

# استفاده از کیتین پوسته میگو برای بیوجذب فلز روی از محلول‌های آبی

مینا هرمزی نژاد<sup>۱</sup>

نظام‌الدین منگلی‌زاده<sup>۲</sup>

نعمت‌اله جعفرزاده حقیقی فرد<sup>۱</sup>

پذیرش (۹۱/۹/۲۸)

(دریافت ۹۱/۳/۲۰)

## چکیده

در این تحقیق حذف فلز روی از محلول‌های آبی به وسیله کیتین استخراجی از پوسته میگو با روش بیوجذب آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌ها با تاثیر متغیرهایی همچون pH اولیه (۳-۷)، غلظت اولیه فلز (۵۰-۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و مقدار جاذب (۵/۱۰-گرم) در دمای اتاق انجام شد. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلز میزان جذب فلز، کاهش یافته و میزان حذف فلز افزایش می‌یابد. همچنین داده‌ها نشان داد که pH بهینه برای بیوجذب مؤثر فلز روی به وسیله کیتین برابر ۷ است. برای توصیف داده‌های سینتیک، مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت. داده‌های دینامیک برای فلز روی با مدل سینتیک شبه درجه دوم تطبیق داده شد. همچنین داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده با مدل‌های جذب همچون مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که داده‌ها با جذب همدمای فروندلیچ بیشترین مطابقت را دارند. همچنین مشخص شد که کیتین استخراجی از پوسته میگو برای حذف روی دارای توان  $270/270$  میلی‌گرم در لیتر جذب بوده و در مقایسه با جاذب‌های دیگر ظرفیت جذب بالایی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** کیتین، کیتوزان، ایزوترم، سینتیک جذب، طیف سنجی مادون قرمز

## The Use of Chitin Shrimp Shells for the Biosorption of Zinc from Aqueous Solutions

N. Jafarzadeh Haghighi Fard<sup>1</sup>

N. Mengelizadeh<sup>2</sup>

M. Hormozinejad<sup>3</sup>

(Received June 9, 2012 Accepted Dec. 18, 2012)

### Abstract

The removal of zinc ions from aqueous solutions on the chitin extracted of shrimp shells has been studied by using batch adsorption method. Experiments were performed as a function of pH (3-7), metal concentration (50-500mg/l), and adsorbent dose (0.5-10 g) at 25°C. The equilibrium metal uptake was increased and percentage biosorption was decreased with an increase in the initial concentration. So, the data showed that optimum pH for efficient biosorption of zinc by chitin was 7. The pseudo first order and pseudo second order kinetic models were used to describe the kinetic data. The dynamic data fitted with the pseudo second order kinetic model for zinc. So, Experimental data obtained were tested with the adsorption models like Langmuir and Freundlich models and Biosorption isothermal data were well correspond by Freundlich model. So that chitin extracted of shrimp shells relatively high sorption capacity, when comparing with other sorbents that was evaluated as 270.270 mg/g.

**Keywords:** Chitin, Chitosan, Isotherm, Kinetic Adsorption, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

1. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng. And Member of Environmental Tech. Research Center, Jondishapour University of Medical Sciences, Ahwaz, Iran

2. M.Sc. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Jondi Shapour University of Medical Sciences, Ahwaz, Iran  
(Corresponding Author) 09392312472 Nezam\_m2008@yahoo.com

3. M.Sc. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Jondi Shapour University of Medical Sciences, Ahwaz, Iran

۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست‌محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز، اهواز، ایران

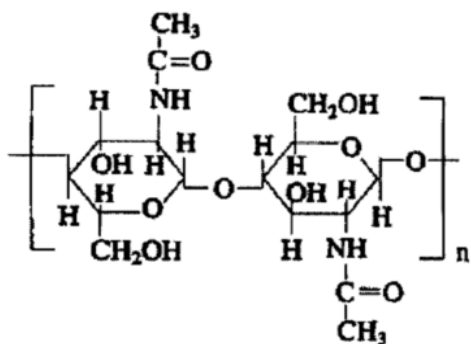
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز، اهواز، ایران (نویسنده مسئول) ۰۹۳۹۲۳۱۲۴۷۲ Nezam\_m2008@yahoo.com

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اهواز، اهواز، ایران

استامید در کیتین، آمینو و فسفاتات در اسید نوکلئیک، آمین، آمید، سولفدریل و کربوکسیل در پروتئین و هیدروکسیل در پلی ساکاریدها باعث جذب فلزات سنگین می‌شوند. از بین این بیوجاذب‌ها، کیتین و مشتقات آن (کیتوزان) دارای ظرفیت بالای جذب برای یون‌های فلزی مختلف می‌باشند [۸-۱۰].

کیتین با ساختار شیمیایی بتا-۱،۴-N-استیل-D-گلوکز آمین، یک پلیمر استخراج شده از پوسته سخت پوستان همچون خرچنگ، کریل، حشرات و میگو بوده و دومین پلی ساکارید فراوان بعد از سلولز است [۱۱ و ۱۲]. کیتین و مشتقات آن به دلیل داشتن گروه‌های عملکردی همچون کربوکسیل، آمینو و هیدروکسیل توانایی بالایی در جذب فلزات از آب و فاضلاب دارند (شکل ۱). همچنین این بیوپلیمر به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون قابلیت تجزیه بیولوژیکی، غیر سمی بودن، سازگاری زیستی و فعالیت آنتی میکربی و قارچی در زمینه‌های مختلفی مانند شیمی، بیوشیمی، دارویی، پزشکی، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، بیوتکنولوژی، علوم غذایی و نساجی به کار می‌رود [۱۳ و ۱۴].

