کاربرد ضایعات پوست میگو در سنتز سبز نانو کامپوزیت پلیمری حاوی نانوذرات اکسید آهن جهت حذف سموم شیمیایی از منابع آبی

رویا بهروز[۱]، دادخداغضنفری[۲]، ناهید رستاخیز[۳*]، عنایت اله شیخ حسینی[۲]، سید علی احمدی[۳]

۱- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- دانشیار، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۳- استادیار، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

* نویسنده مسئول: n.rastakhiz@iauk.ac.ir

دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱/۷، پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۲/۱۲

چکیده

افزایش تولید ضایعات مواد غذایی و ورود آنها به محیط زیست از طریق زباله‌های شهری، مشکلات فراوانی را برای منابع زیستی به وجود آورده است. لذا ارائه روشهای نوین در حذف و استفاده بهینه از ضایعات خوراکی از اهمیت زیادی برخوردار است. تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری از ضایعات مواد خوراکی یکی از روشهای استفاده بهینه از این مواد می‌باشد. در این کار پژوهشی نانو کامپوزیت پلیمری کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن با استفاده از ضایعات پوست میگو و عصاره پوست سبز پسته تهیه شد. همچنین تاثیر این کامپوزیت به عنوان فیلتر در حذف سم مالاتیون از منابع آبی در شرایط مختلف غلظت سم، میزان جاذب و pH مورد بررسی قرارگرفت. نتایج بررسی مورفولوژی و ویژگی سطح نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد میانگین اندازه قطر نانوالیاف در این ساختار حدود ۴۰ نانومتر می‌باشد. همچنین وجود ذرات نانومتری اکسید اهن با میانگین اندازه ۴۷ نانومتر در ساختار دیده می‌شود. همچنین نتایج آزمایش جذب توسط نانو جاذب نشان داد بیشترین میزان جذب سم مالاتیون به میزان ۹۰ درصد در pH=7 و با مقدار ۰,۷ گرم جاذب انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اکسید آهن، پوست پسته، پوست میگو، ضایعات، کیتوسان

مقدمه

تولید ضایعات مواد غذایی موضوعی فراگیر است که از زمان تهیه این محصولات شروع شده و تا زمان دفن آنها ادامه دارد امروزه با توجه به مصرف بی رویه مواد غذایی، حجم دور ریز ضایعات مواد خوراکی در کشور رو به افزایش است. رهاسازی ضایعات مواد غذایی اثرات زیست‌محیطی زیادی از جمله آلودگی های میکروبی و انتشار گازهای گلخانه ای را نیزبه دنبال دارد. با این وجود ضایعات و پسماندهای مواد خوراکی می‌تواند منبع اصلی تأمین فراورده های نوین برای استفاده در صنایع مختلف باشد (۱) (۲).

یک گروه عمده از ضایعات مواد غذایی، ضایعات حاصل از آبزیان می‌باشند. این ضایعات شامل پوسته خارجی غیرقابل مصرف در سخت‌پوستان از جمله میگو می‌باشد که طی فرآوری این آبزیان جدا شده و درصد وزنی چشمگیری از این ماده را به خود اختصاص می‌دهند (۳).

استفاده از ضایعات حاصل از آبزیان به ویژه میگو به منظور تولید کیتین و کیتوزان و مشتقات آنها به منظور استخراج مواد با ارزش، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است (۴).کیتین بعد از سلولز فراوانترین پلی‌ساکارید یافت شده در طبیعت است که در پوسته سخت‌پوستان، اسکلت خارجی حشرات، جلبک‌ها و دیواره سلولی قارچ‌ها به صورت کمپلکس

با سایر پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها یافت می‌شود. پلیمر خطی کیتوزان با زمینه کاربرد فوق العاده بالا از پزشکی گرفته تا کشاورزی، از مشتقات کیتین است که از طریق دی‌استیلاسیون کیتین تولید می‌شود (۵). همچنین بررسی خواص جالب الیگو ساکاریدهای استخراجی از آبزیان و سایر منابع کیتینی ازجمله خواص ضد میکروبی و ضدالتهابی آنها توسط محققین انجام شده است (۶).

امروزه آلاینده‌های شیمیایی بخش عمده آلودگی آب و خاک را تشکیل می‌دهند. علاوه بر مواد مورد استفاده در فعالیت‌های صنعتی، استفاده از سموم کشاورزی بر پایه مواد شیمیایی نیز باعث تشدید آلودگی آب می‌شوند و خطرات بالایی را برای محیط زیست، اکوسیستم و انسان به همراه دارند؛ از آنجائیکه آلاینده‌های مذکور از یک جنس نیستند، روش حذف هر کدام متفاوت از دیگری است. تکنولوژی‌هایی که برای حذف آلودگی آب بکار می‌روند عبارتند از انعقاد، لخته شدن، ترسیب، فیلتر کردن، تبادل یونی و اسمز معکوس که هریک برای گروهی از آلاینده ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود روش‌های مذکورمشکلاتی را در فرایند تصفیه آب ایجاد می‌کنند و علاوه بر زمان‌بر بودن منجر به آزادسازی آلاینده‌های سمی ثانویه می‌شود (۷).

اخیراً با ورود فناوری‌های نوین از قبیل نانوفناوری، مواد، ابزارها و راهکارهای جدیدی برای تصفیه آب و فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی معرفی شده‌اند که از جمله آنها می‌توان به نانو فیلترها، نانو فتوکاتالیست‌ها، مواد نانو حفره ای، نانو ذرات، نانو سنسورها اشاره کرد (۸).

