

بررسی کارایی جذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک گرانوله شده در حذف آنیون‌های مزاحم از محلول‌های آبی

زهرا فرج الهی^۱، محمد نوری سپهر^{۲*}، امیرحسام حسنی^۱، عماد دهقانی فرد^۳

^۱ گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

^۳ مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط (RCHSE)، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۴/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: آنیون‌های مزاحم در آب می‌توانند باعث بروز مشکلات عمده‌ای در افت کیفیت آب شرب و همچنین آب ورودی به صنایع گردند. از همین رو هدف این مطالعه، تعیین کارایی جذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک گرانوله شده در حذف آنیون‌های سولفات، کلراید، کربنات و بی‌کربنات از محلول‌های آبی می‌باشد.

روش کار: سنتز نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی متالیک گرانوله شده توسط فرآیند هم ترسیبی صورت گرفت. همچنین در این پژوهش غلظت آنیون‌های کلراید و سولفات در گستره ۳۰۰-۵۰ mg/L و غلظت یون‌های کربنات و بی‌کربنات در محدوده ۱۵۰-۵۰۰ mg/L انتخاب شد. علاوه بر آن از دیگر متغیرهای این پژوهش می‌بایست به pH در محدوده ۵-۸ و زمان ماند ۹۰-۰ دقیقه اشاره کرد. ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جهت تعیین عملکرد فرآیند جذب بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج مطالعه نشان داد که بهترین راندمان حذف آنیون‌ها در pH=۵ به دست آمده است. با افزایش غلظت کلراید و سولفات از ۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف به ترتیب از ۸۰/۰۶ به ۳۸/۲۲ و از ۵۷/۸۲ به ۳۷/۶۹ درصد کاهش یافت. در خصوص کربنات و بی‌کربنات در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف به ترتیب از ۶۱/۱۵ به ۴۱/۱۷ درصد و از ۷۹/۶۶ به ۴۹/۳۶ درصد کاهش یافت. درصد حذف یون کلراید با میزان جاذب بین ۱-۵ mg/L، از ۶۲ به ۹۱ درصد افزایش یافت اما با این وجود، افزایش مقدار جاذب بعد از ۴ گرم بر لیتر تفاوت معناداری در حذف کلراید نداشت. راندمان حذف آنیون‌های کربنات، بی‌کربنات و سولفات در ازای افزایش دوز جاذب از ۱-۵ mg/L، روندی افزایشی داشته که به ترتیب ۵۶، ۹۳، ۵۲ به ۹۶ و ۵۳ به ۸۰ درصد بود. فرآیند جذب از مدل لانگمویر تبعیت نموده و جذب آنیون‌ها سطحی می‌باشد. همچنین مدل جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت کرده و با افزایش دما، راندمان حذف کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری: نتایج مطالعه نشان داد که جاذب کیتوزان گرانوله مغناطیسی بی‌متالیک قادر به حذف مناسب آنیون‌های مزاحم از منابع آبی می‌باشد.

کلمات کلیدی: جذب، نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک، آنیون‌های مزاحم، منابع آبی

مقدمه

آب یک عنصر اساسی برای بقای انسان و سایر موجودات بوده و دسترسی به آن (مقدار کافی، سالم و در دسترس) برای همه انسان‌ها امری ضروری است اما با ازدیاد روزافزون جمعیت انسان و پیشرفت‌های انجام شده در صنعت و اقتصاد، شاهد افزایش آلودگی آب‌های آشامیدنی به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه هستیم. بخشی از آلاینده‌های آبی را آنیون‌ها تشکیل می‌دهند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به سولفات، کلراید، کربنات و بی‌کربنات اشاره کرد. برای حذف آنیون‌های مزاحم در محیط‌های آبی روش‌های متعددی پیشنهاد شده، اما با پیشرفت تکنولوژی نانو در دو دهه اخیر جاذب‌های نانو به دلیل تخلخل زیاد، اندازه کوچک و سطح فعال گسترده، مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته‌اند.^۱ از این رو جاذب‌های نانو به دلیل تنوع بالا، عملکرد آسان، راندمان بالا و هزینه کمتر جایگزین مناسبی برای روش‌های گذشته خواهند بود.^۲

از جمله جاذب‌های نانو پرکاربرد می‌توان کیتوزان را نام برد که نه تنها به دلیل مشخصات فیزیکی مطلوب (عدم سمیت، سازگار با بافت‌های زنده، قابل تجزیه بیولوژیکی و قیمت ارزان) بلکه به سبب پتانسیل جذب فراوان آن شناخته می‌شود.^{۳و۴} اما گفتنی است با وجود مزیت‌های فراوان نانو جاذب مورد اشاره، جداسازی آن با استفاده از روش‌های فیلتراسیون و سانتریفوژ عموماً مشکل بوده که برای رفع این عیب از یک ذره نانو به عنوان هسته مغناطیسی فلزی استفاده می‌شود و کیتوزان به صورت یک پوشش پلیمری اطراف این هسته را احاطه می‌کند و جداسازی جاذب به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی را مقدور می‌سازد.^{۵و۶}

اما علاوه بر نوع جاذب مورد استفاده در فرآیند حذف آلاینده‌ها، فاکتورهای مهم دیگری نظیر زمان تماس، pH، دما و سرعت اختلاط نیز تأثیرگذار هستند که محققان در مطالعات

خود بخشی از موارد ذکر شده را مورد تحقیق قرار داده‌اند. محمدجواد میرزایی و همکاران در مطالعه‌ای روی جذب یون‌های کلسیم، منیزیم، کلراید و بی‌کربنات از محلول آب شور توسط پوسته بادام به عنوان یک جاذب آلی و بتونیت به عنوان یک جاذب معدنی در حالات معمولی، اصلاح شده اسیدی و اصلاح شده دریافتند که بیشترین جذب کلسیم (۷٫۸ درصد)، کلرور (۹٫۸ درصد) و بی‌کربنات (۹٫۶۶ درصد) توسط پوسته بادام به ترتیب در حالات بازی، معمولی و اصلاح شده اسیدی و بیشترین جذب یون منیزیم (۲۹ درصد) توسط بتونیت معمولی از آب شور حاصل شد.^۷ صادقی و همکاران به بررسی کارایی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم/کیتوزان جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی پرداختند که نتایج این تحقیق نشان داد که بالاترین راندمان حذف فلز سنگین کروم در pH برابر با ۴ و عددی معادل با ۹۹٫۵۲ درصد بوده است.^۸ علاوه بر آن می‌توان به مطالعه حسن‌پور و همکاران اشاره کرد که در پژوهش خود به بررسی کارایی کیتوزان نانو مغناطیسی شده در حذف نیترات از محلول‌های آبی پرداختند و نتایج نشان داد که کیتوزان نانو مغناطیسی پس از تماس با محلول آبی محتوی نیترات قادر به جذب نیترات می‌باشد. شرایط بهینه جذب نیترات در pH برابر با ۷، جاذب ۶ گرم در لیتر و غلظت اولیه آنیون ۱۱۱ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد که عددی معادل با ۸۵٫۱۶ درصد گزارش شده است.^۹ با این حال علی‌رغم تلاش‌های محققان در زمینه اندازه‌گیری پتانسیل کیتوزان در جذب آلاینده‌های آلی و غیر آلی، مطالعات روی حذف آنیون-های مزاحم به صورت محدودی انجام گرفته و از این رو هدف این تحقیق بررسی کارایی جذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک گرانوله شده در حذف آنیون‌های مزاحم از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در مطالعه فوق روش محاسبه حجم نمونه بر مبنای روش یک فاکتور در زمان بوده که در آن متغیرها عبارت‌اند بودند از دما (۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد)، pH (۵-۸)، غلظت جاذب (۵-۱۰۰ mg/L)، زمان تماس (۹۰-۱۰ دقیقه، ۱۰ سطح)، غلظت آلاینده کربنات (۵۰-۱۵۰ mg/L، ۵ سطح)، غلظت آلاینده بی‌کربنات (۵۰-۱۵۰ mg/L، ۵ سطح)، غلظت آلاینده سولفات (۳۰۰-۵۰ mg/L، ۵ سطح)، غلظت آلاینده کلراید (۳۰۰-۵۰ mg/L، ۵ سطح) و غلظت یون‌های مداخله‌گر (mM) (۱) که در دو فاز مورد بررسی قرار گرفتند.

هدف انجام مطالعه در فاز اول تعیین شرایط بهینه حذف آنیون‌های کربنات، بی‌کربنات، سولفات و کلراید بوده است. با توجه به اینکه نمونه‌های تهیه شده به صورت سنتتیک بوده و روش محاسبه حجم نمونه بر مبنای روش یک فاکتور در زمان می‌باشند، ابتدا سطوح مختلف یک متغیر را در نظر گرفته و بقیه متغیرها در مقدار مشخصی (معمولاً حد وسط محدوده تغییرات) ثابت نگه داشته شده و راندمان حذف آلاینده محاسبه گردیده و عملیات مذکور برای دیگر متغیرها نیز تکرار شده است.

