

بررسی مقایسه‌ای ایزوترم‌های جذب سطحی سرب از محلول‌های آبی به وسیله جاذب‌های
نانوالیاف کیتین و لیگنوسلولز

سعیده رستگار، حسن رضایی و حسین یوسفی

دوره ۳، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۶، صفحات ۳۲۳ - ۳۳۳

Vol. 3(4), Winter 2018, 323 – 333

**Comparative Study of the Absorption
Isotherms of Lead by Lignocellulose Nano-
Fibers (LCNFS) and Chitin Nano-Fibers
(CNFS) from Aqueous Solutions**

Rastgar S., Rezaei H. and Yousefi H.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: رستگار س.، رضایی ح. و یوسفی ح. (۱۳۹۶). بررسی مقایسه‌ای ایزوترم‌های جذب سطحی سرب از محلول‌های آبی به وسیله جاذب‌های نانوالیاف کیتین و لیگنوسلولز. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۳، شماره ۴، صفحات: ۳۲۳ - ۳۳۳

Citing this paper: Rastgar S., Rezaei H. and Yousefi H. (2018). Comparison study of the absorption isotherms of lead by Lignocellulose Nano-Fibers (LCNFS) and Chitin Nano-Fibers (CNFS) from aqueous solutions. J. Environ. Water Eng., 3(4), 323 – 333.

بررسی مقایسه‌ای ایزوترم‌های جذب سطحی سرب از محلول‌های آبی به‌وسیلهٔ جاذب‌های نانوالیاف کیتین و لیگنوسلولز

سعیده رستگار^{۱*}، حسن رضایی^۲ و حسین یوسفی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، گروه آلودگی محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۲ استادیار، گروه آلودگی محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۳ استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

* نویسنده مسئول: saeedehrastgar@yahoo.com

مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۶/۰۷/۰۷]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۶/۰۸/۲۰]

چکیده

ایزوتوپ‌های متعدد فلز سنگین سرب از طریق پساب صنایع وارد محیط‌های آبی می‌شود و فرآیند جذب سطحی با نانو جاذب‌های طبیعی، یکی از روش‌های مناسب برای تصفیه آب می‌باشد. هدف از انجام این مطالعه بررسی سازوکار جذب سرب با استفاده از بررسی ایزوترم جذب نانوالیاف کیتین و لیگنوسلولز است. شرایط آزمایش برای دو جاذب به‌طور کامل یکسان در نظر گرفته شد. جهت بررسی توان جذب این فلز، متغیرهایی همچون pH، غلظت اولیه سرب و در صد‌های متفاوتی از دوز جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. برای مطالعه ایزوترم جذب مدل‌های دو پارامتری لانگمویر، فرن‌دلیچ، تمکین و دابنین-رادوشکویچ و مدل‌های سه پارامتری ردلیچ پترسون و سیپس بررسی و مقایسه شدند. بالاترین ضریب همبستگی (R^2) به‌عنوان بهترین مدل ایزوترم جذب سرب انتخاب گردید. با توجه به نتایج به‌دست آمده، از داده‌های نانوالیاف کیتین، داده‌ها با دو مدل سیپس ($R^2=0/9992$) و لانگمویر ($R^2=0/9996$) مطابقت بیش‌تری داشتند. تطابق بهتر داده‌ها با دو مدل سیپس و لانگمویر با توجه به بیش‌تر بودن ضریب R^2 بیانگر همگن بودن ساختار جاذب و تک‌لایه‌ای بودن فرآیند جذب سطحی نانوالیاف کیتین است. برای نانوالیاف لیگنوسلولز بیش‌ترین میزان ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر ($0/9997$) و ردلیچ - پترسون ($0/9338$) به‌دست آمد. بنابراین داده‌های این جاذب با هر دو مدل مطابقت داشته اما با مدل لانگمویر بهتر توصیف شدند. این امر بیانگر همگنی سطح جاذب بوده است. قرارگیری پارامتر R_L به‌دست آمده از مدل لانگمویر دو جاذب در محدوده صفر و یک، بیانگر مطلوب بودن سیستم جذبی این مدل است.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم؛ جذب سطحی؛ جاذب؛ نانوالیاف؛ فلزات سنگین.

۱- مقدمه

سرب به‌عنوان فلزی سنگین و سمی از کارخانه‌های باتری‌سازی، صنایع نساجی، رنگ، شیشه و چاپ وارد محیط آبی شده و به‌واسطه خاصیت تجمع‌پذیری، سرطان‌زایی و عدم تجزیه بیولوژیکی حتی در غلظت‌های پایین نیز برای موجودات زنده تهدید جدی به شمار می‌آید. بنابراین حذف آن از پساب‌ها ضروری است (Alizadeh et al. 2010). مهم‌ترین روش‌های حذف فلزات سنگین از جمله سرب فرآیندهای غشایی، تبخیر، ترسیب شیمیایی تبادل یون، استخراج حلال و غیره است که معایبی مانند عدم حذف کامل و تولید لجن و گران بودن پروسه حذف دارند (Forutan et al. 2016; alizadeh et al. 2010; Karthik and Meenakshi 2016). در سال‌های اخیر روش جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب طبیعی با توجه به ظرفیت زیاد جذب، خاصیت انتخابی، قابلیت احیای جاذب و بازیافت فلزات جذب شده یکی از پرکاربردترین روش‌ها در تصفیه محلول‌های آبی معرفی شده است. در این روش فلزات سنگین در سطح منافذ جاذب‌هایی که معمولاً غیرقابل حل در آب می‌باشند، جذب می‌شوند (and Momeni 2015 Naghizadeh). در واقع جاذب‌های طبیعی در مقیاس نانو با سطح ویژه زیاد و قدرت جذب بسیار بالا ضایعات کمتری تولید می‌کنند که ضایعات آن‌ها راحت‌تر قابل جمع‌آوری است. تولید نانو پلیمرهای زیستی به‌علت عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین مواد اولیه آن‌ها و زیست‌تخریب‌پذیر بودن به‌عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین موردتوجه اکثر محققان قرار گرفته است (Chu 2002). سلولز که از اعضای خانواده پلی ساکاریدها است، فراوان‌ترین پلیمر زیستی و ماده تجدید شونده طبیعی است که میلیون‌ها سال در طبیعت تولید شده و دارای دسته‌های رشته‌مانندی به نام ریز لیفچه (نانوالیافیل) است که قطر آن‌ها ۳ تا ۳۰ نانومتر است. لذا این ریز لیفچه‌ها جزء نانو الیافها دسته‌بندی می‌شوند. در واقع نانوالیاف سلولز، یکی از نازک‌ترین و ظریف‌ترین الیاف در جهان طبیعت است که دارای ویژگی‌های جالبی، همچون تجدیدپذیری، مقاومت مکانیکی زیاد، سطح ویژه زیاد و مواد اولیه ارزان و فراوان می‌باشند (Shukla et al. 2002). نانوالیاف لیگنوسلولز متشکل از نانوالیاف سلولزی است که حاوی لیگنین و همی سلولزها است و ماده اولیه آن، نیز

