

بررسی میزان حذف کروم (VI) توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا از محلول آبی

عادل الماسی نهنجی، لیلا مهدویان*

دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود، دانشکده فنی مهندسی، گروه شیمی، لرستان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۲/۱۶ : تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۸

چکیده

زمینه و هدف: هدف این مطالعه، بررسی میزان حذف کروم (VI) توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا از محلول آبی می باشد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش ابتدا نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا سنتز شده و توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM)، (TEM) و طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) اندازه و شکل سطح آن مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس از نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا، برای جذب سطحی کروم (VI) در محیط آبی به عنوان جاذب استفاده شد.

یافته‌ها: با انجام آزمایشات متعدد شرایط بهینه محیطی برای بالا بردن کارایی این جاذب ارزیابی گردید، بهترین دز جاذب ۰/۲ گرم، بالاترین جذب در غلظت ۸ppm برای یون کروم شش، بهترین pH برابر شش و نیز بهترین زمان ماندگاری ۵۰ دقیقه در دمای ۲۹۸K ارزیابی گردید. پس از استخراج شرایط بهینه معادلات و ایزوترم‌های جذب سطحی بررسی و پارامترهای ترمودینامیکی آنها محاسبه گردید. فرآیند جذب سطحی کروم (VI) بر روی نانو کامپوزیت کیتوسان - کتیرا از همدمای تمکین تبعیت کرد.

نتیجه‌گیری: پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس، تغییرات آنتالپی استاندارد و تغییرات آنتروپی استاندارد نشان داد که فرآیند جذب سطحی فلز کروم (VI) به صورت خود به خودی و گرماده می باشد و برای مطالعات سنتتیک انجام شده در این تحقیق از مدل های لاگرگرن، هو، الویچ و نفوذ درون ذره ای استفاده شده است، نتایج نشان می دهند این جذب از سنتتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا، یون کروم ۶، جذب سطحی، مدل الویچ، مدل نفوذ درون ذره ای.

مقدمه

تکنولوژی در سالهای اخیر با رشدی سریع و گسترشی فوق العاده در بسیاری از شاخه های علوم راه یافته است و از آن یک تکنولوژی کلیدی و تاثیرگذار در علوم و صنعت یاد می شود و فناوری نانو طی مدت کوتاهی که از ظهور آن می گذرد کاربردهای مختلفی در صنایع گوناگون یافته است. بالطبع صنعت آب نیز بعنوان یکی از پایه های اساسی حیات از این مسئله مستثنی نبوده و امروزه شاهدیم که در بخش های

جذب سطحی، فرایندی است که در حجم های بالایی از پساب ها و فاضلاب های صنعتی برای حذف آلاینده های معدنی و آلی به کار می رود. یکی از جاذب های پر کاربرد در این زمینه نانو مواد می باشند^۱. فناوری نانو، گستردگی بسیاری در حوزه های کاربردی، صنایع و علوم پیدا کرده است و یک فناوری بسیار مهم برای همه کشورها به حساب می آید^{۲-۵}. این

* دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود، دانشکده فنی مهندسی، گروه شیمی، لرستان، ایران
ایمیل: Mahdavian_leila@yahoo.com - شماره تماس: ۰۲۱-۶۶۴۳۳۲۶۲۶

سل-ژل، لایه های فیلمی تهیه می‌گردد (به روش نانو)، سپس جذب فلز کروم بر روی آن بررسی و توسط معادلات ترمودینامیکی و سنتیکی جذب مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

جهت تهیه محلول استوک کروم، از نمک فلزی $K_2Cr_2O_7$ استفاده و برای تنظیم pH محیط از HCl و NaOH استفاده شد. ابتدا یک محلول ppm 1000 از دی کرومات پتاسیم به عنوان محلول استاندارد ساخته و با اسید نیتریک 50 درصد حجمی به حجم رسانده شد و سپس از این محلول و با استفاده از آب دیونیزه محلول ppm 100 تهیه و در انتها غلظت‌های مختلفی از آن بین 2 تا 12 ppm تهیه گردید. لازم به ذکر است برای افزایش دقت در روش آزمایشگاهی، تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد.

برای تهیه نانو ذرات کتیرا از صمغ کتیرای ورقه ای و شفاف بومی ساوجبلاغ استفاده شد. برای این منظور مقدار 2/0-12/0٪ از صمغ کتیرا را با مخلوط آب: اتانول (نسبت حجمی 70:30) برای دیسپرسیون کتیرا بکار برده شد و سپس به روش کلئیدی در مقیاس 30-50 نانو تهیه گردید.

برای تهیه نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا ابتدا مقدار 4/9 گرم از نانو ذرات کیتوسان (تولید fluka به شماره 48877، با ویسکوزیته 200-800 سانتی پواز، وزن مولکولی متوسط و درجه استیل زدایی 75-85٪) در 150 میلی لیتر 2- پروپانول حل و به مدت زمان 30 دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس به محلول شیری رنگ به دست آمده 8 میلی لیتر مونواتانول آمین به صورت قطره قطره اضافه شد. سل حاصل به مدت 2 ساعت در دمای 60 درجه سانتیگراد روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و با نانو ذرات کتیرا مخلوط می‌شود. در همین حین مقداری آب مقطر را به صورت قطره قطره به آن افزوده تا محلول شروع به رسوب دادن کرد. رسوب با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا و چندین بار با آب مقطر

مختلف آن، از جمله؛ ساخت سدها، حفاظت خطوط لوله انتقال آب، تصفیه آب و پساب ها، شیرین سازی آب و غیره، کاربرد یافته است.

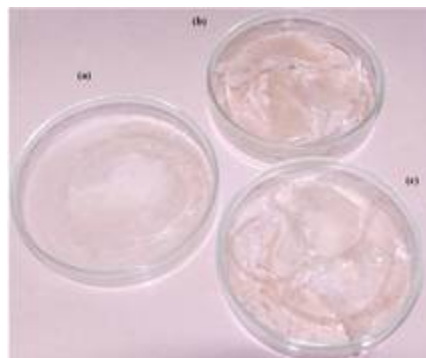
یون‌های فلزات سنگین پایدار بوده و به صورت طبیعی تجزیه نمی‌شوند و یکی از عمده ترین آلاینده های آب به شمار می‌روند که اگر غلظت شان بالاتر از حد مجاز باشد بر سیستم ایمنی و بیولوژیکی بدن تاثیر می‌گذارد^{6,7}. بنابراین به منظور کاهش اثرات زیست محیطی این فلزات سنگین در پساب صنعتی، لازم است این فلزات کاملاً جدا گشته یا غلظت آن‌ها به حداقل غلظت استاندارد رسانیده شود. از بین فلزات سنگین، کروم به علت درصد بالای انحلال آن در آب از مهمترین عناصر آلوده‌کننده‌ی آب‌های سطحی و زیرزمینی محسوب می‌شود. ترکیبات کروم عمدتاً در محیط به صورت سه ظرفیتی و شش ظرفیتی هستند. کروم سه ظرفیتی یک عنصر ضروری در انسان است و اثر سمی کمتری نسبت به کروم شش ظرفیتی دارد و به عنوان عامل سرطان‌زا شناخته شده است. پساب صنایع رنگ، آبکاری، صنایع چرم و استخراج معدن حاوی مقداری یون‌های Cr(VI) می‌باشد⁸.

