



ارزیابی کاهش بار آلاینده‌گی فسفات از پساب مزارع پرورشی ماهی با نانو ژل‌های گیاهی (نانوباگاس، نانوفیبر عامل‌دار شده و نانوفیبر لیگنوسلولز) تهیه شده از باگاس

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

^۱ گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی دریا، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، خرمشهر

^۲ گروه تولید و بهره‌برداری آبریان، دانشکده شیلات و محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان

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

نوع مقاله:	چکیده
پژوهشی	اصول و رعایت شیمی سبز در ساخت محصولات به منظور کاهش و حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌تواند محصولاتی از جمله نانوهیدروژل‌ها را به عنوان جاذب‌های دوستدار محیط زیست و زیست‌تخریب‌پذیر معرفی نماید. تأمین آب شیرین با توجه به خشک‌سالی‌های مکرر یکی از اهداف مهم در جهت بهبود و توسعه زیرساخت‌های صنعت و آبریز پروری است. به همین منظور تصفیه پساب‌ها و استفاده مجدد از آن می‌تواند راهکار مناسبی جهت تأمین نیازهای آبی کشور باشد. هدف از این پژوهش به‌کارگیری نانو ژل‌های گیاهی تهیه شده از ضایعات کشاورزی دورریز (باگاس) به منظور حذف فسفات از پساب مزارع پرورشی است. نانو ژل‌های گیاهی به روش مکانیکی تهیه شده و به منظور تشخیص بهینه‌های جاذب، آزمایش در یک سیستم ناپیوسته و با انجام محاسبات هم‌دمای جذب انجام شد. مقدار بهینه وزن جاذب، pH، غلظت، زمان به ترتیب برابر با ۰/۲ گرم برای ژل نانو بیوپلیمر باگاس و نانو الیاف لیگنوسلولز و برای نانو ژل فیبریل عامل‌دار شده ۰/۳ گرم، ۵، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۰ دقیقه تعیین شد. طبق معادله‌های هم‌دمای جذب بیشترین تطابق با مدل لانگمویر و تمکین و سنتیک مرتبه دوم در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که نانو هیدروژل‌های گیاهی قادر به حذف فسفات به میزان کمتر از ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند.
تاریخچه مقاله: دریافت: ۹۸/۰۷/۰۶ اصلاح: ۹۹/۰۵/۲۵ پذیرش: ۹۹/۰۹/۱۲	
کلمات کلیدی: باگاس حذف زیستی شیمی سبز نانو ژل گیاهی	

مقدمه

با وجود افزایش ظرفیت تولید آبریز پروری ماهیان گرمابی در جهان و به‌ویژه ایران این صنعت دارای مشکلات مهمی می‌باشد که در صورت عدم توجه به آن می‌تواند ثبات این صنعت را به خطر بیندازد. پساب خروجی مزارع پرورشی ماهیان گرمابی علاوه بر ایجاد مشکلات زیست‌محیطی و پدیده پرغذایی و یوتروفیکاسیون، به علت افزایش غلظت مواد معلق و مواد محلول و کاهش اکسیژن می‌تواند موجب مرگ آبریان گردد (Chen et al., 1993). فسفات از مهم‌ترین مواد دخیل در افزایش پدیده یوتروفیکاسیون (پر غذایی) در اکوسیستم‌های آبی و دریاچه‌ها است که این پدیده منجر به ایجاد شکوفایی جلبکی و مرگ و میر بسیاری از آبریان می‌شود. فسفات پساب مزارع پرورشی ماهیان گرمابی به علت کود دهی بالا در دوره پرورش و همچنین

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: yavarivahid@yahoo.com

مواد دفعی و غذاهای خورده نشده سبب افزایش غلظت فسفات در خروجی پساب شده که تخلیه این پساب به اکوسیستم‌های آبی و رودخانه‌ها سبب برهم خوردن تعادل طبیعی فسفات در محیط آبی و باعث ایجاد مشکلات عدیده‌ای ناشی از پدیده پراغذایی خواهد شد (Omran and Dorri, 2017). در مطالعه‌ای که بر روی حذف فسفات از پساب شهری انجام دادند مشخص شد که حداکثر حذف فسفات توسط جلبک کلرلا ولگاریس برابر با ۷۲/۲۱ و جلبک اسپیرولینا پلاتنسیس ۴۲/۷۹ درصد بوده است (Ahmadpour et al., 2015). ضمن توجه به این نکته که کشور ایران با توجه به مشکلات کم‌آبی به‌ویژه کمبود آب شیرین نیازمند استفاده مجدد پساب برگشتی از مزارع پرورشی ماهیان گرمابی به‌منظور کاهش هزینه‌های تولید و افزایش راندمان و بازدهی تولید می‌باشد. به این منظور به علت هزینه‌های بالای تصفیه و استفاده از ترکیبات شیمیایی سمی در فرآیندهای تصفیه، استفاده از روشی مقرون‌به‌صرفه و زیست‌تخریب‌پذیر لازم و ضروری به نظر می‌رسد. به همین دلیل، امروزه استفاده از جاذب‌های زیستی در حذف ترکیبات سمی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Ali et al., 2012). در مطالعه‌ای که بر روی به کارگیری جاذب‌های زغال لیلیکی، اسکلت مرجان و پشم فولاد بر روی حذف آمونیاک از پساب مزارع پرورشی ماهی قزل‌آلای رنگین‌کمان پرداختند نتایج این مطالعه نشان داد که حذف آمونیاک توسط زغال لیلیکی، اسکلت مرجان و پشم آهن به ترتیب برابر با ۹۱/۵، ۸۲/۱ و ۷۸/۸ درصد می‌باشد (Konyeh et al., 2019).

به‌کارگیری و استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس می‌تواند نیاز کاهش بار آلاینده‌ی مزارع پرورش ماهی را برای پرورش‌دهندگان و مدیران هموار سازد و مشکلات ناشی از خروج پساب به اکوسیستم‌های آبی را کاهش دهد. استفاده از نانوفیبرهای سلولزی و مواد لیگنوسلولزی به دلیل داشتن سطوح فعال واکنشی به‌منظور اتصال به گروه‌های عاملی، زیست‌تخریب‌پذیر بودن، داشتن ساختار میکروفیبریلی، نسبت طول به قطر زیاد و به‌هم‌پیوستگی شبکه‌ای که سبب افزایش سطوح ویژه به‌منظور تبادل یونی می‌شود، کاهش مصرف انرژی در فرآیند تولید و به‌صرفه بودن از نظر اقتصادی و مقاومت کششی بالا می‌تواند از مزیت‌های استفاده از این مواد باارزش از ضایعات دورریز کشاورزی باشد (Wegner and Jones, 2009). نانو فیبرهای سلولز باریک‌ترین الیاف در طبیعت هستند که به دلیل ویژگی‌های بسیاری از جمله مقاومت ویژه و مساحت سطح بالا، نسبت طول به عرض بالا و چگالی پایین مورد توجه می‌باشند. از مشکلات نانوذرات که به‌صورت نانوجاذب‌ها معرفی می‌شوند مشکل جمع‌آوری آن‌ها از فاز محلول می‌باشد ولی جاذب‌ها بر پایه الیاف و فیبریل‌ها به علت شبکه‌ای شدن به راحتی قابل جداسازی از فاز محلول می‌باشند (Hadilam et al., 2013). اثر نانو کریستال سلولز تهیه‌شده از تفاله نیشکر در کاهش نیترات از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که شرایط بهینه به‌منظور افزایش راندمان حذف برابر با pH=۶، زمان ۱۰۰ دقیقه و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و وزن جاذب ۳ گرم بر لیتر برای جاذب طبیعی و برای جاذب فعال‌شده با سورفاکتانت شرایط بهینه برابر با pH=۶، زمان ۱۰۰ دقیقه و غلظت ۸۰ میلی‌گرم و وزن جاذب ۵/۲ گرم بر لیتر اندازه‌گیری گردید. نتایج این بررسی نشان داد که میزان حذف نیترات توسط جاذب طبیعی ۲۳/۸۱ درصد و توسط جاذب فعال‌شده ۲۵ درصد می‌باشد که این مطالعه عملکرد جاذب طبیعی را به عنوان جاذب ارزان‌تر با هزینه کمتر و کارایی بهتر معرفی نمود (Azadbakht et al., 2017).

