



بررسی عوامل مؤثر بر حذف ماده رنگزای راکتیو از محلول با استفاده از امولسیون حاوی نانوذرات کیتوسان

حامد مومنزاده^۱، علیرضا خسروی^۲، علیرضا تهرانی‌بغها^{۳*}، کمال‌الدین قرنجیگ^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزا، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۱/۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۳/۳۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۳/۲۰

چکیده

امولسیونی از نانوذرات کیتوسان از طریق افزایش تدریجی محلول پلی فسفات سدیم (SPP) به محلول کیتوسان (CS) تهیه شد. نتایج نشان داد که جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ (RB19) بر روی امولسیون کیتوسان حاوی نانوذرات تحت تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه ماده رنگزا، pH و دما می‌باشد. در یک غلظت اولیه ۱۶۰ ppm و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط بهینه (pH=۴) و نسبت کیتوسان به سدیم پلی فسفات برابر ۲/۸۵، نانوذرات کیتوسان ظرفیت جذب بسیار بالاتری نسبت به کیتوسان معمولی دارد. درصد حذف رنگزای RB19 در شرایط بهینه به ترتیب برای کیتوسان و نانوذرات کیتوسان برابر با ۶۰٪ و ۱۰۰٪ بود.

واژه‌های کلیدی: امولسیون کیتوسان، پساب، رنگزای راکتیو، حذف مواد رنگزا، جذب.

Investigation of the Effective Parameters on Reactive Dye Removal from Aqueous Solution Using Chitosan Nanoparticles Emulsion

H. Momenzadeh¹, A. Khosravi¹, A. R. Tehrani-Bagha^{2*}, K. Gharanjig³

¹ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

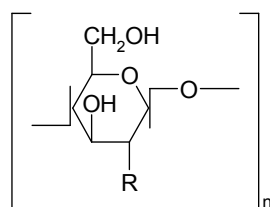
³ Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

The chitosan emulsion containing nano-particles has been prepared in a suspension form by adding drop-wise sodium polyphosphate (SPP) solution into a chitosan solution (CS). The results showed that the adsorption of C.I. Reactive Blue 19 (RB19) on chitosan emulsion was affected by contact time, initial dye concentration, pH, and temperature. For an initial dye concentration of 160ppm and 25 °C in the optimum conditions (pH=4, [CS]/[SPP]=2.85), the chitosan nano-emulsion has much higher dye adsorption capacity. The RB19 removal in optimum condition was 60% and 100% for conventional chitosan and chitosan nano-emulsion respectively. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 1-10 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Chitosan emulsion, Wastewater, Reactive dye, Dye removal, Adsorption.

۱- مقدمه



Cellulose: R=OH
Chitin: R=NHCO-CH₃
Chitosan: R=NH₂

شکل ۱: ساختار شیمیایی سلولز، کیتین و کیتوسان.

سلولز، کیتین و کیتوسان در شکل ۱ ملاحظه می‌شود.

از جمله وجوه اختلاف سلولز و کیتین می‌توان به وجود گروه‌های استامید در C-2 (به جای گروه‌های هیدروکسیل سلولز) اشاره نمود. به طوری که وجود گروه‌های استامید در C-2 باعث افزایش قابلیت جذب این ماده می‌شود. برای استخراج کیتین نیاز به حذف کربنات کلسیم و مواد پروتئینی می‌باشد. در انتها جهت تهیه فرآورده‌های بدون رنگ یک مرحله فرآیند رنگبری که به ترتیب از طریق عمل کردن جداگانه با اسید و قلیا انجام می‌گیرد، بر روی فرآورده حاصله صورت می‌پذیرد. کیتوسان از استیل زدایی^۴ زیست پلیمر کیتین به دست می‌آید [۱۳].

از جمله مزایای استفاده از این نوع آمینو پلیمرها می‌توان به قابلیت بالای این مواد در محدود نمودن مواد آلاینده به خصوص یون‌های فلزی سنگین، قابلیت تخریب و قابلیت سازش پذیری در محیط زیست، قابلیت شکل‌دهی به فیلم، قابلیت چسبندگی، قابلیت آب دوستی و خصوصیات جذبی آنها اشاره نمود. بسیاری از خصوصیات و ویژگی‌های کیتوسان مرتبط با ماهیت کاتیونی این ماده می‌باشد. این ماده از خواص کاتیونی منحصر به فرد در میان پلیمرهای طبیعی و پلی ساکاریدها برخوردار است. با توجه به خصوصیات و ویژگی‌های پلی آمین‌ها از این مواد به عنوان جاذب استفاده می‌گردد [۱۴، ۱۵]. بر اساس گزارش‌های ارائه شده، زیست پلیمر کیتوسان از قابلیت‌های بالقوه جهت جذب مواد رنگزای آنیونی برخوردار می‌باشد [۱۶]. همچنین امولسیون نانو ذرات کیتوسان به علت سطح جذبی وسیع‌تر، از ظرفیت جذب بالایی برخوردار می‌باشد [۱۷].

از کاربردهای عمده این مواد در مصارف بهداشتی [۱۸، ۱۹]، پزشکی [۱۹]، بیوتکنولوژی [۲۰]، شیمیایی [۱۸]، صنایع غذایی، نساجی، رنگ، کشاورزی [۱۸]، صنایع کاغذسازی و حوزه‌های دیگر چون دندانپزشکی و عکاسی می‌توان اشاره نمود [۲۱]. در تعدادی از مقالات نیز به استفاده از کیتوسان به عنوان عامل منعقد کننده جهت تصفیه آب و پساب اشاره شده است [۲۲].

زیست پلیمر کیتوسان دارای تمایل ذاتی بالا نسبت به بسیاری از مواد رنگزای آنیونی (اسیدی، مستقیم، راکتیو و ...) می‌باشد. در

در بسیاری از صنایع از جمله صنایع نساجی و رنگرزی از حجم قابل توجهی آب، مواد شیمیایی و نیز مواد رنگزای آلی در حین فرآیندهای مختلف تولید استفاده می‌شود. لذا در این صنایع به علت تنوع روش‌های تولید، پساب‌های مختلفی که از نظر کیفیت شیمیایی و از نظر کمیت تفاوت زیادی با یکدیگر دارند تولید می‌گردند [۱-۳]. آلاینده‌های مختلف شیمیایی و سمی در پساب صنایع نساجی و رنگرزی وجود دارند. این نوع آلاینده‌ها در آلوده‌تر شدن آب‌ها مؤثر بوده و بر اساس میزان BOD^۱، COD^۲، مواد معلق، فلزات سنگین، اسید و قلیا سنجیده می‌شوند. میزان آلاینده‌های ناشی از مواد رنگزا از نظر رنگ براحتمی قابل رویت می‌باشد [۴، ۵].

تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزای آلی معمولاً بسیار مشکل است زیرا ساختار شیمیایی آنها طوری است که در مقابل تجزیه بیولوژی و برخی اکسید کننده‌های مرسوم مقاوم هستند [۳-۴]. از این رو تصفیه پساب‌های محتوی مولکول‌های مواد رنگزای آلی در بیشتر موارد با مشکلات فراوان روبرو می‌باشد. روش‌های عادی و مرسوم تصفیه پساب‌های رنگی از لحاظ بازده حذف مناسب نمی‌باشند و معمولاً از روش‌های ترکیبی در تصفیه پساب‌های صنعتی بسیار آلوده استفاده می‌شود. در هر حال، بسیاری از روش‌های تصفیه نظیر انعقاد-لخته‌سازی، صاف کردن، روش‌های بیولوژیکی، تبادل یونی، از ندهی، تخریب نوری و ... از لحاظ فنی دارای پیچیدگی‌های فراوان می‌باشند [۵، ۶].

امروزه پژوهشگران زیادی توجه و تحقیقات خود را برای استفاده از مواد جاذب ارزان قیمت با ظرفیت جذبی بالا جهت کاهش غلظت آلاینده‌های آلی موجود در پساب و به حداقل رساندن مشکلات مربوط به ضایعات متمرکز نموده‌اند [۵، ۶]. از جمله مواد جاذب مورد استفاده می‌توان به زیست پلیمر^۳ کیتین و کیتوسان [۷]، کربن فعال [۸]، رزین‌های تبادل یونی، سلیکاژل [۹]، گل لکه گیری، بوکسیت، خزه، زغال سنگ [۱۰]، خاک رس و حتی چوب [۱۱] اشاره نمود.

مطالعات اخیر نشان می‌دهد که توجه ویژه‌ای در استفاده از مواد جاذب با ساختار پلیمری معطوف شده است. از جمله این مواد می‌توان به پلی ساکاریدهایی چون کیتین و آمینو پلیمرهای طبیعی اشاره نمود. کیتین عموماً در اسکلت خارجی یا پوشش محافظ خارجی سخت پوستان دریایی چون انواع خرچنگ و میگو، گیاهان، پوست حشرات، دیواره سلولی قارچ‌ها، باکتری‌ها، جلبک‌ها، خزه‌ها و ... یافت می‌شود. از لحاظ ساختاری شباهت‌های زیادی میان سلولز و کیتین وجود دارد [۱۲]. این ماده ارزان قیمت به عنوان یک همو پلیمر خطی متشکل از β-۱ و α-۴-N-استیل گلوکز آمین می‌باشد. ساختار شیمیایی

1- Biological oxygen demand

2- Chemical oxygen demand

3- Biopolymer

4- Deacetylation

۲-۲- روش کار

دستگاه تکانه‌دهنده^۱ مدل KS 260 (شرکت IKA) جهت همزدن سیستم جذب، سانتریفیوژ مدل EBA 20 (شرکت HETTICH) جهت جداسازی ذرات جاذب از محلول، دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل CE 2021 (شرکت CECIL) برای اندازه‌گیری جذبسنجی و بررسی میزان رنگبری، pH متر مدل S47 (شرکت METTLER) و انکوباتور یخچال‌دار برای کنترل دمایی در محدوده دمای ۴۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه پراکنش نور لیزر^۲ DLS مدل ZS 3600 (شرکت Malvern) برای تعیین توزیع اندازه ذرات و از دستگاه (Zeta sizer) مدل ZS 3600 (شرکت Malvern) برای اندازه‌گیری پتانسیل امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان استفاده شد.

جهت تهیه امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان از روش ژل شدن یونی استفاده شد. برای این منظور، محلولی با غلظت (۲ mg/ml) از کیتوسان در استیک اسید (۵،۰ درصد وزنی) تهیه شد و سپس محلول سدیم پلی فسفات با غلظت‌های مختلف به صورت قطره قطره و آهسته به محلول در حال هم خوردن کیتوسان اضافه شد. در مقالات مختلف طرز تهیه امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان از اختلاط محلول کیتوسان با محلول تری پلی فسفات توضیح داده شده است [۲۴،۲۵].

پس از تهیه امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان، ۴۰ ml از محلول ماده رنگزا RB19 با غلظت اولیه ۱۶۰ ppm به آن اضافه شد. ظرف آزمایش در بسته بر روی تکانه‌دهنده قرار داده شد. محلول حاصله به مدت ۲۰-۱۶ ساعت با سرعت ۱۸۰ rpm در دمای محیط توسط تکانه‌دهنده همزده شد. در خاتمه محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ rpm و زمان ۵ دقیقه عمل شد و فاز محلول عاری از ذرات جاذب برای جذبسنجی مورد استفاده قرار گرفت.

برای محاسبه غلظت باقیمانده RB19 در محلول از منحنی کالیبراسیون و روش جذبسنجی استفاده شد. میزان غلظت رنگزای جذب شده در حالت تعادل طبق رابطه ۱ محاسبه شد:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

که در این رابطه Q_e ظرفیت جذب جاذب یا توانایی جذب آن (بر حسب mg/g)، C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگزا در فاز مایع (بر حسب mg/L)، C_e بیانگر غلظت رنگزا در فاز مایع در حالت تعادل (بر حسب mg/L) و V بیانگر حجم محلول (بر حسب لیتر) و m بیانگر مقدار ماده جاذب مورد استفاده بر حسب گرم می‌باشد.

تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند رنگبری RB19 شامل غلظت اولیه

محیط‌های اسیدی گروه‌های آمینو پروتونه شده و به راحتی مولکول‌های رنگزای آنیونی را به دلیل نیروهای الکتروستاتیکی جذب می‌نمایند [۲۳،۲۴].

در این تحقیق، توانایی جذب امولسیون کیتوسان حاوی ذرات نانو در مقایسه با کیتوسان معمولی برای حذف یک رنگزای راکتیو RB19 از محلول بررسی شده است. در این راستا تأثیر عوامل مختلف نظیر غلظت رنگزا، pH محلول، دما و ... بر بازده رنگبری از محلول ارزیابی شده و شرایط بهینه تعیین شده است.

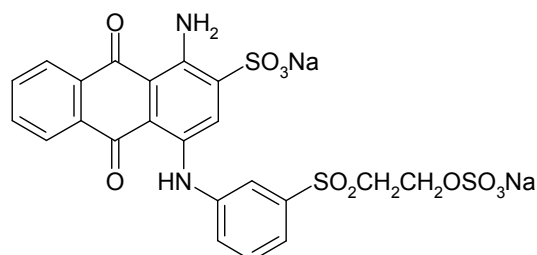
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کیتوسان پرک با اندازه ذرات بین ۰٫۱ تا ۶ میلی‌متر از منشاء پوست میگو (محصول شرکت کیتوتک) با درجه استیل‌زدایی ۸۸٫۱٪ تهیه شد. سدیم پلی فسفات، استیک اسید، سدیم هیدروکسید، دی سدیم هیدروژن فسفات، سیتریک اسید، سدیم کربنات، سدیم سولفات و سدیم کلرید همگی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند. ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از نوع تجاری مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات ماده رنگزا در جدول ۱ و ساختار شیمیایی آن در شکل ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: مشخصات رنگزای راکتیو آبی ۱۹.