پس از تعیین شرایط بهینه سطوح متغیرهای مختلف در حذف آنیون‌های کربنات، بی‌کربنات، سولفات و کلراید توسط جاذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک در فاز دوم آزمایشات زمان تماس بهینه و نقطه تعادل جذب این آنیون‌ها مشخص گردید. همچنین تأثیر سایر یون‌های مداخله‌گر بر عملکرد فرآیند جذب آنیون‌های مذکور توسط جاذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک (در شرایط بهینه) نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

جهت سنتز نانو کامپوزیت کیتوزان گرانوله مغناطیسی شده بی‌متالیک ابتدا ۱ میلی‌لیتر محلول اسید کلریدریک ۲ مولار حاوی FeCl_2 را با ۴ میلی‌لیتر محلول اسید کلریدریک ۲ مولار حاوی FeCl_3 در یک ارلن ریخته و روی همزن مغناطیسی

قرار داده شد.^{۱۰} سپس آمونیاک را به صورت قطره قطره به محلول فوق افزوده تا به رنگ مشکی درآید. پس از آن ارلن را روی مگنت قرار داده تا ذرات نانو مگنت ته‌نشین شوند. در این مرحله ذرات ته‌نشین شده سه مرتبه با متانول شستشو داده شده و در نهایت با ۵۰ میلی‌لیتر متانول دیسپرس شدند و سپس به محلول کیتوزان و اسید استیک ۴ درصد افزوده شده و به مدت سه ساعت روی شیکر قرار گرفتند.^{۱۱،۱۲} در مرحله بعدی محلول نانو مگنت کیتوزان را به وسیله سرنگ به داخل محلول سود تزریق کرده تا گرانول‌های ریز تشکیل شدند و به همراه محلول گلو تار آلدید به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه شیکر قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت گرانول‌ها را چندین بار آب مقطر شسته و pH آن را اندازه‌گیری کرده تا به حدود ۶ الی ۷ برسد و این بار در محلول AlCl_3 به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر قرار داده شدند و در نهایت چندین مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شده و در یخچال نگهداری شدند.

لازم به اشاره است که برای سنجش غلظت آنیون‌های سولفات و کلراید به ترتیب از روش‌های اسپکتروفتومتری با طول موج ۴۲۰ نانومتر (HACH-DR5000) و روش آرژانتومتری و همچنین به منظور اندازه‌گیری غلظت کربنات و بی‌کربنات از روش تیتراسیون استفاده شد.^{۱۳}

برای آنالیز داده‌های به دست آمده از روش‌های آزمون آماری مشخص بهره گرفته شد. تعداد تکرار نمونه‌ها ۳ مرتبه (بر مبنای نتایج به دست آمده) بود و برای مطالعه رفتار و نوع فرآیند جذب از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ و تمکین استفاده شد. علاوه بر آن از روابط سینتیکی شبه درجه اول و درجه دوم جهت محاسبه سینتیک واکنش جذب و برای مطالعه رفتار جاذب در دماهای مختلف از روابط ترمودینامیک بهره گرفته شد.

یافته‌ها

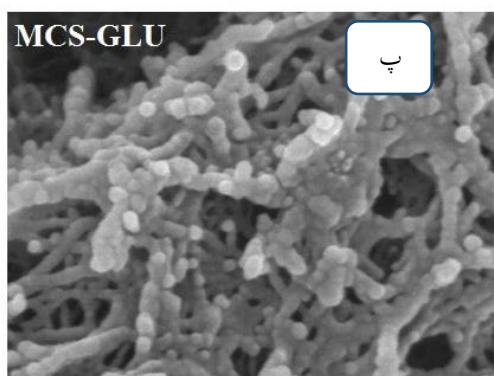
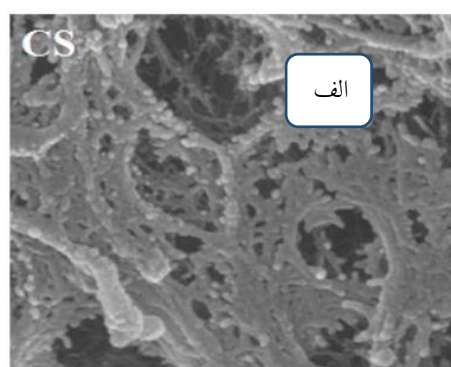
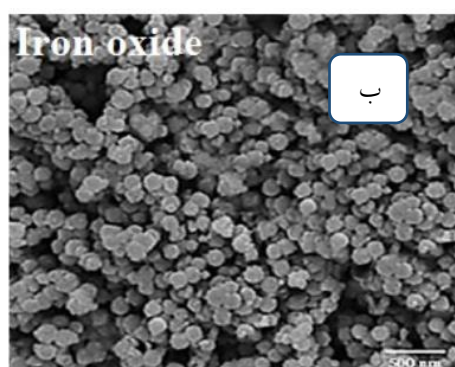
تعیین ویژگی‌های جاذب

با توجه به آنالیز SEM مربوط به کیتوزان، نانو ذرات اکسید آهن و نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک می‌توان مشاهده کرد که نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک دارای ساختاری مابین کیتوزان و نانو ذرات اکسید آهن بوده و به شکل متخلخل، نامنظم و دانه‌ای تبدیل شده که همین امر سبب افزایش قدرت جذب آن شده است (شکل ۱).

از طرف دیگر مقایسه نتایج XRD مربوط به سه ماده فوق و بررسی پیک 20.2° متناظر با کیتوزان، پیک‌های 30.1° ، 35.5° ، 43.3° ، 53.4° و 62.5° متناظر با ذرات اکسید آهن و پیک 55.28° متناظر با آلومینیوم می‌تواند تأییدی بر موفقیت-

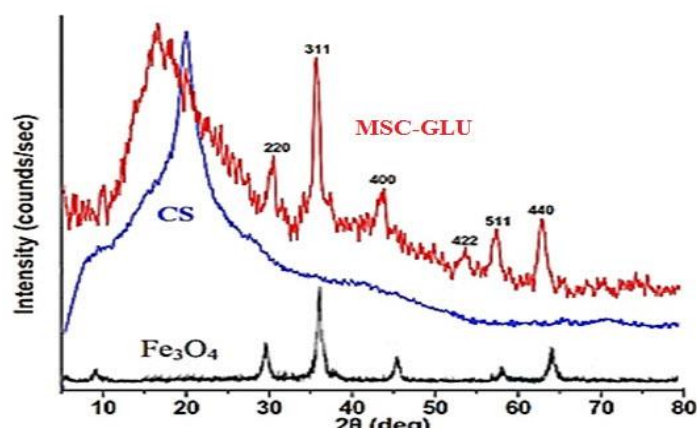
آمیز بودن سنتز نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک باشد (شکل ۲).

آنالیز FTIR کیتوزان و نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک نیز در شکل ۳ قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های 3468 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش کششی O-H و N-H)، 1627 cm^{-1} (باند C=O)، 1501 cm^{-1} (باند N-H)، 2922 cm^{-1} (باند C-H)، 1217 cm^{-1} (باند C-N) و 1096 cm^{-1} (باند O-H) در نتایج هر دو ماده مورد بحث قابل مشاهده بوده و علاوه بر آن پیک جدیدی در 570 cm^{-1} شکل گرفته که متناظر با پیوند Fe-O بوده و نشانگر سنتز موفقیت‌آمیز نانو ذرات Fe_3O_4 و تثبیت آن در ساختار کیتوزان است. گفتنی است این نتایج کاملاً با داده‌های به دست آمده از آزمایش XRD مطابقت دارد.^{۱۴و۱۵}

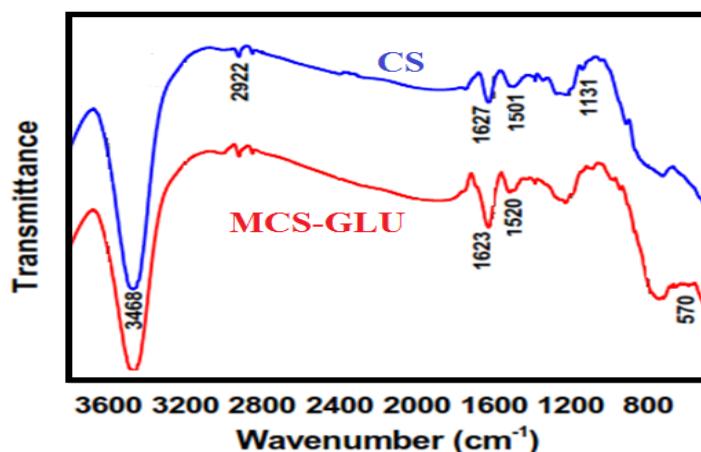


شکل ۱: آنالیز SEM (الف) کیتوزان، (ب) اکسید آهن و (ج) کیتوزان مغناطیسی شده

بررسی کارایی جذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک گرانوله شده در حذف آنیون‌های مزاحم از محلول‌های آبی



