

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.5, pp: 16-30

# In Situ Synthesis of Chitosan-Grafted Polyacrylamide Loaded by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for the Adsorption of Sirius Yellow K-CF from Aqueous Media: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies

E. Binaeian<sup>1</sup>, S. Babaee Zadvarzi<sup>2</sup>, A. R. Hoseinpour Kasgari<sup>3</sup>, M. Ebrahimnezhad Afrouzi<sup>4</sup>

1. Assoc. Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran  
(Corresponding Author) ehsan.binaeian@yahoo.com
2. PhD Student of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran
3. Assist. Prof. of Textile Engineering, Department of Textile Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran
4. Assist. Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Imam Muhammad Bagher Technical University, Sari, Iran

(Received June 3, 2018 Accepted Oct. 21, 2018)

### To cite this article:

Binaeian, E., Babaee Zadvarzi, S., Hoseinpour Kasgari, A. R., Ebrahimnezhad Afrouzi, M. 2019. "In situ synthesis of chitosan-grafted polyacrylamide loaded by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the adsorption of sirius yellow K-CF from aqueous media: isotherm, kinetic and thermodynamic studies." Journal of Water and Wastewater, 30(5), 16-30. Doi: 10.22093/wwj.2018.134555.2694. (In Persian)

### Abstract

Toxic waste water and infected water are considerable sources of environmental contaminations. Dyes as the source of toxicity of waste water are used in various industries like dyestuff, textile, paper, plastics and pharmaceutical. Recently, reactive dyes have become more commonly used because of their advantages such as better dyeing processing conditions and bright colors. So, removal of dyes from effluents is very important. Among the materials used as the common adsorbents, chitosan and polyacrylamide are relatively cheap and the promising materials that can be used as adsorbents. In the present study, TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in chitosan grafted polyacrylamide matrix were synthesized by in situ method and used for the removal of Sirius yellow K-CF dye from aqueous solution. The synthesized nano-composite was characterized by FE-SEM, TEM, XRD and FT-IR. The effect of pH, adsorbent dosage, time and temperature were investigated. The results showed that the highest dye removal efficiency happened in the acidic pH of 2 with 0.05 g of TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch adsorbent. The equilibrium data were well compatible with the Langmuir isotherm (qm=1000 mg/g, 96.81% of dye removal). The Dubinin-Radushkevich isotherm and thermodynamic studies proved that the adsorption process is physical, endothermic and spontaneous. Kinetic study verifies that pseudo second order kinetic model is the predominant model. In this study, TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in polymer matrix were synthesized and employed for the removal of Sirius yellow K-CF from aqueous media. Electrostatic attraction between positive charges of adsorbent surface (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) and molecules of anionic dye together with formation of hydrogen bond (Dye-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), cause the adsorption of dye on PAA-Ch. On the other hand, Ti<sup>+4</sup> in PAA-Ch structure can interact with the anionic molecules through the electrostatic adsorption. The results of this study show that the new synthesized TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch composite with high amount of NH<sub>2</sub> functional groups and Ti<sup>+4</sup> is an efficient adsorbent for environmental applications to remove many contaminants, dyes and organic pollutants.

**Keywords:** Adsorption, Polyacrylamide, Chitosan, TiO<sub>2</sub>, Composite.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۵، صفحه: ۳۰-۱۶

## سنتز موضعی کامپوزیت کیتوزان-پلی آکریل آمید بارگذاری شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم برای جذب رنگ زرد سیریوس از محیط آبی

احسان بینانیان<sup>۱</sup>، صابر بابایی زادورزی<sup>۲</sup>، علیرضا حسین پور کاسگری<sup>۳</sup>، مرتضی ابراهیم نژاد افروزی<sup>۴</sup>۱- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران  
(نویسنده مسئول) ehsan.binaician@yahoo.com۲- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد آیت الله املی،  
دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی نساجی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی امام محمد باقر، ساری، ایران

پذیرش ۹۷/۷/۲۹

دریافت ۹۷/۳/۱۳

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بنمایید:

