

سنتز نانو ذرات کیتوسان و کاربرد آن در جذب یون‌های فلزی سرب از محلول‌های آبی

لیلا اخلاصی^۱ حبیب اله یونسی^۲
زهرا مهربان^۳ نادر بهرامی فر^۴

(دریافت ۹۰/۱/۳۰ پذیرش ۹۰/۷/۲۱)

چکیده

استفاده از بیوپلیمرها به دلیل تجزیه پذیری زیستی و کم هزینه بودن، برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد توجه واقع شده است. کیتوسان، پلیمری آب دوست و کاتیونی است که از حذف گروه‌های استیل کیتین در محیط بازی به دست می‌آید و به عنوان یک جاذب معروف به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین به کار می‌رود. در مطالعه حاضر میزان حذف یون‌های فلزی سرب از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات کیتوسان مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نانو ذرات کیتوسان از اتصال عرضی کیتوسان با اسید مالئیک سنتز شدند. مشخصات جاذب سنتز شده با طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی پیمایشی آنالیز گردید. اندازه نانو ذرات در محدوده ۶۵ تا ۲۵۰ نانومتر تعیین شد. آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته و در دمای اتاق برای بررسی اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه فلز و مقدار جاذب بر فرایند جذب انجام شد. بهینه سازی جذب با pH اولیه محلول از ۳ تا ۶، غلظت اولیه یون فلزی از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب از ۱ تا ۷/۵ گرم در لیتر بررسی گردید. تحت این شرایط بیشینه ظرفیت در جذب غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۶ و مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر به دست آمد. حداکثر حذف مؤثر در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر سرب برابر ۸۶ درصد به دست آمد. داده‌های جذب سطحی با مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. بیشینه مقدار جذب برای Pb(II) توسط مدل لانگمیر ۲۵/۸ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، کیتوسان، جذب سطحی، سرب، محلول‌های آبی

Synthesis and Application of Chitosan Nanoparticles for Removal of Lead Ions from Aqueous Solutions

Leyla Ekhlasi¹ Habibollah Younesi²
Zahra Mehraban³ Nader Bahramifar⁴

(Received Apr. 19, 2011 Accepted Oct.13, 2011)

Abstract

Biosorbents have become increasingly important for removal of heavy metal from water and wastewater due to their and biodegradability low costs. Chitosan is a hydrophilic and cationic polymer product of chitin deacetylation and used as an adsorbent for removal of heavy metals. In the present study, the adsorption of Pb(II) metal ions from aqueous solution by chitosan nanoparticles was investigated. Nanoparticles are formed by reacting of the free amino groups of chitosan with carboxyl groups of maleic acid as crosslinking agent. Nanoparticles were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectrometry (FT-IR). The average size of the nanoparticles obtained was about 65-250 nm. Adsorption experiments were performed at room temperature in batch system. The effects of pH, concentration of metal ions

1. Ph.D. Student of Environmental Eng., Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor
2. Assoc. Prof. of Environmental Eng., Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, (Corresponding Author) (+98 122) 6253101 hunesi@modares.ac.ir
3. Assist. Prof. of New Tech. Committee, Tehran
4. Assist. Prof. of Chemistry, Payam Noor University, Sari

- ۱- دانشجوی دکتری گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
- ۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور (نویسنده مسئول) ۰۱۲۲۶۲۵۳۱۰۱ hunesi@modares.ac.ir
- ۳- استادیار کمیته فناوری‌های نو، تهران
- ۴- استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ساری

and adsorbent dose were conducted. Optimization of adsorption was carried out by the initial solution pH ranged from 3 to 6, the initial metal ions concentration ranged from 10 to 100 mg/l and the adsorbent dose ranged from 1 to 7.5 g/l. Under these conditions, optimal values of initial pH solution, concentration of metal ions and adsorbent dose were found at 6, 100 mg/l and 2.5 g/l respectively. The maximum removal efficiently of 86% for Pb(II) in concentration of 10mg/l was achieved. The adsorption data fairly fitted to Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum adsorption capacity of 25.8 mg/g based on Langmuir isotherm was obtained.

Keywords: Nanoparticles, Chitosan, Adsorption, Lead, Aqueous Solutions.

