

Investigation of the Efficiency of Chitin Nano-Fiber Gel in Removal of Lead from Aqueous Solutions

*S. Rastgar*¹, *H. Rezaei*², *H. Yousefi*³

1. Former Graduate Student in Environmental Pollution, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
(Corresponding Author) saeedehrastgar@yahoo.com
2. Assist. Prof. in Environmental Pollution, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
3. Assist. Prof. in Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

(Received Sep. 7, 2017 Accepted Feb. 1, 2018)

To cite this article :

Rastgar, S., Rezaei, H., Yousefi, H., 2019, "Investigation of the efficiency of chitin nano-fiber gel in removal of lead from aqueous solutions." Journal of Water and Wastewater, 30(2), 103-112.
Doi: 10.22093/wwj.2018.97714.2485 (In Persian)

Abstract

Lead is one of the most dangerous and toxic elements that is considered a serious threat to human and the environment. One of the effective technologies for removing this metal from wastewater is the use of adsorption with natural adsorbents. The main objective of this study was to investigate the chitin Nano-fiber as natural absorption for removal of lead metal from aqueous solutions in a discontinuous system. X-ray diffraction (XRD), infrared spectrometer (FT-IR) and transient electron microscopy (TEM) were used to identify the physical, chemical and structural characteristics of chitin Nano-fiber. In the discontinuous system, pH (4-9), absorption dose (0.1-1 g), contact time (15-120 min), lead initial concentration (10-50 mg/L) and temperature (15-40 °C) were studied. The results were analyzed by one-way ANOVA and Duncan's tests for significant evaluation of changes in parameters. The highest percentage of removal of lead (98.95%) was obtained at 25 °C, pH 5, 60 min contact time, absorbent dose of 0.3 g and lead concentration of 10 mg/L. The results of this study showed that chitin Nano-fiber is considered as an optimal absorber for removal of lead from aqueous solutions by removing more than 98% of lead from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Chitin Nano-fiber Gel, Lead, Heavy Metal, Aqueous Solutions.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۲، صفحه: ۱۱۲-۱۰۳

بررسی کارایی ژل نانوفیبر کیتین در حذف سرب از محلول‌های آبی

سعیده رستگار^۱، حسن رضایی^۲، حسین یوسفی^۳

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه آلودگی محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی

و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

(نویسنده مسئول) saeedehrastgar@yahoo.com

۲- استادیار گروه آلودگی محیط زیست، 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

پذیرش ۹۶۷۱۱/۱۲ دریافت ۹۶۷۱۶

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

رستگار، س.، رضایی، ح.، یوسفی، ح.، ۱۳۹۸، "بررسی کارایی ژل نانوفیبر کیتین در حذف سرب از محلول‌های آبی"

مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۲)، ۱۱۲-۱۰۳. Doi: 10.22093/wwj.2018.97714.2485

چکیده

فلز سنگین سرب یکی از عناصر بسیار خطرناک و سمی است و برای انسان و محیط زیست تهدید جدی محسوب می‌شود. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های طبیعی یکی از فناوری‌های مؤثر برای حذف این فلز از فاضلاب است. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی جاذب طبیعی نانوفیبر کیتین در حذف فلز سرب از محلول‌های آبی انجام شد. برای شناسایی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوفیبر کیتین، آنالیز XRD، FT-IR، میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM انجام گرفت. در سیستم ناپیوسته پارامترهای pH در محدوده ۴ تا ۹، دز جاذب ۰/۱ تا ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه فلز سرب ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و دما ۱۵ تا ۴۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، بیشترین درصد حذف فلز سرب، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۵، زمان ۶۰ دقیقه، دز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر و غلظت سرب ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۹۸/۴۵ به‌دست آمد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که نانوفیبر کیتین با حذف بیش از ۹۸ درصد از سرب، به‌عنوان یک جاذب مطلوب برای حذف فلز سرب از محلول‌های آبی محسوب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، ژل نانوفیبر کیتین، فلز سنگین، سرب، محلول‌های آبی

۱- مقدمه

آلاینده‌های زیست محیطی معرفی شده است (Karthik and Meenakshi, 2016). سرب می‌تواند اثرات زیادی در ایجاد کم‌خونی، سردرد، بی‌خوابی، تشنج، مشکلات کبدی، کلیوی، اختلالات دستگاه گوارش، دستگاه عصبی و نارسایی‌های مغزی در کودکان داشته باشد. بنابراین حذف یا کاهش سرب از فاضلاب خروجی صنایع و آب آشامیدنی آلوده، امری ضروری