بینانیان، ا.، بابایی زادورزی، ص.، حسین پور کاسگری، ع.، ابراهیم نژاد افروزی، م.، ۱۳۹۸، " سنتز موضعی کامپوزیت کیتوزان-پلی آکریل آمید بارگذاری شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم برای جذب رنگ زرد سیریوس از محیط آبی " مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۵)، ۳۰-۱۶

Doi: 10.22093/wwj.2019.134555.2694

### چکیده

تخلیه پساب‌های رنگی و غیررنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذسازی، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم، معضلات محیط زیستی شدیدی را به وجود می‌آورد. بسیاری از ترکیبات رنگی به علت ترکیب پیچیده آروماتیک و انحلال زیاد در آب، سمی، سرطان‌زا و زیست‌تخریب ناپذیرند و حذف آنها از پساب اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش، کامپوزیت کیتوزان-پلی آکریل آمید بارگذاری شده با  $\text{TiO}_2$  (Ch-PAA-TiO<sub>2</sub>) سنتز شد و به عنوان جاذب برای حذف رنگزای آنیونی زرد سیریوس-K از CF از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات جاذب سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD، TEM، FT-IR و FE-SEM ارزیابی شد. تأثیر پارامترهایی مانند pH، مقدار جاذب و زمان تماس بر راندمان حذف رنگ بررسی شد. پارامترهای بهینه در این پژوهش شامل pH برابر ۴، مقدار جاذب ۵۰ میلی گرم، دمای ۴۰ درجه سلسیوس و زمان تماس ۹۰ دقیقه بودند. نتایج بررسی ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب، گرماگیر، امکان پذیر و خودبه خودی است. همدمای جذب نیز بررسی شدند که همدمای لانگمیر بهترین تطابق را با داده‌های تعادلی نشان داد و به عنوان همدمای غالب در نظر گرفته شد. حداکثر ظرفیت جذب، ۱۴۲/۸۶ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. به منظور بررسی اثر دما بر میزان جذب، ظرفیت و سرعت جذب، سینتیک جذب نیز بررسی شد و نتایج حاصل از داده‌های آزمایشگاهی، نشان داد که این فرایند از مدل سینتیک شبه مرتبه دو تبعیت می‌کند. در این پژوهش مشخص شد که کامپوزیت کیتوزان-پلی آکریل آمید بارگذاری شده با  $\text{TiO}_2$  (Ch-PAA-TiO<sub>2</sub>) ظرفیت جذب زیادی در جذب رنگ داشته و به عنوان یک جاذب کارآمد و قوی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی قابل استفاده است.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، پلی آکریل آمید، کیتوزان، اکسید تیتانیوم، کامپوزیت

### ۱- مقدمه

زرد سیریوس K-CF<sup>۱</sup> به عنوان یک رنگ آنیونی در صنایع مختلفی مانند ابریشم، پشم، چرم، پنبه، داروهای دامپزشکی، رنگرزی، نساجی و کاغذسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگ

صنایعی مانند صنعت رنگرزی، نساجی، کاغذ، پلاستیک، داروسازی، مقدار قابل توجهی فاضلاب رنگی تولید می‌کنند. بسیاری از رنگ‌ها به دلیل ماهیت سمی، قبل از تخلیه شدن به محیط زیست باید از محیط آبی جدا شوند. رنگزای آنیونی

<sup>1</sup> Sirius Yellow K-CF

آسان جاذب مغناطیسی کیتوزان و راندمان جذب زیاد آن برای رنگ اریو کروم بلاک تی، می توان این نمونه جاذب را برای مصارف کاربردی پیشنهاد کرد (Mahdavinia and Vijayalakshmi, 2017)