۱- مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین یک مسئله محیط زیستی جهانی است که به واسطه فعالیتهایی مانند بهره‌برداری از معادن، صنعتی شدن و شهرنشینی در سرتاسر کره زمین افزایش یافته است [۱]. یون‌های فلزات سنگین در محیط زیست قابلیت تجمع زیستی^۱ دارند و در طول زنجیره غذایی نیز بزرگ‌نمایی زیستی^۲ دارند، بنابراین اثر سمیت آنها در جانوران سطوح بالاتر غذایی، بیشتر نمود پیدا می‌کند [۲]. سرب دارای سمیت شدیدی است و به‌علت ایجاد صدمات مغزی و آسیب به سیستم عصبی، کلیه و دستگاه گوارش به‌خصوص در کودکان جزء خطرناک‌ترین فلزات محسوب می‌گردد [۳]. به‌همین دلیل دفع فلزات سنگین به محیط زیست یک تهدید جدی بر سلامت انسان و نیز اکوسیستم تلقی می‌گردد [۴]. روش‌های مختلفی برای بازیافت فلزات سنگین از فاضلاب توصیه شده است که از میان آنها می‌توان به روشهایی نظیر فیلتراسیون^۳، اسمز معکوس^۴، اکسیداسیون شیمیایی^۵ یا احیاء^۶، کریز فعال^۷، ته‌نشینی^۸، انعقاد^۹، تبادل یونی^{۱۰}، فرایندهای غشایی^{۱۱}، تکنیک‌های الکترولیتی^{۱۲}، تصفیه الکتروشیمیایی^{۱۳} و جذب سطحی^{۱۴} اشاره کرد [۵]. 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 [۶]. در این شیوه از جداسازی، جاذبه‌های متفاوتی نظیر جاذبه‌های بیولوژیکی مانند مخمرها، جلبکها، قارچها و باکتری‌ها، سیلیکاژل، زغال فعال، خاکستر زغال چوب و زئولیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷-۱۱]. اخیراً تولید بیوپلیمرها^{۱۵} به‌دلیل عدم سمیت در

محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین آنها، به‌عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است [۱۲]. کیتوسان^{۱۶} پلیمری آب‌دوست و کاتیونی است که از حذف گروه‌های استیل کیتین در محیط بازی به‌دست می‌آید. کیتین بعد از سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی در طبیعت است. این پلیمر طبیعی از منابع مختلف مانند پوست خرچنگ، میگو، کوتیکول حشرات و دیواره سلولی برخی قارچها و جلبکها قابل استخراج است. کیتوسان به‌واسطه جذب، تبادل یونی و کی‌لیت شدن^{۱۷} قادر به ترکیب با یون‌های فلزی است. به‌همین خاطر به‌طور گسترده‌ای برای جذب یون‌های فلزات سنگین استفاده شده است [۱۳]. کیتوسان با فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، به‌منظور تهیه مشتقات کیتوسان (به‌دست آوردن گروه‌های عاملی پیوندی جدید) یا تغییر در وضعیت پلیمر (تهیه غشا، بید، نانو ذرات، پودر و فیبر) اصلاح شده است [۱۴-۱۶]. این فرایندها برای کنترل واکنش‌پذیری پلیمر (بالا بردن کارایی جذب فلزات، تغییر انتخاب‌پذیری جذب و محدوده pH برای جذب بهینه) یا بالا بردن سینتیک جذب استفاده شده است. کنترل وضعیت پلیمر به‌منظور طراحی فرایند جذب مفید است. ویژگی منحصر به فرد نانو ذرات از جهت اندازه کوچک و مساحت سطح زیاد، ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های فلزی ایجاد کرده است [۱۷]. جذب یون‌های اورانیم، نیکل، وانادیم، کروم، کادمیم و مس با کیتوسان مطالعه گردیده است [۱۸-۲۱]. این تحقیقات نشان داده‌اند که کیتوسان می‌تواند به‌عنوان جاذب به‌واسطه وجود گروه‌های آمین و هیدروکسیل به‌عنوان مکان‌های کی‌لیت‌کننده در حذف فلزات سنگین استفاده گردد. همچنین جذب یون‌های فلزی با مشتقات کیتوسان مانند کیتوسان دارای اتصالات عرضی، کیتوسان متخلخل پلی‌آمین دار شده، بیدهای کیتوسان، کامپوزیت کیتوسان و مشتقات جدید کیتوسان نیز بررسی گردیده‌اند [۱۵، ۱۹ و ۲۲-۲۴].

در این مقاله تهیه نانو ذرات کیتوسان و کاربرد آن در حذف یون‌های سرب از محلولهای آبی بررسی شد. همچنین تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه یون‌های فلزی و مقدار جاذب بر فرایند جذب سرب مورد بررسی قرار گرفت.

- 1 Bioaccumulation
- 2 Biomagnification
- 3 Filtration
- 4 Reverse Osmosis
- 5 Chemical Oxidation
- 6 Reduction
- 7 Activated Carbon
- 8 Precipitation
- 9 Coagulation
- 10 Ion Exchange
- 11 Membrane Processing
- 12 Electrolytic Technologies
- 13 Electrochemical Treatment
- 14 Adsorption
- 15 Biopolymer

¹⁶ Chitosan

¹⁷ Chilation

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد آزمایش

پرسولفات پتاسیم، نیترات سرب و اسید کلریدریک ۳۷ درصد همگی از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شدند. هیدروکسید سدیم و کیتوسان (درجه استیل زدایی بیشتر از ۸۵ درصد) تهیه شده از پسته میگو از شرکت سیگما آلدریچ^۲ خریداری شدند. محلولهای یونهای فلزی سرب با رقیق سازی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از نیترات سرب در آب یون زدایی شده، تهیه شد. تنظیم pH در طی مراحل آزمایش با هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و با pH متر مدل سایبراسکن^۳ محصول کشور سنگاپور انجام گرفت.

