



روش جدید در تصفیه پساب‌های حاوی فلزات سنگین با استفاده از بیوپلیمر کیتوسان

عزیز باباپور*

اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه شیمی و مهندسی شیمی

مهدی احمدی سابق

اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه شیمی و مهندسی شیمی

خداوردی علیزاده

اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه زبان

*Email: A-Babapour @iau-ahar.ac.ir

چکیده

در این پژوهش مهره‌های بیوپلیمر کیتوسان با تخلخل ۰/۸۵ و قطر 0.7 ± 0.2 mm از کیتوسان دی استیله شده ۰/۸۵٪ برای حذف کادمیوم از محلول تهیه شدند. پودر کیتوسان در اسید رقیق شده به عنوان حلال، حل شده و در مرحله بعد به شکل مهره‌های کروی تبدیل شد. اثر دما، غلظت اولیه یون‌های Cd^{2+} و مدت زمان در تماس بودن با محلول، جهت دستیابی به بهترین مدل مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی سینتیکی فرآیند جذب، از یک سیستم بیج با غلظت‌های اولیه ۱۰۰ تا ۵۰۰ mg/l تا رسیدن به یک غلظت تعادلی، C_e (mg/l) استفاده شد. به منظور یافتن مورفولوژی سطح مهره‌های کیتوسان، از روش SEM استفاده شد. تمام آزمایشات در $pH=6/3$ و دور شیکر ۲۰۰ rpm انجام شدند. نتایج آزمایشات نشان داد که تصفیه پساب با استفاده از بیوپلیمرها امکان‌پذیر بوده و این روش می‌تواند جایگزین روش‌های معمولی شود.

کلید واژه: کیتوسان، مهره‌های هیدروژل، جذب، Cd^{2+}

۱. مقدمه

تعیین شده است. تابحال روش‌های مختلفی جهت جداسازی بقایای فلزات سنگین از محلول‌های آبی مانند تعویض (مبادله) یون، اسمز معکوس، جذب، مخلوط‌سازی و رسوب گیری شیمیایی بکار گرفته شده‌اند [1,2,3]. کیتوسان حالت دی استیله شده کیتین، با استفاده از روش deacetylation شیمیایی- حرارتی در هیدروکسید سدیم

کادمیم یکی از فلزات سنگین سمی است که بصورت گسترده‌ای در صنایعی همچون آبکاری فلزات و باطری سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. خاصیت سمی بودن شدید کادمیم برای انسان و محیط‌زیست بصورت وسیعی مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. در ایالات متحده آمریکا، میزان استاندارد کادمیم در آب آشامیدنی، ۰/۰۱ Ppm

هدف از این پژوهش، جداسازی یون کادمیم از محلولهای آبی با استفاده از بیوپلیمر کیتوسان است که با توجه به سینتیک و تعادل آن هنوز زیاد مورد بررسی قرار نگرفته است. در تحقیق حاضر، دانه‌های هیدروژل کیتوسان با استفاده از تکنیک فاز معکوس آماده شده‌اند. پس از تجزیه و تحلیل قطر، تخلخل و مورفولوژی دانه‌های هیدروژل، جداسازی جذبی Cd^{2+} در آزمایشات ترکیبی مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر بعضی از پارامترهای مؤثر از جمله غلظت اولیه فلز، دما و مدت زمان تماس در جداسازی کادمیم نیز با استفاده از منحنی‌های ایزوترم (Isotherm) مورد بررسی قرار گرفته‌اند و بهترین سیستم تعادل برای آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد

پودر کیتوسان از شرکت سیگما خریداری شد. کیتوسان دی استیله شده ۸۵ درصدی از پوسته‌های خرچنگ، اسید استیک (HAC)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و اکتاهیدرات سولفات کادمیم ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) (حداقل ۹۹٪) از شرکت MERCK تهیه شدند.