در پژوهش های مختلف، از قدرت جذب کیتوزان برای جذب فلزات سنگین از محیط های آبی استفاده شده است. در پژوهشی که توسط رفیعی و شیروانی انجام شد، کانی های رس سپیولیت<sup>۸</sup> و بنتونیت<sup>۹</sup> با بیوپلیمر کیتوزان اصلاح شدند و ویژگی های جذبی آنها برای جذب سرب، در حالت بسته تحت شرایط مختلف، مانند زمان تماس و غلظت اولیه سرب، بررسی شد (Rafiei and Shirvani, 2016)

هاشم زاده و همکاران، حذف و کاهش فلزات سنگین از قبیل سرب، روی و کادمیم توسط نانولوله های کربنی اصلاح شده با کیتوزان از محیط های آبی را ارزیابی کردند. در این پژوهش نانولوله کربنی چند جداره اصلاح شده با کیتوزان به عنوان جاذب استفاده شد. نتایج نشان داد که نانولوله های کربنی اصلاح شده با کیتوزان، جاذب مؤثری در حذف فلزات سنگین از قبیل سرب، روی و کادمیم از محیط های آبی است (Hashemzadeh et al., 2018)

دی اکسید تیتانیم در تجزیه مواد آلی از جمله رنگ کاربرد فراوان دارد. در پژوهشی حذف و تخریب فتوکاتالیتیکی آلاینده های آلی پساب پالایشگاه نفت بررسی شد و کاتالیست TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 با خلوص زیاد، درصد برابر ۲۹/۲۸ و مساحت سطح ویژه برابر ۳۰۴/۶ مترمربع بر گرم سنتز شد. فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 سنتزی به منظور حذف ترکیبات آلی و تصفیه پساب پالایشگاه نفت بندرعباس مورد استفاده قرار گرفت. مقدار بیشینه ۸۰ درصد حذف ترکیبات آلی در شرایط بهینه pH برابر ۴، دز فتوکاتالیست برابر ۳ گرم در لیتر، دما برابر ۴۵ درجه سلسیوس و زمان تابش نور ماوراء بنفش برابر ۲۴۰ دقیقه به دست آمد (Ghasemi et al., 2016).

استفاده از کامپوزیت ها یک روش نسبتاً جدید است که می تواند موجب جذب مواد آلاینده از پساب شود. به دلیل حلالیت زیاد

Sirius yellow K-CF بسیار سمی است و می تواند به چشم انسان و حیوان صدمات جدی وارد کند، لذا جداسازی آن از محیط آبی بسیار ضروری است (Binaeian et al., 2016).

در سال های اخیر روش های زیادی شامل لخته سازی و انعقاد، اسمز معکوس، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، تجزیه نوری و جذب سطحی برای تصفیه فاضلاب های حاوی رنگ استفاده شده اند. در میان روش های متعدد جداسازی رنگ، روش جذب سطحی روش انتخابی است که بهترین نتایج را برای جداسازی انواع رنگ ها ارائه داده است (Senthil Kumar et al., 2010)

کیتوزان<sup>۱</sup> از جاذب های طبیعی است که در فرایند جذب مورد استفاده قرار می گیرد. کامپوزیت رس-نانوذرات اکسید آهن- کیتوزان برای حذف رنگ های متیل اورنج<sup>۲</sup> و متیلن بلو<sup>۳</sup> (Cho et al., 2015)، کامپوزیت بیو سیلیکا-کیتوزان برای حذف رنگ اسید قرمز<sup>۴</sup> (Darvishi Cheshmeh Soltani et al., 2013) و کامپوزیت SBA-15 عامل دار شده با کیتوزان برای حذف رنگ اسید قرمز<sup>۵</sup> (Gao et al., 2014)، از جمله جاذب های سنتز شده ای هستند، که در آن ها از کیتوزان به عنوان یک گروه عاملی قوی و یک پلیمر طبیعی استفاده شده است.