۲-۲- تهیه نانو ذرات کیتوسان

در این مطالعه تهیه نانو ذرات آب دوست بر پایه بسیار شدن^۴ اسید مالئیک در محلول کیتوسان گزارش شد. در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر، مقدار ۰/۰۰۳ مول اسید مالئیک حل شد، سپس به آن مقدار ۰/۰۰۶ مول از کیتوسان اضافه شد و نمونه به مدت ۳ ساعت با استفاده از همزن مخلوط گردید [۲۵]. پس از آن pH با استفاده از محلول اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار به ۴ رسانده شد و نمونه به مدت ۸ ساعت دیگر در دمای اتاق تحت هم زدن قرار گرفت و یک ساعت آخر برای جلوگیری از فرایند زود هنگام اختتام پلیمریزاسیون به دلیل وجود مولکولهای جلوگیری کننده اکسیژن، در آن دما گاز نیتروژن انجام شد. پس از اتمام یک ساعت با ادامه دما گاز نیتروژن، ۰/۰۵۴ گرم پرسولفات پتاسیم اضافه شده و نمونه به مدت ۲ ساعت دیگر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تحت دما گاز نیتروژن قرار گرفت. با ظاهر شدن ذرات معلق، مخلوطهای حاصل در حمام یخ سرد شدند و نانو ذرات به دست آمده با سانتریفیوژ با دور ۱۶۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه جدا شدند. ذرات به دست آمده با فریزدرایر خشک شده و برای آزمایشهای جذب مورد استفاده قرار گرفتند [۲۶].

۲-۳- ابزار شناسایی

در این تحقیق به منظور شکل شناسی و اندازه نانو ذرات کیتوسان از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ مدل فیلیپس XL30^۶ ساخت کشور هلند استفاده شد. همچنین ساختار مواد سنتز شده به منظور بررسی

تغییرات شیمیایی ایجاد شده در نانو جاذب سنتز شده، با طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل شیمادزو FTIR1650^۷ ساخت کشور ژاپن در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹، با تهیه قرصی با نسبت ۱:۱۰۰ از نمونه و KBr بررسی گردید. قطر هیدرودینامیکی نانو ذرات کیتوسان پیوند عرضی شده با استفاده از دستگاه زتامتر^۸ مدل مالورن^۹ ساخت کشور انگلیس تعیین شد.

۲-۴- تهیه محلول یونهای فلزی

تهیه محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فلزات سنگین مورد استفاده در انجام آزمایشها محاسبه وزن نمک فلز و مقایسه با مقدار مورد انتظار حضور فلز در محلول انجام شد. نمک مورد استفاده برای فلز سرب، نیترات سرب با فرمول ملکولی Pb(NO₃)₂ بود. به این منظور به ترتیب ۱/۶۰۰ گرم از نمک سرب در آب یون زدایی شده^{۱۰} حل و در بالن ژوژه، به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد. محلولهای فلزی مورد نیاز برای آزمایشهای بعدی از این محلول تهیه گردید.

۲-۵- آزمایشهای جذب

آزمایشها در ارلنهای ۲۵۰ میلی لیتر شامل ۱۰۰ میلی لیتر محلول یونهای فلزی با غلظتهای مختلف از یونهای سرب، در سرعت ۱۰۰ rpm و در دمای محیط انجام شد. مقادیری از نانو ذرات کیتوسان (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۰/۷۵ و ۰/۱۰۰ گرم) به آن اضافه شد. نمونهها در زمانهای ۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه برداشت شدند. پس از پایان ۱۲۰ دقیقه میزان جذب به حالت تعادل رسید و تغییری در میزان آن مشاهده نشد. نانو ذرات کیتوسان با سانتریفیوژ با دور ۱۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه از محلول یونهای فلزی جدا شده و سپس از فیلتر غشایی با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. غلظت یونهای فلزی باقیمانده با دستگاه جذب اتمی محصول شرکت فیلیپس مدل PU9400 اندازه گیری شد. اثر pH در محدوده ۳ تا ۶ و غلظت یونی در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بررسی گردید. در محاسبه ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه ۱ استفاده شد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در این رابطه

q_e مقدار یونهای فلزی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، C_0

⁷ Shimadzo FTIR1650

⁸ Zetameter

⁹ Malvern, 3000 HS

¹⁰ Deionized Water

¹ Merck

² Sigma-Aldrich

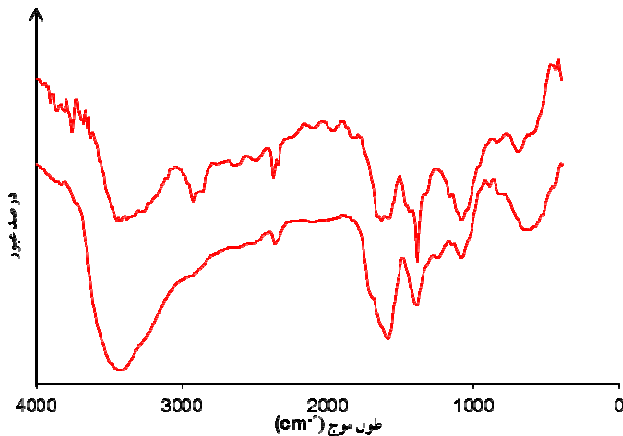
³ Cyberscan

⁴ Polymerization

⁵ Scanning Electron Microscopy

⁶ Philips XL30

اسید مالئیک در نانو ذرات و نیز پهن تر شدن محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ مربوط به کشش -OH، حضور اسید مالئیک در نانو ذرات کیتوسان را تأیید می‌کند.