خمیر رنگبری نشده مواد لیگنو سلولزی، مانند چوب است. برای مطالعه جامع واکنش جذب سطحی فلزات سنگین در آب، آشنایی با مفهوم ایزوترم تعادل جذب ضروری است. ایزوترم‌های جذب با داده‌های تعادلی و خواص جذبی به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب پرداخته و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی ایفا می‌کند (Kardam et al. 2014). کیتین یک پلی ساکارید بلند و بدون شاخه است و بعد از سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که توسط سخت‌پوستان دریایی مانند خرچنگ، میگو، لاک‌پشت و حتی بعضی از نرم‌تنان مانند مارآبی و صدف‌دار تولید می‌شود. این ترکیب با فرمول $(C_8H_{13}O_5N)_n$ یک ماده سفید رنگ شبیه خرده کاغذ است که n ، درجه پلیمریزاسیون آن است و در آب و قلیاها و حلال‌های آلی نامحلول است (Soheir et al. 2013). پژوهشگران مختلفی روی ایزوترم تعادلی با استفاده از جاذب‌های لیگنوسلولز و مشتقات آن (لیگنین + سلولز)، کیتین و مشتقات آن (کیتوزان) در مقیاس نانو و میکرو کار کردند. Kardam et al. (2014) از نانوالیاف سلولز به‌عنوان جاذب برای حذف کادمیوم، نیکل و سرب از محلول‌های آبی استفاده کردند همچنین ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فرنرندلیچ مورد بررسی قرار گرفت، داده‌های هر ۳ فلز با هر دو مدل مطابقت داشتند. (Nasiruddin khan et al. 2015) ایزوترم لیگنوسلولز برای حذف سرب استفاده و بررسی ایزوترم جذب، تطبیق بیشتر داده‌ها با ایزوترم فرنرندلیچ را نشان داد. (Labidi et al. 2016) از جاذب کیتین برای حذف مس استفاده کردند. اما داده‌ها با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری داشتند. (Saman et al. 2017) از ضایعات لیگنوسلولز برای حذف جیوه استفاده کردند. بررسی ایزوترم جذب مشخص کرد که داده‌ها با ایزوترم تمکین و لانگمویر مطابقت بیشتری داشتند. (Karthik and Meenaksi 2017) از جاذب کیتین برای حذف سرب و مس استفاده کردند. داده‌های مطالعه آن‌ها با ایزوترم فرنرندلیچ مطابقت بیشتری داشتند. لذا، هدف از انجام این مطالعه بررسی و مقایسه سه مبحث مهم ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک به‌منظور درک کامل فرایند جذب سطحی سرب با استفاده از جاذب نانوالیاف کیتین و لیگنوسلولز بود. برای بررسی ایزوترم جذب هر دو جاذب از ایزوترم‌های دو پارامتری (لانگمویر، فرنرندلیچ، دوبنین-رادوشکویچ و تمکین) و سه

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 10 \quad (1)$$

C_0 غلظت اولیه فلز قبل از جذب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e غلظت فلز باقیمانده در محلول در حالت تعادل بعد از جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار گردید و میانگین داده‌ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت (Dotto et al. 2017).

۲-۴- بررسی ایزوترم جذب زیستی

به‌منظور بررسی مقدار ایزوترم جذب، محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته‌شد. در این مرحله pH محلول‌ها، بر روی pH برابر ۶ تنظیم‌شد. به هر کدام از محلول‌ها مقادیر مختلف جاذب (۰/۱، ۰/۳، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم) نانوالیاف کیتین اضافه گردید و سپس در دمای 25°C در داخل شیکر به مدت ۶۰ دقیقه به هم زده شد و در پایان ارلن‌های مورد استفاده از داخل شیکر انکوباتور خارج و با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ (با دور ۴۰۰۰ در دقیقه و زمان ۵ دقیقه) دو فاز شد. محلول فلزسنگین باقی‌مانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. داده‌های بخش ایزوترم تعادلی از داده‌های حاصل از این بخش حاصل گردید. سپس تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های تعادلی (دو پارامتری لانگمویر، فرن‌دلیچ، تمکین، دابنین-رادوشکویچ و سه پارامتری سیپس و ردلیچ - پترسون) بررسی‌شده و شکل‌های مربوط به هر مدل با استفاده از فرم خطی و غیرخطی آن که در جدول (۱) بیان گردیده، رسم شد. در مدل ایزوترم لانگمویر فرض می‌شود که جذب شونده تنها با تعداد محدودی از سایت‌های جذبی یکنواخت بر هم‌کنش دارد و جذب تنها به یک تک‌لایه روی سطح محدود می‌شود (Forutan et al. 2016). ویژگی اساسی ایزوترم لانگمویر به کمک یک ثابت بدون واحد به نام پارامتر تعادلی (R_L) نشان داده می‌شود که به صورت رابطه (۲) آمده‌است.

$$R_L = \frac{1}{1 + bCe} \quad (2)$$

$R_L > 1$ بیانگر ایزوترم نامطلوب، ایزوترم خطی $R_L = 1$ ، ایزوترم مطلوب $0 < R_L < 1$ و یا ایزوترم غیرقابل برگشت $R_L = 0$ است. فرن‌دلیچ بر اساس جذب چند لایه به‌رویی سطح ناهمگن و توزیع ناهمگن انرژی به روی سایت‌های فعال

پارامتری (سیپس و ردلیچ - پترسون) استفاده شد. برای هر میحث داده‌های مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه‌شده و بهترین مدل که تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی جذب سرب داشتند، مشخص‌شد.