۲.۲. آماده‌سازی دانه‌های هیدروژل کیتوسان

بر اساس تحقیقات قبلی توسط Zao et al در سال ۲۰۰۷، چنین نتیجه‌گیری شده است که درصد وزنی محلول HAC، درصد وزنی کیتوسان در محلول CS-HAC و غلظت NaOH میزان تخلخل دانه‌ها را تحت تاثیر قرار خواهد داد [۸ و ۷]. بنابراین میزان غلظت محلول‌های استیک اسید و هیدروکسید سدیم مورد استفاده (3% wt NaOH، HAC) شبیه به مطالعات قبلی تعیین شد تا هیدروژلی با ویژگی‌های جذبی بالا حاصل شود. درصد وزنی کیتوسان در محلول CS-HAC نیز ۳ wt٪ تنظیم شد.

جهت آماده‌سازی دانه‌های هیدروژل با استفاده از تکنیک فاز معکوس، ۳ گرم پودر کیتوسان در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک (۳ wt٪) حل شد. محلول اسید استیک- کیتوسان در ۵۰ درجه سانتیگراد و به مدت حدود ۳ ساعت بطور مداوم

غلظت و یا deacetylation آنزیمی می‌باشد. کیتین عنصری است که بطور طبیعی در اسکلت‌های قدیمی حشرات، پوسته‌های جانوران سخت پوستی مانند خرچنگ، میگو، خرچنگ خاردار و دیواره‌های سلول‌های قارچی یافت می‌شود. کیتین و کیتوسان بعنوان بیوپلیمرها در سطح گسترده‌ای از شاخه‌های مختلف علمی مانند بیوتکنولوژی (عدم تحرک آنزیمی)، غذا و تغذیه (امولسیونه کردن، ضخیم‌تر کردن و تثبیت عامل، دسته‌بندی غشایی، آنتی اکسیدان‌ها و مکمل‌های رژیم غذایی)، مهندسی آب و پزشکی (پوست‌های مصنوعی، سیستم‌های تحویل دارو، ضد انعقاد خون و اخیراً در درمان ژنی) مورد استفاده قرار می‌گیرد [4].

یون‌های مثبت (کاتیون‌های) فلزی می‌توانند از طریق فرآیند ترکیب فلزاتی، در گروه‌های آمینه کیتوسان در محلول‌های نزدیک به حالت خنثی جذب شوند [5]. تقاضای روزافزون برای ابداع فرآیندهای جدید و مقرون به صرفه جهت بازیافت یون‌های فلزی از فاضلاب‌های صنعتی، بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی را تشویق کرده تا در مورد احتمال استفاده از مواد بیوشیمیایی مانند کیتوسان جهت جذب فلزات، مطالعه کنند. یکی از ویژگی‌های اساسی کیتوسان، توانایی آن برای ساختن ترکیبی قوی با یون‌های فلزی سنگین خصوصاً با Cu، Hg، Cd، Zn، Ni، Pb، Cr و غیره می‌باشد. چندین کاربرد پیشنهاد شده برای این روش در تصفیه آب وجود دارند که برای جداسازی فلزات سمی مورد استفاده قرار می‌گیرند [6]. کیتوسان فقط یک نمونه از بیوپلیمرهای مشهور است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است چرا که با توجه به ظرفیت‌های بالای پیوند فلزی آن و قیمت پایین، برای جداسازی فلزات سنگین بکار گرفته شده است. چنین گزارش شده است که یون‌های فلزی سنگین را می‌توان با استفاده از دانه‌های هیدروژل کیتوسان و یا گلوله‌های کیتوسان به شیوه مؤثری جداسازی کرد [3]. حداکثر ظرفیت جذب در Cd^{2+} توسط کیتوسان خام، بعنوان یک ماده جذب کننده (گلوله‌ای/ دانه‌ای) در pH=7 در محدوده ۶۷/۴۴ تا ۱۴۶/۱۲ (برحسب mg/g. Dry) گزارش شده است [6].

