

مقایسه عملکرد نانو هیدروژل های گیاهی به عنوان فیلترهای زیستی در جذب نیتريت از پساب مزارع پرورش ماهی

فاطمه دارابی تبار^۱، وحید یآوری^{۱*}، سید علی اکبر هدایتی^۲، محمد ذاکری^۱، حسین یوسفی^۳

*yavarivahid@yahoo.com

- ۱- گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی دریا، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، خرمشهر، ایران
- ۲- گروه تولید و بهره برداری آبزیان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- ۳- گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۹۸

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده

هدف این بررسی برآورد عملکرد نانو ژل های گیاهی به عنوان جاذب جدید و به منظور حذف نیتريت با صرف هزینه پایین بود. ابتدا نانو ژل های گیاهی (نانو باگاس، نانو فیبر عامل دار شده با کیتوزان و نانو فیبر لیگنوسلولز) را با روش مکانیکی و مکانیسم بالا به پایین آماده نموده به منظور مشخص نمودن بهینه های جاذب، آزمایش در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. سپس محاسبات ایزوترم و سنتیک به منظور برآورد ضرایب جذبی انجام گردید. مقدار بهینه وزن جاذب برای هر نانو ژل بترتیب برابر با ۰/۱ برای نانو باگاس و فیبر لیگنوسلولز و ۰/۳ گرم برای نانو فیبر اصلاح شده، ۴ برای نانو باگاس و فیبر لیگنوسلولز و ۵ برای نانو فیبریل اصلاح شده بوده و غلظت اولیه و زمان برای همه جاذب ها ۲۵ میلی گرم بر لیتر و ۶۰ دقیقه تعیین شد. طبق معادله های هم دمای جذب بیشترین تطابق با مدل های لانگمویر، فروندلیش و تمکین و سنتیک مرتبه دوم در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف نیتريت مربوط به نانو فیبر عامل دار شده با میزان حذف ۹۳/۱ درصد بود و برای نانو باگاس ۶۵/۵۱ و نانو فیبر لیگنوسلولز ۶۸/۹۶ درصد محاسبه شد. استفاده از نانو ژل های گیاهی می تواند در سیستم خروجی پساب مزارع گرمایی به عنوان فیلترهای زیستی کارآمد مورد استفاده قرار گیرد.

لغات کلیدی: نانو ژل، جاذب سبز، پساب مزارع، مدیریت منابع آبی

*نویسنده مسئول

مقدمه

مدیریت کیفیت آب از موارد مهم در تولید استخرهای آبی پروری است. هدف از مدیریت کیفی آب مزارع پرورشی استفاده از روش های گوناگون به منظور ایجاد شرایط محیطی مناسب برای رسیدن به بالاترین رشد و تولید در مزارع پرورشی است که این تولید وابسته به شرایط فیزیکی و شیمیایی آب است (خداشناس و همکاران، ۱۳۹۶). تجمع مواد آلی در رسوبات استخرهای پرورشی سبب کاهش کیفیت آب و اثر منفی بر تولیدات استخر و کاهش رشد و تولید و افزایش ضریب تبدیل غذایی خواهد شد. همچنین پساب مزارع پرورشی سبب افزایش نیاز اکسیژنی آب می شوند که سبب بروز پدیده پرغذایی و کاهش اکسیژن محلول و مرگ و میر آبزیان خواهد شد. عمده ترکیبات آنیونی در پساب مزارع پرورشی را ترکیبات نیترژن دار از جمله نیتريت تشکیل می دهد که این ترکیب برای آبزیان بسیار سمی می باشد. نیتريت شاخص آبهای آلوده می باشد بویژه در پاییز که با کاهش دما، باکتری های نیتروباکتر قادر به فعالیت نخواهند بود. نیتريت در استخر انباشته می شود و آگیری و خروج پساب مزارع گرمابی که به علت کوددهی بالایی که در طول دوره پرورش دارند، سبب مشکلات زیست محیطی و مرگ آبزیان خواهد شد (خداشناس و همکاران، ۱۳۹۶). در ضمن، با توجه به این نکته که کشور ایران با توجه به مشکلات کم آبی بویژه کمبود آب شیرین نیازمند استفاده مجدد پساب برگشتی از مزارع پرورشی ماهیان گرمابی به منظور کاهش هزینه های تولید و افزایش راندمان و بازدهی تولید می باشد (کنیه و همکاران، ۱۳۹۷). به همین منظور استفاده از نانو جاذب های گیاهی یکی از موثرترین، ساده ترین و مقرون به صرفه ترین فناوری به منظور تصفیه پساب و آب می باشد. در مطالعه ای که کنیه و همکاران (۱۳۹۶) بر بکارگیری جاذب های زغال لیلیکی (*Gleditschia caspica*)، اسکلت مرجان و پشم فولاد بر حذف آمونیاک از پساب مزارع پرورشی ماهی قزل آلاي رنگین کمان پرداختند، مشخص شد که حذف آمونیاک توسط زغال لیلیکی، اسکلت مرجان و پشم آهن بترتیب برابر با ۹۱/۵، ۸۲/۱ و ۷۸/۸ درصد می باشد (کنیه و همکاران، ۱۳۹۷). در مطالعه ای که Hafshejani و همکاران (۲۰۱۶) بر حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوجار (زغال تهیه شده از زیست توده های گیاهی و ضایعات کشاورزی است که به عنوان کود استفاده می شود) باگاس اصلاح شده پرداختند. نتایج این مطالعه نشان داد که بالاترین میزان نیترات در شرایط

آزمایشگاهی (pH=۴/۶۴، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۲ گرم بر لیتر) محاسبه گردید. در تعیین جاذب های بهینه یون های کربنات و کلرید بیشترین و کمترین میزان تاثیر را در جذب یون های نیترات از محلول آبی داشتند. در آزمایش های سنتیک و ایزوترم بیشترین تطابق را با مدل سنتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر (Langmuir adsorption isotherm) نشان داد. بیشترین میزان حذف نیترات ۲۸/۲۱ میلی گرم بر گرم برآورد گردید (Hashemi et al., 2017).