۲- مواد و روش

۲-۱- تهیه جاذب و مواد شیمیایی

جاذب‌های مورد استفاده شامل جاذب طبیعی (نانوالیاف لیگنوسلولوز و نانوالیاف کیتین) از شرکت دانش‌بنیان نانو نوین پلیمر تهیه‌شد. نیترات سرب $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان تهیه‌شدند و آب مقطر (دو بار تقطیر جهت انجام آزمایش‌های ناپیوسته و رقیق‌سازی) خریداری‌گردید. برای تنظیم pH از ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید استفاده شد. استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک سرب نیترات در آب دیونیزه تهیه شد.

۲-۲- آماده‌سازی محلول استاندارد سرب

از نمک سرب $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، با آب مقطر دو بار یونیزه‌شده، محلول استاندارد (مادری) فلز سرب ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. برای آماده‌سازی این محلول باید مقدار ۱۰۰۰ میلی‌گرم سرب در ۱ لیتر آب مقطر دو بار یونیزه حل شود. پس از وزن کردن این مقدار نمک نیترات با رقیق‌سازی آن با استفاده از آب مقطر دوبار یونیزه، در بالن حجمی ۱۰۰۰ لیتری تهیه گردید. سایر محلول‌های مورد نیاز آزمایش از رقیق‌سازی محلول استوک با استفاده از آب مقطر دو بار یونیزه‌شده به‌طور روزانه تهیه شدند.

۲-۳- روش کلی آزمایش جذب سرب

به‌منظور بررسی درصد حذف و ظرفیت جذب سرب، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها مانند pH برابر ۶، غلظت سرب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۶۰ دقیقه، دمای 25°C و اضافه‌کردن مقادیر متفاوتی از جاذب (۰/۱، ۰/۳، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم) به محلول استاندارد سرب با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. پس از به تعادل رسیدن فرآیند جذب، در صد حذف و ظرفیت جذب سرب به‌ترتیب از طریق رابطه (۱) محاسبه شد.

پارامتری مدل ردلیچ - پترسون اغلب برای جذب فاز مایع فلزات سنگین و ترکیبات آلی به کار گرفته می‌شود. ایزوترم سیس نیز، ادغام روابط مربوط به ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر است که برای پیش‌بینی فرآیندهای جذب ناهمگن به کار گرفته می‌شود (Sanati et al. 2013).

جاذب استوار است (Guo et al. 2016). مدل دابنین - رادشکوویچ اغلب برای تعیین ماهیت و ویژگی‌های فرآیند جذب و تعیین انرژی آزاد به کار گرفته می‌شود (Manshouri et al. 2016). در مدل ایزوترم جذب تمکین مقادیر مثبت یا منفی B_T نشان‌دهنده گرمازا و یا گرماگیر بودن فرآیند جذب است (Ge et al. 2016). از میان مدل‌های ایزوترم سه

جدول ۱- ضرایب ثابت مدل‌های ایزوترم جذب نانوآلیافکیتین و نانوآلیافلیگنوسولوز

| نوع ایزوترم | معرفی ضرایب ثابت | فرم خطی | معادله اصلی | منبع |
|--------------------|---|---|--|----------------------|
| فرندلیچ | k_f : ثابت فرندلیچ، نشان دهنده ظرفیت جذب $(L.g^{-1})^{1/n} (mg.g^{-1})$ n : ثابت فرندلیچ، نشان دهنده شدت جذب | $Logq_e = \log k_f + \frac{1}{n} Log C_e$ | $q = k_f C_e^{1/n}$ | Kardam et al. 2014 |
| لانگمویر | C_e : غلظت نهایی ماده جذب شونده در محلول پس از برقراری تعادل q_e : مقدار ماده جذب شونده در شرایط تعادل $(mg.g^{-1})$ q_m : ظرفیت جذب $(mg.g^{-1})$ b : ثابت لانگمویر $(L.mg^{-1})$ | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$ | $q_e = \frac{q_m \times C_e b}{1 + C_e b}$ | Ahmad et al. 2005 |
| تمکین | B_T : ثابت ایزوترم تمکین $(kJ.mol^{-1})$ A_T : ثابت پیوندی، نشان دهنده حداکثر انرژی پیوندی $(L.g^{-1})$ | $q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e)$ | $q_e = \frac{B_T \ln A_T + B_T \ln C_e}{1}$ | Li et al. 2017 |
| دابنین - رادشکوویچ | ϵ : پتانسیل جذب پولانی $(KJ^2.mol^{-2})$ B : انرژی آزاد متوسط جذب $(mol^2.kj^{-2})$ R : ثابت گازها $(J.mol^{-1}.k^{-1})$ T : دما (k) | $q_e = \exp(-k \epsilon^2)$ $\epsilon = R.T \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{2B}}$ | $\ln q_e = \ln q_m - \frac{1}{B \epsilon^2}$ | Shariful et al. 2017 |
| پترسون - ردلیچ | a_R : ثابت هم‌دمای ردلیچ - پترسون $(1.mg^{-1})$ (b_R) : ثابت هم‌دمای ردلیچ - پترسون $(mL.mg^{-1})^a$ a : توان هم‌دمای ردلیچ - پترسون | $\ln(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1) = \ln(C_e) + \ln(a_R)$ | $q_e = \frac{q_m b_R C_e}{1 + b_R C_e^a}$ | Largitte et al. 2016 |
| سیس | K_s : ثابت ایزوترم سیس $(ml.mg)^{B_s} (mg/g)$ β_s : ثابت ایزوترم سیس بدون مقیاس α : ثابت ایزوترم سیس بدون مقیاس | $\beta_s \ln(C_e) = - \ln \frac{K_s}{q_e} + \ln(\alpha_s)$ | $q_e = \frac{q_m C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha \beta_s C_e^{\beta_s}}$ | Khedr et al. 2013 |