پایین، بعنوان یک مانع، هدف تحقیق حاضر نبوده است pH برابر ۶/۳ انتخاب شده، مناسب تلقی می‌شود. یک گرم از دانه‌های ژل کیتوسان که حاوی ۹۲/۸ درصد آب می‌باشد وزن شده و به هر یک از ظروف اضافه شده است. بر اساس مطالعات سینتیک این ظرف‌ها با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و در دمای 30 ± 1 درجه سانتیگراد به مدت ۵۰ ساعت تکان داده شدند تا اطمینان پیدا کنیم که حالت تعادل ایجاد شده است. اندازه‌گیری غلظت Cd^{2+} در محلول دانه‌های ژلی پس از اینکه به حالت تعادل رسیدند، پس از عبور دادن از صافی خلاء، با یک اسپکتروفتومتر جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. آزمایشات دیگر در دو دمای متفاوت یعنی در ۴۰ درجه و ۵۰ درجه سانتیگراد تکرار شدند. میزان Cd^{2+} جذب شده در دانه‌ها (وزن مرطوب q (mg/g)، با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W_c} \quad (1)$$

در این رابطه، V حجم محلول‌های Cd^{2+} ، C_0 وزن دانه-های ژلی مرطوب، C_0 غلظت اولیه Cd^{2+} (mg/l) و C (mg/l) غلظت‌های Cd^{2+} در زمان‌های معین است.

۲.۳. شناسایی دانه‌های کیتوسان

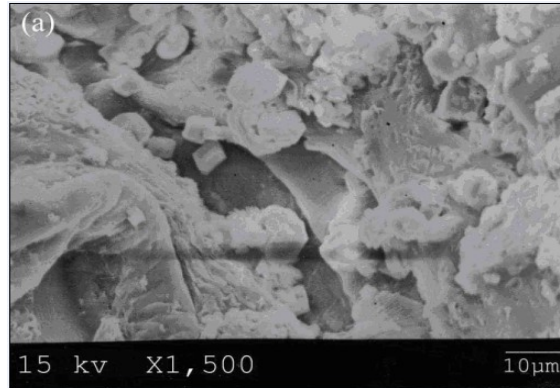
دانه‌های کیتوسان با تخلخل ۰/۸۶ و با رطوبت محیطی ۹۲/۸٪ و میانگین قطر 2 ± 0.7 شناسایی و ارائه شده‌اند.

۲.۴. مطالعات مورفولوژی دانه‌های ژلی

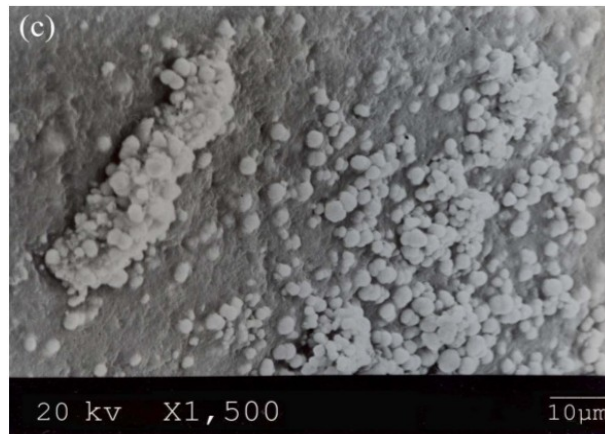
شکل ظاهری دانه هیدروژل کیتوسان خشک شده آماده شده، قبل و بعد از پیوند فلزی (جذب یون کادمیم) با میکروسکوپ الکترونی مخصوص اسکن (SEM) ثبت شده است (شکل ۱).

تکان داده شد تا اطمینان حاصل شود که عمل حل شدن در محلول، بصورت مناسبی انجام گرفته است. سپس محلول حاصله، به مدت تقریباً ۳ ساعت کنار گذاشته شد تا به دمای محیط نزدیک شود. محلول غلیظ (CS-HAC) به یک ظرف ته‌نشین کننده، حاوی ۲۰۰ میلی لیتر محلول آبی NaOH توسط یک سرنگ چکانده شد و با استفاده از یک شیکر مغناطیسی، تکان داده شد که در نتیجه اسید استیک درون ژل کیتوسان، خنثی شد و بنابراین کیتوسان بصورت دانه‌های ژلی کروی یکسان تبدیل شد. بعداً آنها را متبلور کردیم. سپس دانه‌های هیدروژل کیتوسان مرطوب با استفاده از فیلتر خلاء جمع‌آوری شدند و شدیداً با آب مقطر شستشو داده شدند تا هرگونه محلول آلكالین از آن جدا شود و پس از این مرحله برای استفاده‌های بعدی آنرا در آب مقطر ذخیره کردیم [3,9,10].

