

بیوجذب یون فلز سنگین کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از کیتین تولید شده از پوست میگوی ببری سبز (*Penaeus Semisulcatus*) دریای خلیج فارس: مطالعات سینتیک

زهرا عیسوندی^{۱*}، محمد میرجلیلی^۲

۱. کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

۲. دانشیار دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۲؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۹/۲۳)

چکیده

امروزه آلودگی فلزات سنگین یکی از نگرانی‌های بزرگ زیست‌محیطی است. هدف از این مطالعه، بررسی حذف و بازیابی فلز سنگین کادمیوم از محلول‌های آبی به وسیله کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز (*Penaeus semisulcatus*) از آب دریای خلیج فارس بود. در این مطالعه اثر پارامترهایی مانند pH، غلظت اولیه، زمان تماس و دوز جاذب در حذف یون‌های کادمیوم با کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌ها و خصوصیات سطحی جاذب تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفت. این بهره‌وری در شرایط آزمایشگاهی که شامل pH: ۶، غلظت اولیه یون کادمیوم ۲۰ ppm، زمان تماس ۸۰ min، دوز جاذب ۳ gr/L در دمای تنظیم شده ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دور همزدن ۲۰۰ rpm محاسبه شد. جهت تعیین رفتار مکانسیم جذب از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. مطالعه سینتیک فرآیند نشان داد که فرآیند جذب یون فلز کادمیوم از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

کلید واژگان: پوست میگوی ببری سبز خلیج فارس، کیتین، یون کادمیوم، جذب سطحی، سینتیک

۱. مقدمه

افزایش صنایع و استفاده از مواد فلزی بیش از چند دهه گذشته منجر به تولید و دفع مقدار زیادی فلزات سنگین در فاضلاب‌های صنعتی شده است (Nandalet al., 2014). فلزات سنگین تمایل دارند در محلول‌های آبی حل شوند. این یون‌های فلزی تخریب‌پذیر بوده و درون ارگانسیم‌های زنده انباشته می‌گردند و در نهایت منجر به امراض و اختلالات گوناگون می‌شوند (Chenet al., 2008). وجود فلزات سنگین مانند آرسنیک، کادمیوم، سرب و جیوه در محلول‌های آبی یک نگرانی عمده برای محیط‌زیست به‌شمار می‌روند. در میان فلزات سنگین، یون کادمیوم به‌دلیل نداشتن کاربرد بیولوژیکی در ردیف یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین قرار گرفته است. بنابراین نگرانی حاصل از سمیت فلز سنگین کادمیوم در محیط افزایش یافته است (Alidoustetal., 2015). صنایع مختلفی نظیر آبکاری فلزات، باتری‌های نیکل-کادمیوم، کودهای فسفات، استخراج معدن، رنگدانه‌ها، پایدارکننده‌ها، آلیاژسازی، صنایع پالایش نفت، جوشکاری و خمیر کاغذ باعث افزایش فلز سنگین کادمیوم در محیط‌زیست می‌شوند (Vasudevanet al., 2011). فلز سنگین کادمیوم بیماری‌های خطرناکی مانند افزایش فشارخون، نارسایی به کلیه (Iggerase&Osifo., 2015)، نارسایی ریه و سرطان به وجود آورده و همچنین موجب تغییر در استخوان بندی، خون و کبد می‌شود. مقدار مجاز فلز سنگین کادمیوم در آب ۰.۰۵ppm گزارش شده است (Vasudevanet al., 2011). بنابراین ضروری است که قبل از تخلیه فاضلاب درون محیط‌زیست فلزات سنگین حذف شوند (Saadat& Karimi-Jashni., 2011). امروزه روش‌های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین موجود در فاضلاب‌های صنعتی به کار برده می‌شود (O'Connell et al., 2008)، که می‌توان از روش‌های متداول به روش‌هایی مانند ته‌نشینی شیمیایی، انعقاد و

لخته‌سازی، تبادل یون، استخراج حلال، فرآیندهای غشایی، اسمز معکوس و جذب اشاره کرد (Gupta & Rastogi., 2006). اما کاربرد چنین روش‌هایی برخی اوقات به‌دلیل فنی و یا اقتصادی محدود است، از سوی دیگر هنگامی که غلظت فلزات سنگین در محلول ppm تا ۱۰۰ باشد به‌کار بردن این تکنیک‌ها مؤثر نمی‌باشد (Gupta&Rastogi., 2006; Igwe&Abia., 2007). از میان روش‌های ذکر شده، به‌دلیل در دسترس بودن جاذب‌های مختلف، راندمان حذف بالا، امکان استفاده مجدد از جاذب و کم هزینه بودن فرآیند جذب برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است (Tianet al., 2011).

