

بررسی کارایی جاذب نانوفیبرلیگنوسلولزی در حذف سرب از محلول‌های آبی

چکیده

در حال حاضر آلودگی آب به فلزات سنگین مانند سرب به دلیل عدم تجزیه‌پذیری، خاصیت تجمع‌پذیری و ایجاد بیماری‌ها و اختلالات مختلف جسمی منجر به نگرانی‌های عمده شده است. اخیراً توجه زیادی به حذف یون‌های فلزی با استفاده از جاذب‌های زیستی به دلیل ارزان بودن، توانایی ذاتی برای واکنش با فلزات و فراوانی به علت طبیعی بودن شده است. هدف از انجام این مطالعه ارزیابی کارایی جاذب نانوفیبرلیگنوسلولز (نانوفیبرسلولز حاوی لیگنین و همی سلولزها) در حذف فلز سنگین سرب است. فرآیند جذب به صورت ناپیوسته و در شرایط آزمایشگاهی با تأکید بر اثرات پارامترهای مختلفی مانند pH، غلظت سرب و مقدار جاذب بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفهیم بهتر فرآیندهای جذب، ایزوترم‌های تعادلی تعیین شد. برای بررسی دمای جذب واکنش (دمای محلول) پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) محاسبه شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد، تحت شرایط بهینه حداکثر حذف مؤثر در pH برابر ۶، غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب، مقدار جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر نانو فیبر لیگنوسلولز و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، برابر ۹۹/۸ میلی‌گرم بر گرم بوده است. نتایج بررسی داده‌ها نشان داد هر دو مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ به خوبی می‌توانند جذب عنصر سرب را توجیه کنند، اما مدل لانگمویر در مقابل فرن‌دلیچ برآزش بهتری با داده‌های جذب سرب دارد؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که جاذب نانوفیبرلیگنوسلولز به‌طور فراوانی در حذف فلز سرب از محلول‌های آبی مؤثر است. نتایج حاصل از ترمودینامیک جاذب بیانگر خود به خودی، گرمازا بودن و افزایش میزان بی‌نظمی واکنش بوده است. بررسی تصاویر TEM بیانگر فیبری و شبکه‌ای بودن جاذب نانوفیبرلیگنوسلولز بوده است.

واژگان کلیدی: جذب زیستی، نانو فیبرلیگنوسلولز، سرب، محلول‌های آبی.

سعیده رستگار^{۱*}

حسن رضایی^۲

حسین یوسفی^۳

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد آلودگی محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۲ استادیار گروه آلودگی محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۳ استادیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

saeedehrastgar@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۵

مقدمه

امروزه آلودگی محیط‌زیست به انواع ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی، به علت توسعه سریع صنایع شیمیایی و ورود انواع ترکیبات سمی به محیط‌زیست، به تهدیدی جدی تبدیل شده است. به‌طوری‌که فلزات سنگین به علت

عدم قابلیت تجزیه زیستی، سمیت بسیار بالا، قابلیت تحرک زیاد، تجمع در بافت‌های موجودات زنده، مشکلات بسیار جدی را برای انسان‌ها و سایر موجودات در محیط-زیست سبب شده است [۱ و ۲]. این فلزات از طریق فعالیت‌های صنعتی مانند آب‌کاری، ذوب و تصفیه فلزات، معادن، نیروگاه‌ها و نظیر آن‌ها وارد محیط‌زیست می‌شوند.

سرب، از متداول‌ترین فلزات آلوده‌کننده است که حتی در غلظت‌های کم (کمتر از ۱۵ میکروگرم در لیتر) برای موجودات زنده و انسان سمی است [۳]. این فلز سنگین، دارای سمیت شدیدی است و به علت ایجاد صدمات مغزی و آسیب به سیستم عصبی، کلیه و دستگاه گوارش به-خصوص در کودکان، جزء خطرناک‌ترین فلزات محسوب می‌گردد. به همین دلیل، ورود فلزات سنگین به محیط-زیست، یک تهدید جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم تلقی می‌گردد؛ بنابراین توسعه روش‌هایی که بتواند فلزات سنگین را از محیط‌زیست حذف کند، بسیار مهم است [۳]. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب توصیه شده است که از میان آن‌ها می‌توان به روش‌هایی نظیر فیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون شیمیایی یا احیا و نظیر این‌ها اشاره کرد که این روش‌ها بسیار گران و پرهزینه هستند [۴]. بیشتر روش‌های مذکور، نه تنها گستره محدودی دارند، بلکه نیاز به سرمایه‌گذاری اولیه، هزینه‌های عملیاتی و بهره‌برداری بالا داشته و حتی باعث تولید پساب ثانویه می‌شود. لذا در سال‌های اخیر، جذب سطحی به‌عنوان یکی از بهترین روش‌های موجود مطرح است. این روش در مقابل انواع متداول از مزایایی همچون مقرون‌به‌صرفه بودن، قابلیت جذب انتخابی، قابلیت احیا و بازیابی فلزات، زیادبودن نسبی سرعت فرآیند و عدم تولید لجن برخوردار است. به‌خصوص در رابطه با جاذب‌های طبیعی که ارزان‌قیمت بوده و به‌راحتی در دسترس می‌باشند. برخی از انواع آن‌ها در طبیعت به‌وفور یافت و در برخی از فعالیت‌ها هم به‌صورت زائدات بلااستفاده تولید می‌شوند [۵]. امروزه نانو فناوری نقش بسیار مهمی در پیشرفت‌های علمی و فناوری کشورهای مختلف جهان دارد. اساس این فناوری بر پایه ساخت و طراحی مواد و سیستم‌هایی با ساختارهای نانو است. از ویژگی‌های اصلی نانو مواد، ابعاد بسیار کوچک و دارا بودن نسبت زیاد سطح به حجم است که قابلیت بهتری را برای جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی فراهم می‌نماید [۶]. اخیراً تولید نانو پلیمرهای زیستی به علت عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین مواد اولیه آن‌ها و زیست‌تخریب‌پذیر بودن به‌عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین موردتوجه اکثر محققان قرار گرفته است [۷].