نانو فیلتراسیون جزو جدیدترین روش های تصفیه آب به شمار می‌اید که ضمن غلبه بر چالش های موجود در سایر روش‌ها، امکان حذف آلاینده‌ها و تهیه آب تصفیه شده با خلوص بالا را در زمان کوتاه فراهم کرده است.یک گروه از نانو ساختارهای پرکاربرد در حوزه تصفیه آب نانو کامپوزیت های پلیمری هستند که از انواع ترکیبات پلیمری و افزودنی های مختلف تهیه می‌شوند. این ترکیبات به خاطر زمینه پلیمری وزن کمی دارند و میزان تقویت کننده کمی نیز در آنها به کار رفته است. با این وجود بهبود خواص آنها و کارایی زیاد آنها به علت نانوساختار بودن آنها قابل توجه است. همچنین این نانو ساختارها عموماً دارا ی استحکام بالا، پایداری حرارتی زیاد و مقاومت شیمیایی بالایی هستند که امکان استفاده از آنها را در محیط های صنعتی فراهم می آورد. اگرچه امکان تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری از انواع پلیمرها وجود دارد امروزه کاربرد پلیمرهای زیستی در تهیه نانوکامپوزیت ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به کارگیری پلیمرهای زیستی ضمن کاهش خسارت به محیط زیست موجب کاهش مصرف انرژی و نیز کاهش انتشار و تولید ضایعات می‌شوند (۹).

امروزه روش‌های متنوعی جهت تولید انواع نانو مواد در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۰). با این وجود برخی از این روش‌ها نیازمند استفاده از مواد شیمیایی بوده یا منجر به تولید مواد زیانبار می‌شوند. در سالهای اخیر با افزایش مشکلات زیست محیطی، توجه فراوانی به بحث شیمی سبز شده، و سنتز نانو مواد از طریق روش‌های پاک زیست محیطی افزایش یافته است (۱۱). سنتز نانوذرات توسط سیستم های زیستی یک‌روند قابل اعتماد و سازگار با محیط زیست است که خطرات استفاده از مواد شیمیایی را به حداقل رسانده و سلامت انسان ها را به دنبال دارد. هرچند منابع زیستی متنوعی از جمله انواع عصاره های گیاهی و باکتری ها در سنتز نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند، امکان استفاده از عصاره ضایعات مواد خوراکی نیز در این روش وجود دارد (۱۲).

پوست سبز پسته از جمله ضایعات کشاورزی بوده که معمولا کاربردی ندارد و دور ریخته می‌شود؛ با این حال، میزان ترکیبات فنولی در پوست سبز پسته و نیز خصوصیات ضداکسایشی و ضدمیکروبی پوست سبز پسته به اثبات رسیده است. لذا می‌توان از عصاره پوست سبز پسته در سنتز نانوذرات مختلف استفاده کرد (۱۳). در این کار پژوهشی، نانو کامپوزیت پلیمری از کیتوسان و نانوذرات اکسید آهن با استفاده از ضایعات پوست میگو و عصاره پوست پسته تهیه

شـــد و جهت حذف آلاینده های کشـــاورزی از جمله ســـم مالاتیون مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش ها

مواد شـــیمیـایی مورد نیـاز شـــامـل اســـتیک اســـید (CH_3COOH درصـد خلوص ۹۵ درصـد)، دی متیل فرم آمید ($(CH_3)_2NCOH$) درصـدخلوص ۹۵ درصـد)، حلال متانول (CH_3OH درصـد خلوص ۹۸ درصـد)، نمک کلرید آهن۲ ($FeCl_2\ 4H_2O$ درصـد خلوص ۹۰ درصـد) و کلرید آهن ۳ ($FeCl_3.6H_2O$ درصـد خلوص ۹۰ درصـد)، نمک سدیم هیدروکسید$NaOH$ و اسید کلریدریک HCl با درجه خلوص ۹۵ درصـد از شـرکت مرک آلمان تهیه شـد و بدون خالص‌سـازی بیشـتر مورد اسـتفاده قرار گرفت. محلول سـم مالاتیون با درصـد خلوص ۶۰ درصـد از شـرکت سپاهان سم خریداری شد.

تهیه کیتوزان از ضایعات پوست میگو

در این پژوهش از پوســـته‌های میگو خریداری شـــده از فروشـگاه های توزیع مواد غذایی اسـتفاده شد. در مرحله اول پوسـته‌ها با آب به طور کامل شـسـتشـو داده شـد و بقایای گوشـت و احشـاء داخلی میگو به طورکامل از آن جدا گردید. سـپس پوســته ها در آون در دمای ۴۰ درجه ســانتیگتراد خشـک شـده و با آسیاب به پودر تبدیل شد. پوسته ها جهت پروتئین زدایی در محلول سـدیم هیدروکسـید ۱ نرمال در دمای اتاق برای مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. بقایای پوسته روی کاغذ صـافی ریخته شـد و مواد باقی مانده روی کاغذ صـافی تا رسـیدن به pH خنثی با آب مقطر شستشو گردید. در مرحله بعد جهت اسـتخراج کیتین ، پوسـته‌های میگو به مدت ۲۴ سـاعت در محلول اسـید کلریدریک ۱ نرمال در دمای اتاق روی هم زن قرار داده شـدند. سپس بقایای پوسته صـاف شـد و مواد باقیمانده روی کاغذ صـافی تا رسـیدن به pHخنثی با آب مقطر شـسـتشـتو گردید. کیتین به دسـت آمده در این مرحله جهت فرایند دی اســتیلاســیون و تهیه کیتوزان استفاده شد. فرآیند دی‌استیلاسیون کیتین در دمای ۱۰۰ درجه سـانتیگراد به مدت ۶ سـاعت درون محلول سـود غلیظ ۵۰ درصـد انجام شد. سپس مواد معلق در محلول سود روی کاغذ صـافی ریخته شد و با آب مقطر تا رسیدن بهpH خنثی شـسـتشـو داده شـد. کیتوزان به‌دست آمده در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