صنایع شیلاتی در ایران به سرعت در حال رشد است. در صنایع پرورش میگو حدود ۴۰-۵۰ ضایعات که شامل سر، پوسته و دم است بجا گذاشته می‌شود. محل تخلیه‌داین ضایعات زیستی، مناطق ساحلی و خاکی در نظر گرفته و دور ریخته می‌شود که باعث ایجاد یک مشکل مهم و نگران کننده برای محیط‌زیست است. با تمرکز بر روی مقصد مناسب و یا استفاده مجدد از این ضایعات زیستی از دفع نامناسب آن و مشکلات جدی زیست‌محیطی می‌توان جلوگیری کرد (Naznin., 2005; Ghorbel-Bellaaj., 2012). ضایعات میگو شامل بیوپلیمرهایی با ارزش اقتصادی بالا مانند کیتین، کیتوسان، پروتئین و آستازانتین است (Naznin., 2005). کیتین از نظر ساختاری نزدیک به سلولز بوده و دومین پلی ساکارید رایج در طبیعت است که سالانه ۱۰^{۱۰} و ۱۰^{۱۲} تن به دست می‌آید. این پلیمر متشکل از یک زنجیره خطی ۲-استامید-۲-دی اکسی-β-D-گلوکزپیرانوز است (Al Sagheeret al., 2009). کیتین از منابعی نظیر پوسته میگو، خرچنگ و کرم ابریشم (T. Paulinoet al., 2006)، دیواره سلولی قارچ‌ها (Cerveraetal., 2004)، لایستر و کریل (Yen et al., 2009) استخراج می‌شود. در این مطالعه، چگونگی تولید و استخراج کیتین از پوست میگوی ببری سبز

دیونیزه به حجم رسانده شد. سپس با استفاده از محلول مادر، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف (۱-۲۰ ppm) از کادمیوم تهیه گردید. برای تهیه همه محلول‌ها از آب مقطر دیونیزه استفاده گردید.

آزمایش جذب به صورت ناپیوسته درون ارلن مایر به حجم ۲۵۰ ml، که شامل ۱۰۰ ml محلول بود، صورت گرفت. اثر pH بر بازدهی جذب یون فلزی کادمیوم در محدوده بین ۱۰-۲ مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک استفاده شد. اثر مقدار دوز جاذب بر بازدهی جذب یون فلزات، مقدار جاذب استفاده شده در محدوده ۱-۵ g/l بررسی شد. برای بررسی اثر غلظت یون کادمیوم بر بازدهی جذب، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از یون کادمیوم (۱-۲۰ ppm) تهیه گردید و آزمایش در pH بهینه، دوز جاذب مورد نظر، سرعت اختلاط ۲۰۰ rpm، دمای ۲۵°C و زمان ۱۵-۵ min صورت گرفت. در هر مرحله برای آنالیز نمونه‌ها، محلول را با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ فیلتر کرده و پس از جداکردن جاذب از آن‌ها، حدود ۱۰ ml از محلول جهت آنالیز نگهداری شد. برای تعیین مقدار یون فلز کادمیوم باقی مانده درون محلول آبی در تمام مراحل آزمایش، محلول‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (SpectrAA-10, Varian Plus) مورد آنالیز قرار گرفتند. در همه نمونه‌ها مقدار درصد جذب یون فلز کادمیوم (R%) از رابطه (۱) به دست آمد:

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_0}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در اینجا C_i و C_0 (ppm) به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلز و R درصد جذب یون فلزات است. ظرفیت تعادلی جاذب به ازای هر گرم جاذب خشک، از رابطه (۲) تعیین می‌گردد:

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_0}{W} \right) \times V \quad (2)$$

در رابطه (۲) C_i و C_0 (ppm) به ترتیب غلظت اولیه و

(*Penaeuse Semislucatus*) دریای خلیج فارس و توانایی آن در حذف فلز سنگین کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت و اثر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب مانند pH، غلظت اولیه یون فلز سنگین کادمیوم و مقدار جاذب بررسی شد. به منظور بررسی رفتار سینتیکی فرآیند از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده گردید.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. آماده سازی جاذب