سلولز که از اعضای خانواده پلی ساکاریدها است، فراوان-ترین پلیمر زیستی و ماده تجدیدشونده طبیعی است که میلیون‌ها سال در طبیعت تولیدشده و دارای دسته‌های رشته‌مانندی به نام ریز لیفچه (نانوفیبریل) است که قطر آن‌ها ۳ تا ۳۰ نانومتر است. لذا این ریز لیفچه‌ها جزء نانو فیبرها دسته‌بندی می‌شوند. در واقع نانو الیاف سلولز، یکی از نازک‌ترین و ظریف‌ترین فیبرها در طبیعت است که دارای ویژگی‌های جالبی، همچون تجدیدپذیری، مقاومت مکانیکی زیاد، سطح ویژه زیاد و مواد اولیه ارزان و فراوان می‌باشند [۸]. نانوفیبر لیگنوسلولز متشکل از نانوفیبرسلولزی است که حاوی لیگنین و همی‌سلولزها است و ماده اولیه آن، نیز خمیر رنگ‌بری نشده مواد لیگنوسلولزی، مانند چوب است. در سال‌های اخیر محققین مختلف مواد مختلف را با اهداف جاذب برای حذف سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار داده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به بررسی حذف سرب از محلول‌های آبی با جاذب نانو فیبر الکترورسی توسط Deng و همکاران (۲۰۱۱)، حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده نانسولوز اصلاح‌شده با کربن توسط Rajawat و همکاران (۲۰۱۳) اشاره نمود [۹ و ۱۰]. همچنین برخی محققین مواد ترکیبی را برای حذف سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار دادند که نتایج آنان حاکی از موفق بودن این مواد برای جذب سرب بوده است. از جمله مهم‌ترین این تحقیقات می‌توان به کامپوزیت نانوفیبرسلولز و الکل برای حذف کروم و سرب [۱۱]، نانسولوز برای حذف کادمیوم، نیکل و سرب [۱۲] و لیگنوسلولز برای حذف مس [۱۳] اشاره نمود. هدف از مطالعه حاضر، بررسی کارایی جاذب نانولیکنوسلولز (نانوفیبرسلولز حاوی لیگنین و همی‌سلولزها) در حذف فلز سنگین سرب است. در این مطالعه از نانو فیبر لیگنوسلولزی، برای حذف یون سرب از محلول‌های آبی استفاده شد. همچنین تأثیر فاکتورهای مختلف و مؤثر در فرآیند جذب مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب سطحی با نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش مقایسه گردید. به‌علاوه، اثرات مقدار جاذب، غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و pH در میزان جذب بررسی شد و همچنین با استفاده از مدل‌های ایزوترم

گرم بر لیتر) تهیه شد. برای آماده‌سازی این محلول باید مقدار ۱۰۰۰ میلی‌گرم سرب در ۱ لیتر آب مقطر دو بار یونیزه حل شود. با داشتن جرم مولکولی سرب نیترات (۳۳۱/۰۲ گرم بر مول)، جرم مولکولی سرب (۲۰۷/۰۲ گرم بر مول) و درصد خلوص سرب نیترات (۰/۹۹) میزان گرم نمک سرب موردنیاز برای ساخت این محلول محاسبه و حدود (۱/۵۹۸ گرم) به دست آمد. پس از وزن کردن این مقدار نمک نیترات با رقیق‌سازی آن با استفاده از آب مقطر دو بار یونیزه، در بالن حجمی ۱۰۰۰ لیتری تهیه گردید. برای بررسی اثرات pH، غلظت جاذب (۰/۱، ۰/۳، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه فلز سنگین (۰/۲۰، ۰/۳۰، ۰/۴۰ و ۰/۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول از فلز سرب، در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری آماده شده و مقدار مشخصی از جاذب به هر ارلن اضافه شد و روی شیکر قرار گرفت. بعد از عمل اختلاط از دستگاه سانتریفیوژ، برای جداسازی جاذب از محلول استفاده شد. برای تعیین مقدار فلز جذب‌شده از دستگاه جذب اتمی، استفاده شده است. تمام آزمایش‌های جذب، در سیستم ناپیوسته انجام شد. میزان فلز جذب‌شده در حالت تعادل از معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)v}{M} \quad \text{رابطه ۱}$$

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

q بیانگر مقدار یون‌های فلزی جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه فلز قبل از جذب برحسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e غلظت فلز باقیمانده در محلول در حالت تعادل بعد از جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول برحسب لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم است. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار گردید و میانگین داده‌ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت [۱۴].

ایزوترم‌های جذب سطحی

مقدار ماده جذب‌شونده‌ای که یک جاذب می‌تواند آن را جذب نماید، تابعی از مشخصه‌ها مانند غلظت ماده جذب‌شونده و دما است. عموماً مقدار ماده جذب‌شده را، به‌صورت تابعی از غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در دمای ثابت به دست می‌آورند و تابع نتیجه را ایزوترم جذب

جذب لانگمویر و فروندلیچ و برای بررسی دمای جذب واکنش پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) محاسبه شد.

مواد و روش‌ها

تهیه جاذب و مواد شیمیایی

جاذب نانولیگنوسولوز از شرکت دانش‌بنیان نانوپین پلیمر خریداری شد. نیترات سرب $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم (جهت تنظیم pH)، همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند و آب مقطر (دو بار تقطیر جهت انجام آزمایش‌های ناپیوسته و رقیق سازی) خریداری گردید. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار استفاده شد. محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از نمک سرب نیترات در آب مقطر دو بار یونیزه تهیه شد و سایر محلول‌های فلزی موردنیاز برای آزمایش‌های بعدی از این محلول تهیه گردید.