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- اثرات عوامل متغیر

pH، فاکتور بسیار مهمی در فرآیند جذب زیستی است. تغییرات pH بر فعالیت شیمیایی یون‌های فلزی موجود در محلول، فعالیت گروه‌های پایه و همچنین رقابت یون‌های فلزی با یکدیگر بسیار مؤثر است. در این آزمایش حداقل تغییرات pH برای فلز سرب، در محدوده ۴ تا ۸ است. داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش جدول (۲) نشان می‌دهد که حداکثر جذب فلز سنگین سرب در محدوده pH ۶ تا ۷ می‌باشد (Sposito et al. 2001). افزایش جذب با افزایش pH می‌تواند به دلیل در دسترس بودن گروه‌های باردار منفی در سطح جاذب، در فرآیند جذب فلز باشد. در مقادیر pH پایین‌تر، بین یون‌های مثبت H و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید. در نتیجه میزان جذب فلز در pH های پایین، کم است. افزایش pH، باعث افزایش بارهای منفی و یونیزاسیون محل‌های اتصال در گروه‌های پایه می‌شود. افزایش pH ثانویه بیش از ۶ باعث رسوب یون‌های فلزی به‌صورت هیدروکسید شده، بنابراین میزان یون‌ها در محلول کاهش یافته و میزان جذب کم می‌شود (Yan and

Viraraghavan 2001). با بررسی نتایج به‌دست آمده، با افزایش غلظت سرب درصد جذب کاهش یافت در واقع در این تحقیق افزایش غلظت اولیه سرب بر روی کارایی حذف تأثیر منفی داشته، یعنی با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان جذب کاهش یافته که امری طبیعی است. در غلظت‌های پایین جایگاه‌های جذب بیش‌تری برای جذب کاتیون‌های فلز سرب در دسترس بوده و یون‌های سرب قادر بودند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب واکنش داده و در نتیجه بازده جذب بیشتر شد (Alam Khan et al. 2016).

با بررسی نتایج به‌دست آمده، همانطور که در جدول (۲) مشخص است با افزایش جرم جاذب در هر لیتر (غلظت جاذب) میزان جذب کلی فلز توسط جاذب افزایش یافت و درصد بیش‌تری از فلز محتوی حذف شد؛ زیرا تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس، افزایش یافته و کارایی جاذب برای حذف سرب افزایش یافت (Shariful et al. 2017). این روند افزایشی در میزان جذب ادامه یافت تا زمانی که با افزایش جاذب تغییر عمده‌ای در میزان جذب مشاهده نشد و فرایند جذب به تعادل رسید.

جدول ۲- مقایسه میانگین‌های اثر عوامل متغیر بر عملکرد جاذب‌های نانوفالیاف کیتین و نانوالیاف لیگنوسلولوز در حذف سرب

| متغیرها | | نوع جاذب | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | | مقدار | | | | | | | | | | | | | |
| | | pH | | | | | | | | | | | | | |
| | | غلظت اولیه سرب (میلی‌گرم در لیتر) | | | | | | | | | | | | | |
| | | دوز جاذب (درصد) | | | | | | | | | | | | | |
| ۱ | ۰/۸ | ۰/۶ | ۰/۳ | ۰/۱ | ۵۰ | ۴۰ | ۳۰ | ۲۰ | ۱۰ | ۸ | ۷ | ۶ | ۵ | ۴ | |
| نانوالیاف | ۹/۴ | ۹/۴ | ۹/۳ | ۹/۶ | ۷/۲ | ۷/۱ | ۷/۱ | ۸/۲ | ۹/۹ | ۸/۴ | ۸/۵ | ۹/۹ | ۹/۹ | ۶/۴ | |
| کیتین | ۸ | ۶ | ۴ | ۰ | ۷ | ۰ | ۱ | ۴ | ۸ | ۰ | ۰ | ۶ | ۰ | ۳ | |
| نانوالیاف | ۹/۸ | ۹/۲ | ۹/۸ | ۹/۳ | ۸۶ | ۸/۶ | ۸/۴ | ۹/۶ | ۹/۷ | ۹/۳ | ۹/۸ | ۹/۲ | ۹/۸ | ۹/۳ | |
| لیگنوسولو | ۹ | ۹ | ۸ | ۸ | ۱ | ۹ | ۴ | ۶ | ۸ | ۹ | ۹ | ۸ | ۸ | | |
| | | لز | | | | | | | | | | | | | |

