

جذب فلز روی (Zn^{2+}) از محلول های آبی به وسیله کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ کاراپاس

نعمت الله جعفر زاده حقیقی فرد^{۱*}

نظام الدین منگلی زاده^۲

Nezam_m2008@yahoo.com

افشین تکدستان^۳

محمد امین دیناری^۴

تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: فلز روی یکی از مهم ترین فلز موجود در فاضلاب تخلیه شده از صنایع می باشد. این فلز برای عملکرد فیزیولوژی بافت های زنده و بیش تر فرآیندهای بیوشیمیایی مهم است. با این حال مقادیر زیاد فلز روی می تواند باعث ایجاد مشکل بزرگ برای سلامتی شود. هدف از این مطالعه بررسی حذف فلز روی (Zn^{2+}) با استفاده از جذب به روی کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ کاراپاس می باشد.

روش بررسی: در این تحقیق کیتین از پوسته های خرچنگ کاراپاس استخراج شده و به عنوان بیوجاذب برای حذف فلز روی در سیستم ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. همچنین تاثیر pH، غلظت اولیه فلز، غلظت اولیه جاذب و زمان تماس در فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج حاصل نشان داد که ظرفیت جذب فلز روی وابستگی شدیدی به pH محلول دارد، چرا که میزان جذب فلز روی برحسب میلی گرم بر گرم با افزایش pH، افزایش می یابد. حداکثر ظرفیت بیوجذب فلز روی بر روی کیتین در مقدار جاذب ۴ گرم و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، ۱۸۱ mg/g / ۱۸۱/ به دست آمد. همچنین نتایج مشخص ساخت که کارایی حذف روی با افزایش غلظت اولیه فلز کاهش می یابد. نتایج حاصل از مطالعه تعادلی مشخص نمود که فرآیند جذب فلز روی بر روی کیتین استخراجی مطلوب بوده و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل هم دمای فروندلیچ پیروی می کند. همچنین نتایج حاصل از طیف مادون قرمز (FTIR) نشان داد که گروه های عملکردی هیدروکسیل (-OH) و آمین ($-NH_2$) بیش ترین نقش در جذب فلز روی را دارند.

نتیجه گیری: طبق نتایج به دست آمده، کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ می تواند به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف فلز روی از محلول های آبی باشد.

واژه های کلیدی: جذب، هم دمای جذب، کیتین، مدل سینتیک، فلز روی.

۱- دکترای بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فن آوری های محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.

۲- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات فن آوری های محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران* (مسوول مکاتبات).

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار مرکز تحقیقات فن آوری های محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز.

۴- دانشجوی دکترای حرفه ای داروسازی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

مقدمه

انتشار انسانی فلزات محلول در محیط های آب زی، یکی از مهم ترین نگرانی های جدی عمومی به دلیل پایداری، تجزیه ناپذیری و تجمع پذیری در بافت های زنده می باشد. برخی از فلزات مانند مس، روی و آهن به عنوان فلزات ضروری بدن در نظر گرفته می شوند و این در حالی است که برخی دیگر از فلزات همچون کادمیوم، سرب، جیوه و کروم به شدت سمی می باشند. با این حال فلزات مورد نیاز بدن در غلظت های قابل توجه ممکن است، باعث ایجاد مشکلات اکولوژی و فیزیوشیمی شوند. یکی از این یون های فلزی که اغلب از طریق فعالیت های صنعتی در غلظت های بالا در ایجاد مشکل فیزیوشیمیکی و زیست محیطی نقش دارد، فلز روی (Zn^{2+}) می باشد (۱). فلز روی یکی از عناصر طبیعی سلول های بدن است. این فلز در ساختمان بسیاری از آنزیم ها و هورمون ها دخالت داشته و در صنایع مختلفی از جمله اتومبیل سازی، لوازم الکتریکی، رنگ سازی، کشتی سازی، نساجی، کاغذسازی، ریخته گری، آهن گالوانیزه و غیره به کار می رود (۲). اما در مقادیر بسیار زیاد باعث ایجاد ناراحتی های گوارشی، اختلالات ریوی، تحریک پوست، استفراغ، حالت تهوع، کم خونی و حتی سرطان در بدن می شود (۳ و ۴).

روش های تصفیه متداول برای حذف فلز روی از آب های آلوده شامل رسوب دهی شیمیایی، تعویض یونی، جذب با کربن فعال، تبادل یونی، فرآیندهای غشایی (اسمز معکوس، الکترودیالیز و اولترافیلتراسیون) می باشد. از آن جا که این روش ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه ها و عملیات، تولید لجن، هزینه بهره برداری و نگهداری بالا و همچنین نیاز به انرژی زیاد و پیش تصفیه هستند، برای حذف موثر فلز روی از آب و فاضلاب، نیاز مبرمی به توسعه روش های جدید، ارزان قیمت و اقتصادی وجود دارد. برای پاسخ گویی به این نیاز در سال های اخیر مطالعاتی در زمینه جذب زیستی به عنوان یک روش اقتصادی و موثر برای حذف فلزات از فاضلاب صورت گرفته است. جذب زیستی می تواند به عنوان یک فرآیند جذب فعال یونهای فلزی به وسیله مواد زیستی غیرزنده/غیرفعال از طریق ساز و کارهای فیزیوشیمیایی مختلف تعریف شود. در این روش از مواد مختلفی همچون باکتری ها، قارچ ها، جلبک ها، زایعات صنعتی، کشاورزی و شیلاتی همچون پوسته خرچنگ و میگو استفاده می شود. در سال های اخیر، استفاده از مواد اسکلتی و کیتین استخراجی از مواد اسکلتی به عنوان بیوجاذب و سوبسترهای آلی مورد بررسی قرار گرفته است (۵-۹).

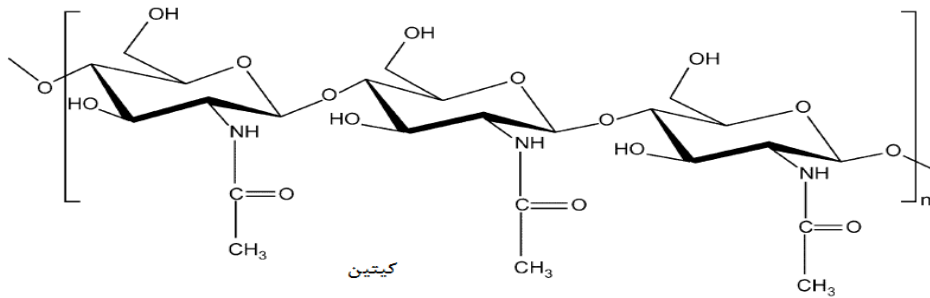
کیتین یک ماده پلیمری مشتق شده از پوسته سخت پوستان همچون خرچنگ و میگو بوده و دارای ساختار تعریف شده N-استیل -D-B - گلوکز آمین می باشد. همچنین این ماده پلیمری یکی از فراوان ترین مواد آلی طبیعی موجود در طبیعت بعد از سلولز می باشد.

