سنتز کامپوزیت ژل کربو کسی متیل سلولز -مونت مورلونیت و کارایی آن در حذف کاتیون مس دو ظرفیتی از محلول های آبی

سمانه گرگین^۱، احمد دادوند کوهی^۲

۱ – دانشآموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، گروه مهندسی شیمی، ماهشهر، ایران ۲– استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران (نویسنده مسئول) dadvand@guilan.ac.ir

(دريافت ٩٥/١/٢٤ پذيرش ٩٥/١/٢٤)

چکيده

در این پژوهش کامپوزیت ژلی بر پایه کربوکسی متیل سلولز و نانو ذره مونت مورلونیت با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه و بهعنوان جاذب کاتیون مس از محلول آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. سـنتز کامپوزیت هیـدروژل و تـأثیر پارامترهای مختلف مانندpt، مقدار جاذب، غلظت اولیه کاتیون مس، حضور کاتیونهای سرب و کبالت و زمان تماس روی ظرفیت جذب مـس بهصورت ناپیوسته بررسی شد. نتایج آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز گروههای کربوکسیلیک اسـید و Si-O-Al و Si-O-Al و معدروژل سنتز شده نشان دادند. نتایج بهدست آمده نشان داد که با افزایش pt محلول اولیه تا ۵ ، مقدار ظرفیت جذب بهصورت ناپیوسته بررسی شد. نتایج آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز گروههای کربوکسیلیک اسـید و JMg در هیدروژل سنتز شده نشان دادند. نتایج بهدست آمده نشان داد که با افزایش pt محلول اولیه تا ۵ ، مقدار ظرفیت جذب تعادلی افزایش یافت. دادههای سینتیکی و تعادلی آزمایشگاهی بیشترین تطابق را با مدل سـینتیکی شـبه درجـه دوم و همـدمای لانگمیر نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب بهترتیب ۱۱۱، ۱۱۰ و ۳/۸۳ میلـیگـرم در گـرم در دماهای ۳۷۳، ترجـه دوم و همـدمای کلوین بهدست آمد. نتایج نشان داد که جذب کاتیون مس توسط کامپوزیت ژل سنتز شده مطلوب است و همچنـین مقـدار منفـی انرژی آزاد و آنتالپی نشاندهنده خودبه خودی و گرمازا بودن فرایند جذب بود. در محلولهای چنـد یـونی (جـذب رقـابتی) تمایـل هیدروژل سنتز شده به جذب کاتیون، به صورت ²-Cu²⁺Cu²⁺

واژههای کلیدی: جذب سطحی، کاتیون مس، کربو کسی متیل سلولز، مونت مو *ر*لونیت

۱ – مقدمه

فلزات سنگین یکی از مهم ترین منابع آلودگی در محیط زیست هستند. برخلاف بسیاری از مواد سمی، فلزات می توانند در زنجیره غذایی موجودات تجمع کنند و منجر به بیماری شوند. به همین دلیل روشهای حذف این مواد از آبهای آلوده به طور جدی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این روشها شامل انعقاد و لختهسازی، جذب سطحی، رزینهای تعویض یون است Tang et ا دلاته این 2016; Ebrahimian et al. 2016; Li et al. 2010; Alyuz & veli 2009; Wang et al. 2016; Huang et al. 2016)

روش انعقاد و لختهسازی بیشتر برای ذرات معلق و ذرات کلوییدی غیر آبدوست است. رزینهای تبادل یونی سنتزی که دارای ظرفیت بالای جذب میباشند، معمولاً گران بوده و مقرون بهصرفه نیستند. در مقایسه با روش های مختلف، روش جذب سطحی دارای مزیتهای فراوانی مانند انعطاف پذیری در طراحی و اجرای عملیات، ارزان بودن و در برخی موارد، قابلیت بازیابی است

(Ebrahimian et al. 2016; Li et al. 2010). مواد طبيعی ارزان قيمت زيادی مانند پوسته ساقه برنج، زئوليت و خاک رس برای فرايند جذب مورد استفاده قرار گرفته است ولی ظرفيت جذب اين مواد چندان بالا نيست Ebrahimian et al. 2016; Panuccio et ... al. 2009; Hizal & Aprak 2006)

اخیراً استفاده از هیدروژلها برای فرایند جذب توسط بسیاری از پژوهشگران مورد توجه قرار گرفته است .(Aflaki Jalali et al). 2016; Wang & Wang 2010; Boamah et al. 2016)

هیدروژل ها شبکه های سه بعدی متشکل از پلیمرها و مونومرهای مختلف هستند که قابلیت جذب و نگهداری آب، حتی تحت فشار را دارا هستند. از نظر ساختاری هیدروژل ها به سه دسته آنیونی، کاتیونی و آمفولیتیک تقسیم بندی می شوند. هیدروژل ها کاربردهای مختلفی در زمینه های پزشکی (دارورسانی، مهندسی کاربردهای مختلفی در زمینه های پزشکی (دارورسانی، مهندسی ابافت)، از دیاد برداشت نفت و تصفیه آب دارند & Keren Havazelet 2016; Hajilary et al. 2015; Zhang et al. 2016; Ren et al. 2016)

> دوره ۲۹ شماره ۱ سال ۱۳۹۷ www.SID.ir

هیدروژلها بهدلیل داشتن گروههای عاملی متنوع به پارامترهای مختلفی مانند دما، شوری و pH حساس بوده و در نتیجـه می تواننـد با تغییر شرایط محیط بـهعنـوان جـاذب کـاتیونهـای فلـزی مـورد استفاده قرار گیرند Aflaki Jalali et al. 2016; Wang & Wang). (2010; Boamah et al. 2016)

اکثر هیدروژلهای مورد استفاده پلیمرهای مصنوعی با پایـداری پايين، هزينه توليد بالا و مشكلات محيط زيستي هستند. در نتيجـه برای غلبه بر این مشکلات استفاده از پلی ساکاریدهای ارزان قيمت، زيستي، غير سمي مانند كيتوسان، كربوكسي متيل سلولز، زانتان و آلژینات بهدلیل ویژگی ساختاری، ارزان بودن، قابلیت استفاده مجدد، قابلیت تجزیه زیستی، مقاومت شیمیایی و استفاده راحت مورد توجه قبرار گرفته است & Li et al. 2010; Wang). Wang 2010; Aflaki Jalai et al. 2016; Boamah et al. 2016) در میان پلیساکاریدهای مختلف سلولز پرکاربردترین ماده برای حذف مواد سمی از آبهای آلوده است. کربوکسی متیل سلولز یکی از مشتقات سلولز است که از استخلاف شدن گروههای کربوکسی متیل (CH2COONa-) بهجای برخبی از گرودهای هیدروکسیل (OH-) بهدست می آید. گروههای کربوکسیل موجود در كربوكسي متيل سلولز باعث حلاليت آن در آب، واكنش يذيري بـالا و تمایل بالا در کی لیت شدن '، شده است و بنابراین استفاده از ایـن ماده در فرایندهای جذب بهشدت مورد توجه قرار گرفته است .(Wang & Wang 2010; Zheng et al. 2014; Ren et al. 2016)