استفاده از نانوجاذب‌های گیاهی به علت داشتن پلیمرهای طبیعی و ویژگی‌های بیان‌شده می‌تواند پاسخگوی نیاز صنعت به‌ویژه صنعت آبی‌پروری باشد. به‌منظور رسیدن به این هدف در این مطالعه از ضایعات کشاورزی نیشکر که به‌وفور در کشور یافت می‌شود استفاده شد. ضایعات نیشکر ضمن دسترسی راحت و ارزان، مقدار زیادی از آن در خاک دفن شده که سبب آلودگی زیست‌محیطی می‌شود. با استفاده از این ضایعات و عمل‌آوری آن از طریق مکانیسم بالا به پایین به‌منظور تولید جاذب‌های ارزشمند می‌توان از آن به‌صورت بهینه استفاده نمود.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی و تهیه جاذب‌ها با همکاری شرکت نانو نوین پلیمر انجام شد. در این مطالعه سه نوع نانوذله از باگاس تولید گردید: ژل نانوباگاس، ژل نانوفیبر سلولز و ژل نانوفیبر لیگنوسلولز. مراحل ساخت هر یک از نانو جاذب‌ها به‌صورت مکانیکی و از طریق مکانیسم بالا به پایین صورت گرفت. به‌منظور ساخت ژل نانو باگاس: ابتدا تفاله نیشکر (جدول ۱) از شرکت کشت و صنعت

نیشکر هفت‌تپه استان خوزستان خریداری گردید؛ سپس ضایعات توسط آب مقطر دیونیزه چندین مرحله شستشو داده شد تا ضایعات به‌طور کامل خارج گردد و در دمای محیط خشک شد. مواد حاصل به وسیله دستگاه آسیاب بامش سایز ۴۰ میکرون آسیاب شد و به مدت چندین ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شد. سپس با استفاده از روش کاملاً مکانیزه با دستگاه سوپر آسیاب دیسکی، ۱۵۰۰ rpm ساخت کشور ژاپن به ابعاد نانو تبدیل گردید.

ساخت ژل نانو الیاف لیگنوسلولز: ابتدا خمیر رنگ‌بری نشده شامل ترکیبات لیگنین و همی سلولز طی فرآیند شیمیایی سولفیت خنثی تهیه‌شده سپس چندین مرحله خمیر آماده‌شده توسط آب مقطر شسته شده و بعد از آماده شدن، سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی ساخت کشور ژاپن در طی دو مرحله عبور از دستگاه آماده می‌شود. برای عامل‌دار کردن ژل نانو فیبریل 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 روی شیکر قرار می‌دهیم سپس به‌منظور خالص‌سازی سانتریفیوژ می‌کنیم سپس مقدار مشخصی از نانو فیبر سلولز با غلظت ۲/۵ درصد به آن اضافه کرده و به مدت ۲ ساعت مخلوط شده، در آخر به‌منظور حذف حباب‌ها از دستگاه سونیکاتور به مدت ۱۰ دقیقه استفاده می‌شود (Dong et al., 2016; Feng et al., 2014).

جدول ۱. ترکیبات ضایعات نیشکر (Anggorowati et al., 2018)

سلولز $(C_6H_{10}O_5)_n$	۴۱/۹
همی سلولز $(C_5H_8O_4)$	۲۳/۹
لیگنین $(C_{22}H_{28}O_9)$	۲۱/۶
سایر ترکیبات	۱۲/۶

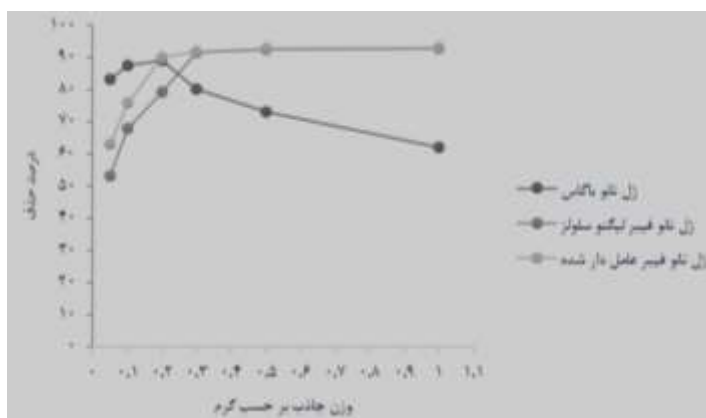
ساخت ژل نانوفیبر سلولز: خمیر رنگ‌بری شده ابتدا با آب مقطر چندین مرحله شستشو داده شد سپس در محلول هیدروکسید پتاسیم با غلظت ۵ درصد و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت تیمار شد تا ناخالصی‌ها خارج گردد؛ سپس سوسپانسیون با غلظت ۱ درصد از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی ساخت کشور ژاپن یک مرحله عبور داده شد. پس‌از مزارع پرورشی ماهیان گرمابی از خروجی مزارع پرورشی استان گلستان تهیه‌شد و طبق استانداردهای نمونه‌برداری سازمان حفاظت محیط‌زیست و آب و فاضلاب به آزمایشگاه منتقل گردید (جدول ۲). به‌منظور مشخص نمودن شرایط بهینه هیدروژل‌ها، آزمایش در یک سیستم ناپیوسته به‌نحوی که در هر مرحله یکی از پارامترها ثابت در نظر گرفته شد، انجام گرفت. پارامترهای انتخاب‌شده بر مبنای حداقل و حداکثر حذف لحاظ گردید. پارامترها شامل دوز جاذب (۰/۵، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵)، برحسب گرم وزن خشک، pH (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸)، زمان تماس (۰، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰) برحسب دقیقه و غلظت پساب (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰) برحسب میلی‌گرم بر لیتر انتخاب گردید. برای اندازه‌گیری میزان حذف فسفات از پساب از دستگاه فتومتر مدل ۷۱۰۰ در طول موج ۶۹۰ نانومتر ساخت کشور انگلستان استفاده شد.

جدول ۲. پارامترهای فیزیکوشیمیایی خروجی پساب مزارع پرورشی ماهیان گرمابی

ES	۱۴۹۰ μ s
TDS	۷۸۳ mg/l
DO	۱۰/۴۷ mg/l
کدورت	۷/۲۹ NTU
شوری	۰/۷ درصد
سختی	۴۸۰ mg/l
BOD	۴/۵ mg/l
COD	۴۲/۴ mg/l
TSS	۱۹/۷ mg/l
فسفات	۴/۶۳ mg/l