کیتین (شکل ۱) به طور طبیعی با کلسیم کربنات و پروتئین ها مرتبط بوده و به دلیل داشتن گروه های عملکردی فعال همچون هیدروکسیل و آمین ها توانایی بالایی در جذب فلزات سنگین دارند (۱۲-۱۰).

بسیاری از مطالعات اخیر نشان داده است که مواد اسکلتی و کیتین استخراجی از آن در حذف فلزات همچون آرسنیک، کادمیوم، آهن، مس، نیکل، منگنز، سرب و روی از محلول های آبی موثر بوده است. Lee و همکاران (۱۹۹۷) از پوسته خرچنگ به عنوان یک جاذب برای حذف سرب از محلول های آبی استفاده کردند. نتایج آن ها نشان داد که حذف سرب در $pH > 4$ برابر ۲۰٪ می باشد، اما با افزایش pH از ۴ به ۸ میزان حذف سرب به ۸۰٪ می رسد (۱۳). Lu و همکاران (۲۰۰۷)، بازدهی حذف یون فلز روی از محلول های آبی را با استفاده از بیوجاذب خرچنگ کاراپاس بررسی کردند. آن ها دریافتند که در فرآیند آزمایشگاهی، میزان جذب فلز روی $1.05/6 \text{ mg/g}$ و $1.05/6 \text{ mg/g}$ به ترتیب به وسیله ذرات کوچک و بزرگ بوده است، اما این داده ها در مطالعه ستونی به میزان $1.41/3 \text{ mg/g}$ و $1.41/3 \text{ mg/g}$ افزایش یافته است (۱). Bamgbose و همکاران (۲۰۱۰)، جذب کادمیوم و سرب را به وسیله کیتوزان مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد که فرآیند جذب با هم دمای فروندلیچ هم خوانی بالایی داشته و غلظت ورودی با میزان حذف فلز رابطه مستقیمی دارد (۱۴). Hawke و همکاران (۱۹۹۱) جذب فلز آهن و منگنز از آب دریا را روی کیتین مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها، حذف کم تر از ۱۰٪ فلز منگنز را در $pH 6-8$ و افزایش حذف آن (نزدیک به ۹۰٪) در $pH 9/5$ نشان داد. همچنین نتایج آن ها نشان داد که میزان حذف آهن در $pH 2-8$ به میزان ۲۲-۳۰٪ می باشد (۱۵). در مطالعه دیگری Kumar و Parthiban (۲۰۱۱) حذف فلز روی را با استفاده از ذرات پوسته خرچنگ از محلول های آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد که حداکثر جذب $71/46 \text{ mg/g}$ در $pH 4/5$ حاصل می شود (۱۶). علاوه بر این در مطالعات جعفرزاده و همکاران (۱۷) و راد نیا و همکاران (۱۸) گزارش شده که مشتقات حاصل از پوسته سخت پوستان دارای بازدهی بالا در حذف فلز روی و آهن می باشد.

با توجه به مطالعات یافته ها و اهمیت اثرات شناخته شده مواجهه با فلز روی از طریق آب شرب و همچنین کم بودن مطالعات در زمینه استفاده از کیتین حاصله از زایعات پوسته خرچنگ، مطالعه حاضر با هدف گسترش یک فن آوری مقرون به صرفه و موثر برای حذف فلز روی از آبهای آلوده از طریق کیتین استخراجی از زایعات پوسته خرچنگ صورت گرفته است. هدف از این مطالعه حذف فلز روی از محلول های آبی با استفاده از کیتین استخراجی از زایعات پوسته

خرچنگ کاراپاس به همراه بررسی تاثیر متغیرهای همچون pH، غلظت اولیه فلز، زمان تماس و میزان جاذب می باشد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی کیتین (۱۹)

روش بررسی

استخراج کیتین از پوسته خرچنگ و تعیین مشخصات آن

ابتدا ۲۰۰ گرم پوسته خرچنگ آسیاب شده جهت تسریع حذف مواد پروتئینی و معدنی با اسید سالیسیلیک و آب مقطر شستشو داده شده و سپس در آن $60^{\circ}C$ به مدت دو ساعت خشک گردید. سپس، استخراج کیتین از پوسته خرچنگ طی مراحل، براساس روش Yen و همکاران (2009) با برخی از اصلاحات انجام یافت (۲۰). عملیات استخراج در مرحله معدنی زدایی به کمک اسید کلریدریک ۱ نرمال در دمای اتاق برای ۶ ساعت و برای پروتئین زدایی با استفاده از سدیم هیدروکسید به نسبت وزنی ۱:۱۰ (w/v) در دمای $100^{\circ}C$ درجه برای ۳ ساعت انجام گرفت. سپس مخلوط حاصل فیلتر شده و با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد. به منظور بی رنگ سازی، پودر حاصل ابتدا با محلول پرمنگنات پتاسیم ۱٪ به مدت یک ساعت و سپس با محلول ۱٪ اسید اگزالیک به مدت ۱ ساعت واکنش داده شده و سپس مخلوط حاصل فیلتر شده و با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد.

پس از استحصال کیتین، ویژگی هایی همچون درصد استحصال، درصد خاکستر و رطوبت، pHzc، سطح ویژه و ظرفیت باند چربی و آب کیتین استخراجی بر اساس روش Yen و همکاران مورد ارزیابی قرار گرفت (۲۰). طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) برای تعیین گروه های عامل موثر در جذب فلز روی بر روی کیتین استخراجی مورد استفاده قرار گرفت. طیف سنجی مادون قرمز کیتین و کیتین - فلز روی در یک محدوده فرکانسی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ به وسیله دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مدل Tensor 27 به دست آمد.

