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

عادل الماسي نهنجي، ليلا مهدويان\*

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

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۲/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/٤/۸

### چکیدہ

زمینه و همدف: همدف ایسن مطالعه، بررسمی میسزان حمدف کمروم (VI) توسط نمانو کامپوزیست 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.

**یافتهه**ا: با انجام آزمایشات متعدد شرایط بهینه محیطی برای بالا بردن کارایی این جاذب ارزیابی گردید، بهترین دز جاذب ۲/۲ گرم، بالاترین جذب در غلظت Appm 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.

**نتیجه گیری**: 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 میباشد و برای مطالعات سنتیکی 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 سنتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

**کلمات کلیدی**: نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا، یون کروم ٦، جذب سطحی، مدل الویچ، مدل نفوذ درون ذره ای.

### مقدمه

جذب سطحی، فرایندی است که در حجمهای بالایی از پساب ها و فاضلابهای صنعتی برای حذف آلاینده های معدنی و آلی به کار میرود. یکی از جاذبهای پر کاربرد در این زمینه نانو مواد می باشند<sup>ا</sup>. فناوری نانو، گستردگی بسیاری در حوزههای کاربردی، صنایع و علوم پیدا کرده است و یک فناوری بسیار مهم برای همه کشورها به حساب می آید<sup>۲-۵</sup>.این

\* دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود، دانشکده فنی مهندسی، گروه شیمی، لرستان، ایران ایمیل: Mahdavian\_leila@yahoo.com – شماره تماس: ٦٦٤٣٣٢٢٦٦٦

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 پایههای اساسی حیات از این مسئله مستثنی نبوده و امروزه شاهدیم که در بخش های

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

یونهای فلزات سنگین پایدار بوده و به صورت طبیعی تجزیه نمی شوند و یکی ار عمده ترین آلاینده های آب به شمار می روند که اگر غلظت شان بالاتر از حد مجاز باشد بر سیستم ایمنی و بیولوژیکی بدن تاثیر می گذارد<sup>۲۰</sup>. 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 شود. 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 منایع رنگ، آبکاری، صنایع چرم و استخراج معدن حاوی مقداری یونهای (V) می باشد<sup>۹</sup>.

برای جداسازی و بازیافت فلزات روش های مختلفی مانند: رسوب دهی<sup>۹</sup>، تبدیل یونی <sup>۱</sup>، فرایندهای غشایی <sup>۱۱</sup>، الکترولیز<sup>۱۲</sup> و جذب سطحی<sup>۳</sup>. جذب سطحی در مقایسه با دیگر روش ها با توجه به بازدهی بالا، کنترل آسان و هزینه های عملیاتی کمتر میتواند یک فرآیند جایگزین مناسب تلقی گردد. فرایند جذب سطحی به جاذبی با ویژگی هایی مانند: مساحت سطح ویژه بالا، بازدهی زیاد، عمر و مقاومت مکانیکی مناسب نیاز دارد<sup>۱</sup>. از بین جاذب های مختلف، نانوکامپوزیت کیتوسان –کتیرا به علت توجیه پذیری اقتصادی و بازدهی بالای جذب مورد توجه می باشد. کتیرا و کیتوسان پلیمرهای طبیعی آبدوستی هستند که می توانند مقادیر زیادی از آب را جذب کرده و در نهایت در مقادیر اضافی از آب حل شوند و محلولی با ویسکوزیته بالا

سل-ژل، لایه های فیلمی تهیه میگردد(به روش نـانو)، سـپس جـذب فلـز کـروم بـرروی آن بررسـی و توسـط معـادلات ترمودینامیکی وسنتیکی جذب مورد ارزیابی قرار می گیرد.