در این مقاله اثر کیتین حاصل از پوسته میگو به عنوان بیوجاذب مورد استفاده برای حذف یون فلزی روی از محلول‌های آبی ارزیابی شد. همچنین تأثیر متغیرهایی همچون pH، غلظت اولیه فلز، مقدار جاذب و زمان تماس بر حذف یون فلزی  $Zn^{2+}$  مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱- قسمتی از ساختار شیمیایی کیتین و کیتوزان [۱۲]

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- استخراج کیتین و کیتوزان از پوسته میگو

ابتدا ۱۰۰ گرم پوسته میگو (میگوی ببری) آسیاب شده در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۷ درصد وزنی/وزنی در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خوابانده شد. پس از عبور از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتری، باقیمانده با آب مقطر تا خنثی شدن شستشو داده شد و سپس باقیمانده پوسته در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد وزنی/وزنی در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت

آلودگی منابع آبی مختلف به فلزات سنگین به دلیل اثرات سمی آن روی انسان، حیوانات و گیاهان در محیط به عنوان یک نگرانی بزرگ تلقی می‌شود. در سال ۱۹۷۸ آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده<sup>۱</sup> یک فهرست از ۱۲۹ آلاینده آلی و معدنی یافته شده در فاضلاب که روی سلامتی انسان و اکوسیستم تأثیر منفی دارند را تهیه کرد. این مجموعه به عنوان فهرست آلاینده‌های متقدم نامیده شد که شامل سیزده فلز: آنتیموان، آرسنیک، برلیوم، کادمیم، کروم، مس، سرب، جیوه، نیکل، سلنیم، نقره، تالیوم و روی بود. این فلزات برخلاف ترکیبات آلی، غیر قابل تجزیه بوده و در محیط تجمع می‌یابند، به همین خاطر نیاز مبرم به حذف آنها از فاضلاب می‌باشد [۳-۱].

فلز روی به صورت فراوان یکی از فلزات سنگین حاضر در فاضلاب صنایع همچون اتومبیل‌سازی، لوازم الکتریکی، رنگ‌سازی، کشتی‌سازی، نساجی، کاغذ‌سازی، ریخته‌گری و غیره می‌باشد. این فلز به دلیل ارتباط با تولید انسولین و به عنوان کاتالیزور برای بیش از ۲۰۰ آنزیم به عنوان یکی از عناصر ضروری برای بدن محسوب می‌شود، اما با این حال مقادیر زیاد آن در بدن باعث بروز عوارضی مانند دل درد، تحریک پوست، استفراغ، حالت تهوع و کم خونی می‌شود. بالا بودن بیش از اندازه آن، به لوزالمعده آسیب می‌رساند و متابولیسم پروتئین‌ها را مختل کرده و باعث تصلب شراین می‌شود. به همین خاطر سازمان جهانی بهداشت<sup>۲</sup> حداکثر غلظت قابل قبول فلز روی را در آب آشامیدنی، ۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است [۴-۶].

روشهای مختلفی برای حذف فلز روی از محلول‌های آبی وجود دارد. این روشها شامل ترسیب شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، اسمز معکوس، تبادل یونی، اولترافیلتراسیون و جذب است. از بین روشها، روش بیوجذب به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون مقرون به صرفه بودن، خاصیت جذب انتخابی، قابلیت احیای بیوجاذب و بازیافت فلزات، بالا بودن سرعت فرایند و عدم تولید لجن، به عنوان روش مورد استفاده برای حذف فلز روی مورد توجه قرار گرفته است [۷]. بیوجذب را می‌توان به عنوان توانایی مواد بیولوژیکی در جمع‌آوری فلزات سنگین فاضلاب از طریق جذب در محیط‌های متابولیکی تعریف کرد. در این روش از بیوجاذب‌های معمول که از سه منبع زیر مشتق می‌شود، استفاده می‌گردد: ۱- زیست توده غیر زنده مانند پوسته خرچنگ، کریل، میگو، لیگنین و غیره ۲- زیست توده جلبکی ۳- زیست توده میکربی مانند باکتری، قارچ و مخمرها. در این زیست توده‌ها گروه‌های شیمیایی مختلفی همچون گروه‌های

<sup>۱</sup>U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>۲</sup>World Health Organization (WHO)

<sup>۳</sup> *Parapenopsis semisulcatus*

برای پروتئین زدایی غوطه‌ور گردید. سپس آب مقطر برای شستشوی باقیمانده پوسته تا زمان خنثی‌سازی به‌کار گرفته شد. پس از خنثی‌سازی برای حذف مواد محلول در چربی و به‌دست آوردن کیتین خالص، پوسته در ۲۵۰ میلی‌لیتر الکل ۹۵ درصد به‌مدت ۶ ساعت خوابانده شد. سپس باقیمانده دوباره با آب مقطر شستشو داده شد و برای خشک شدن در آن ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از به‌دست آوردن کیتین خالص، برای تهیه کیتوزان از کیتین، ۱۰ گرم کیتین در NaOH ۵۰ درصد در دمای جوش به‌مدت ۲ ساعت خوابانده شد [۱۵].

طیف سنجی مادون قرمز<sup>۱</sup> برای تعیین درجه دی‌استیلاسیون کیتوزان مشتق از کیتین و گروه‌های عامل مؤثر در جذب فلز روی بر روی کیتین و مشخصات کیتوزان در یک محدوده فرکانسی  $Cm^{-1}$  ۴۰۰۰-۴۰۰<sup>۱</sup> به‌وسیله دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مدل Tensor 27 انجام شد.