تهیه عصاره گیاهی پوست پسته

نمونه های پوسـت پسـته ازباغات پسته اطراف شهرستان کرمان جمع اوری شـد. سـپس پوســته ها با آب مقطر به خوبی شستشو داده شدند و به مدت یک هفته در دمای اتاق بـــه دور از نور مسـتقیم خورشید خشک شدند. نمونه های خشـک شـده، در شـرایط اسـتریل توسـط آسـیاب برقی به صورت پودر درآمدند. عصاره‌گیری از پوست پسته، به وسیله حلال متانول ۸۰٪ با روش خیسـاندن انجام گرفت. سـپس محلول در دمای ۵۰ درجه سـانتیگراد برای مدت یک ساعت بر روی شـیکر به هم زده شـد. پس از خنک شـدن و انجام عمل فیلتراسیون توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲، جهت از بین بردن تمـامی ذرات معلق به مدت ۳۰ دقیقه به وســیله دســتگاه ســانتریفیوژ با ســرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت، عصاره به دست آمده در ویال‌های استریل و برای استفاده‌های بعدی در یخچال با دمای تقریبی ۵ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

تهیه نانوذرات اکسید آهن

ابتـدا مقـدار ۱ گرم از نمـک کلریـد آهن (۲) و ۰،۵ گرم نمک کلرید آهن (۳) در ۵ میلی‌لیتر اســید کلریدریک حل شـد. سـپس ۵ میلی لیتر از عصـاره پوسـت پسـته به محیط اضـافه شـد تا محلول قهوه‌ای رنگی به دسـت آید. به منظور ایجـاد محیط قلیـایی چنـد قطره محلول آمونیـاک به محیط

اضافه شد. بعد از اتمام واکنش مایع روی نمونه صاف شد و نمونه خشک شد تا نانوذرات اکسید آهن به دست آید.

تولید لایه نانوالیاف به روش الکتروریسی

اولین مرحله در تهیه نانوالیاف، تهیه محلول پلیمری از پلیمر کیتوسان و نانوذره اکسید آهن است. در این آزمایش، محلول پلیمری با درصد وزنی/ وزنی ۱۰ درصد از حل کردن ۱ گرم پلیمر کیتوسان در ۱۰ میلی لیتر حلال استیک اسید / دی متیل فرم امید به نسبت (۱/۲) با همزدن و گرم کردن روی هیتر تهیه شد. در مرحله بعد مقدار ۰,۱ گرم، از نانوذرات اکسید آهن به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول پلیمری افزوده و مخلوط به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط قرار داده شد تا محلول کاملاً یکنواختی حاصل گردد.

جهت تهیه نانوالیاف از دستگاه الکتروریسی شرکت نانو آزما، ساخت کشور ایران که مجهز به سامانه تامین کننده ولتاژ بالا به میزان ۳۰ کیلوولت می‌باشد استفاده شد. در این تحقیق، محلول پلیمری کیتوسان حاوی نانو ذرات اکسید اهن داخل یک سرنگ ۵ میلی لیتری قرار داده شد. سپس پارامترهای دستگاه شامل : فاصله سوزن تا جمع‌کننده ۷ سانتیمتر، ولتاژ دستگاه ۱۷ کیلوولت، نرخ تزریق ۳ میلی‌لیتر بر ساعت و سرعت چرخش جمع‌کننده ۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. بعد از یک ساعت کار دستگاه، لایه نازکی از نانوالیاف پلیمری حاوی نانوذرات اکسید آهن بر روی جمع‌کننده تشکیل شد. مورفولوژی و قطر نانوالیاف حاصل از فرایند الکتروریسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.

مطالعات جذبی جهت بررسی کارایی نانوالیاف کامپوزیتی کیتوزان / نانو ذرات اکسید آهن

جهت انجام مطالعات جذبی نانوالیاف کامپوزیتی، ابتدا طول موج بیشترین جذب مربوط به سم مالاتیون مشخص شد. بدین منظور محلولی با غلظت ppm ۲۰۰ از سم مالاتیون تهیه شد و جذب آن توسط دستگاه طیف سنج ماورا بنفش/ مرئی قرائت شد. بیشترین جذب محلول در طول موج ۲۲۰ نانومتر مشاهده شد که با اطلاعات مندرج در مقالات مطابقت دارد.

مطالعات جذبی جهت بررسی کارایی نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از مقدار مشخصی از نانو کامپوزیت تهیه شده که در تماس با محلول سم مالاتیون قرار داشت، انجام شد و برای بدست آوردن پارامترهای بهینه جذب ترکیب مالاتیون ، از قبیل pH، مقدار جاذب و زمان تماس هر بار یکی از این عوامل مؤثر در جذب را تغییر داده و با ثابت نگه داشتن بقیه فاکتورها، مقدار بهینه تعیین شد. جهت محاسبه درصد جذب از رابطه زیر استفاده شد:

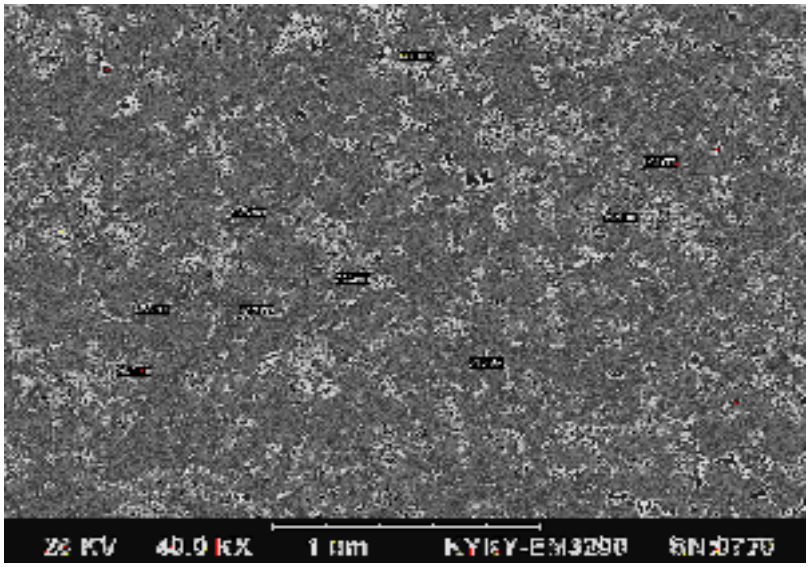
$$\text{درصد جذب} = (C0 - Ct/C0) \times 100$$

به منظور بهینه سازی مقدار جاذب، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از محلول سم مالاتیون با غلظت ppm ۱۰۰ در ۱۰ بشر ریخته شد و مقادیر مختلف از جاذب (به ترتیب ۰,۱ تا ۱,۰ گرم) به محلول اضافه شد و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس جاذب واکنش توسط سانتریفیوژ جداشد و جذب محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت مالاتیون با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۲۰ نانومتر مطالعه شد.