شکل ۲: پراش اشعه ایکس برای کیتوزان و کیتوزان مغناطیسی شده در محدوده زاویه $2\theta = 5$ تا 80° با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ در دمای 25°C

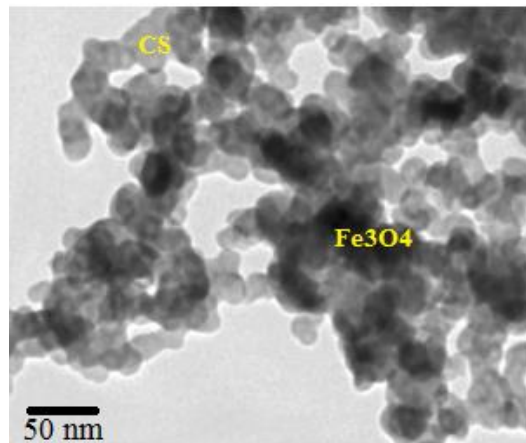


شکل ۳: آنالیز FTIR نمونه های مورد مطالعه

تغییرات pH نقش مهمی را در کل فرآیند و ظرفیت جذب ناشی از تأثیر آن بر روی بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال و همچنین شیمی محلول دارد و از همین رو در شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش pH راندمان حذف آلاینده‌ها کاهش یافته است.^{۱۶،۱۷} از طرف دیگر مطالعات نشان داده‌اند که کاهش و افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها در pHهای اسیدی و قلیایی را می‌توان به دو پارامتر pH نقطه صفر یا پیزومتریک جاذب (pHPZC) و ثابت تجزیه اسیدی (pKa) نسبت داد.^{۱۸}

در نهایت با بررسی شکل ۴ که نتایج آزمایش TEM مربوط به نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک را نشان می‌دهد می‌توان به وضوح ساختار هسته-پوسته جاذب سنتز شده با قطر ۶۰ الی ۸۰ نانومتر را مشاهده کرد. همچنین از دیگر نکات قابل بحث ساختار در هم پیچیده و نامنظم جاذب مذکور و فاصله بسیار کم بین نانو ذرات تشکیل دهنده آن است که این موضوع می‌تواند کمک شایانی به افزایش میزان جذب آن کند.

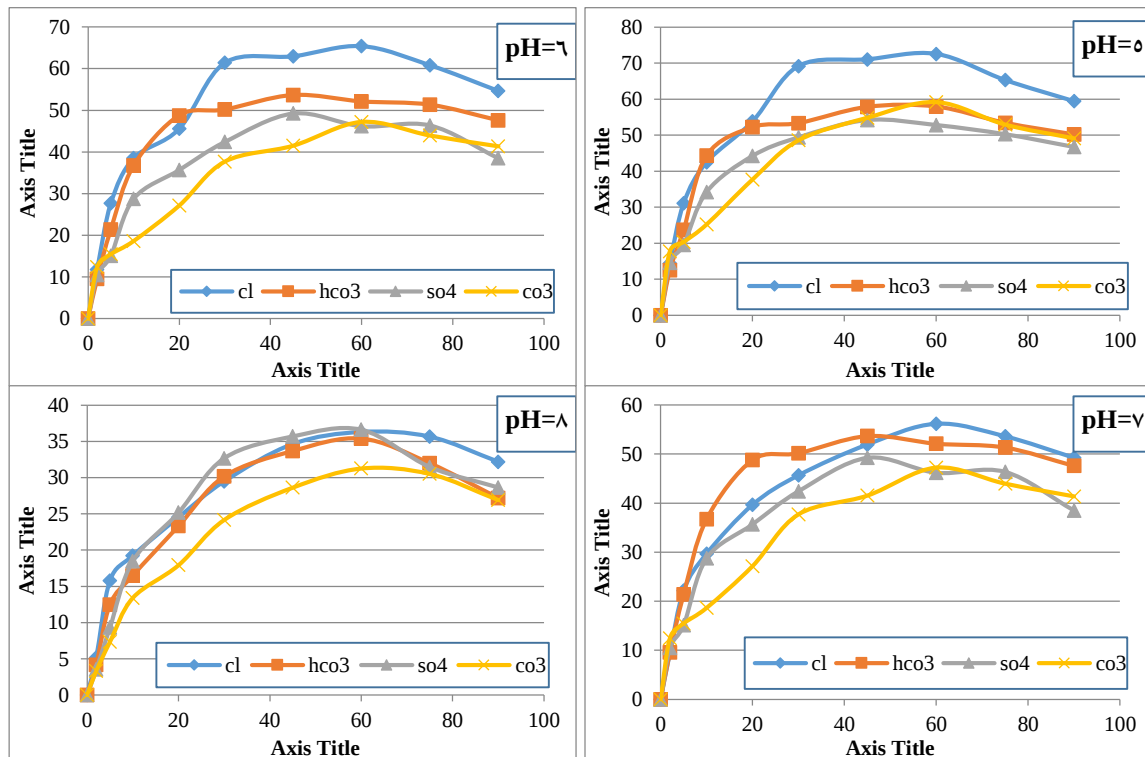
تأثیر pH بر فرآیند جذب



شکل ۴: اندازه و شکل نانو ذرات فلزی Fe_3O_4 نشانده شده روی کیتوزان به وسیله میکروسکوپ (TEM) در 100KeV

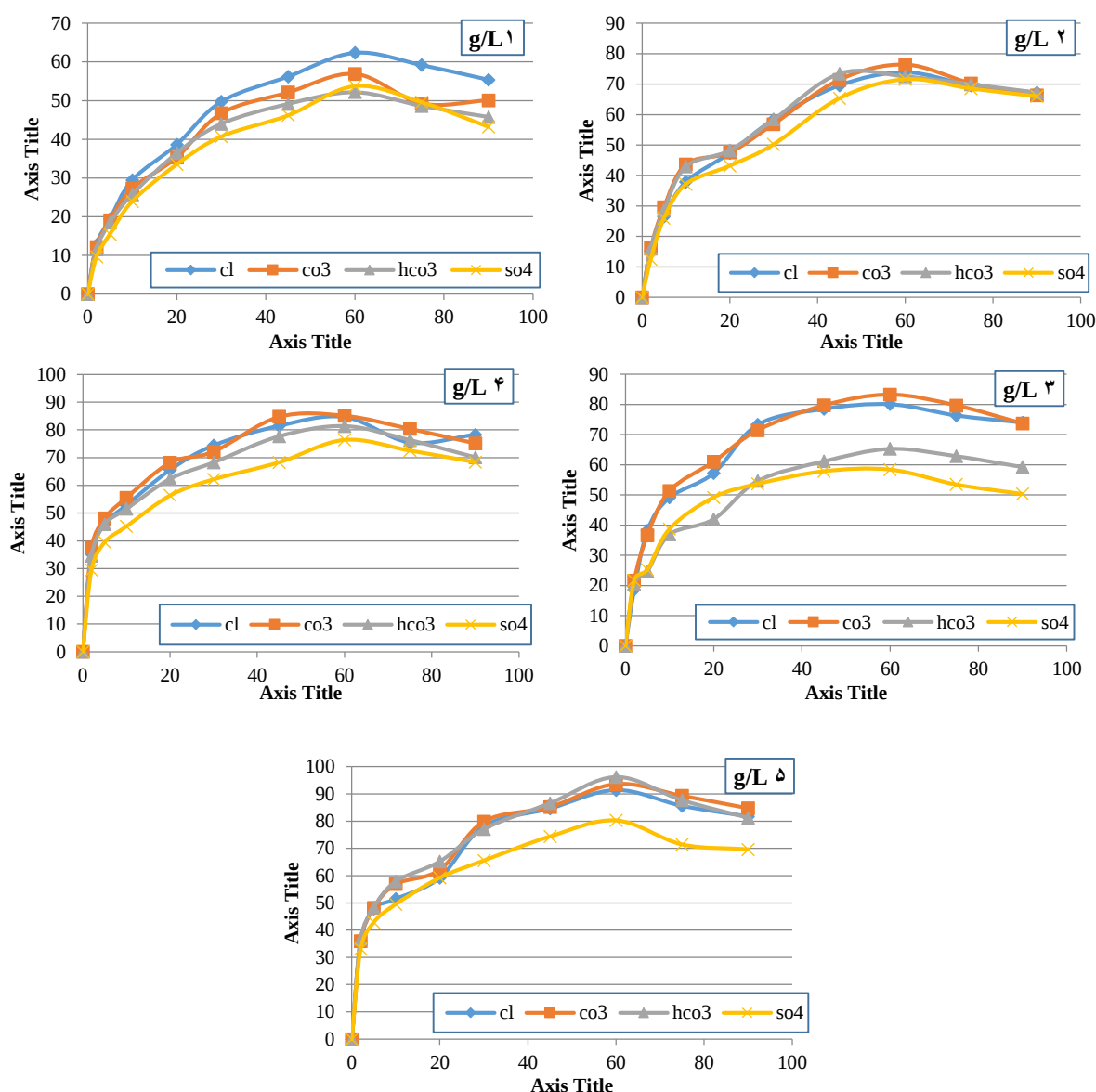
جهت جذب یون‌های با بار منفی ایجاد می‌کند. از طرف دیگر کاهش حذف آنیون‌های مزاحم در محیط‌های قلیایی می‌تواند ناشی از شباهت شعاع اتمی و بار یون‌های آنیون‌ها و یون‌های هیدروکسید و در نتیجه رقابت آن‌ها در جذب بر سطح جاذب باشد.