برای جداسازی و بازیافت فلزات روش‌های مختلفی مانند: رسوب‌دهی⁹، تبدیل یونی¹⁰، فرایندهای غشایی¹¹، الکترولیز¹² و جذب سطحی¹³. جذب سطحی در مقایسه با دیگر روش‌ها با توجه به بازدهی بالا، کنترل آسان و هزینه‌های عملیاتی کمتر می‌تواند یک فرآیند جایگزین مناسب تلقی گردد. فرایند جذب سطحی به جاذبی با ویژگی‌هایی مانند: مساحت سطح ویژه بالا، بازدهی زیاد، عمر و مقاومت مکانیکی مناسب نیاز دارد¹⁴. از بین جاذب‌های مختلف، نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا به علت توجه‌پذیری اقتصادی و بازدهی بالای جذب مورد توجه می‌باشد. کتیرا و کیتوسان پلیمرهای طبیعی آبدوستی هستند که می‌توانند مقادیر زیادی از آب را جذب کرده و در نهایت در مقادیر اضافی از آب حل شوند و محلولی با ویسکوزیته بالا تشکیل دهند. در این مطالعه از آلیاژ کتیرا و کیتوسان به روش

نانو کامپوزیت ها از دو فاز تشکیل شده اند، فاز اول یک ساختار بلوری است که در واقع پایه یا ماتریس نانوکامپوزیت محسوب می شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. فاز دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتری باشد که به عنوان تقویت کننده (مواد پرکننده) به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و... در درون فاز اول (ماده پایه) توزیع می شوند. نانوکامپوزیتی که در این پژوهش به عنوان جاذب برای جذب یون شش ظرفیتی فلز سنگین کروم مورد استفاده قرار گرفته است متشکل از دو فاز کتیرا (فاز پایه) و نانو ذرات کیتوسان (پرکننده) می باشد.

پیک در ناحیه 3416 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H می باشد. طیف FT-IR متعلق به نانو کامپوزیت که در شکل ۲ نشان داده شده که شامل نوار جذبی در ناحیه 3760 cm^{-1} مربوط به قله ترکیبی از OH و NH_2 گروه کششی ارتعاشی کیتن است، قله های جذبی در 2971 cm^{-1} مربوط به کششی نامتقارن O-H، قله های جذبی از 1560 تا 1660 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل متصل به آمید و نوارهای جذبی از 1020 تا 1150 را می توان به C-O-C کششی نامتقارن نسبت داد.

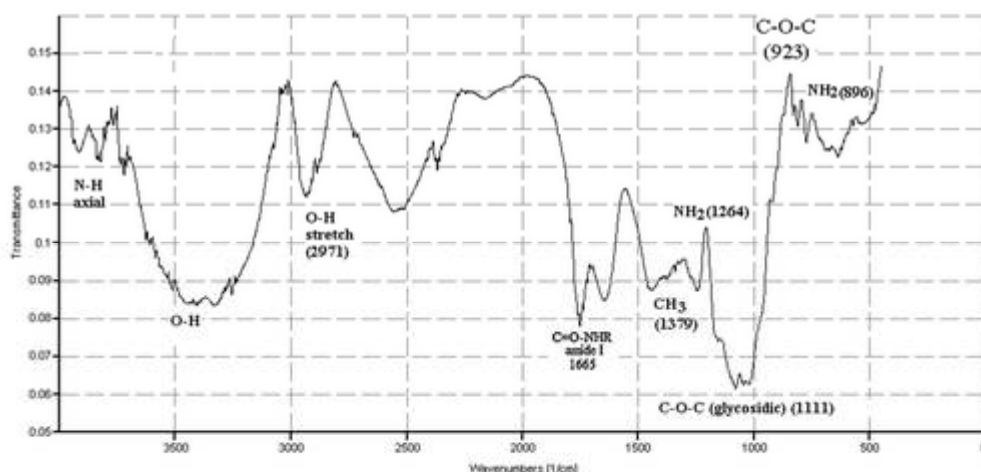
شسته شد و در انتها جهت خشک سازی به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. شکل ۱ نمونه ای از نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا را نشان می دهد.



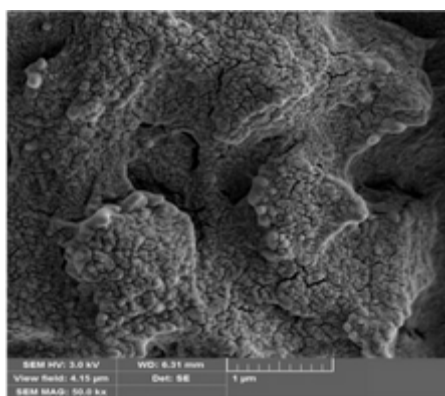
شکل ۱: لایه فیلمی نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا، (a) نانوکامپوزیت قبل از خشک شدن، (b) نانو کامپوزیت بعد از ۱۲ ساعت، (c) نانو کامپوزیت بعد از ۲۴ ساعت در آون.

جهت بررسی اندازه نانو کامپوزیت تولید شده از دستگاه FT-IR مدل Perkin Elmer Spectrum (شکل ۲) و برای مطالعه مورفولوژی سطح از دستگاه SEM (scanning electron microscope) ساخت شرکت KYKY مدل EM3200 (اشکال ۳ و ۴)، و میکروسکوپ تونلی روبشی (TEM) مدل EM900 ساخت شرکت Zeiss آلمان در مرکز تحقیقات کفا (شکل ۵) استفاده گردید.

نانوکامپوزیت عبارت است از کامپوزیتی که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد.