تجهیزات آنالیز

دستگاه‌های مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌ها عبارت‌اند از دستگاه جذب اتمی شعله (ASS) مدل (Unicam- 919) برای به دست آوردن میزان غلظت تعادلی پایانی (غلظت فلز سنگین جذب‌شده)، pH متر مدل (AZ 86552) برای سنجش میزان pH، دستگاه انکوباتور شیکر مدل (IKA KS 4000 ic) ساخت آلمان با توجه به پارامترهای مورد آزمایش برای مخلوط شدن جاذب و جذب‌شونده استفاده شد و سانتریفیوژ مدل (HERMLE Z300) برای جداسازی ذرات معلق از محلول ساخت کشور آمریکا، ترازوی دیجیتالی مدل (BS-3003 BANDS) برای وزن کردن جاذب و فلز سرب با دقت بالا مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به‌منظور تعیین توزیع اندازه نانولیگنوسولوز و تعیین ویژگی‌های آن از دستگاه TEM استفاده شد.

آماده‌سازی محلول استاندارد سرب

از نمک سرب $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، با آب مقطر دو بار یونیزه، محلول استاندارد (مادری) فلز سرب (۱۰۰۰ میلی-

b: ثابت تعادل جذب برحسب لیتر بر میلی‌گرم (در دمای معین) مربوط به انرژی جذب [۴].
 $q = k_f C^{1/n}$ رابطه ۶

C_e : غلظت تعادلی یون‌های جذب‌شونده برحسب میلی‌گرم در لیتر
 K_f : ثابت ایزوترم فروندلیچ که نشان‌دهنده قدرت جذب است (میلی-گرم بر گرم)
 q : جرم فلز جذب‌شده بر روی جاذب (میلی‌گرم بر گرم)
 n : ثابت تعادل فروندلیچ که نشان‌دهنده انرژی پیوندهای بین فلز و جاذب است [۱] و [۴].

فرم خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است:
 رابطه ۷ $\text{Log} q_e = \text{log} k_f + \frac{1}{n} \text{log} C_e$

مقادیر n و k_f به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\text{log} q_e$ با تابع $\text{log} C_e$ به دست می‌آید.

روش بررسی ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی ترمودینامیک حذف، محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد. در این مرحله pH محلول‌ها بر روی pH بهینه تنظیم شد. به هر کدام از محلول‌های سرب، ۰/۳ گرم بر لیتر نانوفیبر لیگنوسولوز اضافه گردید و سپس در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد در داخل شیکر انکوباتور به مدت ۶۰ دقیقه به هم زده شد و در پایان ارلن‌های مورد استفاده از داخل شیکر انکوباتور خارج و با استفاده از سانتریفیوژ (با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه و زمان ۵ دقیقه دو فاز شد و محلول‌ها جهت اندازه‌گیری مورد آماده‌سازی قرار گرفتند. مطابق گزارش‌های منتشر شده در زمان ۶۰ دقیقه با غلظت‌های ورودی مشخص تقریباً بازدهی حذف به تعادل رسیده و با سرعت کمتری افزایش پیدا کرده است؛ بنابراین این زمان به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد [۱۳ و ۱۶]. داده‌های بخش ترمودینامیک از داده‌های حاصل از این بخش حاصل گردید. سپس تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل ترمودینامیک بررسی شده و نمودارهای مربوط به آن رسم گردید. به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، مقادیر $1/T$ در مقابل $\text{Ln} k_c$ رسم شد. شیب حاصل، بیانگر مقدار ΔH° برحسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدأ، بیانگر پارامتر ΔS°

سطحی می‌نامند [۱۵]. ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم، در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل‌وانفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مدنظر است. چندین مدل ایزوترم در دسترس است که متداول‌ترین آن‌ها مدل جذب تک لایه ای است که توسط لانگمویر در سال ۱۹۱۸ پیشنهاد گردید. از سایر مدل‌ها می‌توان به مدل جذب چندلایه‌ای اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ بیان گردید. در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که جذب در سایت‌های همگن بر روی جاذب اتفاق می‌افتد و در واقع به طور موفقیت‌آمیزی برای توصیف جذب تک لایه‌ای به کار می‌رود، در مقابل ایزوترم فروندلیچ، برای تشریح سیستم‌های ناهمگون کاربرد دارد [۸]. امروزه برای توصیف رفتار جاذب، معادلات و ایزوترم‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است. در این مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت و نتایج تجربی با معادلات مذکور مقایسه گردید.

مدل لانگمویر

$$\frac{ce}{q} = \frac{1}{q_e b} + \frac{C_e}{q_e} \quad \text{رابطه ۳}$$

$$q_e = \frac{q_{\max} \times C_e b}{1 + C_e b} \quad \text{رابطه ۴}$$

بعد از مرتب شدن داریم:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{رابطه ۵}$$

که مقدار q_{\max} (حداکثر ظرفیت جذب در شرایط تعادل) و b (ثابت تعادل جذب) به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار C_e/q_e به صورت تابعی از C_e به دست می‌آید.