یکی از عمده ترین کربوهیدرات های شناخته شده سلولز می باشد. استخراج فیبریل های سلولزی در ابعاد نانو از ساختار پسماندهای کشاورزی سبب افزایش ویژگی نظیر افزایش نسبت طول به عرض و ایجاد پیوندهای عرضی به منظور ایجاد شبکه های پلیمری سبب افزایش میزان جذب آب تا ۹۹ درصد خواهد شد. از ویژگی های مواد سلولزی به منظور نانو جاذب شامل قابل دسترس بودن به مقدار انبوه، هزینه تولید پایین، داشتن سطوح واکنش فعال به منظور اتصال گروه های عاملی، زیست تخریب پذیر بودن، بدون آلودگی زیست محیطی می باشد (Wegner and Jones, 2006). تفاله نیشکر (باگاس) از پسماند نیشکر پس از عصره گیری ساقه گیاه بدست می آید. این ماده دارای فیبر بالا و عناصری نظیر سلولز ۴۸-۳۲ درصد، همی سلولز ۲۴-۱۹ درصد، لیگنین ۳۲-۲۳ درصد، خاکستر ۵/۵-۳/۲۲ درصد، پتاسیم ۰/۷۳-۰/۹۷ درصد و گوگرد ۰/۱۵-۰/۱ درصد می باشد. استفاده از نانو جاذب های ارزان قیمت و در دسترس می تواند بار آلاینده های مزارع پرورش ماهی کاهش داده و دغدغه پرورش دهندگان و مدیران را هموار سازد و مشکلات ناشی از خروج پساب به اکوسیستم های آبی را کاهش دهد. نانو فیبریل ها باریکترین الیاف در طبیعت هستند که به دلیل ویژگی های بسیاری از جمله مقاومت ویژه و مساحت سطح بالا، نسبت طول به عرض بالا و چگالی پایین مورد توجه می باشند. از مشکلات نانو ذرات که به صورت نانو جاذب ها معرفی می شوند، مشکل جمع آوری آنها از فاز محلول می باشد ولی جاذب ها بر پایه الیاف و فیبریل ها به علت شبکه ای شدن براحتی قابل جداسازی از فاز محلول می باشند (Hadilam et al., 2013). در مطالعه ای که سلجوقی و همکاران (۱۳۹۰) بر حذف نیتريت و نیترات از پساب مزارع پرورشی سیستم های مدار بسته با استفاده از بنتونیت اصلاح شده پرداختند، مشخص شد که ترکیبات اصلاح شده معدنی رس ریزدانه بنتونیت قابلیت

مناسبی در حذف ترکیبات آنیونی دارد و پارامترهای pH، غلظت و دما می‌تواند در میزان جذب موثر باشد (شکوه سلجوقی و همکاران، ۱۳۹۰). لیگنین پلیمری آروماتیک است که دارای ساختار نامنظم و نامحلول و دارای پیوند کووالانسی می‌باشد (Lalvanti et al., 1997). گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل عمده‌ترین پیونده دهنده‌های جذبی مواد لیگنوسولوزی را تشکیل می‌دهد. در مطالعه‌ای که رستگار و همکاران (۱۳۹۷) بر اثر نانو فیبر لیگنوسولوز بر حذف سرب از محلول آبی پرداختند، مشخص شد که بهینه‌های این جاذب به منظور حذف سرب (با $\text{pH}=6$ ، غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب ۰/۳ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و میزان حذف سرب ۹۹/۸ درصد) محاسبه گردید (رستگار و همکاران، ۱۳۹۷). استفاده از نانو جاذب‌های گیاهی به علت داشتن پلیمرهای طبیعی و ویژگی‌های مذکور می‌تواند پاسخگوی نیاز صنعت بویژه صنعت آبی‌پروری باشد. ترکیبات سلولزی می‌تواند به عنوان یک ابزار جدید تصفیه‌گر در صنایع آبی‌پروری مورد استفاده قرار گیرد که در این بررسی به مطالعه سه جاذب ارزشمند نانو باگاس، نانو فیبر لیگنوسولوز و نانو فیبر عامل‌دار شده با کیتوزان به منظور حذف نیتريت از پساب مزارع پرورشی ماهیان گرمابی پرداخته شد. استفاده از نانو جاذب‌ها به منظور حذف نیتريت کمتر گزارش شده که این مطالعه می‌تواند در این زمینه موثر و کارآمد باشد.

مواد و روش کار

آماده سازی و تهیه جاذب‌ها با همکاری شرکت نانو نوین پلیمر انجام شد. مراحل ساخت هر یک از نانو جاذب‌ها به صورت مکانیکی و از طریق مکانیسم بالا به پایین صورت گرفته است. به منظور ساخت ژل نانو باگاس، ابتدا تفاله نیشکر از شرکت کشت و صنعت نیشکر هفت تپه استان خوزستان خریداری گردید. سپس ضایعات توسط آب مقطر دیونیزه چندین مرحله شستشو داده تا ضایعات به طور کامل خارج گردد. سپس در دمای محیط قرار داده تا خشک گردد و بعد از خشک شدن در دستگاه آسیاب با مش سایز ۴۰ میکرون قرار داده بعد از آسیاب شدن به مدت چندین ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شده و با استفاده از روش کاملاً مکانیزه با دستگاه سوپر آسیاب دیسکی ۱۵۰۰ rpm، ساخت کشور ژاپن به ابعاد نانو تبدیل گردید. ساخت ژل نانو فیبر لیگنوسولوز، ابتدا خمیر رنگبری نشده شامل ترکیبات لیگنین و همی سلولز طی فرآیند شیمیایی سولفیت