# مواد و *ر*وشها

جهت تهیه محلول استوک کروم، از نمک فلزی K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> استفاده شد. استفاده و برای تنظیم pH محیط از HCl و HOL استفاده شد. ابتدا یک محلول ppm ۱۰۰۰ از دی کرومات پتاسیم به عنوان محلول استاندارد ساخته و با اسید نیتریک ۵۰ درصد حجمی به حجم رسانده شد و سپس از این محلول و با استفاده از آب دیونیزه محلول ppm تهیه و در انتها غلظتهای مختلفی از آن بین ۲ تا ۱۲ ppm تهیه گردید. لازم به ذکر است برای افزایش دقت در روش آزمایشگاهی، تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان می باشد.

برای تهیه نانو ذرات کتیرا از صمغ کتیرای ورقه ای و شفاف بومی ساوجبلاغ استفاده شد. برای این منظور مقدار ۲/۰- ۱/۱۲ ٪ از صمغ کتیرا را با مخلوط آب: اتانول (نسبت حجمی ۳۰:۰۰ ) برای دیسپرسیون کتیرا بکار برده شد و سپس به روش کلوئیدی در مقیاس ۳۰-۵۰ نانو تهیه گردید.

برای تهیه نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا ابتدا مقدار ۶/۹گرم از نانو ذرات کیتوسان (تولید flukaبه شماره ٤٤٨٨٧٧). ویسکوزیته ۲۰۰-۸۰۰ سانتی پواز، وزن مولکولی متوسط و درجه استیل زدایی ۷۵–۸۵٪) در ۱۵۰ میلی لیتر ۲- پروپانول حل و به مدت زمان ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس به محلول شیری رنگ به دست آمده ۸ میلی لیتر مونواتانول آمین به صورت قطره قطره اضافه شد. سل حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد روی مهزن مغناطیسی قرار گرفت و با نانو ذرات کتیرا مخلوط می شود. 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

شسته شد و در انتها جهت خشک سازی به مدت ۲٤ ساعت درون آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. شکل ۱ نمونه ای از نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا را نشان می دهد.



شکل ا: لایه فیلمی نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا، a) نانوکامپوزیت قبل از خشک شدن، b) نانو کامپوزیت بعد از ۱۲ ساعت، c) نانو کامپوزیت بعد از ۲٤ 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 (شکل ۲) او برای (اشکال EM3200) ساخت شرکت KYKY مدل EM3200 (اشکال ۳ و ٤)، و میکروسکوپ تونلی روبشی (TEM) مدل BM900) ساخت شرکت Zeiss آلمان در مرکز تحقیقات کفا (شکل ٥) استفاده گردید.

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

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 نانومترمی باشد که به عنوان تقویت کننده (مواد پر کننده) 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 <sup>۱-</sup> ۳٤۱۹ مربوط به پیوند O-H میباشد. طیف FT-IR متعلق به نانو کامپوزیت که در شکل. ۲ نشان داده شده که شامل نوار جذبی در ناحیه <sup>۱-</sup> ۳۷۹۰ مربوط به قله ترکیبی از NH<sub>2</sub> و OH گروه کششی ارتعاشی کیتن است، قلههای جذبی در <sup>۱-</sup> ۲۹۷۱ مربوط به کششی نامتقارن O-H ، قلههای جذبی از <sup>۱-</sup> ۱۵۹۰ تا ۱۹۲۰ مربوط به گروه کربونیل متصل به آمید و نوارهای جذبی از <sup>۱-</sup> ۱۹۲۰ تا ۱۹۰۰ را می توان به C-O-C کششی نامتقارن نسبت داد.



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

شكل ٢: طيف FT-IR نانو كاميوزيت كيتوسان -كتيرا.

در طیف مادون قرمز -فوریه متعلق به نانو کامپوزیت نوار جذبی <sup>۱-</sup>۳۵۳ ۳۵۳ گسترده و قوی تر شده و به <sup>۱-</sup>۳۵۰ ۳۵۰ جابجا می شود که نشان دهنده تعامل قوی بین این گروه ها میباشد و قله جذبی در ناحیه <sup>۱-</sup>۸۹۲ که مربوط به اتصال گروه آمید است. همانطور که در شکل ۲، طیف FT-IR نانوکامپوزیت 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 مدلUTESCAN-LMU) در شکلهای



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



شکل **٤**: تصویر مورفولوژی SEM سطح کتیرا به همراه نانو ذرات کیتوسان و تشکیل نانو کامپوزیت با وضوع بهتر (WD:6.31mm).