ژانگ و همکاران توانستند رنگهای سبز مالاشیت، متیل اورانیژ را بهتر تیب ۹۹/۹ درصد و ۸۴/۲ درصد با استفاده از هیدروژل کربوکسی متیل سلولز -اکریلیک اسید حذف کنند (Zhang et al. 2014). در پیژوهش دیگری رن و همکاران با استفاده از دانههای ژلی کربوکسی متیل سلولز -آلژینات ۹۹ درصد از سرب موجود در محلول آبی را حذف کنند (Ren et al. 2016). یکی از نقاط ضعف مربوط به هیدروژلها، مقاومت مکانیکی پایین آنها است که با حضور ذرات خاک رس برطرف می شود (Wang & Wang 2010; Aflaki Jalali et al. 2016; Irani et al. 2013; Santiago et al. 2007; Zheng & Wang 2009). نانو ذرات مختلفی در تهیه نانوکامپوزیتهای پلیمری مورد استفاده قرار می گیرند. تاکنون خاک رسهای مختلفی مانند مونت

کامپوزیت هیدروژل مورد استفاده قرار گرفته است Irani et al. تابیت Irani et al. 2013; Santiago et al. 2017; Zheng & Wang 2009; Wang & Wang 2010) Wang 2010) مونت مورلونیت یک سیلیکات آلومینیومی لایه ای است که با داشتن گروههای OH فعال و همچنین قابلیت تعویض یون توسط صفحات خود، یکی از مهمترین و رایج ترین سیلیکاتهای آلومینیومی لایه ای در این مورد است (Irani et al. 2013).

فلز سنگین مس در صنایع الکترونیک، نظامی، فلزی (تهیه آلیاژها و تهیه سکهها)، وسایل آشپزخانه، تصفیه آب، بهعنوان واکنشگر در شیمی و در تهیه سموم کشاورزی کاربرد دارد و غلظت آن به بیشتر از ۱۰۰۰ میلیگرم در لیتر می سد. جذب مقدار زیادی مس باعث آسیب کبد و کلیه، کمخونی و حتی مرگ می شود. همچنین می تواند برای میکروارگانیسمهای آبی سمی باشد (2006) Barakat 2011; Kasgos et al 2006) بهداشت جهانی بیشینه غلظت قابل قبول مس در آب را ۱ میلیگرم در لیتر توصیه کرده است (Barakat 2000). به همین دلیل سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت قابل قبول مس در آب را ۲ میلیگرم در لیتر توصیه کرده است (Karabulut et al 2000). حد مجاز الاینده مس در تخلیه به آبهای سطحی ۱ میلیگرم در لیتر و در مصارف کشاورزی و آبیاری ۲/۰ میلیگرم در لیتر در نظر گرفته شده است (Jiang et al. 2009). تاکنون پژوهشهای زیادی بر مورت گرفته است (Li et al. 2010; Aflaki Jalali et al. 2006; Wang et al. 2009)

نتایج پژوهش های حذف کاتیون مس توسط کامپوزیت آلژینات/نانوتیوب کربن نشان داد که در pH برابر ۵/۵ حداکثر ظرفیت جذب ۶۷/۹ میلیگرم در گرم در غلظت اولیه ۵ میلی گرم در لیتر است (Li et al. 2010). همچنین افلاکی جلالی و همکاران توانستند با استفاده از هیدروژل زانتان-g- پلی (۲ اکریل آمید-۲ متیل پروپان سولفونیک اسید) بیشینه ظرفیت ۶۹/۰۶ میلی گرم در گرم را در شرایط بهینه بهدست آورند (Aflaki Jalali et al. 2016). فرایند جذب توسط کامپوزیت تهیه شده آنها از معادله شبه درجه دوم پیروی می کرد.

با توجه به کاربرد فراوان کربوکسی متیل سلولز در فرایند جذب، مطالعه آزمایشگاهی و سنتز هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز /مونت مورلونیت برای حذف کاتیون مس از محلولهای آبی هدف این پژوهش است. با استفاده از FTIR گروههای عاملی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده تعیین و سپس اثر

¹ Chelate

پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب مانند زمان تماس، pH، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه کاتیون مس بر روی حذف کاتیون مس بررسی شد. در ادامه مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی بر روی دادههای آزمایشگاهی انجام شد. همچنین با توجه به حضور کاتیونهای فلزی مزاحم دو ظرفیتی دیگر مانند سرب و کبالت در پسابهای صنعتی تأثیر حضور این مواد بر روی ظرفیت جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

 ۲ – مواد و روش ها
 ۲ – ۱ – مواد
 ۲ – ۱ – مواد
 کربوکسی متیل سلولز ۹۹/۵ درصد از شرکت PDH لهستان تهیه شد. متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات، سولفات مس شد. متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات، سولفات مس شد. میلن بیس آکریل مید سرب (2PbCl)، کلرید کبالت (2ocl)، اسید هیدروکلریک، سدیم هیدروکسید و آمونیاک از شرکت مرک^۱ تهیه شد. مونت مورلونیت از پتروشیمی بوعلی (بندر ماهشهر) تهیه شد (جدول ۱). برای تهیه تمام محلولها از آب دیونیزه استفاده شد.

جدول ۱ – ترکیب شیمیایی مونت مورلونیت مصرفی

Table 1. Composition of montmorillonite

Parameter	Percent (%)
SiO ₂	62
Al_2O_3	16
Fe ₂ O ₃	4.3
CaO	3
MgO	2.8
Na ₂ O	0.3
K ₂ O	1.6
loss on ignition	9.8
Total	99.8

۲-۲- دستگاهها

برای تعیین گروههای عاملی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز مدل Bruker, Alpha محصول کشور امریکا استفاده شد. طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز کربوکسی متیل سلولز، خاک رس و هیدروژل کربوکسی متیل سلولز -مونت مورلونیت سنتز شده با استفاده از روش KBR pallet انجام شد. همچنین دستگاه جندب اسپکتروفو تومتر UV مدل JINWAY 7315 برای تعیین مقدار کاتیون مس مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Merck