روش آزمایشگاهی

پس از تهیه کیتین، آزمایش های اولیه برای بهینه سازی فاکتورهای موثر (همچون pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه فلز) بر روی حذف فلز روی از محلول آبی انجام یافت. در این روش، ابتدا یک

گرم جاذب به 250 میلی لیتر محلول حاوی فلز روی (50 mg/l) اضافه شد. موازنه جذب Zn^{2+} به وسیله کیتین در دمای اتاق با استفاده از غلظت اولیه مختلف فلز ($50-500\text{ mg/g}$) انجام یافت. همچنین جذب یون فلزی Zn^{2+} در فاصله زمانی بین $0.5-5$ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب Zn^{2+} در pH برابر ۷ براساس روش Benavente و همکاران (۲۱) انجام یافت. در انتها هم غلظت یون فلزی روی به وسیله دستگاه جذب اتمی با شعله (مدل AAS 5FL، ساخت آلمان) تعیین گردید.

بازدهی حذف و مقادیر یون فلزی روی جذب شده به وسیله کیتین از طریق معادله ۱ و ۲ محاسبه شد.

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

$$q = \frac{(C_0 - C_E)V}{W} \quad (2)$$

در این معادلات C_0 و C_E به ترتیب غلظت اولیه و نهایی، V میزان محلول آبی و W میزان کیتین برحسب گرم می باشد.

تعیین هم دمای جذب

برای تعیین ظرفیت جذب از مدل های هم دمای لانگمیر و فروندلیچ که در ذیل معادلات آن آورده شده، استفاده شد (۲۲).

(۳) لانگمیر:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

(۴) فروندلیچ:

$$\frac{C_E}{q_E} = \frac{C_E}{q_m} + \frac{1}{bq_m}$$

در این معادلات q میزان یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، n ، ثابت تعادل فروندلیچ که نشان دهنده انرژی پیوندهای

طیف سنجی مادون قرمز کیتین و کیتین-فلز روی نیز در نمودار ۲ نشان داده شده است. طبق نمودار ۲-الف، در محدوده طیفی cm^{-1} ۳۲۰۰-۳۵۰۰ باندهای جذب اشاره به باندهای ارتعاشی کششی N-H و O-H، در cm^{-1} ۲۸۵۰-۳۰۰۰ باند CH- و در cm^{-1} ۱۶۲۹/۵۳ باندهای ارتعاشات O-H دارد. در محدوده طیفی cm^{-1} ۱۴۲۰ و cm^{-1} ۱۰۷۳ اشاره به تغییر شکل باندهای CH_3 - و ارتعاشات کششی CO دارند. در نمودار ۲-ب، طیف سنجی مادون قرمز کیتین با فلز روی، نشان داده شده است. طبق این نمودار طیف های cm^{-1} ۳۳۰۰-۳۵۰۰ که اشاره به گروه های هیدروکسیل (OH-) و آمین (NH_2 -) دارد، بیش ترین نقش در جذب فلز روی را دارند. همچنین باندهای جذب در این محدوده نشان دهنده کاهش انرژی باند به سبب یون های فلزی جذب شده می باشد.

بین فلز و جاذب، q_m میزان فلز مورد نیاز برای تشکیل یک لایه (mg/g)، b ثابت تعادل لانگمیر (l/mg) و k_f ثابت هم دمایی فروندلیچ می باشد.

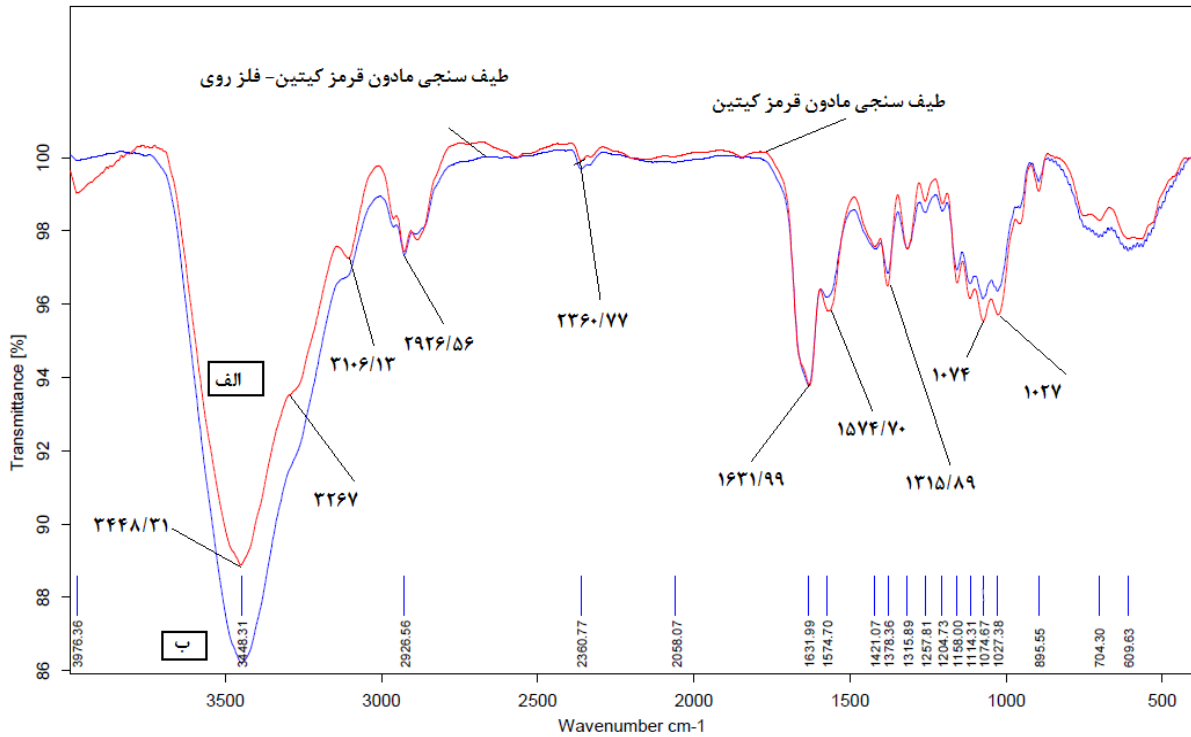
یافته ها

مشخصات کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ

درصد استحصال کیتین از پوسته خرچنگ کاراپاس ۳۷/۵٪ بود. طبق گزارش موزالی پوسته خرچنگ متشکل از ۴۰-۱۵٪ کیتین، ۴۰-۲۰٪ پروتئین و ۵۰-۲۰٪ کلسیم کربنات همراه با دیگر ترکیبات همچون لیپید، رنگ دانه و نمک های فلزی حاضر به عنوان اجزای جزئی می باشد (23). این موضوع نشان می دهد که کیتین استخراجی از پوسته سخت پوستان در حد بالایی است. دیگر ویژگی های کیتین استخراجی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ

۳۷/۵٪	درصد استحصال کیتین
۷/۲	PH _{ZC}
۲/۱۸۶٪	میزان جذب رطوبت
۱۰/۷۵٪	درصد خاکستر
۴۰۲٪	ظرفیت باند آب
۳۰۶٪	ظرفیت باند چربی
۳/۲	سطح ویژه (m ² /g)

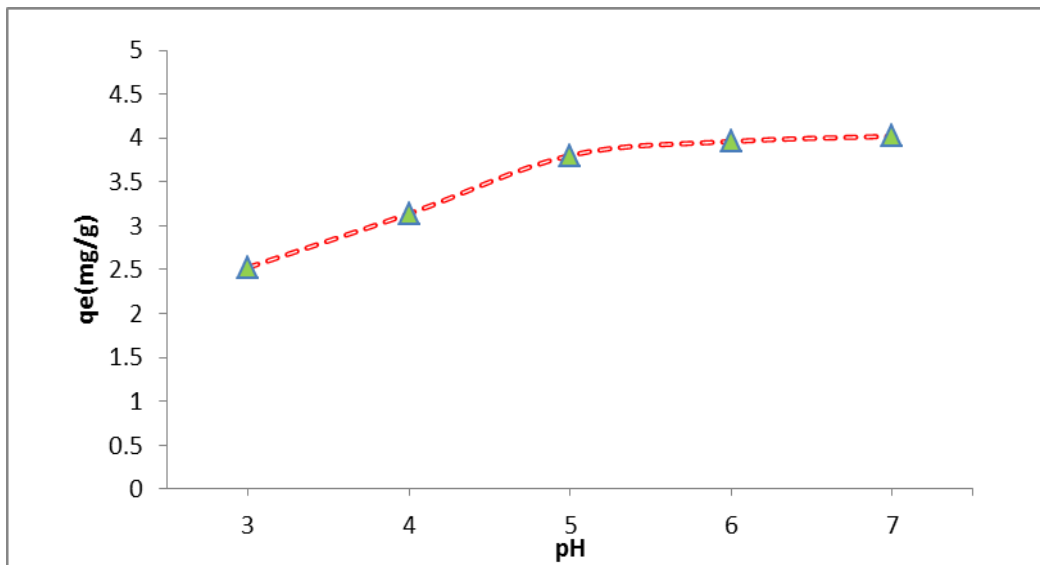


نمودار ۲- طیف مادون قرمز (FTIR)، الف: کیتین استخراجی، ب: کمپلکس کیتین - فلز روی

تاثیر pH

حاصل از تاثیر pH در نمودار ۳ نشان داده شده است. همان طور که از نمودار ۴/۰۲ mg/g افزایش می یابد.

تأثیر pH بر کارایی حذف فلز روی با تغییر در pH اولیه (۳-۷) در شرایط ثابت غلظت اولیه فلز روی (۵۰ mg/l) ، غلظت اولیه جاذب (۱ gr) و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج

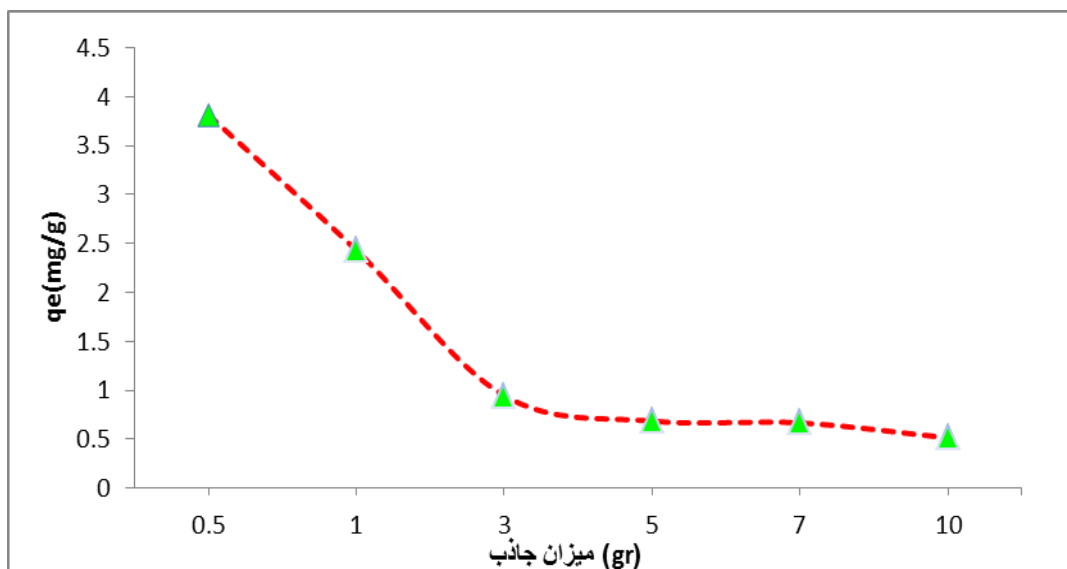


نمودار ۳- تاثیر pH روی جذب فلز Zn^{2+} به وسیله کیتین

تاثیر مقدار جاذب

در نمودار ۴ تاثیر غلظت اولیه کیتین بروی میزان جذب فلز روی نشان داده شده است. همان طور که از نمودار پیدا است میزان جذب فلز روی با افزایش مقدار ماده جاذب، کاهش می یابد. به طوری که