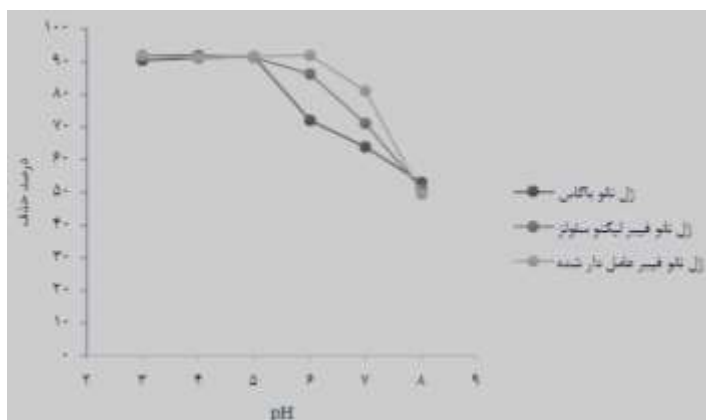
نتایج

بررسی وزن جاذب: به‌منظور بررسی مقادیر مختلف دوز جاذب بر میزان درصد حذف در دامنه‌های (۰/۵-۱ گرم) بر مبنای حداقل و حداکثر میزان حذف و کارایی نانو جاذب‌ها محاسبه گردید. شرایط ثابت به‌منظور بهینه‌های دوز جاذب شامل $\text{pH}=5$ ، زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب گردید (شکل ۱). در دوز جاذب ۰/۵ برای نانو ژل الیاف لیگنین درصد حذف از ۵۳/۱۸ به ۹۱/۶۹ در وزن ۰/۳ گرم افزایش داشت که با افزایش مقدار جاذب در مقدار بهینه کارایی جاذب نیز به علت افزایش جایگاه و سطوح فعال افزایش می‌یابد و بعد از آن افزایش بسیار جزئی مشاهده شد که قابل چشم‌پوشی است. در نانو ژل ساختار نیشکر درصد حذف از ۰/۵ به ۰/۲ گرم به میزان ۸۹/۰۱ درصد افزایش یافته است ولی با افزایش وزن جاذب از ۰/۳ به ۱ گرم میزان درصد حذف به ۶۲/۱۴ درصد کاهش یافته است. کاهش راندمان حذف با افزایش وزن جاذب را می‌توان به علت بالا بودن سطح ویژه نانوذرات که دارای واکنش‌پذیری بالایی هستند و با افزایش وزن جاذب نانوذرات به هم چسبیده و به‌صورت کلوخه درمی‌آیند که سبب کاهش سطح ویژه جاذب و کاهش راندمان حذف می‌گردد. در ژل نانو فیبریل سلولز عامل‌دار شده میزان درصد حذف از ۰/۵ به ۰/۳ گرم به میزان ۹۱/۹ درصد افزایش یافت و بعد از آن افزایش جزئی در دوز جاذب ۰/۵ و ۱ گرم مشاهده شد و ضمن اینکه انتخاب دوز مناسب تأثیر بسزایی در کاهش هزینه‌های تصفیه به دنبال دارد به همین منظور وزن ۰/۳ گرم به‌عنوان جاذب بهینه انتخاب گردید.



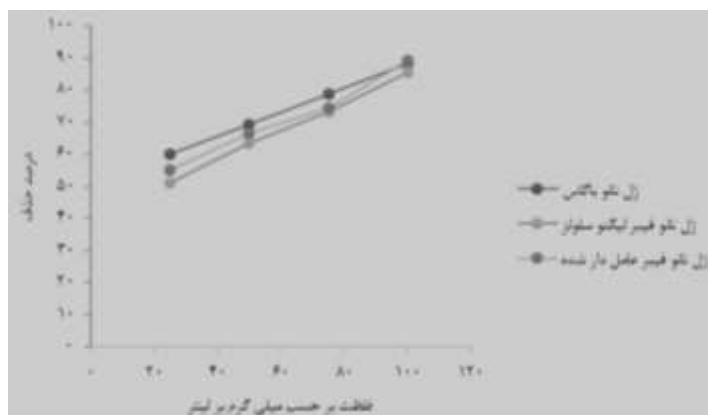
شکل ۱. بررسی وزن جاذب بر میزان درصد حذف فسفات (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $\text{pH}=5$)

بررسی pH: همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است با افزایش pH از ۳ به ۵ راندمان حذف فسفات بیشتر می‌گردد و از $\text{pH} 5$ به بعد به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل راندمان حذف کاهش می‌یابد. در واقع محیط اسیدی سبب شده که سایت‌های جذبی بر روی سطح جاذب فعال شده و باعث افزایش میزان حذف گردد. نتایج این بررسی نشان داد که بیشترین راندمان حذف در $\text{pH} 5$ با میزان درصد حذف ۹۱/۵۶، ۹۱/۴۸ و ۹۱/۷۸ به ترتیب برای هیدروژل‌های نانوذرات نیشکر، نانو الیاف لیگنین و نانو فیبریل سلولز عامل‌دار شده می‌باشد. در $\text{pH} 6$ تا ۸ راندمان حذف به شدت کاهش یافته که به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل در محلول و عدم اتصال گروه‌های یونی فسفات با بار منفی به سطوح ژل‌های جذبی می‌باشد.



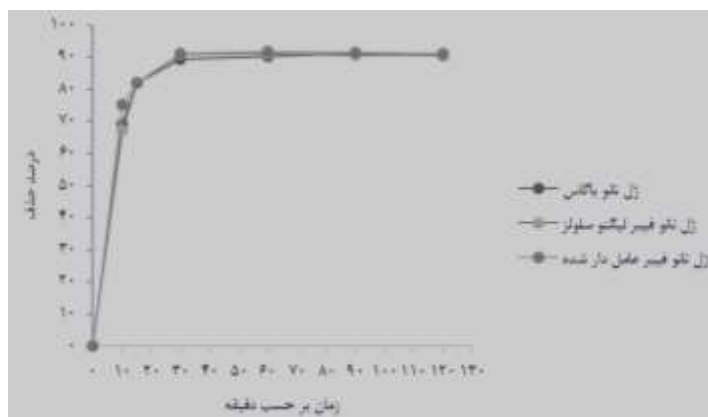
شکل ۲. بررسی pH بر میزان درصد حذف فسفات (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، وزن ۰/۲ گرم ژل نانو باگاس و ۰/۳ گرم نانو فیبریل و نانو الیاف لیگنوسلولز)

بررسی اثر غلظت: شکل ۳ تأثیر غلظت اولیه بر میزان حذف یون فسفات از پساب مزارع پرورشی را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد حذف به میزان ۸۸/۵۵، ۸۵/۷۴ و ۸۹/۴۱ به ترتیب برای هیدروژل‌های نانو ذرات نیشکر، نانو الیاف لیگنین و نانو فیبریل سلولز عامل دار افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان می‌تواند به علت افزایش برهم‌کنش یون‌های فسفات با مکان‌های جذبی بر سطح جاذب باشد. علت بالا بودن راندمان حذف در غلظت‌های بالا را می‌توان به ایجاد نیروی محرکه مناسب در محلول دانست که سبب می‌شود یون‌های فسفات جایگزین آنیون‌های موجود در سطوح جاذب‌ها شوند.



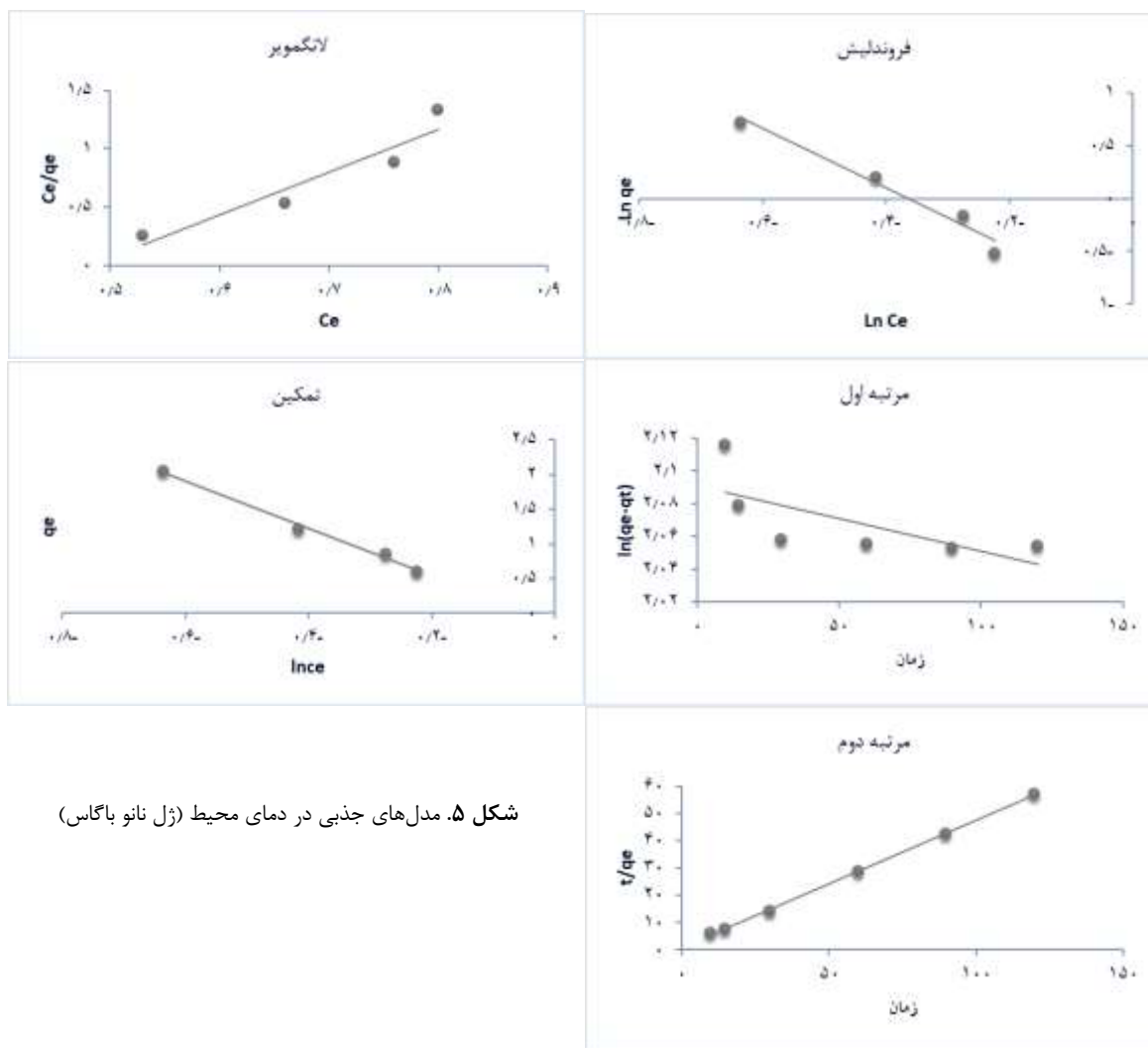
شکل ۳. بررسی غلظت جاذب بر میزان درصد حذف فسفات (زمان ۶۰ دقیقه، وزن ۰/۲ گرم نانو باگاس و ۰/۳ گرم نانو فیبریل و نانو الیاف لیگنین سلولز، pH=۵)