جهت تولید بیوجاذب کیتین از پوست میگوی ببری سبز (*Penaeuse Semislucatus*) خلیج فارس استفاده شد. ابتدا پوسته میگوها با آب مقطر دیونیزه شسته تا خاک و مواد زائد اضافی از آن جدا گردد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در معرض مستقیم نور خورشید قرار داده شد تا پوسته‌ها به طور کامل خشک گردند. پوسته‌های خشک شده، آسیاب شد و پودر گردید. سپس به منظور کانی زدایی از پوست‌های پودر شده از اسید کلریدریک استفاده شد. ۲۰ گرم از پودر با ۲۰۰ میلی‌لیتر از اسید کلریدریک ۷٪ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ خیس‌انده شده، بعد از ۲۴ ساعت، نمونه صاف شده و جهت خنثی سازی، پودرها با آب مقطر شسته شدند. در مرحله بعد جهت پروتئین زدایی ۱۰ گرم از نمونه در ۱۰۰ میلی‌لیتر از هیدروکسید سدیم ۵٪ آمیخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در اتوکلاو قرار گرفت. سپس مجدداً نمونه با آب مقطر شسته و صاف شد. کیتین به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت زیر نور خورشید قرار داده تا خشک و رنگ‌زدایی در آن صورت گیرد (Chang & Tsai., 1997).

۲.۲. روش بررسی

جهت تهیه محلول مادر کادمیوم (۱۰۰۰ ppm) از نیترات کادمیوم $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ استفاده شد. به این صورت که ابتدا ۲/۷۷۴ gr از نیترات کادمیوم را توزین نموده و در بالن ژوژه ۱۰۰۰ ml ریخته و با آب مقطر

و بررسی قرار گرفت.

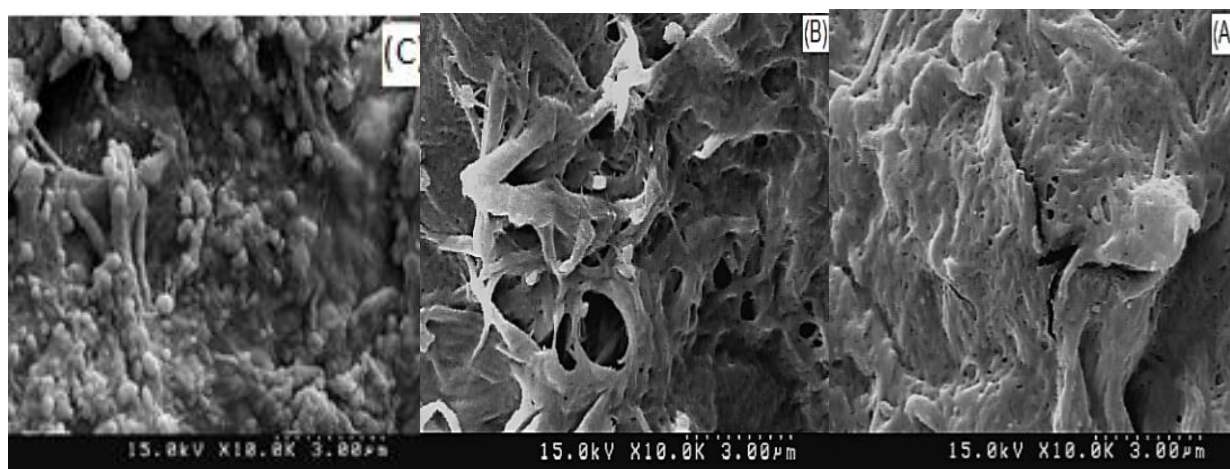
برای بررسی تغییرات سطح جاذب تولید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S 4160)، استفاده شد. تصاویر SEM به دست آمده سطح ظاهری بیوجاذب را نشان می‌دهد. یکی از شرایط جاذب وجود خلل و فرج روی سطح جاذب است. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، شکل (۱A) پوست میگو ببری سبز قبل از استخراج کیتین است. (۱B) بیوجاذب کیتین پس از استخراج کیتین از پوست میگو ببری سبز است که دارای خلل و فرج متفاوت با اندازه‌های مختلف است و (۱C) پس از فرآیند جذب یون کادمیوم است که مشاهده گردید پس از فرآیند جذب تمام حفرات کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز با یون کادمیوم اشباع شده است.

غلظت تعادلی یون فلز، V حجم محلول مورد استفاده شده W و L و جرم جاذب استفاده شده (gr) است. همه آزمایش‌ها با دو بار تکرار و در دمای $25^{\circ}C$ انجام شده است و در هر مرحله بهترین نتایج به دست آمده گزارش شده است.