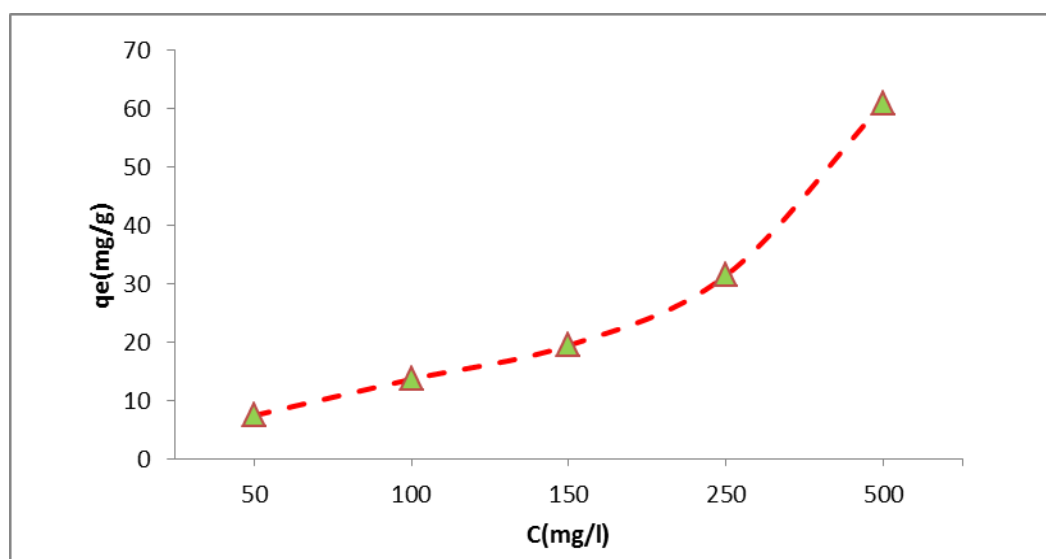
وقتی مقدار ماده جاذب از ۰/۵ به ۱۰ گرم افزایش پیدا می کند، میزان جذب از ۳/۸۱mg/g به ۰/۵۱ mg/g کاهش می یابد.



نمودار ۴- اثر تغییرات غلظت جاذب در میزان حذف فلز Zn^{2+} به وسیله کیتین

تاثیر غلظت اولیه فلز

اثر تغییر غلظت اولیه فلز روی بر ظرفیت بیوجذب در نمودار ۵ نشان داده شده است. همان طور که نمودار نشان می دهد با افزایش غلظت اولیه فلز جذب فلز افزایش می یابد.

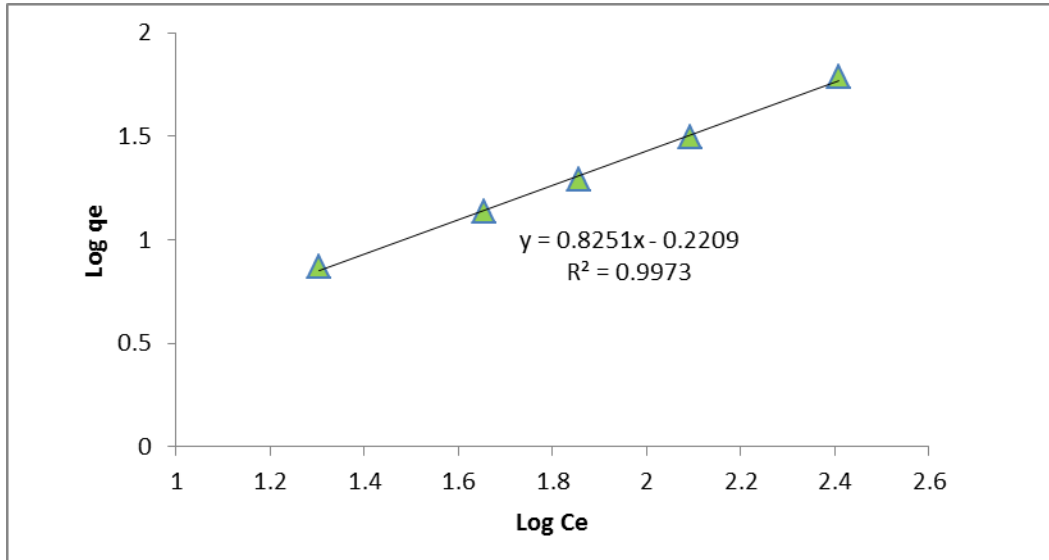
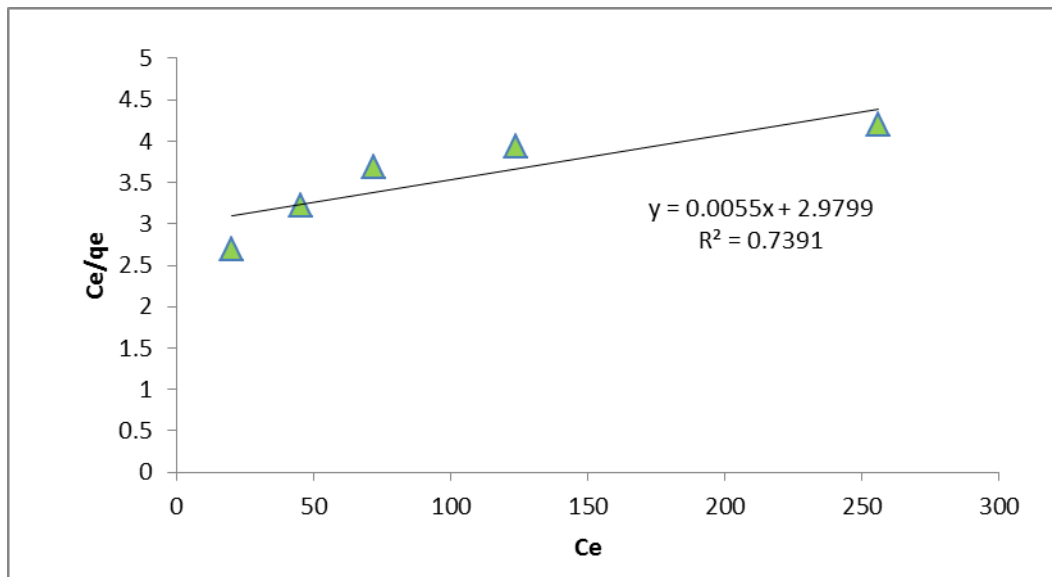


نمودار ۵- اثر تغییرات غلظت اولیه فلز در جذب فلز Zn^{2+} به وسیله کیتین

هم دمای جذب

هم دمای جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می شود. در این مطالعه از مدل های همدمای فروندلیچ و لانگمیر برای رسم داده های جذب استفاده گردید. نمودار های ۶ و ۷ هم دمای جذب فلز روی به وسیله

کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ را نشان می دهد. همچنین نتایج تعیین ضرایب و معادلات هم دمای لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق این نتایج، داده های حاصل از آزمایش ها از مدل هم دمای فروندلیچ ($R^2 = 0.9973$) پیروی می کند.