بررسی‌های تعادلی سیستم بچ از اکتاهیدرات سولفات کادمیم ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) برای درست کردن محلول یون کادمیم استفاده شد. ۲/۳۸ گرم از سولفات کادمیم در یک لیتر از آب مقطر حل شد تا محلول مجموع 1000 mgL^{-1} حاصل شود. با استفاده از رقیق‌سازی مکرر غلظت‌های اولیه تعیین شده یعنی ۱۰۰-۵۰۰ mgL^{-1} آماده شدند. پس از آن ۵۰ میلی‌لیتر محلول‌های آبی از سولفات کادمیم با غلظت‌های متفاوت در ظرف‌های ارلن مایر با pH تقریباً برابر با ۶/۳ انتخاب شدند. این مقدار با توجه به زمینه‌های تحقیقاتی مربوطه، حداکثر pH قابل تصور به نظر می‌رسد. محلول‌های اسیدی با حل کردن دانه‌های کیتوسان تاثیری منفی روی این ماده دارند. همچنین در محیط‌های آلكالین، ته‌نشینی جزئی اتفاق می‌افتد که نتیجه آن خطاهای آزمایشی است. با توجه اینکه به غلبه بر مشکل حل شدن دانه ژلی کیتوسان در pH



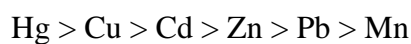
شکل ۱: تصویر SEM کیتوسان قبل از جذب



شکل ۲: تصویر SEM کیتوسان بعد از جذب

$$\Delta H_{ads} = R \left[\frac{d(\ln C_e)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] \quad (2)$$

در معادله بالا R مقدار ثابت جهانی بوده و Ce (mg/l) غلظت تعادلی در مقدار ثابت Cd^{2+} جذب شده حاصله از داده‌های آزمایشی جذب، در دماهای گوناگون است. ΔH_{ads} از طریق رسم شیب خط مستقیم $\ln(C_e)$ در مقابل $1/T$ ، در R2 برابر ۰/۹۷، محاسبه می‌شود. گرمای محاسبه شده جذب برای هر مول Cd^{2+} به ترتیب در ۳۰، ۴۰، ۵۰ درجه سانتیگراد برابر ۸،۶۹-، ۷،۰۵۱-، ۵،۵۱۳- می‌باشد. در مطالعات قبلی توسط Trimukhe مشخص شده است که حضور یونهای فلزی در سطح کیتوسان با کاهش پیوند یونی فلزی در توالی زیر قابل شناسایی می‌باشد:

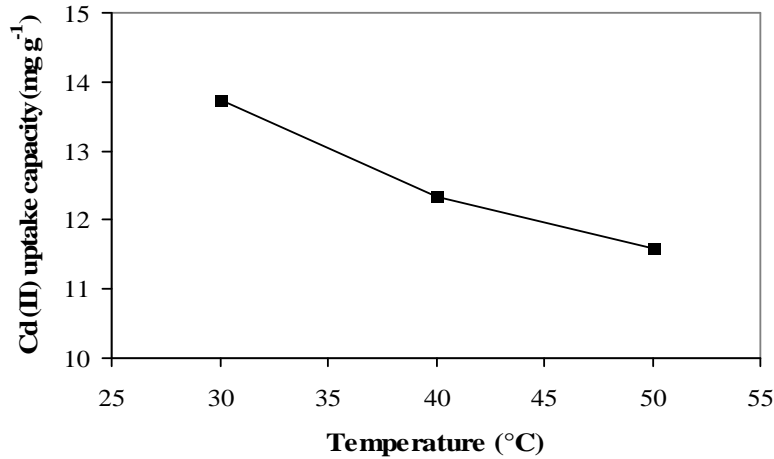


۳. نتایج و بحث

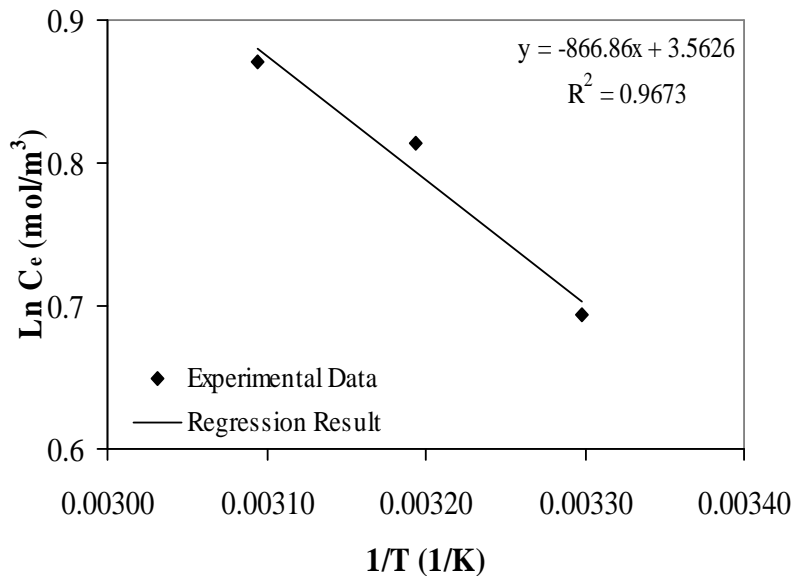
۳.۱. تاثیر دما روی جذب فلز

همانطوریکه در شکل ۲ نشان داده شده است، ظرفیت جذب یون کادمیم در دمای ۳۰ درجه در میان سایر دماها، بالاترین مقدار را حاصل کرده است. این مطلب روشن می‌کند که با افزایش دما، میزان ظرفیت جذب یونهای کادمیم کاهش پیدا می‌کند. میزان گرمای جذب می‌تواند اطلاعات مفیدی در رابطه با ماهیت سطح و فاز جذب شده به ما بدهد. گزارش شده است که تشکیل ترکیبات هماهنگ بین یونهای مثبت (کاتیونهای) فلزی و Exothermic Coligand بوده است. معادله Clausius-Clapeyron، (معادله ۲) برای محاسبه گرمای جذب (ΔH_{ads}) به شکل زیر مورد استفاده قرار گرفته است [11].

با توجه به گرمای گزارش شده جذب $12/3$ - (KJ/mol) هر مول از یون Cd^{2+} (KJ/mol $7/051$) یک نتیجه صحیح می‌باشد. در هر مول از یون جیوه و توالی پیوند یون‌های فلزی متفاوت، چنین مشاهده شد که جذب گرمای محاسبه شده در



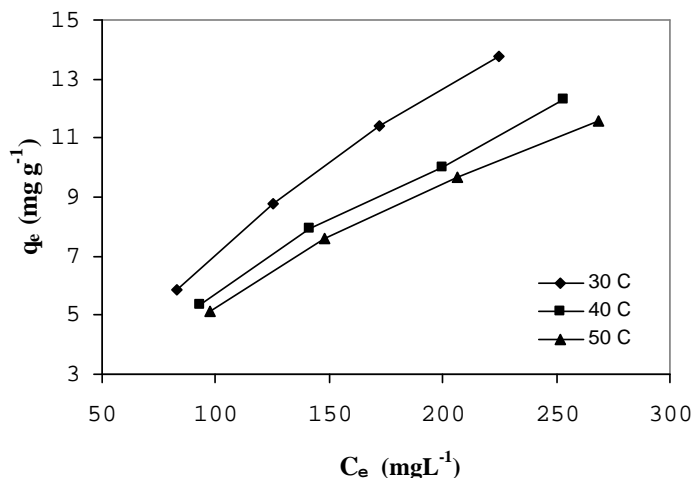
شکل ۲: رابطه دما با میزان جذب کادمیوم (wet basis: one gram chitosan hydrogel bead, agitation rate=200 rpm, pH= 6.3, C0=500 mg/l)



شکل ۳: رابطه غلظت تعادلی با دما جهت محاسبه گرمای جذب

کاملاً آشکار شده است که با افزایش غلظت یون‌های فلزی میزان جذب افزایش می‌یابد (شکل ۴).