۳. نتایج

۳.۱. بررسی سطح جاذب

به منظور بررسی سطح بیو جاذب تولید شده از پوست میگوی ببری سبز قبل و بعد از فرآیند جذب یون کادمیوم از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. به منظور تصویر برداری از سطح بیوجاذب، ابتدا سطح بیوجاذب از لایه نازکی از طلا پوشانده شد و پس از آن سطح جاذب در بزرگ‌نمایی‌های مختلف مورد مطالعه



شکل ۱. تصاویر SEM از بیوجاذب استفاده شده، (A) پوست میگوی ببری سبز (B)، کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز و (C) جذب یون کادمیوم پس از فرآیند جذب بر روی بیوجاذب کیتین از پوست میگوی ببری سبز

۳.۲. اثر pH اولیه بر بازدهی جذب

برای بررسی اثر pH اولیه محلول، آزمایش در شرایطی نظیر دوز جاذب $3gr/l$ ، دما $25^{\circ}C$ ، سرعت اختلاط $200rpm$ ، غلظت اولیه یون کادمیوم $10ppm$ و زمان تماس $20min$ صورت گرفت. pH محلول در محدوده بین

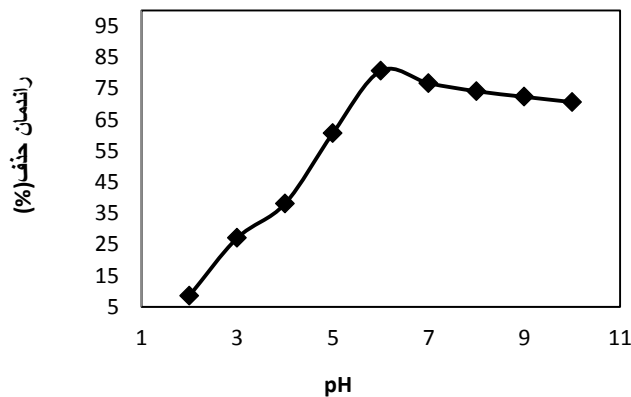
۱۰-۲ بررسی شد که برای تنظیم pH اولیه از محلول 0.1 مولار سدیم هیدروکسید و اسیدکلریدریک استفاده گردید. در شکل ۲، اثر pH اولیه بر بازدهی جذب یون کادمیوم گزارش شده است. نمودار رسم شده نشان می‌دهد که pH در محدوده ۶-۲ در اثر افزایش کیتین

یون فلزات و زمان تماس بر بازدهی فرآیند جذب برای حذف یون کادمیوم به وسیله کیتین به ترتیب در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود بازدهی یون کادمیوم در تمام غلظت‌ها با افزایش غلظت اولیه یون فلزی افزایش یافته است و در غلظت ۲۰ ppm بهینه گردیده است. ماکزیمم تعادل زمان تماس در ۸۰ min بهینه شد.

افزایش یافته و بازدهی جذب زیاد شده است و در pH معادل ۶، جذب بیشترین بازدهی جذب را داشت که بازدهی جذب یون کادمیوم به وسیله کیتین ۸۰/۶۷٪ به دست آمد.

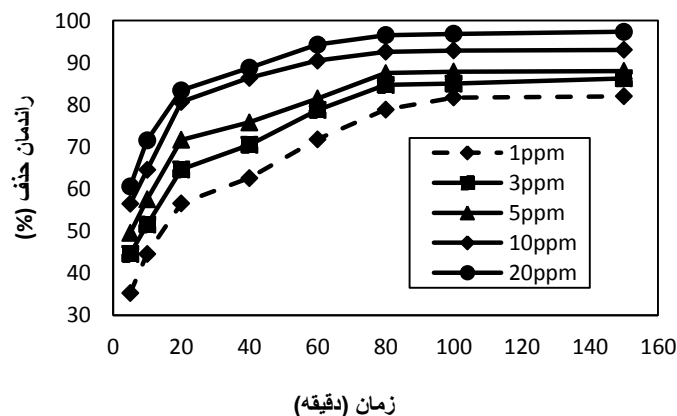
۳.۳. اثر غلظت اولیه یون فلزات و زمان تماس

اثر غلظت اولیه یون کادمیوم در pH: ۶ با ثابت نگه داشتن مقدار جاذب ۳ g/l، دما ۲۵°C روی فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه



شکل ۲. اثر pH بر بازدهی جذب یون کادمیوم

(شرایط: دما ۲۵ °C، مقدار جاذب ۳ gr/l، مقدار اولیه یون کادمیوم ۱۰ ppm، سرعت همزدن محلول ۲۰۰ rpm، زمان تماس ۲۰ min)