به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه مالاتیون بر میزان جذب توسط جاذب، محلول هایی با غلظت های ppm ۵۰ تا ۱۵۰ نسبت به سم مالاتیون در pH=7 تهیه شد. به ۱۰۰mL از این محلول ها به طور جداگانه مقدار ۰,۷ گرم از هریک از جاذب نانو کامپوزیتی اضافه و به مدت نود دقیقه بوسیله هم زن مکانیکی هم زده شد. سپس جاذب ها از محلول جدا و محلول صاف شده برای تعیین مقدار سم مالاتیون باقیمانده مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل های ۴ تا ۶ خلاصه شده اند.

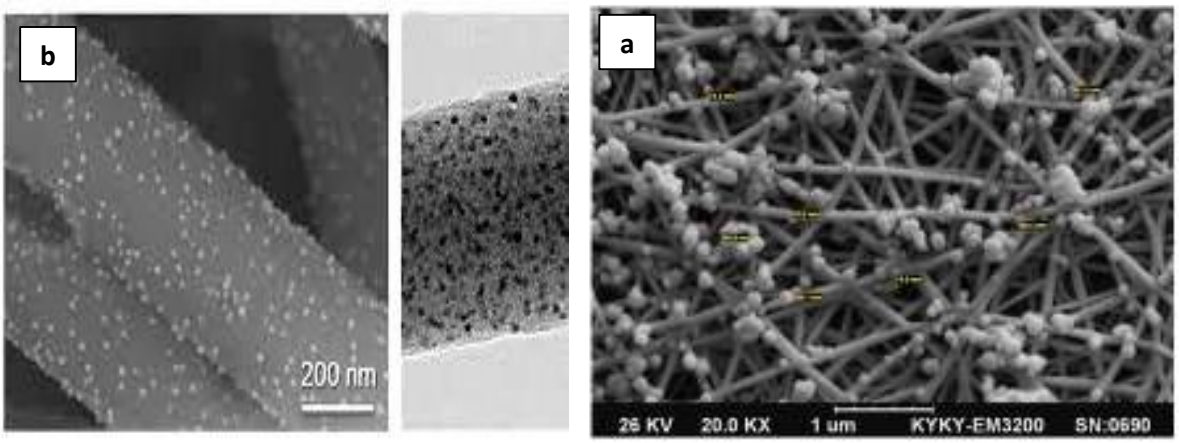
نتایج

بررسی مورفولوژی نانوذرات اکسید آهن تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونیSEM با بزرگنمایی ۴۰ هزار برابر انجام شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد میانگین اندازه نانوذرات در این ساختار ۴۵ نانومتر می‌باشد (شکل ۱).



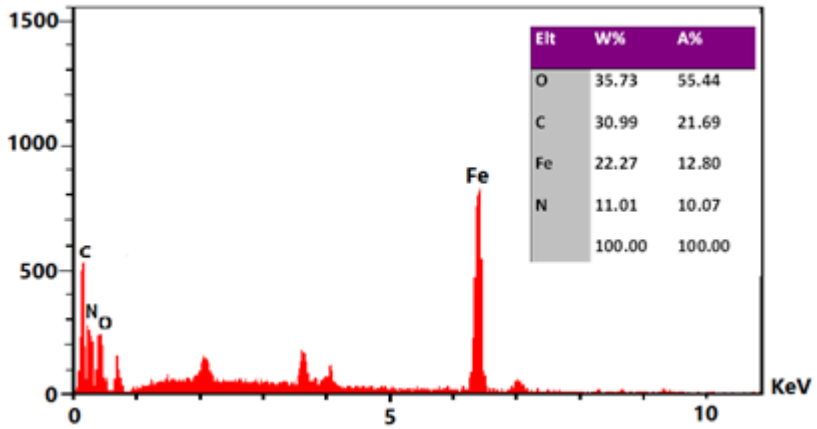
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانو ذرات اکسید آهن تهیه شده با عصاره پوست پسته

همچنین بررسی مورفولوژی و ویژگی سطح نانوالیاف کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM انجام شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد میانگین اندازه قطر نانوالیاف در این ساختار حدود ۴۰ نانومتر می‌باشد. همچنین وجود ذرات نانومتری اکسید روی با میانگین اندازه ۴۷ نانومتر در تصویر دیده می‌شود (شکل ۱).



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) و عبوری (b) از نانو الیاف کیتوزان حاوی نانوذرات اکسید آهن

جهت تعیین عناصـــر موجود در ســـاختار نانو کامپوزیت آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDX انجام شد. نتـایج آنـالیز نمونه علاوه بر تایید وجود عنصـــر آهن، وجود عناصر کربن و اکسیژن و نیتروژن را در نمونه نانو کامپوزیتی سـاخته شـده نشـان می‌دهد و تثبیت نانوذرات اکسـید آهن درون نانو الیاف پلیمری کیتوسان را تایید می‌کند (شکل ۳).