شکل ۱- طیف مادون قرمز مربوط به نانو ذرات کیتوسان (a) کیتوسان، (b) نانو ذرات کیتوسان

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل و اندازه نانو ذرات کیتوسان توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به این نانو ذرات در نسبت مولی ۲:۱ کیتوسان به اسید مالئیک و pH برابر ۴ را نشان می‌دهد. باید توجه داشت برای تهیه تصویر از نانو ذرات کیتوسان، محلول حاوی نانو ذرات کیتوسان روی پایه فلزی قرار داده می‌شود. در این حالت نانو ذرات دارای پایداری کافی نبوده و طی فرایند خشک شدن به هم می‌چسبند. اندازه نانو ذرات اغلب در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر به دست آمده است. توزیع اندازه نانو ذرات در شکل ۳ نشان داده شده است.

۳-۳- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب یون‌های سرب

در این مطالعه اثر pH اولیه محلول در محدوده ۳ تا ۶ بر میزان جذب یون‌های فلزی سرب مورد بررسی قرار گرفت. در pH کمتر از ۳، نانو ذرات کیتوسان حل می‌شوند و در pH بالاتر از ۶ رسوب یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید فلزی رخ می‌دهد. شکل ۴ تأثیر pH بر جذب یون‌های فلزی سرب توسط نانو ذرات کیتوسان را نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود که درصد حذف یون‌های فلزی با افزایش pH، افزایش می‌یابد. به طوری که بیشترین درصد حذف در pH برابر ۶ حاصل شده است. جذب یون‌های فلزی به مقدار زیادی وابسته به پروتونه شدن و یا غیر پروتونه شدن گروه‌های آمین و کربوکسیلیک موجود در نانو ذرات کیتوسان است [۳۰]. با کاهش pH محلول،

غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول برحسب میلی‌لیتر و m وزن جاذب برحسب گرم است.

عملکرد جذب و توانایی جاذب برای جذب یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی با مدل‌های هم‌دمایی لانگمیر و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل لانگمیر پیشنهاد می‌کند که جذب در تک لایه یا در شمار ثابتی از مکان‌های جذب در سطح صورت گرفته، همه مکان‌های جذب انرژی برابر دارند و بر پایه این فرض قرار دارد که ساختار جاذب همگن است [۲۷]. معادله لانگمیر در رابطه ۲ بیان شده است

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

که در این رابطه

q_e مقدار یون‌های جذب شده تعادلی فلز برحسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب سطحی برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر و k_L ثابت لانگمیر است که انرژی جذب سطحی و میل ترکیبی مکان‌های اتصال را نشان می‌دهد [۲۸-۲۹].

مدل هم‌دمای فروندلیچ، جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. این مدل به صورت رابطه ۳ است [۲۸]

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در این رابطه

q_e مقدار یون‌های جذب شده تعادلی فلز برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، k_F ثابت فروندلیچ و تعیین کننده ظرفیت جاذب و n توان فروندلیچ است که سختی یا شدت جذب را بیان می‌کند.

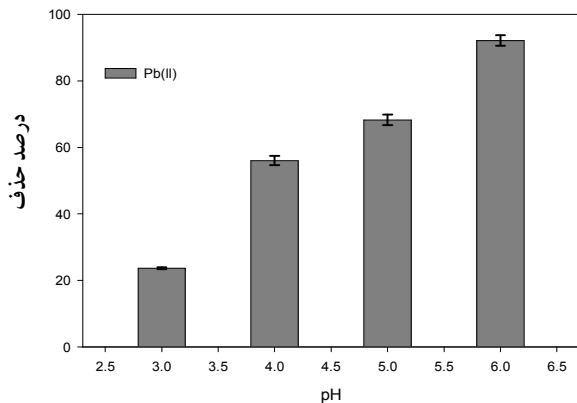
۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف FTIR

به منظور مشاهده ساختار شیمیایی کیتوسان و تغییرات حاصل شده در نانو ذرات کیتوسان ایجاد شده با اسید مالئیک، از تکنیک FTIR (طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه) استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در منحنی a، پیک جذبی کیتوسان در $3600-3050$ cm^{-1} مربوط به کشش -OH و 2931 cm^{-1} و 2877 cm^{-1} مربوط به کشش -CH، 1080 cm^{-1} مربوط به کشش C-O است. وجود پیک C=O مربوط به گروه کربونیل ناشی از

² Scanning Electron Microscope (SEM)

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)



شکل ۴- تأثیر pH بر درصد حذف یون‌های سرب توسط نانو ذرات کیتوسان در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر

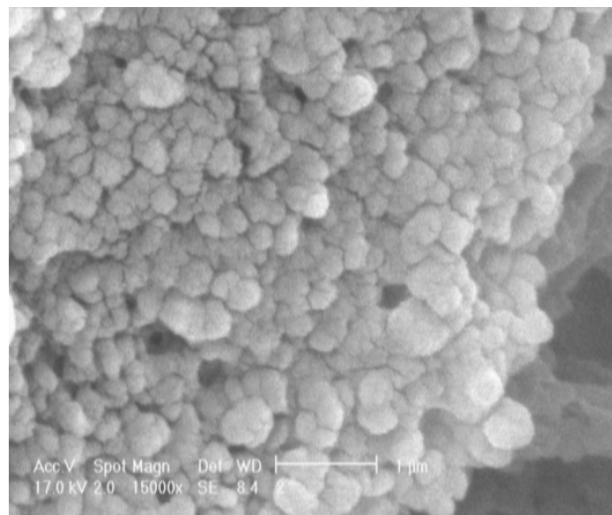
گروه‌های آمین موجود در ترکیب نانو ذرات کیتوسان با درجات متفاوت پروتونه می‌شوند، در نتیجه تعداد مکان‌های در دسترس برای کی‌لیت کردن یون‌های فلزی کاهش یافته، موجب دفع الکترواستاتیکی کاتیون‌های فلزی می‌شود [۳۱]. اما در pH های بالاتر، لیگاندهای موجود در جاذب مانند COO^- ، دانسیته بار منفی را روی سطح لیگاندها افزایش داده، در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های فلزی با بار مثبت روی سطح لیگاندها افزایش یافته و درصد جذب بیشتر خواهد شد. در pH های بالاتر از ۶ به دلیل تراکم یون‌های OH^- ، رسوب یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید مشاهده و سبب کاهش درصد جذب می‌شود [۳۲]. در مطالعات مختلفی تأثیر pH بر جذب یون‌های فلزی با کیتوسان و مشتقات آن مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال در پژوهشی که توسط زو^۱ و کی^۲ در سال ۲۰۰۸ انجام شده است بیشینه ظرفیت جذب برای سرب توسط نانو ذرات کیتوسان در pH برابر ۵/۵ به دست آمده است که ۳۹۸ میلی‌گرم بر گرم در زمان ۲۴ ساعت گزارش شده است [۱۵]. همچنین واسکانسلوز و همکاران^۳ در سال ۲۰۰۸ نیز در تحقیق خود pH برابر ۶ را به عنوان pH بهینه در آزمایش‌های جذب یون‌های مس (II) توسط کیتوسان کراس‌لینک شده گزارش کرده‌اند [۳۳]. کاپلو و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۸ مقادیر بهینه pH برای جذب یون‌های Cd(II) ، Cr(VI) و Cr(III) با کامپوزیت کیتوسان را به ترتیب ۴، ۷ و ۷ تعیین کرده‌اند [۳۴]. در تحقیق قربانی و یونسی نیز pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه گزارش شده است [۷].

¹ Xu

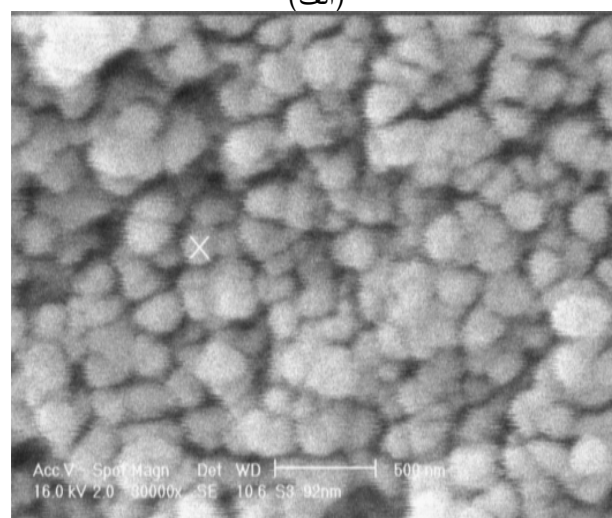
² Qi

³ Vasconcelos et al.

⁴ Copello et al.

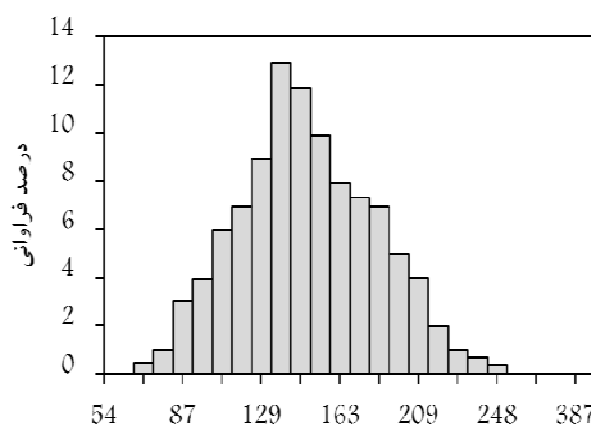


(الف)



(ب)