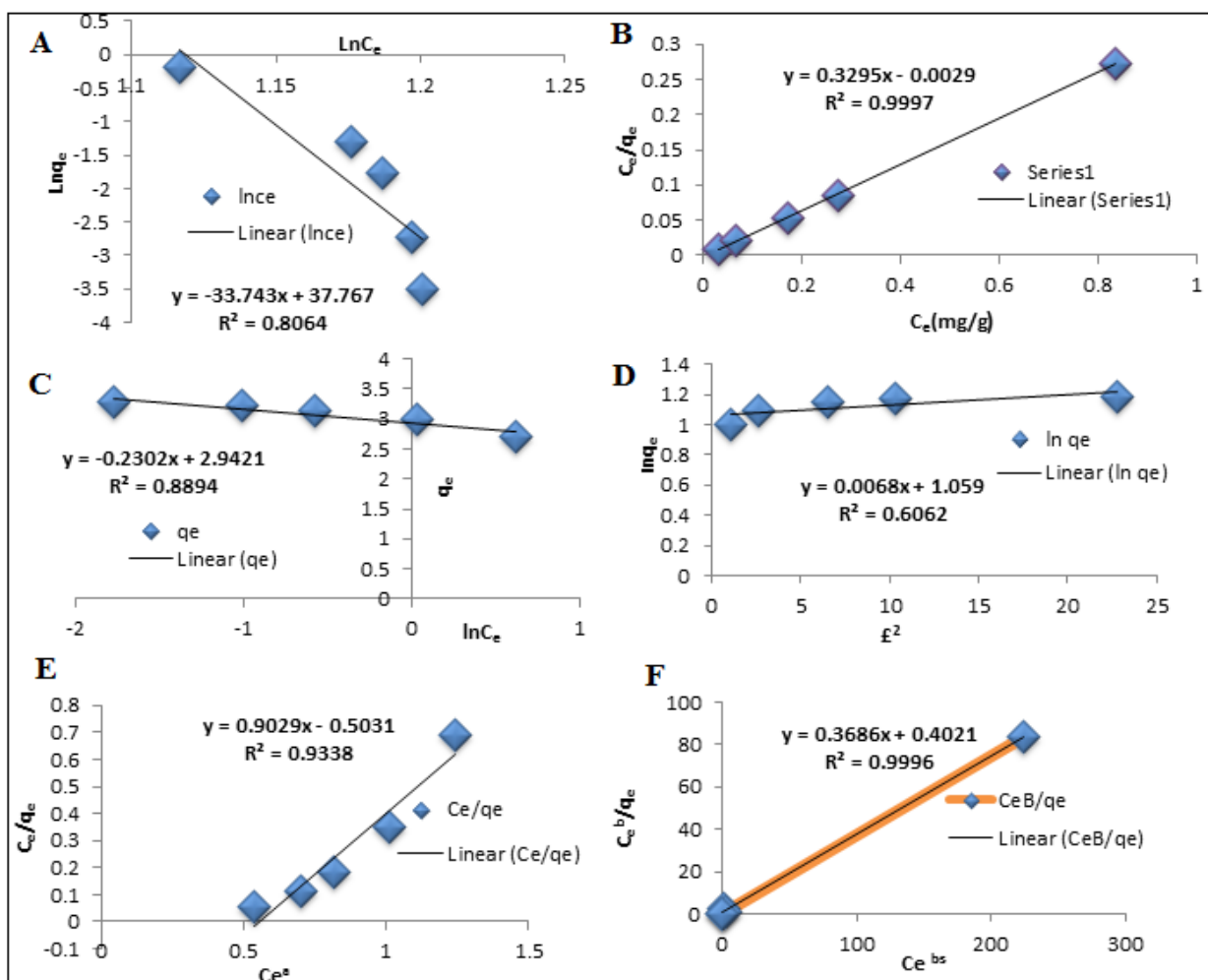
۳-۲- ایزوترم جذب

با توجه به شکل (۱)، ایزوترم جذب رسم شده جاذب نانوالیاف لیگنوسلولوز در این تحقیق ضریب همبستگی (R^2) مدل‌های دو پارامتری لانگمویر (۰/۹۹۹۷)، فرندلیچ (۰/۸۰۶۴)، دابنینر-ررادوش-کویچ (۰/۶۰۶۰)، تمکین

(۰/۸۸۹۴) و ضریب همبستگی (R^2) مدل‌های سه پارامتری ردلیچ - پترسون (۰/۹۳۳۸) و سیپس (۰/۷۹۴) به‌دست آمد. همچنین با توجه به شکل (۲)، جاذب نانوالیاف کیتین در این تحقیق ضریب همبستگی (R^2) مدل‌های دو

همبستگی (R^2) مدل‌های سه پارامتری ردلیچ پترسون (۰/۹۹۵۲) و سیپس (۰/۹۹۹۲) دست آمد.

پارامتری لانگمویر (۰/۹۹۹۶)، فرنرلیچ (۰/۹۹۲۶)، دابنین-رادوشکویچ (۰/۸۴۶۵)، تمکین (۰/۹۹۴۳) و ضریب