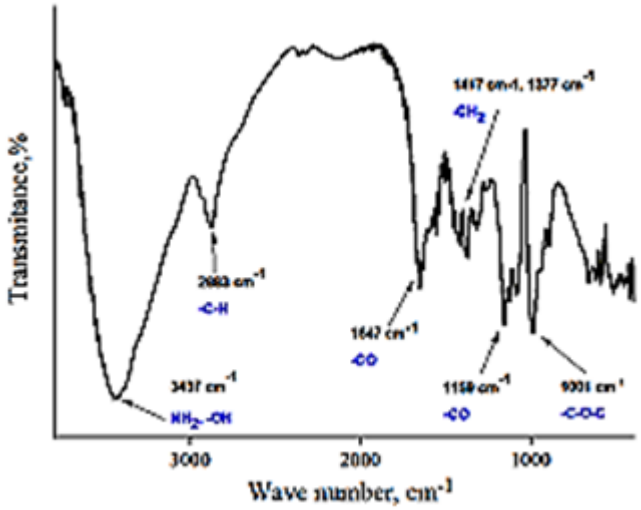


شکل ۳- آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه نانو الیاف کامپوزیتی کیتوزان حاوی نانوذرات اکسید آهن

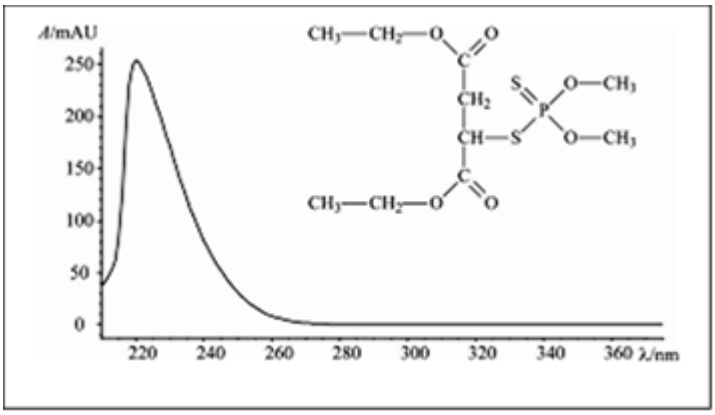
همچنین بـه منظور تـاییـد گروه هـای عـاملی در نمونـه نـانـوالیـاف، از طیف ســـنج مـادون قرمز (FTIR) و در محدوده $400\ cm^{-1}$ تا ۴۰۰۰ اسـتفاده شد. وجود پیک قوی در نـاحیـه۱۱۵۶ و $1647cm^{-1}$ وجود پیونـدهـای C-O و C=O را نشان می‌دهد و حضور ترکیب کیتوسان را در نمونه نانو الیاف تایید می‌کند (شکل ۴).

نتـایج مطالعات جذبی فیلتر نانو کامپوزیتی در حذف سم مالاتیون

نتایج جذب محلول حاوی سـم مالاتیون نشـان داد بیشترین جذب در طول موج حدود ۲۲۰ نانومتر مشـاهده می‌شـود که با اطلاعات مندرج در مقالات مشابهت دارد(۱۴) (شکل ۵).



شکل ۴- طیف مادون قرمز از نانو کامپوزیت پلیمری کیتوسان



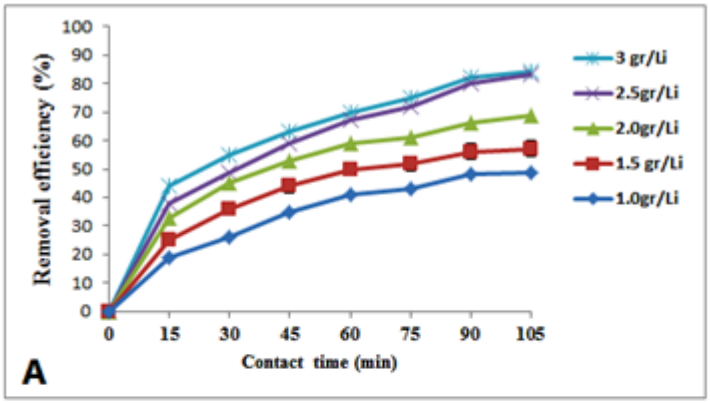
شکل ۵- طیف جذبی ماورا بنفش سم مالاتیون

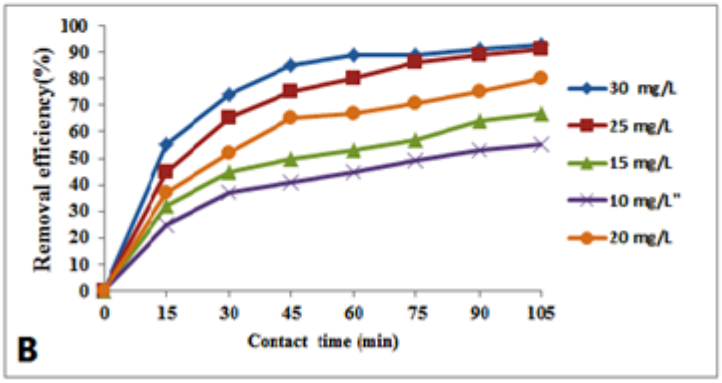
در ادامه تاثیر میزان جاذب و مقدار جذب شونده در فرایند حذف سم مالاتیون مورد بررسی قرار گرفت. شکل A ۶ اثر میزان جاذب را در حذف سم مالاتیون از محیط آبی نشان میدهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود با افزایش مقدار جاذب از ۱ گرم به ۳ گرم میزان جذب سم مالاتیون افزایش پیدا کرد. با افزایش میزان جاذب از ۲,۵ گرم به ۳ گرم تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل میزان ۲,۵ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد (شکل A ۶).

شکل B ۶ اثر میزان سم را در فرایند جذب از محیط آبی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود با افزایش مقدار سم از ۱۰ میلی گرم بر لیتر به ۳۰ میلی گرم بر لیتر میزان جذب سم مالاتیون افزایش پیدا می‌کند. با افزایش میزان جاذب از ۲۵ میلی گرم بر لیتر به ۳۰ میلی گرم بر لیتر تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل میزان ۲۵ میلی گرم بر لیتر به عنوان کمترین مقدار سم جذب شده انتخاب شد (شکل B ۶).