اف زودن نانو کیتوسان به کتیرا باعث اف زایش دانسیته پیوندهای عرضی شده و سطحی یکنواخت تر حاصل می شود. همچنین سطح کویر مانند این نمونه نشان دهنده ی بخار شدن حلال میباشد که باعث ایجاد ریزترک شده است. از این تصویر همچنین میتوان نتیجه گرفت که آلیاژ ساخته شده کاملاً همگن بوده و جدایی فازی در آن رخ نداده است. با توجه به شکل. ٤ متوجه تغییراتی بر روی سطح کامپوزیت می شویم که این برآمدگی ها نشان دهندهی میزان رشد پیوندهای عرضی در ساختار آن میباشد. شبکهای شدن آن طی یک فرایند سه بعدی رخ میدهد که در طی آن اگر رشد زنجیرها از روی سطح ماده

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

آنچه که ما از تصویر ۳ و ٤ در مییابیم علاوه بر تصدیق این پدیده بیانگر حساسیت آلیاژ سنتزی نسبت به حضور نانوکیتوسان میباشد . اگر به تصویر ٤ 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 آبگریزی روی سطح زنجیرهای آلیاژ باشد.



شکل ۵: تصویر TEM از نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا نقاط تیـره میـزان رشد نانو ذرات کیتوسان در فاز کتیرا می باشد.

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 ایجادمی شود.

### مدلهای جذب

برای ارزیابی ایزوترم های جذب یون کروم شـش ظرفیتی بر روی نانو کامپوزیت، غلظت های متفاوت از ایـن یـون را در شرایط بهینه: PH=٦، دما ۲۹۸ کلوین در برابر ۲/۰ گرم جـاذب قرار داده و میزان جذب آن را توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری می نماییم. p میزان جذب فلـزات( $c_e$ ) بـر روی جـاذب (m) بر حسب گرم از رابطه زیر محاسبه می گردد: (1)

$$q = (q_m . K_L . C) / (1 + K_L C)$$
(Y)

رابطه خطی آن:

$$C/q = 1/(q_m K_L) + (C/q_m)$$
 (r)

$$q = KC^{\overline{n}} \tag{(1)}$$

يون هاى فلزى در محلول(<sup>1</sup>-ا.mg.)،  $b_T$  ثابت ايزوترم تمكين، AT ثابت پيوند تعادل ايزوترم تمكين(<sup>1</sup>-l.g.)، R ثابت عمومى گازها، T دماى جذب،  $q_s$  ميزان اشباع يون جذب شده و ثابت ايزوترم دابينين-رادشكويچ (<sup>2</sup>-kJ<sup>-2</sup>) كه متوسط انرژى (kJ/mol) كه متوسط انرژى آزاد E براى واجذب مولكول هاى جذب شده (kJ/mol) و  $E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}}\right]$ رادشكويچ است.

## نتايج

– اثر غلظت اوليه كروم شش ظرفيتي

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.

$$R\% = (C_o - C_e)/C_e \tag{11}$$

که داده های آن در جدول. ۱ قابل مشاهده است.



**شکل ۶:** میزان جذب یـون کـروم شـش ظرفیتـی در برابـر ۲/۰گـرم نـانو کامپوزیت تازه تهیه شده.

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C$$
(c)
$$q = (k_B \cdot C \cdot q_m) / \left\{ (C_s - C) [1 + (K_B - 1)(C / C_s)] \right\}$$
(7)
$$q = (K_B \cdot C \cdot q_m) / \left\{ (C_s - C) [1 + (K_B - 1)(C / C_s)] \right\}$$
(7)
$$C / [(C_s - C) q] = (1/K_B \cdot q_m) + \left\{ [(K_B - 1)/K_B \cdot q_m] (C / C_s) \right\}$$
(7)
$$(V)$$

$$I_z(e_T \cdot q - T_z \cdot C)$$
(8)
$$q = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T \cdot C)$$
(9)