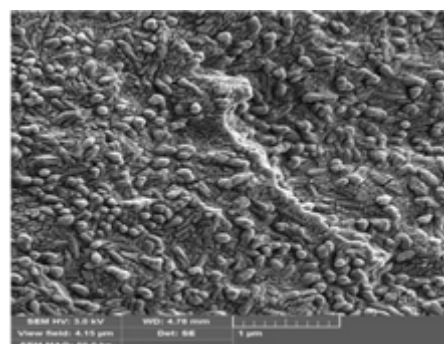
شکل ۲: طیف FT-IR نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.



شکل ۴: تصویر مورفولوژی SEM سطح کیتیرا به همراه نانو ذرات کیتوسان و تشکیل نانو کامپوزیت با وضوح بهتر (WD:6.31mm).

افزودن نانو کیتوسان به کیتیرا باعث افزایش دانسیته پیوندهای عرضی شده و سطحی یکنواخت تر حاصل می شود. همچنین سطح کویر مانند این نمونه نشان دهنده ی بخار شدن حلال می باشد که باعث ایجاد ریزترک شده است. از این تصویر همچنین می توان نتیجه گرفت که آلباژ ساخته شده کاملاً همگن بوده و جدایی فازی در آن رخ نداده است. با توجه به شکل ۴ متوجه تغییراتی بر روی سطح کامپوزیت می شویم که این برآمدگی ها نشان دهنده ی میزان رشد پیوندهای عرضی در ساختار آن می باشد. شبکه ای شدن آن طی یک فرایند سه بعدی رخ می دهد که در طی آن اگر رشد زنجیرها از روی سطح ماده

در طیف مادون قرمز-فوریه متعلق به نانو کامپوزیت نوار جذبی 3463 cm^{-1} گسترده و قوی تر شده و به 3650 cm^{-1} جابجا می شود که نشان دهنده تعامل قوی بین این گروه ها می باشد و قله جذبی در ناحیه 892 cm^{-1} که مربوط به اتصال گروه آمید است. همانطور که در شکل ۲، طیف FT-IR نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا مشاهده می شود قله جذبی نواحی آمین و کربوکسیل نشان دهنده ایجاد پیوند مابین آنها توسط این گروه های عاملی می باشد. پس از تهیه کامپوزیت کیتوسان-کتیرا ساختار درونی آن در مقیاس نانو توسط تصاویر میکروسکوپی SEM توسط دستگاه (دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\TESCAN-LMU) در شکلهای ۳ و ۴ مورد بررسی قرار می گیرد.



شکل ۳: تصویر مورفولوژی SEM سطح کیتیرا به همراه نانو ذرات کیتوسان و تشکیل نانو کامپوزیت (WD:4.78 mm).

کیتوسان-کتیرا نشان می‌دهد هر چه غلظت نانو ذرات کیتوسان کمتر باشد، اندازه نانو ذرات تولیدی بر روی سطح کامپوزیت کاهش پیدا می‌کند و یکنواختی بهتری در نانو کامپوزیت ایجاد می‌شود.

مدل‌های جذب

برای ارزیابی ایزوترم‌های جذب یون کروم شش ظرفیتی بر روی نانو کامپوزیت، غلظت‌های متفاوت از این یون را در شرایط بهینه: pH=6، دما 298 کلوین در برابر 0/2 گرم جاذب قرار داده و میزان جذب آن را توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری می‌نماییم. q میزان جذب فلزات (C_e) بر روی جاذب (m) بر حسب گرم از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$q = C_e / m \quad (1)$$

جهت تحلیل و ارزیابی ایزوترم‌های جذب جاذب‌ها از مدل‌های لانگمیر 15، فرنللیچ 16، بت 17، تمکین 18، 19 و داینین-رادشکوویچ 20، 21 استفاده می‌شود که: ایزوترم جذب لانگمیر، یکی از قوانین معتبر جذب فیزیکی به وسیله بیومس‌های غیر زنده است که در بسیاری از موارد صادق می‌باشد. برای جذب تک لایه ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب یکسان، بکار می‌رود. رابطه اصلی مدل لانگمیر:

$$q = (q_m \cdot K_L \cdot C) / (1 + K_L C) \quad (2)$$

رابطه خطی آن:

$$C/q = 1/(q_m \cdot K_L) + (C/q_m) \quad (3)$$

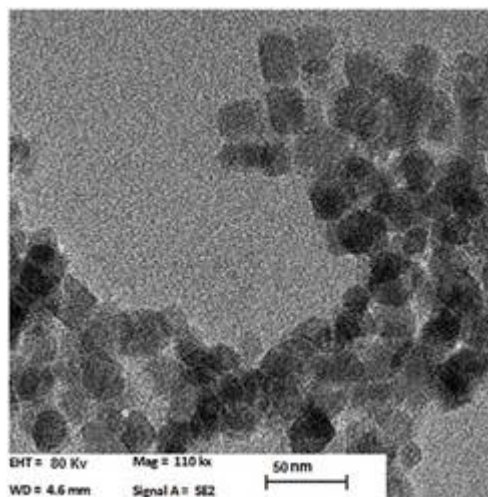
ایزوترم فرنللیچ، برای جذب روی سطح ناهمگن معتبر است که رابطه اصلی مدل فرنللیچ:

$$q = KC^{1/n} \quad (4)$$

رابطه خطی آن:

آغاز شود به آن تجمع خارجی و چنانچه رشد زنجیرها از توده رخ دهد به آن تجمع داخلی مولکولی می‌گویند که زمانی که این تجمع‌ها از نوع خارجی باشند مورفولوژی سطح ماده لوله ای شکل یا به عبارتی شبه کرم می‌شود. البته این پدیده فقط در اوایل شبکه ای شدن رخ می‌دهد و چنانچه نانو کیتوسان همچنان در سیستم باشد این مورفولوژی تغییر کرده و به سطحی تپه گون تبدیل می‌شود.

آنچه که ما از تصویر 3 و 4 در می‌یابیم علاوه بر تصدیق این پدیده بیانگر حساسیت آلیاژ سنتزی نسبت به حضور نانوکیتوسان می‌باشد. اگر به تصویر 4 دقت کنیم میزان تجمع‌های مولکولی نانوکیتوسان می‌باشد ولی میزان رشد آنها بیشتر بوده و میتوان نتیجه گرفت که افزایش درصد نانوکیتوسان مثل افزایش عوامل هسته زا در پلیمریزاسیون رادیکالی می‌باشد که این امر سبب افزایش رخداد تجمع‌هایی کوچکتر و افزایش شبه کرم‌هایی روی سطح می‌شود. پس نانوکیتوسان باید با سطح کتیرا واکنشی داده باشد که هم آبدوستی آن کاهش و هم واکنش پذیری آن افزایش می‌یابد که این میتواند نتیجه تشکیل نمک‌های آبریزی روی سطح زنجیرهای آلیاژ باشد.