۲-۲- جذب یون فلزی  $Zn^{2+}$  به‌وسیله کیتین حاصل از پوسته میگو ۱ گرم کیتین به ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول یون فلزی در محیط آزمایشگاه در دمای اتاق اضافه شد. سینتیک و موازنه جذب  $Zn^{2+}$  به‌وسیله کیتین در دمای اتاق با استفاده از غلظت اولیه مختلف فلز انجام شد. همچنین جذب یون فلزی روی در فاصله زمانی بین ۵/۰ تا ۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب  $Zn^{2+}$  در pH برابر ۷ براساس روش بناونت و همکاران انجام شد [۱۶]. در انتها غلظت یون فلزی روی به‌وسیله دستگاه جذب اتمی با شعله محصول کشور آلمان مدل AAS 5FL تعیین شد.

### ۳-۲- تعیین همدمای جذب فلز روی

برای تعیین ظرفیت جذب از مدل‌های جذب همدمای لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. روابط اصلی و خطی همدمای جذب در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- روابط مدل‌های جذب همدمای مورد استفاده

مدل‌ها	معادلات
لانگمیر	رابطه اصلی $q = k_f C^n$ (۱)
فروندلیچ	رابطه خطی $\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$ رابطه اصلی $q = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$ (۲) (۳)
	رابطه خطی $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m}$ (۴)

<sup>۱</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

که در روابط بالا

q میزان یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت باقیمانده فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، n ثابت تعادل فروندلیچ نشان‌دهنده انرژی پیوندهای بین فلز و جاذب،  $q_m$  میزان فلز مورد نیاز برای تشکیل یک لایه بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b ثابت تعادل لانگمیر که بستگی به انرژی جذب دارد بر حسب یک بر میلی‌گرم و  $k_f$  ثابت ایزوترم فروندلیچ که نشان‌دهنده قدرت جاذب است بر حسب میلی‌گرم بر گرم.

ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر بر اساس غلظت‌های اولیه مختلف از یون‌های فلزی در pH بهینه حاصل شد. همچنین در این پژوهش ظرفیت جذب جاذب از رابطه ۵ محاسبه گردید

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (5)$$

که در این رابطه

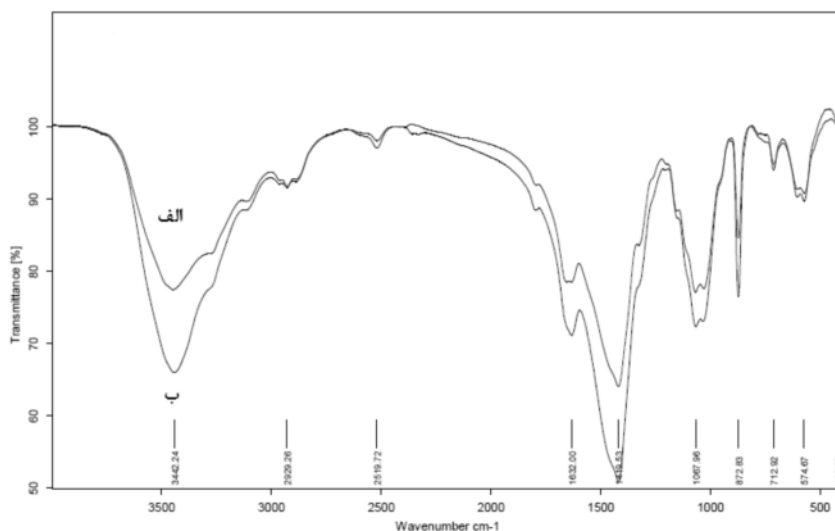
q برابر با ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، W برابر جرم جاذب بر حسب گرم،  $C_0$  و  $C_e$  غلظت اولیه و نهایی فلز و V حجم محلول آبی است.

### ۳- نتایج و بحث

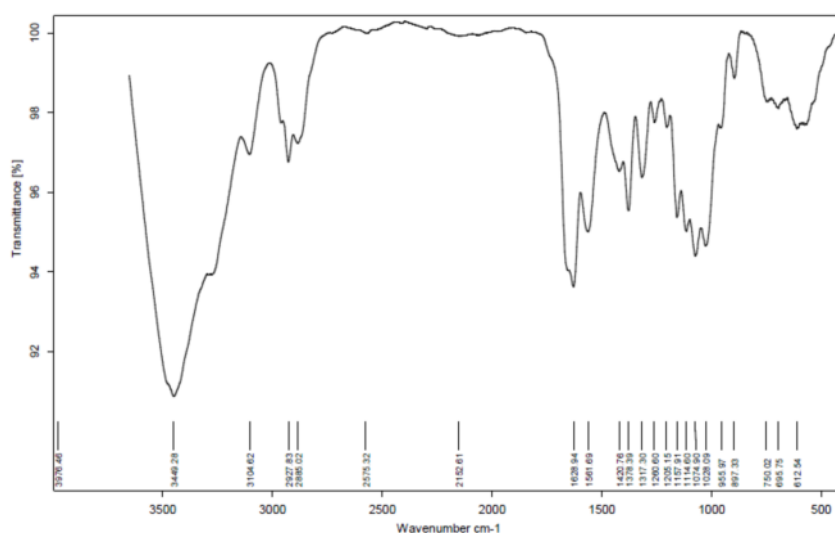
#### ۳-۱- مشخصات کیتین تولیدی از پوسته میگو و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز آن (FTIR)

مقدار استحصال کیتین از پوسته میگو حدود ۲۵/۲۱ درصد بود. طبق گزارش موزالی پوسته میگو عمدتاً از کیتین، پروتئین/کاروتین و کلسیم کربنات به‌ترتیب با یک میانگین وزنی ۲۵ درصد، ۳۵ درصد و ۴۰ درصد تشکیل شده است [۱۶]. نتایج نشان می‌دهد که درصد کیتین به‌دست آمده در مقیاس آزمایشگاهی و در مقیاسه با مطالعات انجام شده، بالا بوده است. دیگر ویژگی‌های کیتین تولیدی نیز در جدول ۲ آمده است.

