

بررسی مقایسه‌ای کارایی بیوپلیمرهای طبیعی نانوفیبر کیتین و نانوفیبر لیگنوسلولز در حذف فلز سنگین سرب از محلول‌های آبی سعیده رستگار^{۱*}، حسن رضایی^۲ و حسین یوسفی^۳

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

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

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

(تاریخ دریافت ۹۶/۰۷/۰۶ - تاریخ پذیرش ۹۷/۰۱/۱۶)

چکیده:

یکی از مشکلات جدی زیست محیطی دهه‌های اخیر، آلودگی محیط‌های آبی به فلزات سنگین می‌باشد. جذب سطحی با استفاده پلیمرهای زیستی (نانوفیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر کیتین) فناوری نوینی است که دوستدار محیط زیست برای کاهش و حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد. هدف از مطالعه حاضر، بررسی و مقایسه عملکرد جاذب‌های نانوفیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر کیتین در حذف فلز سنگین سرب از محلول‌های آبی است. شرایط آزمایش برای دو جاذب کاملاً یکسان در نظر گرفته شده است. برای شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری دو جاذب، طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. در سیستم ناپیوسته پارامترهای pH (۴-۹)، دوز جاذب (۱-۱۰ گرم)، زمان تماس (۱۲۰-۱۵ دقیقه)، غلظت اولیه فلز سرب (۵۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۴۰-۱۵ درجه سانتی‌گراد) بررسی شد. نتایج با تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) و آزمون دانکن جهت برآورد معنی‌داری تغییرات پارامترها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. براساس نتایج، بیش‌ترین درصد حذف فلز سرب توسط نانوفیبر کیتین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵، زمان ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم و غلظت سرب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۹۸/۴۵٪ و برای نانوفیبر لیگنوسلولز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۶، زمان ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم و غلظت سرب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۹۹/۸٪ بدست آمد. با توجه به نتایج این تحقیق، از هر دو جاذب نانوفیبر کیتین و نانوفیبر لیگنوسلولز (با کارایی بالای ۹۸٪) برای حذف سایر آلاینده‌های پساب‌های صنایع می‌توان استفاده نمود.

کلید واژگان: جاذب، فلزات سنگین، نانوفیبر لیگنوسلولز، نانوفیبر کیتین.

۱. مقدمه

(2014). جاذب نانوفیبرکیتین با فرمول شیمیایی $(C_8)_n$ $(H_{13}O_5 N$ یک ماده پلیمری مشتق شده از پوسته میگو بوده و دارای ساختار N-استیل-D-B-گلوکز آمین می‌باشد. بعد از سلولز کیتین و مشتقات آن‌ها یکی از فراوان‌ترین مواد آلی طبیعی در طبیعت می‌باشند، به طور طبیعی با کلسیم کربنات و پروتئین‌ها مرتبط بوده و به دلیل داشتن گروه‌های عملکردی فعال همچون کربوکسیل، هیدورکسیل و آمین‌ها توانایی بالایی در جذب فلزات سنگین دارند (Abidar et al., 2016). بسیاری از مطالعات اخیر نشان داده است که جاذب حاوی لیگنوسولوز و کیتین (در مقیاس نانو و میکرو) برای حذف فلزات سنگین همچون آرسنیک، کادمیوم، آهن، مس، نیکل، منگنز، سرب و روی از محلول‌های آبی موثر بوده‌اند. Zhou و همکاران (۲۰۱۳) از سلولز برای جذب فلز سنگین سرب استفاده کردند. اثر پارامترهای زمان تماس، غلظت فلز سنگین، pH را بر میزان جذب بررسی کردند. آن‌ها نتیجه‌گیری کردند این جاذب برای تصفیه فلزات از محلول‌های آبی مفید بوده است. Liu و همکاران (۲۰۱۴) از نانوسولوز و مشتقات آن برای جذب نقره، مس، آهن از فاضلاب‌های صنعتی استفاده کردند. نتایج حاصل تحقیق آن‌ها نشان داد، بیش‌ترین میزان حذف مربوط به نقره، کم‌ترین میزان حذف مربوط به آهن و قادر به حذف فلزات سنگین بود. Forutan و همکاران (۲۰۱۶) از جاذب کیتین برای حذف سرب از محلول‌های آبی استفاده کردند. آزمایش در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. پارامترهای pH، زمان، دما، دوز جاذب و غلظت سرب بررسی گردید. بیش‌ترین میزان جذب در pH برابر ۹، غلظت سرب ۷/۹۹ ppm و زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۲۸۸

آلودگی محیط‌های آبی باعث تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک شده و در نتیجه کیفیت آب را برای مصرف انسان نامناسب می‌سازد. در سال‌های اخیر از بین آلاینده‌های مختلف، فلزات سنگین ناشی از آلودگی صنعتی به علت سمیت بالا، خاصیت تجمع‌ی و عدم تجزیه‌پذیری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (Labidi et al., 2016). سرب از جمله فلزات سمی رایج بوده که در دسته آلاینده‌های ویژه طبقه‌بندی شده است و در نتیجه فعالیت‌های صنعتی مانند آبکاری فلزات، ساخت رنگ و پلاستیک و نظیر این موارد وارد محیط زیست می‌شود. این فلز به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری، سرطان‌زایی و جهش‌زایی حتی در غلظت‌های پایین نیز برای موجودات زنده تهدید جدی به شمار می‌آیند. از اثرات سرب روی انسان می‌توان به آسیب کلیه، کبد، مغز، قلب، آنمی، تشنج اشاره نمود (Naghizadeh et al., 2015). فناوری‌های متداولی که برای حذف سرب از فاضلاب‌های صنعتی توسعه یافتند شامل ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، انعقاد الکترولیز، اسمز معکوس و جذب می‌باشند. امروزه استفاده از روش جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب‌های طبیعی به دلیل راندمان بالا و سهولت جداسازی آلاینده، به جهت تصفیه فاضلاب‌های غنی از سرب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (Ballav et al., 2015). جاذب نانوفیبرلیگنوسولوز متشکل است از (لیگنین+ همی سلولز)، یکی از نازک‌ترین و جدیدترین فیبر در جهان طبیعت است و دارای ویژگی‌های جالبی همچون تجدیدپذیری، قیمت مناسب، مقاومت ویژه زیاد است (Kardam et al.,