رابطه خطی آن:

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

ایزوترم دابینین-رادشکویچ 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:

$$q = q_s \exp(-K_{ad}\varepsilon^2) \tag{1.1}$$

و ع ثابت ايزوترم دابينين-رادشكويچ  

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C} \right]$$
  
که رابطه خطی آن:  
 $\ln a = \ln a - K$ 

$$\ln q = \ln q_s - K_{ad} \mathcal{E}^- \tag{11}$$

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

**جدول ا**: مقدار و راندمان جذب یون کروم شـش ظرفیتـی بـر روی نـانو کامپوزیت کیتوسان– کتیرا.

C <sub>o</sub> /ppm	C <sub>t</sub> /ppm	q/mg.g⁻¹	<b>R%</b>
٦	٣/١٧	12/10	۸٩/۲۳
٨	٤/•٩	19/0V	٩٥/٧٢
۱.	0/17	75/7.	٩٣/٨١
١٢	7/37	۲۸/۱۰	٨٨/١٠
١٤	V/JA	31/73	۸۲/٤٠
١٦	٩/•٦	36/14	V7/V•

Ct مقدار يون باقيمانده در محلول پس از جذب.

ایزوترم های جذب

جهت تعیین ایزوترم جذب نانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا جاذب 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، فرندلیچ، بت، تمکین و دابینین-رادشکویچ بر روی داده های حاصل از جذب یون کروم شش ظرفیتی قابل مشاهده است.



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



شکل ۸: ایزوترم فرندلیچ برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نـانو کامپوزیت کیتوسان−کتیرا.



**شکل ۹**: ایزوترم بت برای جذب یون کروم شـش ظرفیتـی توسـط نـانو کامپوزیت کیتوسان-کتیرا.



**شکل ۱۰:** ایزوترم تمکین برای جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نـانو کامپوزیت کیتوسان–کتیرا.







**شکل ۱۱**: ایزوترم دابینین–رادشکویچ برای جذب یون کروم شش ظرفیتـی توسط نانو کامپوزیت کیتوسان–کتیرا.

### بحث

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

ظرفیتی بر روی نانوکامپوزیت کیتوسان–کتیرا.	گی معادلات ایزوترم جذب یون کروم شش	<b>جدول ۲:</b> پارامترها و ضرایب همبست
---	------------------------------------	--

Langmuir isotherm				Freundlich isotherm				BET isotherm		
K <sub>L</sub>	$q_m$	$R_L$	$R^2$	п	K	$R^2$	K <sub>B</sub>	$q_m$	$R^2$	
•/• ٤١	188/88	•/20	۰/V٤	1/19	0/VA	•/٩٨	٥/٠٩	٤٦/٧٣	•/٩•	
Temkin isotherm				Dubinin-Radushkevich isotherm						
В	A	$b_T$	$R^2$	K		$q_m$	$R^2$		Ε	
19/29	•/٦٦١	127/9.	•/٩٩٩	-7/7٣		۳۸/۸۲	•/٩٩	١	•/٤٧٣	

ثابت  $R_L$  که جدا از پارامترهای تعادل است نشان دهنده ماهیت جذب است که اگر  $R_L = R$  ایزوترم جذب خطی است و مقدار  $I < R_L$  باشد جذب نامطلوب بوده و  $I < R_L + e$  جذب غیر قابل برگشت و در صورتیکه  $I < R_L > I$  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 دادههای 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

1/n شدت جذب را نشان می دهد اگر n=n باشد فضای بین دو فاز مستقل از غلظت می باشد و برای جذب نرمال مقدار n/n زیر یک و برای همپوشانی جذب مقدار آن بالای یک می باشد<sup>۳۲</sup>. 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 هرمکان 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

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

مدل ایزوترم جذب دابینین-رادشکویچ (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<sup>۲۲</sup>.