خواص	
شماره کالرایندکس	۶۱۲۰۰
طبقه شیمیایی	آنتراکینون
رنگ	آبی
وزن مولکولی (gr/mol)	۶۲۶٫۵۶
خلوص	~۶۰٪
$\lambda_{max}(nm)$	۵۹۶



شکل ۲: ساختار شیمیایی ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹.

1- Shaker
2- Dynamic Light Scattering

افزایش غلظت آن باعث افزایش متوسط توزیع اندازه ذرات می‌شود. محدوده توزیع اندازه ذرات بین ۱۵۰ nm تا ۳۰۰ nm به دست آمده است [۲۹]. در کلیه این تحقیقات برای جداسازی و اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات امولسیون از چندین مرحله سانتریفیوژ با دور بالا و منجمد کردن و ذوب کردن امولسیون استفاده شده است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که خود امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان تهیه شده اولیه حاوی ذرات میکرو نیز باشد. برای نمونه محدوده ذرات (۰,۶۶۳-۱,۷۶۳) میکرومتر برای این امولسیون گزارش شده است [۲۹].

توزیع اندازه ذرات نانو امولسیون کیتوسان (۱۰ ml) تهیه شده از کیتوسان (۱۰ mg) و سدیم پلی فسفات (۳,۵ mg) در pH اسیدی برابر با ۴,۸ در دمای محیط توسط دستگاه آنالیز لیزری در شکل ۳ مشاهده می‌شود. توزیع اندازه ذرات امولسیون بعد از یک مرحله سانتریفیوژ نشان می‌دهد که امولسیون حاوی ذراتی با اندازه متوسط ۸۶ نانومتر می‌باشد. در هر حال در تحقیق حاضر نانو امولسیون کیتوسان بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی در مقایسه با کیتوسان معمولی برای حذف یک رنگزای آنیونی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است، بنابراین امولسیون تهیه شده ممکن است علاوه بر نانو ذرات حاوی ذراتی در مقیاس میکرو نیز باشد.

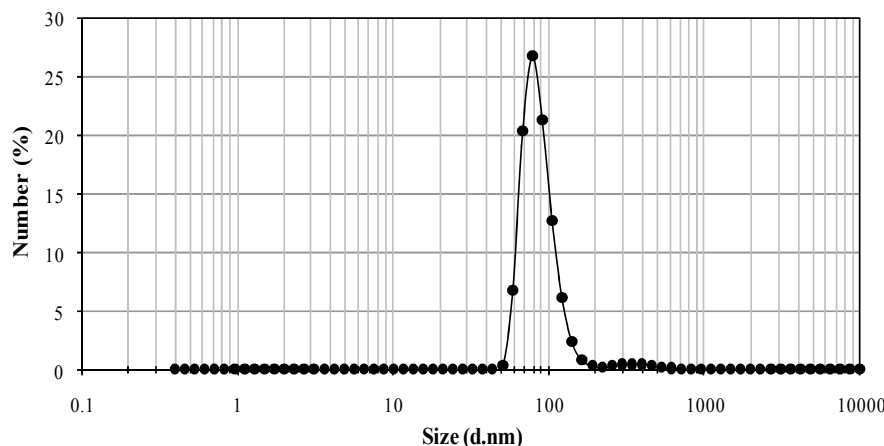
امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان تهیه شده در محلول با pH=۴,۵ برای بررسی توزیع اندازه ذرات و بار سطحی توسط دستگاه آنالیز لیزری مورد آزمایش قرار گرفت. مشاهده می‌شود که امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان با نسبت حجمی مشخص دارای بارهای مثبت حدوداً ۳۹ mV+ می‌باشد. در جدول ۲ نتایج قطر متوسط و میزان بار سطحی امولسیون حاوی نانو ذرات با نسبت حجمی CS/STPP ارائه شده است.

SPP، غلظت اولیه ماده رنگزا، pH، دور همزدن و دما مورد مطالعه قرار گرفتند. حجم امولسیون مورد مصرف در کلیه آزمایش‌ها ۱۰ ml و حجم پساب مورد استفاده در کلیه آزمایش‌ها ۴۰ ml در نظر گرفته شد. پساب حاوی رنگزای RB19 در آب مقطر تهیه شد که pH طبیعی آن ۶,۱ بود. برای تنظیم pH اسیدی و قلیایی در محدوده (۲,۳۵-۷,۵۵) از محلول بافر به ترتیب شامل سیتریک اسید و دی سدیم هیدروژن فسفات ۰,۱ مولار استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- توزیع اندازه ذرات نانو امولسیون کیتوسان

در تحقیقات مختلف توزیع اندازه ذرات نانو امولسیون کیتوسان مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج نسبتاً متفاوتی گزارش شده است. برای مثال امولسیون کیتوسان حاصل از اختلاط محلول اسیدی کیتوسان با محلول تری سدیم فسفات منجر به ایجاد نانو ذرات با اندازه متوسط ۴۰ nm [۲۶]، ۱۸۰ nm [۲۴] و ۲۵۰ nm [۲۷] شده است. در جای دیگر تأثیر تغییر غلظت تری سدیم فسفات، کیتوسان، pH و نمک بر توزیع اندازه ذرات امولسیون حاصل مورد بررسی قرار گرفته است و گزارش شده است که در یک غلظت ثابت از کیتوسان با افزایش غلظت تری سدیم فسفات توزیع اندازه ذرات اندکی کاهش دارد. در یک نسبت ثابت از کیتوسان و تری سدیم فسفات، افزایش غلظت کیتوسان موجب افزایش قابل ملاحظه توزیع اندازه ذرات می‌شود. توزیع اندازه ذرات متوسط در شرایط بهینه در pHهای مختلف (۳-۵,۵) بین ۱۶۰ nm تا ۳۲۰ nm به دست آمده است. افزایش نمک سدیم کلرید تأثیر قابل ملاحظه‌ای در کاهش متوسط توزیع اندازه ذرات دارد [۲۸]. در تحقیق دیگری نشان داده شده است که در یک نسبت ثابت از کیتوسان به تری سدیم فسفات، افزایش وزن مولکولی کیتوسان و



شکل ۳: توزیع اندازه ذرات نانو امولسیون کیتوسان (۱۰ ml) تهیه شده در دمای محیط، مقدار کیتوسان (۱۰ mg)، مقدار سدیم پلی فسفات (۳,۵ mg) در pH اسیدی برابر با ۴,۸.