شکل ۲- تصویر SEM مربوط به نانو ذرات کیتوسان با نسب مولی ۲:۱ در pH=۴

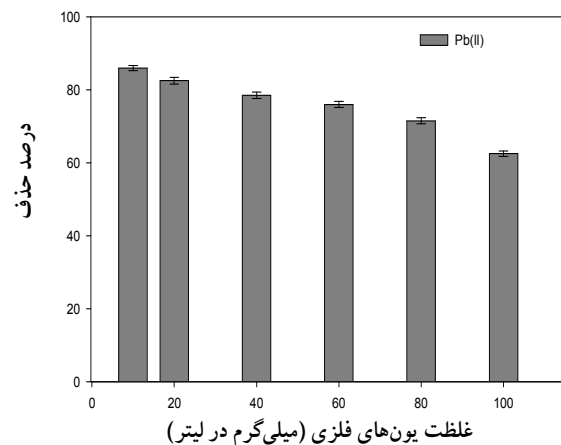


اندازه ذرات (نانومتر)

شکل ۳- توزیع اندازه نانو ذرات کیتوسان با نسبت مولی ۲:۱

۳-۴- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون‌های سرب

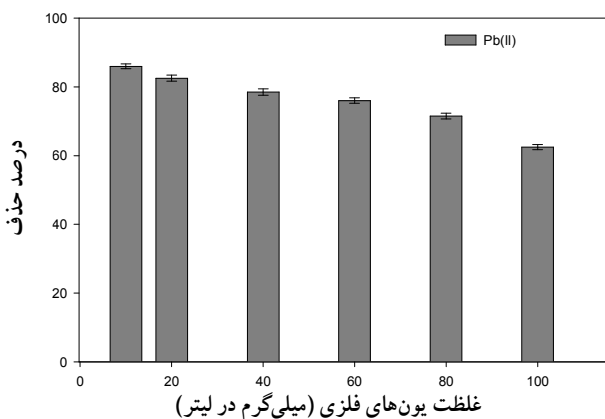
به منظور تعیین دز مؤثر جاذب، آزمایش‌های بررسی اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب یون‌های فلزی سرب توسط نانو ذرات کیتوسان انجام شد و با در نظر گرفتن انتخاب کمترین مقدار جاذب که می‌تواند بیشترین میزان جذب را داشته باشد، محدوده مقدار جاذب در مقادیر مختلف ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ گرم در لیتر در pH برابر ۶ و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. شکل ۵ تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون‌های سرب توسط نانو ذرات کیتوسان را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۷/۵ گرم در لیتر، درصد حذف یون‌های فلزی سرب به ترتیب از ۵۳/۶۸ به ۹۴/۲۳ افزایش و ظرفیت جذب به ترتیب از ۵۳/۲ به ۱۰/۵۱ میلی‌گرم بر گرم 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 فرایند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح آن می‌شود [۳۵-۳۷]. در کاربردهای واقعی باید کمترین مقدار از جاذب که قادر به پاسخگویی به نیازها باشد انتخاب گردد. بنابراین با توجه به کارایی حذف و نیز در نظر گرفتن غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای بررسی تأثیر غلظت جاذب در مرحله بعدی، مقدار دز تعیین گردید. در پژوهش سان و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۹ از ترکیب کیتوزان/ سلولوز برای حذف یون‌های سرب استفاده شده است و میزان جذب به کار رفته در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر را ۲ گرم در لیتر گزارش کرده‌اند. در این شرایط ظرفیت جذب ۱۳/۲۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده است [۳۸].



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون‌های سرب توسط نانو ذرات کیتوسان در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۶

۳-۵- تأثیر غلظت اولیه یون‌های سرب بر میزان جذب

درصد حذف یون‌های فلزی به وسیله نانو ذرات کیتوسان، تحت تأثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۶ و مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ اثر غلظت اولیه را بر درصد جذب سرب نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، درصد حذف کاهش می‌یابد و بیشترین درصد حذف ۸۶ درصد در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر و pH برابر ۶ است. افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، موجب افزایش نیروی محرکه^۲ گرادیان غلظت گردیده و ظرفیت جذب را بالا می‌برد. در غلظت‌های پایین، همه یون‌های فلزی با مکان‌های جذب فعال در جاذب واکنش داده ولی هنوز مکان‌های جذب آزاد در سطح جاذب وجود دارد. در غلظت‌های بالای یون‌های فلزی، هر مکان جذب فعال توسط یون‌های فلزی بیشتری احاطه می‌شود، بنابراین با اشغال شدن بیشتر مکان‌های جذب، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر ظرفیت جذب تقریباً ثابت است و این ناشی از اشباع شدن مکان‌های جذب است [۳۹]. کالیانی و همکاران^۳ در سال ۲۰۰۹ در تحقیق خود در حذف یون‌های مس توسط ترکیب کیتوزان/ پرلیت نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند. با افزایش غلظت محلول یونی از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب افزایش یافته است. بیشینه ظرفیت جذب به دست آمده با استفاده از ۵ گرم در لیتر جاذب و زمان تماس ۴ ساعت، ۱۹۶ میلی‌گرم بر گرم عنوان شده است [۴۰]. نتایج مشابه در تحقیقات حیدری و همکاران نیز گزارش شده است [۴۱].