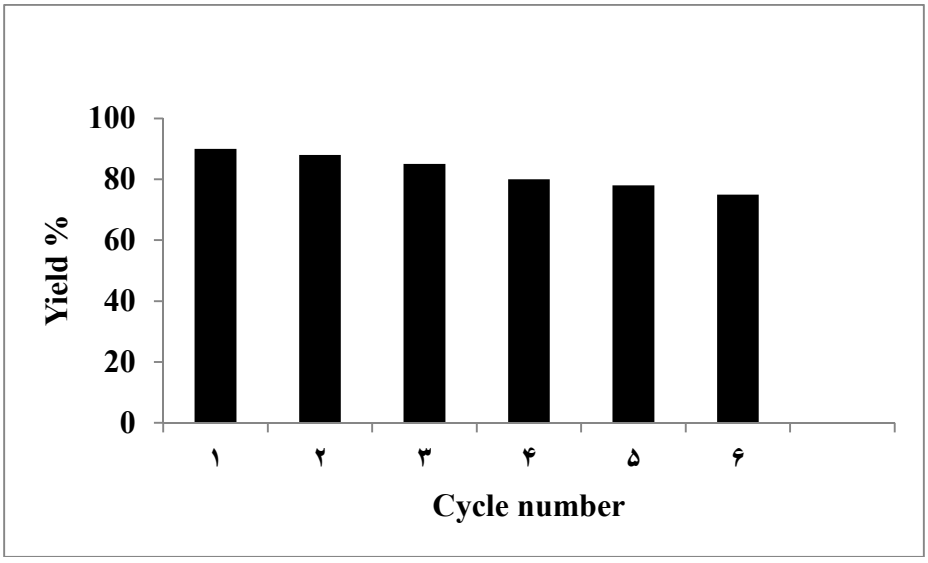
بررسی امکان استفاده مجدد از نانو کامپوزیت

با توجه به نمودار شکل ۵ ظرفیت جذب سم مالاتیون توسط جاذب پس از سه بار استفاده از آن بالای ۸۵ درصد و بعد از ۶ بار استفاده حدود ۷۵ درصد است.





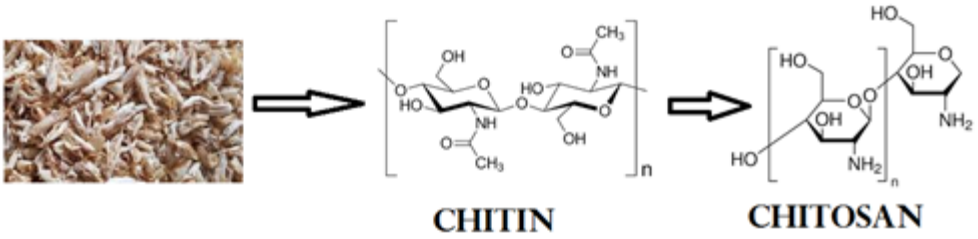
شکل ۶- A) اثر میزان جاذب در حذف سم مالاتیون B) اثر میزان سم مالاتیون در فرایند جذب



شکل ۷- امکان استفاده مجدد از نانو کامپوزیت

بحث

تولید پسماند ناشی از مواد غذایی تهدیدی اساسی برای منابع طبیعی بوده و موجب مشکلات جدی زیست محیطی می‌گردد (۱۵). لذا حذف آلودگی‌های ناشی از پسماندهای خوراکی از اولویت‌های زیست محیطی به شمار می‌آید. در این کار پژوهشی از ضایعات پوست میگو جهت تهیه پلیمر کیتوزان استفاده شد.



شکل ۸ - استخراج کیتین و کیتوسان از ضایعات میگو

ضایعات سخت پوستان از جمله میگو وخرچنگ حاوی مقدار زیادی ترکیب کیتین است. کتین یک ماده مشتق شده گلوکزی است و ساختار اصلی دیواره و پوسته سلولی این سخت پوستان را تشکیل می‌دهد. کیتین قابل تبدیل به ترکیب دیگری به نام کیتوسان است که پس از فرآوری کیتین به دست می‌آید. کیتوسان ترکیبی زیست سازگار و دارای گروه‌های عاملی فعال آمین است که علاوه بر کاربردهای پزشکی می‌تواند در تصفیه آب به عنوان جاذب مواد مختلف مورد استفاده قرار گیرد (۱۶). در این کار پژوهشی نانو الیاف کیتوسان پس از استخراج از ضایعات پوست میگو با استفاده از روش الکتروریسی تهیه شد. در ادامه نانو فیلتر کامپوزیتی کیتوزان و نانوذرات اکسید آهن به روش سبز با استفاده از عصاره پوست سبز پسته تهیه شد و به عنوان فیلتر جدید جهت حذف سموم کشاورزی مورد استفاده قرار گرفت.

نانوذرات اکسید آهن به علت سطح بالای آن به نسبت حجم، به طور گسترده ای با خواص فوق العاده پارامغناطیس قوی روبرو می‌شوند. این نانو ذرات به دلیل خواص پارامغناطیسی و سازگاری زیستی و غیر سمی بودن آن، توجه قابل توجهی را در حوزه محیط زست به خود جلب کرده‌اند. همچنین خاصیت پارامغناطیسی بالای این نانوذرات منجر به جداسازی سریع و آسان این نانوذرات توسط میدان مغناطیسی خارجی شده و استفاده از آنها را در فرایند جذب و جداسازی مواد تسهیل می‌کند.