شکل 5: تصویر TEM از نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا نقاط تیره میزان رشد نانو ذرات کیتوسان در فاز کتیرا می‌باشد.

تصویر TEM بدست آمده (شکل 5) از نانوکامپوزیت

یون های فلزی در محلول (mg.l^{-1})، b_T ثابت ایزوترم تمکین، A_T ثابت پیوند تعادل ایزوترم تمکین (l.g^{-1})، R ثابت عمومی گازها، T دمای جذب، q_s میزان اشباع یون جذب شده و K_{ad} ثابت ایزوترم دابینین-رادشکوویچ ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$) که متوسط انرژی آزاد E برای واجذب مولکول های جذب شده (kJ/mol)

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right]$$

و BDR ثابت هم دمای ایزوترم دابینین-

رادشکوویچ است.

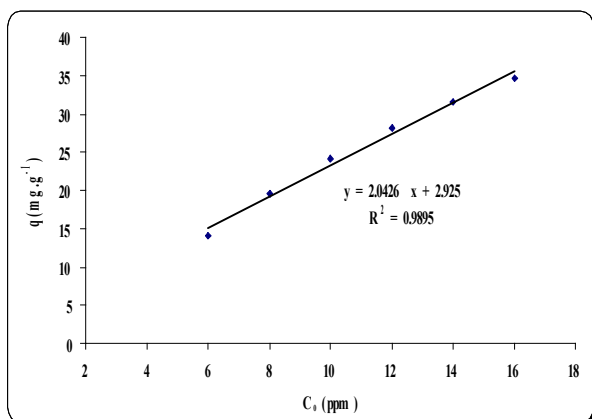
نتایج

- اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

با افزایش غلظت کروم میزان یون جذب شده افزایش یافته که با توجه به راندمان جذب مطابق معادله (۱۲) بهترین راندمان برای غلظت ۸ppm آمده است.

$$R\% = (C_o - C_e) / C_e \quad (12)$$

که داده های آن در جدول ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۶: میزان جذب یون کروم شش ظرفیتی در برابر ۰/۲ گرم نانو کامپوزیت تازه تهیه شده.

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (5)$$

رابطه اصلی مدل بت:

$$q = (K_B.C q_m) / \{ (C_s - C) [1 + (K_B - 1)(C / C_s)] \} \quad (6)$$

رابطه خطی آن:

$$C / [(C_s - C)q] = (1 / K_B q_m) + \{ [(K_B - 1) / K_B q_m] (C / C_s) \} \quad (7)$$

ایزوترم تمکین به برهمکنش جاذب و جذب شونده مرتبط

است و تابع دمای محیط است که رابطه اصلی مدل تمکین:

$$q = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C) \quad (8)$$

رابطه خطی آن:

$$q = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C) \quad (9)$$

ایزوترم دابینین-رادشکوویچ بطور کلی به مکانیسم جذب با یک تابع توزیع گوسی بر روی سطوح ناهمگن بیان می شود که بیشتر برای حل شونده های بسیار فعال با غلظت های متوسط سازگار است، رابطه اصلی آن:

$$q = q_s \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (10)$$

و ε ثابت ایزوترم دابینین-رادشکوویچ

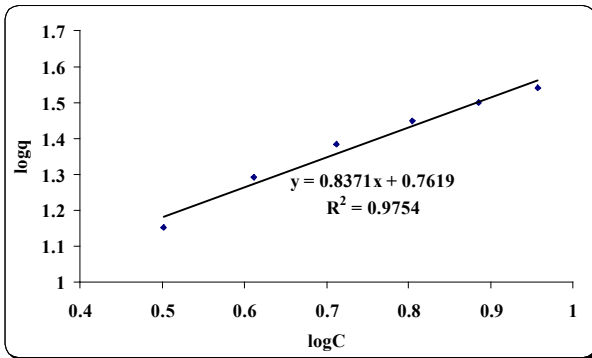
$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C} \right]$$

که رابطه خطی آن:

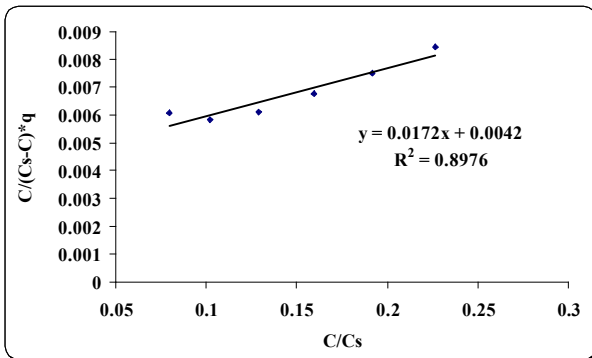
$$\ln q = \ln q_s - K_{ad} \varepsilon^2 \quad (11)$$

که در روابط فوق، q میزان یون جذب شده توسط جاذب (mg.g^{-1})، C ، C_o غلظت باقیمانده و اولیه فلز در محلول (mg.l^{-1})، K_L ثابت تعادل لانگمیر وابسته به انرژی جذب (l.mg^{-1})، q_m میزان فلز مورد نیاز برای تشکیل یک لایه (mg.g^{-1})، K ثابت ایزوترم فرنللیچ که نشان دهنده قدرت جذب (mg.g^{-1})، n ثابت تعادل فرنللیچ که نشان دهنده انرژی پیوندی فلز و جاذب، K_B ثابت ایزوترم بت، C_s غلظت اشباع

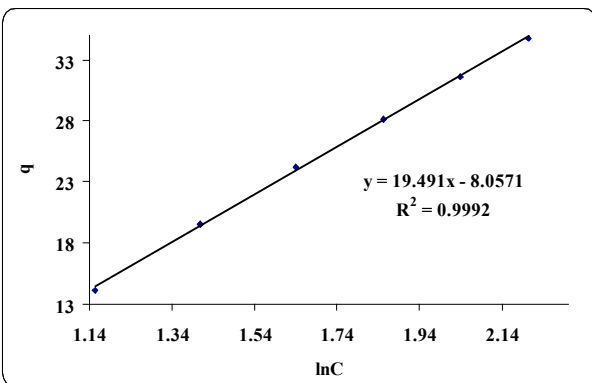
عادل الماسی نهنجی و همکاران



شکل ۸: ایزوترم فرنلیدج برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.



شکل ۹: ایزوترم بت برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.



شکل ۱۰: ایزوترم تمکین برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.