فعالیت‌های صنعتی و توسعه تکنولوژی باعث افزایش میزان فلزات سنگین در محیط‌های آبی می‌شود و این امر برای سلامت عمومی به دلیل پایداری، تجزیه ناپذیری و تجمع‌پذیری در بافت‌های زنده بسیار خطرناک است. بنابراین تصفیه و حذف فلزات سنگین قبل از تخلیه به منابع آبی لازم و ضروری است (Sanati et al., 2013). سرب یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین و از جمله مهم‌ترین



یک فناوری مقرون به صرفه و مؤثر برای حذف فلز سرب از آب‌های آلوده از طریق کیتین استخراجی از زائادات پوسته میگو انجام شد. هدف این پژوهش، بررسی اثرات pH، غلظت اولیه سرب، دز جاذب، زمان تماس و دما بر روی راندمان حذف فلز سرب و تعیین شرایط بهینه فرایند جذب توسط ژل نانوفیبر کیتین بود.

۲- مواد و روش

۲-۱- تهیه جاذب و مواد شیمیایی

ژل نانوفیبر کیتین (۱/۵ درصد وزنی) از شرکت دانش بنیان نانونوین پلیمر ایران خریداری شد. نیترات سرب $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، HCL و NaOH برای تنظیم pH، از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شدند. آب مقطر دو بار تقطیر برای انجام آزمایش‌های ناپیوسته و رقیق‌سازی خریداری شد. برای تنظیم pH از NaOH، HCL و ۰/۱ مولار استفاده شد. نیترات سرب در آب مقطر دو بار یونیزه تهیه شد و سایر محلول‌های فلزی مورد نیاز برای آزمایش‌های بعدی از این محلول تهیه شد.

۲-۲- آماده‌سازی محلول استاندارد سرب

از نمک سرب $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، با آب مقطر دو بار یونیزه، محلول مادر فلز سرب با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سایر محلول‌های مورد نیاز آزمایش از رقیق‌سازی محلول مادر با استفاده از آب مقطر دو بار یونیزه به‌طور روزانه تهیه شدند. از دستگاه طیف‌سنج پراش پرتو ایکس^۲ مدل X'PertPro محصول شرکت Analytical، ساخت کشور هلند برای بررسی ساختار جاذب استفاده شد. دستگاه FT-IR مدل WQF-520 به‌منظور طیف‌گیری، شناسایی مولکول‌ها و گروه‌های عاملی استفاده شد. همچنین به‌منظور تعیین توزیع اندازه نانوفیبر کیتین و تعیین ویژگی‌های آن از دستگاه TEM مدل Zeiss - EM10C استفاده شد.

۲-۳- روند کلی آزمایش‌های جذب سرب

با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته در جذب فلزات سنگین، ۵ پارامتر دما، زمان تماس، دز جاذب، غلظت اولیه فلز و pH در حذف

است (Javanbakht et al., 2010). روش‌های مرسوم برای حذف فلز سرب از قبیل رسوب شیمیایی، تبادل یونی، روش‌های الکتروشیمیایی، استخراج با حلال و فیلتراسیون غشایی و غیره گران قیمت و دارای محدودیت فروان هستند (Naghizadeh and Momeni, 2015)

روش جذب سطحی به‌دلیل عملکرد آسان، مصرف انرژی کم، نگهداری ساده، ظرفیت جذب زیاد و کارایی بالا برای تصفیه آب و فاضلاب به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. اخیراً کاربرد بیوپلیمرها به‌عنوان جاذب به‌دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه مناسب آن‌ها، به‌عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر پژوهشگران قرار گرفته است (Soheir et al., 2013)

کیتین با فرمول شیمیایی $(C_8 H_{13} O_5 N)_n$ بعد از سلولز یکی از فراوان‌ترین مواد آلی طبیعی در طبیعت است که از پوسته سخت پوستان همچون خرچنگ، میگو، کوتیکول حشرات و دیواره سلولی برخی قارچ‌ها و جلبک‌ها به‌دست می‌آید و ساختار آن به‌صورت N-استیل -D-B-گلوکز آمین است (Rani et al., 2010).

ساختار این ماده به‌طور طبیعی حاوی کربنات کلسیم و پروتئین است و به‌دلیل داشتن گروه‌های عملکردی فعال همچون کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین‌ها توانایی بالایی در جذب فلزات سنگین دارد (Kielak et al., 2013).

پژوهش‌های اخیر نشان داده است که مواد اسکلتی و کیتین استخراجی از آن در حذف فلزاتی همچون آرسنیک، کادمیم، آهن، مس، نیکل، منگنز، سرب و روی از محلول‌های آبی مؤثر بوده است (Labidi et al., 2016).