در مطالعه حاضر بیشترین جذب در pH برابر با ۶ (اسیدی) صورت گرفته و با کاهش pH کارایی فرآیند جذب سطحی (به دلیل افزایش یون H^+ در روی سطح جاذب که در محیط‌های اسیدی اتفاق می‌افتد، افزایش می‌یابد چرا که سطح جاذب توسط یون‌های H^+ بمباران شده و سطحی مناسب



شکل ۵: تأثیر تغییر pH بر راندمان حذف آنیون‌های مزاحم توسط نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک

بررسی کارایی جذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک گرانوله شده در حذف آنیون‌های مزاحم از محلول‌های آبی

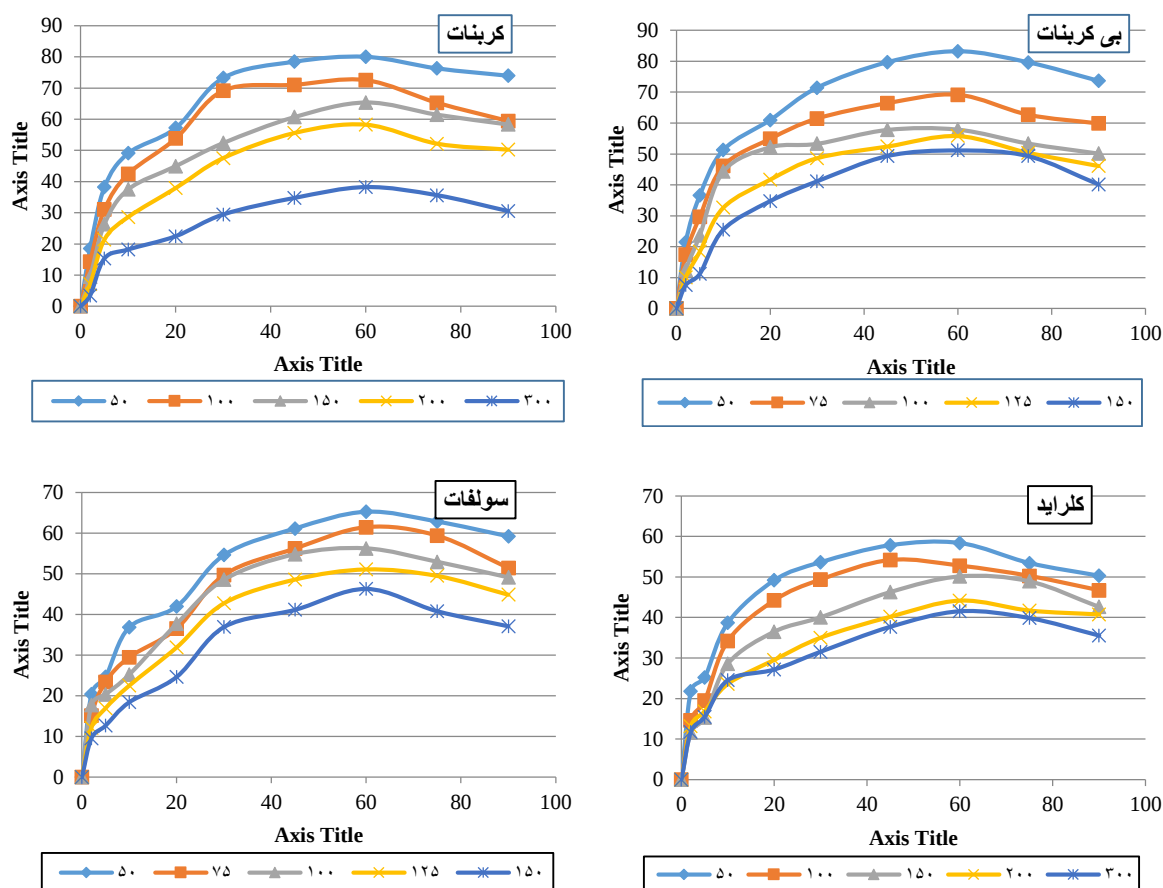


شکل ۶: تأثیر متغیر غلظت جاذب نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک بر راندمان حذف آنیونهای مزاحم

تأثیر غلظت جاذب

شکل ۶ تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف آنیون‌های مزاحم توسط نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد افزایش غلظت جاذب از ۱ به ۵ گرم بر لیتر سبب افزایش راندمان حذف آلاینده شده که دلیل آن را می‌توان افزایش مساحت

سطحی فعال و مؤثر در جذب و وجود تعداد بیشتری سایت در دسترس یون‌های آلاینده دانست. البته ناگفته نماند که افزایش درصد حذف آلاینده با افزایش دوز اولیه جاذب از ۳ تا ۵ گرم بر لیتر ناچیز بوده و به دلایل اقتصادی مقدار ۳ گرم بر لیتر کیتوزان به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



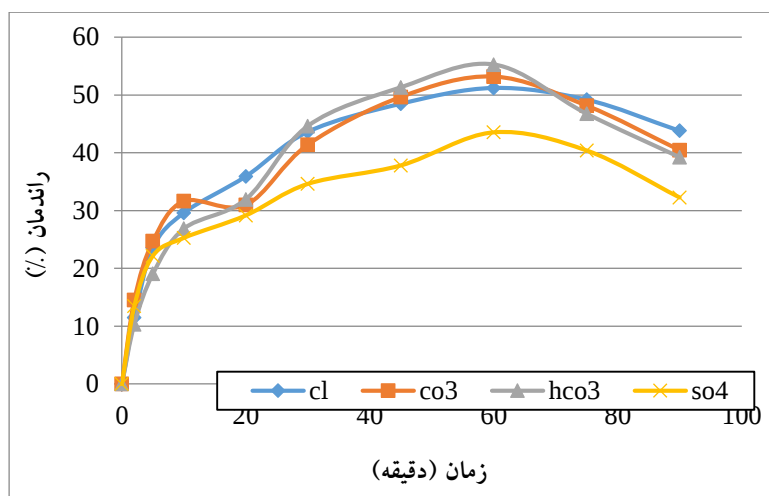
شکل ۷: تأثیر متغیر دوز جاذب نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک بر راندمان حذف آنیونهای مزاحم

تأثیر یون‌های مداخله‌گر

در شکل ۸ تأثیر یون‌های مداخله‌گر نیترات و فسفات با غلظت ۱٫۵ میلی مولار بر حذف آنیون‌های مزاحم توسط نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد حضور هم‌زمان یون‌های مداخله‌گر نیترات و فسفات به دلیل ایجاد رقابت بین آنیون‌های مذکور و آنیون‌های مزاحم کلراید، کربنات، بی‌کربنات و سولفات برای ایجاد پیوند با کاتیون‌های روی سطح جاذب سبب کاهش نرخ جذب شده و اثری کاهشی بر راندمان حذف آنیون‌های مزاحم خواهد داشت.

تأثیر غلظت آلاینده

در شکل ۷ می‌توان نتایج تأثیر تغییر غلظت اولیه آنیون‌ها بر راندمان حذف آلاینده‌ها توسط جاذب نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک را مشاهده کرد. در شکل مورد اشاره به وضوح می‌توان ملاحظه کرد که با افزایش دوز کربنات و بی‌کربنات از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر و افزایش غلظت سولفات و کلراید از ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر، به دلیل رقابت بیشتر و اشغال شدن سریع‌تر سایت‌های جذب مقدار آنیون‌های جذب شده کاهش یافته است. از همین رو غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان دوز بهینه انتخاب شد.