جدول ۲: قطر متوسط و میزان بار سطحی امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان با نسبت حجمی CS/STPP.

pH	CS/STPP (w/v)	قطر متوسط (nm)	میزان بار سطحی (mV)
۴,۵	۱:۱	۸۶	+۳۹

۲-۲- تعیین شرایط بهینه رنگبری توسط کیتوسان و نانو امولسیون

فرآیند رنگبری از محلول حاوی رنگزای RB19 در غلظت اولیه ۱۶۰ ppm و یک مقدار ثابت از کیتوسان (۱۰ mg)، مقدار سدیم پلی فسفات (۲۰-۰ mg) در pH اسیدی برابر با ۴,۸ و در دمای محیط انجام گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، بازده حذف در نتیجه ظرفیت جذب رنگزای RB19 توسط امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان در یک محدوده غلظت مشخص از سدیم پلی فسفات بهترین نتیجه را حاصل می نماید. این محدوده غلظت در واقع نشان دهنده ایجاد امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان با کوچک ترین متوسط اندازه ذرات می باشد [۲۸]. در غلظت های پایین تر از این مقدار بهینه سدیم پلی فسفات (۴,۵ - ۲,۵ mg)، محلول کیتوسان به دست می آید و در غلظت های بالاتر تشکیل ذرات بزرگ تر و لخته شده بیشتر می شود و در نتیجه بازده حذف رنگ در پایین تر و بالاتر از این غلظت بهینه به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. دلیل بازده بالاتر امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان در مقایسه با کیتوسان معمولی در حذف ماده رنگزا و ظرفیت جذب بالاتر را می توان به واسطه مساحت سطحی بالاتر کیتوسان به فرم امولسیونی دانست که در مقالات دیگر نیز به آن اشاره شده است [۳۰].

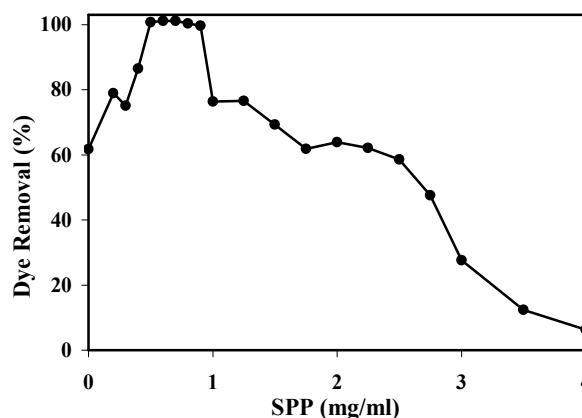
ماده رنگزای RB19 از نظر ساختار شیمیایی جزء دسته آنتراکینونی ها می باشد و وزن مولکولی آن نسبتاً کوچک است. این ماده دارای گروه سولفونیک اسید در ساختار خود می باشد که امکان اتصال با گروه های پروتونه شده آمین بر روی زنجیر مولکولی کیتوسان را فراهم می کند. اندازه مولکولی کوچک ماده رنگزا عاملی مؤثر در افزایش غلظت رنگزا بر روی سطح کیتوسان و قابلیت نفوذ بیشتر مولکول های رنگزا به ساختار داخلی امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان می باشد. شرایط بهینه میزان رنگبری توسط نانو امولسیون کیتوسان و کیتوسان معمولی در جدول ۳ مورد مقایسه قرار گرفته است. همانطور که ملاحظه می شود در شرایط بهینه تهیه امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان که در نسبت حدود ۳ کیتوسان به سدیم پلی فسفات به وجود می آید، بازده حذف ماده رنگزا ۴۰٪ بالاتر از کیتوسان به فرم محلول آن است و رنگبری کامل صورت گرفته است. این امر نشان دهنده گروه های پروتونه در دسترس بیشتر در امولسیون نسبت به فرم غیر امولسیونی می باشد و در نتیجه قابلیت جذب و ایجاد انعقاد - لخته سازی رنگ با سرعت بیشتر و با بازده بالاتر انجام می شود. بنابراین می توان این طور نتیجه گیری کرد که وجود نیروهای جاذبه الکتروستاتیکی در محیط های اسیدی و قابلیت کیتوسان برای ایجاد کمپلکس با ماده رنگزا از مهم ترین عوامل حذف رنگزا می باشند [۶]. در مقاله دیگری رابطه اندازه ذرات نانو امولسیون کیتوسان با تغییر غلظت کیتوسان، نسبت وزنی کیتوسان به سدیم تری فسفات و ... مورد بررسی قرار گرفته است و نشان داده شده است که کوچک ترین اندازه ذرات امولسیون در نسبت وزنی CS به TPP برابر با ۳ حاصل می شود [۲۵]. این مسأله نشان می دهد که در یک نسبت وزنی بهینه از کیتوسان و سدیم پلی فسفات کوچک ترین اندازه ذرات نانو امولسیون و در نتیجه بالاترین مساحت سطحی جاذب فراهم می شود.

جدول ۳: میزان حذف رنگزا توسط کیتوسان و نانو امولسیون کیتوسان در شرایط بهینه در رنگبری از پساب رنگزای RB19 با غلظت اولیه ۱۶۰ ppm.

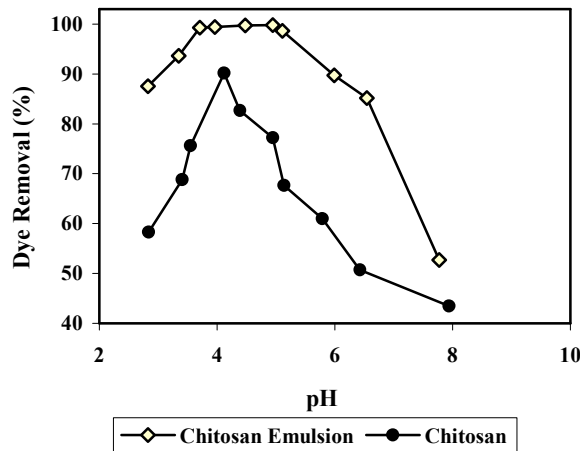
رنگزا	میزان رنگبری کیتوسان	میزان رنگبری نانو امولسیون
راکتیو آبی ۱۹	٪۶۰	٪۱۰۰

۳-۳- تأثیر pH بر فرآیند رنگبری

فرآیند رنگبری از پساب در دمای محیط و در pH های بافری مورد بررسی قرار گرفت. از سیتریک اسید و دی سدیم هیدروژن فسفات ۰,۱ مولار برای تهیه محلول رنگزا در محیط بافری استفاده شد. در این بررسی غلظت رنگزا ۱۶۰ ppm، حجم پساب ۵۰ ml، مقدار کیتوسان (۱۰ mg)، سدیم پلی فسفات (۳,۵ mg) در نظر گرفته شد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، بهترین



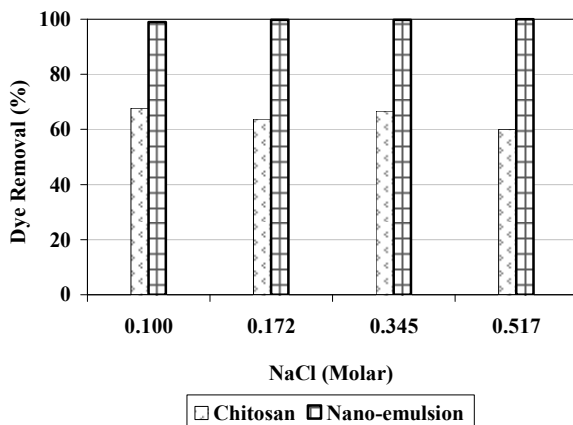
شکل ۴: تأثیر شرایط بهینه رنگبری توسط کیتوسان و نانو امولسیون از پساب رنگزای RB19 (۱۶۰ ppm) در دمای محیط، مقدار کیتوسان (۱۰ mg) در pH اسیدی ۴,۸.