در این پژوهش جاذب نانوفیبر کیتین به این دلیل انتخاب شد که هر ساله صید سخت‌پوستان مانند میگو و خرچنگ در جنوب ایران، ضایعات حاوی کیتین زیادی را به همراه دارد که تاکنون از آن‌ها بهره‌برداری نشده است. رها شدن این ضایعات در محیط زیست عوارض زیادی دارد. هدف از این پروژه استخراج کیتین از ضایعات شیلاتی بود، زیرا این ماده ارزشمند در تصفیه و پاکسازی پساب، کارخانجات تولید مواد سمی، پزشکی، داروسازی، صنایع نساجی و غذایی کاربرد دارد. با توجه به اهمیت عوارض شناخته شده فلز سرب از طریق آب شرب و همچنین کم بودن پژوهش در زمینه استفاده از نانوفیبر کیتین، پژوهش حاضر با هدف گسترش

¹ Merck

² X-ray Diffraction (XRD)



حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است. تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند و میانگین داده‌ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت. برای مقایسه میانگین اثرات یک یا چند متغیر مستقل (فاکتورها) بر روی یک متغیر وابسته بر اساس طرح‌های آزمایشی مختلف، آزمون تحلیل واریانس تک متغیری ANOVA به کار گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

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

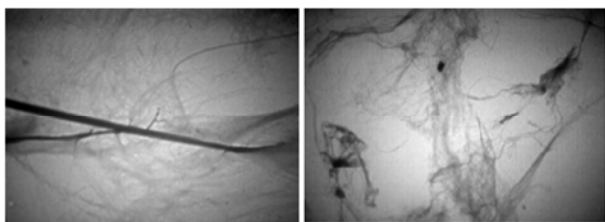


Fig. 1. TEM image of chitin nano-fiber

شکل ۱- تصویر TEM از نانوفیبرکیتین (مقیاس عکس، ۵۰۰ نانومتر)

۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس نانوفیبرکیتین

شکل ۲ آنالیز XRD که تعیین کننده ساختار کریستالی ماده جاذب است را قبل و بعد از جذب سرب نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی XRD نانوفیبرکیتین قبل و بعد از جذب سرب تغییری نکرد. این مسئله بیانگر این مطلب است که جذب سرب تأثیر تخریبی بر ساختار کریستالی نانوجاذب نداشت.

۳-۲- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۲

برای تعیین گروه‌های سطحی نانوفیبرکیتین از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۳ طیف‌های FTIR مربوط به نانوفیبرکیتین را قبل و بعد از جذب سرب نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، در طیف FTIR قبل از جذب سرب نمونه نانوفیبرکیتین، از سمت چپ، پیک پهن و گسترده در ناحیه $(3600-3000 \text{ cm}^{-1})$ (هیدروکسیل) $(3457/74 \text{ cm}^{-1})$ مربوط به گروه عاملی OH- (هیدروکسیل)

فلزات دارای اهمیت هستند. ابتدا شرایط بهینه جذب برای جاذب به دست آمد، سپس آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته انجام شد. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۶، دز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر و غلظت فلز ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان شرایط اولیه آزمایش‌ها در نظر گرفته شدند. برای به دست آوردن شرایط بهینه هر پارامتر تنها آن پارامتر در نظر گرفته می‌شد و چهار پارامتر دیگر ثابت بودند.

ابتدا جاذب با ترازو وزن شد، محلول سرب با استفاده از رقیق‌سازی محلول استاندارد در بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتر تهیه شد. برای مخلوط شدن جاذب و جذب شونده، پس از اضافه کردن جاذب به محلول سرب، ارلن حاوی آن در داخل شیکر انکوباتور با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. زمان تماس و دمای شیکر بسته به متغیر مورد آزمایش تنظیم شد. سپس نمونه در ظروف محلول (۵۰ میلی‌لیتر) ریخته شد و به مدت ۵ دقیقه در داخل سانتریفیوژ مدل HERMLE Z300 با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه برای جداسازی ذرات معلق گذاشته شد. در مرحله آخر از کاغذ صافی واتمن ۴۲ برای جداسازی ذرات معلق باقیمانده در محلول استفاده شد. نهایتاً میزان فلز باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله (ASS) مدل Unicam-919 مشخص و با استفاده از فرمول‌ها و محاسبات درصد حذف، ظرفیت جذب، برای بررسی بهتر شرایط و نحوه جذب اندازه‌گیری شد.