خنثی تهیه شده سپس چندین مرحله خمیر آماده شده توسط آب مقطر شسته شده و بعد از آماده شدن، سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی (نام شرکت سازنده و کشور را بنویسید) طی دو مرحله عبور از دستگاه آماده شد. برای عامل‌دار کردن ژل نانو فیبر سلولز ابتدا محلول ۱ درصد کیتوزان را با افزودن ۱ گرم کیتوزان با درجه داستیل‌اسیون ۷۰ درصد در ۱ گرم استیک اسید و ۹۸ گرم آب مقطر ترکیب کرده برای ۱ ساعت بر شیکر قرار داده شد. سپس به منظور خالص‌سازی سانتریفیوژ شده و مقدار مشخصی از نانو فیبر سلولز با غلظت ۲/۵ درصد به آن اضافه و به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. در آخر به منظور حذف حباب‌ها از دستگاه سونیکاتور به مدت ۱۰ دقیقه استفاده گردید (Feng, 2014; Dong et al., 2016). ساخت ژل نانو فیبر سلولز، خمیر رنگبری شده ابتدا با آب مقطر چندین مرحله شستشو داده شده سپس در محلول هیدروکسید پتاسیم با غلظت ۵ درصد و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت تیمار شده تا ناخالصی‌ها خارج گردد. سپس سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی یک مرحله عبور داده شد. پساب مزارع پرورشی ماهیان گرمابی از خروجی مزارع پرورشی استان گلستان تهیه شده و نمونه‌برداری مطابق با استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست و شرکت آب و فاضلاب انجام شده و به آزمایشگاه منتقل گردید. به منظور مشخص نمودن شرایط بهینه‌های نانو ژل‌ها، آزمایش در یک سیستم ناپیوسته بطوریکه در هر مرحله یکی از پارامترها ثابت در نظر گرفته شد، انجام گردید. پارامترهای انتخاب شده بر مبنای حداقل و حداکثر حذف لحاظ گردید. پارامترها شامل دوز جاذب ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۵ (گرم)، $\text{pH}=3, 4, 5, 6, 7, 8$ ، زمان تماس ۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ (دقیقه) و غلظت پساب ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ (میلی گرم بر لیتر) انتخاب گردید. برای اندازه‌گیری میزان حذف نیتريت از پساب از دستگاه فتومتر استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری مقدار بهینه و محاسبه درصد حذف و بررسی آزمایش‌های ایزوترم و سنتیک از محاسبات ارائه شده در جدول ۱ استفاده گردید. برای محاسبه درصد حذف از رابطه (۱) استفاده گردید که در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی (میلی گرم بر لیتر) می‌باشد. به منظور بررسی میزان ظرفیت جذب از رابطه (۲) استفاده گردید که در این رابطه q_e مقدار ظرفیت جذب تعادل (میلی گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)، C_e غلظت نهایی (میلی گرم بر

لیتر)، V حجم محلول (لیتر) و m وزن جاذب (گرم) می‌باشد. مدل لانگمویر بر این مبنا بنا شده است که فرآیند جذب در سایت‌های مشابه با توزیع انرژی یکسان صورت گرفته و جذب به صورت تک لایه می‌باشد (رابطه ۳). در این معادله q_m (mg/l^{-1}) بیشینه جذب، K_L (l/mg^{-1}) ضریب ثابت لانگمویر که وابسته به ظرفیت و انرژی جذب هستند. مدل فروندلیش بر این مبنا بنا شده است که جذب در سایت‌های جذبی ناهمگن با

توزیع انرژی غیر یکنواخت صورت می‌گیرد و جذب به صورت چند لایه می‌باشد (رابطه ۴). در این رابطه K_f و n ثابت‌های مدل فروندلیش می‌باشند که بترتیب بیانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشد. مدل تمکین فرض می‌شود که گرمایی جذبی همه مولکول‌ها در سطح به صورت خطی کاهش می‌یابد که در این مدل K_T و B_T ثابت‌های این مدل می‌باشد و b ثابتی است که به گرمای جذب بستگی دارد (رابطه ۵).

جدول ۱: مدل‌های هم دمای جذب و سنتیک در تصفیه پساب

Table 1: Synthetic adsorption and synthetic models for wastewater treatment

$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$	محاسبه درصد حذف (رابطه ۱)
$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$	محاسبه ظرفیت جذب (رابطه ۲)
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{KLqm}$	مدل لانگمویر (رابطه ۳)
$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	مدل فروندلیش (رابطه ۴)
$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$	مدل تمکین (رابطه ۵)
$\log(q_e - q_i) = \log q_e - K_1/2/303 t$	مکانیسم مرتبه شبه اول (رابطه ۶)
$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	مکانیسم مرتبه شبه دوم (رابطه ۷)

جدول ۲: پارامترهای فیزیکوشیمیایی خروجی پساب مزارع پرورشی ماهیان گرمابی

Table 2: Physicochemical parameters of effluent output of warm-water fish farms

NO2	TSS	COD	BOD	سختی	شوری	کدورت	DO	TDS	ES
mg/1/۱۵	mg/1/۹/۷	mg/1/۴۲/۴	mg/1/۴/۵	mg/1/۴۸۰	درصد ۰/۷	NTU ۷/۲۹	mg/1/۱۰/۴۷	mg/1/۷۸۳	μs ۱۴۹۰

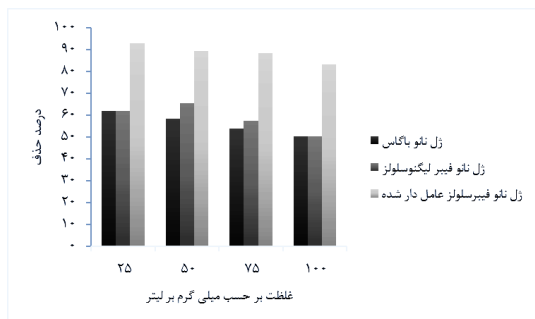
نتایج

یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر میزان جذب نیتريت توسط نانو ژل‌های گیاهی وزن جاذب است که در این مطالعه به منظور بررسی وزن جاذب بهینه از محدوده ۰/۵-۰/۰۵ گرم انتخاب شد. با افزایش وزن جاذب به علت افزایش سطح میزان حذف نیز افزایش یافت که در وزن ۰/۱ گرم، ژل نانو باگاس از ۵۳/۹۱ درصد به ۵۹/۱۳ درصد افزایش نشان داد، ولی با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۵ درصد حذف به ۱۳/۰۴ درصد کاهش یافت که این امر می‌تواند حاکی از اشغال مکان‌های فعال جذبی وجود نیتروژن در تفاله نیشکر (باگاس) است. هرچند در دوز بالا به علت وجود نیتروژن در ساختار، قابلیت جذب کاهش می‌یابد.