طیف سنجی مادون قرمز کیتین و کیتین-فلز روی در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق قسمت الف در شکل ۲، در محدوده طیفی  $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ، باندهای جذب، مربوط به باندهای ارتعاشی کششی N-H و O-H، در محدوده  $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  باند CH- و در  $2519/72 \text{ cm}^{-1}$  باند O-H است. در محدوده طیفی  $1632 \text{ cm}^{-1}$  باند جذب معمولاً به ارتعاشات N-H اشاره داشته، در حالی که در محدوده‌های طیفی  $1419/53 \text{ cm}^{-1}$  و  $1067 \text{ cm}^{-1}$  اشاره به تغییر شکل باندهای  $\text{CH}_3$ - و ارتعاشات کششی CO دارند. علاوه بر این، جذب در ناحیه‌های بین  $650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  باند C-H را نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف مادون قرمز (FTIR)، الف: کیتین تولیدی، ب: کمپلکس کیتین- فلز روی



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) کیتوزان تولیدی از پوسته میگو

جدول ۲- مشخصات کیتین تولیدی از پوسته میگو

۲۵/۲۱	درصد استحصال کیتین
۶/۷	$P_{ZC}$
۲/۸۱۳	میزان جذب رطوبت
۰/۸	درصد خاکستر
۴۵۲	ظرفیت باند آب
۳۸۷	ظرفیت باند چربی
۳/۹۵	سطح ویژه ( $m^2/g$ )

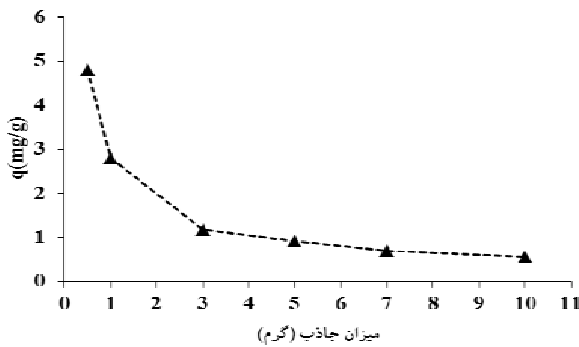
است. این عامل نه فقط روی حالت افتراقی مکان‌های جذب، بلکه در شیمی محلول فلزی در هیدرولیز، تشکیل کمپلکس فلزی به وسیله لیگاندهای آلی و معدنی و همچنین در تعیین گونه‌های فلزی در محیط آبی مؤثر است [۱۷ و ۱۸]. شکل ۴ تأثیر pH بر

در قسمت (ب) شکل ۲، طیف سنجی مادون قرمز کیتین با فلز روی نشان داده شده است. طبق این شکل اکثر گروه‌های شیمیایی کیتین در جذب فلز روی شرکت داشته‌اند. همچنین باندهای جذب در این محدوده نشان دهنده کاهش انرژی باند به سبب یون فلزی جذب شده می‌باشد.

علاوه بر این طبق شکل ۳، میزان جذب در باندهای  $3420\text{ cm}^{-1}$  و  $1660\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب  $0.4575$  و  $0.268$  است و بر اساس باندهای مورد اشاره، میزان درجه دی استیلاسیون کیتوزان به دست آمده در این مطالعه  $56\%$  درصد است.

### ۳-۲- تأثیر pH بر جذب فلز روی

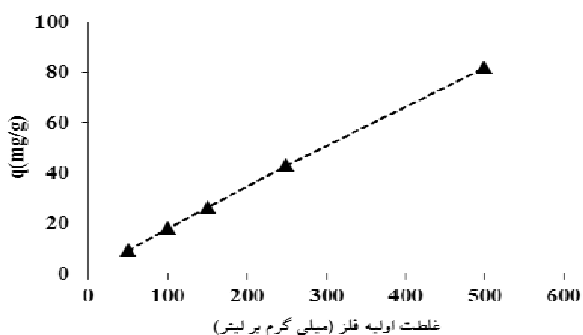
pH محلول یکی از عوامل مهم محیطی مؤثر روی فرایند بیوجذب