۲-۴- نحوه محاسبه درصد حذف و ظرفیت جذب

میزان درصد حذف فلز سرب توسط نانوجاذب و ظرفیت جذب به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ به دست آمد

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

که در این معادلات

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 در لیتر، C_e غلظت فلز باقیمانده در محلول در حالت تعادل بعد از جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول بر

¹ Transmission Electron Microscope (TEM)

² Fourier-transformation infrared spectroscopy (FTIR)

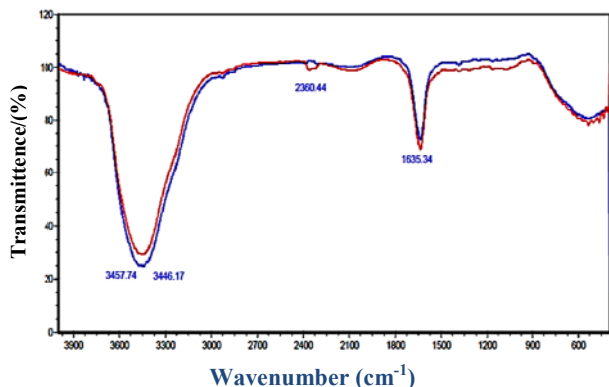


Fig. 3. FT-IR spectra of chitin nano-fiber; before (blue line) and after (red line) absorption of lead

شکل ۳- طیف سنجی FT-IR از نانوفیبرکیتین قبل (خط آبی) و بعد از جذب سرب (خط قرمز)

سایت‌های جذب قرار می‌گیرند و با یون‌های مثبت سرب برای قرار گرفتن در جایگاه‌های جاذب رقابت می‌کنند و با اشغال سایت‌های جاذب، باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب برای جذب فلز و محدودیت دسترسی کاتیون‌های سرب Pb^{2+} به این سایت‌ها و کاهش درصد جذب و ظرفیت جذب می‌شوند (Ziapour et al., 2012)

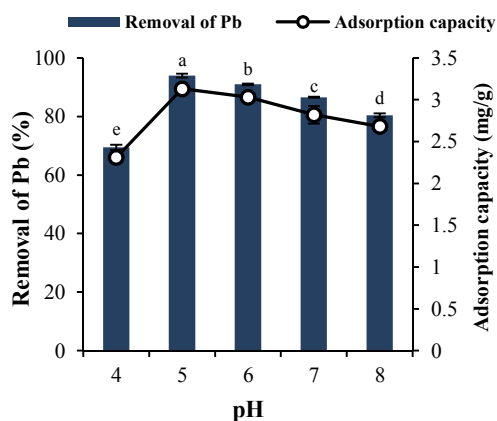


Fig. 4. The effect of pH on the removal of Pb and adsorption capacity (mean \pm standard error)

شکل ۴- تأثیر pH بر کارایی حذف و ظرفیت جذب یون فلز سرب (میانگین \pm خطای استاندارد)

در pH برابر ۵، درصد حذف و ظرفیت جذب سرب به حداکثر مقدار خود رسید زیرا گروه عاملی کربوکسیل $-COOH$ موجود در ساختار نانوفیبرکیتین دارای بار منفی بیشتری شده و به $-COO^-$

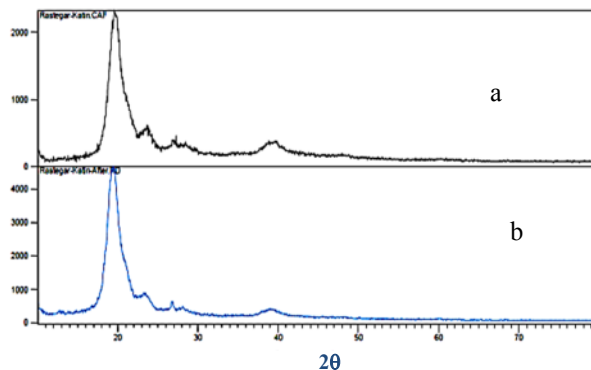


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) absorption of lead by chitin nano-fiber; before (a) and after absorption of lead (b)

شکل ۲- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) جذب سطحی سرب توسط نانو فیبرکیتین قبل (a) و بعد از جذب سرب (b)

یا $-NH_2$ است. پیک مربوط به ناحیه $635/34\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی $C=O$ است. باند ضعیف بعدی در ناحیه $2100/15\text{ cm}^{-1}$ ، احتمالاً مربوط به گروه عاملی $C=C$ یا $C\equiv N$ است. گروه عاملی $-OH$ در باند $3457/74\text{ cm}^{-1}$ پس از جذب یون‌های سرب به باندهای $3446/17\text{ cm}^{-1}$ و $3446/17\text{ cm}^{-1}$ و گروه عاملی $C=O$ در باند $1635/34\text{ cm}^{-1}$ پس از جذب سرب به باند $1382/71\text{ cm}^{-1}$ تغییر یافت که بیانگر برهم کنش این گروه‌های عاملی در فرایند جذب سرب است.