بررسی زمان تماس: زمان تماس، پارامتر مهمی در دسترسی ماده جذب‌شونده به گروه‌های عاملی سطوح جاذب‌کننده محسوب می‌شود که در دامنه‌های ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه برای آزمایش جذب در این مطالعه بررسی گردید. در زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه افزایش میزان درصد حذف برابر با ۸۹/۴۱، ۹۰/۹۲ و ۹۱/۱۴ به ترتیب برای هیدروژل‌های نانو ذرات نیشکر، نانو الیاف لیگنین و نانو فیبریل سلولز عامل دار مشاهده گردید که به علت افزایش سطح تماس یون فسفات با نانو ژل‌ها می‌باشد. بعد از آن به علت پر شدن سایت‌های فعال جذبی میزان جذب به حالت تعادل رسیده و در میزان جذب افزایش چشمگیری مشاهده نشد و زمان بهینه برابر با ۳۰ دقیقه محاسبه گردید (شکل ۴).



شکل ۴. بررسی غلظت جاذب بر میزان درصد حذف فسفات (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، وزن ۰/۲ گرم ژل نانو الیاف لیگنین و نانو ساختار ۰/۳ گرم نانو فیبریل سلولز، pH=۵)

مدل لانگمویر بر فرض جذب تک لایه و مکان‌های مشخص با انرژی یکسان بنا شده است. مدل فروندلیچ بر جذب سطحی غیرایده آل با توزیع غیریکنواخت بنا شده است. ضعف این مدل این است که در غلظت‌های پایین به خوبی پاسخ نمی‌دهد و مدل تمکین روابط جذب‌کننده و جذب‌شونده را به خوبی بیان می‌کند. داده‌های تعادلی جذب برای نانو جاذب ژل تفاله نیشکر با مدل لانگمویر، تمکین و فروندلیش مطابقت دارد که ثابت تعادل برای مدل لانگمویر برابر با $R^2 = 0/89$ برای مدل فروندلیش برابر با $R^2 = 0/96$ و برای مدل تمکین برابر با $R^2 = 0/99$ می‌باشد (جدول ۳) که نشان‌دهنده تطابق بیشتر با مدل تمکین می‌باشد. همچنین مدل سنتیکی طبق نتایج به دست آمده در جدول ۳ بیشترین تطابق را با مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد.



شکل ۵. مدل‌های جذبی در دمای محیط (ژل نانو باگاس)

داده‌های تعادلی جذب برای نانو ژل فیبرییل عامل‌دار شده برای مدل لانگمویر، تمکین و فروندلیش برابر با $R^2 = 0/78$ برای مدل لانگمویر، $R^2 = 0/86$ مدل فروندلیش و برای مدل تمکین برابر با $R^2 = 0/96$ می‌باشد (جدول ۴)، که بیشترین تطابق را با مدل فروندلیچ و تمکین نشان می‌دهد. به‌منظور بررسی ثابت‌های جذب از معادله لاگ‌گون (شبه مرتبه اول) و معادله هو (شبه مرتبه دوم) استفاده شد.

داده‌های تعادلی جذب برای نانوژل الیاف لیگنوسلولز بیشترین تطابق را با مدل لانگمویر و تمکین نشان می‌دهد که ثابت تعادل برای مدل لانگمویر برابر با $R^2 = 0/87$ و برای مدل تمکین برابر با $R^2 = 0/99$ می‌باشد (جدول ۵). سنتیک زمان تعادل و مسیر انجام واکنش را نشان می‌دهد که در نمودارهای ۵-۷ قابل مشاهده می‌باشد. به‌منظور بررسی ثابت‌های جذب از معادله لاگ‌گون (شبه مرتبه اول) و معادله هو (شبه مرتبه دوم) استفاده گردید که بیشترین کاربرد را در توصیف پروسه‌های جذب دارد و طبق نتایج به‌دست آمده در جدول ۵ بیشترین تطابق را با مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد.

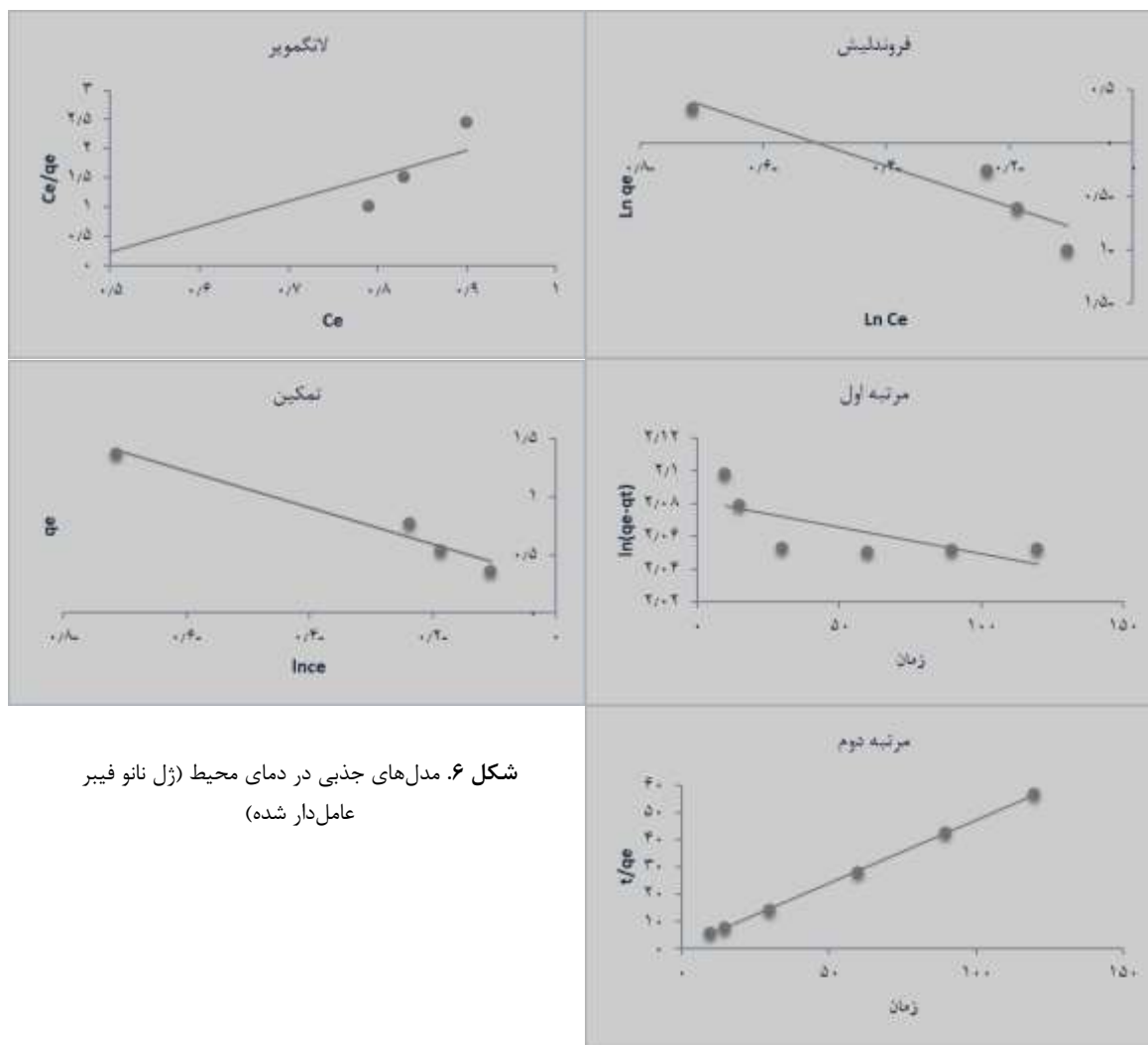
تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۸) نشان‌دهنده قطر و ساختارهای شبکه‌ای نانوژل‌ها در محدوده نانومتری است که کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند و میانگین قطر آن‌ها برابر با ۵۵ نانومتر، ۲۲/۸۳ و ۲۶/۱۱ نانومتر برای الیاف نیشکر، نانو فیبر سلولز و نانوفیبر لیگنوسلولز ارزیابی شده است.