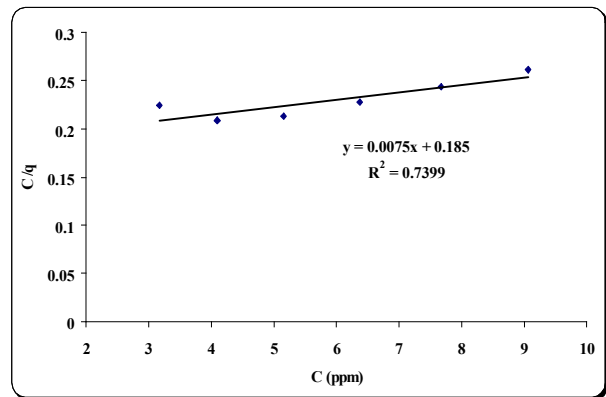
جدول ۱: مقدار و راندمان جذب یون کروم شش ظرفیتی بر روی نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.

C_0 /ppm	C_t /ppm	q /mg.g ⁻¹	R%
۶	۳/۱۷	۱۴/۱۵	۸۹/۲۳
۸	۴/۰۹	۱۹/۵۷	۹۵/۷۲
۱۰	۵/۱۶	۲۴/۲۰	۹۳/۸۱
۱۲	۶/۳۸	۲۸/۱۰	۸۸/۱۰
۱۴	۷/۶۸	۳۱/۶۳	۸۲/۴۰
۱۶	۹/۰۶	۳۴/۷۳	۷۶/۷۰

C_t مقدار یون باقیمانده در محلول پس از جذب.

ایزوترم های جذب

جهت تعیین ایزوترم جذب نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا جذب در برای غلظت های مختلف یون کروم شش ظرفیتی قرار گرفته و معادلات ایزوترم جذب برای آن ارزیابی می شود که داده های حاصل از آزمایش های ایزوترم جذب با استفاده از روش همبستگی، تجزیه و تحلیل گردید. در اشکال ۷-۱۱ مدل های خطی ایزوترم لانگمیر، فرنلیدج، بت، تمکین و دابینین-رادشکویچ بر روی داده های حاصل از جذب یون کروم شش ظرفیتی قابل مشاهده است.

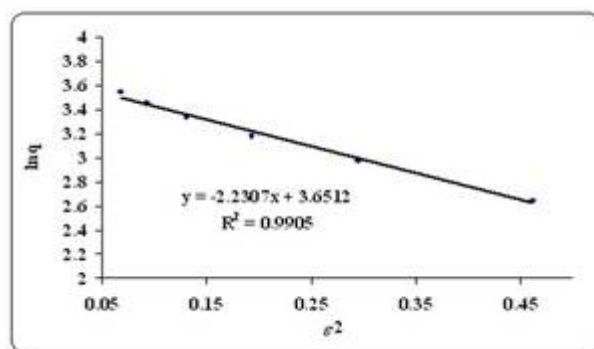


شکل ۷: ایزوترم لانگمیر برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.

با توجه به ضریب همبستگی (R^2) مدل های خطی فوق برای این جاذب مدل تمکین با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ و سپس مدل دابینین-رادشکوویچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ می باشد که ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان های جذب محدود و یکسان معتبر است. در این مدل انرژی جذب آلاینده بدون انتقال آن بر روی سطح در نظر گرفته می شود. از ویژگی های این مدل پارامتر تعادلی R_L که از رابطه

$$R_L = \left[\frac{1}{1 + (1 + K_L C_o)} \right]$$

بدست می آید، می باشد^{۲۲}.



شکل ۱۱: ایزوترم دابینین-رادشکوویچ برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.

بحث

جدول ۲ ثابت های مدل های مذکور را نشان می دهد و

جدول ۲: پارامترها و ضرایب همبستگی معادلات ایزوترم جذب یون کروم شش ظرفیتی بر روی نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.

Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			BET isotherm		
K_L	q_m	R_L	R^2	n	K	R^2	K_B	q_m	R^2
۰/۰۴۱	۱۳۳/۳۳	۰/۴۵	۰/۷۴	۱/۱۹	۵/۷۸	۰/۹۸	۵/۰۹	۴۶/۷۳	۰/۹۰
Temkin isotherm				Dubinin-Radushkevich isotherm					
B	A	b_T	R^2	K	q_m	R^2	E		
۱۹/۴۹	۰/۶۶۱	۱۴۲/۹۰	۰/۹۹۹	-۲/۲۳	۳۸/۸۲	۰/۹۹۱	۰/۴۷۳		

$1/n$ شدت جذب را نشان می دهد اگر $n=1$ باشد فضای بین دو فاز مستقل از غلظت می باشد و برای جذب نرمال مقدار $1/n$ زیر یک و برای همپوشانی جذب مقدار آن بالای یک می باشد^{۲۳}. که در این مطالعه مقدار آن برابر ۰/۸۳ است که نشان دهنده جذب نرمال است.

مدل ایزوترم جذب بت که برای جامدات بیان می شود در این مدل سطح جاذب را همگن در نظر گرفته اند که دارای مکان های مشخصی جهت جذب، جذب شونده است و هر مکان توسط فقط یک مولکول جذب شونده اشغال می شود. با توجه به ضریب همبستگی این مدل، جذب تک لایه ای و همگن است.

مدل ایزوترم تمکین که تعامل بین جاذب و جذب شوند است. در این مدل از تاثیرات کم و زیاد غلظت صرفه نظر شده

ثابت R_L که جدا از پارامترهای تعادل است نشان دهنده ماهیت جذب است که اگر $R_L=1$ ایزوترم جذب خطی است و مقدار $R_L > 1$ باشد جذب نامطلوب بوده و $R_L < 1$ جذب غیر قابل برگشت و در صورتیکه $0 < R_L < 1$ باشد جذب مطلوب است. با توجه به مقادیر این ثابت در جدول ۲، ایزوترم جذب لانگمویر برای این جاذب مناسب و مطلوب است و نیز ماکزیمم جذب تک لایه برای این مدل q_m با توجه به داده های بدست آمده، که مقدار آن ۱۳۳/۳۳ می باشد.

مدل ایزوترم جذب فریندلیچ که برای جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب ناهمگن و دارای انرژی هاب نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است. در این ایزوترم زمانی که K افزایش می یابد ظرفیت جذب جاذب افزایش می یابد با توجه به نتایج ظرفیت جذب یون کروم برابر ۵/۷۸ است و نیز پارامتر

فرایند جذب یون کروم شش ظرفیتی نسبت به حالت اولیه قبل از فرایند جذب است که با توجه به این موضوع می‌توان پیشنهاد کرد که تغییر و افزایش بی‌نظمی در ساختار جاذب در هنگام فرایند جذب اتفاق افتاده است.