C_e : غلظت تعادلی میلی‌گرم بر لیتر
 q_e : مقدار جذب فلز میلی‌گرم بر گرم
 q_{\max} : ظرفیت جذب بیشینه برحسب میلی‌گرم بر گرم

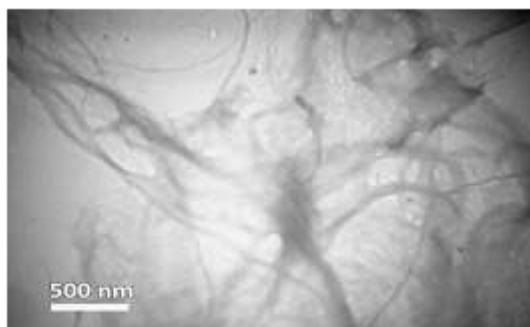
$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{رابطه ۱۰}$$

ΔG° بیانگر تغییرات انرژی آزاد استاندارد و برحسب $\text{J.mol}^{-1}\text{k}^{-1}$ است. ΔH° و ΔS° به ترتیب بیانگر آنتالپی و آنتروپی برحسب KJ.mol^{-1} ، R بیانگر ثابت جهانی گازها برحسب $314 \text{ J.mol}^{-1}\text{k}^{-1}$ ، T دمای مطلق برحسب کلین، K_c بیانگر ثابت تعادل و بدون مقیاس است [۱۸].

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمده از نانوفیبرلیگنوسولوز را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، این جاذب دارای قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر (محدوده نانومتری) و دارای ساختار فیبری و شبکه‌ای است. متوسط قطر آن 65 ± 10 نانومتر اندازه‌گیری شد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوفیبرلیگنوسولوز

مقادیر pH پایین‌تر، بین یون‌های مثبت H و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید. در نتیجه میزان جذب فلز در pH های پایین، کم است. افزایش pH، باعث افزایش بارهای منفی و یونیزاسیون محل‌های اتصال در گروه‌های پایه می‌شود. افزایش pH ثانویه بیش از ۶ باعث رسوب یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید شده، بنابراین میزان یون‌ها در محلول کاهش یافته و میزان جذب کم می‌شود [۲۰].

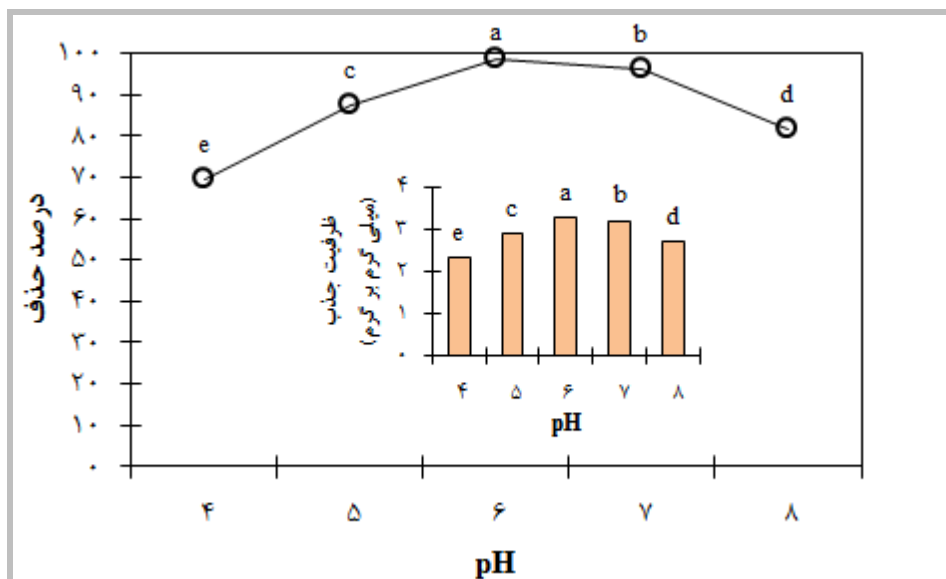
برحسب کیلوژول بر مول است. بعد از رسم منحنی و با محاسبه ΔH° و ΔS° خود به خودی بودن و گرمازا یا گرماگیر بودن فرایند جذب مشخص شد. سه پارامتر ترمودینامیکی که در مطالعه فرآیند جذب بایستی بررسی و تعیین مقدار گردند، عبارت‌اند از: انرژی آزاد استاندارد (ΔG°)، آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°). ترمودینامیک جذب سطحی سرب توسط نانوفیبر لیگنوسولوز و پارامترهای مرتبط با هر کدام به شرح زیر است [۱۷]. مقادیر ترمودینامیکی با استفاده از روابط ۸، ۹ و ۱۰ به دست آمد که به شرح زیر است:

$$G = -RT \ln K_c \quad \Delta \quad \text{رابطه ۸}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{رابطه ۹}$$

تغییرات pH در جذب

pH، فاکتور بسیار مهمی در فرآیند جذب زیستی است. تغییرات pH، بر فعالیت شیمیایی یون‌های فلزی موجود در محلول و همچنین فعالیت گروه‌های پایه و رقابت یون‌های فلزی با یکدیگر بسیار مؤثر است. در این آزمایش حداقل تغییرات pH برای فلز سرب، در محدوده‌ی ۴ تا ۸ است. داده‌های به دست آمده از آزمایش نشان می‌دهد، حداکثر جذب فلز سنگین سرب در محدوده pH ۶ تا ۷ است، شکل ۲ [۱۹ و ۲۰]. افزایش جذب با افزایش pH می‌تواند، به دلیل در دسترس بودن گروه‌های آنیونی، در سطح جاذب در فرآیند جذب فلز باشد. در



شکل ۲- اثر تغییرات pH در جذب سطحی سرب توسط نانو فیبر لیگنوسلولز: (۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر از فلز سرب در تماس با ۰/۳ میلی گرم جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان ۶۰ دقیقه)

باید کمترین مقدار از جاذب که قادر به پاسخگویی به نیازها باشد انتخاب گردد [۲۱ و ۲۲].