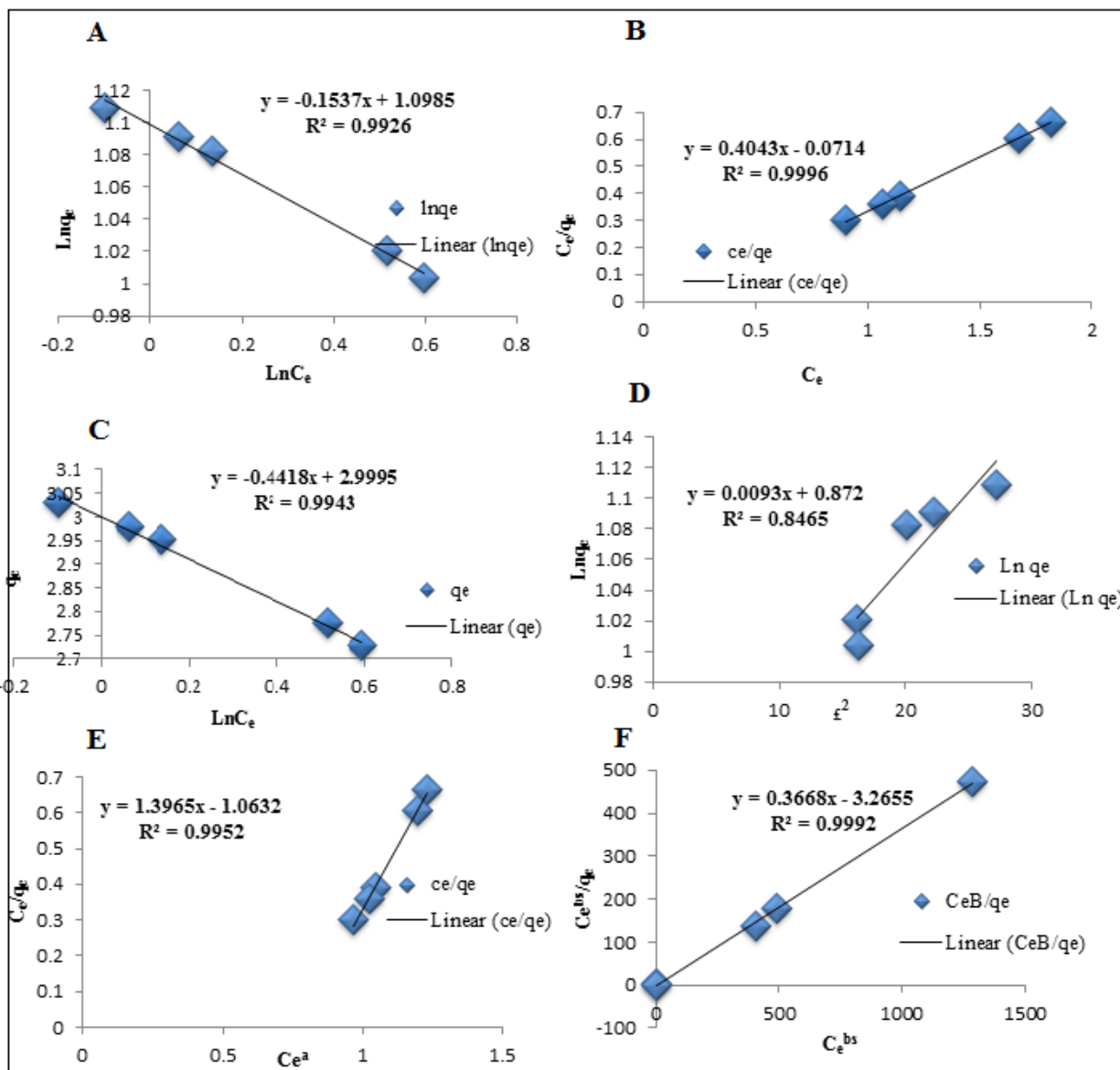


شکل ۱- مدل‌های ایزوترم لانگمویر برای توصیف فرایند جذب سرب روی نانوالیاف لیگنوسولوز: (A) لانگمویر؛ (B) فرنرلیچ؛ (C) دابنین-رادوشکویچ؛ (D) تمکین؛ (E) سیپس؛ (F) ردلیچ پترسون.

داد (Azouaou et al. 2013). همچنین تمامی سایت‌های واکنشی روی سطح نانوالیاف لیگنوسولوز دارای انرژی جذبی یکسان هستند. با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده ایزوترم جاذب نانوالیاف کیتین در بین مدل‌های دو پارامتری، ایزوترم لانگمویر و در بین مدل‌های سه پارامتری مدل سیپس دارای R^2 بیشتری بودند بنابراین می‌توان نتیجه گرفت داده‌ها با هر دو مدل لانگمویر و سیپس مطابقت داشتند (به دلیل نزدیکی ضرایب همبستگی آن‌ها) و این مطلب تأییدی بر همگن بودن ساختار جذب و تک‌لایه‌ای

با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده جاذب نانوالیاف لیگنوسولوز در بین مدل‌های دو پارامتری، مدل ایزوترم لانگمویر و در بین ایزوترم سه پارامتری مدل ردلیچ پترسون دارای R^2 بیشتری بودند. این موضوع بیانگر بسته شدن بیشتر سلول‌های ساختار جاذب نانوالیاف لیگنوسولوز با فرایند جذب سطحی و کاهش تأثیر عوامل جانبی بر جذب سرب است. حال آنکه در نهایت، با توجه به بیشتر بودن ضرایب همبستگی لانگمویر بر ارزش بهتری با داده‌های جذب سرب نشان داد که بیانگر این مطلب است که جذب سرب بر روی سطح نانوالیاف لیگنوسولوز به صورت همگن، تک‌لایه رخ

بودن فرایند جذب سطحی سرب توسط نانوالیاف کیتین بوده- است (Igherase and Osifo 2015).



شکل ۲- مدل‌های ایزوترم لانگمویر برای توصیف فرایند جذب سرب روی نانوالیاف کیتین: (A) لانگمویر؛ (B) فرندلیچ؛ (C) دابنین-رادوشکویچ؛ (D) تمکین؛ (E) سیپس؛ (F) ردلیچ پترسون.

کیتین برابر ۷/۳۵۲ کیلوژول بر مول به‌دست‌آمد بنابراین جذب یون سرب توسط جاذب نانوالیاف لیگنوسلولوز با تلفیق سازوکار تبادل یون و جذب فیزیکی صورت گرفت در صورتی که جذب یون سرب توسط جاذب نانوالیاف کیتین از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالس بوده‌است (Kiarostami et al. 2012). مقادیر مثبت (B_T) = ۱۰۷/۶۹ (+) به‌دست‌آمده از مدل تمکین جاذب نانوالیاف لیگنوسلولوز و مقادیر مثبت (B_T) = ۴۴/۴۰ (+) جاذب

در این تحقیق، فاکتور جداسازی ایزوترم لانگمویر جاذب نانوالیاف لیگنوسلولوز (R_L = ۰/۲۲۶۶) و نانوالیاف کیتین (R_L = ۰/۲۴۲) بین صفر و یک قرار داشت که مطلوبیت فرایند جذب دو جاذب در این تحقیق بود. همچنین میزان E به‌دست آمده از مدل دابنین - رادوشکویچ جاذب نانوالیاف لیگنوسلولوز برابر ۸/۵۷ کیلوژول بر مول و جاذب نانوالیاف

لانگمویر (تک‌لایه) بیشترین مطابقت را داشته‌است، در نتیجه یافته‌های آن‌ها با نتایج جذب نانوالیاف کیتین مطابقت داشت. (Zhang et al. (2017 از لیگنین برای حذف سرب استفاده کردند. مدل ایزوترم تعادلی فرن‌دلیچ، لانگمویر و تمکین جذب سرب مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها با مدل تعادلی ایزوترم (تک‌لایه) مطابقت بیشتری داشتند، در نتیجه یافته‌ها با نتایج نانوالیاف لیگنوسولوز مطابقت داشت.