جدول ۳. ضرایب جذبی (ژل نانو باگاس) استفاده شده در تحقیق حاضر

ضرایب جذب	لانگمویر	فروندلیش	تمکین	سنتیک مرتبه اول	سنتیک مرتبه دوم
K_L (l/mg^{-1})	۲/۱۲	*	*	*	*
q_m (mg/g^{-1})	۳/۶۵	*	*	*	*
R^2	۰/۸۹	*	*	*	*
K_f (l/mg^{-1})	*	۲/۷۷	*	*	*
$1/n$	*	۰/۳۵	*	*	*
R^2	*	۰/۹۶	*	*	*
K_T (l/mg^{-1})	*	*	۱/۰۴	*	*
B_T	*	*	۳/۴۲	*	*
R_2	*	*	۰/۹۹	*	*
K_1 (min^{-1})	*	*	*	۰/۰۰۰۴	*
q_e (mg/g^{-1})	*	*	*	۸/۰۸	*
R^2	*	*	*	۰/۴۹	*
q_e (mg/g^{-1})	*	*	*	*	۲/۱۷
K_2 (min^{-1})	*	*	*	*	۰/۲۱
R^2	*	*	*	*	۰/۹۹

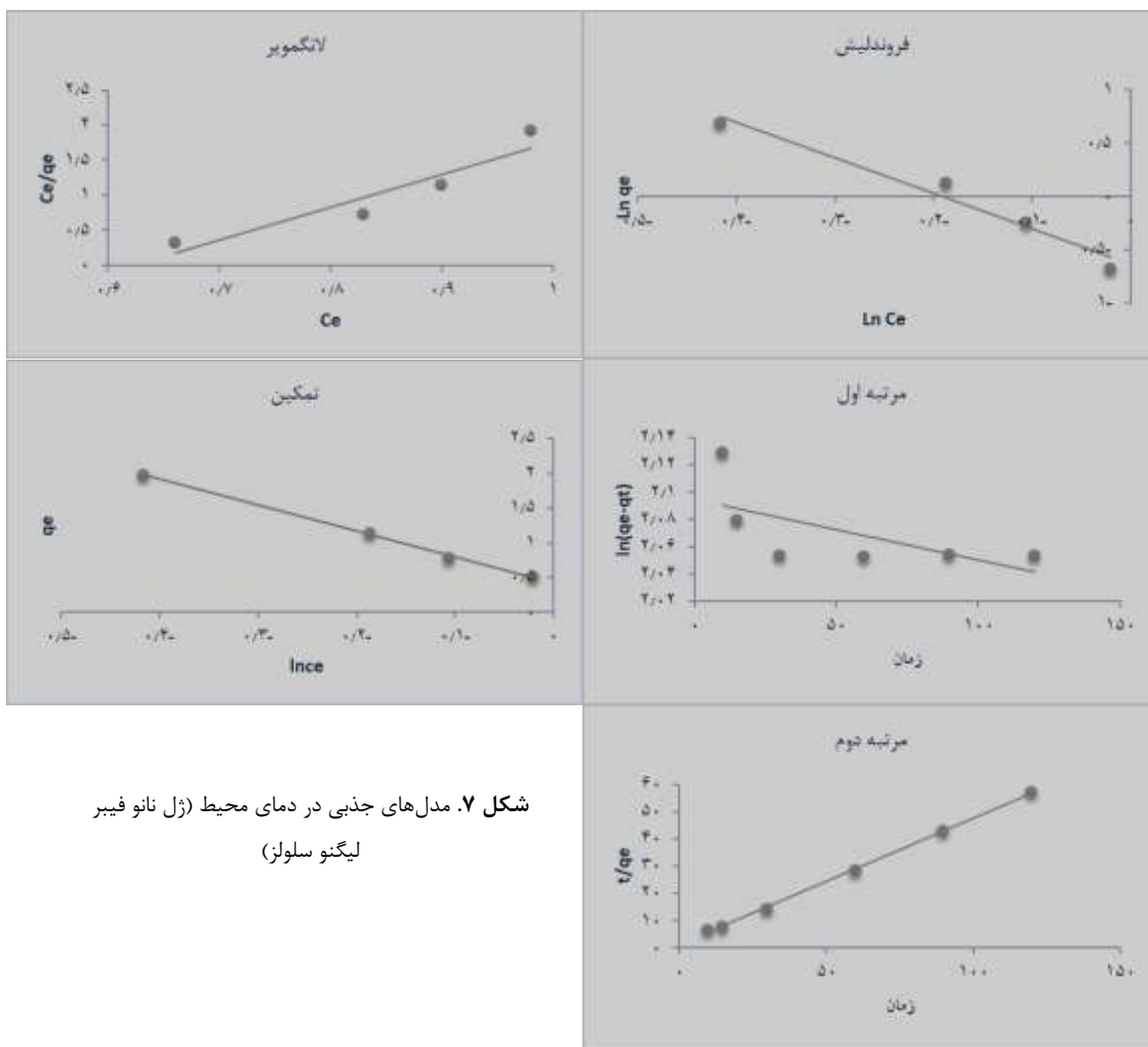
جدول ۴. ضرایب جذبی (ژل نانو فیبر عامل دار شده) استفاده شده در تحقیق حاضر

ضرایب جذب	لانگمویر	فروندلیش	تمکین	سنتیک مرتبه اول	سنتیک مرتبه دوم
K_L (l/mg^{-1})	۲/۲۷	*	*	*	*
q_m (mg/g^{-1})	۴/۳۳	*	*	*	*
R^2	۰/۷۸	*	*	*	*
K_f (l/mg^{-1})	*	۲/۶۳	*	*	*
$1/n$	*	۰/۵۲	*	*	*
R^2	*	۰/۸۶	*	*	*
K_T (l/mg^{-1})	*	*	۱/۱۸	*	*
B_T	*	*	۱/۵۷	*	*
R_2	*	*	۰/۹۶	*	*
K_1 (min^{-1})	*	*	*	۰/۰۰۰۳	*
q_e (mg/g^{-1})	*	*	*	۸	*
R^2	*	*	*	۰/۵۰	*
q_e (mg/g^{-1})	*	*	*	*	۲/۱۷
K_2 (min^{-1})	*	*	*	*	۰/۳۰
R^2	*	*	*	*	۰/۹۹

