of modified chitosan due to the removal of contaminants.

**Keywords:** Adsorption, Dye, Chitosan

**مقدمه**

کیتوزان یک پلی ساکارید کاتیونی شبه طبیعی در طبیعت است. از کیتوزان و مواد ترکیبی آن به دلیل طیف گسترده‌ای از خصوصیات فیزیکی و بیوشیمیایی، در بخش‌های مختلف صنعتی استفاده می‌شود. در صنایع نساجی، مقدار زیادی پساب رنگ با خاصیت بسیار سمی، همراه با طیف گسترده‌ای از سایر آلاینده‌های صنعتی تولید می‌شود. رنگ‌ها و سایر پساب‌های صنعتی ممکن است باعث سمیت، جهش‌زایی و سرطان‌زایی شوند. رنگ‌های نساجی بر کیفیت اجزای آب تأثیر می‌گذارد و فتوسنتز را مختل می‌کند [1]. توجه به کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده به دلیل زیست سازگاری، تجزیه بیولوژیکی، سمیت کمتر و سازگار با محیط زیست در چند دهه گذشته اختصاص یافته است. کیتوزان شامل گروه های آمین و هیدروکسیل است که برای کاربردهای مختلف کاربردی واکنش‌پذیر و مفید هستند. با این حال، ویژگی‌های جذاب آن به توانایی ایجاد ارتباط با گروه‌های سولفونیک رنگ‌های آنیونی توسط نیروی جاذبه الکترواستاتیکی تکیه می‌کند. علاوه بر این، نانوساختارهای کیتوزان برای تخریب هوشمند رنگ‌های نساجی و پساب در حال مطالعه هستند. این جاذب‌ها می‌توانند به شکل مواد ترکیبی بر پایه کیتوزان نظیر کامپوزیت‌ها، کیتوزان‌های اصلاح شده با عوامل شیمیایی و ذرات مغناطیسی بکار برده شوند [3-1].

بررسی حاضر،‌ بینشی از جاذب‌های مبتنی بر کیتوزان فراهم می‌کند و محققان را به استفاده از کامپوزیت‌ها / مخلوط‌های مبتنی بر کیتوزان برای حذف انواع رنگ‌های مختلف و پساب‌های مبتنی بر رنگ ترغیب می‌کند.

**رنگ ها**

رنگ ها مواد شیمیایی آلی حاوی حلقه های آریل برای جابه‌جایی الکترون ها هستند که اغلب توسط صنایع مختلف استفاده می شود. مواد غذایی، لوازم آرایشی، چاپ کاغذ و صنایع نساجی بزرگترین مصرف کننده این مواد شیمیایی هستند. صنایع نساجی درحال حاضر از اکثر رنگ های مصنوعی، (رنگ های واکنشی و رنگ های مصنوعی) استفاده می کند. اصطلاح "رنگ طبیعی" نشان دهنده همه رنگ هایی است که در منابع طبیعی تولید می شوند، به عنوان مثال، گیاهان، جانوران و مواد معدنی [2].

رنگ های نساجی به همراه طیف وسیعی از آنها آلاینده های صنعتی بسیار سمی و بالقوه سمی هستند و با آلودگی محیط زیست و بیماری های کشنده در حیوانات مرتبط هستند. بنابراین، درصورت تخلیه در اکو سیستم آبی، می توانند در آبشش های آبزیان جذب شوند. این ترتیب، می توانند وارد اندام های انسانی شوند و باعث ایجاد یکسری مشکلات پاتولوژی که از طریق زنجیره غذایی می شود گردند. رنگ های نساجی می توانند سرطان زا باشند، به ویژه شکل آزو و نیترو، و اثرات آن ها را می توان در طول زمان مشاهده کرد. درشرایط بی هوازی آن ها به آمین های معطر سرطانی تبدیل می شود.

حذف رنگ از پساب یک موضوع نگران کننده ای است که از نقطه نظر حس زیبایی شناختی و بهداشتی نیز اهمیت دارد. وجود رنگزای آلی در پساب های صنعتی باعث جلوگیری از نفوذ نور به داخل محیط های آبی شده و در نتیجه اختلال در عمل فتوسنتز را به دنبال خواهد داشت. ضمن اینکه تخلیه این فاضلاب ها به آب های پذیرنده موجب کاهش انتقال اکسیژن شده و منجر به پدیده اوتریفیکاسیون در اکولوژی آب های پذیرنده می شود. به همین دلیل حذف رنگ از فاضلاب در مقیاس صنعتی در سال های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [4].