در جاذب نانو فیبرسلولز فعال شده با کیتوزان با افزایش وزن جاذب در دامنه ۰/۰۵-۰/۳ میزان حذف ۹۳/۱۳ درصد افزایش یافت ولی پس از آن تغییر چندانی در میزان حذف مشاهده نشد. در نانو ژل لیگنوسلولز میزان حذف به علت وجود ترکیبات لیگنین از ۰/۰۵ به ۰/۱ گرم ۵۶/۵۲ درصد حذف را نشان داد و با افزایش وزن تا ۰/۵ گرم، میزان جذب غیر اشباع ماندن برخی از جایگاه فعال که ناشی از همپوشانی و انسداد جایگاه‌هاست، کاهش یافت (شکل ۱).

در بررسی اثر نانو ژل‌ها در ژل نانو باگاس و نانو فیبر لیگنوسلولز با افزایش اسیدیته میزان حذف بترتیب ۵۸/۲۶ و ۵۲/۱۷ درصد محاسبه گردید که در محیط اسیدی با اسیدیته ۴ بیشترین

لیگنوسلولز، کمتر مشاهده شد. راندمان حذف در ژل نانو باگاس، نانو فیبر لیگنوسلولز و نانو فیبر عامل دار شده در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر ۶۲/۰۶، ۶۲/۰۶ و ۹۳/۱ درصد اندازه گیری شد (شکل ۳).



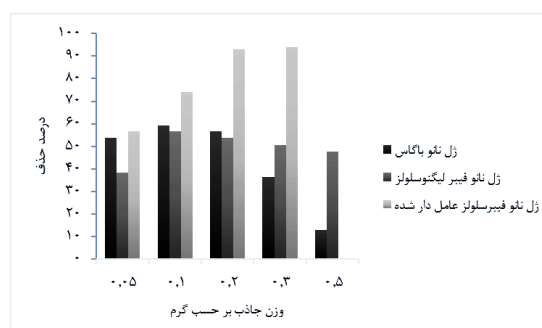
شکل ۳: بررسی اثر غلظت بر میزان حذف نیتريت در تصفيه پساب

Figure 3: Effect of concentration on nitrite removal rate in wastewater treatment

بررسی زمان تماس در محدوده ۹۰-۰ دقیقه نشان داد که با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش سطح تماس جذب شونده با جاذب مقدار جذب افزایش یافت و سپس در میزان جذب تغییر چندانی مشاهده نشد و فرآیند جذب به تعادل رسید. در زمان های اولیه زیاد بودن فضای خالی بر سطح جاذب فرآیند جذب سریع است که این میزان افزایش در زمان ۱۵ به ۳۰ دقیقه مشاهده شد که در ژل نانو باگاس، نانو فیبر لیگنوسلولز و نانو فیبر عامل دار شده راندمان حذف به ترتیب برابر با ۶۲/۰۶، ۹۳/۱ و ۶۲/۰۶ درصد گزارش شد. ولی با افزایش زمان از ۳۰ به ۶۰ دقیقه میزان جذب با ۶۵/۵۱، ۹۴/۱۳ و ۶۸/۹۶ درصد میزان جذب افزایش داشت (شکل ۴).

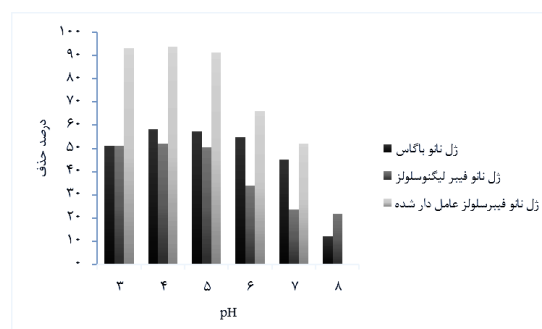
بررسی مدل های ایزوترم و سنتتیک در جداول ۳ و ۴ گزارش شده است که براساس آن در ژل نانو باگاس و نانو فیبر لیگنوسلولز بیشترین تطابق را با هر سه مدل لانگمویر، تمکین و فروندلیش با ضریب همبستگی ۰/۹۹ مشاهده گردید. در ژل نانو فیبر عامل دار شده بیشترین تطابق در مدل جذبی تمکین و فروندلیش با ضریب همبستگی ۰/۹۶ و ۰/۸۰ گزارش گردید. طبق مدل سنتتیک در هر سه نانو ژل بیشترین تطابق با مدل شبه مرتبه دوم گزارش گردید. با ضرایب ۰/۹۳ برای نانو باگاس و ۰/۹۸ برای نانو فیبر عامل دار شده و نانو فیبر لیگنوسلولز برآورد گردید. در شکل ۵ تصاویر FESEM از ژل نانو فیبر لیگنوسلولز، ژل نانو باگاس، ژل نانو فیبر سلولز ارائه گردیده است.

میزان جذب رخ داده است. در واقع، در محیط اسیدی سایت های جذبی فعال در سطح جاذب فعال شده و میزان جذب افزایش می یابد. در ژل نانو فیبرسولوز فعال شده با اسیدیته ۵ بیشترین میزان جذب با ۹۳/۷۳ درصد برآورد گردید. در pH بالا به دلیل حضور یون های OH^- در محیط که در رقابت با یون های نیتريت موجود در محلول هستند، میزان جذب کاهش می یابد (شکل ۲).