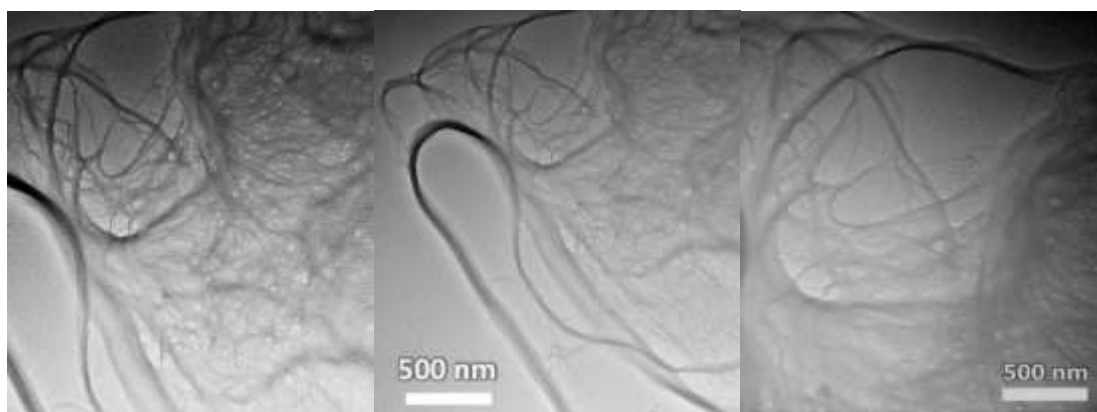


شکل ۶. مدل‌های جذبی در دمای محیط (ژل نانو فیبر عامل‌دار شده)

برای مشخص شدن گروه‌های عاملی تأثیرگذار در فرآیند جذب از آنالیز FTIR استفاده شد. با توجه به طول‌موج‌های محاسبه‌شده پیک 2995 تا 4000 cm^{-1} را می‌توان مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل مرتبط دانست. طیف 2890 مربوط به پیوند H-C-H و طیف 1640 مربوط به پیوند هیدروکسیل متصل به فیبریل‌ها می‌باشد (Xu et al., 2006). طیف‌های 1232 تا 1270 مربوط به پیوند C-O-C در گروه‌های آریل-الکیل اثر می‌باشد (Luo et al., 2010). باند قوی $1424/10$ cm^{-1} و $2915/12$ cm^{-1} مربوط به گروه‌های عاملی C-H می‌باشد و پیک $1731/09$ cm^{-1} را می‌توان به گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید مرتبط دانست (Guilherme et al., 2015). باند قوی $1731/09$ cm^{-1} را می‌توان به گروه‌های عاملی C=O که مربوط به گروه‌های کتون و کربونیل در لیگنین و همی سلولز می‌باشد مرتبط دانست و باند $1241/34$ مربوط به گروه‌های عاملی C-O مربوط به گروه آریل در لیگنین می‌باشد (Guo et al., 2009). باند 2890 را می‌توان به گروه‌های عاملی H-C-H مرتبط دانست (Morán et al., 2008). با توجه به اینکه اثرات الکترواستاتیکی در پروسه‌های جذبی نقش مهمی دارد می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات پیک‌ها و شدت آن‌ها مربوط به گروه‌های عاملی مؤثر بر فرآیند جذب می‌باشد. طراحی سیستم خروجی پساب مزارع پرورش ماهی با استفاده از مدل CSTR طراحی شده است (شکل ۱۰). راکتورهای جریان پیوسته تقریباً همیشه به صورت پایدار عمل می‌کنند. این نوع راکتور معمولاً در پروسه‌های صنعتی و نیمه‌صنعتی استفاده می‌گردد. مخلوط‌کننده به صورت مداوم برای انجام واکنش در فاز محلول عمل می‌کند. وابستگی زمانی، حرارتی و غلظت و سرعت در داخل راکتور وجود ندارد و هر متغیر در داخل راکتور ثابت است. چون دما و غلظت در همه جای مخزن ثابت است در خروجی مخزن هم به همان اندازه که درون مخزن موجود است در نظر گرفته می‌شود. ابعاد راکتور را می‌توانیم $D=1/7$.



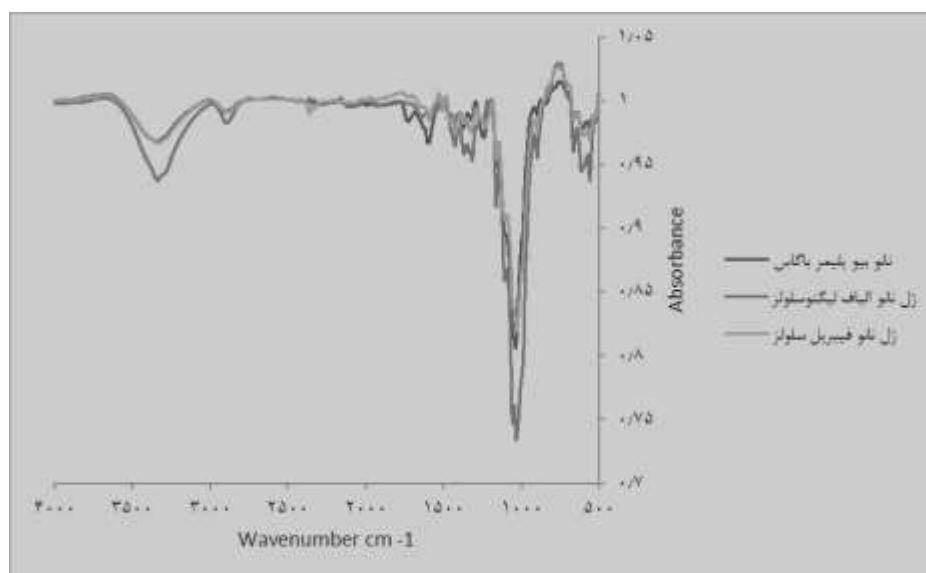
شکل ۷. مدل‌های جذبی در دمای محیط (ژل نانو فیبر لیگنو سلولز)



شکل ۸. تصاویر TEM به ترتیب از راست به چپ (ژل نانو باگاس، نانو فیبر سلولز و نانو فیبر لیگنو سلولز)

جدول ۵. ضرایب جذبی (ژل نانو فیبر لیگنو سلولز)

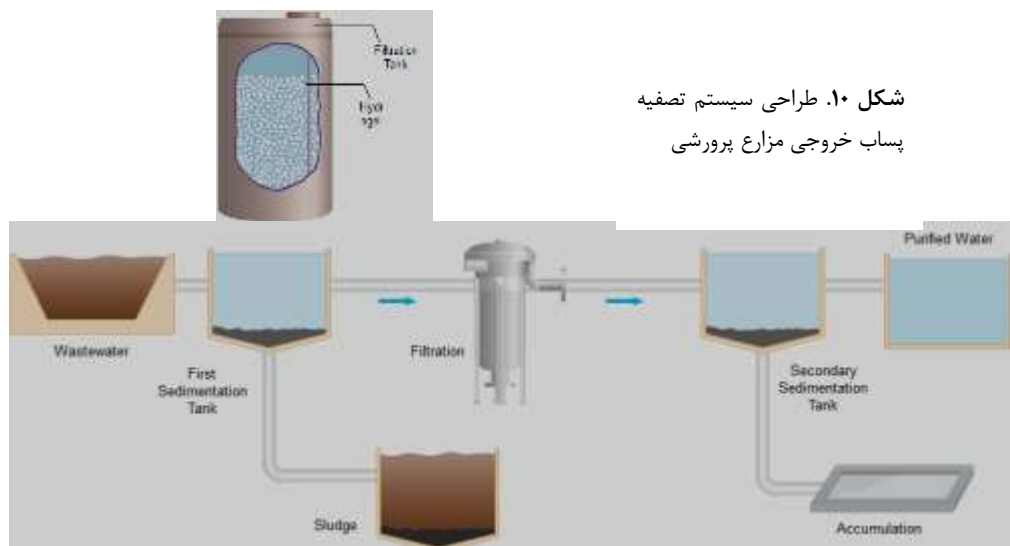
ضرایب جذب	لانگمویر	فروندلیش	تمکین	سنتیک مرتبه اول	سنتیک مرتبه دوم
K_L (l/mg^{-1})	۱/۶۶	*	*	*	*
q_m (mg/g^{-1})	۴/۶۷	*	*	*	*
R^2	۰/۸۷	*	*	*	*
K_f (l/mg^{-1})	*	۱/۸۵	*	*	*
$1/n$	*	۰/۳۰	*	*	*
R^2	*	۰/۹۶	*	*	*
K_T (l/mg^{-1})	*	*	۱/۱۰	*	*
B_T	*	*	۳/۷۶	*	*
R_2	*	*	۰/۹۹	*	*
K_1 (min^{-1})	*	*	*	۰/۰۰۰۴	*
q_e (mg/g^{-1})	*	*	*	۸/۰۸	*
R^2	*	*	*	۰/۴۱	*
q_e (mg/g^{-1})	*	*	*	*	۲/۱۷
K_2 (min^{-1})	*	*	*	*	۰/۱۹
R^2	*	*	*	*	۰/۹۹



شکل ۹. آزمون طیفسنجی (FTIR)

$L=2$ ، $H=1/5$ در نظر بگیریم (Askari hesni *et al.*, 2020; Fogler, 2006). حجم کل مخزن برابر با $4/54$ متر مکعب، مقدار مایع $4/24$ متر مکعب و فضای خالی $0/3$ متر مکعب، سطح جلویی $2/27$ مترمربع، مساحت جانبی $10/68$ مترمربع و مساحت کل ظرفیت $15/22$ مترمربع بود. مهم ترین پارامتر برای رآکتور طراحی شده، انرژی مورد نیاز برای اختلاط نانو ژل با پساب می باشد که با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود (Holland and Bragg, 1995).