رنگ‌ها عموماً بر اساس ساختار، گروه‌های عاملی، و نیز بار یونی در صورت تفکیک در محلول‌ها، دسته‌بندی می‌شوند. رنگ‌ها به دو دسته کلی رنگ‌های یونی و غیر یونی تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگ‌های غیریونی خود به دو دسته رنگ‌های پخش‌شونده و رنگ‌های خمره‌ای و رنگ‌های یونی نیز به دو دسته رنگ‌های کاتیونی (بازی) و رنگ‌های آنیونی (واکنشگر، مستقیم و اسیدی) تقسیم می‌شوند. بیشتر رنگ‌های مذکور، سرطان‌زا هستند که این امر، نمایانگر اهمیت تصفیه مؤثر فاضلاب‌های رنگی در کارخانه‌های تولید رنگ است. [5، 4]

**جذب سطحی**

روش های شیمیایی مختلف مانند روش های الکتروشیمیایی، کلرزنی، ازن دهی، تبادل یونی، اکسیداسیون و لخته سازی برای فرآیند های تصفیه آب معرفی شده اند. همچنین برخی از روش های بیولوژیکی برای از بین بردن آلاینده ها از فاضلاب استفاده شده است از جمله استفاده از میکروارگانیسم ها، قارچ ها، جلبک ها و آنزیم ها. علاوه بر این، چندین روش فیزیکی برای تصفیه آب مانند غشاء، تشعشع و جذب نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. در بین انواع مختلف فن آوری ها که برای از بین بردن ترکیبات رنگی از فاضلاب های صنعتی استفاده شده است، فرآیند جذب دارای یک سری مزایای قابل توجه ای می باشد، از جمله قیمت پایین، طراحی آسان تر و در دسترس بودن. تعداد زیادی جاذب برای این منظور پیشنهاد شده است مانند سیلیس، آلومینا، مواد کربنی حاصل از منابع زیستی، اکسیدهای فلزی و رزین های پلیمری. برخی از جاذب ها از یکسری معایب مانند هزینه بالا، راندمان پایین، عدم ثبات حرارتی، حساسیت به اسید، ظرفیت جذب پایین، دوام پایین و کوچک بودن قطر منافذ رنج می برند [6]. اغلب جاذب های رایج، ظرفیت جذب و میزان جداسازی پایین و قابلیت انتخاب پذیری کمی دارند. بنابراین ساخت جاذب های با ظرفیت جذب بالا امری بسیار ضروری است. به هرحال، استفاده از جاذب هاي با قیمت ارزان و با پتانسیل جذب بالا توسط محققین درحال توسعه می باشند که با مقدار مصرف کم، قدرت جذب بالایی داشته باشند و به محیط زیست صدمه نزنند. اخیراً بیشتر بررسی هاي محققان بر روي جاذب هایی متمرکز شده است که پایه طبیعی داشته و در مقادیر بالایی در طبیعت موجود باشند و براي محیط زیست مضر نباشند. همچنین، مشکلات اقتصادي و بازیابی جاذب ها باعث شده است تا محققان بر روي جاذب هاي با قیمت ارزان تر متمرکز شوند [6].

کیتوزان یکی از جاذب های طبیعی و زیست سازگار با کارایی بالا و مؤثر برای جذب است. برای همین، توجه به کیتوزان و مواد اصلاح شده کیتوزان به دلیل سازگاری زیستی، تجزیه پذیری زیستی، پلیمریزاسیون ساده تر، فرآیند عملکردی، ثبات خوب، سازگاری با محیط زیست در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل برخی معایب در همه روش های تجزیه رنگ، توجه به جاذب های مبتنی بر کیتوزان برای جذب افزایش یافته است [6، 4].

کیتوزان مشتقی از گلوکان با واحدهای تکرار شونده کیتین است که توسط روگت در سال ۱۸۵۹ شناخته شد. کیتین یک مولکول پلی ساکارید طبیعی با فرمول شیمیایی C8H13NO5 بوده که به وفور در اسکلت خارجی بندپایان مانند میگو، خرچنگ و همچنین گیاهان از قبیل مخمرها و کوتیکول حشرات یافت می‌شود. کیتین، از واژه یونانی کیتون، به معنای پوشش سخت گرفته شده است. این ترکیب برای اولین بار توسط براکونوت در سال ۱۸۱۱ تشریح شد [6].