شکل ۵: تأثیر pH بافری بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 در غلظت اولیه ۱۶۰ ppm و در دمای محیط.

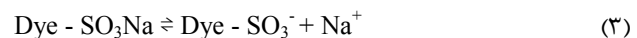
سدیم کربنات (Na_2CO_3)، سدیم سولفات (Na_2SO_4) و سدیم کلرید (NaCl) اشاره نمود.

فرآیند رنگبری از پساب در pH اسیدی-قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. از سدیم هیدروکسید در غلظت‌های ۰٫۰۲۵، ۰٫۰۵، ۰٫۱ و ۰٫۱ مولار، سدیم کربنات در غلظت‌های ۰٫۰۴۷، ۰٫۱، ۰٫۱۴ و ۰٫۱ مولار، سدیم سولفات در غلظت‌های ۰٫۰۳۵، ۰٫۰۷، ۰٫۱ و ۰٫۱ مولار و سدیم کلرید در غلظت‌های ۰٫۱، ۰٫۱۷۲، ۰٫۳۴۴، ۰٫۵۱۷ مولار برای تهیه محلول رنگزا استفاده شد. در این بررسی غلظت اولیه رنگزای RB19 ثابت ۱۶۰ ppm، حجم پساب ۵۰ ml، مقدار کیتوسان (۱۰ mg)، مقدار سدیم پلی فسفات (۳٫۵ mg) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به رنگبری از پساب در دمای محیط و در شرایط بهینه امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان به ترتیب در شکل‌های ۶ تا ۹ آورده شده است.



شکل ۶: تأثیر حضور سدیم کلرید بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 در pH=۳-۴ (۱۶۰ ppm)

بازده رنگبری کیتوسان در pH برابر ۴٫۱۲ حاصل شده است. در صورتی که بهترین بازده رنگبری برای امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان در محدوده وسیع‌تری از pH (۳٫۷۵-۵) حاصل شده است و به نظر می‌رسد نانو امولسیون کیتوسان در شرایط مورد بررسی حساسیت کمتری به pH دارد. در کنار بازده بالاتر در کلیه pH‌های مورد بررسی، حساسیت کمتر به pH در رنگبری یک مزیت بسیار خوب برای فرآیند حذف ماده رنگزا به حساب می‌آید. ساز و کار جذب در اینجا ممکن است از طریق تبادل الکترون صورت پذیرد. این نوع ساز و کار عموماً در مورد جذب رنگزای آنیونی در شرایط اسیدی صادق می‌باشد. در رابطه‌های (۲ تا ۴) به طور خلاصه به توصیف ساز و کار جذب پرداخته شده است. در حضور اسید، گروه‌های آمین کیتوسان پروتونه می‌شود. از طرف دیگر، پس از انحلال رنگزای آنیونی در محلول گروه‌های سولفونیک موجود در ساختار رنگزای RB19 تفکیک شده و ماده رنگزا دارای بار منفی می‌شود. فرآیند جذب ماده رنگزای آنیونی بر روی کیتوسان بر اساس نیروی جاذب الکترواستاتیکی میان رنگزای راکتیو و سطح جاذب تداوم می‌یابد.



همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود بازده رنگبری در محیط اسیدی (۴-۶ pH) بیشتر می‌باشد. با توجه به اینکه pK_a کیتوسان نزدیک به ۶٫۳-۶٫۷ بسته به درجات مختلف استیل‌اسیون گزارش شده است، می‌توان انتظار داشت که در pH‌های پایین‌تر از این مقدار گروه‌های آمین کیتوسان به فرم کاتیونی درآمده و برهم‌کنش الکترواستاتیکی موجب جذب رنگزای آنیونی بر روی کیتوسان شود [۳۱-۳۲]. در pH‌های پایین‌تر از ۴ میزان حذف رنگزا کاهش نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل رقابت بسیار قوی بین سایر آنیون‌های موجود در محیط از جمله یون‌های سولفات با رنگزای آنیونی برای برهم‌کنش الکترواستاتیکی با گروه‌های آمین پروتونه شده کیتوسان باشد. در pH‌های بالاتر از ۶ افت بازده حذف ماده رنگزا می‌تواند به دلیل کاهش میزان پروتونه شدن گروه‌های آمین و در نتیجه کاهش مکان‌های جذبی کیتوسان باشد [۳۳].

۳-۴- تأثیر حضور افزودنی‌ها بر فرآیند رنگبری

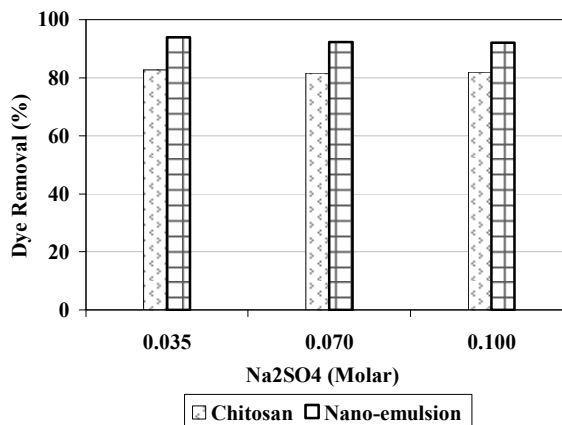
از جمله عوامل مؤثر بر فرآیندهای تصفیه پساب می‌توان به تأثیرات ناشی از مواد افزودنی بر بازده رنگبری اشاره نمود [۳۴]. در سیستم‌های رنگری عموماً از یکسری افزودنی‌های معین مانند نمک‌ها و سطح فعال‌ها جهت تسریع در فرآیند جذب مواد رنگزا استفاده می‌شوند، به عنوان مثال می‌توان به سدیم هیدروکسید (NaOH).

همان‌طور که ملاحظه می‌شود حضور نمک‌های سدیم سولفات و سدیم کلرید به طور جزئی باعث کاهش بازده رنگبری شده‌اند و در مقابل بازده رنگبری توسط نمک‌های سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات به دلیل قلیایی بودن محیط کاهش قابل ملاحظه‌ای پیدا نموده است که می‌تواند به دلیل کاهش میزان پروتونه شدن گروه‌های آمین و در نتیجه کاهش مکان‌های جذبی توسط کیتوسان باشد که به طور دقیق در بخش بررسی تأثیر pH مورد بحث قرار گرفت.