باند ضعیف موجود در ناحیه $2927/41\text{ cm}^{-1}$ بعد از جذب، احتمالاً مربوط به گروه عاملی $C-H$ کششی SP^3 است. باند سه گانه $C\equiv C$ در ناحیه $2100/15\text{ cm}^{-1}$ بعد از جذب با سرب واکنش داده و تبدیل به باند یگانه $C-C$ در ناحیه $2927/41\text{ cm}^{-1}$ شده است. بنابراین با توجه به مطالب عنوان شده گروه عاملی اصلی جاذب نانوفیبرکیتین کربوکسیلیک اسید $RCOOH^-$ است.

۳-۳- نتایج اندازه‌گیری اثر pH

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر pH بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون فلز سرب در سطح احتمال ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار آماری است. نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون فلز سرب در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به شکل در محیط‌های اسیدی ($pH < 4$) درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب بسیار کم است زیرا یون‌های مثبت هیدروژن (H^+) اطراف جاذب را احاطه می‌کنند و بر روی

در مورد ظرفیت جذب این روند معکوس بود، به طوری که با افزایش غلظت یون فلزی محلول، این پارامتر افزایش یافت، زیرا در غلظت‌های پایین، همه یون‌های سرب با مکان‌های جذب فعال در جاذب واکنش داده ولی هنوز مکان‌های جذب آزاد در سطح جاذب وجود دارد. در غلظت‌های بالا هر مکان جذب فعال توسط یون‌های سرب بیشتری احاطه می‌شود و میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد، بنابراین با اشغال شدن بیشتر مکان‌های جذب، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (Tempkin et al., 1940).

جی و همکاران در سال ۲۰۱۶، از جاذب نانوذره کیتین برای حذف فلز سرب استفاده کردند. پارامترهای pH، زمان، دما، دز جاذب و غلظت سرب بررسی شد. نتایج کار ایشان نشان داد افزایش غلظت اولیه سرب بر روی کارایی حذف تأثیر منفی دارد. یافته‌های آن‌ها با نتایج این بخش از پژوهش مطابقت داشت (Ge et al., 2016).

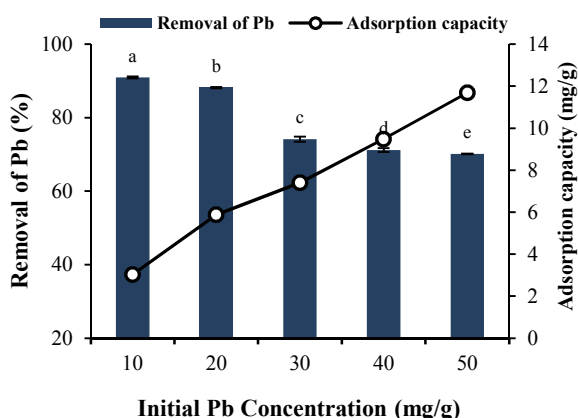


Fig. 5. The effect of lead initial concentration on the removal of Pb and adsorption capacity (mean \pm standard error)

شکل ۵- تأثیر غلظت اولیه فلز سرب بر کارایی حذف و ظرفیت جذب یون فلز سرب (میانگین \pm خطای استاندارد)

۳-۵- بررسی اثر دز جاذب

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر میزان جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون فلز سرب در سطح احتمال ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار آماری است. با بررسی نتایج به دست آمده، همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، با افزایش غلظت جاذب، میزان جذب کلی فلز توسط جاذب افزایش یافت و درصد بیشتری از مقدار فلز حذف شد، زیرا در این شرایط تعداد جایگاه‌های جذب

کربوکسیلات تغییر پیدا می‌کند، در نتیجه بار آن تا حدودی منفی می‌شود و کشش برای اتصال کاتیون مثبت سرب و گروه عاملی بیشتر می‌شود (Ballav et al., 2015).

مجدداً در pH برابر ۷، درصد حذف و ظرفیت جذب سرب کاهش یافت زیرا در pH‌های بیشتر، کمپلکس‌های هیدروکسید OH تشکیل می‌شوند و افزایش پیدا می‌کنند. از آنجایی که بیشتر آن‌ها نامحلول بوده و تمایل به اتصال با کاتیون‌های Pb دارند، رسوب هیدروکسید سرب $Pb(OH)_2$ تشکیل می‌شود (Kolodynska et al., 2017).