کيتين و شکل استيل زدايي شده آرتميا به نام کيتوزان، فراوان ترين پلي ساکاريدهاي طبيعي پس از سلولز هستند. اين مواد از به هم پيوستن بيش از پنج هزار مونومر گلوکز آمين به وجود مي آيد. تاکنون بيش از سیصد منبع متفاوت از جمله گياهان و بي مهرگان دريايي، حشرات، باکتري ها، جلبک ها، قارچ ها، خزه ها، نرم تنان و دياتومه ها براي استخراج اين موارد مورد مطالعه قرار گرفته اند. در حال حاضر، مهمترين منابع اوليه براي استخراج به صرفه اقتصادي آن، پوسته سخت پوستان دريايي همچون ميگو، خرچنگ و کريل است. بیشترین مقدار پلیمرهای طبیعی بر روی زمین کیتین و سلولز هستند و مهمترین منابع تغذیه و حیوانات کوچک هستند. از کیتین برای تولید کیتوزان با استاسیلاسیون استفاده می شود. تمام این مراحل از راه شیمیایی یا بیولوژیکی (تخمیر) انجام می شود. کیتوزان یک پلیمر منحصر به فرد است که از استیل زدایی کیتین تولید می شود که به طور طبیعی زیست توده فراوانی است. کیتوزان یک ماده تجدید پذیر بوده که توسط N– دی استیلیشن کیتین (دومین پلیمر فراوان در طبیعت) تهیه می شود و بیشترین قابلیت کیلیت سازی را در بین پلیمرهای طبیعی حاصل شده از مواد غذایی دارد. سلولز و کیتین هر دو پلی ساکارید هایی هستند که نقش حفاظتی را به ترتیب برای گیاهان و جانوران ایفا می کنند به طوری که گیاهان سلولز را در دیواره سلولی و حشرات و سخت پوستان کیتین را در پوسته خود تولید می کنند [7].

کیتوزان شامل گروه هایNH2 دراتم C2 و گروه هیدروکسیل درC3وC6 است. موقعیت هایی که واکنش پذیرهستند و برای کاربرد های مختلف مفید هستند. درحین انحلال پلیمر، پیوندهای هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل و آمینو تجزیه شده و فضای بیشتری برای تعامل رنگ ها ایجاد می کند. استفاده بسیار موثر از گروه های آمینه کیتوزان به صورت مایع مناسب برای پاکسازی پساب های رنگی است.

کیتوزان در اکثر محلول های اسیدی محلول است. اسید فرمیک و اسید اتانویک معمولاً برای انحلال کیتوزان استفاده می شود. تعداد زیادی سایت کاتیونی تولید شده بر روی کیتوزان به عنوان نتیجه پروتون سازی 2NH استفاده می شود. زنجیره پلیمری حلالیت آن را افزایش می دهد، دافعه الکترواستاتیک در نتیجه به دست آوردن مواد با قطبیت بالاتر و همچنین افزایش درجه آن کمک می کند. یافته های محققان نشان داده است که کیتوزان در دی متیل سولفوکساید، اسید پتولن سولفونیک و اسید 10 کامفورسولفونیک محلول است. اسید سولفوریک اغلب برای حل کردن کیتوزان استفاده نمی شود چون سولفات کیتوزان نامحلول ایجاد می کند [7-4].

اگرچه قیمت این جاذب نسبت به جاذب های طبیعی دیگر بالاتر است ولی با توجه به میزان ظرفیت بسیار بالاتر جذب آن ها نسبت به سایر جاذبهای طبیعی ارزش اقتصادی بالاتری را به همراه خواهد داشت، زیرا این جاذب ها به دلیل برخورداری از ظرفیت بالای جذب، می توانند در مقادیر کمتر نسبت به دیگر جاذب های اشاره شده مورد استفاده قرار گیرند.

کیتوزان برای حذف موفقیت‌آمیز انواع مختلفی از رنگ‌ها استفاده شده‌ است. به‌طور خلاصه، کیتوزان قادر است رنگ‌های واکنشگر و رنگ‌های اسیدی را به‌ویژه در pH پایین، به‌طور مؤثر جذب کند. گروه آمینی کیتوزان در حضور غلظت بالایی از H+، پروتونه می‌شود. تحت چنین شرایط یونی، مولکول‌های رنگ اسیدی یا واکنشگر آنیونی، در محیط آبی تفکیک شده و گروه‌های سولفونات رنگ‌های اسیدی و رنگ‌های واکنشگر، به یون‌های آنیونی رنگی تبدیل می‌شوند. یون‌های آنیونی رنگی به‌وسیله‌ کشش الکترواستاتیکی به گروه آمینی پروتونه شده کیتوزان متصل می‌شوند [7].

از آنجایی که مساحت سطح کیتوزان تجاری بسیار اندک است (m2/g 20>) ، انتظار می‌رود که کیتوزان در مقیاس نانو که مساحت سطح بزرگ‌تری دارد، بازده و توانایی جذب سطحی بسیار بیشتری از خود نشان دهد؛ زیرا نواحی جذب سطحی آن بیشتر است. این امر سبب تحقیقات بسیاری در زمینه عملکرد جذب رنگ نانوکیتوزان شده است. رایج‌ترین روش برای سنتز نانوکیتوزان که برای اولین بار به‌وسیله کلوو و گروهش توصیف شد، شامل افزودن سدیم تری‌پلی‌فسفات به پودر کیتوزان است. حذف رنگ‌های آنیونی نظیر سبز اسیدی در pH پنج، و نارنجی اسیدی ده، نارنجی اسیدی دوازده و قرمز اسیدی هفتاد و سه در pH چهار و با مقدار جاذب مصرفی g/L0.75، به‌وسیله نانوکیتوزان آزمایش شده ‌است. ظرفیت جذب سطحی نانوکیتوزان از کیتوزان در ابعاد میکرو بیشتر است. از میان رنگ‌های آزمایش شده، بالاترین ظرفیت جذب (هم به‌وسیله‌ نانوکیتوزان و هم به‌وسیله‌ی کیتوزان در ابعاد میکرو) برای نارنجی اسیدی دوازده مشاهده شد. این رنگ، از کمترین وزن مولکولی برخوردار است که امکان نفوذ آسان آن را به عمق ساختار متخلخل نانوکیتوزان فراهم می‌آورد [8].