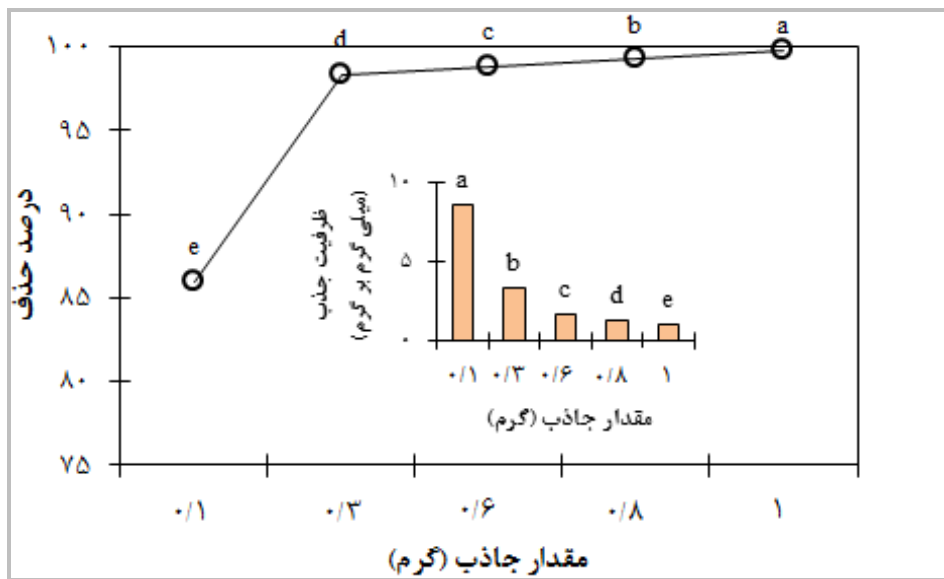
اثر تغییرات غلظت اولیه فلز در جذب

اثرات تغییرات غلظت اولیه فلز سرب بر ظرفیت جذب زیستی در شکل ۴ نشان داده شده است. تغییرات غلظت از ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که نمودار نشان می‌دهد، با افزایش غلظت اولیه فلز میزان جذب افزایش یافت تا جایی که تقریباً تغییرات بسیار کم و محلول اشباع شده است. با افزایش غلظت اولیه فلز، تعداد یون‌های فلزی در محلول زیاد می‌شود، رقابت برای دسترسی به محل‌های اتصال در سطح تماس افزایش یافته و تمام محل‌ها در معرض برخورد با یون‌ها قرار گرفته و فعال شده‌اند. با پر شدن محل‌ها در غلظت‌های بالاتر، سطوح اشباع می‌شوند و میزان جذب دیگر افزایش فراوانی ندارد و به یک‌روند ثابتی می‌رسد [۲۳].

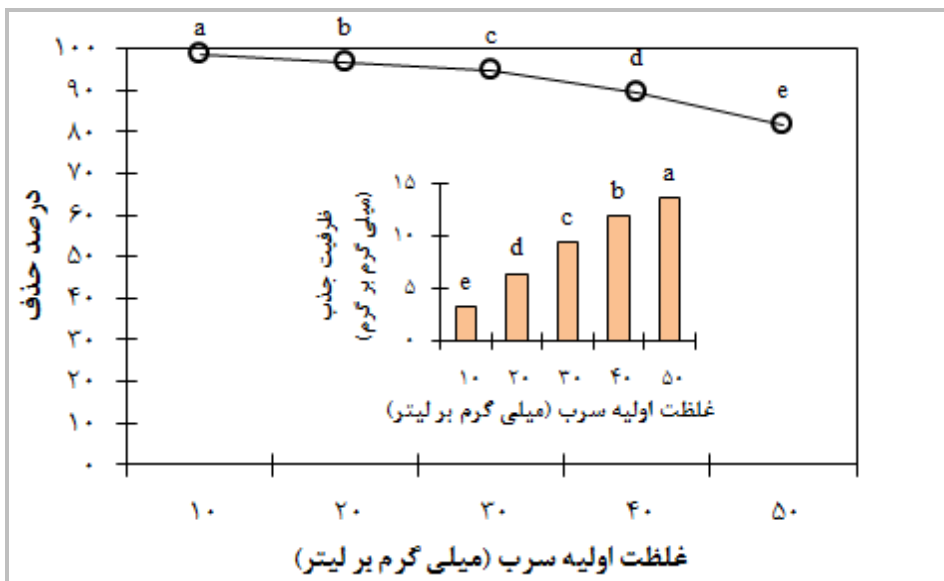
اثر تغییرات غلظت جاذب بر میزان جذب

یون‌های سرب

به‌منظور تعیین دوز مؤثر جاذب، آزمایش‌های بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب یون‌های فلزی سرب، توسط نانوفیبر لیگنوسلولزی انجام شد و با در نظر گرفتن مقدار جاذب که می‌تواند بیشترین مقدار جذب را داشته باشد، محدوده مقدار جاذب در نظر گرفته شد. شکل ۳ درصد حذف و ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف یون‌های فلزی سرب افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان‌های جذب در دسترس افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده می‌شود. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب، عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب در طی فرآیند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح آن می‌شود. در کاربردهای واقعی



شکل ۳- اثر تغییرات غلظت جاذب نانوفیبر لیگنوسولوز در جذب سطحی سرب (۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در تماس با غلظت‌های متفاوت جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۶، زمان ۶۰ دقیقه)



شکل ۴- اثر تغییرات غلظت اولیه فلز در جذب سطحی سرب به وسیله نانوفیبر لیگنوسولوز (۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی (۱۰-۵۰) میلی-گرم بر لیتر در تماس با ۰/۳ گرم جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۶، زمان ۶۰ دقیقه)

نتایج ایزوترم

بر اساس جدول ۱ مقدار فاکتور تفکیک وضعیت ایزوترم قابل تفسیر است، در صورتی که مقدار فاکتور تفکیک بین صفر و یک باشد، فرآیند جذب مطلوب و بیشتر از یک نامطلوب در نظر گرفته می‌شود [۷]. منحنی-های ایزوترمی که انحنا آن‌ها رو به بالا است، مطلوب خوانده می‌شود زیرا می‌توان بار نسبتاً زیادی را از سیالی با غلظت کم به دست آورد. منحنی‌های ایزوترمی که انحنا آن‌ها رو به پایین است، نامطلوب خوانده می‌شود چراکه بار