نمودار ۶- همدمای فروندلیچ برای جذب فلز Zn^{2+} به وسیله کیتیننمودار ۷- همدمای لانگمیر برای جذب فلز Zn^{2+} به وسیله کیتین

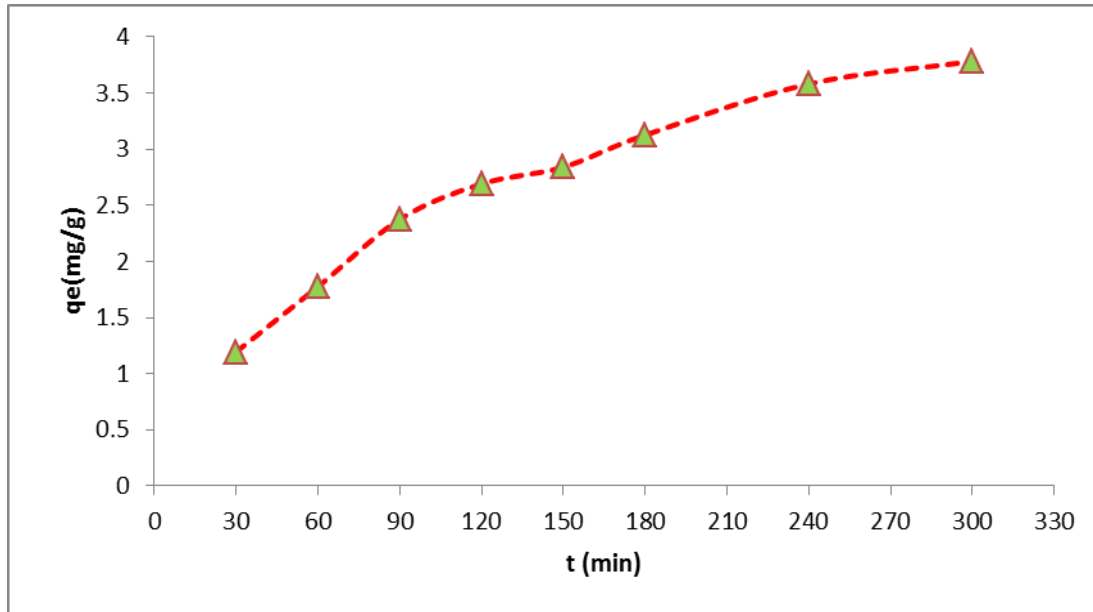
جدول ۲- ثابت ها و ضرایب مدل های هم دمای جذب

هم دمای لانگمیر				هم دمای فروندلیچ		
R_L	R^2	(l/mg) b	q_{max}	R^2	n	K_f
۰/۹۱۵ - ۰/۵۲	۰/۷۳۹۱	۰/۰۰۱۸۴	۱۸۱/۸۱۸	۰/۹۹۷۳	۱/۲۱۱۹	۰/۶۰۱۳

مطالعه سینتیک جذب

گردید که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. طبق این جدول با مقایسه R^2 ، بهترین مدل جذب برای داده های آزمایشگاهی، مدل سینتیکی شبه درجه دوم به دست آمد.

نمودار ۸ نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بروی میزان جذب فلز روی را نشان می دهد. همان طور که مشخص است وقتی زمان تماس از ۳۰ دقیقه به ۳۰۰ دقیقه افزایش می یابد، کارایی جذب فلز از mg/g ۱/۱۹۵ به $۳/۷۸mg/g$ افزایش می یابد. برای تعیین مدل سینتیکی جذب و ساز و کار انتقال جرم از مدل های سینتیکی مختلفی همچون شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده



نمودار ۸- اثر زمان تماس بر میزان جذب فلز Zn^{2+} به وسیله کیتین

جدول ۳- ثابت ها و ضرایب مدل های سینتیک جذب

شبه درجه دوم			شبه درجه اول		
R^2	q_e	K_2	R^2	q_e	K_1
۰/۹۹۱۸	۴/۶۷۷	۰/۰۰۲۳	۰/۹۶۸۶	۴/۸۱۲۸	۰/۰۱۵۶

مقایسه با جاذب های دیگر ظرفیت جذب بالای در مورد فلز روی دارد. با این حال این اختلاف حداکثر میزان جذب به دلیل ویژگی های هر جاذب همچون ساختار، گروه های عملکردی و مساحت سطح باشد.

مقایسه کارایی کیتین استخراجی با دیگر جاذب ها
مقایسه کارایی کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ با دیگر جاذب های گزارش شده در مطالعات در جدول ۴ آمده است. براساس این جدول مشخص شد که کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ در

جدول ۴- مقایسه حداکثر جذب فلز روی (q_{max}) به وسیله کیتین با دیگر جاذب ها

رفرنس	$q_{max}(mg/g)$	جاذب
۲۴	۱۰۰	پوست فندق اصلاح نشده
۱	۱۰۱/۰۱	پوست فندق اصلاح شده با اسید

۱	۵۲/۹۱	بنتونیت
۱	۱۳۷	باسیلوس سوبتیلیس
۱	۹۸	زیست توده قارچی
۱	۹۵	لیگنین
۱	۱۰۰	اسکارپ لاستیک
۱	۱۵۶/۸۹	رزین آمبرلیت IRC - ۷۱۸
۱	۸۴/۹۸	رزین آمبرلیت ۲۰۰
۱	۱۷۲/۵	پوسته خرچنگ کاراپاس
مطالعه حاضر	۱۸۱/۸۱۸	کیتین استخراجی

بحث و نتیجه گیری

فلز نیکل در pH بالای ۷ به دست می آید. در این مطالعه، این افزایش میزان حذف فلز نیکل را به گروه های آمینو و گروه های هیدروکسیل دی پروتونی شده مشتقات کیتین نسبت دادند (۲۶).

در پژوهش حاضر، حذف فلز روی با افزایش غلظت اولیه جاذب، افزایش یافته و میزان جذب آن کاهش می یابد. علت افزایش کارایی حذف فلز، افزایش سطح تماس ذرات جاذب می باشد، چرا که با افزایش مقدار جاذب تعداد سطح تماس کیتین نیز افزایش یافته و فلز روی بیش تری امکان نشست بر سطح جاذب ها را خواهند داشت. اما در مورد کاهش میزان جذب فلز روی این طور می توان توضیح داد که با افزایش میزان جاذب، تعداد مکان های غیر اشباع جذب افزایش می یابد (۲۸). مطالعات انجام یافته توسط Wasewar و همکاران نشان داد که با افزایش میزان جاذب، میزان درصد حذف فلز روی افزایش یافته و میزان جذب آن کاهش می یابد (۲۹). همچنین در مطالعه دیگری که توسط Gomez و Kanti Sen انجام یافت، مشخص گردید که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب فلز روی کاهش می یابد (۳۰).