در مطالعه‌ای دیگر، مشاهده شد که نسبت نانوکیتوزان به سدیم تری پلی‌فسفات حائز اهمیت بوده و در سنتز نانوکیتوزانی هموژن که بازه توزیع اندازه محدودتری دارد، نقش مهمی ایفا می‌کند. جاذب‌های هموژن عدم تغییرات شدید عملکرد جذب سطحی را تضمین می‌کنند. اگر غلظت کیتوزان در مقایسه با غلظت سدیم تری پلی‌فسفات بیش از اندازه زیاد باشد، محلول شفافی حاصل می‌شود که بیانگر عدم تشکیل نانوکیتوزان (به دلیل کمبود سدیم تری پلی‌فسفات) است. در مقابل، اگر مقدار این نسبت بیش از اندازه پایین باشد، توده‌زایی رخ داده و در نتیجه آن، جاذبی غیر هموژن تشکیل می‌شود. مقدار بهینه برای نسبت کیتوزان به سدیم تری پلی‌فسفات با قطر متوسط 86 نانومتر، 3 به 1 محاسبه شده‌ است. در این نسبت، به دلیل کشش الکترواستاتیکی میان کیتوزان و سدیم تری پلی‌فسفات، سوسپانسیون رنگارنگی مشاهده می‌شود. همچنین، پدیده نانو دیسپرشن نیز در این نسبت رخ می‌دهد و بیشترین درصد حذف قرمز واکنشگر 120 )غلظت اولیه ppm 80 و مقدار جاذب مصرفی g/L 12( نیز در این نسبت انجام می‌شود )هشتاد درصد).
میزان پروتونه‌شدن گروه آمینی در 3pH= ، هم در میکروکیتوزان و هم در نانوکیتوزان، کمتر از pH‌ های بالاتر است که این امر سبب حل‌شدن کیتوزان در محیط اسیدی و تمایل آن به انعقاد می‌شود. این تمایل می‌تواند منجر به کاهش بازده، به‌ویژه در تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های اسیدی در pH بسیار پایین شود. یک راه‌حل رایج برای این مشکل، ایجاد اتصالات عرضی میان کیتوزان و دیگر ترکیبات شیمیایی نظیر گلوتارآلدهید و اِپوکلروهیدرین است تا از این رهگذر بتوان از انعقاد در pH پایین جلوگیری کرد. ولی ایجاد اتصالات عرضی ممکن است با کاهش غلظت گروه‌های آمینو و هیدروکسیل، ظرفیت جذب سطحی را تحت‌الشعاع قرار دهد. در گزارشی، این مشکل با استفاده از نانوکیتوزان با اتصالات عرضی حل شده ‌است. به‌وسیله‌ این ماده، حداکثر مقدار ظرفیت جذب سطحی در pH برابر با سه برای رمازول بلک 5 و رمازول اورانژ براق 3 R، به ترتیب برابر با mg/g 5572 و mg/g 5392 به دست آمده ‌است. این نتایج نشان می‌دهد که نانوکیتوزان با اتصالات عرضی، در pH بسیار پایین نیز همچنان پابرجا بوده و قادر است این رنگ‌ها را با ظرفیت و بازده بالا، جذب کند [9].

اسریواستاوا و همکارش در سال 2021، نانوذراتCuO را با استفاده از عصاره گیاه فیکوس رتوزا با موفقیت سنتز و در ماتریس دانه‌های کیتوزان خالص گنجاندند. در مقایسه با کیتوزان خالص، افزایش ظرفیت جذب و راندمان حذف دو رنگ آنیونی (قرمز کنگو و تی سیاه اریوکروم) توسط نانوکامپوزیت CS/CuO حاصل شد [5].

در پژوهشی توسط مهدوی نیا در سال 1397، جاذب مغناطيسي بر پايه کيتوزان براي حذف رنگ آنيوني اريوکروم بلک تي تهيه و بررسي شد. هیدروژل ها شبکه سه بعدی آب دوست و دارای اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی هستند که در تماس با آب متورم می شوند اما حل نمی شوند. این ترکیبات به شرایط محیطی مانند pH و قدرت یونی محلول حساس هستند. کیتوزان با وجود مزایای زیاد، دارای مقاومت مکانیکی و شیمیایی کمی است و در محیط های اسیدی به راحتی حل می شود. بنابراین برای تهیه هیدروژل های کیتوزان باید شبکه ای شدن روی کیتوزان انجام شود تا مقاومت شیمیایی آن در محیط های اسیدی بیشتر شود [6].