در پژوهشی، جاذب مغناطیسی بر پایه کیتوزان برای حذف رنگ آنیونی اریوکروم بلک تی<sup>۶</sup> تهیه و بررسی شد. نانوذرات مغناطیسی به صورت درجا در حضور کیتوزان تهیه شدند و کیتوزان مغناطیسی به دست آمده با کاپا-کاراگینان<sup>۷</sup> شبکه ای شد تا مشکل انحلال آن در محیط اسیدی برطرف شود. در این پژوهش حداکثر ظرفیت جذب جاذب، تحت شرایط بهینه بر مبنای ایزوترم لانگمیر، ۱۵۰ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. سینتیک جذب اریوکروم بلاک تی بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی با مدل شبه درجه دوم مطابقت داشت. با افزایش pH مقدار جذب سطحی رنگ بر روی کیتوزان مغناطیسی کاهش یافت. با توجه به روش تهیه

<sup>1</sup> Chitosan

<sup>2</sup> Methyl Orange

<sup>3</sup> Methylene blue

<sup>4</sup> Acid Red 88

<sup>5</sup> Acid red 18 (AR18)

<sup>6</sup> Eriochrom Black T

<sup>7</sup> Kappa-Carrageenan

<sup>8</sup> Sepiolite

<sup>9</sup> Bentonite



میکرولیتر تترا متیل اتیلن دی آمین اضافه شد تا فرایند پلیمری شدن در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تکمیل شود. ژل کیتوزان- پلی آکریل آمید پس از تکمیل فرایند پلیمری شدن با آب مقطر شسته شد تا زمانی که pH آب خروجی خنثی شد. ژل در دمای محیط خشک شد و با الک با سایز ۲۵ مش الک شد و در ظرف پلی پروپیلنی نگهداری شد. برای جلوگیری از تغییرات در ویژگی‌های جاذب در فرایند سنتز، مقدار ۵۰ گرم جاذب تهیه شد تا بتوان تمام آزمایش‌ها را با آن انجام داد (Li et al., 2015, Suparna et al., 2012, Akkaya and Ulusoy, 2008).

### ۲-۳- سنتز کامپوزیت کیتوزان- پلی آکریل آمید بارگذاری شده با $TiO_2$

برای ساخت جاذب، ابتدا ۲/۵ گرم کیتوزان در ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۱ درصد وزنی- حجمی در یک فلاسک ۲۵۰ میلی‌لیتر حل شد. ۰/۵ گرم آمونیوم پرسولفات به‌عنوان آغازگر به فلاسک اضافه شد تا کیتوزان رادیکال تولید کند. پس از ۱۰ دقیقه، مخلوط ۷/۵ گرم آکریل آمید، ۱ گرم متیلن بیس آکریل آمید یا گلو تار آلدهید<sup>۹</sup> به فلاسک اضافه شد. ۰/۵ گرم نانوذرات اکسید تیتانیوم در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر دی یونیزه شده در یک فلاسک جداگانه به مدت ۳۰ دقیقه اولتراسونیک شد و سپس به فلاسک حاوی کیتوزان اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس ماند تا واکنش پلیمری شدن تکمیل شد. پلیمر حاصل با آب دی یونیزه شسته شد تا واکنشگرهای باقیمانده حذف شوند. سدیم آلژینات (۳ گرم سدیم آلژینات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب) اضافه شد و ۵ ساعت هم زده شد تا همگنی مناسب ایجاد شود.

مخلوط همگن توسط یک پمپ پرستالتیک با نرخ ثابت وارد محلول اشباع کلرید کلسیم شد تا ذرات هیدروژل با قطر حدود ۲/۵ میلی‌متر را شکل دهد. ذرات به مدت ۱ ساعت در محلول کلرید کلسیم نگه داشته شدند تا با  $Ca^{2+}$  اتصال عرضی پیدا کنند. ذرات بار دیگر با آب دیونیزه شسته و در دمای محیط خشک شدند (Li et al., 2015, Suparna et al., 2012, Akkaya and Ulusoy, 2008).