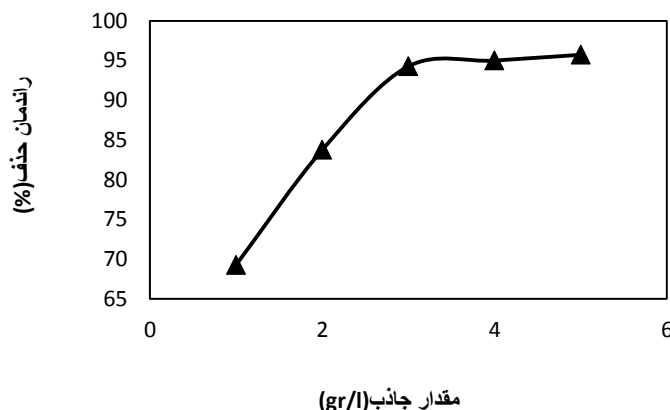


شکل ۳. اثر غلظت اولیه و زمان تماس یون کادمیوم بر بازدهی جذب

(شرایط: دما ۲۵ °C، pH: ۶، دوز جاذب ۳ gr/l، سرعت همزدن محلول ۲۰۰ rpm)

۳.۴. اثر دوز جاذب

اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب یون کادمیوم در محدوده ۱-۵ g/l، pH: ۶، زمان تماس ۸۰ min، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm، دما ۲۵°C و غلظت اولیه یون کادمیوم ۲۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه آن در شکل ۴



شکل ۴- اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب یون کادمیوم

(دما ۲۵ °C، سرعت هم‌زدن محلول ۲۰۰ rpm، غلظت اولیه یون کادمیوم ۲۰ ppm، زمان تماس ۸۰ min، pH: ۶)

تعدادل است. سرعت ثابت جذب از رسم $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t محاسبه می‌شود.

مقدار ظرفیت جذب تعیین شده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب یون کادمیوم با استفاده از کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز در غلظت‌های ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm به ترتیب ۰/۲۵۵، ۰/۵۴۱، ۰/۹۳۹، ۱/۷۲۷۵ و ۲/۸۱ mg/g شد. با توجه به نتایج گزارش شده برای مدل سینتیکی شبه درجه اول در جدول (۱) می‌توان اثبات کرد که به‌دلیل کاهش مقدارهای $q_{e.cal}$ نسبت به $q_{e.exp}$ مدل سینتیکی شبه درجه اول توانایی توصیف رفتار سینتیکی فرآیند جذب را ندارد. مقدار ضریب همبستگی (R^2) به دست آمده از مدل سینتیک شبه درجه اول در غلظت‌های ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm به ترتیب ۰/۸۹۶۲، ۰/۹۶۱۶، ۰/۹۲۸۵، ۰/۹۸۵۲ و ۰/۹۸۶۷ مشخص شده است. رابطه خطی بین $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t برای جذب یون

۳.۵. مطالعه سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک جذب، آزمایش به‌صورت ناپیوسته در غلظت اولیه یون کادمیوم ۱-۲۰ ppm و مدت زمان ۵-۱۵۰ min انجام شد. برای مطالعه سینتیک فرآیند جذب یون کادمیوم با کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تحلیل داده‌های تعیین شده از آزمایش جذب مورد استفاده قرار گرفت.

فرم سینتیک شبه درجه اول به‌صورت معادله (۳) است (Sari et al., 2007):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

در رابطه (۳)، q_e (mg/g) میزان یون‌های فلزی جذب شده در زمان (t ، min)، K_1 سرعت ثابت (min^{-1}) و q_e (mg/g) میزان یون‌های فلزی جذب شده در زمان

$$h = K_2 q_e^2 \quad (5)$$

از رسم خطی $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t به ترتیب مقدارهای میزان یون‌های فلزی جذب شده در زمان تعادل (q_e) و سرعت ثابت جذب سینتیک شبه درجه دوم (K_2) به دست می‌آیند.

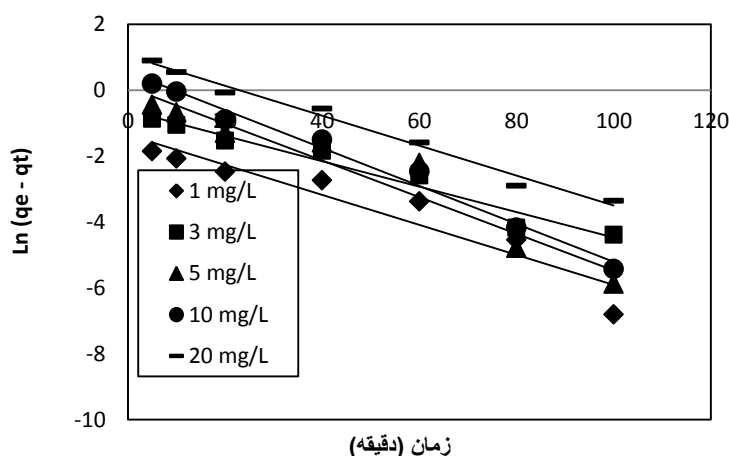
رابطه خطی بین $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار ظرفیت جذب یون کادمیوم محاسبه شده در مدل سینتیک شبه درجه دوم در غلظت‌های اولیه ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm به ترتیب (mg/g) ۰/۲۹۳۶، ۰/۹۰۸، ۱/۵۲۹، ۳/۱۹۸ و ۶/۶۷۵ به دست آمده است.