۲-۳- روش سنتز هیدروژل کامپوزیتی

۱/۳۱ گرم کربوکسی متیل سلولز و ۲۰۲/۰گرم میونت مورلونیت به ترتیب به ۵۰ و ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه افزوده شدند. بعد از همگن شدن محلولها، هـر دو محلـول بـا يكـديگر مخلـوط و محلول چسبناک حاصله بهمدت ۴۰ دقیقه دیگر همزده شد تـاکـاملاً همگن شود. در ادامه ۲۰ میلی لیتر از محلول ۱/۰ درصد وزنی آمونيوم پرسولفات به محلول چسبناک بالا اضافه شد. محلول فوق به مدت ۱۰ دقیقه درون حمام روغن ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا رادیکالهای آزاد تولید شوند. سپس دمای حمام روغن به ۴۰ درجه سلسيوس كاهش داده شد و محلول آبي شامل ۲۰۲/۰ گرم متيلن بيس اكريل آميد به مخلوط بـالا اضـافه شـد و بـهمـدت يـك ساعت درون حمام روغن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. مخلوط حاصل درون ظروف پلاستیکی ریخته شد و در دمای محیط بهصورت یک لایه فیلمی شکل خشک شد. ژلهای خشک شده بهمدت ۷ روز درون آب دیونیز، قرار داد، شدند تا پلیمرهای واکنش نداده و ناخالصیها خارج شوند. سپس هیدروژلهای متورم شده از آب خارج و مجدداً خشک شدند.

۲-۴- آزمایشهای ناپیوسته

برای تعیین زمان تعادل، pH بهینه، تأثیر مقدار جاذب و تعیین حداکثر جذب، از آزمایشهای ناپیوسته استفاده شد. در کلیه آزمایشها ۲۵ میلیلیتر از محلول حاوی کاتیون مس مورد استفاده قرار گرفت. در تمام آزمایشها با تغییر پارامتر مورد نظر و ثابت نگه داشتن مابقی پارامترها تأثیر پارامتر مورد نظر تعیین شد. برای تعیین زمان تعادل و همچنین ظرفیت تعادلی جذب کاتیون مس ده نمونه / ۰ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام به مورت جداگانه در ۲۵ میلیلیتر محلول مس با غلظت ۲۰۰۰ppm در Hq برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و در زمانهای مختلف ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۸۰، ۲۶۰ و ۳۶۰ دقیقه غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفوتومتر اندازه گیری و با استفاده از معادله زیر ظرفیت جذب در هر لحظه محاسبه شد (Boamah et al. 2016).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

مجله آب و فاضالب 🛛 م

که در این معادله

برای تعیین PH بهینه، ۷ نمونه ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۲۵ میلیلیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰۰ppm در PH مختلف (۲ تا ۵) و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفو تومتر اندازهگیری و با استفاده از رابطه ۱ ظرفیت جذب هر کدام جداگانه تعیین شد.

برای بررسی تأثیر مقدار جاذب، ۴ نمونه ۰/۰۰، ۰/۱۰، ۱/۰، و ۲/۰ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۲۵ میلی لیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰۰ppm در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفو تومتر اندازه گیری و با استفاده از معادله ۱ ظرفیت جذب هر کدام جداگانه تعیین شد.

برای مقایسه ظرفیت جذب هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده بین سه کاتیون مس، سرب و کبالت دو سری آزمایش طراحی شد. ۱) ۳ نمونه ۱/۰ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام بهترتیب بهصورت جداگانه در ۲۵ میلیلیتر محلول مس، سرب و کبالت با غلظت ۱۰۰۰ppm در PH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار

داده شدند. ۲) ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده در ۲۵ میلیلیتر محلول شامل هر سه کاتیون مس، سرب و کبالت و هر کدام با غلظت ۱۰۰۰ppm در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیونهای مورد نظر توسط دستگاه جذب اتمی Perkin Elmer مدل 1100B اندازه گیری و با استفاده از معادله ۱ ظرفیت جذب هر کدام از کاتیونها جداگانه تعیین شد.

برای بررسی تأثیر دما بر روی فرایند جذب، ۱/۰ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۲۵ میلی لیتر محلول مس با غلظت اولیه مختلف (۲۰، ۲۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ استوب (۱۰۰۰ppm و ۳۳۳ درجه کلوین قرار داده شد و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفو تومتر اندازه گیری و با استفاده از معادله ۱ ظرفیت جذب هر کدام جداگانه تعیین شد.

۲-۵- سینتیک جذب

یکی از مهمترین عوامل طراحی سیستم جذب، پیش بینی سرعت واکنش است و به همین منظور از مدلهای سینتیکی استفاده شد. در این مطالعه از چهار مدل مرسوم شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذرهای استفاده شد (Wang & Wang 2010). Aflaki Jalali et al. 2016; Boamah et al. 2016) در جدول ۲ معادلات مورد استفاده برای بررسی سینتیک جذب نشان داده شده است.

Table 2. Equations of kinetic models and their parameters			
Model	Linearized Equation		
Pseudo first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303$		
Pseudo second order	$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q}_{\mathrm{t}}} = \frac{1}{\mathbf{q}_{\mathrm{e}}^2 \mathbf{k}_2} + \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q}_{\mathrm{e}}}$		
Elovich	$q_{t} = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$		
Intraparticle diffusion model	$q_t = k_i t^{1/2} + I$		
Paran	neters		
$\begin{array}{l} q_e\colon Equilibrium \mbox{ adsorption capacity, mg/g} \\ q_t \colon Adsorption \mbox{ capacity in time t, mg/g} \\ k_1 \colon the \mbox{ rate constant of the pseudo first order adsorption, } \\ l/min \\ k_2 \colon the \mbox{ rate constant of the pseudo second order } \\ adsorption, \mbox{ g/mgmin} \end{array}$	 α: the initial adsorption rate, mg/gmin β: the desorption constant, g/mg k_i: intraparticle diffusion rate constant, mg/gmin I: the resistance to mass transfer in the external liquid film 		

جدول ۲- معادلات مورد استفاده برای تعیین سینتیک جذب Able 2 Equations of kinetic models and their parameter

۲-۶- همدماهای جذب

در این بخش، به منظور بررسی رفتار جاذب و تعیین الگوی پیش بینی جذب، از همدماهای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبنین-رادشکوویچ استفاده شد. معادله لانگمیر که نشان دهنده جذب بر روی تک لایه است، بر حسب حداکثر ظرفیت جذب شده و غلظت تعادلی به صورت زیر است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{max}}$$
(Y)

که در این معادله P_e علظت تعادلی یون در محلول بر حسب میلیگرم در لیتر و q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلیگرم بر گرم را نشان می دهد. پارامتر d ثابت وابستگی¹ یا ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر گرم است و نشان دهنده تمایل مولکول های جذب شونده به سطح جاذب است. q_{max} حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلیگرم بر گرم متناظر با پوشش تک لایه است. برای ارزیابی بیشتر جاذب توسط مدل لانگمیر می توان از پارامتر بدون بعد R_L که به صورت زیر تعریف می شود، استفاده کرد

$$R_{L} = \frac{1}{1 + bC_{e}} \tag{(7)}$$

در صورتی که مقدار R_L بین صفر و یک باشد، جذب مطلوب است. اگر بزرگتر از ۱ باشد، جذب نامطلوب و اگر مساوی یک باشد، فرایند جذب خطی و اگر مساوی صفر باشد، جذب غیر قابل برگشت است (Wang & Wang 2010; Zhang et al. 2014). فرم خطی همدمای جذب فروندلیچ برای جاذب با سطح غیریکنواخت (جذب بر روی چند لایه) به صورت زیر است