(جهت تنظیم pH) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند و آب (دو بار تقطیر جهت انجام آزمایشات ناپیوسته) خریداری گردید. برای تنظیم pH از سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار استفاده گردید. استوک (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، از نمک نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ در آب مقطر دو بار یونیزه تهیه شد و سایر محلول‌های فلزی مورد نیاز برای آزمایش‌های بعدی از این محلول تهیه گردید. دستگاه‌های مورد استفاده جهت انجام آزمایشات، دستگاه جذب اتمی مدل 919 Unicam- pH متر مدل AZ 86552 برای سنجش میزان pH، دستگاه شیکر مدل IKAKS 4000 ic آلمان بودند. همچنین دستگاه FT-IR به منظور طیف‌گیری، شناسایی مولکول‌ها و گروه‌های عاملی مدل WQF-520 استفاده شد. همچنین به منظور تعیین توزیع اندازه نانوفیبرکیتین، نانوفیبرلیگنوسولوز و تعیین ویژگی‌های آن‌ها از دستگاه TEM مدل (Zeiss - EM10C) استفاده شد. برای بررسی اثرات pH، زمان، دما، دوز جذب، غلظت اولیه فلز سنگین، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول از فلز سرب، در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری آماده شده و مقدار مشخصی از جذب به هر ارلن اضافه شد و روی شیکر قرار گرفت. بعد از عمل اختلاط از دستگاه سانتریفیوژ، برای جداسازی جذب از محلول استفاده شد. برای تعیین مقدار فلز جذب شده از دستگاه جذب اتمی، استفاده شده است. تمام آزمایش‌های جذب، در سیستم ناپیوسته انجام شد. میزان فلز جذب شده در حالت تعادل از معادله زیر محاسبه می‌شود (Dotto et al., 2017; Javanbakht et al., 2010).

کلوین و دوز جذب ۵ گرم بر لیتر انجام شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد کیتین قادر به حذف ۹۹/۷٪ سرب از محلول آبی بوده و جذب موثری برای حذف فلزات سنگین از جمله سرب می‌باشد. Jain و همکاران (۲۰۱۷) از نانوسولوز برای حذف سرب استفاده کردند. آزمایش در سیستم ناپیوسته انجام شد و اثر پارامترهای دوز جذب، زمان، pH و غلظت فلز بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت گزارش کردند که نانو-سولوز جذب مناسبی برای حذف سرب و سایر فلزات سنگین است. با توجه به مطالب ذکر شده و قابلیت بالای جذب‌های حاوی کیتین و سلولوز در (مقیاس میکرو و نانو) برای حذف فلزات سنگین، مطالعه حاضر با هدف مقایسه دو جذب طبیعی نانوفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرکیتین در حذف فلز سنگین سرب با بررسی پارامترهای pH، زمان، دما، غلظت اولیه سرب و دوز جذب در سیستم ناپیوسته انجام شده است. برای بررسی معنی‌داری هر متغیر در مسیرهای تیمار و شاهد از آنالیز واریانس یک‌طرفه (ANOVA) و آزمون دانکن در سطح استفاده شد. با توجه به این که آلودگی پساب-های صنعتی و کشاورزی به فلزات سنگین از جمله سرب، یک مشکل جهانی است، این تحقیق می‌تواند جهت مدیریت حذف آلاینده سرب از محیط زیست به خصوص محیط‌های آبی مفید واقع گردد.

۲. مواد و روش‌ها

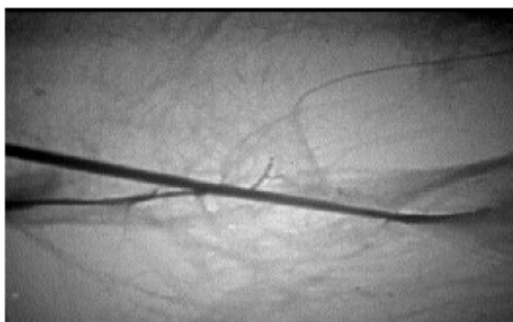
مواد مورد استفاده شامل جذب طبیعی (نانو فیبر لیگنوسولوز و ژل نانوفیبرکیتین) از شرکت دانش بنیان نانو نوین پلیمر تهیه شد. نیترات سرب به عنوان آلاینده سرب، هیدروکلریک اسید ۶۵٪ و سدیم هیدروکسید

۳. نتایج

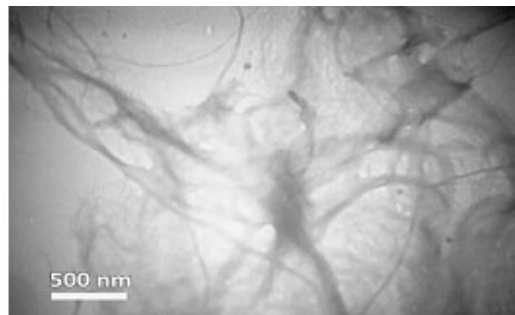
۱.۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی

عبوری (TEM)

شکل ۱ (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمده از نانوفیبرلیگنوسلولز و نانوفیبرکیتین را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، هر دو ماده مورد استفاده دارای قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر (محدوده نانومتری) و دارای ساختار فیبری و شبکه‌ای است. متوسط قطر هر دو جاذب 65 ± 10 نانومتر اندازه‌گیری شد.



(ب)



(الف)

شکل ۱- (الف ، ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوفیبرلیگنوسلولز و نانوفیبرکیتین

و بعد جذب سرب (منحنی زرد) نشان می‌دهد. جداول (۱) و (۲) پیک‌های مربوط به دو جاذب را قبل و بعد از جذب سرب نشان می‌دهد. در طیف FT-IR قبل از جذب سرب نمونه نانوفیبرکیتین، از سمت چپ، پیک پهن و گسترده ناحیه $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ (3457.74 cm^{-1}) نانوفیبرکیتین و ناحیه $(3469.31 \text{ cm}^{-1})$ نانوفیبرلیگنوسلولز مربوط به گروه عاملی OH- (هیدروکسیل) یا NH- است. باند ضعیف بعدی در

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

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

q_e : مقدار یون‌های فلزی جذب شده به ازای واحد

جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم

C_0 : غلظت اولیه فلز قبل از جذب بر حسب میلی‌گرم

بر لیتر

C_e : غلظت فلز باقیمانده در محلول در حالت تعادل

بعد از جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم

V : حجم محلول بر حسب لیتر

M : جرم جاذب بر حسب گرم

لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار

گردید و میانگین داده‌ها و نتایج مورد استفاده قرار

گرفت.