کادمیوم با کیتین استخراج شده از پوست میگوی ببری سبز در شکل ۵ نشان داده شده است.

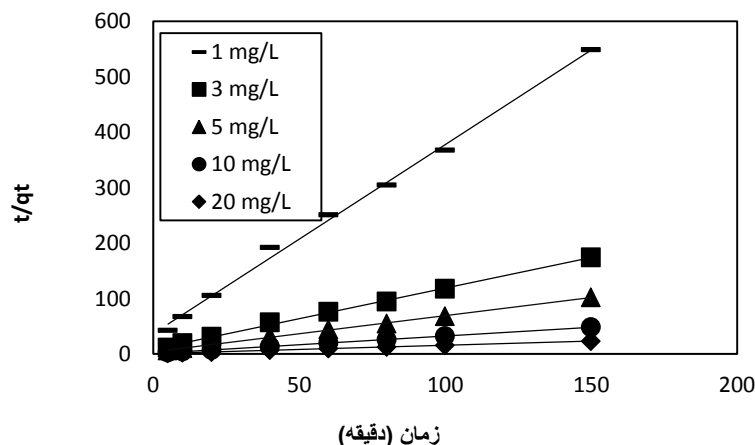
مدل سینتیک ارزیابی شده دیگر سینتیک شبه درجه دوم است. رابطه مدل خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت فرمول (۴) است (Igberase&Osifo., 2015):

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

K_2 سرعت ثابت جذب سینتیک شبه درجه دوم ($mg^{-1}.g^{-1}.g$)، q_e و q_t (mg/g) مشابه مدل سینتیک شبه درجه اول تعریف شده‌اند. مقدار نرخ جذب اولیه سینتیک شبه درجه دوم h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) از رابطه (۵) تعیین می‌شود (Amarasinghe& Williams., 2007):



شکل ۵. سینتیک شبه درجه اول برای حذف یون کادمیوم در غلظت‌های اولیه ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm



شکل ۶. سینتیک شبه درجه دوم برای حذف یون کادمیوم در غلظت‌های اولیه ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm

جدول ۱. پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب یون فلز سنگین کادمیوم به وسیله کیتین تهیه شده از پوست میگوی ببری سبز

غلظت اولیه Cd					پارامترها	مدل‌های سینتیکی
۲۰ ppm	۱۰ ppm	۵ ppm	۳ ppm	۱ ppm		
۲/۸۱	۱/۷۲۷۵	۱/۰۹۳۹	۰/۵۴۱	۰/۲۵۵	$q_{e,cal}$	شبه درجه اول
۰/۰۴۵۳	۰/۰۵۷۶	۰/۰۵۵۶	۰/۰۳۸۶	۰/۰۴۵۵	K_1	
۶/۴۸۸	۳/۱	۱/۴۶۶۶	۰/۸۶۲۴	۰/۲۷۳۳	$q_{e,exp}$	
۰/۹۸۶۷	۰/۹۸۵۲	۰/۹۲۸۵	۰/۹۶۱۶	۰/۸۹۶۲	R^2	
۰/۱۲۷۳	۰/۰۹۹۵	۰/۰۶۰۸	۰/۰۲۱	۰/۰۱۱۶	h	
۶/۶۷۵	۳/۱۹۸	۱/۵۲۹	۰/۹۰۸	۰/۲۹۳۶	$q_{e,cal}$	شبه درجه دوم
۰/۰۳۸۷	۰/۰۸۰۱	۰/۱۱۲	۰/۱۴۱۳	۰/۳۱۳۸	K_2	
۶/۴۸۸	۳/۱	۱/۴۶۶۶	۰/۸۶۲۴	۰/۲۷۳۳	$q_{e,exp}$	
۱/۷۲۴۳	۰/۸۱۹	۰/۲۶۲	۰/۱۱۶۵	۰/۰۲۷	h	
۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸۴	۰/۹۹۶۵	R^2	

۴. بحث و نتیجه گیری

کافی برای جذب یون کادمیوم فراهم می‌شود. از سوی دیگر وجود گروه‌های عاملی در سطح کیتین می‌توانند در جذب یون کادمیوم مؤثر باشند. بعد از pH بهینه مشاهده می‌گردد که شیب نمودار کاهش یافته است. این کاهش راندمان به دلیل تشکیل کمپلکسی است که بین یون کادمیوم و OH⁻ رخ داده و در نتیجه بازدهی جذب کاهش یافته است.