شکل ۵- اثر تغییرات غلظت جاذب در جذب فلز روی ( $Zn^{2+}$ ) به وسیله کیتین تولیدی

### ۳-۴- تأثیر غلظت اولیه فلز بر جذب فلز روی

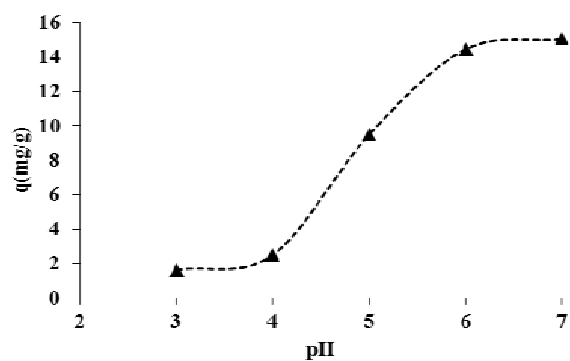
نتایج به دست آمده از مطالعه اثر غلظت اولیه فلز بر حذف  $Zn^{2+}$  از محلولهای آبی در شکل ۶ نشان داده شده است. منحنی به دست آمده افزایش جذب و کاهش بازدهی حذف فلز روی را با افزایش میزان اولیه فلز نشان می‌دهد. افزایش جذب فلز یک نتیجه از افزایش نیروی رانش به عنوان مثال شیب غلظت، یا افزایش در غلظت اولیه فلز (از ۵۰ به ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) است. از این رو درصد یون فلزی  $Zn^{2+}$  بر کیتین استحصالی از پوسته میگو از ۷۲/۸۲ به ۶۵/۴ درصد کاهش می‌یابد. به هر حال این افزایش جذب و کاهش بازدهی حذف ممکن است به دلیل کافی نبودن سطح (اشباع مکان‌های جذب) برای جذب بیشتر فلز در محلول باشد. به عبارت دیگر در غلظتهای بالا به دلیل رقابت یون‌های فلزی برای مکان‌های جذب روی جاذب، میزان بازدهی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر در غلظتهای پایین، یون فلزی حاضر در محلول می‌تواند با مکان‌های جذب فعل و انفعال داشته و بنابراین میزان درصد حذف افزایش یابد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که برای افزایش بازدهی حذف از فاضلابهای حاوی غلظت بالای فلز، باید فاضلاب را رقیق‌سازی کرد [۲۲].



شکل ۶- اثر تغییرات غلظت اولیه فلز در جذب فلز روی به وسیله کیتین تولیدی

میزان جذب فلز  $Zn^{2+}$  بر کیتین استحصالی از پوسته میگو در محلول آبی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار پیداست با افزایش pH میزان جذب فلز روی افزایش می‌یابد. این افزایش میزان جذب فلز روی با افزایش pH را می‌توان بر پایه کاهش رقابت بین پروتون ( $H^+$ ) و کاتیون‌های فلزی برای گروههای عملکردی جاذب و همچنین کاهش در تعداد بار مثبت جاذب که موجب کاهش دفع الکترواستاتیک بین سطح جاذب و یون فلزی می‌شود، توضیح داد [۱۹].

از سوی دیگر در pHهای پایین میزان جذب فلز روی به دلیل افزایش رقابت بین  $H^+$  و فلز  $Zn^{2+}$  برای جذب به وسیله کیتین، کاهش می‌یابد. همچنین در این حالت یون‌های پروتون با گروههای عملکردی منفی روی سطح جاذب واکنش می‌دهند که موجب محدودیت تعداد مکان‌های جذب قابل دسترس برای جذب  $Zn^{2+}$  می‌شود [۲۰ و ۲۱]. مطالعه نشان داد که فلز روی در pH برابر ۷ بیشترین جذب را در مکان‌های جذب کیتین داشته است. به همین خاطر pH بهینه برای جذب فلز روی برابر ۷ است و دیگر مراحل آزمایش جذب در این pH انجام گردید.



شکل ۴- تأثیر pH بر جذب فلز روی به وسیله کیتین

### ۳-۳- تأثیر مقدار جاذب بر جذب فلز روی

به منظور تعیین مقدار کیتین مورد نیاز برای حداکثر حذف فلز روی از آبهای آلوده، تأثیر مقادیر مختلف کیتین بر روی کارایی حذف فلز روی مورد مطالعه قرار گرفت. این آزمایش با مقادیر مختلف جاذب بین ۰/۵ تا ۱۰ گرم همراه با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها انجام گردید. شکل ۵ افزایش سریع بازدهی حذف فلز روی با افزایش مقدار کیتین حاصله از پوسته میگو را نشان می‌دهد. این افزایش بازدهی حذف را می‌توان به افزایش تعداد مکان‌های جذب موجود در جاذب نسبت داد. علاوه بر این با افزایش میزان جاذب مقدار یون فلزی جذب شده به وسیله جاذب (q) کاهش می‌یابد. این کاهش در ظرفیت جذب به دلیل افزایش تعداد مکان‌های غیر اشباع جذب با افزایش مقدار جاذب (کیتین) است [۲۲].

### ۳-۵- همدمای جذب

در بررسی فرایند جذب آلاینده‌ها به منظور بررسی وضعیت مکانیسم جذب معمولاً از پارامتر بدون بعد یا ضریب جداسازی  $R_L$  استفاده می‌شود.  $R_L$  یک فاکتور جداکننده است که برای پیش‌بینی مطلوب و غیرمطلوب بودن سیستم جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. رابطه خطی  $R_L$  به شکل زیر است

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_c} \quad (6)$$

که در این رابطه  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی (میلی‌گرم در لیتر) و  $b$  ثابت همدمای جذب لانگمیر ( $l/mg$ ) است. جدول ۴ و ۵ به ترتیب نوع همدمای جذب از نظر مطلوب و غیرمطلوب بودن و میزان  $R_L$  برای غلظت اولیه فلز روی را نشان می‌دهند. در این مطالعه  $R_L$ ‌های به دست آمده در جدول ۵ در محدوده بین  $0 < R_L < 1$  قرار می‌گیرند و این نشان دهنده مطلوب بودن جذب فلز روی، بر روی کیتین حاصله از پوسته میگو است.