شکل ۸: تأثیر حضور یون‌های مداخله‌گر بر راندمان حذف آنیون‌های مزاحم توسط نانو کامپوزیت کیتوزان مغناطیسی شده بی متالیک

بحث

تأثیر pH

پیزومتریک جاذب (PHPZC) و ثابت تجزیه اسیدی (pKa) نسبت داد^{۱۷}.

pH نقطه صفر یکی از مهمترین پارامترهایی است که در فرآیندهای جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. pHZC نشان دهنده نقطه‌ای است که در آن بار در سطح ماده جاذب صفر می‌باشد و در pH های بالاتر از آن، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و در پایین تر از آن، سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد. pH نقطه صفر سطح جاذب در واقع تعداد مساوی از سایت‌هایی با بار منفی و بار مثبت بروی سطح جاذب است^{۲۱}. همچنین مقدار PHPZC جاذب نقش مهمی در تعیین خواص سطحی جاذب دارد^{۲۲}. در مطالعه حاضر با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده بهترین جذب در pH=۶ (اسیدی) صورت گرفت.

با کاهش pH کارایی فرایند جذب سطحی (که به دلیل افزایش یون H^+ بر روی سطح جاذب که در محیط‌های اسیدی اتفاق می‌افتد) افزایش می‌یابد. دلیل این امر به خاطر ساختار شیمیایی جاذب و جذب شونده مورد مطالعه است. در محلول‌های آبی سطح جاذب دارای یون‌های Al_3^+ خواهد بود

تغییرات pH نقش مهمی را در کل فرایند و ظرفیت جذب ناشی از تأثیر آن بر روی بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال و همچنین شیمی محلول دارد^{۱۵ و ۱۶}. pH می‌تواند تأثیر زیادی را در حذف مواد آلی و غیر آلی از محلول‌های آبی ایفا نماید^{۱۸}. بنابراین pH میزان یونیزاسیون مولکول بتالاکتام را تعیین می‌کند، در نتیجه بر میل بتالاکتام‌ها به جذب بر روی جاذب‌ها موثر است. در کل همانطور که گفته شد شدت جذب به شدت وابسته به pH فاز آبی است و این وابستگی مربوط به نوعی از مدل جذب خنثی و بی طرف برای همه جاذب‌ها و مواد جذب شونده است^{۱۹}. pH محلول وضعیت موجود آنالیت‌ها را تعیین می‌کند و آنالیت‌ها می‌توانند تنها در فرم مولکول جذب شوند، بنابراین pH محلول راندمان استخراج آنالیت هدف را تعیین می‌کند^{۲۰}. مطالعات نشان داده است که کاهش و افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها در pH های اسیدی و قلیایی را می‌توان به دو پارامتر pH نقطه صفر یا

از طرفی دیگر در نتیجه حضور آنیونها در محیط‌های آبی گروه عاملی منفی تولید می‌شود و جذب با استفاده از باند شدن گروه‌های منفی و Al_3^+ صورت خواهد گرفت. در محیط‌های اسیدی و در حضور یون H^+ گروه‌های Al_3^+ در سطح جاذب با گرفتن پروتون از هیدروژن (H^+) تبدیل به گونه‌های آلومینیوم (Al_3^+) خواهند شد که این امر باعث افزایش یون‌های منفی چسبیده شده جذب شونده بر روی سطح جاذب خواهد شد.^{۲۳} پس زمانی که pH محیط اسیدی می‌باشد، سطح جاذب توسط یون‌های H^+ بمباران می‌شود. پس این نوع سطح برای جذب یون‌های دارای بار منفی بسیار مناسب می‌باشد.^{۲۴} دلیل دیگر مدعی بر این موضوع این است که سطح جاذب در pHهایی بالاتر از pH نقطه صفر، بار منفی داشته و گروه‌های عاملی منفی از سطح جاذب دفع می‌شوند. در مقابل در pHهایی کمتر از pH نقطه صفر بار مثبت داشته و باعث جذب این یون‌ها می‌شود. از طرفی کاهش حذف آنیون‌های مزاحم در محیط‌های قلیایی می‌تواند ناشی از شباهت شعاع اتمی و بار یون‌های آنیونها و یون‌های هیدروکسید و در نتیجه رقابت آن‌ها در جذب بر سطح جاذب باشد.

تأثیر غلظت جاذب

در این مطالعه با افزایش دز جاذب تا ۵ گرم در لیتر درصد حذف آلاینده‌ها افزایش یافت. افزایش درصد حذف از ۳ تا ۵ گرم بر لیتر ناچیز بود و به علت اقتصادی نبودن مصرف دو برابر گرم در لیتر جاذب، میزان ۳ گرم بر لیتر کیتوزان به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. علیرضا رحمانی و همکارانش در مطالعه‌ای بر روی حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از پامیس اصلاح شده با مس نیز به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان جاذب، آلاینده در محیط مقادیر کمتری را نشان داد و راندمان حذف افزایش یافت؛ درواقع افزایش جذب آلاینده با افزایش مقدار جاذب، در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثر در جذب بود.^{۲۵} همانطور که گفته شد با

افزایش دز جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در دسترس یون‌های آلاینده قرار گیرد و همچنین سطح لازم برای جذب آلاینده در آب افزایش یافت. افزایش دز جاذب، باعث کاهش غلظت آلاینده باقیمانده در محلول شد.^{۲۶} دلیل دیگر مدعی بر این مطلب این است که با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس ذرات جاذب نیز افزایش یافته و میزان بیشتری از آلاینده امکان نشستن بر سطح جاذب را داشته بنابراین راندمان حذف نیز افزایش خواهد یافت.^{۱۸} در مطالعه حاضر درصد حذف یون کلرور با میزان جاذب بین 1-5 g/L، از ۶۲٪ به ۹۱٪ افزایش یافت. با این حال، افزایش مقدار جاذب بعد از ۴ گرم بر لیتر، تفاوت معناداری در حذف کلرور نداشت. برای سایر آنیون‌های مورد مطالعه نیز همین اتفاق مشاهده شد؛ به طوری که راندمان حذف آنیون‌های کربنات، بی کربنات و سولفات در ازای افزایش دوز جاذب از 1 g/L به 5 g/L، روند افزایشی داشته که به ترتیب ۵۶٪ به ۹۳٪، ۵۲٪ به ۹۶٪ و ۵۳٪ به ۸۰٪ بود. همبستگی مثبت بین دوز جاذب و حذف آنیونها می‌تواند مربوط به افزایش در سطح جاذب و در دسترس بودن بیشتر سایت‌های فعال در جاذب باشد. بنابراین نرخ جذب تابعی از غلظت اولیه جاذب است که یک عامل مهم برای جذب موثر در نظر گرفته می‌شود.^{۲۷}

تأثیر غلظت آلاینده

غلظت اولیه آلاینده نیروی پیشبردی مهمی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز آبی و فاز جامد فراهم می‌کند.^{۱۷} در مطالعه حاضر با افزایش غلظت کلرور از 50 mg/L به 300 mg/L راندمان حذف از ۸۰٫۰۶٪ به ۳۸٫۲۲٪ کاهش یافت. این روند برای سایر آنیون‌های مورد مطالعه نیز وجود داشته، به طوری که در غلظت‌های مشابه، برای سولفات از ۵۷٫۸۲٪ به ۳۷٫۶۹٪ کاهش یافت. در خصوص کربنات و بی کربنات نیز، در غلظت‌های 50-150 mg/L راندمان حذف به

ترتیب از ۶۱,۱۵٪ به ۴۱,۱۷٪ و ۷۹,۶۶٪ به ۴۹,۳۶٪ کاهش یافت. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه، غلظت بهینه آنیونها میزان ۵۰ mg/L بدست آمد. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، تعداد مکان‌های فعال جذب بر روی سطح جذب و کارایی حذف کاهش می‌یابد^{۲۶} و علاوه بر این با توجه به یکسان بودن سایر پارامترها، کاهش راندمان در مقابل افزایش غلظت را می‌توان بدین صورت توجیه کرد که نظر به اینکه در تمامی غلظت‌ها، سایر پارامترهای مورد نظر یکسان می‌باشند، بنابراین راندمان حذف در غلظت‌های کمتر، بیشتر خواهد بود. همانطور که گفته شد محل‌های جذب بر روی سطح جذب در لحظات اولیه به سرعت توسط آلاینده اشغال می‌شود. به همین دلیل از این پس جذب آلاینده در داخل منافذ جذب صورت می‌گیرد و سرعت جذب نیز کاهش می‌یابد^{۲۶}. میرزایی و همکاران در مطالعه خود نشان دادند که در pH های اسیدی، راندمان حذف کاتیونهای فلزی کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش بار مثبت بر روی سطح جذب بوده و عملاً بار مثبت را بر اطراف جذب افزایش می‌دهد که در نتیجه موجب کاهش جذب شیمیایی و تشکیل پیوند یونی میان جذب و آلاینده گردیده است^۷. خدادادی و همکاران در مطالعه بررسی کارایی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم/کیتوزان، جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی نشان دادند که با کاهش pH محیط تا ۴، راندمان حذف کروم نیز تا میزان ۹۹٪ افزایش می‌یابد^۸.