شکل ۱۰. طراحی سیستم تصفیه
پساب خروجی مزارع پرورشی



$$P_A = P_0 \rho N^3 D_A^5$$

برای محاسبه P_0 به عدد رینولدز نیاز داریم که با استفاده از معادله ذیل محاسبه می‌گردد.

$$Re_M = \frac{\rho N D_A^2}{\mu} = \frac{(1000 \times 2 / 167 \times (0/0683^2))}{0/1} = 101/09$$

فرمول محاسبه شدت جریان و سرعت ورودی و خروجی مخزن: $V =$ حجم رآکتور، $F_{I0} =$ جریان ورودی، $F_I =$ جریان خروجی، $r_I =$ نرخ سرعت.

این مدل به صورتی طراحی شده است که شرایط جریان خروجی مطابق با شرایط جریان ورودی به مخزن باشد.

$$V = \frac{F_{I0} - F_I}{-r_I}$$

بحث

بر اساس سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران شماره ۸۷۲۶، میزان فسفات در آب مزارع پرورش ماهیان گرمابی باید بین $0/۲ - ۰/۵$ میلی‌گرم بر لیتر باشد. با توجه به اندازه‌گیری میزان فسفات در خروجی مزارع گرمابی در تحقیق حاضر، میزان فسفات $۴/۶۳$ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شده است که میزان بالایی می‌باشد. زمانی که این میزان فسفات وارد سیستم‌های آبی شود با تغلیظ آن با زهاب مزارع کشاورزی و صنعتی این مقدار چندین برابر خواهد شد به همین علت استفاده از جاذب‌های گیاهی که میزان فسفات خروجی مزارع پرورش ماهی را کاهش دهد می‌تواند اثرات سوء این ترکیبات را کاهش دهد. در این مطالعه نتایج نشان داد که نانو ژل‌های گیاهی قادر به کاهش فسفات به میزان کمتر از $۰/۵$ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند. اثر وزن جاذب: نتایج به‌دست‌آمده از اثر دوز جاذب بر میزان حذف نانو هیدروژل‌های گیاهی بیانگر انتخاب $۰/۲$ گرم وزن جاذب با میزان درصد حذف $۸۹/۰۱$ برای نانو ژل ضایعات نیشکر و $۰/۳$ گرم برای نانو ژل الیاف لیگنین و نانو ژل فیبریل عامل‌دار شده با میزان درصد حذف $۹۱/۶۹$ و $۹۱/۹$ به عنوان وزن بهینه انتخاب شد (شکل ۱).

با افزایش میزان وزن جاذب‌ها در نانو ژل‌ها به علت افزایش سایت‌ها و جایگاه‌های جذبی میزان درصد حذف افزایش می‌یابد. به علت غیراشباع ماندن بعضی از سایت‌های فعال و به علت انسداد و هم‌پوشانی جایگاه‌ها، با افزایش میزان جاذب بیش از مقدار بهینه ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. کاهش در راندمان حذف می‌تواند به علت کاهش در گرادیان غلظتی فسفات در اثر افزایش وزن جاذب باشد که به دنبال این کاهش نیروی پیش برنده حذف نیز کاهش می‌یابد. کاهش در راندمان اندازه ذرات در ابعاد نانو به علت افزایش نسبت سطح به حجم تأثیر مهمی بر فرآیندهای جذبی و رسیدن به مقدار بهینه و کاهش هزینه و حداکثر

جذب را فراهم می‌کند (Norisepehr *et al.*, 2013). اثر pH: pH از پارامترهای مهمی است که با تغییر بار یونی سطح، میزان جاذب و یونیزه شدن را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Vesali-Naseh and Abdollahi-Moghaddam, 2010). همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است میزان pH بهینه برای نانو هیدروژل‌ها بر اساس میزان درصد حذف، ۵ انتخاب شد که در این pH درصد حذف برابر با ۹۱/۵۶ برای ژل نانو باگاس، ۹۱/۷۸ برای ژل نانو فیبریل و ۹۱/۴۸ برای ژل نانو لیگنوسولوز محاسبه شد. در محدوده pH اسیدی به علت افزایش غلظت یون هیدروژن و اتصال این یون‌ها به گروه‌های آنیونی در سطح جاذب باعث شکل‌گیری جایگاه‌های فعال به‌منظور جذب فسفات می‌شود که با افزایش pH در محدوده بازی به علت افزایش و حضور یون‌های هیدروکسیل باعث ایجاد رقابت با یون فسفات در پر کردن جایگاه‌های هیدروژنی و کاهش میزان درصد حذف فسفات می‌شود. تشکیل یون‌های هیدروژن بر روی سطوح جذب‌کننده باعث افزایش تبادل یونی در محلول می‌شود.

بررسی اثر غلظت در شکل ۳ بیانگر افزایش درصد حذف با افزایش میزان غلظت در نانو هیدروژل‌های گیاهی است که در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان حذف برابر با ۸۸/۵۵، ۸۹/۴۱ و ۸۵/۷۴ درصد برای جاذب‌های نانو باگاس، نانو فیبریل و نانو الیاف لیگنوسولوز می‌باشد. در غلظت‌های پایین فسفات در محل و سایت‌های ویژه جذب‌شده و با افزایش غلظت سایت‌های ویژه اشباع‌شده و در محل‌های تبدالی جذب می‌شود (Hasehmi *et al.*, 2017). در مطالعه‌ای که بر روی حذف نیترات با استفاده از نانو کریستال سلولز باگاس انجام شد، نتایج نشان داد که غلظت بهینه برای حذف نیترات در این بررسی برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است (۹). افزایش درصد حذف با افزایش غلظت می‌تواند به علت افزایش نیروی رانش باشد (Jaafarzadeh *et al.*, 2012). بررسی اثر زمان در شکل ۴ نشان‌دهنده افزایش میزان حذف از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه است که به علت سایت‌های خالی زیاد در زمان‌های اولیه و افزایش میزان درصد حذف می‌باشد. ولی با افزایش زمان به علت پر شدن سایت‌های جذبی میزان حذف افزایش قابل‌توجهی نداشته است و فرآیند جذب به زمان تعادل می‌رسد. با افزایش زمان تماس امکان تماس بیشتر ماده آلاینده با گروه‌های عاملی در سطح جاذب افزایش می‌یابد (Bhatnagar *et al.*, 2010). زمان بهینه برای این جاذب‌ها با توجه به میزان درصد حذف ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در مدل لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه، با انرژی یکسان و برگشت‌پذیر صورت می‌گیرد.