جدول ۴- تأثیر فاکتور جداسازی بر نوع همدمای جذب

نوع ایزوترم	$R_L$
نامطلوب	$R_L > 1$
خطی	$R_L = 1$
مطلوب	$0 < R_L < 1$
یکطرفه	$R_L = 0$

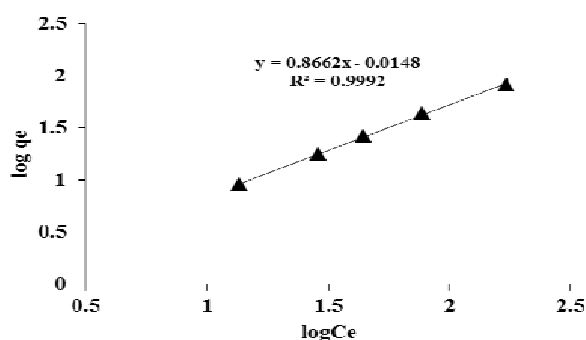
جدول ۵- میزان  $R_L$  بر پایه همدمای جذب لانگمیر

میزان $R_L$	غلظت اولیه فلز روی ( $C_0$ )
۰/۸۹	۵۰
۰/۸۰۱۹	۱۰۰
۰/۷۲۹۶	۱۵۰
۰/۶۱۸۲	۲۵۰
۰/۴۴۷۴	۵۰۰

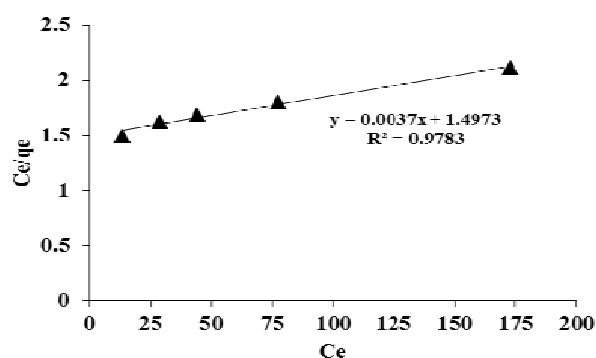
همدمای جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شود. در این مطالعه از مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر برای رسم داده‌های جذب استفاده گردید. شکل‌های ۷ و ۸ همدمای جذب فلز روی به وسیله کیتین حاصله از پوسته میگو را نشان می‌دهند. روند کلی نتایج حاکی از کاهش بازده حذف فلز روی به موازات افزایش غلظت فلز روی ورودی نسبت به جاذب کیتین می‌باشد. نتایج تعیین ضرایب و معادلات همدمای جذب لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این قسمت مشخص می‌کند که حداکثر مقدار ماده جذب شده  $270/270$  میلی‌گرم در گرم است. همچنین مشخص گردید که داده‌های حاصل از آزمایش‌ها از مدل جذب همدمای فروندلیچ ( $R^2 = 0/9992$ ) پیروی می‌کند.

جدول ۳- ثابت‌ها و ضرایب مدل‌های همدمای جذب

ایزوترم لانگمیر			ایزوترم فروندلیچ		
$R^2$	$(l/mg) b$	$q_{max}$	$R^2$	$n$	$K_f$
۰/۹۷۸۳	۰/۰۰۲۴۷	۲۷۰/۲۷۰	۰/۹۹۹۲	۱/۱۵۴۴	۰/۹۶۶۴



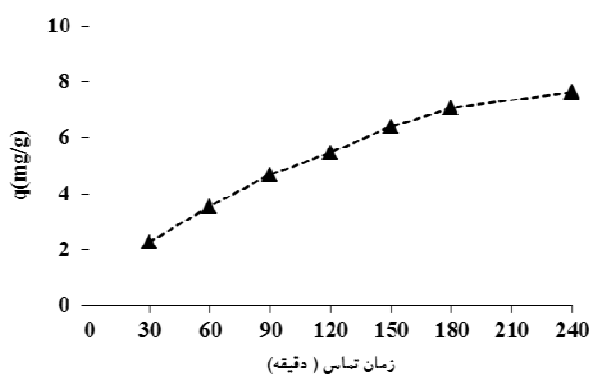
شکل ۷- ایزوترم فروندلیچ برای جذب فلز روی به وسیله کیتین تولیدی



شکل ۸- ایزوترم لانگمیر برای جذب فلز روی به وسیله کیتین تولیدی

### ۳-۶- تأثیر زمان تماس بر حذف فلز روی

تأثیر زمان تماس به عنوان یک متغیر در حذف فلز روی از محلولهای آبی در شکل ۹ نشان داده شده است. به دلیل انرژی مصرف حوضچه اختلاط و افزایش هزینه با افزایش زمان اختلاط، تعیین زمان تماس مناسب برای حداکثر بازدهی حذف فلز روی با صرفه جویی هزینه مهم است. منحنی موجود در شکل ۹ افزایش سریع بازدهی حذف فلز را با افزایش زمان تماس نشان داده و زمان تعادل ۲۴۰ دقیقه با بازدهی جذب ۷۶/۴ درصد را نشان می‌دهد. اگرچه بالاترین میزان جذب به وسیله کیتین در ۲۴۰ دقیقه به دست می‌آید، اما بازدهی حذف در این زمان تماس اختلاف چندانی با بازدهی به دست آمده (۷۰/۶ درصد) در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه ندارد. در نتیجه در این مطالعه زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای آزمایش pH و تاثیر دز جاذب انتخاب شد.