خدر و همکاران در سال ۲۰۱۳، از جاذب کیتین برای حذف رنگ استفاده کردند. آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته و با بررسی پارامترهای دما، زمان، دز جاذب و غلظت فلز سنگین انجام شد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در pH برابر ۵ اتفاق افتاد که بنابراین با نتایج این بخش از پژوهش مطابقت داشت (Khedr et al., 2013).

دوتو و همکاران در سال ۲۰۱۷، از جاذب نانوفیبر کیتوزان، برای حذف رنگ از محلول‌های آبی استفاده کردند. آزمایش‌ها در سیستم پیوسته انجام شد. بیشترین میزان جذب در pH برابر ۱ (محیط اسیدی قوی) اتفاق افتاد در صورتی که در این پژوهش بیشترین میزان جذب در pH برابر ۵ (اسیدی ضعیف) بوده بنابراین با نتایج این بخش از پژوهش مغایرت داشت (Dotto et al., 2017).

۳-۴- بررسی اثر غلظت اولیه سرب

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر غلظت اولیه یون فلز سرب بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون فلز سرب در سطح احتمال ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است. با بررسی نتایج به دست آمده در شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت سرب، درصد جذب کاهش یافت. در واقع در این پژوهش، افزایش غلظت اولیه سرب بر روی کارایی حذف تأثیر منفی داشت. یعنی با افزایش غلظت اولیه آلاینده، راندمان جذب کاهش یافت. در غلظت‌های کم، جایگاه‌های جذب بیشتری برای جذب کاتیون‌های فلز سرب در دسترس بوده و یون‌های سرب قادراند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب واکنش داده و در نتیجه بازده جذب بیشتر می‌شود (Shokohi et al., 2014).

معنی دار آماری است. نتایج حاصل از بررسی تأثیر دما بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون سرب در شکل ۷ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما تا ۲۵ درجه سلسیوس، درصد حذف و ظرفیت جذب یون، افزایش معنی دار آماری در سطح خطای آزمایش ۵ درصد داشته است. این امر به دلیل افزایش سرعت برخورد یون های سرب به سطح جاذب، انبساط جاذب و در نتیجه افزایش مکان های فعال برای حذف سرب باشد. با افزایش دما بعد از ۲۵ درجه سلسیوس، درصد حذف و ظرفیت جذب یون کاهش قابل ملاحظه ای یافت. زیرا دمای بالاتر از ۲۵ درجه سلسیوس باعث تغییر در ساختار جاذب، کاهش سرعت نفوذ یون سرب بر لایه های خارجی و داخل جاذب و کاهش توانایی جذب سرب می شود. در واقع در دمای بیشتر، ساختار نانوفیبر کیتین تغییر کرده و اتصال مولکول های سرب به جایگاه های فعال کاهش می یابد.

در پژوهشی در سال ۲۰۱۶ از جاذب کیتین برای حذف سرب و مس استفاده شد. بیشترین میزان حذف در دمای ۴۵ درجه سلسیوس اتفاق افتاد و با افزایش دما راندمان جذب افزایش یافت، در حالی که در پژوهش حاضر با افزایش دما، راندمان جذب کاهش یافت که با نتیجه به دست آمده از این بخش مغایرت داشت (Karghik and Meenaksi, 2016).

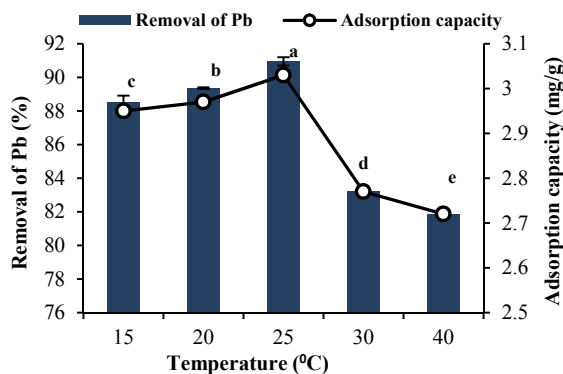


Fig. 7. The effect of temperature on the removal of Pb and adsorption capacity (mean \pm standard error)

شکل ۷- تأثیر دما بر کارایی حذف و ظرفیت جذب یون فلز سرب (میانگین \pm خطای استاندارد)