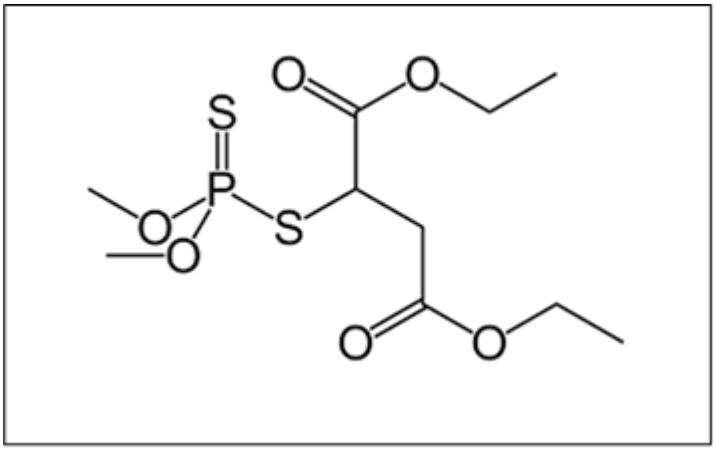
در دنیای امروز جهت کاهش خطرات مواد شیمیایی، نیاز به تهیه نانو ذرات مختلف با روش های سازگار با محیط زیست بدون بکارگیری مواد شیمیایی سمی و خطرناک وجود دارد. آلودگی‌های محیط‌زیستی مانند آلودگی‌های شیمیایی و فیزیکی می‌تواند در اثر انواع فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی که برای تولید نانوذرات استفاده می‌شود، ایجاد شود. بنابراین، پژوهشگران تلاش‌های بسیاری برای سنتز نانومواد توسط فرآیند سازگار با محیط زیست با استفاده از موجودات زنده، باکتری ها و عصاره‌های گیاهی انجام داده‌اند. استفاده از عصاره گیاهان به ویژه عصاره ضایعات گیاهی به عنوان یک رویکرد جدید و سازگار با محیط زیست میتواند جایگزین روش های شیمیایی تولید نانو ذرات شود (۱۷).

سنتز نانو فلزها با استفاده از عصاره‌های گیاهی به‌دلیل کم خطر بودن آن بر محیط‌زیست و ایمنی‌زیستی بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (۱۸). انواع عصاره‌های گیاهی حاوی مواد احیاکننده ای هستند که وقتی نمک‌های

فلزی در معرض آن قرارمی‌گیرند، باعث کاهش آن‌ها به یون‌های فلزی و تولید نانو ذرات می‌شوند. همچنین استفاده از عصاره ضایعات گیاهی به دلیل اقتصادی بودن و عدم نیاز به نگهداری، برتر از سایر نمونه‌های زیستی است که می‌تواند در مقیاس صنعتی و وسیع نیز مورد استفاده قرار گیرد. ضایعات گیاهی مختلف از جمله پوست میوه‌ها که معمولا دور ریخته می‌شود از نظر ترکیبات شیمیایی، بسیار غنی بوده و می‌توان از آن برای سنتز مواد مختلف استفاده کرد(۱۹).

در این کار پژوهشی نانو کامپوزیت تهیه شده از کیتوسان و نانوذرات اکسید آهن جهت حذف سموم شیمیایی از جمله سم مالاتیون مورد استفاده قرار گرفت.

مالاتیون حشره‌کشی از گروه ارگانوفسفره‌ها با خاصیت غیرسیستمیک و اثرتماسی وگوارشی است که توانایی آن در مهار آنزیم کولین استراز در سیستم عصبی جانوران است. مالاتیون جهت کنترل طیف وسیعی از حشرات سخت مانند ملخها، حشرات مکنده ، لارو پروانه‌ها روی محصولات مختلفی از جمله درختان میوه و محصولاتی نظیر صیفی‌جات و جالیز و گیاهان صنعتی مانند چغندرقند، یونجه و گیاهان زینتی مصرف می‌گردد (شکل ۹).



شکل ۹- ساختار سم مالاتیون

در این کار پژوهشی استفاده از نانو کامپوزیت کیتوسان / اکسید آهن منجر به حذف سم مالاتیون از محلول آن شده است. نتایج این آزمایش نشان داد با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب توسط نانو کامپوزیت افزایش و مقدار سم مالاتیون موجود در محیط کاهش می‌یابد. افزایش درصد جذب توسط نانو کامپوزیت در این آزمایش به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول های ماده جذب شونده به مکان های جذب روی سطح جاذب است. بیشترین میزان حذف سم مالاتیون پس از گذشت ۹۰ دقیقه به دست آمد. پس از گذشت این زمان درصد حذف آلاینده تغییر چندانی نمی‌کند که می‌توان آن را نتیجه ایجاد تعادل بین سطح جاذب و مولکول های جاذب دانست. همچنین با افزایش مقدار سم مالاتیون از ۱۰ میلی گرم تا ۲۵ میلی گرم میزان جذب افزایش می‌یابد. با این حال با افزایش میزان سم مالاتیون تا ۳۰ میلی گرم تغییری در میزان جذب اتفاق نمی‌افتد. این موضوع می‌تواند ناشی از پر شدن مکان های فعال روی سطح جاذب و ثابت شدن ظرفیت جذب جاذب باشد.

نتیجه گیری

آلودگی حاصل از ضایعات مواد خوراکی مشکلات زیست محیطی فراوانی را به دنبال دارد.ضایعات آبزیان از جمله پوست میگو می‌توانند به عنوان یکی از منابع عمده تامین کننده پلیمرهای زیستی مانند کیتوسان مورد استفاده قرار گیرد. نانوفیلترهای کامپوزیتی تهیه شده از ضایعات خوراکی، ساختارهای نانو متری جدیدی هستند که توانایی بالایی در حذف آلاینده های زیست محیطی مختلف دارند. همچنین سنتز سبز نانوذرات به عنوان یک رویکرد دوستدار محیط زیست می‌تواند جایگزین روش های شیمیایی تولید نانو مواد شود. در این تحقیق سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از ضایعات پوست پسته انجام شد و در تهیه فیلتر نانو کامپوزیتی کیتوزان/ اکسید آهن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد فیلتر نانوکامپوزیتی به دست آمده، کارایی خوبی در حذف سموم کشاورزی مانند مالاتیون دارد. بنابراین این جاذب میتواند به عنوان یک جاذب موثر، ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست جهت حذف سموم شیمیایی از منابع آبی مورد استفاده قرار گیرد.