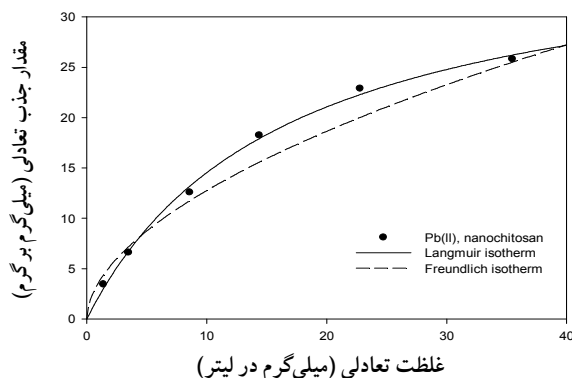


شکل ۶- تأثیر غلظت یون‌های فلزی بر درصد حذف یون‌های سرب توسط نانو ذرات کیتوسان در مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر و pH برابر ۶

² Driving force

³ Kalyani et al.

¹ Sun et al.



شکل ۷- مدل های هم دمایی لانگمیر و فروندلیچ در مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر، pH برابر ۶ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس

جدول ۱- مدل سازی جذب فلز سنگین سرب توسط ذرات نانو کیتوسان با استفاده از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ

| فروندلیچ | | | لانگمیر | | | | * q_e (mg/g) | فلز |
|----------|-------|-------|--------------|------|-------|--------------|----------------|-----|
| SE | R^2 | n | k_f (l/mg) | SE | R^2 | k_L (l/mg) | | |
| ۰/۷۶ | ۰/۹۷۶ | ۱/۸۲۸ | ۳/۸۵ | ۰/۲۱ | ۰/۹۹۷ | ۰/۰۶۱ | ۲۵/۸ | سرب |

* q_e بیشینه ظرفیت جذب تجربی (میلی گرم بر گرم)، q_m بیشینه ظرفیت جذب لانگمیر (میلی گرم بر گرم)، k_f بیشینه ظرفیت جذب فروندلیچ، n ثابت فروندلیچ (شدت جذب)، R^2 ضریب همبستگی و SE خطای مدل است.

به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا و دارا بودن گروه های عاملی آمین و کربوکسیل، به طور مؤثر قادر به حذف یون های فلزی سرب هستند. عواملی مانند pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه یون های فلزی بر بیشینه ظرفیت جذب تأثیر می گذارد. بیشینه ظرفیت جذب در pH برابر ۶، مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر و غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۲۵/۸ میلی گرم بر گرم حاصل شد.

۵- قدردانی

انجام این تحقیق با پشتیبانی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس صورت گرفته است. نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند مراتب قدردانی خود را از خانم حقدوست تکنسنین آزمایشگاه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس و وزارت علوم تحقیقات و فناوری به دلیل حمایت های مالی و علمی به عمل آورند.

۳-۶ مدل های هم دمایی جذب

همدماهای جذب لانگمیر و فروندلیچ در شکل ۷ نشان داده شده است. هر دو مدل با داده های تعادلی جذب مطابقت دارند ولی با توجه به نمودارها و داده های جدول ۱ مشاهده می شود که همدمای لانگمیر نسبت به فروندلیچ بهتر می تواند جذب یون های فلزی با نانو ذرات کیتوسان را پیش بینی کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سطح جاذب همگن است و جذب سطحی عمدتاً به صورت تک لایه انجام می شود. پارامترهای مدل لانگمیر در جذب یون های کادمیم و سرب از لحاظ آماری در سطح اطمینان ۹۹ درصد هستند. ضریب همبستگی برای یون های فلزی در محدوده $0.997 < R^2 < 0.994$ به دست آمد. بیشینه ظرفیت جذب (q_m) برای سرب برابر ۲۵/۸ میلی گرم بر گرم بود.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می دهد که نانو ذرات کیتوسان

۶- منابع

- 1- Rostami, K., and Joodaki, M.R. (2002). "Some studies of cadmium adsorption using *Aspergillus niger*, *Penicillium austurianum*, employing an airlift fermenter." *J. 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." *J. 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*." *J. of Hazardous Materials*, 154(1-3), 694-702.