در آزمایش‌های جذب ناپیوسته، اختلاف غلظت اولیه یون‌های فلزی و محلول نقش کلیدی در نیروی رانشی غلبه کننده بر نیروی انتقال جرم بین فاز محلول و جامد بازی می‌کنند. از این رو انتظار می‌رود که میزان یون‌های فلزی جذب شده به مراتب بیش‌تر از غلظت اولیه یون‌های فلزی باشد.

همچنین با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۳،

pH محلول یک عامل مهم در تعیین میزان واکنش‌های جذب سطحی است و حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی توسط فرآیند جذب در حد بالایی به pH محلول بستگی دارد. pH محلول بر روی بار سطح جاذب، درجه یونیزاسیون و خصوصیات جاذب تأثیر می‌گذارد (Kobyat et al., 2005; Kula et al., 2008).

با توجه به شکل ۲، در pH پایین مقدار غلظت یون H⁺ زیاد است، به همین دلیل پروتون‌ها با یون کادمیوم می‌توانند برای اشغال سایت‌های سطح جاذب با هم به رقابت بپردازند و در نتیجه سطح جاذب را اشغال نمایند. در اثر اشباع شدن سایت‌های فعال سطح کیتین بازدهی جذب کاهش می‌یابد. با افزایش pH میزان یون هیدروکسید (OH⁻) افزایش یافته و در نتیجه سایت‌های

با توجه به افزایش آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین بازیابی و حذف یون فلزات سنگین از محلول‌های آبی امری بسیار مهم به‌شمار می‌رود. امروزه استفاده از جاذب‌های طبیعی به منظور بازیابی و حذف یون سنگین بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. کیتین یکی از پلی‌ساکاریدهای فراوان در طبیعت است که به مقدار فراوانی در پوست سخت پوستانی مانند میگو، خرچنگ، لابستر و غیره وجود دارد. در این بررسی، برای بازیابی و حذف یون کادمیوم از محلول آبی از کیتین تهیه شده از پوست میگوی ببری سبز خلیج فارس استفاده شد. اثر پارامترهای مختلفی نظیر pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه یون فلز و زمان تماس بر بازدهی جذب یون کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی به منظور مطالعه رفتار سینتیکی جاذب استفاده شده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده گردید که با مقایسه مقدار ضریب همبستگی (R^2)، مدل سینتیکی شبه درجه دوم با داشتن مقدار ضریب همبستگی بالاتر در مقایسه با مدل سینتیکی شبه درجه اول توانایی بهتری برای توصیف رفتار سینتیکی یون فلزات کادمیوم به وسیله کیتین داشت. با توجه به فراوانی کیتین و بازدهی آن در حذف یون فلز کادمیوم می‌توان پیشنهاد نمود که از این ماده می‌توان به عنوان یک جاذب کم هزینه، فراوان و مناسب برای بازیابی و حذف یون کادمیوم از محلول‌های آبی و فاضلاب صنایع استفاده کرد.

۵. تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله لازم می‌دانند که از دانشکده نساجی و پلیمر دانشگاه آزاد یزد به‌دلیل حمایت مالی و اجرایی در این تحقیق صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند.

نشان داده شده است که در غلظت و مقدار جاذب ثابت زمان تماس و بازدهی جذب یون کادمیوم افزایش یافته است. زیرا با افزایش زمان تماس، فرصت کافی و لازم برای قرار گرفتن یون فلزات بر روی سایت‌های فعال جاذب فراهم می‌شود. بعد از زمان تعادل راندمان حذف از ۹۴/۲۷٪ به ۹۶/۵٪ کاهش یافت. این کاهش راندمان به دلیل اشباع شدن سایت‌های سطح جاذب با یون‌های فلزی بود.

به‌علاوه در شکل ۴ مشاهده می‌گردد که با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف افزایش یافته است. این نتیجه ناشی از افزایش مساحت سطح و سایت‌های فعال برای تبادل یون است.

سینتیک جذب تغییرات ظرفیت جذب با زمان را نشان می‌دهد (Pérez-Marín et al., 2007). در واقع سینتیک جذب برای توضیح مکانیسم و خصوصیات جذب استفاده می‌شود (Veli & Alyüz., 2007).