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{(f)}$$

که در آن K_F ضریب نسبی جذب جاذب بر حسب لیتر بر گـرم را نسـبت بـه انرژی پیوند (ظرفیت جذب) نشان میدهد و n پـارامتر غیرهمگنـی

دوره ۲۹ شماره ۱ سال ۱۳۹۷

است که مقدار انحراف از جذب خطی را نشان می دهد و به عنوان ثابت فروندلیچ نیز شناخته و معرفی می شود. پارامتر ۱/n نشان دهنده شدت جذب است. هنگامی که n بین صفر و یک باشد جذب مطلوب است و زمانی که از ۱۰ بزرگ تر باشد، همدما به سمت همدمای بازگشت ناپذیر^۲ میل می کند ; Kasgoz et al. 2006)

مدل همدمای جذب تمکین اثرات گرمای جذب را مورد بررسی قرار داده و عنوان میکند که گرمای جذب تمام مولکول ها در لایه، بهدلیل برهمکنش جذب شونده – جاذب به طور خطی کاهش می یابد. فرم خطی شده مدل همدمای تمکین توسط معادله زیر داده شده است

$$q_e = \beta . \ln(K_T C_e) \tag{a}$$

$$\beta = \frac{RT}{b} \tag{(\%)}$$

بهطوری که β ثابت ایزوترم تمکین بر حسب ژول بر مول و K_T ثابت پیوند تعادلی بر حسب لیتر بر گرم مربوط به انرژی پیوندی حداکثر است. R ثابت جهانی گاز و (T(K) دمای مطلق محلول است. β معرف مقدار گرمای اولیه جذب است و مقدار بیشتر برای آن نشانگر مقدار حرارت بیشتر جذب بوده، که این خود میل ترکیبی بالا تر جاذب را برای جذب نشان می دهد (2014 et al. 2014). مدل دوبینین رادوشکویچ عموماً به منظور پیش بینی طبیعت فرایند جذب، اعم از پیش بینی شیمیایی یا فیزیکی بودن فرایند مورد استفاده قرار می گیرد. معادله ریاضی این همدما به این صورت است (Mittal et al. 2014).

$$\ln q_{\rm e} = \ln(q_{\rm D}) - K\epsilon^2 \tag{V}$$

که در آن qe مقدار یونهای جذب شده در حالت تعادل و q_D ظرفیت اشباع تئوری و مربوط به درجه جذب جذبشونده است. ع پتانسیل پُلانی بر حسب کیلو ژول بر مول است و از معادله زیر بهدست میآید

¹ Affinity

² Irreversible

$$\varepsilon = \operatorname{RT} \ln[1 + \frac{1}{c_{e}}] \tag{A}$$

که در آن

R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴J/mol K) و T دمای مطلق است. K ثابت دوبینین رادوشکویچ (mol²/J²) مربوط به انرژی متوسط جذب است

$$E = (2K)^{-1/2}$$
(9)

بهطوری که E انرژی متوسط یا انرژی ظاهری و یا در واقع انرژی آزاد مورد استفاده در انتقال یک مولکول جذب شونده از داخل محلول تا سطح جاذب بر حسب ژول بر مول است. اگر مقدار E بین ۸ و ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد، فرایند جذب از تبادل یون شیمیایی پیروی کرده و اگر کمتر از ۸کیلو ژول بر مول باشد، جذب توسط جذب فیزیکی کنترل می شود (Mittal et al. 2014).

مطالعات ترمودینامیکی به منظور درک ماهیت فرایند جذب اهمیت دارد. در مهندستی محیط زیست تغییرات انرژی آزاد استاندارد (ΔG⁰, kJ/mol)، آنتالپی (ΔH⁰, kJ/mol) و انتروپتی (ΔS⁰, J/molK) برای فرایند جذب می تواند توسط معادلات زیر محاسبه شود (ΔIdaki Jalali et al. 2016; Boamah et al. 2016;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \tag{(1)}$$

$$\Delta G^{0} = \Delta H^{0} - T \Delta S^{0} \tag{11}$$

که در آن K₀ ثابیت تعیادل ترمودینیامیکی، R ثابیت جهانی گازها (۸/۳۱۴J/mol.K) و T دمای مطلق است.

۳- نتایج و بحث ۳-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR)

برای تعیین گروه های عاملی پلیمر، خاک رس مورد استفاده و هیدروژل سنتز شده از طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز استفاده شد (شکل ۱ – a تا c). گروه های عاملی مشخص شده در ساختار هیدروژل در جدول ۳ آورده داده شده است. مقایسه این طیف با طیف های پلیمر کربوکسی متیل سلولز و خاک رس نشان دهنده



 Fig. 1. FTIR spectra for a) Carboxymethyl cellulose b) Clay c) Carboxymethyl cellulose-montmorillonite hydrogel
 شكل ۱- طيف سنجى تبديل فوريه زير قرمز a) كربوكسى متيل سلولز (b) خاك رس و c) هيدروژل كربوكسى متيل سلولز-مونت مورلونيت

> آب و فاضلاب www.SID.ir

دوره ۲۹ شماره ۱ سال ۱۳۹۷

جدول ۳- گروههای عاملی مشخص شده در ساختار هیدروژل سنتز شده

Wave number, (cm ⁻¹)	Functional groups			
3500-3000	O-H stretching vibration of carboxylic acid and Al-Al-OH			
2920	Stretching vibration of C-H from CH2 or CH in cellulose			
1650	Stretching vibration of C=O related to carboxylic acid			
1416 and 1325	C-H bending modes			
1199	Stretching vibration of C-O in cellulose			
1100	Stretching vibration of Si-O related to montmorillonite clay			
915	Bending vibration of Al-Al-OH related to montmorillonite clay			
795	Bending vibration of OH in COOH groups			
518	Si O Al tetrahedral bending mode			
468	Si O Mg tetrahedral bending mode			

Table 3. Functional groups of synthesized hydrogel

۲۵mL بارامترهای سینتیکی هیدروژل کربوکسی متیل سلولز -مونت مورلونیت(دما ۳۰[°]C، غلظت اولیه ۱۰۰۰۰pm، ۲۵mL، ۶۰/۱ گرم جاذب، محلول)