References

1- Lee K-T, Chen W-H, Sarles P, Park Y-K, Ok YS. Recover energy and materials from agricultural waste via thermochemical conversion. One Earth. 2022;5(11):1200-4.

2- Nanda S, Berruti F. Municipal solid waste management and landfilling technologies: a review. Environmental Chemistry Letters. 2021;19(2):1433-56.

3- Ravanipour M, Bagherzadeh R, Mahvi AH. Fish and shrimp waste management at household and market in Bushehr, Iran. Journal of Material Cycles and Waste Management. 2021;23(4):1394-403.

4- Santos VP, Marques NSS, Maia P, Lima MAB, Franco LO, Campos-Takaki GM. Seafood Waste as Attractive Source of Chitin and Chitosan Production and Their Applications. International journal of molecular sciences. 2020;21,12-25.

5- Amiri H, Aghbashlo M, Sharma M, Gaffey J, Manning L, Moosavi Basri SM, et al. Chitin and chitosan derived from crustacean waste valorization streams can support food systems and the UN Sustainable Development Goals. Nature Food. 2022;3(10): 822-8.

6- Guarnieri A, Triunfo M, Scieuzo C, Ianniciello D, Tafi E, Hahn T, et al. Antimicrobial properties of chitosan from different developmental stages of the bioconverter insect Hermetia illucens. Scientific Reports. 2022;12 (1):8084.

7- Zamora-Ledezma C, Negrete-Bolagay D, Figueroa F, Zamora-Ledezma E ,Ni M, Alexis F, et al. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. Environmental Technology & Innovation. 2021;22:101504.

8- Shao S, Zeng F, Long L, Zhu X, Peng LE, Wang F, et al. Nanofiltration Membranes with Crumpled Polyamide Films: A Critical Review on Mechanisms, Performances, and Environmental Applications. Environmental Science & Technology. 2022;56(18):12811-27.

9- Hussein AK. Applications of nanotechnology in renewable energies-A comprehensive overview and understanding. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015;-42:460-76.

10- Jamkhande PG, Ghule NW, Bamer AH, Kalaskar MG. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2019;53:101174.

11- Jadoun S, Arif R, Jangid NK, Meena RK. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. Environmental Chemistry Letters. 2021;19(1):355-74.

12- Kumar H, Bhardwaj K, Dhanjal DS, Nepovimova E, Şen F, Regassa H, et al. Fruit Extract Mediated Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: A New Avenue in Pomology Applications. International Journal of Molecular Sciences. 2020;21(22):8458.

13- Toghiani J, Fallah N, Nasernejad B, Mahboubi A, Taherzadeh MJ, Afsham N. Sustainable Pistachio Dehulling Waste Management and Its Valorization Approaches: A Review. Current Pollution Reports. 2022.

14- Lee S-Y, Jang D-I, Kim D-Y, Yee K-J, Nguyen H-Q, Kim J, et al. UV laser decontamination of chemical warfare agent simulants CEPS and malathion. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021;406:112989.

15- Morone P, Koutinas A, Gathergood N, Arshadi M, Matharu A. Food waste: Challenges and opportunities for enhancing the emerging bio-economy. Journal of Cleaner Production. 2019;221:10-6.

16- Bakshi PS, Selvakumar D, Kadirvelu K, Kumar NS. Chitosan as an environment friendly biomaterial–a review on recent modifications and applications. International Journal of Biological Macromolecules. 2020; 150:1072-83.

17- Rana A, Yadav K, Jagadevan S. A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity. Journal of Cleaner Production. 2020;272:122880.

18- Salem SS, Fouda A. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview. Biological Trace Element Research. 2021; 199(1):344-70.

19- Soto KM, Quezada-Cervantes CT, Hernández-Iturriaga M, Luna-Bárcenas G, Vazquez-Duhalt R, Mendoza S. Fruit peels waste for the green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity against foodborne pathogens. LWT. 2019;103:293-300.

Vol.3/No.1/Summer 2023/Pages 36-48 https://www.qafj.iauk.ac.ir

Application of Shrimp Skin Waste in Green Synthesis of Polymer Nanocomposite Containing Iron Oxide Nanoparticles to Remove Chemical Toxins from Water Sources

Roya Behrooz[1], Dadkhoda Ghazanfari[2], Nahid Rastakhiz[3*], Enayatollah Sheikhhosseini[2], Sayed Ali Ahmadi[3]

1-PhD Student, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
2- Associate Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
3- Assistant Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
* Corresponding Author: n.rastakhiz@iauk.ac.ir
Received: 27/3/2023, Accepted: 2/5/2023

Abstract

The increase in the production of food waste and their entry into the environment through urban waste has created many problems for biological resources. Therefore, it is very important to present new methods in the elimination and optimal use of food waste. Preparation of polymer nanocomposites from food waste is one of the methods of optimal use of these materials. In this research work, chitosan polymer nanocomposite containing iron oxide nanoparticles was prepared using shrimp skin waste and pistachio green skin extract. Also, the effectiveness of this composite as a filter in removing malathion poison from water sources was investigated in different conditions of poison concentration, amount of adsorbent and pH. The results of examining the morphology and surface characteristics of the prepared nanocomposite using electron microscope images show that the average diameter of nanofibers in this structure is about 40 nm. Also, the presence of iron oxide nanometer particles with an average size of 47 nm can be seen in the structure. Also, the results of absorption test by nano adsorbent showed that the maximum amount of absorption of malathion poison is 90% at pH=7 and with 0.7 grams of adsorbent.

Key words: Iron oxide, Pistachio skin, Shrimp skin, Waste, Chitosan