سنتیک جذب یون کروم شش ظرفیتی بر روی نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا

چندین مرحله برای برآورد دینامیک جذب سطحی کنترل کننده فرآیند جذب مانند واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ و انتقال جرم وجود دارد. با پیش بینی مرحله محدودکننده سرعت در فرآیند جذب سطحی مکانیسم مرتبط با پدیده قابل درک است. برای فرآیند جذب جامد-مایع انتقال حل شده معمولاً توسط انتقال جرم یا انتشار درون ذره ای یا هر دو مشخص می‌شود. در این پژوهش سنتیک مرتبه اول، سنتیک مرتبه دوم، مدل سینتیکی الویچ و نفوذ درون ذره ای برای بررسی فرآیند جذب مورد ارزیابی واقع شدند.

سنتیک مرتبه اول: معادله لاگرگرن یکی از گسترده ترین معادلات سرعت برای توصیف جذب سطحی ماده جذب شده از فاز مایع می باشد^{۲۵}. معادله شبه مرتبه اول بصورت ذیل می باشد:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (15)$$

که در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در هنگام تعادل، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب mg.g^{-1} و k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب min^{-1} می باشد.

سنتیک مرتبه دوم: معادله سنتیک شبه مرتبه دوم در سال ۱۹۹۹ توسط هو بیان شد. فرم خطی این معادله به صورت ذیل می باشد:

$$1/q_t = 1/(k_2 q_e^2 t) + 1/q_e \quad (16)$$

که در این رابطه k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب $\text{min}^{-1} \cdot \text{mg.g}^{-1}$ می باشد. سرعت جذب اولیه در معادله هو و همکاران $(\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})/h_o$ نیز با استفاده از معادله ذیل به

و پارامترهای این مدل تابع خطی نه لگاریتمی دما هستند. با توجه به پارامترهای بدست آمده ثابت گرمای جذب $B = \frac{RT}{b_T}$ بر حسب (J/mol) محاسبه می گردد. در این مدل نشان می دهد جذب یون کروم شش ظرفیتی فیزیکی می باشد.

مدل ایزوترم جذب داینین-رادشکوچ (D-R) نیز بر فرض جذب بر روی سطوح هتروژن استوار است. در این ایزوترم فرض شده است که افت انرژی جذب بر خلاف وضعیت لگاریتمی فرض شده در معادله فریندلیچ بصورت خطی باشد. در این مدل اثرات متقابل بین ماده جاذب و جذب شونده بصورت غیر مستقیم در نظر گرفته شده است و در نتیجه به علت این اثرات متقابل انرژی جذب تمام مولکول ها در لایه های جذب بصورت خطی کاهش می یابد^{۲۴}.

- ترمودینامیک جذب یون کروم شش ظرفیتی بر روی نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا

ثابت تعادل ظاهری جذب (K_c) از رابطه زیر بدست می آید:

$$K_c = \frac{C_e}{C_t} \quad (13)$$

که در این رابطه C_e و C_t به ترتیب غلظت یون فلزی روی جاذب و غلظت تعادلی یون فلز بر حسب میلی گرم در لیتر در محلول است. تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، میزان خودبخودی بودن فرایند جذب را مشخص می کند. همانطور نتایج جدول ۳ نشان می دهد، مقدار منفی آن خوبخودی بودن فرایند جذب یون کروم توسط جاذب را نشان می دهد.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (14)$$

در ادامه باید اشاره کرد که منفی بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش نشانه گرماده بودن فرایند جذب است، همچنین مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرایند جذب جامد-محلول است. بعبارت دیگر مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در جاذب در

دست می‌آید.

شد. فرم خطی معادله سینتیکی الویج به صورت زیر بیان

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (17)$$

می‌شود:

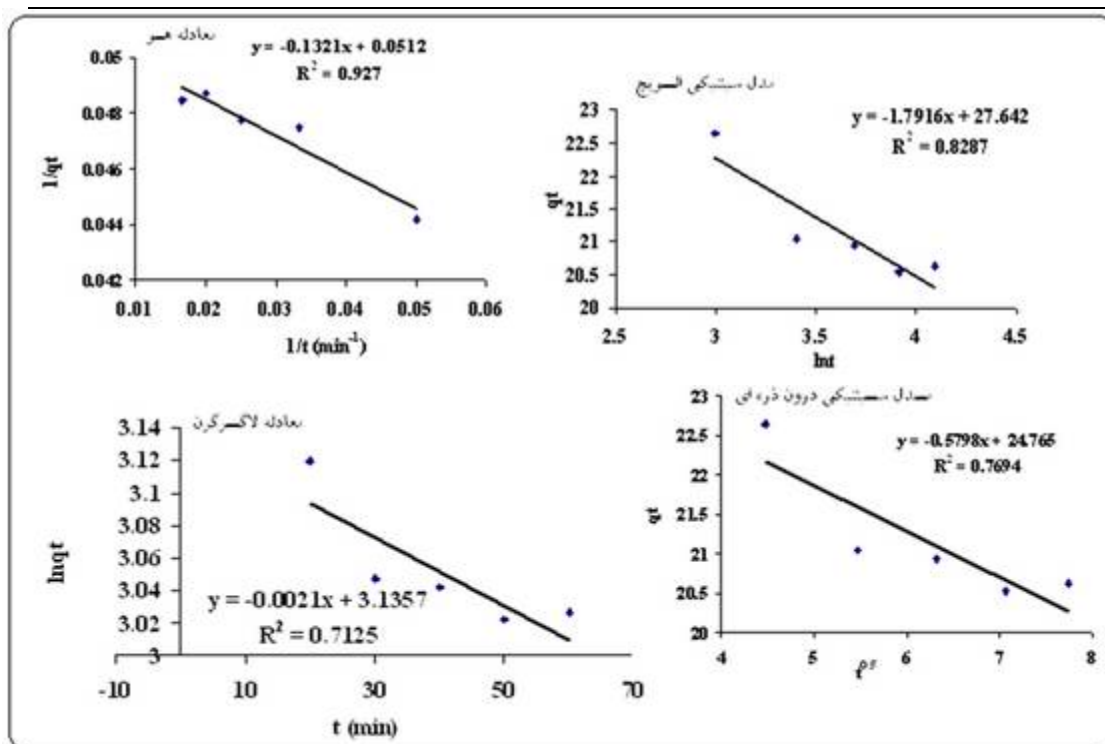
$$q_t = 1/\beta_s \ln(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \ln t \quad (18)$$

مدل سینتیکی الویج: معادله گسترده ای برای توصیف

سینتیک جذب شیمیایی گاز بر روی جامدات توسط الویج ارائه

جدول ۳. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب یون کروم توسط جاذب در دماهای مختلف.