فهرستی از پارامترهای سینتیکی در جدول ۱ ذکر گردیده است. با مقایسه ضریب همبستگی (R^2) این مقدار برای سینتیک شبه درجه دوم در غلظت‌های مختلف به ترتیب معادل ۰/۹۹۹۸، ۰/۹۹۹۸، ۰/۹۹۹۹، ۰/۹۹۸۴ و ۰/۹۹۶۵ است در حالی که داده‌های حاصل برای سینتیک شبه درجه اول مقادیری کم‌تر بوده و از دقت پایین‌تری برخوردار است. علاوه بر این، با مقایسه نرخ ثابت سرعت جذب در دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم مشاهده می‌گردد که با افزایش غلظت این نرخ افزایش یافته است، اما داده‌های به دست آمده برای سینتیک شبه درجه دوم بیشتر از سینتیک شبه درجه اول است. این نتیجه نشان می‌دهد که تعادل با سینتیک شبه درجه دوم سریع‌تر رخ داده است. پس نتیجه می‌گردد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای این فرآیند مناسب‌تر است.

References

- F.A. Abu Al-Rub, M.H. El-Naas, I. Ashour, M. Al-Marzouqi, (2006). Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions, *Process Biochemistry* 2,457-464.
- Jude C. Igwe, Augustin A. Abia ,(2007).Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk, *Electronic Journal of Biotechnology* ISSN15, 0717-3458
- M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, (2005).Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology* 13, 1518-1521.
- Ibrahim Kula, Mehmet Uğurlu, HamdiKaraoğlu, Ali Çelik,(2008).Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology* 3, 492-501
- MeenakshiNandal, RajniHooda, GeetaDhanial, (2014). Tea Wastes as a Sorbent for Removal of Heavy Metals from wastewater, *Department of Environmental science, E-ISSN 2277 – 4106, 2347 – 5161*
- RoksanaNaznin, (2005).Extraction chitin and chitosan from shrimp (*metapenaeus Monoceros*) sell by chemical metod, *Pakistan Journal of biological Sciences* 8(7), 1051-1054
- David William O'Connell, Colin Birkinshaw, Thomas Francis O'Dwyer, (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology* 15, 6709-6724
- A.B. Pérez-Marín, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuño, M. Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, (2007).Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Materials* 1,122-131
- S. Saadat, A. Karimi-Jashni, (2011). Optimization of Pb (II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies, *Chemical Engineering Journal*Issue 3, 1 October, 743-749
- Ahmet Sari, Mustafa Tuzen, DemirkanCıtak, Mustafa Soylak,(2007).Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials* 2,283-291
- Alexandre T. Paulino, Julliana I. Simionato, Juliana C. Garcia, Jorge Nozaki, (2006). Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides, *Carbohydrate Polymers*, Issue 1, 98-103
- Darioush Alidoust, Masayuki Kawahigashi, Shuji Yoshizawa, Hiroaki Sumida, Makiko Watanabe,(2015). Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells, *Journal of Environmental Management*, 103-110
- Ye Tian, Min Wu, Ruigang Liu, Yanxiang Li, Deqian Wang, Junjun Tan, Rongcheng Wu, Yong Huang,(2011). Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment, *Carbohydrate Polymers* 2, 743-748
- SubramanyanVasudevan, Jothinathan Lakshmi, GanapathySozhan, 2011. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *Journal of Hazardous Materials*, Issue 1, 15 August, 26-34
- Sevil Veli, Bilge Alyüz,(2007).Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials* 1, 1, 226-233
- Ming-Tsung Yen, Joan-Hwa Yang, Jeng-Leun Mau, (2009).Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells, *Carbohydrate Polymers* 1, 5, 15-21
- Chang KL, Tsai G,(1997). Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from pink shrimp (*Solenocera melantho*) shell waste. *J Agric Food Chem*,45(5):1900- 1904.
- F.A. Al Sagheer, M.A. Al-Sughayer, S. Muslim, M.Z. Elsabee, (2009).Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf, *Carbohydrate Polymers* 2,410-419
- B.M.W.P.K. Amarasinghe, R.A. Williams,(2007).Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal* 132,299–309.
- M. FernándezCervera, J. Heinämäki, M. Räsänen, S.L. Maunu, M. Karjalainen, O.M. Nieto Acosta, A. IraizozColarte, J. Yliruusi, (2004).Solid-state characterization of chitosan derived from lobster chitin, *Carbohydrate Polymers* 4,401-408

- Zhen Chen, Wei Ma, Mei Han, (2008). Biosorption of nickel and copper onto treated alga (Undariapinnatifida): Application of isotherm and kinetic models, *Journal of Hazardous Materials* 1–2, 327-333
- OlfaGhorbel-Bellaaj, IslemYounes, Hana Maâlej, Sawssen Hajji, MoncefNasri, (2012). Chitin extraction from shrimp shell waste using Bacillus bacteria, *International Journal of Biological Macromolecules* 5, 1196-1201
- V.K. Gupta, A. Rastogi, (2006). Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials* 1–2, 759-766
- E. Igberase, P. Osifo, (2015). Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 340-347