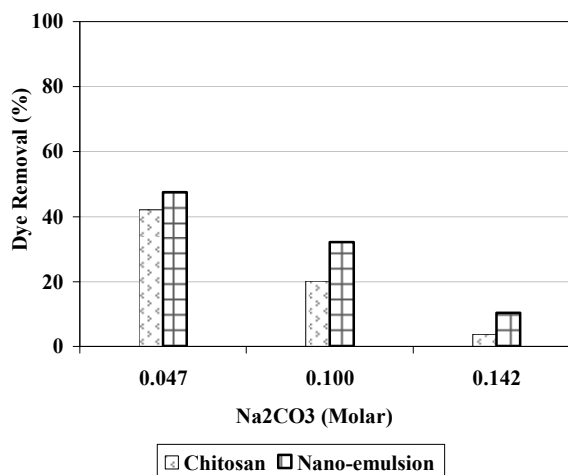
به طور کلی حضور نمک‌های محلول در آب می‌تواند از دو جنبه بر فرآیند جذب تأثیر بگذارد. اول آنکه بار سطحی جاذب را خنثی می‌کند و یون‌های آنها می‌توانند برای تصاحب مکان‌های جاذب با مولکول ماده رنگزا رقابت کنند. دوم آنکه افزایش غلظت نمک در محلول باعث کاهش حلالیت ماده رنگزا در آب می‌شود و این امر باعث افزایش جذب ماده رنگزا بر سطح جاذب می‌شود که ضرورتاً به صورت الکترواستاتیک نمی‌باشد [۳۵]. با توجه به نقش مهم نیروی جاذبه الکترواستاتیک در جذب رنگزای راکتیو به وسیله جاذب کیتوسان، می‌توان از قدرت یونی به عنوان عاملی مؤثر در جذب رنگزا بر روی کیتوسان یاد نمود [۳۵]. با توجه به نتایج گزارش شده در مراجع دیگر به نظر می‌رسد کاهش بازده حذف ماده رنگزا توسط کیتوسان در حضور نمک‌های مختلف مثل سدیم کلرید به ساختار شیمیایی خود ماده رنگزا نیز بستگی دارد. بنابراین جذب بعضی از مواد رنگزا می‌تواند حساس و قابل کنترل و یا غیر حساس به حضور نمک باشند [۳۶].

۳-۵- تأثیر زمان بر فرآیند رنگبری

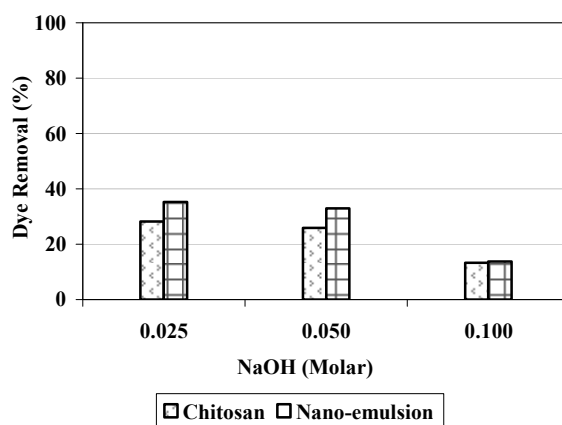
فرآیند رنگبری از پساب در pH اسیدی، غلظت ثابت ۱۶۰ ppm از رنگزای RB19، مقدار کیتوسان (۱۰ mg) و مقدار سدیم پلی فسفات (۳,۵ mg) در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش زمان بازده حذف ماده رنگزا توسط کیتوسان و امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان هر دو افزایش یافته و در یک زمان مشخصی سیستم به تعادل می‌رسد. این مدت برای کیتوسان در حدود ۳۰۰ دقیقه و برای امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان در حدود ۲۰-۱۰ دقیقه می‌باشد. به نظر می‌رسد پس از این زمان، فرآیند جذب رنگزا بر روی کیتوسان به تعادل می‌رسد و سطوح جاذب به وسیله مولکول‌های رنگزا اشباع می‌شوند [۲۲]. همان‌طور که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود سرعت حذف رنگزا در امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان سریع‌تر از کیتوسان معمولی است و فرآیند جذب در زمان کوتاه‌تری به تعادل می‌رسد. نفوذ و انتشار جذب شونده روی سطح خارجی پلیمر نقش عمده‌ای در کل فرآیند جذب ایفا می‌نماید و بسیار تعیین کننده است [۳۳]. حداکثر میزان جذب مواد رنگزا بر روی جاذب کیتوسان در مقاله دیگری [۳۷]، مدت ۴-۵ ساعت گزارش شده است.



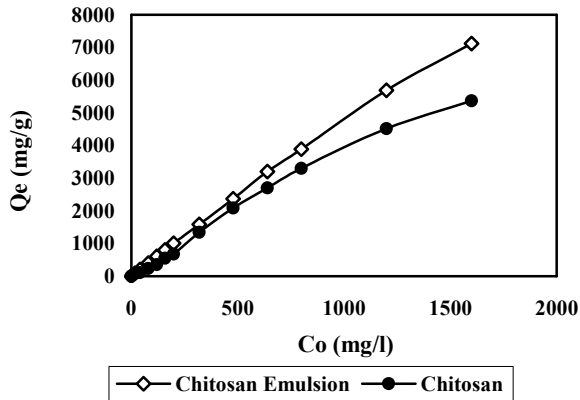
شکل ۷: تأثیر حضور سدیم سولفات بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 (۱۶۰ ppm) در pH=۴-۴,۵



شکل ۸: تأثیر حضور سدیم کربنات بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 (۱۶۰ ppm) در pH=۱۱-۱۲



شکل ۹: تأثیر حضور سدیم هیدروکسید بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 (۱۶۰ ppm) در pH=۱۲-۱۳



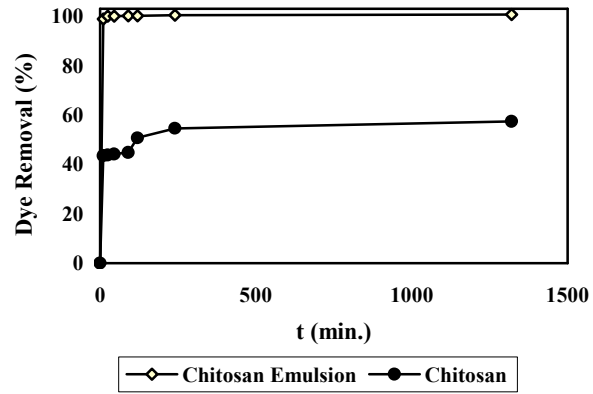
شکل ۱۱: تأثیر غلظت رنگزا بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 در pH اسیدی (۱۶۰۰-۲۰ ppm)، نسبت وزنی کیتوسان به سدیم پلی فسفات برابر ۲٫۸۵ و حجم پساب ۵۰ ml.