T/K	C/mg.l ⁻¹	K _d /ml.g ⁻¹	ΔG ⁰ /J.mol ⁻¹	ΔH ⁰ /J.mol ⁻¹	ΔS ⁰ /J.mol ⁻¹ K ⁻¹
۲۹۸	۰/۶۲	۲۳۴/۵	-۱۳۸۹۳/۷۸		
۳۰۸	۱	۲۲۵	-۱۴۱۲۰/۰۸		
۳۱۸	۱/۲۸	۲۱۸	-۱۴۳۴۶/۳۸	-۷۱۵۰/۰۴	۲۲/۶۳
۳۲۸	۱/۴۷	۲۱۳/۳	-۱۴۵۷۲/۶۸		
۳۳۸	۲/۵۲	۱۸۷	-۱۴۱۹۹/۹۸		



شکل ۱۲: ترسیم نمودار خطی معادلات سینتیکی برای جذب یون کروم بر جاذب نانوکامپوزیت.

مدل سینتیکی درون ذره ای: نتایج سینتیکی نیز با مدل انتشار درون ذره ای برای توصیف رفتار جذب بر روی جاذب مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. این مدل به این دلیل که

که در این رابطه α_s سرعت جذب اولیه بر حسب $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$ و β_s مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعالسازی جذب شیمیایی بر حسب (g.mg^{-1}) می‌باشد.

آمده در این کار تجربی برابر $(19/56 \text{ mg.g}^{-1})$ می باشد که با مقدار بدست آمده در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم هو تطابق خوبی نشان می دهد.

ثابت سرعت بدست آمده برای مدل های سینتیکی فوق نشان دهنده ی پیروی جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم هو می باشد که سرعت جذب h_0 برای این مدل سینتیکی نیز برابر $7/57 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ می باشد که در مقایسه با مقدار عددی، سرعت جذب مدل سینتیکی الویچ α_s بزرگتر است.

تعیین کننده مرحله محدود کننده سرعت در سیستم های مایع است حائز اهمیت می باشد.

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (19)$$

که در این رابطه K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$ و C ضخامت لایه مرزی بر حسب mg.g^{-1} می باشد. برای ارزیابی پارامترهای سینتیکی معادلات مطرح شده، با رسم نمودار خطی آنها (شکل ۱۲) می توان آنها را مورد ارزیابی و تجزیه و تحلیل قرار داد که داده های این مدل ها و معادلات در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی بدست آمده در شکل ۱۲، بیشترین ضریب برای معادله شبه مرتبه دوم هو بدست می آید. بنابراین این جذب از مرتبه دوم پیروی می کند. مقدار q_e تجربی بدست

جدول ۴: پارامترها و داده های معادلات سینتیکی جذب یون کروم توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا در زمان های مختلف.

مدل سینتیکی درون دانه ای		مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم هو		مدل سینتیکی الویچ		مدل سینتیکی درون		
q_e	k_l	q_e	K_2	h_0	α_s	β_s	k_{id}	C
mg.g^{-1}	min^{-1}	mg.g^{-1}	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$	g.mg^{-1}	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$	mg.g^{-1}
۲۳/۰۱	67×10^{-5}	۱۹/۵۳	$19/8 \times 10^{-2}$	۷/۵۷	$3/6 \times 10^{-7}$	۰/۵۶	۰/۵۸	۲۴/۷۷

تولید این جاذب در مقیاس صنعتی وجود دارد.

نتیجه گیری و هدف

اصلی این تحقیق یافتن جاذبی مناسب برای حذف آلاینده های محیطی از جمله فلزات سنگین از پساب صنایع می باشد. کیتوسان مشتقی از گلوکان با واحدهای تکرار شونده کیتین است که می تواند ترکیب خوبی با کیترا ایجاد نماید و بنا به ساختار نانوکامپوزیت ایجاد شده جاذبی مناسب برای یون های فلزات سنگین بحساب می آید. بنابراین در این مطالعه حذف یون کروم شش ظرفیتی توسط نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا به دلیل ماهیت طبیعی که دارد به راحتی تجزیه

داده های بدست آمده توسط مدل سینتیکی درون دانه ای نشان می دهد که میزان نفوذ یون کروم به درون لایه های نانو جاذب، دارای سرعت جذب بالا و این یون بصورت لایه ای با ضخامت برابر با $24/77 \text{ mg.g}^{-1}$ بدست می آید. یافته های بدست آمده در این تحقیق نشان می دهند که نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرای جاذب مناسب و خوبی برای جذب یون کروم شش ظرفیتی در غلظت های پایین می باشد و نیز بکار بردن این جاذب به عنوان یک جاذب بیو زیستی که بعد از جذب این یون فلزی سمی تهدیدی برای محیط زیست به شمار نمی آید و به دلیل وجود آبیان برای استخراج کیتوسان و پوشش گیاهی برای تولید کیتیرا مرغوب در نقاط مختلف کشور، از نقاط قوت این تحقیق به حساب می آید و در این ایران پتانسیل

نزولی می شود.

● منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس نشان دهنده خودبخودی بودن فرایند جذب و نیز تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش نشانه گرمازا بودن فرایند در سیستم جذب و مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نیز نشان دهنده افزایش بی نظمی در فصل مشترک جامد/ محلول است.

● مطالعات سینتیکی نشان می دهد که جذب کروم (VI) بر روی جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم هو تبعیت می کند و مقدار جذب یون توسط جاذب به داده های تجربی نزدیک بوده و دارای ثابت سرعت بیشتر نسبت به سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن دارد.

سپاسگزاری

انجام این پروژه تحقیقاتی با پشتیبانی مالی و علمی دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود صورت گرفته است. لذا بر خود لازم می دانیم که مراتب تشکر و قدردانی را از این موسسه علمی به عمل آوریم.

شده و خود آلاینده ای برای محیط به شمار نمی رود. این جاذب با استفاده از روش سل-ژل در مقیاس نانو تهیه گردیده است. سپس مدل های ایزوترم جذب و مدل های سینتیکی در شرایط بهینه که ۰/۲ گرم جاذب، pH=۶، در دمای ۲۹۸ کلوین و در زمان مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت.