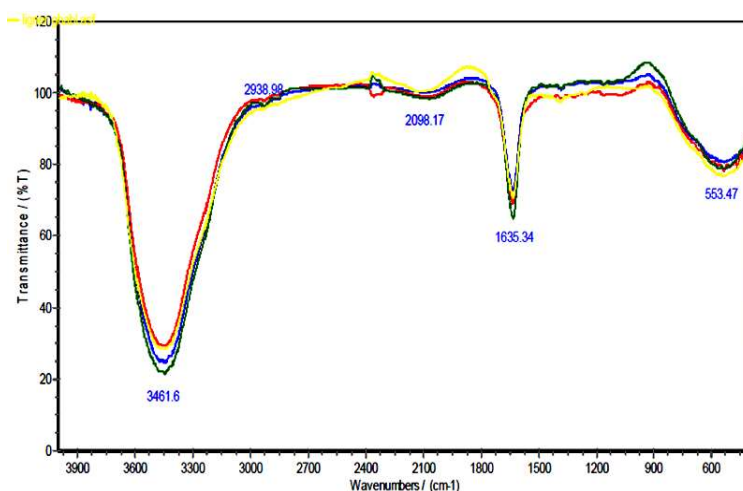
۲.۳. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه

(FT-IR)

برای تعیین گروه‌های سطحی جاذب نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسلولز از آنالیز FT-IR استفاده شد. شکل (۲) طیف‌های FT-IR مربوط به نانوفیبرکیتین قبل از جذب سرب (منحنی قرمز)، بعد از جذب سرب (منحنی آبی) و طیف‌های FT-IR مربوط به نانوفیبرلیگنوسلولز را قبل از جذب سرب (منحنی مشکی)

ناحیه‌ی 2100.15 cm^{-1} نانوفیبرکیتین و ناحیه‌ی cm^{-1} 2098.17 نانوفیبرلیگنوسلولز، احتمالاً مربوط به گروه عاملی $\text{C}\equiv\text{C}$ یا $\text{C}\equiv\text{N}$ می‌باشد. پیک مربوط به ناحیه 1635.34 cm^{-1} نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسلولز مربوط به گروه عاملی $\text{C}=\text{O}$ می‌باشد. گروه عاملی OH در باند 3461.6 cm^{-1} پس از جذب یون‌های سرب در ناحیه 3461.6 cm^{-1} سرب توسط نانوفیبرکیتین به باندهای (3466.17 cm^{-1} ، 3473.17 cm^{-1}) و گروه عاملی $\text{C}=\text{O}$ در باند 1635.34 cm^{-1} پس از جذب سرب توسط نانوفیبرکیتین به باند 1382.71 cm^{-1} تغییر یافت. در طیف FT-IR بعد از جذب سرب نمونه نانوفیبرلیگنوسلولز گروه عاملی OH در باند 3469.31

پس از جذب یون‌های سرب به باند 3461.6 cm^{-1} و گروه عاملی $\text{C}=\text{O}$ در باند 1635.34 cm^{-1} پس از جذب سرب به باند 1635.34 cm^{-1} تغییر یافت. در طیف FT-IR بعد از جذب سرب نمونه نانوفیبرلیگنوسلولز گروه عاملی OH در باند 3469.31



شکل ۲- تصویر آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) جذب سطحی سرب توسط نانو فیبرلیگنوسلولز و نانوفیبرکیتین

جدول ۱- طیف‌های FT-IR نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسلولز قبل و بعد از جذب سرب (cm^{-1})

اعداد موجی cm^{-1}					زمان جذب	
۵۶۳۶/۱۱	۱۶۳۵/۳۴	۲۰۷۸/۸۹	۲۳۶۰/۴۴	۳۴۵۷/۷۴	قبل از جذب سرب نانوفیبرکیتین	
۵۴۳/۸۳	۱۳۹۲/۳۵	۱۶۳۵/۳۴	۲۰۹۸/۱۷	۳۴۶۹/۳۱	قبل از جذب سرب نانوفیبرلیگنوسلولز	
۵۵۵/۴	۱۳۸۲/۷۱	۱۶۳۵/۳۴	۲۹۲۷/۴۱	۳۴۴۶/۱۷	۳۴۷۳/۱۷	بعد از جذب سرب نانوفیبرکیتین
۱۳۸۲/۷۱	۱۶۳۵/۳۴	۲۸۶۱/۸۴	۲۹۲۵/۴۸	۳۴۶۱/۶	بعد از جذب سرب نانوفیبرلیگنوسلولز	

جدول ۲- اعداد موجی FT-IR گروه عاملی جاذب نانوفیبرلیگنوسلولوزو جاذب نانوفیبرکیتین

گروه عاملی	اعداد موجی cm^{-1}	گروه عاملی	اعداد موجی cm^{-1}
نانوفیبرلیگنوسلولوز	نانوفیبرلیگنوسلولوز	نانوفیبرکیتین	نانوفیبرکیتین
۳۴۶۹/۳۱	-OH	۳۴۵۷/۷۴	-OH
	-NH		-NH
۱۶۳۵/۳۴	C=O	۱۶۳۵/۳۴	C=O
۲۰۹۸/۱۷	C≡C	۲۱۰۰/۱۵	C≡C
۲۹۲۵/۴۸	SP ³ کششی C-H	۲۹۲۷/۴۱	SP ³ کششی C-H

کاهش یافته است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در pH ۵ اتفاق افتاد.

۵.۳. اثر نوع جاذب و زمان

طبق آزمون آنالیز واریانس، اختلاف معنی‌داری بین زمان و نوع جاذب مورد استفاده در تمام تیمارها در سطح $p < 0/05$ مشاهده گردید (جدول ۳). در این مطالعه از ۵ زمان مختلف (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) برای بررسی پایداری جاذب در طول زمان استفاده گردید. اثر تغییرات نوع جاذب و زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب با استفاده از نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسلولوز با افزایش زمان از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه افزایش یافت. جذب سرب با جاذب نانوفیبرلیگنوسلولوز و نانوفیبرکیتین با سرعت بالایی انجام شد. تاثیر پارامتر زمان بر جاذب نانوفیبرلیگنوسلولوز بیش‌تر از نانوفیبرکیتین بوده است.

۳.۳. نتایج بررسی ۵ پارامتر بر میزان جذب

برای ارزیابی معنی‌داری اثر عوامل متغیر بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون سرب از تجزیه واریانس استفاده شد. در این روش آماری، هدف تعیین وجود تفاوت معنی‌دار بین میانگین‌های مربوطه می‌باشد. نتایج تجزیه واریانس اثر عوامل متغیر بر جذب یون سرب توسط دو جاذب در جدول ۳ ارائه شده است.