یکی از ویژگی‌های اساسی که از مدل لانگمویر به دست می‌آید، فاکتور تفکیک (R_L) است که جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم به کار می‌رود که می‌توان از آن برای ارزیابی مناسب بودن جاذب در جذب استفاده کرد. فاکتور تفکیک (R_L) به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad \text{رابطه ۷}$$

سطح جاذب همگن است و جذب سطحی عمدتاً به صورت تک لایه انجام می شود. ایزوترم های جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برای فلز سرب جذب شده به وسیله نانولیگنوسلولز در شکل ۵ و ۶ ارائه شده است.

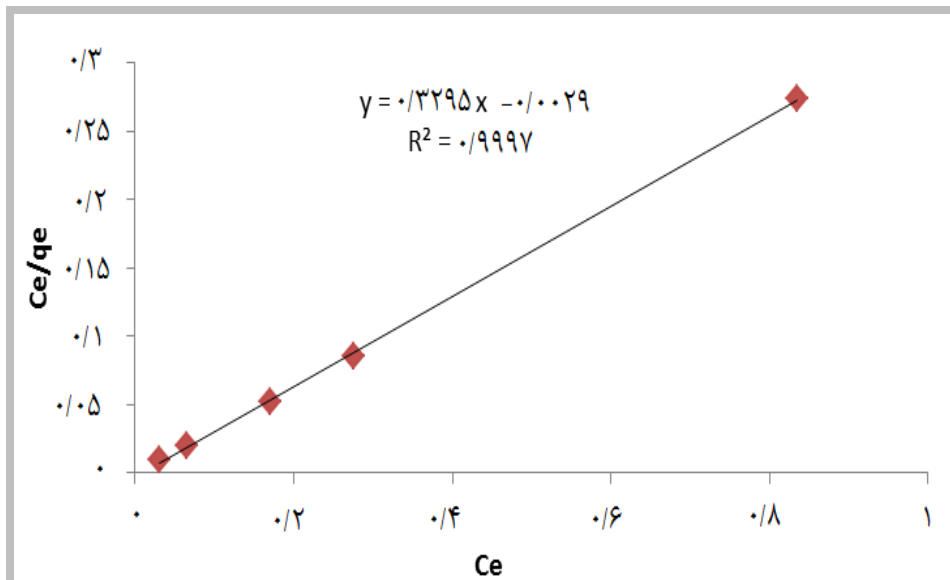
نسبتاً کمی از ماده جذب شده بر روی جامد نشست می کند. مقایسه ضرایب همبستگی مدل لانگمویر و فروندلیچ، نشان دهنده این امر است که مدل لانگمویر تطابق بهتری با داده های آزمایش دارد؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت که

جدول ۱- پارامتر تعادل R_L

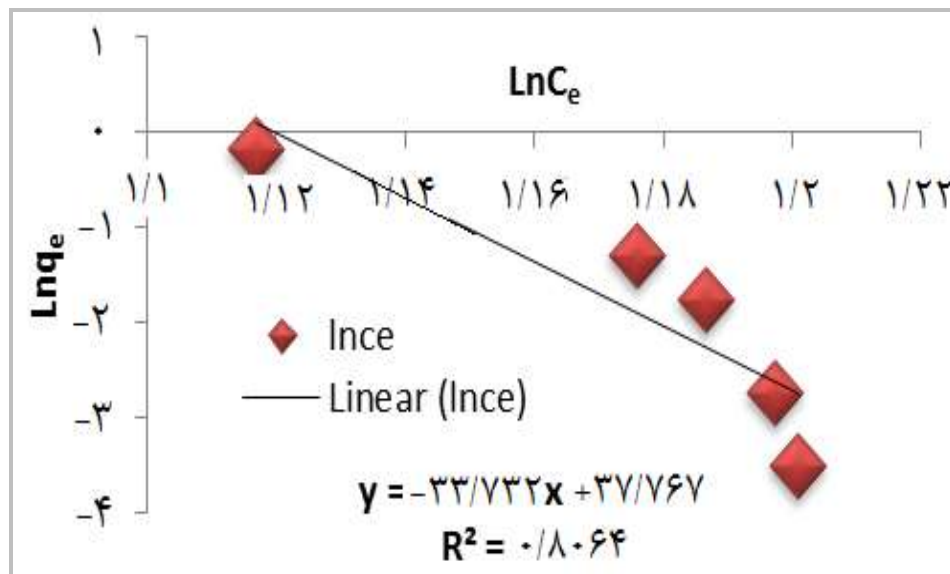
| $R_L > 1$ | $R_L = 1$ | $0 < R_L < 1$ | $R_L = 0$ | R_L |
|-----------|-----------|---------------|-------------|----------|
| غیرمطلوب | خطی | مطلوب | تغییرناپذیر | نوع همدم |

جدول ۲- پارامترها و ضرایب همبستگی مدل های ایزوترم جذب سرب در جاذب نانولیگنوسلولز

| مدل فروندلیچ | | | مدل لانگمویر | | |
|--------------|--------|-------|--------------|---------|-----------|
| R^2 | n | k_f | R^2 | b | q_{max} |
| ۰/۸۰۶۴ | ۴۱/۸۴۱ | ۳/۰۳۴ | ۰/۹۹۹۷ | ۱۱۳/۶۵۴ | ۰/۲۲۶۸ |
| | | | | | R_L |
| | | | | | ۳/۰۳۴ |



شکل ۵- ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای فلز سرب جذب شده به وسیله نانولیگنوسلولز