۳.۲. تاثیر غلظت Cd^{2+} روی میزان پیوند
 آزمایشات جذب ترکیب با غلظت‌های اولیه متفاوتی از یون‌های فلزی (۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ mg/l در pH برابر ۶/۳) و زمان کافی انجام شدند تا غلظت‌های تعادلی حاصل شوند.



شکل ۴: رابطه غلظت تعادلی با ظرفیت جذب

توانایی بیوپلیمر کیتوسان برای جذب فلزات سنگین از طریق

۴. نتیجه گیری

t	Time(h)	تجزیه و تحلیل SEM ثابت شده است. سطح دانه کیتوسان خشک شده قبل از جذب ساختار بزرگ متخلخلی دارد که به وضوح از طریق SEM قابل مشاهده می باشد. مطالعات SEM نشان داده است که یون فلزی Cd^{2+} ترکیب و پیوند خوبی با سطوح کیتوسان دارد. ماهیت Exothermic فرآیند جذب در یون های مثبت فلزی سنگین نشان می دهد که مقدار مطلوب دما ۳۰ درجه سانتیگراد است. حداکثر ظرفیت جذب حاصله محاسبه شده ۶۱/۳۵ mg/g وزن مرطوب) در ۳۰ درجه سانتیگراد است. حداکثر ظرفیت جذب بطور صحیحی با مطالعات قبلی همخوانی دارد.
W	Weight of chitosan hydrogel beads (g)	
C	Concentration of Cd (II) solution (mg/l)	
C ₀	Initial concentration of Cu(II) solution (mg/l)	
V	Volume of the Cd (II) solution (L)	
R	Universal gas constant (J/mol K-1)	
R ²	Correlation coefficient (regression coefficient)	مطالعات بعدی بر روی مطالعه سینتیک و توجه به ایزوترم در جذب یون Cd^{2+} خواهند بود.
T	Temperature (K)	
ΔH_{ads}	Heat of adsorption per one mol of metal ion (kJ mol ⁻¹)	
q	The amount of metal adsorbed on the beads (mg/g wet weight)	
q _{max}	Maximum adsorption capacity (mg/g)	

۵. Notation

- [1]. Yin P., Yu Q., Jin B., Ling Z., Biosorption removal of Cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater, *J. Water Res.*, 33 1960-1963(1999).
- [2]. Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R., Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, *Reactive & Func. Polym.*, 50 181-190 (2002).
- [3]. Wan Ngah W.S., Ghani S.A., Kamari A., Adsorption behavior of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Biores. Technol.*, 96(2005) 443-450.
- [4]. Maghsoodi V., et al., Influence of Different Nitrogen Sources on Amount of Chitosan Production by *Aspergillus niger* in Solid State Fermentation, *Iran J.Chem.Chem.Eng.* Vol.27, No. 1, 2008.
- [5]. Harish Prashanth K.V., Tharanathan R.N., Chitin/Chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview, *Trends in Food Sci. & Technol.*, 17 1-15(2006).
- [6]. Guibal E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. and Purification Technol.*, 38 43-74(2004).
- [7]. Trimukhe K.D., Varma A.J., A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD, *Carbohydr. Polym.*, in press (2007).
- [8]. Zhao F., Yu B., Yue Z., Wang T., Wen X., Liu Z., Zhao C., Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption, *J. of Hazard. Mater.* 14767-73 (2007).
- [9]. Wan Ngah W.S., Kamari A., Koay Y.J., Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads, *Int. J. of Biol. Macromolecules*, 34 155-161(2004).
- [10]. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Oliveira I.A.D., Bruns R.E., The removal of Cu (II) and Co (II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan-Evaluation by the factorial design methodology, *Biotechnol. and Bioeng.*, 50 207-210(1996).
- [11]. Jeon C., Park K.H., Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead, *J. Water Res.*, 39 3938-3944(2005).