شکل ۱: بررسی اثر وزن جاذب بر میزان حذف نیتريت در تصفيه پساب

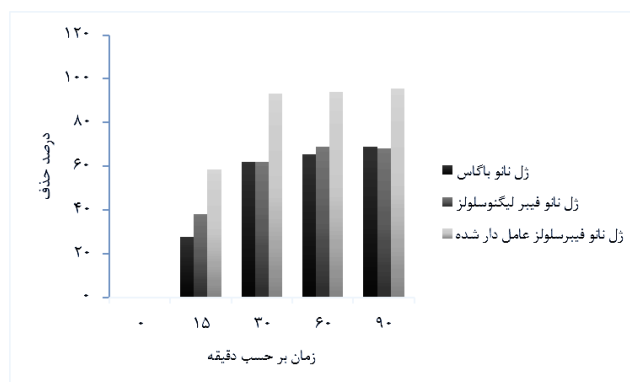
Figure 1: Effect of adsorbent amount on nitrite removal rate in wastewater treatment



شکل ۲: بررسی اثر اسیدیته بر میزان حذف نیتريت در تصفيه پساب

Figure 2: Effect of acidity on nitrite removal rate in wastewater treatment

بررسی اثر میزان غلظت پساب در محدوده ۱۰۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر نشان داد که با افزایش میزان غلظت از ۲۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر راندمان جذب کاهش می یابد. زیرا به علت افزایش غلظت پساب، نسبت آنیون به جاذب افزایش می یابد و سایت های جذبی فعال توسط مقدار زیاد ماده جذب شونده اشغال می شود. در ضمن، این میزان کاهش در ژل نانو فیبرسولوز فعال شده نسبت به نانو باگاس و نانو فیبر



شکل ۴: بررسی اثر زمان تماس بر میزان حذف نیتريت در تصفيه پساب

Figure 4: Investigation the effect of contact time on nitrite removal rate in wastewater treatment

جدول ۳: ضرایب جذبی (ایزوترم) در سیستم تصفيه پساب

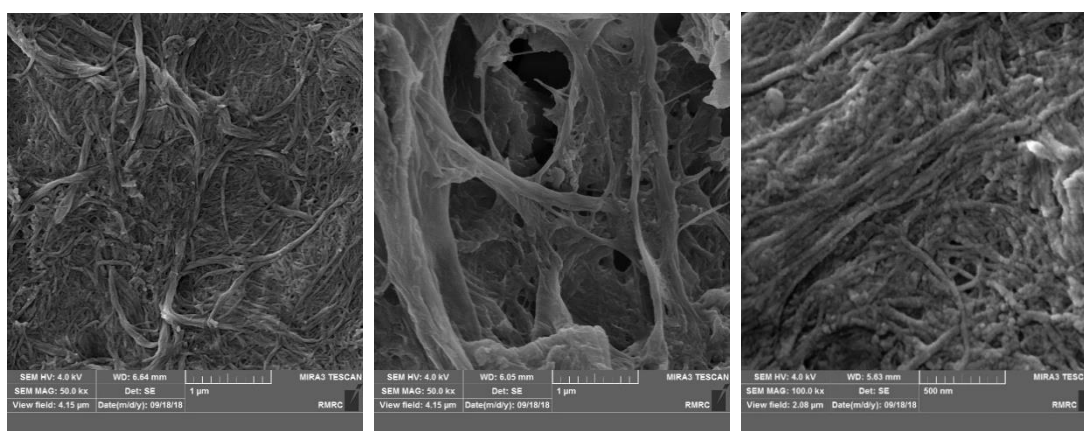
Table 3: Absorption coefficients (isotherms) in wastewater treatment system

R_2	B_T	K_T (l/mg^{-1})	R^2	n	K_f (l/mg^{-1})	R^2	q_m (mg/g^{-1})	K_L (l/mg^{-1})	
۰/۹۹	۰/۲۴	۱۷/۶۳	۰/۹۹	۱/۴۰	۱/۱۱	۰/۹۹	۱/۲۳	۱/۶۱	ژل نانو باگاس
۰/۸۰	۰/۱۰	۹۹/۴۸	۰/۹۶	۱/۹۶	۱/۴۴	۰/۷۹	۰/۴۴	۱۰	ژل نانو فیبر سلولز
۰/۹۹	۰/۱۹	۳۵/۵۱	۰/۹۹	۲/۵	۱/۳۴	۰/۹۹	۰/۸۱	۴/۵۴	ژل نانو فیبر لیگنوسلولز

جدول ۴: ضرایب جذبی (سنتیک) در سیستم تصفيه پساب

Table 4: Synthetic coefficients in wastewater treatment system

R^2	K_2 (min^{-1})	Q_e (mg/g^{-1})	R^2	q_e (mg/g^{-1})	K_1 (min^{-1})	
۰/۹۳	۰/۴۳	۰/۲۲	۰/۳۶	۳/۱۸	۰/۰۱۶	ژل نانو باگاس
۰/۹۸	۲/۹۴	۰/۰۹	۰/۳۶	۳/۱۸	۰/۰۱۷	ژل نانو فیبر سلولز
۰/۹۸	۰/۸۴	۰/۲۱	۰/۳۶	۳/۱۵	۰/۰۱۶	ژل نانو فیبر لیگنوسلولز

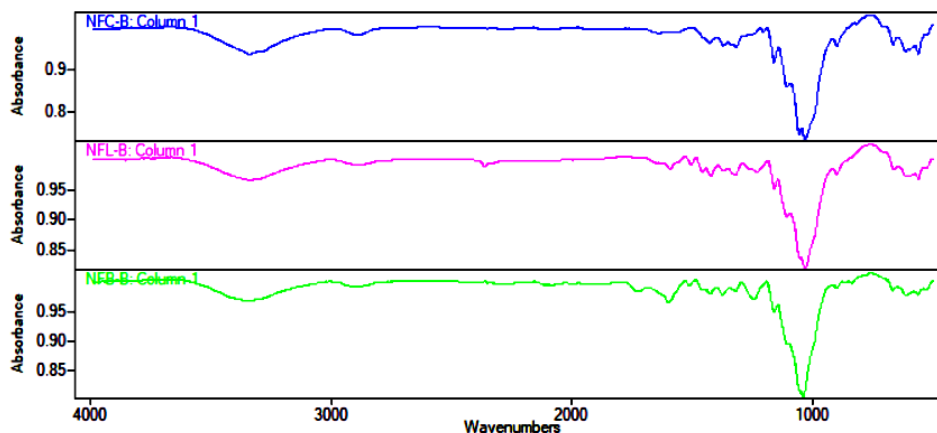


شکل ۵: تصاویر FESEM به ترتیب از راست به چپ (ژل نانو فیبر لیگنوسلولز، ژل نانو باگاس، ژل نانو فیبر سلولز)

Figure 5: FESEM images from right to left respectively (Lignocellulose nano-fiber gel, nano-bagasse gel, nano-fiber cellulose gel)

۲۶/۱۱ نانومتر برای نانو باگاس، نانو فیبرسلولز و نانو فیبرلیگنوسلولز ارزیابی شده است. هرچه سایت‌های خالی نانو جاذب‌ها بیشتر باشد، نشان دهنده قدرت جذب بالای جاذب می‌باشد (شکل ۶).