شکل ۶- ایزوترم های جذب سطحی فروندلیچ برای فلز سرب جذب شده به وسیله نانولیگنوسلولز

ترمودینامیک

بررسی ترمودینامیکی با توجه به مقادیر مثبت آنتالپی و افزایش راندمان جذب با افزایش دما حاکی از گرماگیر بودن واکنش است در حالی که در این تحقیق با افزایش دما راندمان جذب کاهش یافت که حاکی از گرمازا بودن واکنش بوده است و در نتیجه با نتایج حاصل از این تحقیق مغایرت داشته است [۲۴]. Labidi و همکاران (۲۰۱۶) از جاذب کیتین برای جذب مس استفاده کردند. نتایج حاصل از ترمودینامیک با توجه به مقادیر منفی آنتالپی و کاهش راندمان جذب با افزایش دما حاکی از گرمازا بودن واکنش جذب سرب بوده است و در نتیجه یافته‌های آن‌ها با نتایج حاصل از این تحقیق مطابقت داشته است [۱۷]. Momeni و Naghizadeh (۲۰۱۵) در تحقیقی به این نتیجه رسیدند که واکنش حذف سرب از لحاظ دمایی از نوع واکنش‌های گرماگیر است. علت این تناقض با نتیجه این تحقیق می‌تواند ناشی از نوع ماهیت جاذب مورد استفاده باشد [۱۶].

در این تحقیق با توجه به نتایج به دست آمده، فرآیند حذف سرب توسط نانو فیبر لیگنوسلولزی، از لحاظ استوکیومتری امکان پذیر بوده و دلالت بر خود به خودی بودن فرآیند جذب سرب دارد (جدول ۳). با افزایش دما، ΔG° (انرژی آزاد گیبس) کم تر شده و در نتیجه خود به خودی بودن فرآیند واکنش افزایش یافت. همچنین مقادیر منفی ΔH° (آنتالپی) نشان داد که فرآیند کلی واکنش مورد نظر گرمازا بوده یعنی با کاهش دمای محیط، میزان حذف افزایش یافت. تغییرات آنتالپی بالا بیانگر حساس بودن فرآیند جذب به دما بوده است. مقدار مثبت ΔS° (آنتروپی) نیز نشان داد که میزان بی نظمی در سطح مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب افزایش یافت [۱۷]. در واقع مقدار مثبت ΔS° نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است. Ge و همکاران (۲۰۱۶) از لیگنین برای حذف سرب استفاده کردند نتایج حاصل از

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی در حذف فلز سرب با استفاده از نانوفیبر لیگنوسلولز

| T(°C) | T (K) | ΔG (kJ mol ⁻¹) | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (J × mol ⁻¹ × K ⁻¹) |
|-------|-------|------------------------------------|--|---|
| ۱۵ | ۲۸۸ | -۵۱۶۹/۴ | -۲۹۹۴۲/۰۴ | +۷۷/۳۱۷۷۰۶ |
| ۲۰ | ۲۹۳ | -۷۹۷۳/۶۷ | | |
| ۲۵ | ۲۹۸ | -۱۰۰۵۲/۵ | | |
| ۳۰ | ۳۰۳ | -۷۰۹۲/۲۸ | | |
| ۴۰ | ۳۱۳ | -۳۸۲۴/۳۷ | | |

لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، برابر ۹۹/۸ میلی‌گرم بر گرم بوده است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد، با توجه به منفی بودن ΔH° به دست آمده در مورد جاذب نانولیگنوسلولز، واکنش گرمازا بوده و با کاهش دمای محیط میزان حذف افزایش یافت. مقادیر منفی ΔG° برای فرآیند جذب سرب توسط جاذب بیانگر این مطلب است که فرآیند جذب منجر به کاهش انرژی آزاد گیبس و در نتیجه خود به خودی بودن جذب سرب امکان پذیر بود. همچنین از مثبت به دست آمدن ΔS° دو جاذب می‌توان نتیجه گرفت که در طول فرآیند جذب سطحی بی نظمی افزایش یافت. در نهایت این که نانوفیبر لیگنوسلولز به دلیل

نتیجه‌گیری

جذب زیستی با استفاده از نانو مواد، تکنیک نسبتاً جدیدی است که توانایی و پتانسیل زیادی را در زمینه حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی، در تحقیقات گوناگون از خود نشان داده است و در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق جذب زیستی یون‌های فلزی سرب که جزء فلزات سنگین و سمی است، با استفاده از نانوفیبر لیگنوسلولزی با تأکید بر تغییرات pH، زمان، دما، دوز جاذب و غلظت اولیه فلز سنگین مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه حداکثر حذف مؤثر در pH برابر ۶، غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۳ گرم بر

تواند برای حذف سایر فلزات سنگین از منابع آبی به کار گرفته شود.

کارایی بالایی که دارد، با وجود تغییرات دما، زمان و دوز جاذب قادر به جذب زیاد فلز سرب از محلول آبی بوده و به دلیل سطح تماس وسیع و ساختار شبکه‌ای و فیبری می-