در مقالات محدودی که در رابطه با جذب سطحی رنگ‌ها به‌وسیله‌ نانوکیتوزان منتشر شده‌، تنها جذب رنگ‌های آنیونی گزارش شده ‌است. در حالی که یکی از ملاحظات مهم برای تجاری‌شدن نانوکیتوزان، توانایی آن برای جذب رنگ‌های بازی (علاوه‌بر رنگ‌های اسیدی) است. به دلیل وجود گروه آمینی در کیتوزان، این ماده از بار الکتریکی سطحی مثبت برخوردار بوده و مولکول‌های رنگ بازی را که آن‌ها نیز دارای بار الکتریکی مثبت هستند، دفع می‌کند. همان‌گونه که انتظار می‌رود، نانوکیتوزان رنگ‌های بازی را در مقایسه با رنگ‌های آنیونی، به‌صورت مطلوبی جذب نمی‌کند. اما اخیراً گزارش شده‌ است که جذب سطحی رنگ‌های بازی را می‌توان با استفاده از نانوکیتوزان عاملدار شده بهبود بخشید. زیرا در این صورت، بازده جذب سطحی آن به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. انتظار می‌رود که در آینده، عاملدار کردن نانوکیتوزان به یکی از حوزه‌های مطالعاتی مهم در رابطه با جذب سطحی رنگ‌های بازی مبدل شود [9].

جاذب های اندازه نانو دارای ویژگی های فرایند جداسازی در مقایسه با ذرات ریز اندازه سنتی و عملکرد بهتری هستند. آن ها به دلیل اندازه کوچک، مساحت سطح مشخص، اثر اندازه کوانتومی و فقدان نفوذ یا مقاومت داخلی که منجر به نشان دادن ظرفیت ها جذب بیشتر می شود. نانوذرات مغناطیسی کیتوزان اصلاح شده با اتیلن دی آمین، اسید اورنج هفت و اسید اورنج ده را از محلول های آبی جذب کرد. محلول نانوذرات با روش ریخته گری تهیه شدند. آزمایش جذب رنگ آزو (متیل اورنج) استفاده شد. ایزوترم لانگمویر جذب رنگ را روی کیتوزان/γ-Fe2O3 مورد مطالعه قرار دادند [10].

میزان جذب تحت تاثیر پارامترهای متعددی از قبیل خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب، اثرات الکترواستاتیکی، دسترسی سایت های فعال در محلول، ساختار متخلخل و پایداری ثابت جهت ‌‌برهم کنش با سطح جاذب است. کیتوزان به عنوان یک ماده جاذب برای تصفیه آلاینده ها ظاهر شده است. با این حال، چنین کاربردهایی به دلیل حلالیت، مساحت سطح و مسائل تخلخل کیتوزان محدود شده است. استراتژی‌های اصلاح متفاوتی برای بهبود خواص کیتوزان بررسی شده‌اند. کیتوزان با مورفولوژی های مختلف می تواند از طریق اصلاحات فیزیکی مانند نانوذرات کیتوزان تولید شود. خواص شیمیایی کیتوزان را می توان از طریق واکنش های شیمیایی مانند اتصال عرضی، اصلاح پیوند و غیره تعدیل کرد. کیتوزان همچنین می تواند به عنوان مواد داربست برای سایر جاذب ها عمل کند. ادغام با مواد معدنی به بهبود مقاومت مکانیکی مواد کامپوزیت کیتوزان کمک می کند. علاوه بر ظرفیت جذب، قابلیت استفاده مجدد یک عامل کلیدی است که باید در نظر گرفته شود. در دنیای واقعی در اکثر مطالعات، پس از چندین دوره بازسازی، تنها ظرفیت جذب جاذب های بازیافتی اندازه گیری و گزارش می شود [7، 5].

یافته ها نشان داده است که عملکرد کیتوزان اصلاح شده برای جذب آلاینده ها تا حد زیادی به روش اصلاح مواد مورد استفاده برای اصلاح و جذب، شرایط تجربی بستگی دارد. کیتوزان به دلیل خاصیت جذب بیولوژیکی عالی و ساختار ماکرومولکولی با ظرفیت جذب بالا مورد توجه قرار گرافته است. کاربردهای پوسته کیتوزان به دلیل ظرفیت جذب پایین، آب دوستی با بلورینگی بالا، عدم تخلخل و مقاومت در برابر انتقال جرم سطح محدود است. توسعه مواد چند منظوره بر پایه کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده برای حذف کارآمد انواع مختلف آلاینده های آزاد شده در صنعت برای کاهش آلاینده های خطرناک توصیه می شود.