Table 4. Kinetic	parameters of carboxymethyl cellulose-mon	tmorillonite hydrogel (temperature=30°C, initial
	concentration=1000ppm, adsorbent dosage=	0.1g, solution volume=	=25mL)

	11 2	0 0,			
Equation type		Parameters			\mathbf{R}^2
Pseudo first order	qe(exp)=70.46mg/g	qe(Cal.)=54.7mg/g	k=0.025	5 min ⁻¹	0.974
Pseudo second order	qe(exp)=70.46mg/g	qe(Cal.)=76.9mg/g	k = 0.0012 g	mg ⁻¹ min ⁻¹	0.988
Elovich	β=0.088	α=25.12			0.922
Intraparticle diffusion	First step	Second st	ep	Third step	
	k _{i1} =4.899		-	k _{i3} =0.064	
	I ₁ =17.67		-	I ₂ =69.22	
	R ² =0.915		-	R ² =0.973	



Fig. 2. The effect of contact time on adsorption capacity of copper cation by hydrogel adsorbent (Temperature=30°C, initial concentration=1000ppm, adsorbent amount=0.1g, solution volume =25mL)
شکل ۲- بررسی اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب کاتیون مس توسط جاذب هیدروژل (دما ۲۰°C، غلظت اولیه۲۰۰۳، ۲۰۰۰ گرم جاذب، عدروژل)

۳-۲- تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب کاتیون مس

اثر زمان تماس در فرایند جذب کاتیون مس توسط هیدروژل سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. طبق نمودار مشاهده می شود که با افزایش زمان، ظرفیت جذب نیز بیشتر می شود و بعد از ۶۰ دقیقه به ۹۰ درصد از ظرفیت جذب تعادلی می رسد و سپس ظرفیت جذب به آرامی افزایش یافته و بعد از ۱۸۰ دقیقه به تعادل می رسد. بهنظر می رسد در ابتدای فرایند جذب مکانهای زیادی برای جذب بهسرعت افزایش می یابد ولی با گذشت زمان، جایگاه های اتصال در کامپوزیت ژل از کاتیون های مس اشباع شده و مکانهای آزاد جذب و واجذب به تعادل دینامیکی می رسند. بعد از به تعادل رسیدن، فرایند جذب ممکن است به علت انتقال محدود جرم از رسیدن، فرایند جذب ممکن است به علت انتقال محدود جرم از رسیدن، فرایند جذب باشد (Pandey & Mishra 2012)

در پژوهش وانگ و همکاران بر روی جذب مس با استفاده از

هیدروژل کیتوسان-پیوند-اکریلیک اسید-آتاپولگیت، مقدار زمان تعادل ۶۰ دقیقه برای غلظت اولیه ۱۲۰۰ میلیگرم در لیتر بهدست آمد. در پژوهش دیگری که توسط یان و همکاران انجام شد، زمان تعادل جذب مس توسط دانههای هیدروژلی کربوکسی متیل سلولز-کیتوسان ۱۵۰ دقیقه برای غلظت اولیه ۲۵۰ میلیگرم در لیتر حاصل شد (۱۵۱ دقیقه برای غلظت اولیه ۲۵۰ میلیگرم برای هیدروژل اکریل آمید-اکریلیک اسید با غلظت اولیه ۴۸/ میلی مولار، زمان تعادل، ۲۴ ساعت تعیین شد Badruddoza et). (2013)

بنابراین با مقایسه نتایج بهنظر میرسد که زمان تعادل بـهدسـت آمده همخوانی تقریباً مناسبی با نتایج دیگران دارد.

۳-۳- بررسی سینتیک جذب

نتایج حاصل از بررسی سینتیکی دادههای آزمایشگاهی در جدول ۴ نشان داده شده است. با مقایسه بین ضرایب همبستگی مدل های مختلف می توان پی برد که معادله شبه درجه دوم همخوانی بیشتری با دادههای آزمایشگاهی دارد. بنابراین نرخ به کارگیری جایگاههای جذب کننده متناسب با تعداد جایگاههای به کار گرفته شده به توان جذب کننده سرعت واکنش است (Ren et al. 2016). سینتیک شبه درجه دوم در پژوهش های دیگر نیز گرارش شده است (Yan et al. 2011; Zhang et al. 2014).

از طرف دیگر نتایج مدل نفوذ داخل ذره برای جاذب سنتز شده نشان میدهد که نمودار q_t بر حسب ^{1/2} یک خط راست نیست (جـدول ۴). نمودار بـهصورت چنـد خط حاصل شـده است کـه نشان دهنده کنترل واکنش جذب توسط مکانیسمهای نفوذ فیلمی و یا واکنش شیمیایی است. از طرف دیگر با توجه بـه اینکه ان بزرگ تر از ₁ است، اولین مرحله کـه انتقال یـونهای فلـزی از محلول به سطح جاذب است، سریع تر اتفاق میافتـد Rengaraj et ایر 2007. ای نتایج بـهدست آمـده از مـدل نفوذ داخـل ذره با نتایج افلاکی و همکاران مطابقت دارد (Aflaki Jalali et al. 2016).

PH - تأثیر pH تأثیر pH بر روی ظرفیت تعادلی جذب کاتیون مس در محدود، ۲ تا ۵ در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که جـذب

کاتیونهای مس توسط هیدروژل در محیطهای اسیدی کاهش می یابد. زمانی که pH محلول از ۲ تا ۴ افزایش می یابد، ظرفیت جذب کامپوزیت ژل از ۳۱/۵۳ تا ۶۸/۳۲ میلی گرم به سرعت افزایش یافته و پس از افزایش pH تا ۵، ظرفیت جـذب جاذب به مقدار اندکی افزایش یافته و به مقدار حداکثر ۷۲/۱۲ میلی گرم بر گرم میرسد. ظرفیت جذب پایین در محیط اسیدی می تواند به دو دلیل باشد: ۱) کربوکسی متیل سلولز یک پلی ساكاريد آنيوني است و اغلب مكان هاي اتصال آن آنيوني است و در pH پایین یونهای H⁺ بیشتری با کاتیونهای Cu²⁺ در محلول برای بهدست آوردن این مکانهای اتصال آنیونی رقابت میکنند و واکنش تبادل یون بین یون های ⁺²Cu²⁺ و کاتیون های قابل تبادل موجود در کامپوزیت ژل را بسیار مشکل میکند. ۲) در pH پایین گرو،های کربوکسیلات و هیدروکسیل به فرم COOH- و OH-بوده و در نتیجه تمایلی به جذب کاتیون های فلزی مس ندارند (Zhang et al. 2014; Wang et al. 2009). با افزایش pH در محدوده ۴ تا ۵ يونيزاسيون گروههاي كربوكسيل، هيدروكسيل اتفاق افتاده و این گروههای عاملی به شکل ۲۰۰۰ و ۰۰- در محلول حضور دارند و جذب کاتیون های مس افزایش می یابد که این افزايش مى تواند در نتيجه برهم كنش الكترواستاتيك بين کاتیون های مس و مکان های اتصال با بار منفی باشد pH در حالت کلی با توجه به (Wang & Wang 2010). در حالت کلی با توجه به محلول های آبی، مس به شکل های ۲²⁺ Cu(OH) یا Cu(OH) یا در محلولهای آبی وجود دارد. در pH حدود ۵، حلالیت Cu(OH)₂ بالا بوده، بنابراین یونهای ^{+C}u²⁺ اجزای اصلی در محلول هستند. از طرف دیگر، در pHهای بیشتر از ۵، حلالیت Cu(OH)2 بسیار پايين و رسوب يونهاي مس شايع است. باتوجه به تشکيل رسـوب Cu(OH)₂ در pH متجاوز از ۵، pH برابر ۵، به عنوان pH بهینه برای ساير آزمايش ها انتخاب شد (Mittal et al. 2014). يان و همكاران pH بهینه را برای فرایند جذب، ۵ بهدست آوردند در حالی که وانگ و همکاران pH بهینه را برای جذب مس، ۶ تعیین کردهاند (Yan et al. 2011; Wang et al. 2009)