حذف فلز روی با افزایش غلظت اولیه فلز روی کاهش یافته و میزان جذب آن افزایش می یابد. این افزایش میزان جذب فلز را می توان به شرح زیر توضیح داد: در نسبت های کم یون فلزی بر میزان جاذب، اما جذب یون های فلزی جاهای با انرژی بالاتر را درگیر می کند. اما زمانی که نسبت یون فلزی بر میزان جاذب افزایش می یابد، جاهای با انرژی بالاتر اشباع شده و جذب در جاهای با انرژی پایین آغاز می شود که این نتیجه در کاهش بازدهی جذب می باشد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت اولیه فلز تعداد یون های فلزی در محلول زیاد شده و رقابت برای دسترسی به محل های اتصال در سطح تماس افزایش یافته و تمام محل ها در معرض برخورد با یون ها قرار گرفته و فعال

جذب فلز روی توسط کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ کاراپاس تحت تاثیر تغییرات pH می باشد، چرا که pH محلول یکی از متغیرهای مهم موثر روی فعالیت شیمیایی یون های فلزی موجود در محلول و همچنین فعالیت گروه های پایه در سطح جاذب است. نتایج مرحله تعیین pH بهینه جذب در نمودار ۳، افزایش میزان جذب فلز روی را با افزایش pH محلول نشان می دهد. این افزایش میزان جذب به علت کاهش بار سطحی و افزایش دسترسی به گروه های باردار منفی در سطح جاذب در محدوده pH مطالعاتی می باشد. در pH های پایین میزان جذب فلز به دلایل مثبت بودن بار جاذب و وجود رقابت بین یون های مثبت H⁺ و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب، و همچنین توزیع محدود شده از جذب شیمیایی ایجاد شده توسط الکترون های جفت نشده از نیتروژن ها در گروه های عملکردی آمینو و استامید از کیتین کاهش یافته است (۲۱ و ۲۵). در این مطالعه بهترین میزان جذب فلز روی توسط جاذب در pH نزدیک به PZC به دست آمد. ساز و کار های موثر در حذف فلز روی با کیتین را می توان به ساز و کار تبادل یونی، جذب و ترسیب نسبت داد (۱ و ۹). این ساز و کار ها از طریق تبدیل گروه های استامید ($R-NHCOCH_3$) و گروه های آمینو (NH_2) به حالت های $R-NH_2COCH_3^+$ ، NH_3^+ و COO^- در محدوده pH مطالعاتی اتفاق می افتد (۲۶ و ۲۷). در تحقیقی که Pinto و همکاران بر روی حذف فلز روی با استفاده از کیتین و پوسته خام انجام دادند، مشخص شد که با استفاده از پوسته خام و کیتین حاصل از آن در pH برابر ۷/۹ می توان بیش از ۹۹٪ حذف فلز روی داشت (۱۱). همچنین نتایج حاصل از مطالعه Lu و همکاران نشان داد، که حذف فلز روی با افزایش pH افزایش یافته و pH برابر ۷ دارای بالاترین بازده حذف فلز روی می باشد (۱). در تحقیق Yang و همکاران مشخص شد که بیش ترین میزان حذف

بالا تر، بررسی پوسته میگو و مشتقات حاصل از آن (کیتین و کیتوزان) به عنوان جاذب طبیعی در حذف دیگر فلزات از محلول های آبی فراهم شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان مقایسه کارایی کیتین استخراجی از پوسته میگو و پوسته خرچنگ به عنوان بیوجذب در حذف فلز روی از محلول های آبی، مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی جندی شاپور اهواز در سال ۱۳۹۰ با کد ۹۰۰۹ است که با حمایت مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی جندی شاپور اهواز اجرا شده است.

منابع

1. Lu, S., Gibb, S. W., Cochrane, E., 2007. Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab carapace biosorbent. *Journal of hazardous materials*, Vol. 149, pp. 208-217.
2. Kumar, Y P., King, P., Prasad, V., 2006. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—a marine green algae. *Journal of hazardous materials*, Vol. 137, pp. 367-373.
3. Bojic, A L., Bojic, D., Andjelkovic, T., 2009. Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, pp. 813-819.
4. Liu, Q., Li, Y., Zhang, J., Chi, Y., Ruan, X., Liu, J., Qian, G., 2011. Effective removal of Zinc from aqueous solution by Hydrocalumite. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 175, pp. 33-38.
5. Banu, I., Miskiewicz, A., 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, 15-19.
6. Becker, T., Schlaak, M., Strasdeit, H., 2000. Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 44, pp. 289-298.
7. Ahalya, N., Ramachandra, T V., Kanamadi, R D., 2003. Biosorption of

می شوند، با پر شدن محل ها در غلظت های بالاتر، سطح جاذب اشباع شده و میزان جذب دیگر افزایش قابل ملاحظه ای ندارد (۳۱) و (۳۲). در مطالعه ای که توسط Wasewar و همکاران بروی حذف فلز روی با استفاده از زایدات کارخانه چای انجام گرفت. مشخص گردید که درصد حذف فلز روی با افزایش غلظت اولیه فلز کاهش یافته و میزان جذب افزایش می یابد (31). در مطالعه ای دیگری که توسط Kalyani و همکاران انجام گرفت، نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلز، میزان جذب فلز به دلیل افزایش نیروی رانش افزایش می یابد (25).