تأثیر یون‌های مداخله‌گر

حضور همزمان نیترات و فسفات تأثیر زیادی بر روی حذف آنیونهای مزاحم داشت. نیترات و فسفات در محلول به رقیب در فرآیند جذب عمل می‌کنند. دلیل تأثیر نیترات و فسفات در نرخ جذب ممکن است خواص تبادل یونی جذب

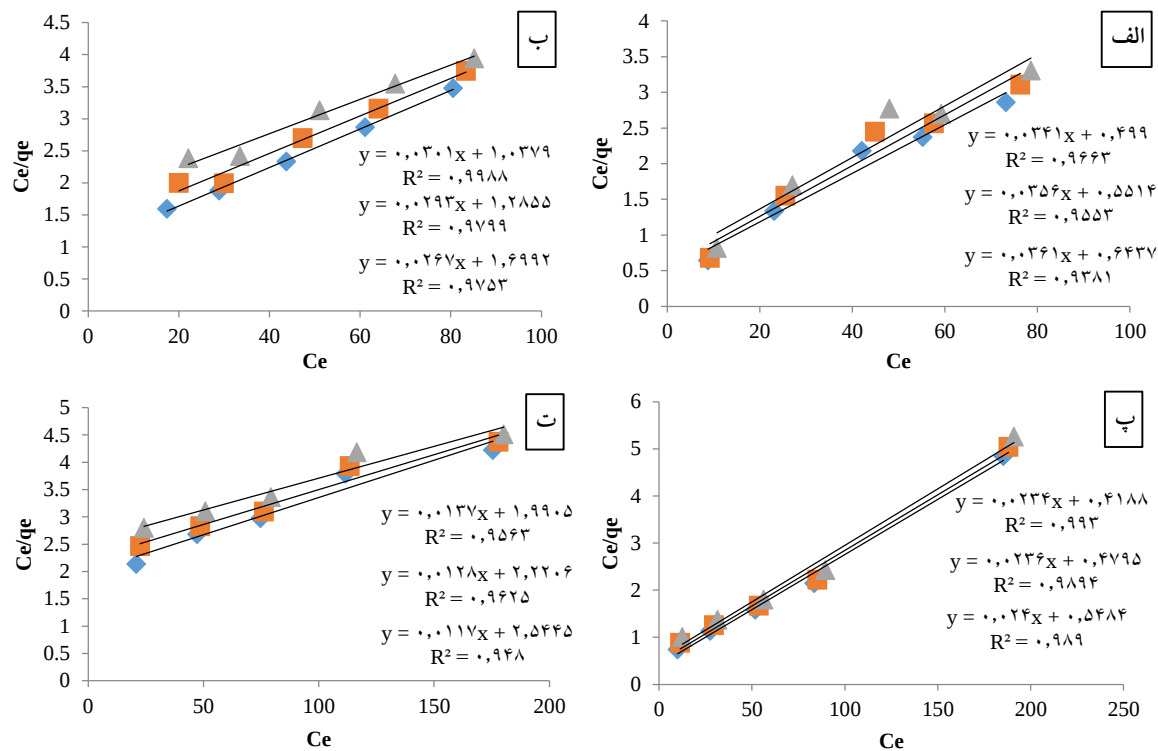
نیز باشد. جذب حاوی کاتیون Al^{3+} در سایت تبادل خود می‌باشد و محلول نیز حاوی آنیونهای نیترات و فسفات است. به دلیل پیوند آنیونهای نیترات و فسفات با کاتیون روی سطح جذب، و به دلیل کشیده شدن نیروها از سمت محلول به سمت جذب هیچ فرصتی برای انتشار در محلول وجود نداشت. بنابراین، جذب کیتوزان، آنیون‌های نیترات و فسفات را به جای آنیونهای کربنات، بی کربنات، سولفات و کلرور برای جذب بر روی لایه خود ترجیح داد و باعث کاهش در نرخ جذب شد.

ایزوترم جذب

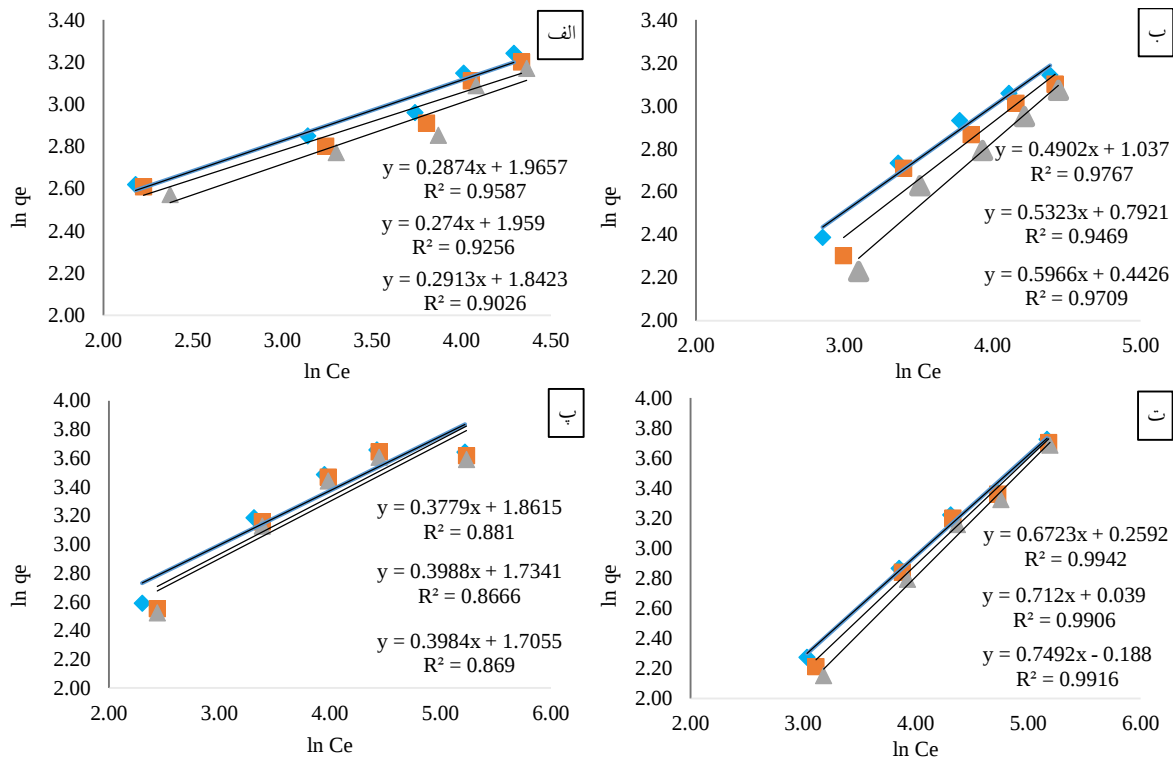
ایزوترم یک فاکتور تأثیرگذار در طراحی سیستم‌های جذب بوده و چگونگی فعل و انفعال بین جذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند. از این رو ایزوترم در بهینه‌سازی مصرف یک جذب و تعیین میزان ظرفیت یک جذب نقش بسیار مهمی دارند^{۱۹}. گفتنی است مطابق نمودارهای ارائه شده در شکل ۹ و ۱۰ مشخص است که ضریب رگرسیون ایزوترم لانگمویر به عدد ۱ نزدیک‌تر بوده و در نتیجه ایزوترم جذب آنیون‌های مزاحم از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.

سینتیک جذب

سینتیک جذب، پارامتر مهمی در طراحی سیستم‌های جذب بوده و برای انتخاب شرایط بهره‌برداری در مقیاس‌های واقعی لازم می‌باشد. نتایج مطالعه بررسی سینتیک جذب آنیون‌های مزاحم بر روی کیتوزان گرانوله مغناطیسی بی متالیک در شکل ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. مطابق نمودارهای ارائه شده، مشخص می‌گردد که فرآیند جذب آنیون‌های مزاحم کلراید، بی کربنات، کربنات و سولفات از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