اصلاح کیتوزان از طریق فرآیند شیمیایی یا فیزیکی یا ترکیبی از هر دو فرایند انجام شده است. در اصلاح فیزیکی کیتوزان معمولاً زنجیره های پلیمری آن برای دسترسی خوب به محل های جذب داخلی و همچنین حالت بلوری آن گسترش می یابد. رویکردهای متداول برای اصلاح کیتوزان از طریق فرایندهای شیمیایی عبارتند از پیوند عرضی و پیوند پلیمریزاسیون، آماده سازی کامپوزیت ها و ترکیب جایگزین در میان دیگران. این روش ها در پردازش کیتوزان به مواد مختلف برای بهبود عملکرد آن در برنامه های مختلف استفاده شده است [8].

اتصال دهنده ها معرفه هایی هستند که بین مولکول های مختلف پیوندهای بین مولکولی تشکیل می دهند. برای جذب رنگ، گلوتارآلدهید متداول ترین پیوند عرضی یونی است که برای اصلاح کیتوزان از آن استفاده می شود، و همچنین کامپوزیت های کیتوزان اپی کلرو هیدرین با استفاده از پیوند عرضی گلوتارآلدهید تهیه شده است که پتانسیل جذب رنگ بالایی را نشان می دهد.

اصلاح کیتوزان از طریق پیوند عرضی به طور گسترده برای تهیه انواع مختلف مواد مبتنی بر کیتوزان مورد استفاده قرار گرفته است. این نوع پیوند بر برخی از ویژگی های مشترک کیتوزان به عنوان استحکام مکانیکی، ثبات، نفوذ پذیری، حلالیت و سایر موارد تأثیر می گذارد. این پیوندها که بطور مطلوب به گروه های آمینه و هیدروکسیل کیتوزان که به آسانی در دسترس هستند پیوند خورده است برای اصلاح کیتوزان در کاربردهای مختلف جذب استفاده می شود. روش استفاده از عوامل پیوند دهنده عرضی (مانند اپی کلرو هیدرین، تری پلی فسفات (TPP)، گلوتارآلدئید) برای این نوع فرآیند اصلاح استفاده می شود [11].

محققان روش پیوند زنی را در میان روش های دیگر به عنوان یک روش کاربردی مفید برای اصلاح کیتوسان و بهبود بازده جذب گزارش کرده اند. پیوند کوپلیمریزاسیون کیتوزان به عنوان کارآمدترین فرایندی است که اخیرا استفاده می شود. توسعه کاربردی کیتوزان با اتصال مولکولی کووالانسی به بک بن کیتوزان توسط پیوند کوپلیمریزاسیون کیتوزان مجاز است. انواع مختلفی از گروه های عاملی وجود دارد که روی بک بن کیتوزان کوپلیمریزه شده یا پیوند زده شود، که ویژگی های اصلاح شده را ارائه می دهد. پیوند با خواص مفید بیوپلیمر به خطر نمی افتد، به عنوان مثال، تجزیه پذیری زیستی و سازگاری زیستی برای القای عملکرد های دلخواه [11].

برای افزایش پتانسیل جذب رنگ کاتیونی از پساب، پیوند کیتوزان دیان هیدرید پیروملیتیک (PMDA) تهیه شده است. پیوندPMDA روی میکروکره های کیتوزان برای حذف رنگ های کاتیونی از آن بسیار کارآمد است. پتانسیل جذب رنگ به دلیل حضور تعداد بیشتری از گروه های عاملی کربوکسیل افزایش یافته است.

پیوند زدن همچنین می تواند بر برخی ویژگی های مشخصه کیتوزان تأثیر بگذارد مانند آب دوستی، خواص همتافت سازی و ظرفیت جذب. ویژگی های مشخصه ای مانند سازگاری زیستی و تجزیه پذیری زیستی حفظ می شود. پژوهش ها نشان داد که پیوند کوپلیمریزاسیون می تواند از طریق رادیکال آزاد اشعه Y و آنزیم ها آغاز شود. پارامترهای پیوند کوپلیمریزاسیون شامل درصد پیوند و کارایی پیوند آغازگر و مونومرها هستند، دمای واکنش و همچنین زمان واکنش به طور قابل توجهی تحت تأثیر ماهیت و غلظت آن است. این ویژگی های مشخصه محصول ناشی از پیوند کوپلیمریزاسیون می تواند به ویژگی های زنجیره های جانبی، شامل ساختار مولکولی، طول و تعداد بستگی داشته باشد. علاوه بر این، انواع مختلفی از مواد جامد با خواص جذب خوب وجود داشته که برای اصلاح کیتوزان و بهبود فعالیت جاذب، مقاومت، قدرت و حرارت استفاده می شود.