نانوالیاف کیتین نشان‌دهنده گرمازا فرایند جذب سرب توسط هر دو جذب بوده‌است. مطالعات مشابهی توسط پژوهشگران برای بررسی ایزوترم جذب بر میزان حذف سرب صورت گرفته‌است. (Dotto et al. (2017 امکان استفاده از جذب کیتوزان برای حذف رنگ از تصفیه فاضلاب را بررسی کردند. آن‌ها مدل‌های ایزوترم تعادلی فرن‌دلیچ، لانگمویر و تمکین جذب سرب را بررسی کردند. داده‌ها با ایزوترم

جدول ۳- داده‌های به‌دست آمده از بررسی پارامترهای ایزوترم دو پارامتری جذب سرب

| ضرایب ثابت | | | | مدل ایزوترم |
|------------------|-----------------------|---|--------|----------------------|
| q_m (mg/g) | b (Lit/mg) | R_L | R^2 | لانگمویر |
| ۳/۰۳۴ | -۱۱۳/۷۶۵ | ۰/۲۲۶۶ | ۰/۹۹۹۷ | نانوالیاف لیگنوسولوز |
| ۲/۴۷۳ | -۵/۶۶۲ | ۰/۲۴۲ | ۰/۹۹۹۶ | نانوالیاف کیتین |
| k_f (mg/g) | n | | R^2 | فرن‌دلیچ |
| ۳/۰۹۶۲ | ۰/۰۲۹۶ | | ۰/۸۰۶۴ | نانوالیاف لیگنوسولوز |
| ۲/۹۹۹ | -۶/۵۰۶ | | ۰/۹۹۲۶ | نانوالیاف کیتین |
| q_m (mg/gr) | E_{D-R} (Kj/mol) | K_{D-R} (mol ² /kj ²) | R^2 | دابنین-رادوشکویچ |
| ۲/۸۸ | ۸/۵۷ | -۰/۰۰۶۸ | ۰/۶۰۶۲ | نانوالیاف لیگنوسولوز |
| ۲/۳۹۱ | ۷/۳۵۲ | -۰/۰۰۹۳ | ۰/۸۴۶۵ | نانوالیاف کیتین |
| A_T (L/gr) | B_T (j/mol) | | R^2 | تمکین |
| ۱ | ۱۰۷/۶۹ | | ۰/۸۸۹۴ | نانوالیاف لیگنوسولوز |
| ۹۰۶/۸۷ | ۰/۴۴ | | ۰/۹۹۴۳ | نانوالیاف کیتین |

جدول ۴- داده‌های به‌دست آمده از بررسی ایزوترم سه پارامتری جذب سرب

| ضرایب ثابت | | | | مدل ایزوترم |
|--|--|-----------------------------------|--------|----------------------|
| k_R (L.mg ⁻¹) | a_R (L.mg ⁻¹) ^g | b_R (ml/mg) ^a | R^2 | جذب |
| ۱/۱۰۸ | ۰/۳۴۹۲ | ۱/۷۹۵ | ۰/۹۳۳۸ | نانوالیاف لیگنوسولوز |
| ۵/۶۱۵ | ۰/۳۵ | ۱/۳۹۶۵ | ۰/۹۹۵۲ | نانوالیاف کیتین |
| α_s (L.mg ⁻¹) ^B | k_s (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^B | β_s (ml/mg) ^b | R^2 | جذب |
| ۰/۰۴۲ | ۰/۰۴۶ | ۸/۶۵۲ | ۰/۷۹۴ | نانوالیاف لیگنوسولوز |
| ۰/۰۳۰۵ | ۰/۲۷۱ | ۱۲/۰۱ | ۰/۹۹۹۲ | نانوالیاف کیتین |

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه ایزوترم جذب یون سرب توسط جاذب نانوالیاف کیتین و نانوالیاف لیگنوسلولز بررسی شد. نتایج بررسی ایزوترم‌های دو پارامتری (لانگمویر، فرن‌دلیچ، ردلیچ - پترسون، تمکین) و ایزوترم‌های سه پارامتری (ردلیچ - پترسون و سیپس) نشان داد که به‌طور کلی ایزوترم‌های مطالعه شده پیش‌بینی خوبی از حالت تعادل سیستم داشتند. نتایج کلی این مطالعه به شرح زیر است:

۱- بررسی مقادیر همبستگی (R^2) حاصل از ۶ ایزوترم جذب نانوالیاف کیتین نشان داد که داده‌ها با هر دو مدل سیپس ($R^2 = 0.9992$) و لانگمویر ($R^2 = 0.9996$) مطابقت داشتند. با توجه به بیش‌تر بودن ضریب همبستگی لانگمویر برازش بهتری با داده‌های جذب سرب نشان داد که بیانگر این مطلب بود که جذب سرب بر روی سطح نانوالیاف لیگنوسلولز به‌صورت همگن، تک‌لایه رخ داد.

Adsorption equilibrium and kinetics. J. Hazard. Mater., 90(1), 77-95.

Dotto G. L., Santos J. M. N., Tanabe E. H., Bertuol E. L., Foletto E. L., Lima E. C. and Pavan F. A. (2017). Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. J. Clean. Product., 144(15), 120-129.

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

Ge H., Hua T. and Chen X. (2016). Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked

chitosan nanoparticles prepared by using Pb^{2+} as template. J. Hazard. Mater., 308, 225-232.

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

۲- با توجه به بالاترین ضریب همبستگی (R^2) نانوالیاف لیگنوسلولز بیش‌ترین میزان ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر (۰/۹۹۹۷) و ردلیچ - پترسون (۰/۹۳۳۸) به‌دست آمد، بنابراین داده‌های این جاذب با هر دو مدل مطابقت داشته اما با مدل لانگمویر بهتر توصیف شدند که این امر بیانگر همگنی سطح جاذب بوده است.

۳- قرارگیری پارامتر R_L به‌دست آمده مدل لانگمویر دو جاذب (بین صفر و یک)، بیانگر مطلوب بودن سیستم جذبی این مدل بود. در نهایت این که نانوالیاف کیتین و نانوالیاف لیگنوسلولز به دلیل کارایی بالایی که دارد با وجود تغییرات دما و دوز جاذب قادر به جذب بالای فلز سرب از محلول آبی بوده و به دلیل استحکام مکانیکی بالا، سطح تماس وسیع و ساختار شبکه‌ای و الیافی می‌تواند برای حذف سایر فلزات سنگین از منابع آبی به کار گرفته شود.

References

Ahmad A. L., Sumathi S., and Hameed B. H. (2005). Adsorption of residue oil from palm oil mill, effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies. Water Res., 39(12), 2483-2494.

Alam Khan T., Mukhlif A. A., Khan, E. A., and Sharma D. (2016). Isotherm and kinetics modeling of Pb(II) and Cd(II) adsorptive uptake from aqueous solution by chemically modified green algal biomass. Model. Earth Sys. Environ., 2, 117.