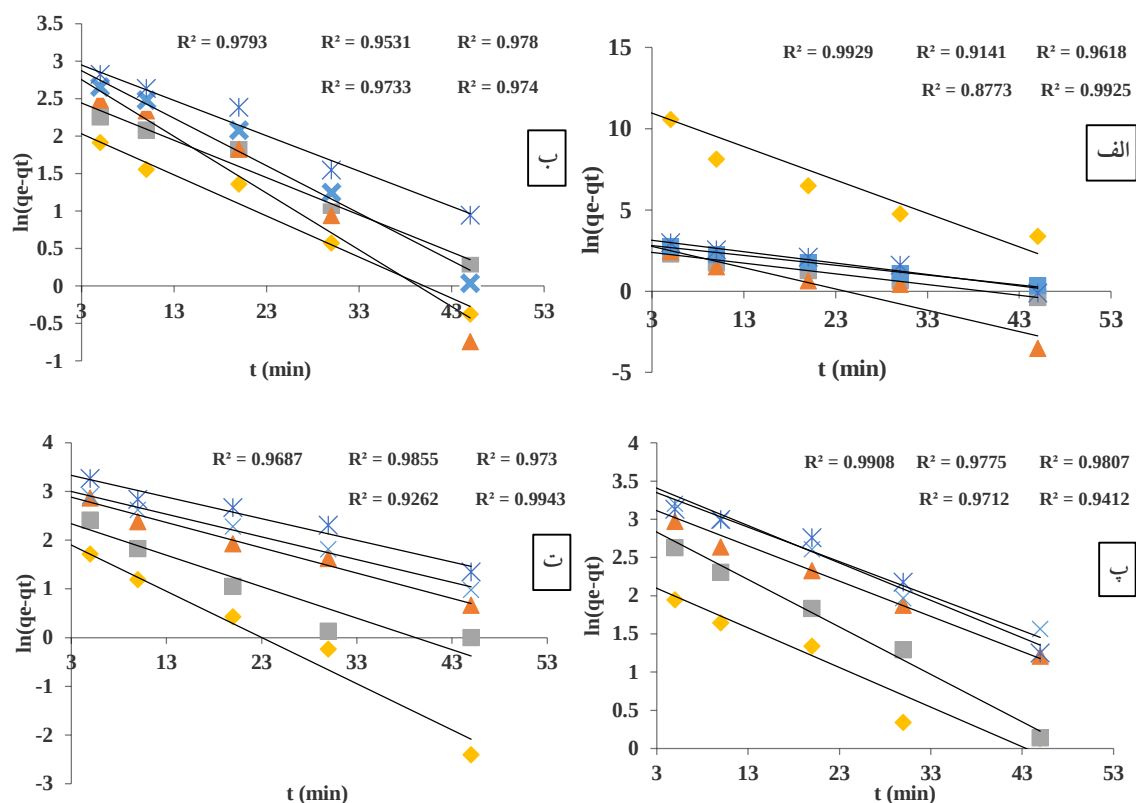


شکل ۹: ایزوترم لانگمویر جذب آنیون‌های الف) بی‌کربنات، ب) کربنات، پ) کلراید ت) سولفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی‌متالیک

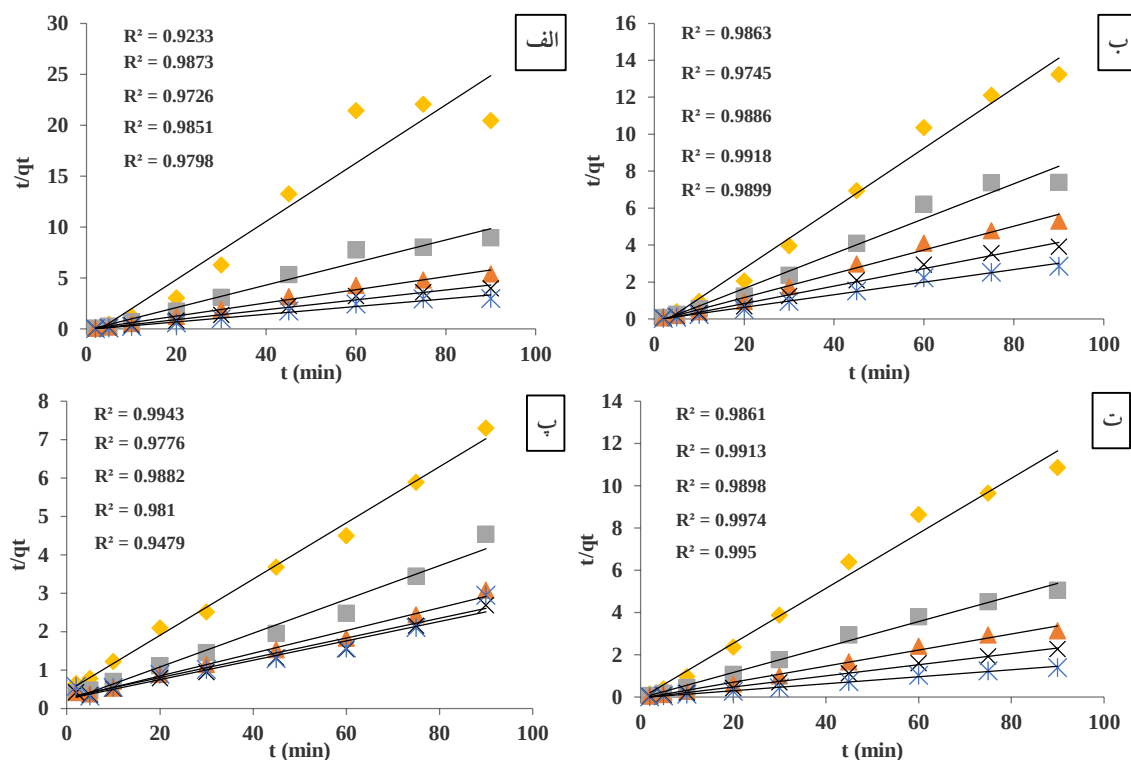


شکل ۱۰: ایزوترم فرنللیچ جذب آنیون‌های الف) بی‌کربنات، ب) کربنات، پ) کلراید ت) سولفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی‌متالیک

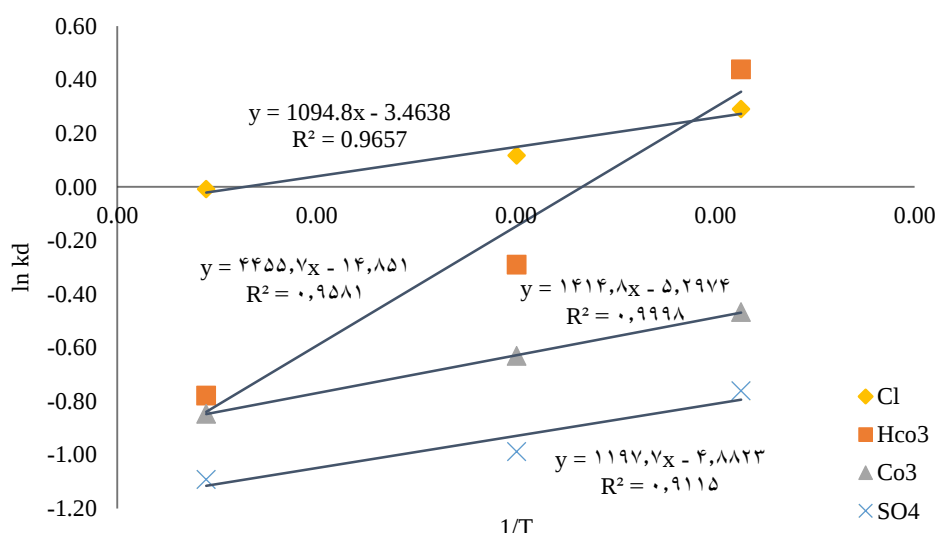
بررسی کارایی جذب نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی-متالیک گرانوله شده در حذف آنیون‌های مزاحم از محلول‌های آبی



شکل ۱۱: مدل سینتیکی شبه درجه اول جذب آنیون‌های الف) بی‌کربنات، ب) کربنات، پ) کلراید ت) سولفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی‌متالیک



شکل ۱۲: مدل سینتیکی شبه درجه دوم جذب آنیون‌های الف) بی‌کربنات، ب) کربنات، پ) کلراید ت) سولفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی‌متالیک



شکل ۱۳-۱: نمودار ترمودینامیک جذب آنیون‌های مزاحم (کلراید، سولفات، کربنات و بی‌کربنات) توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی‌متالیک

ترمودینامیک جذب

مطالعه و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب آنیون‌های کلراید، بی‌کربنات، کربنات و سولفات توسط جاذب کیتوزان مغناطیسی شده بی‌متالیک نشان داد که ΔH_0 دارای مقادیری مثبت بوده و این را بیان می‌کند که فرایند جذب دارای طبیعتی اندوترمیک (گرماگیر) بوده است. مقادیر مثبت ΔH_0 همچنین نشان‌دهنده تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین یون‌های کلراید، بی‌کربنات، کربنات و سولفات و سطح جاذب بوده و بنابراین مشخص می‌کند که فرایند جذب یک فرایند شیمیایی است (شکل ۱۳). همچنین مشاهده می‌شود که پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی ΔS_0 دارای مقادیری منفی بوده و این موضوع نشان‌دهنده کاهش تمایل جاذب برای ماده جذب شونده و کاهش راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است.