۳-۵- تأثیر مقدار جاذب تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف در شکل

> ۱۰۱ آب و فاضل ب www.SID.ir

دوره ۲۹ شماره ۱ سال ۱۳۹۷

ر نتیجه درصد حذف، افزایش می یابد. کاهش ظرفیت جذب می تواند به دلایل زیر باشد: ۱) افزایش در مقدار جاذب در غلظت و حجم ز ثابت از محلول، منجر به اشباع نشدن مکانهای جذب می شود؛ ۲) بر ممکنش ذر ای مثل تراکم ناشی از مقدار بالای جاذب، سبب ر کاهش در ظرفیت جذب می شود؛ ۳) ذرات جاذب در مقادیر بالا منجر به کاهش مساحت سطحی و افزایش طول مسیر انتشار می شوند Aflaki Jalali et al. 2016; Ghanizadeh & Asgari). (2009)

نتایج پژوهشی در سال ۲۰۰۸ نیز نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف افزایش و سپس به مقدار ثابتی میرسد (Milosavljevica et al. 2010).

۳-۶- بررسی جذب رقابتی

ظرفیت جذب تعادلی سه کاتیون فلزی سرب، کبالت و مس در داخل محلول آبی بهصورت همزمان (جذب رقابتی) و همچنین در محلولهای جداگانه (جذب تکی)، در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که نتایج نشان میدهد ظرفیت جذب تعادلی سرب نسبت به دو کاتیون فلزی دیگر در هر دو حالت جذب تکی و جذب رقابتی بالاتر است. دلیل این موضوع میتواند به دلیل بالاتر بودن الکترونگاتیویته، شعاع یونی و جرم اتمی سرب نسبت به دو کاتیون



Fig. 5. The competitive adsorption in ternary cations $(Pb^{2+}, Co^{2+} \text{ and } Cu^{2+})$ (temperature=30°C, initial concentration=1000ppm, adsorbent amount=0.1g, solution volume =25mL) **شکل ۵**– بررسی جذب رقابتی سه کاتیون فلزی (سرب (Pb^{2+})، کبالت (Cu^{2+})) و مس (Cu^{2+}) (co²⁺) خلظت اولیه کاتیون (Co^{2+}) (Co^{2+}) و مس (Cu^{2+}) (Cu^{2+}) محلول)

۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب از ۲۰/۰۵ تا ۲/۰گرم ظرفیت جذب از ۷۳/۷ به ۴۰ میلی گرم بر گرم کاهش یافته است، در حالی که درصد حذف از ۱۴/۷۵ به ۳۲/۶ درصد افزایش یافت. با افزایش مقدار جاذب مساحت سطح افزایش یافته و در نتیجه تعداد مکان های جذب در دسترس برای برهمکنش جاذب – جذب شونده افزایش یافته و در



Fig. 3. The effect of pH on adsorption capacity of copper cation (temperature=30°C, contact time=3h, initial concentration=1000ppm, adsorbent amount=0.1g, solution volume =25mL)
شکل ۳- تأثیر مقدار PH بر ظرفیت جذب کاتیون مس (دما ۳۰ درجه سلسیوس، زمان تماس ۳ ساعت، غلظت اولیه ۱۰۰۰، ۲۰۰ گرم جاذب، ۲۵ میلی لیتر محلول)



Fig. 4. The effect of adsorbent amount on adsorption capacity of copper cation (temperature=30°C, pH=4.5, initial concentration=1000ppm, solution volume =25mL) شکل ۴- اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب کاتیون مس (دما ۲۵۳.۲۰۰°C دما ۲۵۳.۲۰۰۰ محلول)

دیگر مس و کبالت باشد (Badruddoza et al. 2013). از سوی دیگر در جذب رقابتی ظرفیت جذب تعادلی هر سه کاتیون نسبت به جذب تکی کاهش یافته است که می تواند به دلیل رقابت بین کاتیونهای موجود در محیط و در نتیجه کاهش دسترسی به جایگاههای اتصال (جذب) بر روی جاذب برای کاتیونهای موجود در محلول باشد. ماریوسن و همکاران در سال ۲۰۱۵ نشان دادند که درصد حذف سرب بالاتر از مس و آنتیموان است Mariussen et). al. 2015)

در پژوهش دیگری که توسط اردم و همکاران انجـام شـد تمایـل بـه حذف یونهای دو ظرفیتی توسط زئولیتهای طبیعـی بـهصـورت (Erdem et al. 2004) بهدست آمد (Erdem et al. 2004).



Fig. 6. The effect of initial concentration on adsorption capacity in different temperatures $m \geq 0$ شکل -7 تأثیر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب در دماهای متفاوت

نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه مس، نیروی محرکه گرادیان غلظت در سطح تماس جاذب و محلول افزایش می یابد و در نتیجه مقدار کاتیون مس بیشتری بر روی سطح جاذب جذب شده و ظرفیت جذب تعادلی افزایش می یابد .(Zhang et al) (2014) از سوی دیگر با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش پیدا کرده و بیشترین ظرفیت جذب در دمای صفر درجه سلسیوس به دست بیشترین ظرفیت جذب در دمای مفر درجه سلسیوس به دست می آید؛ زیرا با افزایش دما احتمالاً پدیده واجذب رخ داده است می آید؛ زیرا با افزایش دما احتمالاً پدیده واجذب رخ داده است نتایج حسینی و همکاران نیز این موضوع را نشان داده اند که کارایی (Iosseini-Bardegharaei et al. 2010; تایی جنب کروم (VI) جذب کروم (VI) توسط جاذب رزین -Ouidine Blue با افرایش دما کاهش یافته است (Hosseini-Bardegharaei et al. 2010; است