در مدل لانگمویر q_m نشان‌دهنده میزان جذب یون‌های فسفات بر روی سطح جاذب به صورت تک لایه می‌باشد. این مقدار در ژل نانو الیاف لیگنوسولوز و فیبریل عامل دار شده بیشتر بود که نشان‌دهنده این است که مقدار بیشتری از یون فسفات برای ایجاد تک لایه نیاز می‌باشد؛ به همین علت ظرفیت جذب ژل نانو الیاف لیگنوسولوز و فیبریل نسبت به ژل نانو باگاس بیشتر است. لیگنوسولوز مشتق شده از همی سلولز، لیگنین و مقداری سلولز است که لیگنین موجود در آن به علت آروماتیک بودن در ساختار خود دارای گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و متوکسیل می‌باشد. خاصیت قطبی لیگنین بسیار قوی است و نقش مهمی در فرآیند جذب ایفا می‌کند. K_L در مدل لانگمویر در جاذب‌های ژل نانو بیو پلیمر، فیبریل عامل دار شده و الیاف لیگنوسولوز به ترتیب برابر با ۲/۱۲، ۲/۲۷ و ۱/۶۶ است. طبق ضریب K_L بیشترین انرژی جذب مربوط به نانو فیبریل عامل‌دار شده می‌باشد. در مدل فروندلیش K_f و n نشان‌دهنده ظرفیت و انرژی جذب می‌باشند (Ghodrat and Asrari, 2018)، که بیشترین مقدار K_f و n برابر با ۲/۷۷، ۰/۳۵ و ۲/۶۳، ۰/۵۲ مربوط به ژل نانو باگاس و فیبریل عامل دار شده می‌باشد. مقدار $1/n$ در معادله فروندلیچ مطلوبیت فرآیند جذب در مقادیر کمتر از ۱ را مشخص می‌کند که در این مطالعه مقادیر $1/n$ کمتر از ۱ بود. ثابت $1/n$ میل ترکیبی و ناهمگنی سطح جاذب را بیان می‌کند. هر چه K_f بزرگ‌تر باشد ظرفیت جذب جاذب هم افزایش می‌یابد (Bijari *et al.*, 2018) که این مقدار در نانو فیبریل عامل دار شده برابر با ۲/۶۳ و نانو باگاس ۲/۷۷ می‌باشد که نشان‌دهنده ظرفیت بسیار بالای این جاذب برای جذب یون فسفات می‌باشد. در نانو ژل‌های استفاده‌شده بیشترین تطابق R_L مربوط به مدل لانگمویر و تمکین می‌باشد. که مطلوب‌ترین حالت برای ژل نانو باگاس با R_L ۰/۹۹ برای مدل تمکین و ۰/۸۹ برای مدل لانگمویر می‌باشد. یکی از بررسی‌های مهم در پروسه جذب بررسی اثر زمان تماس در میزان جذب و ظرفیت جاذب است که به‌عنوان سنتیک مطرح می‌شود؛ همچنین زمان تعادل و مسیر واکنش را نشان می‌دهد (Rouniasi *et al.*, 2018).

نتایج سنتیک آزمایش در نانو ژل‌های گیاهی بیانگر تطابق بیشتر با مدل شبه مرتبه دوم می‌باشد. ضریب رگرسیون در مدل‌ها بیشتر تطابق را با مدل شبه مرتبه دوم با $R=0/99$ دارد. در جاذب‌های استفاده‌شده در این مطالعه مقدار R_L کوچک‌تر از ۱

می‌باشد که نشان‌دهنده مطلوب بودن ایزوترم و فرایند جذب می‌باشد. تطابق مدل‌های جذبی با مدل تمکین می‌تواند به دلیل توزیع ناهمگن سایت‌های جذبی و برهمکنش جذب‌شونده - جذب‌شونده باشد. از نتایج این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که نانو هیدروژل‌های گیاهی می‌توانند جاذب مناسب و باصرفه اقتصادی برای حذف فسفات از پساب مزارع پرورش ماهی باشند. ضمن آنکه بهینه‌های جذب برای نانو جاذب‌ها به ترتیب برابر با pH ۵، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز ۰/۲ برای هیدروژل‌های بیو پلیمر و ۰/۳ برای نانو فیبریل عامل دار شده و لیگنوسلولز می‌باشد.

منابع

- Ahmadpour, N., Sayadi, M., Falahi, M., Rezaei, M. 2015. Removal of phosphate by microalgae from municipal wastewater effluents: Lab Experiment. *Modares Journal of Biotechnology*. 6(2): 40-50.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T. 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 113: 170-183.
- Anggorowati, H., Jamilatun, S., Cahyono, R., Budiman, A. 2018. editors. Effect of hydrochloric acid concentration on the conversion of sugarcane bagasse to levulinic acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 291 p.
- Askari Hesni, M., Hedayati, S.A., Qadermarzi, A., Pouladi, M., Zangiabadi, S., Naqshbandi, N. 2020. Comparison ability of algae and nanoparticles on nitrate and phosphate removal from aquaculture wastewater. *Environmental Health Engineering and Management*. 6(3): 171-177
- Azadbakht, P., Pourzamani, H., Jafari Petroudy, R., Bina, B. 2017. Removal of nitrate from aqueous solution using nanocrystalline cellulose. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 5(2): 1-6.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 163(3): 317-23.
- Bijari, M., Younesi, H., Bahramifar, N. 2018. Optimization of activated carbon production by using K₂CO₃ at different temperatures for the removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 10(4): 483-500.
- Chen, S., Timmons, M.B., Aneshansley, D.J., Bisogni, J. 1993. Suspended solids characteristics from recirculating aquacultural systems and design implications. *Aquaculture*. 112(2-3): 143-55.
- Dong, F., Li, S., Jin, C., Liu, Z., Zhu, K., Zou, H. 2016. Effect of nanocellulose/chitosan composite coatings on cucumber quality and shelf life. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 98(3-4): 450-61.
- Feng, D., Li, M.L., Yan, I., Li, C. 2014. Preparation and properties of chitosan/nanocellulose composite films for food packaging. *Asian Journal of Chemistry*. 26: 5895-8.
- Fogler, H.S. 2006. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Arbor, A., (ed.). University of Michigan. 993 p.
- Ghodrat, M., Asrari, E. 2018. Comparative study of the performance of chitosan and chitosan adsorbents modified with Fe₃O₄ to eliminate erythromycin from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 10(4): 471-82.
- Guilherme, A., Dantas, P., Santos, E., Fernandes, F., Macedo, G. 2015. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 32(1): 23-33.
- Guo, G-L., Hsu, D-C., Chen, W-H., Chen, W-H., Hwang, W-S. 2009. Characterization of enzymatic saccharification for acid-pretreated lignocellulosic materials with different lignin composition. *Enzyme and Microbial Technology*. 45(2): 80-87.
- Hadilam, M., Afra, E., Yousefi, H. 2013. Effect of cellulose nanofibers on the properties of bagasse paper. *Forest and Wood Products*. 351-366.
- Holland, F.A., Bragg, R. 1995. *Fluid Flow for Chemical Engineers*: Edward Arnold. 308 p.

- Jaafarzadeh, N., Ahmadi, M., Amiri, H., Yassin, M.H., Martinez, S.S. 2012. Predicting fenton modification of solid waste vegetable oil industry for arsenic removal using artificial neural networks. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 43(6): 873-8.
- Konyeh, F., Zeraatpisheh, F., Hassanahmadi, E. 2019. Study on the efficiency of ammonia removal from effluents of rainbow trout farm by lilaki's coal (*Gleditschia caspica*), coral shell and steel wool. *Iranian Scientific Fisheries Journal*. 27(6): 47-56.
- Luo, L., Van der Voet, E., Huppes, G. 2010. Biorefining of lignocellulosic feedstock—technical, economic and environmental considerations. *Bioresource Technology*. 101(13): 5023-5032.
- Morán, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P., Vázquez, A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. 15(1): 149-159.
- Norisepehr, M., Golbaz, S., 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(1): 9-11.
- Omrani, S., Dorri, M.A. 2017. The pollution effects of nitrate and phosphate on eutrophication status in Gomishan international Wetland. *Journal of Environmental Studies*. 43(1): 101-115.
- Rouniasi, N., Monavari, S., Abdoli, M., Baghdadi, M., Karbasi, A. 2018. Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology. *Iranian Journal of Health and Environment*. 11(2): 197-214.
- Vesali-Naseh, M.R., Abdollahi-Moghaddam, E. 2010. Copper Removal from Industrial Wastewater Using Acrylic-Based Wheat. Willey. 401 p.
- Wegner, T.H., Jones, E.P. 2009. A fundamental review of the relationships between nanotechnology and lignocellulosic biomass. *The Nanoscience and Technology of Renewable Biomaterials*. 1: 1-41.
- Xu, F., Sun, J., Liu, C., Sun, R. 2006. Comparative study of alkali-and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Research*. 341(2): 253-61.