روش پیوند برای اصلاح کیتوزان اغلب برای بهبود برخی موارد و ویژگی های مواد مبتنی بر کیتوزان با افزایش کلاتاسیون، اثر ضد میکروبی، بهبود پتانسیل جذب استفاده می شود. تحقیقات در مورد پیوند کوپلیمریزاسیون مواد مبتنی بر کیتوزان با کاربرد ویژه به عنوان مواد زیست فعال و زیست پزشکی گزارش شده است. برخی از ویژگی های منحصر به فرد کیتوزان پیوند زده یا عامل دار شده می تواند به طور گسترده ای تحت تأثیر ساختار مولکولی قرار گیرد، طول و تعداد زنجیره جانبی این متغیرها می توانند نه تنها بر ویژگی ها از پلیمرهای کیتوزان پیوند شده بلکه پارامترهای پیوند تأثیر بگذارند. پیوند می تواند با استفاده از یک محرک شیمیایی آغاز شود.

فرایند کوپلیمریزاسیون پیوند با رادیکال آزاد توسط دانشمندان مختلف برای بهبود خواص کیتوزان برای کاربردهای مختلف استفاده شده است. جذب کوپلیمرهای پیوندی مانند کیتوزان می تواند به میزان قابل توجهی از طریق پیوند یا عملکرد زنجیره های جانبی آن افزایش یابد. کیتوزان پیوندی (متیل متاکریلات) دارای ظرفیت جذب برای حذف رنگهای آزو سه برابر کیتوزان خالص به عنوان جاذب برای رنگ زدایی فاضلاب صنایع نساجی موثر است. روش پیوند کیتوزان با پلی (متیل متاکریلات) شامل تماس متیل متاکریلات و اسید اسکوربیک با کیتوزان محلول ساخته شده از اسید فرمیک بر روی حمام آب تحت زمان و دمای ثابت است. K₂S₂O₈ می تواند بعداً اضافه شود و کوپلیمریزاسیون پیوند کیتوزان-پیوند-پلی (متیل متاکریلات) به مدت یک ساعت انجام شود. بیوپلیمر کیتوزان پیوند شده با اتیلن دی آمین (ADE) و متیل آکریلات (AM) برای حذف رنگ قرمز کنگو از آب استفاده می شود. در آماده سازی کیتوزان پیوندی ADE، کیتوزان در محلول استیک اسید به ADEاتانول محلول (1: 1 v/v) برای تشکیل دانه ها اضافه شد. AM پیوند کیتوزان با تماس با AM با محلول کیتوزان، و مخلوط متعاقباً به محلول حاوی NaOH پروپیلن گلیکول برای رسوب کیتوزان پیوندی منتقل شد [11-9].

کوپلیمریزاسیون رادیکال اکسیداتی و با استفاده از آغازگر آمونیوم پرسولفات به کمک اولتراسونیک برای پیوند کیتوزان با مشتقات متیل آنیلین کمک کرد. کوپلیمرهای آماده شده در این شرایط عملکرد بهتری را برای جذب رنگ نشان می دهند. همچنین به کمک مایکروویو سنتز دانه های کیتوزان پیوند شده با پلی اتیلن آمین در موثر بودن حذف اسید قرمز 27 گزارش شد که پلی اتیلن ایمین (IEP) انتخاب معرف آمینه دار برای ایجاد یک ماده جاذب به طور بالقوه خوب بهتر است. پتانسیل الکترواستاتیک IEPپیوند کیتوزان به سمت رنگ ها می تواند افزایش یابد (افزایش در گروه آمینو). رنگ زدایی متیلن بلو (MB) و متیل اورانژ (MO) از آب با استفاده از کیتوزان-پیوند-پلی اکریل آمید موثر بوده است. مطالعات دفع این دو رنگ پتانسیل قابل استفاده جاذب آماده شده مجدد خوبی را نشان داد. بنابراین، در دسترس بودن گروه های عاملی مانند HO، HN2، کربونیل، کربوکسیل بر روی مواد پیوند شده کیتوزان می تواند احتمال چسبندگی مولکول های رنگ به سطح آن را افزایش دهد. جاذب مبتنی بر پیوند کیتوزان به عنوان این گروههای عاملی به عنوان نقطه اتصال عمل می کنند. پیوند می تواند منافذ بیشتری را روی جاذب های مبتنی بر کیتوزان به عنوان محل های جذب ایجاد کند. این امر می تواند درصد حذف رنگ را تا حد زیادی افزایش دهد [10].

تریتونX-100 ،CTAB،و SDS برای بهبود پتانسیل جذب کیتوزان استفاده شده است. پیوندهای شیمیایی بین گروه های آب دوست کیتوزان و سورفاکتانت تشکیل می شود. علاوه براین، تعامل آب گریز بین بک بن کیتوزان و قسمت آبگریز سورفاکتانت وجود دارد. پیوند قوی بین دو ماکرومولکول منجر به انتشار کندتر مولکول های سورفاکتانت از دانه های کیتوزان می شود. دانه های کیتوزان توسط SDS اشباع می شود. در کیتوزان بهبود یافته با SDS، پایداری اسیدی و مکانیکی بالاتری را نشان داد و استحکام بیشتری نسبت به کیتوزان خالص دارد. بالاترین پتانسیل جذب رنگ برابر با 208.3 میلی گرم/گرم ثبت شد [10].