محققان بسیاری بر روی تأثیر ساختار شیمیایی ماده رنگزا بر فرآیند جذب کیتوسان مطالعه کرده‌اند. اگرچه اندازه مولکولی و تعداد گروه‌های سولفونه در ساختار شیمیایی ماده رنگزا از جمله عوامل مؤثر بر فرآیند جذب می‌باشد اما هیچ ارتباط مشخص و معنی‌داری بین تعداد گروه‌های سولفونه و یا اندازه مولکولی ماده رنگزا و ظرفیت جذب کیتوسان مشاهده نشده است. به نظر می‌رسد، عوامل دیگر نظیر (آب‌گریزی، گروه‌های استخلافی ماده رنگزا و ...) می‌توانند ظرفیت جذب را کنترل کنند. گزارش شده است که مواد رنگزا با ساختار کوچک‌تر امکان نفوذ عمیق‌تر به داخل ساختار متخلخل کیتوسان را پیدا می‌نمایند [۶].

۳-۷- تأثیر دما بر فرآیند رنگبری

فرآیند رنگبری از پساب در pH اسیدی ۴٫۸ و در پنج دمای مختلف (۱۰، ۲۳، ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C)، غلظت اولیه رنگزای RB19 ثابت (۱۶۰ ppm)، مقدار کیتوسان (۱۰ mg)، مقدار سدیم پلی فسفات (۳٫۵ mg) و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، افزایش دما تا ۴۰°C باعث افزایش سرعت رنگبری شده است و بعد از آن در دمای ۵۰°C با افت بازده حذف ماده رنگزا مواجه هستیم. همچنین در کلیه دماهای مورد بررسی امولسیون کیتوسان بازده بالاتری نسبت به کیتوسان دارد و در یک محدوده دمایی ۲۳-۴۰°C بازده حذف ماده رنگزا در حدود ۱۰۰٪ است.

به طور کلی انتظار بر این است که با افزایش دما به دلیل افزایش نفوذ و انتشار مواد رنگزا از محلول به جاذب افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب صورت یابد. افزایش دما نه تنها می‌تواند بر حلالیت ماده رنگزا در محلول تأثیر بگذارد بلکه پتانسیل شیمیایی ماده جاذب را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد یعنی با افزایش دما امکان تشکیل مکان‌های



شکل ۱۰: تأثیر زمان بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 (۱۶۰ ppm) در pH اسیدی.

همچنین عنوان شده است که کاهش در اندازه ذرات کیتوسان منجر به کاهش در زمان لازم جهت رسیدن به حالت تعادل و افزایش در شدت جذب مواد رنگزا بر روی سطح جاذب می‌گردد. از جمله عوامل مؤثر جذب سریع مواد رنگزا در مراحل اولیه جذب می‌توان به دسترسی بیشتر مکان‌های جذبی موجود بر روی زیست پلیمر کیتوسان اشاره نمود [۳۷].

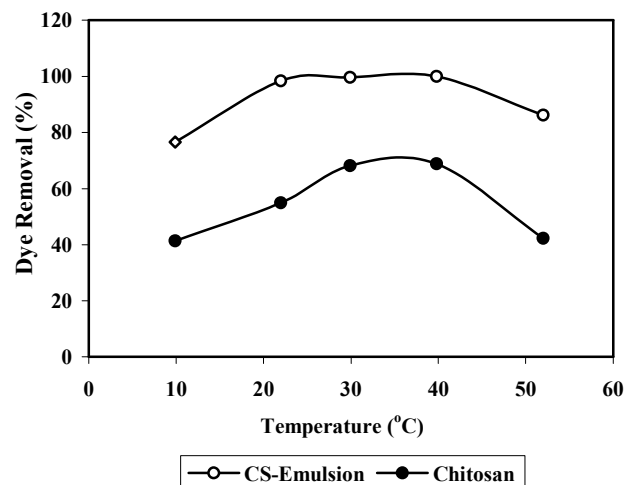
۳-۶- تأثیر غلظت رنگزا بر فرآیند رنگبری

فرآیند رنگبری از پساب (۵۰ ml) در pH اسیدی، مقدار کیتوسان (۱۰ mg)، مقدار بهینه سدیم پلی فسفات (۳٫۵ mg) و در دمای محیط انجام گرفت. بهینه‌سازی غلظت سدیم پلی فسفات با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا انجام شد. رنگبری از پساب حاوی رنگزای RB19 در غلظت مختلف از (۱۶۰-۲۰ ppm) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود مقدار رنگ جذب شده بر روی کیتوسان با افزایش در میزان غلظت اولیه مواد رنگزا با روند افزایشی روبرو است و مقادیر بسیار بالای ظرفیت جذب برای کیتوسان و امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان به دست آمده است که بسیار قابل توجه است و بدون شک ساختار شیمیایی ماده رنگزا از لحاظ اندازه مولکولی و وجود یک گروه سولفونیک اسید در اینجا نقش زیادی دارد. به نظر می‌رسد افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا ناشی از افزایش در میزان نیروی ناشی از گرادیان غلظت می‌باشد [۱۴]. در غلظت پایین مواد رنگزا میزان روند جذب توسط کیتوسان بسیار حساس می‌باشد و واکنش به سرعت به حالت تعادل می‌رسد. بر این اساس می‌توان به امکان شکل‌گیری پوشش‌های تک لایه‌ای از مولکول‌های رنگزا در سطح خارجی کیتوسان پی برد. در غلظت‌های بالاتر تعداد مکان‌های جذبی کمتر می‌شود و علاوه بر پوشش تک لایه، امکان نفوذ و انتشار رنگزا به داخل ذرات کیتوسان می‌تواند سرعت جذب را تحت تأثیر قرار دهد [۳۸، ۳۹].

۴- نتیجه گیری

تهیه امولسیون نانو ذرات کیتوسان از اختلاط محلول کیتوسان با محلول سدیم پلی فسفات امکان پذیر است و این امولسیون حاوی ذرات کیتوسان با متوسط اندازه ذرات ۸۶ nm می باشد. امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان در شرایط بهینه بازده بسیار بالاتری در حذف ماده رنگزای آنیونی (راکتیو آبی ۱۹) دارد که این مسئله می تواند به دلیل مساحت سطحی بیشتر نانو ذرات کیتوسان و گروه های جاذب در دسترس بیشتر باشد. بهترین بازده رنگبری کیتوسان در pH برابر ۴٫۱۲ حاصل شده است، در صورتی که بهترین بازده رنگبری برای امولسیون کیتوسان در محدوده وسیع تری از pH (۳٫۷۵-۵) حاصل می شود. رنگبری توسط امولسیون کیتوسان در شرایط مورد بررسی حساسیت کمتری به pH دارد و در تمام pH های بافری مورد بررسی بازده حذف رنگزا بالاتر است. حضور نمک های سدیم کلرید و سدیم سولفات تأثیر قابل ملاحظه ای در کاهش بازده رنگبری کیتوسان نمی گذارند. لیکن حضور مواد قلیایی مثل سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات باعث کاهش قابل ملاحظه بازده حذف رنگزا توسط کیتوسان و امولسیون آن می شوند. فرآیند جذب رنگزا بر روی امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان در مقایسه با محلول کیتوسان سریع تر می باشد. امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان و محلول آن توانایی جذب بسیار بالایی در حذف رنگزای RB19 دارند و توانایی جذب تقریباً به صورت خطی با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا افزایش می یابد. در تمامی غلظت های مورد بررسی توانایی جذب امولسیون حاوی نانو ذرات کیتوسان بالاتر است. بازده حذف رنگزا با افزایش دما از ۱۰°C تا ۴۰°C باعث افزایش بازده حذف رنگزا شده است. دماهای بالاتر باعث کاهش بازده رنگبری می شود.