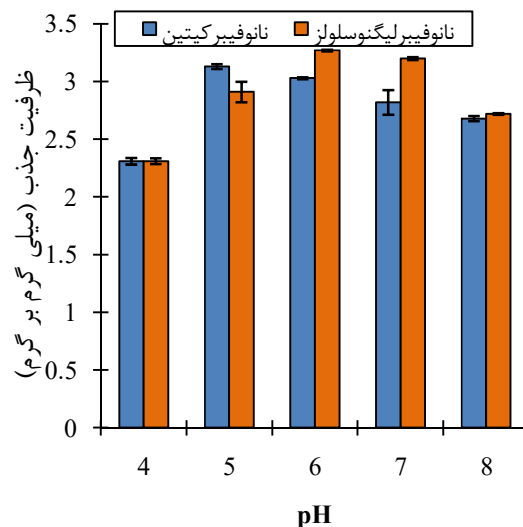
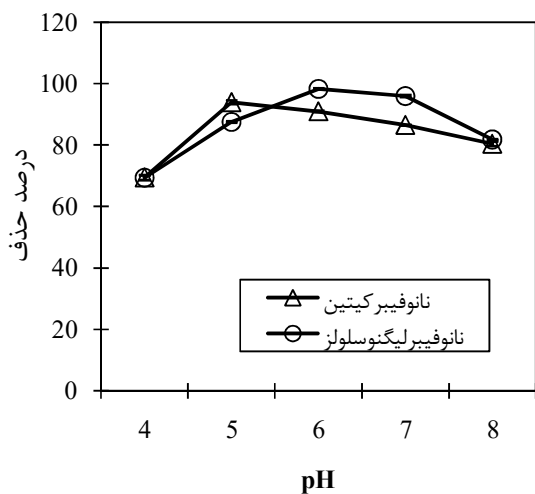
۴.۳. اثر نوع جاذب و pH

طبق آزمون آنالیز واریانس، اختلاف معنی‌داری بین pH و نوع جاذب مورد استفاده در تمام تیمارها در سطح $p < 0/05$ مشاهده گردید (جدول ۳). با توجه به شکل شماره ۳ در محیط‌های اسیدی ($\text{pH} < 4$) درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب با استفاده از نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسلولوز بسیار کم است. برای جاذب نانوفیبرکیتین در pH برابر ۵ و برای جاذب نانوفیبرلیگنوسلولوز در pH برابر ۶ در درصد حذف و ظرفیت جذب سرب به حداکثر مقدار خود رسیده است. مجدداً در pH بالاتر درصد حذف و ظرفیت جذب سرب

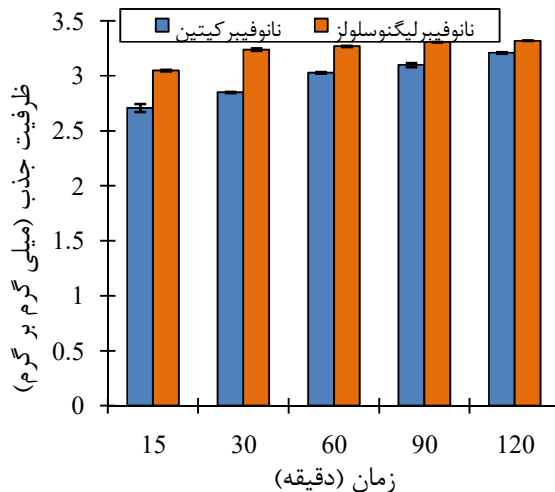
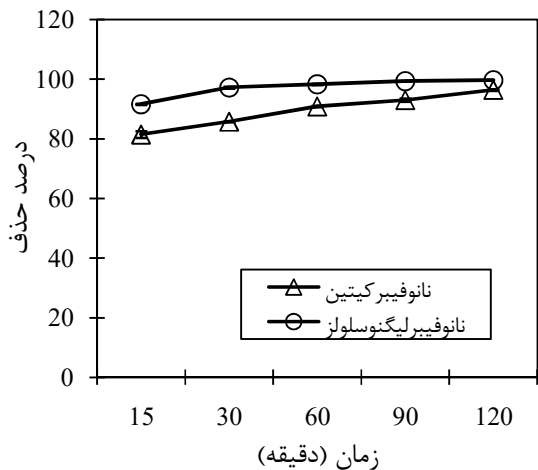
جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر عوامل متغیر بر جذب یون سرب

ظرفیت جذب فلز	میانگین مربعات (M.S)	درجه آزادی (D.F)	منبع تغییرات (S.O.V)	
۰/۶۸۸**	۶۳۴/۰۸۶**	۴	pH	
۰/۰۶۰**	۴۱/۰۶۷**	۱	نوع جاذب	اثر pH و نوع جاذب
۰/۰۷۸**	۵۹/۵۷۹**	۴	pH × نوع جاذب	
۰/۰۰۱	۰/۲۵۹	۲۰	خطا	
۰/۱۳۵**	۱۲۱/۹۳۹**	۴	زمان	
۰/۴۹۴**	۴۴۴/۶۷۵**	۱	نوع جاذب	اثر زمان و نوع جاذب
۰/۰۱۸**	۱۵/۷۳۱**	۴	زمان × نوع جاذب	
۰/۰۰۰	۰/۱۹۰	۲۰	خطا	
۰/۱۶۷**	۱۵۱/۳۲۵**	۴	دما	
۰/۲۲۶**	۲۰۲/۸۰۰**	۱	نوع جاذب	اثر دما و نوع جاذب
۰/۰۳۸**	۳۴/۷۰۴**	۴	دما × نوع جاذب	
۰/۰۰۰	۰/۱۹۳	۲۰	خطا	
۸۳/۶۲۸**	۳۷۸/۷۱۷**	۴	غلظت اولیه سرب	
۱۵/۵۸۱**	۱۳۱۱/۷۸۱**	۱	نوع جاذب	اثر غلظت اولیه سرب و نوع جاذب
۱/۴۲۱**	۵۱/۶۹۶**	۴	غلظت اولیه سرب × نوع جاذب	
۰/۰۰۲	۰/۱۳۲	۲۰	خطا	
۵۳/۶۶۲**	۳۰۲/۴۹۷**	۴	مقدار جاذب	
۰/۴۶۷**	۱۸۴/۵۱۲**	۱	نوع جاذب	اثر مقدار جاذب و نوع جاذب
۰/۱۹۹**	۱۴/۳۲۶**	۴	مقدار جاذب × نوع جاذب	
۰/۰۰۲	۰/۲۶۷	۲۰	خطا	

** معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪



شکل ۳. اثر نوع جاذب و pH بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب

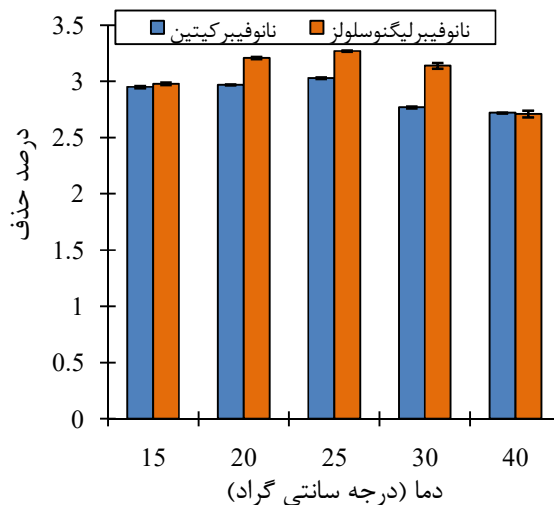
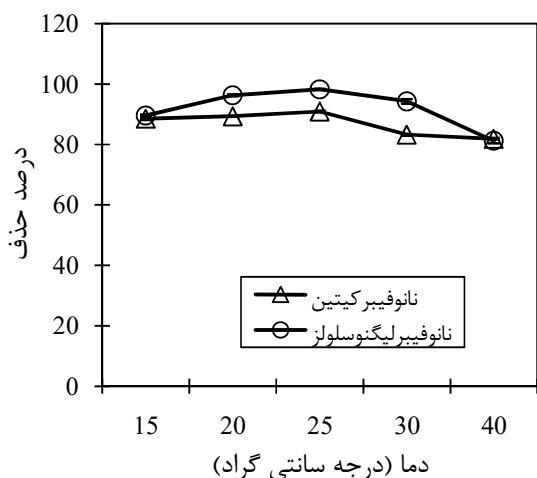


شکل ۴- اثر نوع جاذب و زمان بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب

تغییرات نوع جاذب و دما در شکل ۵ نشان داده شده است. درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب با استفاده از نانوفیبر کیتین و نانوفیبر لیگنوسلولوز با افزایش دما از ۱۵ به ۴۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت.

۶.۳. اثر نوع جاذب و دما

طبق آزمون آنالیز واریانس، اختلاف معنی داری بین دما و نوع جاذب مورد استفاده در تمام تیمارها در سطح $p < 0.05$ مشاهده گردید (جدول ۳). در این مطالعه از ۵ دمای مختلف (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ دقیقه) برای بررسی اثر دما بر کارایی جاذبها استفاده گردید. اثر

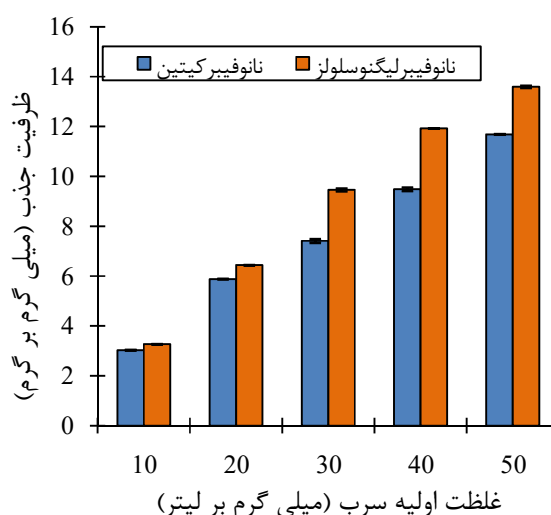
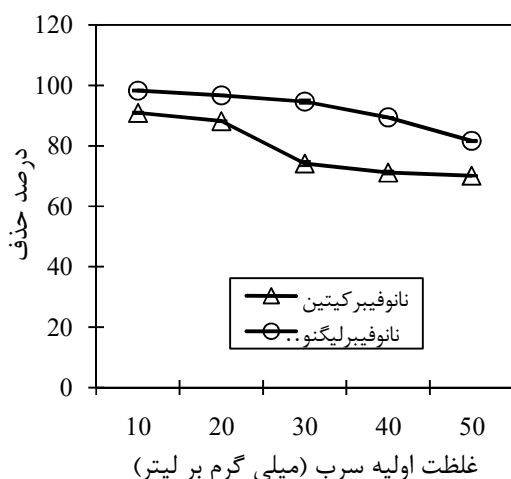


شکل ۵- اثر نوع جاذب و دما بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب

۵۰ میلی گرم بر لیتر) استفاده گردید. اثر تغییرات نوع جاذب و دما در شکل ۶ نشان داده شده است. بطوری که درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب توسط دو جاذب با افزایش غلظت از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب کاهش و افزایش یافتند.

۷.۳. اثر نوع جاذب و غلظت اولیه سرب

طبق آزمون آنالیز واریانس، اختلاف معنی داری بین غلظت اولیه سرب و نوع جاذب مورد استفاده در تمام تیمارها در سطح $p < 0.05$ مشاهده گردید (جدول ۱). در این مطالعه از ۵ غلظت اولیه سرب (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و



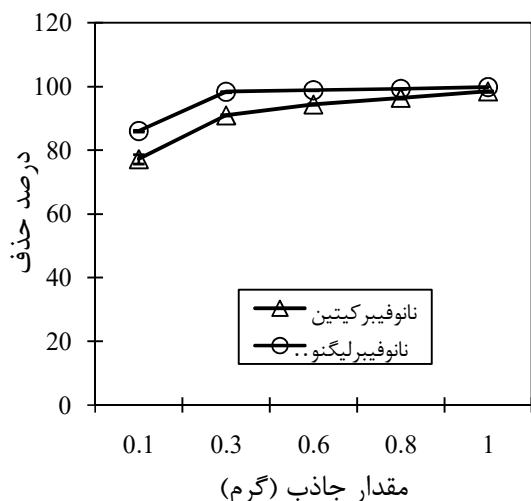
شکل ۶- اثر نوع جاذب و غلظت اولیه سرب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب

$p < 0.05$ مشاهده گردید. (جدول ۳). در این مطالعه از ۴ غلظت نانوفیبر لیگنوسلولز و نانوفیبر کیتین استفاده گردید. اثر تغییرات نوع جاذب و درصد آن در شکل ۷

۸.۳. اثر نوع جاذب و درصد آن

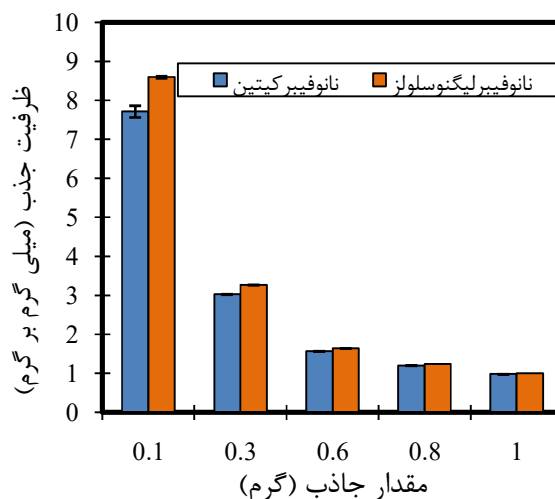
طبق آزمون آنالیز واریانس، اختلاف معنی داری بین نوع جاذب و درصد استفاده آن در تمام تیمارها در سطح

فرایند جذب به تعادل رسید اما ظرفیت جذب به ازای افزایش جرم جاذبها در هر لیتر کاهش معنی‌داری یافت و با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب کاهش یافت.