ترمودینامیک جذب یون کروم شـش ظرفیتـی بـر
 روی نانوکامپوزیت کیتوسان-کتیرا

ثابت تعادل ظاهری جذب (K<sub>c</sub>) از رابطه زیر بدست می آید:

$$K_c = \frac{C_e}{C_t} \tag{17}$$

که در این رابطه C<sub>e</sub> و C<sub>r</sub> به ترتیب غلظت یون فلزی روی جاذب و غلظت تعادلی یون فلز برحسب میلی گرم در لیتـر در محلـول اسـت. تغییـرات انـرژی آزاد گیـبس (*ΔG*)، میـزان خودبخودی بودن فرایند جذب را مشخص می کنـد. همانطور نتایج جدول ۳ نشان می دهد، مقدار منفی آن خوبخودی بـودن فرایند جذب یون کروم توسط جاذب را نشان می دهد.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \tag{12}$$

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 بی نظمی در فصل مشترک فرایند جذب جامد-محلول است. بعبارت دیگر مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی نظمی در جاذب در

فرایند جذب یون کروم شش ظرفیتی نسبت به حالت اولیه قبل از فرایند جذب است که با توجه به این موضوع می توان پیشنهاد کرد که تغییر و افزایش بی نظمی 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 می شود. 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<sup>۲۰</sup>. معادله شبه مرتبه اول بصورت ذیل می باشد:

$$q_t = q_e(1 - exp(-k_1 t)) \tag{10}$$

که در این رابط و  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در هنگام mg.g<sup>-1</sup> مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب  $mg.g^{-1}$  و  $k_l$  ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب  $k_l$ 

سنتیک مرتبه دوم: معادله سنتیک شـبه مرتبـه دوم در سـال ۱۹۹۹ توسط هو بیان شد. فرم خطی این معادله به صورت ذیل میباشد:

$$l/q_{t} = l/(k_{2}q_{e}^{2}t) + l/q_{e}$$
(17)

که در این رابطه  $k_2$  ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب<sup>-1</sup>.min میباشد. سرعت جذب اولیه در معادله هو و همکاران  $h_o$  (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) نیز با استفاده از معادله ذیل به

دست می آید. شد. فرم خطی معادله سینتیکی الویچ به شد. فرم خطی معادله سینتیکی الویچ به 
$$h_o = k_2 q_e^2$$
 (۱۷)  
(۱۷) مدل سینتیکی الویچ: معادله گسترده ای برای توصیف (۱۸)  $I/\beta_s Int$  سینتیک جذب شیمیایی گاز بر روی جامدات توسط الویچ ارائه

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

 T/K
 C\_/mg.I<sup>-1</sup>
 K\_d/ml.g<sup>-1</sup>

$$\Delta G^0/J.mol^{-1}$$
 $\Delta H^0/J.mol^{-1}$ 
 $\Delta S^0/J.mol^{-1}K^{-1}$ 

 Y9A
 ·/TY
 YTE/0
 - 17/A97/VA

  $Y9A$ 
 ·/TY
 YTY20
 - 17/A97/VA

  $Y9A$ 
 ·/TY
 YTY20
 - 17/A97/VA

  $YYA$ 
 ·/Y
 Y'/TY

  $YYA$ 
 Y/TY
 Y'/TY

 Y - 17916x + 27.642

 23

 23

 23

 24
 Y - 1.7916x + 27.642

 X
 Y - 1.7916x + 27.642

 X
 Y - 1.7916x + 27.642

 Y - 1.7916x + 27.642
 



**شکل ۱۲:** ترسیم نمودار خطی معادلات سنتیکی 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 a<sub>s</sub> سرعت جذب اولیه بر حسب (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) و β<sub>s</sub> مربوط به میزان پوشـش سـطح و انـرژی فعالسازی جذب شیمیایی بر حسب (g.mg<sup>-1</sup>) می.باشد.