۳-۷- بررسی اثر زمان

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر زمان بر درصد جذب و ظرفیت

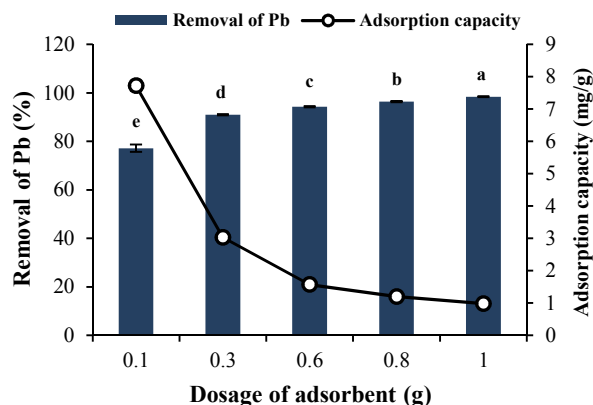


Fig. 6. The effect of adsorbance dose on the removal of Pb and adsorption capacity (mean \pm standard error)

شکل ۶- تأثیر میزان جاذب بر کارایی حذف و ظرفیت جذب یون فلز سرب (میانگین \pm خطای استاندارد)

قابل دسترس و کارایی جاذب برای حذف سرب افزایش می یابد (Shariful et al., 2017). این روند افزایشی در میزان جذب ادامه یافت تا زمانی که با افزایش جاذب تغییر عمده ای در میزان جذب مشاهده نشد و فرایند جذب به تعادل رسید. در این حالت ظرفیت جاذب به ازای افزایش جرم جاذب در هر لیتر، کاهش معنی داری یافت زیرا با افزایش دز جاذب ظرفیت جذب کاهش می یابد. در این حالت غلظت ماده جذب شونده ثابت است ولی مقدار جاذب افزایش می یابد.

شریف الاسلام و همکاران در سال ۲۰۱۷ از نانوفیبر کیتوزان برای حذف سرب، مس و روی استفاده کردند. برای هر سه فلز در مقادیر متوسط ماده جاذب، کارایی جذب سرب بین ۹۷ تا ۹۸ درصد به دست آمد (Shariful et al., 2017). یافته های به دست آمده با نتایج این بخش از پژوهش مطابقت داشت. جو و همکاران در سال ۲۰۱۶ از کیتین و سلولز برای حذف نقره استفاده کردند. نتایج پژوهش ایشان نشان داد، بالاترین حذف ۶۴ درصد در دز جاذب با میزان متوسط اتفاق افتاد. یافته های به دست آمده از پژوهش مذکور با نتایج این بخش از پژوهش مطابقت داشت (Guo et al., 2016).

۳-۶- بررسی اثر دما

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر دما بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون فلز سرب در سطح احتمال ۵ درصد دارای اختلاف



۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، روش جذب سطحی با استفاده از جاذب طبیعی نانوفیبر کیتین راهکار مناسبی برای حذف سرب از محلول آبی است در واقع با این روش می‌توان غلظت آلاینده را به حدی رساند که در حد استاندارد جهانی باشد.

با توجه به طیف FT-IR، گروه عاملی اصلی و مؤثر در جذب فلز سرب توسط نانوفیبر کیتین، گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است. نتایج آنالیز XRD، عدم کریستالی بودن ساختار جاذب و تصاویر TEM شبکه‌ای و فیبری بودن جاذب را تأیید کرد. پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه سرب، دما و دز جاذب بر میزان جذب سرب بررسی شد.

بالاترین بازده حذف ۹۹/۴۵ درصد بود که در شرایط pH برابر ۵، غلظت اولیه سرب ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۶۰ دقیقه و دز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر به دست آمد.

بهترین جذب در pH برابر ۵ اتفاق افتاد. همچنین مشاهده شد که افزایش غلظت اولیه سرب، منجر به کاهش کارایی فرایند حذف و افزایش جاذب، موجب افزایش کارایی فرایند حذف می‌شود.

تأثیر زمان تماس بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد، برای جاذب نانوفیبر کیتین، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش می‌یابد. در ۳۰ دقیقه اول، میزان جذب به ۸۵/۸ درصد رسید، در حالی که بعد از آن افزایش تدریجی داشت. این نتایج نشان می‌دهد که واکنش نسبتاً سریع صورت گرفته است، که این امر به علت سطح ویژه زیاد و گروه‌های عاملی ساختار نانو جاذب بوده است. در واقع نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که این نانو جاذب در مدت زمان حداکثر ۶۰ دقیقه، سرب را به طور مؤثری از آب حذف می‌نماید.

با توجه به این که درصد حذف فلز سرب توسط نانوفیبر کیتین زیاد و معادل ۹۸/۴۵ درصد است پیشنهاد می‌شود که به منظور دستیابی به بازده حذف بیشتر، نانوفیبر کیتین و مشتقات حاصل از آن شامل کیتین و کیتوزان به عنوان جاذب طبیعی در حذف سرب و سایر آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی مورد استفاده گیرد.