تصویر الکترونی از سطح نانو ژل‌ها بیانگر سایت‌های جذبی فعال و نسبت طول به عرض زیاد نانو ژل‌هاست که سبب افزایش سطح ویژه به علت شبکه‌ای شدن ساختار الیاف و فیبریل‌ها می‌باشد و دارای ظرفیت جذب بالایی برای حذف نیتريت می‌باشند. میانگین قطر آنها برابر با ۳۸/۵۲ نانومتر، ۲۲/۸۳ و



شکل ۶: آزمون طیف سنجی (FTIR) در سیستم تصفیه پساب
Figure 6: Spectroscopy test (FTIR) in wastewater treatment system

بحث

محلول آبی با استفاده از ژل نانو کریستال سلولز باگاس انجام شد، نتایج این بررسی نشان داد که در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب ۳ گرم وزنی ژل، pH برابر ۶ و زمان ۱۰۰ دقیقه میزبان حذف نیتريت برابر با ۸/۳۳ میلی گرم بر گرم خواهد بود (Azadbakhsh, 2017). با افزایش وزن نانو ژل‌ها به علت افزایش سایت‌ها و جایگاه‌های جذبی، میزان درصد حذف افزایش می‌یابد. با افزایش میزان جاذب بیش از مقدار بهینه به علت غیر اشباع ماندن بخشی از سایت‌های فعال به علت انسداد و هم‌پوشانی جایگاه‌ها، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (Norisepehr *et al.*, 2013). در مطالعه‌ای که بر حذف آمونیاک و نیتريت با استفاده از جلبک سنسموس انجام شد، نتایج نشان داد که حداکثر میزان حذف نیتريت توسط زیست توده جلبکی برابر با ۸۹/۵۳ درصد می‌باشد (حیدری و همکاران، ۱۳۹۰) در حالیکه در این مطالعه استفاده از نانو ژل فیبرسلولز عامل‌دار شده با کیتوزان میزان حذف نیتريت برابر با ۹۳/۱۳ درصد محاسبه گردید. اسیدیته از پارامترهای مهمی است که با تغییر بار یونی سطح، میزان جاذب و یونیزه شدن را تحت تاثیر

در مطالعه‌ای که بر حذف نیتريت از زهاب خروجی کشاورزی با باگاس انجام شد، نتایج نشان داد که در غلظت اولیه ۶۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۴ و مدت زمان ۶۰ دقیقه، میزان حذف نیتريت برابر با ۶۰ درصد خواهد بود (Hashemi *et al.*, 2017). در این مطالعه اثر pH و مدت زمان در هر سه نانو ژل در زمان بهینه ۶۰ دقیقه و pH ۴ میزان حذف برابر با ۵۸/۲۶، ۹۳/۱۳ و ۵۲/۱۷ برای نانو باگاس، نانو فیبرسلولز و نانو فیبر لیگنوسلولز برای pH و ۶۵/۵۱، ۹۴/۱۳ و ۶۸/۹۶ برای مدت زمان تماس محاسبه شد. افزایش میزان وزن جاذب پارامتری تاثیرگذار در میزان راندمان حذف می‌باشد. چون با افزایش مقدار جاذب سطوح تبدالی برای جذب ماده جذب شونده بیشتر می‌شود (Kumar *et al.*, 2008). نتایج بدست آمده نشان دهنده وزن انتخاب وزن بهینه ۰/۱ گرم برای نانو ژل باگاس و فیبر لیگنوسلولز با میزان حذف ۵۹/۱۳ و ۵۶/۵۲ درصد است و ۰/۳ گرم برای نانو فیبر فعال شده با کیتوزان با راندمان حذف ۹۳/۱۳ درصد محاسبه شد. در مطالعه‌ای که بر حذف نیتريت از

قرار می‌دهد (Vesali-Naseh *et al.*, 2017). همانطوریکه در شکل ۲ مشخص است، براساس میزان راندمان حذف، میزان pH بهینه برای ژل نانو فیبرسلولز فعال شده ۵ و برای ژل نانو باگاس و نانو فیبر لیگنوسلولز ۴ انتخاب شد که در این اسیدیته میزان حذف ۹۳/۷۳ برای ژل نانو فیبرسلولز و ۵۸/۲۶ برای ژل نانو باگاس و ۵۲/۱۷ درصد برای ژل نانو فیبر لیگنوسلولز محاسبه گردید. در محدوده pH اسیدی به علت افزایش غلظت یون هیدروژن و اتصال این یونها به گروه‌های آنیونی در سطح جاذب باعث شکل‌گیری جایگاه‌های فعال به منظور جذب نیتريت می‌شود که با افزایش pH در محدوده بازی به علت افزایش و حضور یون‌های هیدروکسیل باعث ایجاد رقابت با یون نیتريت در پر کردن جایگاه‌های هیدروژنی و کاهش میزان درصد حذف نیتريت می‌شود. تشکیل یون‌های هیدروژن روی سطوح جذب کننده، سبب افزایش تبادل یونی در محلول می‌شود. مکانیسم حذف آلاینده به برآورد غلظت اولیه آن بستگی دارد. در غلظت‌های پایین به علت وجود سایت‌های جذبی فعال میزان حذف افزایش می‌یابد ولی با افزایش غلظت به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به علت پر شدن مکان‌های جذبی راندمان حذف کاهش می‌یابد. در این مطالعه میزان حذف در ژل نانو باگاس از ۶۲/۰۶ درصد در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۵۰/۴۳ درصد در ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در ژل نانو فیبر لیگنوسلولز از ۶۲/۰۶ به ۵۰/۴۳ درصد و در ژل نانو فیبرسلولز فعال شده با کیتوزان میزان حذف از ۹۳/۱ به ۸۳/۴۷ درصد کاهش یافت. بررسی اثر زمان نشان دهنده افزایش میزان جذب از ۱۵ به ۳۰ دقیقه و از ۳۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه تا رسیدن به زمان تعادل مشاهده شد که به علت سایت‌های خالی زیاد در زمان‌های اولیه و افزایش میزان حذف می‌باشد. ولی با افزایش زمان به علت پر شدن سایت‌های جذبی میزان حذف افزایش قابل توجهی مشاهده نشد. با افزایش زمان تماس امکان تماس بیشتر ماده آلاینده با گروه‌های عاملی در سطح جاذب افزایش می‌یابد. زمان بهینه برای این جاذب‌ها با توجه به میزان درصد حذف ۶۰ دقیقه محاسبه شد. بررسی مدل‌های ایزوترم و سنتیک جذب ارزیابی شده، در مدل لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه با انرژی یکسان و برگشت‌پذیر صورت می‌گیرد.