تاثیر زمان تماس در مقدار جذب با یک غلظت بهینه اولیه ثابت مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جذب فلز روی با افزایش زمان تماس افزایش یافته و با افزایش زمان به ۳۰۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسیده است. اما بازدهی حذف در این زمان تماس اختلاف چندانی با بازدهی به دست آمده در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه ندارد. در نتیجه در این مطالعه زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای آزمایش pH و تاثیر دوز جاذب انتخاب شد. این نتایج با یافته های بعضی از محققان تفاوت دارد. Israel و Eduok (۲۰۱۲) در مطالعه خود با عنوان بیوجذب فلز روی از محلول های آبی به وسیله زایدات نارگیل به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس میزان جذب فلز روی افزایش یافته و زمان ۱۸۰ دقیقه دارای بیش ترین بازدهی جذب می باشد. آن ها در این مطالعه زمان ۶۰ دقیقه را به دلیل نداشتن اختلاف چندان در بازدهی حذف با زمان های بیش تر، به عنوان زمان بهینه انتخاب کردند (۳۳). Arshad و همکاران در مطالعه خود زمان ۳۶۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل انتخاب کردند (۳۴). تفاوت در نتایج این پژوهش با یافته های سایر محققان احتمالاً به دلیل ویژگی های هر جاذب همچون ساختار، گروه های عملکردی و مساحت سطح است. سینتیک جذب برای درک بهتر دینامیک جذب یون های فلزی بر روی کیتین استخراجی از پوسته خرچنگ و کسب مدل های پیشگویانه ای که اجازه برآورد میزان جذب را با زمان تصفیه را می دهند، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مدل سازی نشان داد که سینتیک جذب فلز روی به وسیله کیتین از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند. Ding و همکاران در مطالعه خود با عنوان سینتیک جذب فلز روی بر مشتقات کیتوزان، به این نتیجه رسیدند که داده سینتیک جذب از شبه درجه دوم تبعیت می کند (۳۵). همچنین در مطالعه ای دیگری که توسط Ding و همکاران انجام یافت، داده های سینتیک از شبه درجه دوم تبعیت کرد (۳۶). در نهایت همان طور که پیداست ظرفیت جذب فلز روی توسط کیتین استخراجی بالا بوده و با توجه به این که میزان ظرفیت جذب فلز روی با استفاده از این جاذب بستگی زیادی به pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی، میزان جاذب و زمان تماس دارد، لذا پیشنهاد می شود که جهت دستیابی به بازده حذف

محلول های آبی . مجله آب و فاضلاب. بهار ۱۳۹۳، ۱۹: ۵۳-۶۲.

۱۸. رادنیار، قریشی- ع. ا، نجف پور- ق. بررسی تعادلی و سینتیکی جذب آهن II توسط جاذب کیتوسان در دمای ثابت. اولین همایش فناوریهای پالایش در محیط زیست: ۱۳۹۰، تهران، ایران.

19. Shahidi, F., Abuzaytoun. R., 2005. Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press, Vol. 49, pp. 93-135.
20. Yen, M T., Yang, J H., Mau, J L., 2009. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 75(1), pp. 15-21.
21. Benavente, M., L. Moreno, et al. 2011. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(6), 976-988.
22. Altn. O., Özbelge. HÖ., Dogu. T., 1998. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal. clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 198, pp. 130-140.
23. Kim, S K., 2011. Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives. pp.11-21.
24. Odoemelam, N. O. E. a. S. A. 2009. Modelling of the adsorption of zn^{2+} from aqueous solution by modified and unmodified tiger nut shell, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 3(8), 145-151.
25. Kalyani, G., Babu Rao, G., Vijaya, B. S., Prasanna, Y K., 2006. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto Gallus Domesticus shell powder. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 4, pp. 39-49.
26. Yang, F., Liu, H., Qu, J., Paul Chen, J., 2011. Preparation and characterization of chitosan encapsulated Sargassum sp. biosorbent for nickel ions sorption. *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 2821-2828.
27. Kelesoglu, S., Polat. H., 2007. Comparative adsorption studies of heavy

heavy metals. *Research Journal Chemistry Environment*, Vol. 7, pp. 71-79.

8. Barriada, J L., Herrero, R., Prada-Rodríguez, D., De Vicente, M E S., 2007. Waste spider crab shell and derived chitin as low-cost materials for cadmium and lead removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 82, pp. 39-46.
9. Vijayaraghavan, K., Winnie, H Y N., Balasubramanian, R., 2011. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese (II) and zinc (II) from aqueous solutions. *Desalination*, Vol. 266, pp. 195-200.
10. Benguella, B., Benaissa. H., 2002. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 201(1-3), pp. 143-150.
11. Pinto, P X., Al-Abed, S R., Reisman, D J., 2011. Biosorption of heavy metals from mining influenced water onto chitin products. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, pp. 1002-1009.
12. Dutta, P K., Dutta, J., Tripathi, V S., 2004. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol. 63(1), pp. 20-31.
13. Lee, M Y., Park, J M., Yang, J W., 1997. Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles. *Process Biochemistry*, Vol. 32, pp. 671-677.
14. Bamgbose, J T., Adewuyi, S., Bamgbose, O., Adetoye, A A., 201۲. Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 9, pp. 2560-2565.
15. Hawke. D J., Sotolongo. S., Millero F J., 1991. Uptake of Fe(II) and Mn (II) on chitin as a model organic phase. *Marine Chemistry*, Vol. 33, pp. 201-212.
16. Senthil Kumar. R, Parthiban. R., 2011. Removal of Zinc [Zn^{2+}] Ions with Crab Shell Particles from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Sciences*, Vol. 1, pp. 1965- 1977.

۱۷. جعفرزاده حقیقی فرد، ن، منگلی زاده، ن، هرمزی نژاد، م.

استفاده از کیتین پوسته میگو برای بیوجذب فلز روی از

- adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 123, pp. 43-51.
33. Israel, U., Eduok, U M., 2012. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera* L) coir dust. *Archives of Applied Science Research*, Vol. 4, pp. 809-819.
34. Arshad, M., Zafar, M. N., Younis, S., Nadeem, R., 2008. The use of Neem biomass for the biosorption of zinc from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 157, pp. 534-540.
35. Ding, P., Huang, K L., Li, G Y., Liu, Y F., Zeng, W W., 2006. Kinetics of adsorption of Zn (II) ion on chitosan derivatives. *International journal of biological macromolecules*, Vol. 39, pp. 222-227.
36. Ding, P., Huang, K L., Li, G Y., Zeng, W W., 2007. Mechanisms and kinetics of chelating reaction between novel chitosan derivatives and Zn (II), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, pp. 58-64.
- metal ions on chitin and chitosan biopolymers. pp.1-138.
28. Boonurapeepinyo, S., Jearanaikoon, N., Sakkayawong, N., 2011. Reactive Red (RR141) Solution Adsorption by Nanochitin Particle via XAS and ATR-FTIR Techniques. *International Transaction Journal of Engineering, Management, Applied Sciences & Technologies*, pp. 461-470.
29. Wasewar, K L., 2010. Adsorption of metals onto tea factory waste: a review. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, Vol. 3, pp. 303-322.
30. Sen, T. K., Gomez, D., 2011. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, Vol. 267, pp. 286-294.
31. Wasewar, K. L., Atif, M., Prasad, B., Mishra, I. M., 2009. Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination*, Vol. 244, pp. 66-71.
32. Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N., Das, S. K., 2006. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different