شکل ۹- اثر زمان تماس بر میزان جذب فلز روی به وسیله کیتین تولیدی

### ۳-۷- مطالعه سینتیک جذب

پیش بینی میزان جذب، اطلاعات مهمی برای طراحی سیستم‌های آزمایشگاهی می‌دهد. اطلاعات موجود در سینتیک جذب برای انتخاب بهینه وضعیت بهره‌برداری برای فرایند جذب در مقیاس کامل مورد نیاز است. به عبارت دیگر اطلاعات در مورد سینتیک جذب فلزات برای انتخاب شرایط بهینه برای فرایندهای ناپیوسته حذف فلزات در مقیاس واقعی مورد نیاز می‌باشد. سینتیک داده‌های جذب اغلب با استفاده از دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد آنالیز قرار می‌گیرد. این مدل‌های مرتبط به جذب فلز برای پیش‌بینی حجم راکتور مهم است [۱۶]. رابطه سینتیک شبه درجه یک عموماً به صورت رابطه ۷ ارائه می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

با انتگرال‌گیری از این رابطه در لحظه  $t=0$  و  $q_t=0$ ، رابطه ۸ یا ۹ به دست می‌آید.

$$q_t - q_e = \frac{q_e}{10} \frac{k_1 t}{2.303} \quad (8)$$

یا

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e + \frac{k_1 t}{2.303} \quad (9)$$

در این روابط

$q_e$  مقدار فلز روی جذب شده در لحظه تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $q_t$  مقدار فلز روی جذب شده در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $K_1$  ثابت سرعت تعادل جذب بر حسب یک بر دقیقه می‌باشد.

اگر نمودار  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  برای شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می‌آید که می‌توان ثابت سرعت  $k_1$  و ضریب همبستگی  $R^2$  را از این نمودار محاسبه نمود. فرم خطی رابطه شبه درجه یک یا لاگ‌گرن برای داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در شکل ۱۰ ارائه شده است.

در صورتی که نرخ جذب به صورت یک مکانسیم مرتبه دوم باشد، جذب شیمیایی شبه درجه دوم به صورت رابطه ۱۰ بیان می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

که در این رابطه

$K_2$  سرعت ثابت شبه درجه دوم ( $g/mg \cdot min$ ) است. با انتگرال از این رابطه در لحظه  $t=0$  و  $q_t=q_e$ ، با جایگزینی این مقادیر در رابطه بالا، رابطه ۱۱ به دست می‌آید

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

که در آن

$q_e$  مقدار روی جذب شده در لحظه تعادل بر حسب میلی‌گرم در گرم است. با رسم نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  ثابت سرعت  $k_2$  و  $R^2$  به دست می‌آید (شکل ۱۱). مقادیر  $k_1$ ،  $q_e$ ،  $R^2$  و  $K_2$ ،  $q_e$  و  $R^2$  (ضریب همبستگی برای سینتیک جذب شبه درجه دوم) محاسبه و در جدول ۶ ارائه شده است. با توجه به ضرایب همبستگی  $R^2$  می‌توان نتیجه

میزان جذب به دلیل ویژگی‌های هر جاذب همچون ساختار، گروه‌های عملکردی و مساحت سطح است [۲۳].

جدول ۷- مقایسه حداکثر جذب فلز ( $q_{max}$ ) با کیتین استحصال از پوسته میگو با دیگر جاذب‌ها

مرجع	$q_{max}$	pH	نوع جاذب
[۲۴]	۳۷/۶۷	۵	پوست درخت نیم
[۲۴]	۱۴۷/۰۸	۴	برگ‌های درخت نیم
[۲۴]	۲۳/۲۹	۶	پوست ایندیکا
[۲۴]	۳۱/۱۱	۴/۵	کربن فعال
[۲۴]	۵۲/۹۱	-	بنتونیت
[۲۴]	۱۳۷	-	باسیلوس سوبتیلیس
[۲۴]	۹۸	-	زیست توده قارچی
[۲۴]	۹۵	-	لیگنین
[۲۴]	۱۶۸	۵	پودر لجن فاضلاب
در مطالعه حاضر	۲۷۰/۲۷۰	۷	کیتین حاصله از پوسته میگو

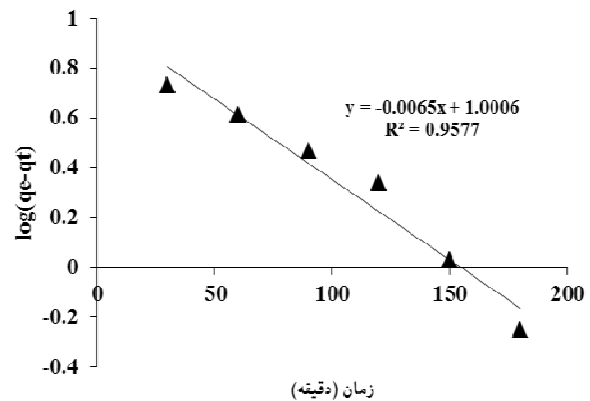
#### ۴- نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که کیتین استحصال از پوسته میگو یک بیوجاذب مؤثر برای حذف فلز روی از محلول‌های آبی است. pH محلول نقش بسیار مهمی برای جذب فلز روی به وسیله کیتین ایفا می‌کند. در  $pH < 4$  فلز روی کمتر جذب شده و این در حالی است که با افزایش pH از ۴ به ۷ میزان جذب افزایش می‌یابد، به طوری که حداکثر جذب فلز در pH برابر ۷ به دست می‌آید. درصد حذف فلز روی با افزایش میزان جاذب افزایش یافته و با افزایش میزان اولیه فلز کاهش می‌یابد. فرایند جذب فلز روی از مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل جذب همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند.

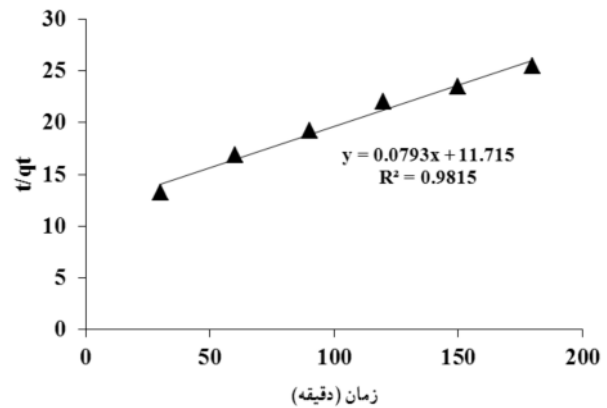
#### ۵- قدردانی

به این وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز که از لحاظ مالی از این تحقیق حمایت نمودند و همچنین از همکاران محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اهواز برای همکاری در انجام آزمایش‌های این تحقیق سپاسگزاری می‌گردد.