در مدل لانگمویر و فروندلیش میزان K_L و K_F نشان دهنده ظرفیت جذب است که در نانو ژل فیبرسلولز عامل‌دار شده برابر با ۱۰ و ۱/۴۴ بود که نسبت به نانو باگاس و نانو فیبر لیگنوسلولز بیشتر بود که نشان دهنده ظرفیت بالای نانو فیبرسلولز برای جذب نیتريت می‌باشد. طبق ضریب K_L بیشترین انرژی جذب مربوط به نانو فیبرسلولز عامل‌دار شده است. ضریب n پارامتر در این مطالعه در نانو جاذب‌های فیبرسلولز و لیگنوسلولز و باگاس برابر با ۱/۹۶، ۲/۵ و ۱/۴۰ محاسبه شد. در نانو ژل‌های استفاده شده بیشترین تطابق R_L مربوط به مدل لانگمویر و تمکین می‌باشد که مطلوب‌ترین حالت برای هر سه ژل برابر با R_L ۰/۹۹ است که نشان دهنده مطلوب بودن واکنش است. یکی از بررسی‌های مهم در فرآیندهای جذب، بررسی اثر زمان تماس در میزان جذب و ظرفیت جاذب است که به عنوان سنتیک مطرح می‌شود. همچنین زمان تعادل و مسیر واکنش را نشان می‌دهد (Samadani Langeroodi *et al.*, 2015). نتایج سنتیک آزمایش در نانو ژل‌های گیاهی بیانگر تطابق بیشتر با مدل شبه مرتبه دوم است. با توجه به طول موج‌های محاسبه شده پیک cm^{-1} ۲۹۹۵-۴۰۰۰ را می‌توان مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل مرتبط دانست. باند قوی cm^{-1} ۱۴۲۴/۱۰ و cm^{-1} ۲۹۱۵/۱۲ مربوط به گروه‌های عاملی C-H می‌باشد و پیک cm^{-1} ۱۷۳۱/۰۹ را می‌توان به گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید OH-C=O مرتبط دانست (Guilherme *et al.*, 2015). با توجه به اینکه اثرات الکترواستاتیک در فرآیندهای جذبی نقش مهمی دارد، می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات پیک‌ها و شدت آنها مربوط به گروه‌های عاملی موثر بر فرآیند جذب می‌باشد.

ضریب همبستگی در مدل‌ها بیشتر تطابق را با مدل شبه مرتبه دوم با $R=0/98$ برای نانو فیبرسلولز و لیگنوسلولز و R_L ۰/۹۳ برای نانو باگاس دارد. در جاذب‌های استفاده شده در این مطالعه، مقدار R_L کوچکتر از ۱ می‌باشد که نشان دهنده مطلوب بودن ایزوترم و فرایند جذب می‌باشد. تطابق مدل‌های جذبی با مدل تمکین می‌تواند به دلیل توزیع نا همگن سایت‌های جذبی و برهمکنش جذب شونده - جذب شونده باشد. از نتایج این مطالعه می‌توان استنباط کرد که نانو ژل‌های گیاهی می‌توانند به عنوان جاذب‌های جدید و مناسب و با صرفه

محلول های آبی. مجله صنایع چوب و کاغذ ایران. ۹(۲): ۲۶۲-۲۵۱.

شکوه سلجوقی، ز.، ملکپور، آ.، رفیعی، ج.، ایمانی، آ. و بختیاری، م.، ۱۳۹۰. حذف نیترات و نیتريت از سیستم مدار بسته آبی پروریا بنتونیت اصلاح شده. مجله آب و فاضلاب. ۲۲: ۴۶-۵۴.

کنیه، ف.، زراعت پیشه، ف. و حسن احمدی، ا.، ۱۳۹۷. بررسی کارایی حذف آمونیاک از پساب مزارع پرورش قزل آلاي رنگین کمان توسط زغال لیلکی، اسکلت مرجان و پشم فولاد. مجله علمی شیلات ایران. ۲۷(۶): ۵۶-۴۷. Doi: 10.22092/isfj.2019.118389

Azadbakhsh, P., Pourzamani, H., Jafari Petroudy, R. and Bina, B., 2017. Removal of nitrate from aqueous solution using nanocrystalline cellulose. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 5: 1-6. Doi: 10.4103/2277-9183.190643

Dong, F., Jin, L., Liu, Z., Zho, K., Zou, H. and Wang, X., 2016. Effect of nanocellulose/chitosan composite coatings on cucumber quality and shelf life. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 98: 450-461. Doi: 10.1080/02772248.2015.1123488

Feng, D., Yan, M.L. and Li, C.J., 2014. Preparation and Properties of Chitosan/Nanocellulose Composite Films for Food Packaging. *Asian Journal of Chemistry*, 26: 5895-5898. Doi: 10.14233/ajchem.2014.18312

Guilherme A., Dantas, P., Santos, E., Fernandes, F. and Macedo, G., 2015. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32: 23-33.