پلی آکریل آمید<sup>۱</sup> در آب، واکنش پذیری زیاد و سمیت کم، از آن در بازیابی روغن، تثبیت و پایدارسازی رسوبات معدنی، خالص سازی پساب‌ها و استخراج فلز استفاده می‌شود. از آنجایی که آکریل آمید دارای مقدار زیادی گروه‌های آمین در مولکول خود است، می‌تواند بسیاری از یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌ها را جذب کند. همچنین می‌توان از کیتوزان به‌عنوان یک پایه مناسب برای تثبیت پلی آکریل آمید بر روی آن به‌منظور سنتز کامپوزیت پلی آکریل آمید- کیتوزان استفاده کرد.

در این پژوهش نانوذره پلی آکریل آمید- کیتوزان و پلی آکریل آمید- کیتوزان بارگذاری شده با  $TiO_2$ ، در حذف رنگ Sirius yellow K-CF مورد آزمایش قرار گرفت. تأثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، دما و زمان تماس و در حذف رنگ نیز بررسی شد. همچنین مدل همدمما و سینتیک غالب فرایند جذب تعیین شد.

### ۲- مواد و روش‌ها

#### ۲-۱- مواد

آکریل آمید، متیل بیس آکریل آمید، کلسیم کلراید<sup>۲</sup>، اسید استیک<sup>۳</sup>، تترا متیل اتیل دی آمید<sup>۴</sup>، آمونیوم پرسولفات<sup>۵</sup>، اکسید تیتانیوم (آناناز)، سدیم آلژینات<sup>۶</sup> از شرکت مرک<sup>۷</sup> خریداری شدند. رنگ Sirius yellow K-CF، بدون عملیات خالص سازی با خلوص تجاری خریداری شده از شرکت دای استار<sup>۸</sup> استفاده شد.

#### ۲-۲- سنتز کامپوزیت کیتوزان- پلی آکریل آمید

برای سنتز جاذب کیتوزان- پلی آکریل آمید، ابتدا ۵ گرم کیتوزان در ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد تا سوسپانسیون یکنواختی حاصل شود. ۳۰ میلی‌لیتر محلول شامل ۱۰ گرم مونومر آکریل آمید به سوسپانسیون اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد تا نسبت جرمی ۲ به ۱ ایجاد شود. ۱ گرم متیلن بیس آکریل آمید و ۲۵۰ میلی‌گرم آمونیوم پرسولفات در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و در سوسپانسیون ریخته شد. ۳۰۰

1 Poly Acrylamide  
2 Calcium Chloride -CaCl<sub>2</sub>  
3 Acetic Acid  
4 Tetramethylethylenediamine  
5 Ammonium-Persulfate (APS)  
6 Sodium Alginate  
7 Merck  
8 Dyestar Co.

<sup>9</sup> Glutaraldehyde



#### ۴-۲- آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته

بررسی جذب رنگ Sirius yellow K-CF از محلول آبی توسط جاذب‌های مورد نظر در یک سیستم ناپیوسته و در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری و با محلولی با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. برای به‌دست آوردن مقدار بهینه جاذب، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم از هر جاذب استفاده شد. pH ها توسط pH متر Jenway Model 3510 در محدوده ۲، ۴، ۶ و ۸ ارزیابی شدند. برای تعیین اثر تغییر غلظت محلول رنگ، غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد. زمان تماس ۱۵، ۳۰، ۷۰ و ۱۲۰ دقیقه نیز آزمایش شد. ارلن‌ها در دستگاه شیکر مدل KM65، شرکت فن آزماگستر با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه تکان داده شدند و با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۵ دقیقه به منظور رسوب‌گیری محلول رنگ، سانتریفیوژ (Kokusan Ensinki, 101339) شدند. سپس قسمت بالای محلول سانتریفیوژ شده برای تعیین ظرفیت تعادلی جذب و درصد رنگ حذف شده در دستگاه اسپکتروفتومتر Jenway model 7315 قرار گرفت (معادلات ۱ و ۲) (Ramezanpour et al., 2012)

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

$$\text{درصد حذف رنگ} = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad (2)$$

که در این معادلات

$q_e$  ظرفیت تعادلی جذب بر حسب میلی‌گرم رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب،  $C_i$  غلظت اولیه رنگ،  $C_e$  غلظت تعادلی و  $C_i$  غلظت رنگ در زمان‌های مختلف بر حسب میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد.  $V$  حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و  $M$  وزن جاذب بر حسب میلی‌گرم است.