۳-۸- بررسی همدمای جذب

پارامترهای مربوط به همدماهای جذب در جدول ۵ نشان داده شده است. بر اساس ضرایب همبستگی به دست آمده از مدل های مختلف، همدمای لانگمیر بهترین تفسیر را از فرایند جذب مس بر روی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده دارد. بنابراین توزیع بایگاههای فعال روی سطح جاذب یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب کاتیون مس به صورت تک لایه ای رخ داده است. همچنین پارامترهای KL و ۱/۱ نشان می دهند که فرایند به صورت مطلوب

Table 5. Isotherm parameters values					
Isotherm	Temperature, K	273	303	333	
	q _{max} , mg/g	111.11	100	83.3	
Langmuir	b,L/mg	0.022	0.01	0.012	
Langmun	R _L	0.919-0.069	0.96-0.12	0.95-0.1	
	R^2	0.997	0.994	0.999	
	$K_F, L/g$	9.44	2.53	2.72	
Freundlich	1 / n	0.391	0.575	0.544	
	R^2	0.913	0.94	0.937	
Temkin	β	17.48	16.36	14.64	
	$K_T, L/g$	0.456	0.22	0.236	
	\mathbb{R}^2	0.964	0.97	0.981	
	$q_D, mg/g$	83.01	66.35	61.49	
Dubinin-Radushkevich	E, KJ/mol	0.072	0.074	0.075	
	\mathbb{R}^2	0.881	0.852	0.856	

جدول ۵- مقادیر پارامترهای همدماهای جذب Table 5. Isotherm parameters values

دوره ۲۹ شماره ا سال ۱۳۹۷

۱۰۳ آب و فاضلاب www.SID.ir

,	Table 6. Free energy, enthalpy and entropy changes				
Thermodynamic	Temperature, K				
parameters	273	303	333		
$\Delta G(J/mol)$	-4874	-5038	-5489		
$\Delta H (J / mol)$		-2027			
$\Delta S(J/mol.K)$		10.25			

جدول ۶- تغییرات انرژی آزاد استاندارد، آنتالیی و انترویی

جدول ۷- مقایسه ظرفیت جذب بیشینه هیدرو ژل های نانوکامپوزیت سنتز شده با جاذب های دیگر

 Table 7. Comparison of maximum adsorption capacity of synthesized nanocomposite with other adsorbents

Adsorbent	q _m (mg/g)	Isotherm	Optimum pH	Temperature, °C	Reference
Carbon nanotube/calcium alginate composites	72.99	Langmuir	5	25	(Li et al. 2010)
Xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1- propane sulfonic acid, montmorillonite hydrogel	39.06	Langmuir	5.3	25	(Aflaki Jalali et al. 2016)
Carboxymethylated chitosan hydrogel beads	139.27 139.08 139.08	Langmuir	5	21 30 40	(Yan et al. 2011)
Ion exchange resins 1500H	24.57	Langmuir	5	25	(Rengaraj et al. 2007)
Chitosan, itaconic and methacrylic acid hydrogel	122.59 204.37 226.05	Langmuir	5.5	25 37 45	(Milosavljevica et al. 2010)
Poly(methacrylamide-co-acrylic acid)/montmorillonite nanocomposite	49.26	Langmuir	5	25	(Barati et al. 2013)
Pectin-iron oxide magnetic nanocomposite	48.99	Langmuir	5	25	(Gang et al. 2012)
Carboxymethyl cellulose - montmorillonite hydrogel	111.11 100 83.3	Langmuir	5	0 30 60	Present work

انجام شده است (Zhang et al. 2014; Kasgoz et al. 20065). بر اساس مدل دوبنین-رادشکویچ مقادیر E به دست آمده برای جاذب سنتز شده کمتر از ۸کیلو ژول بر مول است که نشان می دهد سازوکار غالب جذب کاتیون مس توسط هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده از نوع فیزیکی است. پندی و همکاران نیز در مطالعه جذب سرب با استفاده از هیدروژل زانتان-پیوند-اتیل اکریلات، مدل ایزوترم لانگمیر را مناسب گزارش کردند .(Pandey et al).

در ادامه نتایج مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۶ نشان داده شده است. علامت منفی انرژی آزاد گیبس و آنتالپی بهترتیب نشاندهنده خودبه خودی بودن و گرمازا بودن واکنش جذب است. همچنین علامت مثبت تغییرات انتروپی نشاندهنده ۱) افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد/مایع در حین فرایند جذب و ۲) تمایل جاذب برای جذب کاتیون مس در محلول در

نتیجه کاهش انرژی سیستم است ; Aflaki Jalali et al. 2016). (Boamah et al. 2016

۳-۹- مقایسه با جاذبهای دیگر

در جدول ۷ مقادیر ظرفیت جذب ماکسیمم تعدادی از جاذب های استفاده شده در جذب ⁺²Cu²⁺ نشان داده شده است. در مقایسه با جاذب های دیگر، هیدروژل های نانوکامپوزیتی سنتز شده، بیشترین ظرفیت جذب مناسب در هر سه دمای آزمایش را از خود نشان داده است و با جاذب های دیگر قابل رقابت است.

۴-نتیجهگیری

در این پـژوهش هیـدروژل جدیـدی بـا اسـتفاده از کربوکسـی متیـل سلولز و خاک رس مونت مورلونیـت و توسـط روش پلیمریزاسـیون ۶- با افزایش مقدار جاذب و دما ظرفیت جذب کاهش یافت.
۵- کامپوزیت هیدروژل سنتز شده با توجه به الکترونگاتیویته کاتیونهای موجود در محلول بهترتیب تمایل به جذب سرب، مس و کبالت دارد.
۶- حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل همدمای لانگمیر بهترتیب
۳۳۳ درجه کلوین بهدست آمد.
۱۱۱ داد که فرایند این ترمودینامیکی نشان داد که فرایند نتایج همدمای جذب و مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب به میشود.

راديكال آزاد سنتز و ساخته شد. ظرفيت جذب كاتيون مس از محلول آبی سولفات مس مورد ارزیابی و نتایج زیر حاصل شد ۱-گروه عاملی کربوکسیلات و مدهای خمشی چهار وجهمی -Si-O Al و Si-O-Mg در هیدروژل سنتز شده شناسایی شد. ۲- ظرفیت جـذب در مـدت ۱۸۰ دقیقـه بـه تعـادل رسـبد و مـدل سینتیکی شبه درجه دوم بیشترین همخوانی را با دادههای آزمایشگاهی داشت. ۳- با افزایش pH از ۲ تا ۵ ظرفیت جذب افـزایش پیـداکـرد و pH برابر ۵ به عنوان بهینه انتخاب شد.