اقتصادی برای حذف نیتريت از پساب مزارع پرورش ماهی در نظر گرفته شوند و در ضمن، جاذب نانو فیبرسلولز عامل دار شده با کیتوزان توانست با میزان درصد حذف ۹۳ درصد، بیشترین میزان جذب نیتريت را داشته باشد. براساس سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران شماره ۸۷۲۶، میزان نیتريت در آب مزارع پرورشی ماهیان گرمابی باید کمتر از ۰/۱ میلی گرم بر لیتر و برای مزارع ماهیان سردآبی باید کمتر از ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر باشد که با توجه به اندازه گیری میزان نیتريت در خروجی مزارع گرمابی میزان نیتريت ۱/۱۵ میلی گرم بر لیتر محاسبه شده است که میزان بسیار بالایی می باشد. هنگامی که این میزان نیتريت وارد سیستم های آبی شود، با تغلیظ آن با زهاب مزارع کشاورزی و صنعتی این مقدار چندین برابر خواهد شد به همین علت استفاده از جاذب های گیاهی که میزان نیتريت خروجی مزارع پرورش ماهی را کاهش دهد، می تواند اثرات سوء این ترکیبات سمی را کاهش دهد و در ضمن، جاذب نانو فیبرسلولز عامل دار شده توانست میزان نیتريت را به میزان ۰/۰۲ کاهش دهد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در قالب رساله دکتری با حمایت مادی و معنوی دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر صورت گرفت. همچنین بخشی از آنالیزهای این پژوهش تحت حمایت های مادی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور با شماره گرنت ۹۶۰۱۷۲۱۷ استفاده شده است.

منابع

حیدری، ح.، فرهادیان، ا. و محبوبی صوفیانی، ن.، ۱۳۹۰. تولید زیست توده و حذف آمونیاک و نیتريت از پساب کارگاه پرورش ماهی به وسیله کشت جلبک سبز سندسموس کوادریکوادا. محیط شناسی. ۳۷(۵۹): ۲۸-۱۵. خداشناس، ع.، هدایتی، ع.، قربانی، ر.، حسینی، ی. و سقایی، م.، ۱۳۹۶. کارآیی لاگون در کاهش بار آلودگی پساب خروجی مجتمع پرورش میگوی گمیشان، استان گلستان. مجله علمی شیلات ایران. ۲۶(۲): ۱۶۷-۱۶۳. رستگار، س.، رضایی، ح. و یوسفی، ح.، ۱۳۹۷. بررسی کارایی جاذب نانوفیبرلیگنوسلولزی در حذف سرب از

- Doi: 10.1590/0104-6632.20150321s000003146
- Hadilam, M., Afra, E. and Yousefi, H., 2013.** Effect of cellulose nanofibers on the properties of bagasse paper. *Quarterly Journal of Forest and Wood Products*. pp. 351-366. Doi: 10.22059/JFWP.2013.36119
- Hafshejani, L.D., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F. and Bhatnagar, A., 2016.** Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95: 101-111. Doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.035
- Hashemi, M., Naseri, A.A. and Takdastan, A., 2017.** Investigation of the sugarcane bagasse adsorbent efficiency for nitrate removal from agricultural outflow drainage. *Irrigation Sciences and Engineering*, 40: 1-10. Doi: 10.22055/IISE.2017.13319
- Kumar, P.A., Chakraborty, S. and Ray, M., 2008.** Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber. *Chemical Engineering Journal*, 141: 130-140. Doi: 10.1016/j.cej.2007.11.004
- Lalvanti, S., Wiltowski, T., Murphy, D. and Lalvani, L., 1997.** Metal removal from process water by lignin. *Environmental Technology*, 18: 1163-1168. Doi: 10.1080/09593331808616636
- Norisepehr, M., Golbaz, S. and Jarghi, S., 2013.** Comparison of chitosan function as adsorbent for nitrate removal using synthetic aqueous solution and drinking water. *Journal of Environmental Health Engineering*, 1: 11-19. Doi: 10.18869/acadpub.jehe.1.1.11
- Samadani Langeroodi, N., Tahery, F. and Mehrani, S., 2015.** Thermodynamic and kinetic investigation of citric acid adsorption by rice bran. *Nova Biologica Reperta*, 2: 166-175. Doi: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166
- Vesali-Naseh, M.R., Mvin, A. and Abdollahi, E., 2017.** Copper removal from industrial wastewater using acrylic-based wheat bran/montmorillonite hydrogel. *Journal of Health System Research*, 13: 230-235. Doi: 10.4172/2375-4397.1000180
- Wegner, T.H. and Jones, P.E., 2006.** Advancing cellulose-based nanotechnology. *Cellulose*, 13: 115-118. DOI:10.1007/s10570-006-9056-1

Comparison of the performance of plant nano-hydrogels as bio-filters for nitrite uptake from effluent of fish farms

Darabitar F.¹; Yavari V.^{1*}; Hedayati A.A.²; Zakeri M.¹; Yousefi H.³

*yavarivahid@yahoo.com

- 1- Department of Fisheries, Faculty of marine Natural Resources, Khorramshahr University of Marine Science and Technology, Khorramshahr, Iran
- 2- Department of Fisheries and Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
- 3- Laboratory of Sustainable Nanomaterials, Department of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Abstract

The aim of this study was to evaluate the performance of plant nano-gels as a new adsorbent and to remove nitrite at low cost. At first, plant nano-gels (nano bagasse, chitosan-functionalized nano-fiber and lignocellulose nano-fiber) were prepared by mechanical and top-down mechanism. Batch system medium was designed to measure the adsorbent optimum. Then isotherm and synthetic were calculated to estimate absorption coefficients. The optimum amount of adsorbent weight for each nano gel was: 0.1 g for nano bagasse and lignocellulose fiber; 0.3 g for modified nano fiber; 4 for nano bagasse and lignocellulose fiber and 5 for modified nano fibril; also initial concentration and the time for all adsorbents was 25 mg /l and 60 min. According to the equilibrium equations, the most consistent were considered with Langmuir, Freundlich and Temkin models. Results showed that the highest nitrite removal efficiency was related to functionalized nano-fiber with 93.1%; for nano-bagasse it was 65.51% and for lignocellulose nano-fiber was 68.96%. Eventually, the plant nano-gels can be used as bio-filters in the effluent system of fish farm.

Keywords: Green adsorbent, Fish farm waste, Nano gel, Water resources management

*Corresponding author