Alizadeh R., Abedini S., Nabibidehnedi G., and Amoabedini G. (2010). Removal of lead from wastewater battery industries using magnetic nanoparticles of iron. Iranian J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE), 30(1), 71-77 [In Persian].

Azouaou N., Belmedani M., Mokaddem H., and Sadaui Z. (2013). Adsorption of lead from aqueous solution onto untreated orange barks. J. Chem. Eng. Trans., 32, 55-60.

Chu K. H. (2002). Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell:

- Igberase E. and Osifo P. O. (2015). Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J. Indust. Eng. Chem.*, 26, 340-347.
- Kardam A., Raj K. R., Srivastava S. and Srivastava M. M. (2014). Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium nickel, and lead ions from aqueous solution. *J. Clean Technol. Environ. Policy.*, (16), 385-393.
- Karthik R. and Meenakshi S. (2016). Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline/chitin composite. *J. Separa. Sci. Technol.*, 51(5), 733-742.
- Khedr S. A., Shouman M. A. and Attia A. A. (2013). Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin. *J. Biointer. Res. Appl. Chem.*, 3(1), 507-519.
- Kiarostami V., Ahmadi J., Saremi E. and Hosseinpour M. (2012). Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions using Fe₂O₃-CuO. *J. Appl. Res. Chem.*, 7(3), 83-92 [In Persian].
- Labidi A., Salaberria A. M., Fernandes S. C., Labidi J. and Abderrabba M. (2016). Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 65, 140-148.
- Largitte L., Burdey T., Tant T. and Dumensnil P. (2016). Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *J. Micropor. Mesopor. Mater.*, 219, 265-275.
- Li Z., Chen J. and Ge Y. (2017). Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 308, 809-817.
- Manshoury M., Yazdanbakhsh A. R., Daraei H. and Noorisepehr M. (2016). Lead removal from aqueous solution using ostrich feathers modified by hydrogen peroxide. *Iranian J. Hormozgan Med.*, 17(4), 308-315 [In Persian].
- Naghizadeh A., and Momeni F. (2015). Evaluation of graphene oxide nanoparticles efficacy in chromium and lead removal from aqueous solutions. *J. Birjand Univ. Med. Sci.*, 22(1), 27-38 [In Persian].
- Nasiruddin khan M., Bhutto S., Wasim A. A. and Khushid S. (2015). Removal studies of lead activated carbon derived from lignocellulose mangifera indicaseed shell. *J. Toxicol. Environ. Chem.*, 57(24), 11211-11220.
- Saman N., Johari, K., Songa S. T., Konga, H., Cheua, S. C. and Mat H. (2017). High removal efficacy of Hg(II) and MeHg(II) ions from aqueous solution by organoalkoxysilane-grafted lignocellulosic waste biomass. *Chemosphere*, 171, 19-30.
- Sanati A. M., Bahramifar N., Mehraban Z. and Younesi H. (2013). Lead removal from aqueous solution using date-palm leaf ashin batch system. *Water Wastewater J.*, 25(4), 51-58 [In Persian].
- Shariful I. M. D., Sharif S. B., Lee J. J., Habiba U., Ang B. C. and Amalina M. A. (2017). Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibrous membrane. *Carbohydrate Poly.*, 157, 57-64.
- 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. Hazard. Mater.*, 95(1-2), 137-152.
- Sposito A., Pagnanelli F., Lodi C. and Veglio F. (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentration. *J. Hydrometal.*, 60, 129-141.
- Yan G. and Viraraghavan T. (2001). Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *J. Bioresour. Technol.*, 78, 243-249.
- Zhang X., and Rolandi M. (2017). Engineering strategies for chitin nanofibers. *J. Mater. Chem. B Mater. Bio. Med.*, 5, 2547-2559.

Comparative Study of the Absorption Isotherms of Lead by Lignocellulose Nano-Fibers (LCNFS) and Chitin Nano-Fibers (CNFS) from Aqueous Solutions

Saeedeh Rastgar^{1*}, Hassan Rezaei² and Hossein Yousefi³

¹M.Sc., Department of Environmental Pollution, Faculty of Agriculture, University of Agricultural Sciences and Natural Resources(GUASNR), Gorgan, Iran

²Assist. Professor, Department of Environmental Pollution, Faculty of Agriculture, University of Agricultural Sciences and Natural Resources(GUASNR), Gorgan, Iran

³Assist. Professor, Department of Wood and Paper Engineering, Faculty of Agriculture, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources(GUASNR), Gorgan, Iran

*Corresponding author: saeedehrastgar@yahoo.com

Original Paper

Received: September 29, 2017

Accepted: November 11, 2017

Abstract

Multiple isotopes of lead, heavy metal, are introduced into the aquatic environment through industrial wastewater. Adsorption process using natural nano-adsorbents is a suitable method to treat water. The aim of this study was to investigate the mechanism of lead adsorption by investigating the isotherm of LCNFs and CNFs adsorption. The experimental conditions considered for two adsorbents were completely identical. Variables such as pH, initial concentration of lead and adsorbent dose were investigated to determine the adsorption of lead. In order to study adsorption isotherms, the Langmuir, Freundlich, Tamkin, and Dubinin-Radushkevich models were compared and the three-parameter models of Redlich-Petersen and Sips were compared and the highest correlation coefficient (R^2) was selected as the best lead isotherm model. According to the results obtained from the CNFs, the data were more consistent with the two models of Sips ($R^2 = 0.9992$) and Langmuir ($R^2 = 0.9996$). Better matching of the data with the two Sips and Langmuir models, due to the higher coefficient of R^2 , indicates the homogeneity of the adsorbent structure and the single-layered nature of the adsorption of CNFs, and the highest correlation coefficient for the Langmuir model is for the LCNFs (0.9997) and Redlich-Patterson (0.9338). Therefore, the adsorbent data were consistent with both models, but were better described by the Langmuir model, which shows homogeneity of the adsorbent level. The positioning of the R_L parameter obtained from the Langmuir model of two adsorbents in the range of 0 and 1 showed that the adsorption system of this model is suitable.

Keywords: Isotherm; Adsorption; Adsorbent; Nano-fibers; Heavy Metal