شکل ۷- اثر نوع جاذب و درصد آن بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب

نشان داده شده است. درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب نانوفیبر کیتین و نانوفیبر لیگنوسولوز با افزایش درصد جاذب از ۰/۱ به ۱ گرم کاهش یافت. این روند افزایشی در میزان جذب ادامه یافت تا زمانی که با افزایش جاذبها تغییر عمده‌ای در میزان جذب مشاهده نشد و



سرب، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۳ گرم و بالاترین بازده حذف سرب توسط نانوفیبر کیتین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵، زمان ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم و غلظت سرب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۹۸/۴۵٪ به دست آمد.

در این تحقیق در محیط‌های اسیدی ($pH < 4$) درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب با استفاده از نانوفیبر کیتین و نانوفیبر لیگنوسولوز بسیار کم است زیرا یون‌های مثبت هیدروژن (H^+) اطراف جاذب را احاطه و با یون‌های مثبت سرب برای قرار گرفتن در جایگاه‌های جاذب رقابت کردند و با اشغال سایت‌های جاذب باعث کم‌تر شدن ظرفیت جذب برای جذب فلز و محدودیت دسترسی کاتیون‌های سرب Pb^{2+} به این سایت‌ها و سبب کاهش درصد جذب و ظرفیت جذب شدند (Guo

۴. بحث و نتیجه‌گیری

هدف از انجام این پژوهش، مقایسه بررسی بازده جذب و بهینه‌سازی شرایط حاکم بر فرایند جذب فلز سرب توسط نانوفیبر کیتین و نانوفیبر لیگنوسولوز از محلول‌های آبی بوده است. با توجه به طیف FT-IR گروه عامل اصلی و مؤثر در جذب فلز سرب توسط دو جاذب گروه عاملی کربوکسیلیک اسید ($RCOOH$) شناخته شد. نتایج تفسیر تصاویر TEM شبکه‌ای و فیبری بودن جاذبها را تایید کرد. اثرات پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه سرب، دما، دوز جاذب بر میزان جذب سرب توسط دو جاذب بررسی گردید. بالاترین بازده حذف سرب توسط نانوفیبر لیگنوسولوز (۹۹/۸٪) در شرایط pH برابر ۶، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه

در هر دو آزمایش با افزایش میزان pH روند جذب آلاینده کاهش یافت.

همچنین مشاهده شد که، افزایش غلظت اولیه سرب، منجر به کاهش کارایی فرایند حذف و افزایش جاذبها موجب افزایش کارایی فرایند حذف گشت، زیرا در غلظت‌های پایین جایگاه‌های جذب بیش‌تری برای جذب کاتیون‌های فلزسرب در دسترس بوده و یون‌های سرب قادر بودند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب واکنش داده و در نتیجه بازده جذب بیشتر شد (Cai *et al.*, 2017). در خصوص ظرفیت جذب این روند معکوس بود، به طوری که با افزایش غلظت یون فلزی محلول، این پارامتر افزایش یافت زیرا در غلظت‌های بالا هر مکان جذب فعال توسط یون‌های سرب بیش‌تری احاطه می‌شود و میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب افزایش یافت، بنابراین با اشغال شدن بیش‌تر مکان‌های جذب، ظرفیت جذب افزایش یافت (Shokohi *et al.*, 2014). در این بین تاثیر غلظت اولیه سرب بر نانوفیبرلیگنوسلولز بیش‌تر از نانوفیبرکیتین بوده است. Ge و همکاران (۲۰۱۶)، از جاذب نانوذره کیتوزان برای حذف فلز سرب استفاده کردند. پارامترهای pH، زمان، دما، دوز جاذب و غلظت سرب بررسی گردید. آن‌ها نتیجه گرفتند افزایش غلظت اولیه سرب بر روی کارایی حذف تاثیر منفی داشته در نتیجه یافته‌های آن‌ها با نتایج این بخش از تحقیق مطابقت داشته است. Chitpong Huang و همکاران (۲۰۱۵) از مواد لیگنوسلولزی برای جذب سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند افزایش غلظت اولیه سرب بر روی کارایی حذف

برای جاذب نانوفیبرکیتین در pH برابر ۵ و برای جاذب نانوفیبرلیگنوسلولز در pH برابر ۶ در درصد حذف و ظرفیت جذب سرب به حداکثر مقدار خود رسیده زیرا گروه عاملی کربوکسیل -COOH موجود در ساختار جاذب‌ها دارای بار منفی بیش‌تری شده و به -COO^- کربوکسیلات تغییر پیدا کرد، در نتیجه تا حدودی دارای بار منفی شد و کشش برای اتصال کاتیون مثبت سرب و گروه عاملی بیشتر شد (Kolodynska *et al.*, 2017). مجدداً در pH بالاتر درصد حذف و ظرفیت جذب سرب کاهش یافته است زیرا در pH‌های بالا کمپلکس‌های هیدروکسید (OH^-) تشکیل و افزایش پیدا کردند، از آنجایی که بیش‌تر آن‌ها نامحلول بوده و تمایل به اتصال با کاتیون‌های Pb دارند، منجر به رسوب هیدروکسید سرب Pb(OH)_2 شد (Rani *et al.*, 2010). در این بین تاثیر پارامتر pH بر جاذب نانوفیبرلیگنوسلولز بیش‌تر از نانوفیبرکیتین بوده است. Khedr و همکاران (۲۰۱۳) از جاذب کیتین برای حذف رنگ استفاده کردند. آزمایش در سیستم ناپیوسته و با بررسی پارامترهای دما، زمان، دوز جاذب و غلظت فلز سنگین انجام شد. نتایج نشان داد که بیش‌ترین میزان جذب در pH ۵ اتفاق افتاد. بنابراین با نتایج این بخش از تحقیق مطابقت داشت. Arias و همکاران (۲۰۱۷) از جاذب لیگنوسلولز برای حذف آلاینده جیوه استفاده کردند و نتایج نشان داد که بیش‌ترین حذف در pH برابر ۶ اتفاق افتاد و با افزایش pH در محدوده ۶ تا ۸ میزان جذب سرب به‌طور چشمگیری کاهش یافت. یافته‌های آن‌ها با نتایج این بخش از تحقیق مطابقت داشت زیرا

به دست آمد. یافته‌های بدست آمده با نتایج این بخش از تحقیق مطابقت داشته است.

درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب با استفاده از نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسولوز با افزایش زمان از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه افزایش یافت زیرا فرصت و شانس برخورد یون‌های سرب با ذرات جاذب، افزایش یافت. جذب سرب با جاذب نانوفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرکیتین با سرعت بالایی انجام شد، دلیل این امر حضور مکان‌های فعال زیاد در سطوح جاذب، در ابتدای فرایند جذب می‌باشد که بعد از حدود ۳۰ دقیقه تقریباً به مرز اشباع نزدیک شدند و نرخ جذب کاسته شد (Arias *et al.*, 2017). از طرفی علت ثابت شدن جذب بعد از یک مدت معین را می‌توان وجود مکان‌های خالی در دسترس برای جذب است که، در ابتدا بسیار زیاد بوده و با گذشت زمان و اشغال مکان‌های خالی باقیمانده، به دلیل نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده حل‌شونده فاز جامد و محلول دانست (Sanati *et al.*, 2013). تاثیر پارامتر زمان بر جاذب نانوفیبرلیگنوسولوز بیش‌تر از نانوفیبرکیتین بوده است. Gopi و همکاران (۲۰۱۷) از جاذب نانوکیتین برای حذف کارمین از محلول‌های آبی استفاده کردند. آزمایش در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. پارامترهای pH، زمان، دما، دوز جاذب و غلظت سرب بررسی گردید بیش‌ترین میزان جذب سرب ۸۸.۹٪ در زمان تماس ۶۰ دقیقه بدست آمد، بنابراین نتایج آن‌ها با یافته‌های این بخش از تحقیق مطابقت داشت. Li و همکاران (۲۰۱۷) از جاذب لیگنین برای حذف سرب از محلول‌های آبی استفاده کردند. بیش‌ترین میزان جذب سرب در زمان تماس ۶۰ دقیقه بدست آمد بنابراین با یافته‌های این

تاثیر منفی داشته در نتیجه یافته‌های آن‌ها با نتایج این بخش از تحقیق مطابقت داشته است.

یکی از پارامترهای مهم در آزمایش جذب، تعیین جاذب و برآورد ظرفیت جذب آن می‌باشد. این امر به کاهش هزینه‌های عملی تصفیه و کاهش آلودگی و لجن تولیدی کمک می‌کند. درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب نانوفیبرکیتین و نانولگنوسولوز با افزایش درصد جاذب از ۰/۱ به ۱ گرم کاهش یافت در واقع با افزایش جرم جاذب در هر لیتر (غلظت جاذب) میزان جذب کلی فلز توسط جاذب افزایش یافت و درصد بیشتری از فلز محتوی حذف شد؛ زیرا تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس، افزایش یافته و کارایی جاذب برای حذف سرب افزایش یافت (Chitpong and Husson, 2017). این روند افزایشی در میزان جذب ادامه یافت تا زمانی که با افزایش جاذب‌ها تغییر عمده‌ای در میزان جذب مشاهده نشد و فرایند جذب به تعادل رسید اما ظرفیت جاذب به ازای افزایش جرم جاذب‌ها در هر لیتر کاهش معنی‌داری یافت و با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب کاهش یافت، زیرا در این حالت غلظت ماده جذب شونده ثابت ولی مقدار جاذب افزایش یافت (Ziapour *et al.*, 2012). Shariful و همکاران (۲۰۱۷) از نانوفیبرکیتوزان برای حذف Cu، pb و Zn استفاده کردند. برای هر سه فلز در مقادیر متوسط ماده جاذب، کارایی جذب سرب بین ۹۷-۹۸٪ به دست آمد. یافته‌های بدست آمده با نتایج این بخش از تحقیق مطابقت داشته است. Largitte و همکاران (۲۰۱۷) از جاذب لیگنوسولوز برای حذف سرب استفاده کردند. در مقادیر متوسط ماده جاذب، کارایی جذب سرب بین ۹۷-۹۸٪

بیش‌ترین میزان جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد و با افزایش دما راندمان جذب کاهش یافت، بنابراین با نتایج بدست آمده از این بخش تحقیق مطابقت داشته است. Cai و همکاران (۲۰۱۷) از جاذب کامپوزیت نانوفیبر سلولز برای حذف کروم استفاده کردند. بیش‌ترین میزان جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد و با افزایش دما راندمان جذب کاهش یافت، بنابراین با نتایج بدست آمده از این بخش مطابقت داشته است (Zhang and Rolandi, 2017).

در این مطالعه سعی شده است جاذب‌هایی معرفی گردند که در عین نوآوری، قادر به حل برخی از مشکلات سایر نانو جاذب‌ها باشد. بر اساس یافته‌های بدست آمده از این پژوهش (بازده حذف بیش از ۹۸٪) می‌توان گفت، هر دو جاذب قابلیت بسیار بالایی برای حذف فلز سنگین سرب از محلول‌های آبی داشتند. سرعت و ظرفیت جذب سرب توسط جاذب‌ها، بالا بوده و این ناشی از اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد نانو جاذب‌ها است.

بخش از تحقیق مطابقت داشت. در ۳۰ دقیقه اول میزان جذب نانوفیبرلیگنوسولوز و نانوفیبرکیتین به ترتیب ۹۷/۲۵٪ و ۸۵/۸٪ رسید، در حالی که بعد از آن افزایش تدریجی داشته است، بنابراین واکنش‌ها نسبتاً سریع صورت گرفت، که این امر به علت سطح ویژه زیاد و گروه‌های عاملی ساختار نانو جاذب‌ها بوده است. در واقع نتایج بدست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که هر دو نانو جاذب در مدت زمان حداکثر ۶۰ دقیقه، سرب را به طور موثری از آب حذف می‌نماید.

درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب با استفاده از نانوفیبرکیتین و نانوفیبرلیگنوسولوز با افزایش دما از ۱۵ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت زیرا به علت بالا رفتن سرعت برخورد یون‌های سرب با سطح جاذب‌ها، انبساط جاذب و در نتیجه بیش‌تر شدن مکان‌های فعال برای حذف سرب بدست آمد. در این بین تاثیر پارامتر دما بر جاذب نانوفیبرلیگنوسولوز بیشتر از نانوفیبرکیتین بوده است. Zhang و همکاران (۲۰۱۶) از جاذب نانوکیتوزان برای حذف آرسنیک از محیط‌های آبی استفاده کردند. آزمایش در سیستم ناپیوسته انجام شد.

References:

Abidar, F., Morghi, M., Ait Ichou, A., Chiban, M., Sinan, F., 2016. Removal of orthophosphate ions from aqueous solution using chitin as natural adsorbent, *J. desalination and water treatment*, 51(31):90-101.

Arias, F., Beneduci, A., Chidichimo, F., Furia, E., and Straface, S., 2017. Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions, *Journal of chemosphere*, 180:11-23.

Ballav, N., Debnath, S., Pillay, K., Maity, A., 2015. Efficient removal of reactive black from aqueous solution using polyaniline coated ligno-cellulose composite as a potential adsorbent, *Journal of molecular liquids*, 61:387-396.

Cai, J., Lei, M., Zhang, Q., He, J.R., Chen, T., Liu, S., Fu, S.H., Li, T.T., Liu, G., and Fei, P., 2017. Electrospun composite nanofiber mats of cellulose@Organically modified montmorillonite for heavy metal ion removal: design, characterization,

evaluation of absorption performance, Journal of applied science and manufacturing, 92:10–16.

Chitpong, N., and Husson, S., 2017. Polyacid functionalized cellulose nanofiber membranes for removal of heavy metals from impaired waters, Journal of Membrane Science, 523:10-16.

Dotto, G. L., Santos, J.M.N., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., Foletto, E.L., Lima, E.C., Pavan, F.A., 2017, "Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcspinning technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions", Journal of Cleaner Production, 144:120-129.

Forutan, R., Ehsandoost, E., Hadipour, S., Mobaraki, Z., Saleki, M., Mohebbi, G., 2016. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of lead by the chitin of pink shrimp (*Solenocera melanthro*). Entomol. Appl. Sci. Lett., 3:20–26.

Ge ,H., Hua ,T., and Chen, X., 2016, Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked Chitosan nanoparticles prepared by using Pb²⁺ as template, Journal of hazardous materials, 308:225-232.

Guo, L., Duban, B., and Zhang, L., 2016. Construction of controllable size silver nanoparticles immobilized on nanofibers of chitin microspheres via green pathway, J. nano research, 9(7):2149–2161.

Gopi , S., Balakrishnan, P., Pius, A., and Thomas, S., 2017. Chitin nanowhisker (ChNW)-functionalized electrospun PVDF membrane for enhanced removal of Indigo carmine, Journal of carbohydrate polymers, 165:115–122.

Hong, G., Li, X., Shen, L., Wang.M., Wang, C., Yu, X., and Wang, X., 2015. High recovery of Lead ions from aminated Polyacrylonitrile nanofibrous affinity membranes with micro/nano structure, Journal of hazardous materials, 295:161-169.

Jain, P., Varshney, S., and Srivastava, S., 2017. Synthetically modified nano-cellulose for the removal of chromium: a green nanotech perspective, J. IET Nanobiotechnology , 11(1):45-51.

Javanbakht, V., Zilouei, H., and Karimi, K., 2010. Effect of pH on lead removal from aqueous solution by fungus *mucor indicus*, Water and wastewater Journal, 23(1):76-83.

Kardam, A., Raj, K.R., Srivastava, S., Srivastava, M.M., 2014. Nanocellulose fibers for biosorption of Cadmium nichkel, and Lead ions from aqueous solution .j.cleanTech Env pol., 16(2):385-393.

Karthik, R., and Meenakshi, S., 2016, "Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline/chitin composite", J. Separation Science and technology, 51(5):733-742.

Khedr, S.A., Shouman, M.A., and Attia, A.A, 2013, "Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin", J., Biointerface research in applied chemistry, 3(1):507-519.

Kielak, A.M., Cretoiu, M.S., Semenov, A.V., Sorensen, S.J., van Elsas, J.D., 2013, "Bacterial chitinolytic communities respond to chitin and pH alteration in soil", Appl. Environ. Microbiol., 79:263–272.

Kolodynska, D., Halas, P., Franus, M., and Hubicki, Z., 2017. Zeolite properties improvement by chitosan modification-Sorption studies", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 52:187–196.

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.

Liu, P., Sehaqui, H., Tingaut, P., Wichser, A., 2014. Cellulose and chitin nanomaterials for capturing silver ions (Ag⁺) from water via surface adsorption, J. Cellulose, 21(1):449-461.

Li, Z., Chen, J., and Ge, Y., 2017. Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes, Chemical Engineering Journal., 308:809–817.

Naghizadeh, A., and Momeni, F., 2015. Evaluation of graphen oxide nanoparticles efficacy inchromium and

lead removal from aqueous solutions, Journal of birjand university of medical sciences, 22 (1):27-38.

Rani, M., Agarwal, A., and Negi, Y.S., 2010. Review: Chitosan based hydrogel polymeric beads - As drug delivery system", BioResources, 5(4):2765-2807.

Sanati, A.M., Bahramifar, N., Mehraban, Z., Younesi, H., 2013. Lead removal from aqueous solution using date-palm leaf ashin batch system, Water and wastewater Journal, 25(4):51-58. (In Persian)

Shariful, I.Md., Sharif, S.B., Lee, J.J., Habiba, U., Ang, B.C., and Amalina, M.A., 2107. Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibrous membrane", Carbohydrate polymers, 157:57-64.

Shokohi, R., Ehsani, H.R., and Tarlaniazar, M., 2014. Investigation of the removal efficiency of lead and cadmium metals by calcareous coral granules from

aqueous media, Science and technology environment Journal, 16(1):111-121. (In Persian)

Soheir, A., Shouman, M., Attia, A., 2013. Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin", J. Biointerface research in applied chemistry, 3(1):507-519.

Ziapour, A.R., Hamzeh, Y., and Abyaz, A., 2012. Application of soybean waste as adsorbent of acid orange 7 from aqueous solution", Journal of Separation Science and Engineering, 4(2):29-38. (In Persian)

Zhang, X., and Rolandi, M., 2017. Engineering strategies for chitin nanofibers, Journal of materials chemistry B materials for biology and medicine, 5:2547-2559.

Zhou.Y.; Hu.X.; Zhang.M.; Zhou.X.; Niu(2013. Preparation and characterization of modified cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid Fuchsin from aqueous solution, J. Eng.Chem. Res., 52:876-884.