جذبی بیشتری روی زنجیر پلیمری به وجود می آید که می تواند فرآیند جذب را کنترل کند [۶]. اما در هر حال نباید فراموش کرد که فرآیند جذب می تواند برگشت پذیر باشد و امکان شکست پیوندهای تشکیل شده بین کیتوسان و ماده رنگزا در دماهای بالاتر وجود دارد [۴۰]. محققین مختلفی تأثیر دما بر فرآیند جذب مواد رنگزای آلی توسط کیتوسان را مورد مطالعه قرار داده اند. در بیشتر این آزمایش ها افزایش دما تا یک مقدار خاص باعث افزایش جذب و بازده حذف رنگزا از محلول بوده است [۴۱، ۴۲].



شکل ۱۲: تأثیر دما بر رنگبری از پساب رنگزای RB19 (۱۶۰ ppm) در pH اسیدی.

۵- مراجع

- D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. *Sci. Total. Environ.* 333(2004), 37-58.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with A proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77 (2001), 247-55.
- M. Ali, T. R. Sreerishnan, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Adv. Environ. Res.* 5 (2001), 175-96.
- D. K. Youn, H. K. No, W. Prinyawiwatkul, Physicochemical and functional properties of chitosans prepared from shells of crabs harvested in three different years. *Carbohydr. Polym.* 78 (2009), 41-45.
- A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami, Study of the effective parameters on decolorization of C.I. reactive black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2 (2008), 67-75.
- 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.
- G. Mc Kay, H. S. Blair, J. Gardner, Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin. *Coll. Inter. Sci.* 95 (1983), 108-119.
- G. M. Walker, L. R. Weatherley, Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Res.* 31 (1997), 2093-2101.
- G. McKay, M. S. Otterburn, A. G. Sweeney, Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica. *Water Res.* 15 (1981), 327-331.
- G. S. Gupta, G. Prasad, V. N. Singh, Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal. *Water Res.* 24 (1990), 45-50.
- H. M. Asfour, M. M. Nassar, O. A. Fadali, M. S. El-Geundi, Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an adsorbent. *Chem. Technol.* 35(1985), 28-35.

12. M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006), 603-32.
13. H. Sashiwa, S. I. Aiba, Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 29(2004), 887-908.
14. R. S. Juang, R. L. Tseng, F. C. Wu, S. H. Lee, Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 70 (1997), 391-399.
15. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *J. Hazard Mater.* 73(2000), 63-75.
16. S. Senel, S. J. McClure. Potential applications of chitosan in veterinary medicine. *Adv. Drug. Delivery. Rev.* 56 (2004), 1467-1480.
17. B. Krajewska. Applications of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations. *Enzyme Microb. Technol.* 35 (2004), 126-39.
18. M. N. V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46(2000), 1-27.
19. R. Jayakumar, M. Prabakaran, R. L. Reis, J. F. Mano, Graft copolymerized chitosan-present and status applications. *Carbohydr Polym.* 62 (2002), 142-58.
20. B. Krajewska, Applications of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations. *Enzyme Microb. Technol.* 35 (2004), 126-139.
21. C. K. S. Pillai, W. Paul, C. P. Sharma, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009), 641-678.
22. K. Kurita, Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Mar. Biotechnol.* 8(2006), 203-226.
23. M. S. Chiou, P. Y. Ho, H. Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dye. Pigm.* 60 (2004), 69-84.
24. Z. G. Hu, J. Zhang, W. L. Chan, Y. S. Szeto, The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polym.* 47(2006), 5838-5842.
25. Q. Gan, T. Wang, C. Cochrane, P. McCarron, Modulation of surface charge, particle size and morphological properties of chitosan-TPP nanoparticles intended for gene delivery. *Colloids Surf. B.* 44(2005), 65-73.
26. L. Qi, Z. Xu, X. Jiang, C. Hu, X. Zou, Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbo. Res.* 339(2004), 2693-2700.
27. K. A. Janes, M. J. Alonso, Depolymerized chitosan nanoparticles for protein delivery: Preparation and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003), 2769-2776.
28. H. Liu, C. Gao, Preparation and properties of ionically cross-linked chitosan nanoparticles. *Polym. Adv. Technol.* 20 (2009), 613-619.
29. W. H. Cheung, Y. S. Szeto, G. McKay, Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresour. Technol.* 100(2009), 1143-1148.
30. W. W. Li Du, Z. R. Xu, X. Y. Han, Y. L. Xu, Z. G. Miao, Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *J. Hazard. Mater.* 153 (2008), 152-156.
31. S. Rosa, M. C. M. Laranjeira, H. G. Riela, V. T. Favere, Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 155 (2008), 253-260.
32. M. S. Chiou, G. S. Chuang, Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere.* 62 (2006), 731-740.
33. G. Gibbs, J. M. Tobin, E. Guibal, Influence of Chitosan Preprotonation on Reactive Black 5 Sorption Isotherms and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), 1-11.
34. M. N. V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46 (2000), 1-27.
35. F. Zha, S. Li, Y. Chang, Preparation and adsorption property of chitosan beads bearing b-cyclodextrin cross-linked by 1,6-hexamethylene diisocyanate. *Carbohydr. Polym.* 72(2008), 456-461
36. Y. Shimizu, A. Taga, H. Yamaoka, Synthesis of novel crosslinked chitosans with a higher fatty diacid diglycidyl and their adsorption abilities toward acid dyes. *Adsorpt Sci Technol.* 21 (2003), 439-49
37. P. K. Dutta, K. Durga Bhavani, N. Sharma, Adsorption for dyehouse effluent by low cost adsorbent (chitosan). *Asian Textile J.* 10 (2001), 57-63.
38. M. S. Chiou, H. Y. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J. Hazard. Mater.* 93 (2002), 233-248.
39. H. L. Vasconcelos, V. T. Favere, N. S. Gonc-alves, M. C. M. Laranjeira, Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions. *Reac. Func. Polym.* 67(2007), 1052-1060.
40. M. Y. Chang, R. S. Juang, Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *J. Collo. Inte. Sci.* 278(2004), 18-25.
41. A. R. Cesari, E. F. S. Viera, A. G. P. dosSantos, J. A. Mota, V. P. Adsorption on of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *J. Collo. Inte. Sci.* 280(2004), 380-386.
42. I. Uzun, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes. Pigm.* 70(2006), 76-83.