**نتیجه گیری**

کیتوزان یک پلی ساکارید کاتیونی شبه طبیعی در طبیعت است. از کیتوزان و مواد ترکیبی آن به دلیل طیف گسترده‌ای از خصوصیات فیزیکی و بیوشیمیایی، در بخش‌های مختلف صنعتی استفاده می‌شود. در صنایع نساجی، مقدار زیادی پساب رنگ با خاصیت بسیار سمی، همراه با طیف گسترده‌ای از سایر آلاینده‌های صنعتی تولید می‌شود. رنگ‌ها و سایر پساب‌های صنعتی ممکن است باعث سمیت، جهش‌زایی و سرطان‌زایی شوند. رنگ‌های نساجی بر کیفیت اجزای آب تأثیر می‌گذارد و فتوسنتز را مختل می‌کند. توجه به کیتوزان و کیتوزان اصلاح شده به دلیل زیست سازگاری، تجزیه بیولوژیکی، سمیت کمتر و سازگار با محیط زیست در چند دهه گذشته اختصاص یافته است. کیتوزان شامل گروه های آمین و هیدروکسیل است که برای کاربردهای مختلف کاربردی واکنش‌پذیر و مفید هستند. با این حال، ویژگی‌های جذاب آن به توانایی ایجاد ارتباط با گروه‌های سولفونیک رنگ‌های آنیونی توسط نیروی جاذبه الکترواستاتیکی تکیه می‌کند. علاوه بر این، نانوساختارهای کیتوزان برای تخریب هوشمند رنگ‌های نساجی و پساب در حال مطالعه هستند. این جاذب‌ها می‌توانند به شکل مواد ترکیبی بر پایه کیتوزان نظیر کامپوزیت‌ها، کیتوزان‌های اصلاح شده با عوامل شیمیایی و ذرات مغناطیسی بکار برده شوند.

**مراجع**

[1] M. H. Noori Shamsi, M. Jafari, M. Shahin, Review on Natural Adsorbents / Nano-adsorbents Based on Chitosan for Removal of Metal Contaminants from Water, Journal of Water and Westwater Scinece and Engineering, (2018) 44-60.

[2] I. Olalekan Saheed, O. Wen Da, F. Bukhari, M. Suah, Chitosan Modifications for Adsorption of Pollutants -A review, Journal of Hazardous Materials 124889 (2020).

[3] N. Aramesh, A. R. Bagheri, M. Bilal, Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms, International Journal of Biological Marcromolecules, **183** (2021) 399-422.

[4] Y. Zhang, M. Zhao, Q. Cheng, H. Li, X. Han, Zh. Fan, G. Su ,D. Pan, Zh. Li, Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review, Chemosphere, **279** (2021) 130927.

[5] V. Srivastava, A. Choubey, Investigation of adsorption of organic dyes present in wastewater using chitosan beads immobilized with biofabricated CuO nanoparticles, Journal Molecular Structure, **1242** (2021) 130749.

[6] Mahdavinia, Preparation and Characterization of Magnetic Chitosan/-Carrageenan Nanocomposite and its Application for Removal of Eriochrome black-T from Aqueous Solutions, Journal of Water and Wastewater, **29** (2017) 12-26.

[7] R. Sohrabzadeh Dabanlou, S. Shahsavari, A. Vaziri Yazdi, A. A. Seifkordi, Adsorption of Indigo Dye Using Magnetic Chitosan-Itaconic Acid Nano Fibers and Investigation of Kinetics and Absorption Isotherm Models, Journal of Color Science and Technology, **14** (2020) 117-128.

[8] R. Ahmad, Kh. Ansari, Comparative study for adsorption of congo red and methylene blue dye chitosan modified hybrid nanocomposite, Journal Process Biochemistry, **108** (2021) 90-102.

[9] E. Cheraghipour, M. Pakshir, Environmentally friendly magnetic chitosan nano-biocomposite for Cu (II) ions adsorption and magnetic nanofluid hyperthermia: CCD-RSM design, Journal of Environmental Chemical Engineer, **9** (2021) 104883.

[10] L. Ren, Zh. Tang, J. Du, L. Chen, T. Qiang, Recyclable polyurthae foam loaded with caboxymethyl chitosan for adsorption of methylene blue, Journal of Hazardous Materials, **417** (2021) 126130.

[11] L. Tang, Sh. Gou, Y. He, L. Liu, Sh. Fang, W. Duan, T. Lio, An efficient-based adsorption material containing phosphoric acid and amidoxim groups for enrichment of Cu(II) and Ni(II) from water, Journal of Molecular Liquid **331**(2021) 115815.