- 4- Kumar, U., and Bandyopadhyay, M. (2006). "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk." *J. of Bioresource Technology*, 97(1), 104-109.
- 5- Yunus Pamukoglu, M., and Kargi, F. (2006). "Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge." *J. of Process Biochemistry*, 41(5), 1047-1054.
- 6- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., and Guo, S. (2004). "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution." *J. of Water Research*, 38(11), 2643-2650.
- 7- Ghorbani, F., and Younesi, H. (2008). "Biosorption of cadmium(II) Ions by *Saccharomyces cerevisiae* Biomass from Aqueous Solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
- 8- Naddafi, K., Nabizadeh, R., Saeedi, R., Mahvi, A.H., Vaezi, F., Yaghmaeian, K., Ghasri, A., and Nazmara, Sh. (2007). "Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column." *J. of Hazardous Materials*, 147(3), 785-791.
- 9- Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., and Ince, M. (2005). "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone." *J. of Bioresource Technology*, 96(13), 1518-1521.
- 10- Pamukoglu, M.Y., and Kargi, F. (2006). "Batch kinetics and isotherms for biosorption of copper(II) ions onto pre-treated powdered waste sludge (PWS)." *J. of Hazardous Materials*, 138(3), 479-484.
- 11- Amini, M., Younesi, H., and Bahramifar, N. (2009). "Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 337(1-3), 67-73.
- 12- Wang, L., Meng, C.G., Han, M., and Ma, W. (2008). "Lithium uptake in fixed-pH solution by ion sieves." *J. of Colloid and Interface Science*, 325(1), 31-40.
- 13- Krajewska, B. (2004). "Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review." *J. of Enzyme and Microbial Technology*, 35(2-3), 126-139.
- 14- Wan Ngah, W.S., Endud, C.S., and Mayanar, R. (2002). "Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads." *J. of Reactive and Functional Polymers*, 50(2), 181-190.
- 15- Qi, L., and Xu, Z. (2004). "Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251(1-3), 183-190.
- 16- Pillai, C.K.S., Paul, W., and Sharma, C.P. (2009). "Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation." *J. of Progress in Polymer Science*, 34(7), 641-678.
- 17- Janes, K.A., Fresneau, M.P., Marazuela, A., Fabra, A., and Alonso, M.J. (2001). "Chitosan nanoparticles as delivery systems for doxorubicin." *J. of Controlled Release*, 73(2-3), 255-267.
- 18- Guibal, E., Saucedo, I., Roussy, J., and Le Cloirec, P. (1994). "Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: Discussion of adsorption isotherms and pH effect." *J. of Reactive Polymers*, 23(2-3), 147-156.
- 19- Becker, T., Schlaak, M., and Strasdeit, H. (2000). "Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives." *J. of Reactive and Functional Polymers*, 44(3), 289-298.
- 20- Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B., and Le Cloirec, P. (1996). "Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium." *J. of Water Research*, 30(2), 465-475.
- 21- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., and Lazaridis, N.K. (2009). "Copper and chromium(VI) removal by chitosan derivatives-Equilibrium and kinetic studies." *J. of Chemical Engineering*, 152(2-3), 440-448.
- 22- Vasconcelos, H.L., Camargo, T.P., Gonçalves, N.S., Neves, A., Laranjeira, M.C.M., and Favere, V.T. (2008). "Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption." *J. of Reactive and Functional Polymers*, 68(2), 572-579.
- 23- Kawamura, Y., Mitsuhashi, M., Tanibe, H., and Yoshida, H. (1993). "Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin." *J. of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(2), 386-391.

- 24- Nagib, S., Inoue, K., Yamaguchi, T., and Tamaru, T. (1999). "Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrodesulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan." *J. of Hydrometallurgy*, 51(1), 73-85.
- 25- Bodnar, M., Hartmann, J.F., and Borbely, J. (2005). "Preparation and characterization of chitosan-based nanoparticles." *J. of Biomacromolecules*, 6(5), 2521-2527.
- 26- De Moura, M.R., Aouada, F.A., and Mattoso, L.H.C. (2008) "Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylic acid." *J. of Colloid and Interface Science*, 321(2), 477-483.
- 27- Chen, A.H., Liu, S.C., Chen, C.Y., and Chen, C.Y. (2008). "Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin." *J. of Hazardous Materials*, 154(1-3), 184-191.
- 28- 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." *J. of Bioresource Technology*, 99(9), 3801-3809.
- 29- Rozada, F., Otero, M., García, A.I., and Morán, A. (2007). "Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres." *J. of Dyes and Pigments*, 72(1), 47-56.
- 30- Sreejalekshmi, K.G., Krishnan, K.A., and Anirudhan, T.S. (2009). "Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies." *J. of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1506-1513.
- 31- Chu, K.H. (2002). "Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: Adsorption equilibrium and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 90(1), 77-95.
- 32- Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N., and Ming, N. (1981). "Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls." *J. of Environmental Science and Technology*, 15(10), 1212-1217.
- 33- Vasconcelos, H.L., Camargo, T.P., Gonçalves, N.S., Neves, A., Laranjeira, M.C.M., and Fávere, V.T. (2008). "Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption." *J. of Reactive and Functional Polymers*, 68(2), 572-579.
- 34- Copello, G.J., Varela, F., Vivot, R.M., and Díaz, L.E. (2008). "Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions." *J. of Bioresource Technology*, 99(14), 6538-6544.
- 35- Özacar, M., and Sengil, I.A. (2005). "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust." *J. of Bioresource Technology*, 96(7), 791-795.
- 36- Rawajfih, Z., and Nsour, N. (2008). "Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium(VI) anionic species on reed biomass." *J. of Chemical Thermodynamics*, 40(5), 846-851.
- 37- 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." *J. of Hazardous Materials*, 95(1-2), 137-152.
- 38- Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., and Li, D. (2009). "Chitosan(chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption." *J. of AIChE*, 55(8), 2062-2069.
- 39- SarI, A., Tuzen, M., Uluzlü, Ö.D., and Soylak, M. (2007). "Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass." *J. of Biochemical Engineering*, 37(2), 151-158.
- 40- Swayampakula, K., Boddu, V.M., Nadavala, S.K., and Abburi, K. (2009). "Competitive adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent." *J. of Hazardous Materials*, 170(2-3), 680-689.
- 41- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41." *J. of Water and Wastewater*, 73, 25-33. (In Persian)