اما مقادیر منفی به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس (ΔG_0) بیان می‌کند که واکنش جذب بر روی جاذب خودبه‌خودی است. مشاهده می‌شود که مقادیر $\ln K_L$ با افزایش

دما کاهش یافته و این روند بیانگر تمایل پایین جاذب به ماده جذب شونده در دماهای بالای محلول است.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر بررسی کارایی جاذب کیتوزان مغناطیسی بی‌متالیک در حذف آنیونهای کلرور، بی‌کربنات، کربنات و سولفات از محلولهای آبی مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه یک روش ساده و موثر برای حذف آنیونهای مزاحم در محلول‌های آبی را گزارش کرد که ممکن است برای بهبود کیفیت آب مورد بهره‌برداری قرار گیرد. کیتوزان به عنوان جاذب ارزاقیمت در غلظت‌های پایین قادر به تامین استاندارد خروجی مناسبی به منابع پذیرنده می‌باشد و تهیه و آماده سازی آن نسبت به کربن فعال و دیگر جاذب‌ها بسیار آسانتر است لذا می‌تواند جاذبی مناسب در حذف آنیونهای مزاحم (کلرور، سولفات، کربنات و بی‌کربنات) از محیط‌های آبی باشد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه آزاد اسلامی

واحد علوم و تحقیقات تهران کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.

References

1. Pacheco S, Medina M, Valencia F, Tapia J. Removal of inorganic mercury from polluted water using structured nanoparticles. *J Environ Eng* 2006;132(3):342-9.
2. Ali I. New generation adsorbents for water treatment. *Chem Rev* 2012;112(10):5073-91.
3. Kyzas GZ, Bikiaris DN. Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review. *Mar Drugs* 2015;13(1):312-37.
4. Venkatesan J, Bhatnagar I, Kim S-K. Chitosan-alginate biocomposite containing fucoidan for bone tissue engineering. *Mar Drugs* 2014;12(1):300-16.
5. Xue X, Wang J, Mei L, Wang Z, Qi K, Yang B. Recognition and enrichment specificity of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles surface modified by chitosan and *Staphylococcus aureus* enterotoxins A antiserum. *Colloids Surf Biointerfaces* 2013;103:107-13.
6. Zhou L, Xu J, Liang X, Liu Z. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *J Hazard Mater* 2010;182(1-3):518-24.
7. Mirzaei M, Behzad Q, Hadi M, Jahangir AS. Removal of calcium, magnesium, chlorine and bicarbonate ions from saline by modified mineral adsorbent. 6th National Conference on Environmental Engineering; Faculty of Environment, Tehran University, Tehran, 2012 [In Persian].
8. Khodadadi M, Saghi MH, Azadi NA, Sadeghi S. Adsorption of Chromium VI from Aqueous Solutions onto Nanoparticle Sorbent: Chitozan-Fe-Zr. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016;26(141):70-82 [In Persian].
9. Hassanpour M, Khezri M, Dehghanifard E. Evaluation of Nano-Magnet Chitosan Performance in Nitrate Removal from Aqueous Solutions. *J Environ Health Eng* 2015;2(4):270-82 [In Persian].
10. Namdeo M, Bajpai S. Chitosan-magnetite nanocomposites (CMNs) as magnetic carrier particles for removal of Fe (III) from aqueous solutions. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2008;320(1-3):161-8.
11. Jiang H, Chen P, Luo S, Tu X, Cao Q, Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe₃O₄/ZrO₂/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Appl Surf Sci* 2013;284:942-9.
12. Yuwei C, Jianlong W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chem Eng J* 2011;168(1):286-92.
13. Lazaridis NK, Kyzas GZ, Vassiliou AA, Bikiaris DN. Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir* 2007;23(14):7634-43.
14. Rao KK, Chung I, Ha C-S. Synthesis and characterization of poly (acrylamidoglycolic acid) grafted onto chitosan and its polyelectrolyte complexes with hydroxyapatite. *React Funct Polym* 2008;68(5):943-53.
15. Soori MM, Ghahramani E, Kazemian H, Al-Musawi TJ, Zarrabi M. Intercalation of tetracycline in nano sheet layered double hydroxide: An insight into UV/VIS spectra analysis. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016;63:271-85.
16. Tan F, Sun D, Gao J, Zhao Q, Wang X, Teng F, et al. Preparation of molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective removal of fluoroquinolone antibiotics in aqueous solution. *J Hazard Mater* 2013;244:750-7.
17. Aksu Z, Tunç Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Proc Biochem* 2005;40(2):831-47.
18. Mohammadi AS, Sardar M. The removal of Penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H₂SO₄: Isotherm and kinetic study. *Iran J Health Environ*. 2013;5(4):497-508 [In Persian].
19. Dutta M, Dutta N, Bhattacharya K. Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon. *Sep Purif Technol* 1999;16(3):213-24.
20. Jafari M, Aghamiri S. Evaluation of carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for the removal of cephalexin from aqueous solution. *Desalin Water Treat* 2011;28(1-3):55-8.
21. Liu W, et al. Sorption removal of cephalexin by HNO₃ and H₂O₂ oxidized activated carbons. *Sci China Chem* 2012;55(9):1959-67.
22. Pouretedal H, Sadegh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Proc Eng* 2014;1:64-73.
23. Samarghandi M, et al. Mechanism and removal efficiency

- of CI acid black 1 by pumice stone adsorbent. Iran J Health Environ 2011;3(4):399-410 [In Persian].
24. Noori Sepehr M, Mohebi S, Abdollahi Vahed S. Removal of tetracycline from synthetic solution by natural LECA. J Environ Health Eng 2014;1:301-11 [In Persian].
25. Rahmani AR, Asgari G, Barjesteh AF, Hedayati KE, Alijani F. Investigation of phenol removal from aqueous solutions using copper-impregnated pumice. Avicenna J Clin Med 2011;17(4):50-6 [In Persian].
26. Samarghandi MR, Tarlaniazar M, Mehranpoor R, Ahmadian M. Survey the efficiency of iron-coated pumice in fluoride removal from aqueous solutions. J Environ Health Eng 2015;2:128-40 [In Persian].
27. Mesdaghinia A, Mahvi A, Fazlzadeh M, Dehghani M, Heibati B, Daliri Z, Aghanejad M. Comparing efficiency natural pumice and modified with iron in removal Reactive Black5 dye. J North Khorasan Univ Med Sci 2013;5:449-57 [In Persian].

Evaluation the Efficacy of Granulated Metallic-Magnetic Chitosan Nanocomposite for Adsorption of Interfering Anions in Aqueous Solutions

Zahra Farajollahi¹, Mohammad Noorisepehr^{2,3*}, Amir Hesam Hasani¹, Emad Dehghanifard^{2,3}

1. Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Energy, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3. Research Center for Health, Safety and Environment (RCHSE), Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

* E-mail: dr.noorisepehr@gmail.com

Received: 30 Jun 2018 ; Accepted: 16 May 2019

ABSTRACT

Background and Objective: Water interfering anions can cause major problems in the quality of drinking water as well as entering water to the industry. The purpose of this study was to determine the efficacy of granulated metallic-magnetic chitosan nanocomposite for adsorption of interfering anions in aqueous solutions (sulfate, chloride, carbonate and bicarbonate).

Materials& Methods: Synthesis of granulated metallic-magnetic chitosan nanocomposite was conducted based on co-precipitation method. The anions chloride (300-50 mg / L), carbonate (150-50 mg / L), bicarbonate (50- 150 mg / L) and sulfate (50-300 mg / L) were considered. The pH range of the study was between 5- 8 and the remaining time was 0-90 minutes. For the study of the adsorption process, the Langmuir and Freundlich isotherms were considered as pseudo-first and pseudo-second kinetics order at temperatures in the range of 20-45 Celsius.

Results: The results showed that the best removal efficiency of anions was obtained at pH = 5. With an increase in chlorine concentration from 50 mg / L to 300 mg / L, the removal efficiency decreased from 80.06% to 38.22%. This trend has also been observed for other anions in the study, which decreased from 57.82% to 37.69% for sulfate at similar concentrations. In carbonate and bicarbonate, at 50-50 mg / L concentrations, the removal efficiency decreased from 61.15% to 41.17% and 79.66%, respectively, to 49.36%. The percentage of removal of chlorine ion with an amount of adsorbent between 1-5 g / L increased from 62% to 91%. However, increasing the amount of adsorbent after 4 g / L did not have a significant difference in removal of chlorine. The same effect was observed for other anions in the study, so that the removal efficiency of carbonate, bicarbonate and sulfate anions in exchange for an increase in the adsorbent dose increased from 1 g / L to g / L 5, which was 56% to 93%, 52% to 96% and 53% to 80%. The results of the study showed that the adsorption process follows Langmuir isotherm model and the adsorption of anions is superficial. The absorption model also follows the pseudo-second order kinetic model. In addition, as the temperature rises, the removal efficiency decreases.

Conclusion: The results of the study showed that granulated metallic-magnetic chitosan nanocomposite adsorbent was able to remove the interfering anions from water resources.

Keywords: Absorption, Granulated metallic-magnetic chitosan nanocomposite, Interfering anions, Water resources.