جذب یون فلز سرب در سطح احتمال ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار آماری است.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون سرب در شکل ۸ ارائه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان، درصد حذف و ظرفیت جذب یون سرب افزایش معنی‌دار آماری در سطح خطای آزمایش ۵ درصد داشته است. زیرا در این شرایط، فرصت و شانس برخورد یون‌های سرب با ذرات جاذب، افزایش یافت. جذب سرب با جاذب نانوفیبر کیتین با سرعت زیاد انجام شد، دلیل این امر حضور مکان‌های فعال زیاد در سطوح جاذب، در ابتدای فرایند جذب است که بعد از حدود ۳۰ دقیقه تقریباً به مرز اشباع نزدیک شدند و نرخ جذب کاسته شد.

از طرفی علت ثابت شدن جذب بعد از یک مدت معین را می‌توان وجود مکان‌های خالی در دسترس برای جذب داشت 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 کم می‌شوند (Hong et al., 2015).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۶ از جاذب کیتین برای حذف $H_2PO_4^-$ و $H_2PO_4^{2-}$ استفاده شد. آزمایش در سیستم ناپیوسته انجام شد. بیشترین میزان جذب سرب در زمان تماس ۶۰ دقیقه به دست آمد. نتایج آن‌ها با یافته‌های این بخش از پژوهش مطابقت داشت (Abider et al., 2016).

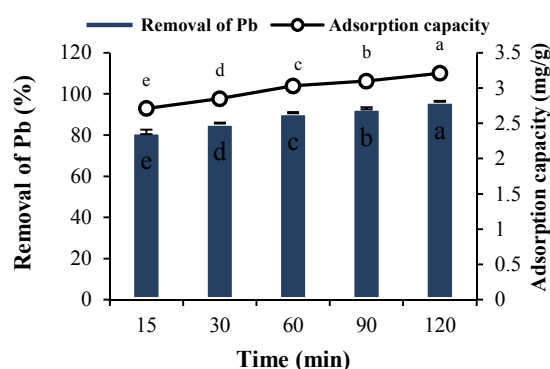


Fig. 8. The effect of time on the removal of Pb and adsorption capacity (mean \pm standard error)

شکل ۸- تأثیر زمان بر کارایی حذف و ظرفیت جذب یون فلز سرب (میانگین \pm خطای استاندارد)

۵- قدردانی

نویسندگان مقاله از مسئولان محترم دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان به دلیل حمایت‌های همه جانبه در انجام این پژوهش قدردانی می‌نمایند.

با بررسی‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که ساختار و خصوصیات قابل توجه ژل نانوفیبر کیتین این امکان را فراهم کرده است تا بتوان از آن به‌عنوان جاذب، برای جذب فلز سمی سرب استفاده کرد.

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. *Journal of desalination and Water Treatment*, 51(31), 90-101.
- 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.
- Dotto, G. L., Santos, J. M. N., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., Foletto, E. L., Lima, E. C., et al. 2017. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by forcespinning technology: a new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 144, 120-129.
- Ge, H., Hua, T. & Chen, X. 2016. Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked Chitosan nanoparticles prepared by using Pb^{2+} as template. *Journal of Hazardous Materials*, 308, 225-232.
- Guo, L., Duban, B. & Zhang, L. 2016. Construction of controllable size silver nanoparticles immobilized on nanofibers of chitin microspheres via green pathway. *Journal of Nano Research*, 9(7), 2149-2161.
- Hong, G., Li, X., Shen, L., Wang, M., Wang, C., Yu, X. & 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.
- Javanbakht, V., Zilouei, H. & Karimi, K. 2010. Effect of pH on lead removal from aqueous solution by fungus mucor indicus. *Journal of Water and Wastewater*, 23(1), 76-83. (In Persian)
- Karthik, R. & Meenakshi, S. 2016. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline/chitin composite. *Journal of Separation Science and Technology*, 51(5), 733-742.
- Khedr, S.A., Shouman, M.A. & Attia, A.A. 2013. Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin. *Journal of 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. *Applied and Environmental Microbiology*, 79, 263-272.
- Kolodynska, D., Halas, P., Franus, M. & 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. & 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.
- Naghizadeh, A. & 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. & 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. *Journal of Water and Wastewater*, 25(4), 51-58. (In Persian)
- Shariful Islam, M.D., Sazzed, Sh. Jacky Jia, L., Umma, H. & Bee Chin, A. 2017. 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. & 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. *Journal of Biointerface Research in Applied Chemistry*, 3(1), 507-519.
- Tempkin, M.I. & Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim.* 12, 327-356.
- Ziapour, A.R., Hamzeh, Y. & 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)