گرفت که داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۱۰- سینتیک جذب شبه درجه اول فلز روی به وسیله کیتین تولیدی



شکل ۱۱- سینتیک جذب شبه درجه دوم فلز روی به وسیله کیتین تولیدی

جدول ۶- ثابت‌ها و ضرایب مدل‌های سینتیک

شبه درجه دوم			شبه درجه اول		
$R^2$	$q_e$	K2	$R^2$	$q_e$	K1
۰/۹۸۱۵	۱۲/۵۶۲	۰/۰۰۰۵۴	۰/۹۵۷۷	۱۰/۰۱	۰/۰۱۴۹

همچنین یک مقایسه از حداکثر جذب ( $q_{max}$ ) کیتین حاصله از پوسته میگو با دیگر جاذب‌های گزارش شده در مطالعات دیگر در جدول ۷ آمده است. براساس داده‌های این جدول اختلاف حداکثر

#### ۶- مراجع

- 1- Sheikh, D. I. A., Abu Al-Rub, F.A. (2008). "Biosorption of zinc on immobilized green algae: Equilibrium and dynamics studies." *J. of Engineering Research*, 5(1), 20-29.
- 2- King, P., Anuradha, K., Beena Lahari, S., Prassanna Kumar, Y., and Prasad, V.S.R.K. (2008). "Biosorption of zinc from aqueous solution using Azadirachta indica bark: Equilibrium and kinetic studies." *J. of Hazardous Materials*, 152(1), 324-329.



- 3- Li, N., and Bai, R. (2005). "Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: Behaviors and mechanisms." *Sep. Purif. Technol.*, 42, 237-247.
- 4- Kumar, Y.P., King, P., and Prasad, V.S.R.K. (2006). "Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—a marine green algae." *J. Hazard. Mater.* 137, 367-373.
- 5- Huang, G.L., Zhang, H.Y., Shi, J.X. and Langrish, T.A.G. (2009). "Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2646-2651.
- 6- Sahu, R.C., Patel, R., and Ray, B.C. (2011). "Adsorption of Zn (II) on activated red mud: Neutralized by CO<sub>2</sub>." *Desalination*, 266 (1-3), 93-97.
- 7- Helen Kalavathy, B.K., and Lima, R. M. (2010). "Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 78, 291-302.
- 8- Shanmugapriya, A., Ramya, S.A., and Sudha., P.N. (2011). "Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid used in wastewater treatment." *International J. of Environmental Science*, 1(7), 2086-2095.
- 9- Fu, F., and Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review." *J. of Environmental Management*, 92, 407-418.
- 10- Ahalya, N., Ramachandra, T., and Kanamadi, R. (2003). "Biosorption of heavy metals." *Res. J. Chem. Environ.*, 7(4), 71-79.
11. Wan Ngah, W.S., and Kamari, A. (2005). "Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads." *Bioresource Technology*, 96 (4) , 443-450.
- 12- Xiong, C. (2003). "Adsorption of cadmium (II) by chitin." *J. of the Chemical Society of Pakistan*, 32(4), 429-433.
- 13- Banu, I., Miskiewicz, A., and Zakrzewska-Trznadel, G. ( 2006). "Sorption kinetic of zinc and nickel ions on chitosan and activated carbon." *The Annals of the University of Dunarea de Jos Galati, Fascicle VI, Food Technology*, 24.
- 14- Melchor Gonzalez-Davila, F.J.M. (1990). "The adsorption copper to chitin in seawater." *Geochimica el Cosmochimica Acla*, 54, 761-768.
- 15- Du, Y., Zhao, Y., Dai, S., and ang, B. (2009). "Preparation of water-soluble chitosan from shrimp shell and its antibacterial activity." *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10(1), 103-107.
- 16- Benavente, M., Moreno, L., and Martinez, J. (2011). "Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan." *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(6), 976-988.
- 17- Mack, C. B.W., Duncan, J.R., and Burgess, J.E. (2007). "Biosorption of precious metals." *Biotechnology Advances*, 25, 264-271.
- 18- Sen, T.K., and Gomez, D. (2011). "Adsorption of zinc from aqueous solution on natural bentonite." *Desalination*, 267(2), 286-294.
- 19- Kaya, A., and Oren, A.H. (2005). "Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite." *J. of Hazardous Materials*, 125(1), 183-189.
- 20- Tehseen Aman, A.A.K., Usman Sabri , M., and Bano, Q. (2008). "Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63, 116-121.
- 21- Kandah, M.I. (2004). "Zinc and cadmium adsorption on low-grade phosphate." *Separation and Purification Technology*, 35, 61-70.
- 22- Wasewar, K.L. (2010). "Adsorption of metals onto tea factory waste: A review." *IJRRAS*, 3, 303-322.
- 23- Prabhakar, L.N.R.A.G. ( 2011). "Equilibrium and kinetic studies for biosorption system of chromium ions from aqueous solution using *Ficus benghalensis* L. powder." *J. of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3(6), 73-87.
- 24- Arshad, M., Nadeem Zafar, M., Younis, S., and Nadeem, R. (2008). "The use of Neem biomass for the biosorption of zinc from aqueous solutions." *J. of Hazardous Materials*, 157(2), 534-540.