References

- Aflaki Jalali, M., Dadvand Koohi, A. & Sheykhan, M., 2016, "Experimental study of the removal of copper ions using hydrogels of xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite: Kinetic and equilibrium study", *Carbohyd. Polym.*, 142, 124-132.
- Alyüz, B. & Veli, S., 2009, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 482-488.
- Badruddoza, A.Z.M., Zakir Shawon, Z.B., Jin Daniel, T.W., Hidajat, K. & Uddin, M.S., 2013, "Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater", *Carbohyd. Polym.*, 91, 322-332.
- Barakat, M.A., 2011, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.
- Barati, A., Asgari, M., Miri T. & Eskandari Z., 2013, "Removal and recovery of copper and nickel ions from aqueous solution by poly(methacrylamide-co-acrylic acid)/montmorillonite nanocomposites", *Environment Sciences Pollutant Research*, 20, 6242-6255.
- Barkat, M., Chegrouche, S., Mellah, A., Bensmain, B., Nibou, D. & Boufatit, M., 2014, "Application of algerian bentonite in the removal of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions", *JSEMAT*, 4, 210-226.
- Boamah, P.O., Huang, Y., Hua, M., Onumah, J., Sam-Amoah, L.K., Boamah, P.O., et al., 2016, "Sorption of copper onto low molecular weight chitosan derivative from aqueous solution", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 129, 154-163.
- Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E. & Gholami Ahmad Gorabi, N., 2016 "Fe₃O₄ nanoparticles loaded onto wheat straw: An efficient adsorbent for Basic Blue 9 adsorption from aqueous solution", *Desalination Water Treat.*, 57, 1-12.
- Erdem, E., Karapinar, N. & Donat, R., 2004, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *Journal of Colloid Interface Sciences*, 280, 309-314.
- Gang, J.L., Wang, X.Y., Zeng, G.M., Chen, L., Deng, G.H., Zhang X.R. et al., 2012, "Copper (II) removal by pectin–iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 100-107.

دوره ۲۹ شماره ۱ سال ۱۳۹۷

- Ghanizadeh, G. & Asgari, G., 2009, "Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char", *Iranian Journal of Health and Environment*, 2, 104-113.
- Hajilary, N., Vafaie Sefti, M. & Dadvand Koohi, A., 2015, "Experimental study of water shutoff gel system field parameters in multi-zone unfractured gas-condensate reservoirs", J. Nat. Gas. Sci. Eng., 27, 926-933.
- Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z. & Heikkinen, H., 2013, "Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan–MAA nanoparticles", *International Journal of Biology Macromol.*, 61, 251-263.
- Hizal, J. & Apak, R., 2006, "Modeling of cadmium (II) adsorption onkaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid", *Appl. Clay Sci.*, 32, 232-244.
- Hosseini-Bandegharaei, A., Hosseini, M.S., Sarw-Ghadi, M., Zowghi, S., Hosseini, E. & Hosseini-Bandegharaei, H., 2010, "Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI)", *Chemical Engineering Journal*, 160, 190-198.
- Huang, Y., Wu, D., Wang, X., Huang, W., Lawless, D. & Feng, X., 2016, "Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation", *Sep. Purif. Technol.*, 158, 124-136.
- Irani, M., Ismail, H. & Ahmad, Z., 2013, "Preparation and properties of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite superabsorbent hydrogel composites", *Polym. Test.*, 32, 502-512.
- Jiang, Y., Pang, H. & Liao, B., 2009. "Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse", *Journal of Hazardous Mateials.*, 164, 1-9.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A. & Yurum, Y., 2000, "Batch removal of Copper(II) and Zinc(II) from aqueous solutions with low rank Turkish Coals", *Sep. Purif. Technol.*, 18, 177-184.
- Kasgoz, H., Kasgoz, A., ahin, U., Temelli, T.Y. & Bayat, C., 2006, "Hydrogels with acid groups for removal of Copper(II) and Lead(II) Ions", *Polymer & Plastic Technology*, 45, 117-124.
- Keren, D. & Havazelet, B.P., 2016, "Composite chitosan hydrogels for extended release of hydrophobic drugs", *Carbohyd. Polym.*, 136, 570-580.
- Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., et al., 2010, "Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites", *Journal of Hazardous Materials*, 177, 876-880.
- Mariussen, E., Johnsen, I.V. & Strømseng, A.E., 2015, "Selective adsorption of lead, copper and antimony in runoff water from a small arms shooting range with a combination of charcoal and iron hydroxide", *Journal of Environment Management*, 150, 281-287.
- Milosavljevic, N.B., Ristic, M., Peric-Grujic, A.A., Filipovic, J.M., Strbac, S.B., Rakocevic, Z.J. et al., 2011, "Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 388, 59-69.
- Mittal, H., Parashar, V., Mishra, S.B. & Mishra, A.K., 2014, "Fe₃O₄ MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 255, 471-482.

- Pandey, S. & Mishra, S.B., 2012, "Microwave synthesized xanthan gum-g-poly(ethylacrylate): An efficient Pb²⁺ ion binder", *Carbohyd. Polym.*, 90, 370- 379.
- Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M. & Cacco, G., 2009, "Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies", *Journal of Environmental Management*, 90, 364-374.
- Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y. & Luo, C., 2016, "Efficient Pb(II) removal using sodium alginate– carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism", *Carbohyd. Polymer*, 137, 402-409.
- Rengaraj, S., Yeon, J.W., Kim, Y., Jung, Y., Ha, Y.K. & Kim, W.H., 2007, "Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis", *Journal of Hazardous Materials*, 143, 469-477.
- Santiago, F., Mucientes, A.E., Osorio, M. & Rivera, C., 2007, "Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behavior", *Eur. Polymer Journal*, 43, 1-9.
- Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., et al. 2016, "Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: A review", *Desalination Water Treat.*, 57, 1733-1748.
- Wang, C.C., Du, X.D., Li, J., Guo, X.X., Wang, P. & Zhang, J., 2016, "Photocatalytic Cr(VI) reduction in metalorganic frameworks: A mini-review", *Appl. Catal.*, B., 193, 198-216.
- Wang, W. & Wang, A., 2010, "Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pHsensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties", *Carbohyd. Polym.*, 82, 83-91.
- Wang, X., Zheng, Y. & Wang, A., 2009, "Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-gpoly(acrylic acid)/attapulgite composites", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 970-977.
- Yan, H., Dai, J., Yang, Z., Yang, H. & Cheng, R., 2011, "Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads", *Chemical Engineering Journal*, 174, 586-594.
- Zhang, G., Yi, L., Deng, H. & Sun, P., 2014, "Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent", *Journal of Environmenal Sciences*, 26, 1203-1211.
- Zheng, Y. & Wang, A., 2009, "Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite", *Journal of Hazardous Materials*, 171, 671-677.