منابع

- [1] Rostami, K. and Joodaki, M.R., 2002. Some studies of cadmium adsorption using *Aspergillus niger*, *Penicillium austurianum*, employing an airlift fermenter. *Journal of chemical engineering*, 89(1-3):239-252.
- [2] Ahluwalia, S.S. and Goyal, D., 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Journal of bioresource technology*, 98(12):2243-2257.
- [3] Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Lorestani, A.A.Z., Ghorbani, F., Daneshi, A. and Sharifzadeh, M., 2008. Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *Hazardous materials*, 154(1-3):694-702.
- [4] Pamukoglu, M.Y. and Kargi, F., 2006. Batch kinetics and isotherms for biosorption of copper (II) ions onto pre-treated powdered waste sludge (PWS). *Hazardous materials*, 138(3):479-484.
- [5] Wang, L., Meng, C.G., Han, M. and Ma, W., 2008. Lithium uptake in fixed-pH solution by ion sieves. *Journal of colloid and interface science*, 325(1):31-40.
- [6] Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T. and Ueda, K., 2008. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of bioresource technology*, 99(9):3801-3809.
- [7] Chu, K.H., 2002. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: Adsorption equilibrium and kinetics. *Hazardous materials*, 90(1):77-95.
- [8] Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L. and Shukla, S.S., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Hazardous materials*, 95(1-2):137-152.
- [9] Deng, J., Kang, X. Chen, L., Wang, Y., Gu, Z. and Lu, Z., 2011. A nanofiber functionalized with dithizone by Co-electrospinning for Lead (II) Adsorption from aqueous media. *Hazardous materials*, 196:187-193.
- [10] Rajwat, D.S., Kardam, A., Srivastava, S. and Satsangee, S.P., 2013. NanoCellulosic fiber-modified Carbon paste electrode for Ultra trace determination of Cd(II) and pb(II) in aqueous solution. *Environmental science and pollution research (ESPR) journal*, 20(5):3068-3076.
- [11] Yang, R., Aubercht, K.B., Ma, H., Wang, R., Grubbs, R.B., Hsiao, B.S. and Chu, B., 2014. Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption. *Journal of polymer*, 55(5):1167-1176.
- [12] Kardam, A., Rohit Raj, K., Srivastava, S. and Srivastava, M.M., 2014. Nanocellulose fibers for biosorption of Cadmium, nickel, and Lead ions from aqueous solution. *clean technology and environmental policy journal*, 16(2):385-393.
- [13] Lopicic, Z.R., Stojanovic, M.D., Marovic, S.B., Milojkovic, J.V., Mihajilovic, M.L., Radoicic, T.S. and Kijevcicanin, M.L., 2016. Effects of different mechanical treatments on structural changes of lignocellulosic waste biomass and subsequent Cu (II) removal kinetics. *Arabian journal of chemistry*, 5:120-129.
- [14] Naddafi, K., Saeed, R. and Mohebbi, M.R., 2005. Bio-sorption and removal of heavy metals from water and wastewater. *water and environment*, 63:33-39.

- [15] Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N. and Ming, N., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Journal of environmental science and technology*, 15(10):1212-1217.
- [16] Naghizadeh, A. and Momeni, F., 2015. Evaluation of graphene oxide nanoparticles efficacy in chromium and lead removal from aqueous solutions. *Journal of birjand university of medical sciences*, 22 (1):27-38. (In Persian).
- [17] Labidi, A, Salaberria, A.M., Fernandes, S.C., Labidi, J. and Abderrabba, M., 2016. Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 65:140-148.
- [18] Gonzalez A., Villanueva, M., Piehl, L. and Copollo, G., 2015. Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: Adsorption and desorption study. *Chemical engineering journal*, 280:41-48.
- [19] Sposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, Solisio, C. and Veglio, F., 2001. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentration. *Journal of hydrometallurgy*, 60:129-141.
- [20] Yan, G. and Viraraghavan, T., 2001. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Journal of bioresource technology*, 78:243-249.
- [21] Maleki A, Mahvi, A.H., Zazouli, M.A., Izanloo, H. and Barati, A.H., 2011. Aqueous cadmium removal by adsorption on barley hull and barley hull ash. *Asian journal of chemistry*, 23:1373-1376.
- [22] Dang, V.B.H, Doan, H.D. and Dang-Vu, T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Journal of bioresource technology*, 100:211-219.
- [23] Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H. and Tavares, T., 2009. Absorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr (VI), Cd (II), Fe(III) and Ni(II). *Chemical engineering journal*, 152:110-115.
- [24] Ge, H., Hua, T. and Chen, X., 2016. Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked Chitosan nanoparticles prepared by using Pb²⁺ as template. *Hazardous materials*, 308:225-232.

Evaluation of lignocellulose nano-fiber absorbent efficacy in lead removal from aqueous solutions

Abstract

Water pollution by metallic ions such as lead from industrials, mine wastewater, automobiles is currently of great concern, since they are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms, causing various diseases and disorders. Recently, great attention has been focused on the removal of metallic ions from aqueous solution using adsorbents derived from biomaterials and bio-Nanomaterials due to their natural, abundance, cost-effectiveness and inherent ability to react with metals. The present study aims to evaluate the performance of lignocellulose Nanofibers (cellulose nanofibers containing lignin and hemicellulose) as adsorbent for the removal of lead. The study of adsorption techniques were used in laboratory-scale batch. The effects of pH, initial concentration and dose adsorbent were examined. To study the absorption temperature, thermodynamic parameters such as Gibbs energy (ΔG), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were calculated. The results of this study showed that the highest removal efficiency was 99.8% at a Nano-absorbent concentration 0.3 mg/l, pH=6, and lead concentration of 10 mg/l. The batch isotherm studies showed that the adsorption data can be described by the Langmuir, Freundlich models. The Langmuir model was found to describe the adsorption data better in comparison with that of Freundlich. The results showed that lignocellulose Nanofibers had high ability to absorb high concentrations of lead from aqueous solutions. The results of thermodynamics express themselves spontaneously, thermally and increase the rate of reaction disorder. The TEM showed the adsorbents have fibers and the networking crystalline structure.

Keywords: biological adsorption, lignocellulose nanofibers, lead, aqueous solutions.

S. Rastgar^{1*}

H. Rezaei²

H. Yousefi³

¹ M.Sc. graduate, Environmental pollution, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

² Assistant prof., Environmental pollution, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

³ Assistant prof., Wood and paper engineering, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:

saeedehrastgar@yahoo.com

Received: 2017/08/23

Accepted: 2018/01/15