صورت زير بيان

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

آمده در این کار تجربی برابر (mg.g<sup>-1</sup>) ۱۹/۵۳ می باشد که با مقدار بدست آمده در معادله سنتیکی 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 سنتیکی شبه مرتبه دوم هو می باشد که سرعت جذب  $h_0$  برای این مدل سینتیکی نیز برابر <sup>1</sup>-min.<sup>1</sup>-min. می باشد که در مقایسه با مقدار عددی، سرعت جذب مدل سینتیکی الویچ  $a_s$  بزرگتر است.

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \tag{19}$$

که در این رابطه  $K_{id}$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب<sup>-0.5</sup> mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup> و C ضخامت لایه مرزی بر حسب <sup>-1</sup> mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup> و منخامت لایه مرزی بر حسب <sup>-1</sup> 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. ٤ 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 £:** پارامترها و داده های معادلات سینتیکی جذب یون کروم توسط نانو کامپوزیت کیتوسان–کتیرا در زمان های مختلف.

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگرگرن		مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم هو			مدل سينتيكي الويچ		مدل سینتیکی درون	
							دانەاي	
<i>qe</i> mg.g <sup>-1</sup> ۲۳/۰ ۱	$\frac{k_{I}}{\min^{-1}}$ -۶۷×۱・ <sup>-۵</sup>	q <sub>e</sub> mg.g <sup>-1</sup> ۱۹/۵۳	$K_2$ g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $- \mathfrak{l} \mathfrak{l} / h \times \mathfrak{l} \cdot \mathbf{r}^{-r}$	h <sub>o</sub> mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> -γ/Δγ	$\alpha_s$ mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> $\gamma/\gamma \times \gamma \cdot^{-\gamma}$	$egin{array}{c} eta_s \  ext{g.mg}^{-1} \ ullet / \Delta eta \end{array}$	k <sub>id</sub> mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup> •/Δλ	С mg.g <sup>-1</sup> ۲۴/۷۷

دادههای 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<sup>-</sup>۲٤/۷۷ mg.g بدی تمی آید. یافته های بدست آمده در این تحقیق نشان می دهند که نانو کامپوزیت 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 آبزیان برای استخراج کیتوسان و پوشش گیاهی برای تولید کتیرای مرغوب در نقاط مختلف کشور، از نقاط

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 کتیرا 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 راحتر تجزیه

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 مدلهای ایزوترم جذب و مدل های سینتیکی در شرایط بهینه که ۲/۰گرم جاذب، pH=۲، 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

spheroidal fullerenes entering carbon nanotubes. Cur Appl Phys 2008;8: 249–252.

- 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.
- 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.
- 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

۱۴۰ 🔹 مجله مهندسی بهداشت محیط ۲ سال سوم، شماره ۲، زمستان ۱۳۹۴

نزولي مي 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 میدهد که جذب کروم(VI)بر روی جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم هو تبعیت میکند 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.

# سپاسگزا*ر*ی

انجام ایـن پـروژه تحقیقاتی با پشتیبانی مـالی و علمی دانشکده شـیمی دانشـگاه آزاد اسـلامی واحـد دورود صـورت گرفته است. لذا بر خـود لازم مـی دانـیم کـه مراتـب تشـکر و قدردانی را از این موسسه ی علمی به عمل آوریم.

- 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]
- Ferguson AJ, Blackburn JL, Kopidakis N. Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics. Mater Let 2013;90: 115–125.
- Ansari R, Sadeghi F. Mechanics of nested spherical fullerenes inside multi-walled carbon nanotubes. Europ J Mechanics A/Solids 2015; 49: 283e292.
- 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

by Sorptive-Flotation Using Limestone and Oleic Acid. ran. J Chem Eng 2007; 26 (4):83-92.

- 10. Lakshmipathy 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Mier MC, Callejas RL, Gehr R. Cisneros BEJ, Alvarez PII. Heavy metal removal with mexican chnoptilohle multicomponent ionic exchange. Water Res 2001; 35:373-378.
- 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 physikslische chemie 1906; 57: 385-470.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc 1938; 60: 309-319.
- 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.

- 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.
- Dabrowski A. Adsorption—from theory to practice. Adv Colloid Interf Sci 2001;93: 135–224.
- 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.