● جذب یون فلزی به دلیل وجود حفرات بسیاری که در ساختار این نانو کامپوزیت مشاهده می شود (ساختار اسفنجی) یک جذب فیزیکی است و با افزایش دما پیوند مابین آنها شکسته شده و راندمان جذب کاهش می یابد.

● با توجه به ضریب همبستگی بدست آمده برای ایزوترم های جذب، بهترین مدل، ایزوترم جذب تمکین شناخته شده است که در این مدل پارامتر کسر پوشش سطحی (نسبت پوشیده شده به کل سطح در دسترس برای جذب) متناسب با لگاریتم فشار جذب شونده است و بر خلاف ایزوترم جذبی لانگمویر، نشان دهنده ی تابع خطی بودن آنتالپی با کسر پوشش سطحی است.

● با افزایش غلظت محلول حاوی یون کروم شش ظرفیتی میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش می یابد اما در غلظت های بالا جاذب توانایی لازم برای جذب فلز را نداشته و در غلظت های بالا درصد و راندمان جذب

منابع

1. Khodabakhshi A, Amin MM, Sedehi M. Removal of Cr (VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles. J Shahrekord Univ Med Sci 2011; 13(4): 94-101. [In Persian]
2. Ferguson AJ, Blackburn JL, Kopidakis N. Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics. Mater Let 2013;90: 115-125.
3. Ansari R, Sadeghi F. Mechanics of nested spherical fullerenes inside multi-walled carbon nanotubes. Europ J Mechanics A/Solids 2015; 49: 283e292.
4. Choi K, Seo J, Bae D, Choi H. Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite rein forced with fullerenes. Trans Nonferrous Met Soc China 2014; 24: s47-s52.
5. Cox BJ, Thamwattana N, Hill JM. Spherical and spheroidal fullerenes entering carbon nanotubes. Cur Appl Phys 2008;8: 249-252.
6. Ge F, Li MM, Ye H, Zhao BX. Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. J Hazard Mater 2012; 211-212: 366-372.
7. Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. Arab J Chem 2012; 5(4): 439-446.
8. Acharya J, Sahu JN, Sahoo BK, Mohanty CR, Meikap BC. Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. Chem Eng J 2009; 150: 25-39.
9. Ghazy SE. Removal of Lead Ions from Aqueous Solution

- by Sorptive-Flotation Using Limestone and Oleic Acid. *J Chem Eng* 2007; 26 (4):83-92.
10. Lakshmi pathy R and Sarada NC. A fixed bed column study for the removal of Pb²⁺ ions by watermelon rind. *Environ Sci Water Res Techn* 2015;1: 244-250.
 11. Zeng G, Pang Y, Zeng Z, Tang L, Zhang Y, Liu Y, Zhang J, Lei X, Li Z, Xiong Y. Removal and Recovery of Zn²⁺ and Pb²⁺ by Imine-Functionalized Magnetic Nanoparticles with Tunable Selectivity. *Langmuir* 2012; 28 (1): 468–473.
 12. Annadurai G, Juang RS and Lee DJ. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci Technol* 2002;47 (1): 185-190.
 13. Mahamadi C, Chapeyama R. Divalent metal ion removal from aqueous solution by acid-treated and garlic-treated *Canna indica* roots. *J Appl Sci Environ Manage* 2011; 15(1): 97-103.
 14. Mier MC, Callejas RL, Gehr R, Cisneros BEJ, Alvarez PII. Heavy metal removal with mexican chnoptilohle multi-component ionic exchange. *Water Res* 2001; 35:373-378.
 15. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Am Chem Soc* 1916; 38: 2221-2295.
 16. Freundlich HMF. über die adsorption in lösungen. *zeitschrift für physiklische chemie* 1906; 57: 385-470.
 17. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938; 60: 309-319.
 18. Tempkin MI, Pyzhev. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys Chim USSR* 1940; 12: 327–356.
 19. Aharoni C, Ungarish M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models, *J Chem.Soc Faraday Trans* 1977;73: 456–464.
 20. Gunay A, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 146 (2007) 362–371.
 21. Dabrowski A. Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interf Sci* 2001;93: 135–224.
 22. Webber TN and Chakravarti RK. Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbers. *J Am Inst Chem Eng* 1974; 20: 228-238 .
 23. Mohan S, Karthikeyan J. Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal. *Environ Pollut* 1997; 97: 183-187.
 24. Kumar BGP, Shivakamy K, Miranda LR, Velan M. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics, *J Hazard Mater* 2006;136:922–929.
 25. Tseng RL, Wu FC , Juang RSH. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2010;41(6): 661-669.
 26. Rudzinski W and Plazinski W. Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: □ On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First-order Kinetics. *Phys Chem* 2007; 111 (41)15100–15110.
 27. Ho YSH. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 2006; 136: 681–689.

Investigation of the removal of chromium (VI) by Nanocomposites Chitosan-tragacanth solution from aqueous solution

Adel Almasi Nahnaji, Leila Mahdavian*

Chemistry Department, School of Technology and Engineering, Doroud Branch, Islamic Azad University, Lorestan, Iran

*E-mail: Mahdavian_leila@yahoo.com

Received: 6 May 2015 ; Accepted: 29 Jun 2015

ABSTRACT

Background: The aim of this study was to investigate the removal of chromium (VI) by Nanocomposites Chitosan-tragacanth solution from aqueous solution.

Methods: In this study, chitosan-tragacanth nanocomposites were synthesized and analyzed by electron microscopy (SEM), (TEM) and Fourier transform spectroscopy (FT-IR) for the size and shape of the surface. The nano-composite of chitosan-tragacanth, for the adsorption of chromium (VI) in aqueous solution was used as adsorbent.

Results: The optimum conditions with multiple experiments to enhance the absorption were evaluated. The highest absorption of Cr (VI) was occurred in the adsorbent dosage of 0.2 g, 8 ppm concentration of chromium ions, the pH=6 and also retention time of 50 min; in 298K temperature. After determining optimal conditions of adsorption, isotherms equations and study and thermodynamic parameters were applied. Adsorption process of chromium (VI) on nano-composite chitosan - Tragacanth was conformed with Temkin isotherm.

Conclusion: The thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy changes, changes in enthalpy and entropy changes in the standard showed that the adsorption process of Cr (VI) is spontaneous and heating, and kinetics studies of models Lagergren, Ho , Alovich and intraparticle is used, the results show that the adsorption kinetics follows the pseudo-second order.

Keywords: Nano-composite chitosan – Tragacanth, Chromium ion (VI), Surface adsorption, Alovich model, Intraparticle model.