#### ۵-۲- شناسایی فیزیکی- شیمیایی جاذب Ch-PAA و Ch-PAA-TiO<sub>2</sub>

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (MIRA3 TESCAN)، برای بررسی سطح جاذب‌ها گرفته شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی نمونه‌ها آنالیز طیف مادون قرمز<sup>۲</sup> (WQF-510) در محدوده

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>2</sup> Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIS)

عدد موجی ۵۰۰ تا ۵۰۰۰ انجام شد. آنالیز پراش اشعه ایکس<sup>۳</sup> توسط پراش سنج اشعه ایکس (DX27, KMT, Japan) در محدوده ۲θ از ۰ تا ۸۰ درجه اندازه‌گیری شد. شرایط عملیاتی ۴۰ kV، ۴۰ Ma و ۳۰ و ۲۵ درجه سلسیوس بود و از تابش CuKα به‌عنوان منابع رادیواکتیو استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۴</sup> (CM 120, Philips)، در دمای ۲۰ درجه سلسیوس و همچنین در محدوده اندازه‌گیری 31X-680KX انجام شد.

#### ۶-۲- ترمودینامیک جذب

پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد (Huang et al., 2010, Calvete et al., 2009, Ramakul et al., 2012)

$$k_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (4)$$

$$\log k_c = \frac{\Delta S_0}{2.303R} - \frac{\Delta H_0}{2.303RT} \quad (5)$$

که در این معادلات

$k_c$  ثابت تعادل،  $C_e$  غلظت تعادلی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و  $C_{Ae}$  مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل است. طبق معادله ۵ با رسم نمودار  $\log k_c$  بر حسب  $1/T$  از روی شیب و عرض از مبدا، مقدار  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  و با معادله ۴  $\Delta G^0$  محاسبه می‌شود.

#### ۷-۲- همدمای جذب

در این پژوهش همدمای لانگمیر<sup>۵</sup>، فروندلیچ<sup>۶</sup>، تمکین<sup>۷</sup> و دوبینین رادوشکوویچ<sup>۸</sup> بررسی شدند.

شکل غیرخطی همدمای لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود (Senthil Kumar et al., 2010)

<sup>3</sup> X- Ray Diffraction (XRD)

<sup>4</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

<sup>5</sup> Langmuir

<sup>6</sup> Freundlich

<sup>7</sup> Temkin

<sup>8</sup> Dubinin-Radushkevich



$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (10)$$

که در آن

$q_m$  ظرفیت تک لایه دو بینین-رادوشکویچ بر حسب میلی-گرم بر گرم جاذب،  $b$  ثابت وابسته به انرژی جذب و  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی است که به غلظت تعادلی به شکل معادله زیر مربوط می‌شود

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (11)$$

ثابت  $k$  مقدار انرژی آزاد متوسط ( $E$ ) به ازای هر مولکول جذب شونده است، وقتی که این مولکول از محیط مایع به سطح جامد منتقل می‌شود

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (12)$$

با رسم مقدار  $\ln q_e$  بر حسب  $\varepsilon^2$ ،  $k$  و  $q_m$  از طریق شیب و عرض از مبدأ به دست می‌آیند.

## ۲-۸- سینتیک جذب

تغییر غلظت رنگ نسبت به زمان را می‌توان به صورت زیر نوشت (Darvishi Cheshmeh Soltani et al., 2013)

$$\frac{dc}{dt} = -k_L A(C - C_s) \quad (13)$$

که در این معادله

$C$  و  $C_s$  به ترتیب غلظت رنگ در توده مایع و در سطح،  $k_L$  ضریب انتقال جرم خارجی و  $A$  سطح ویژه انتقال جرم هستند. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگرگرن در فرایند جذب جامد-مایع، از معادله زیر پیروی می‌کند

$$\frac{dq}{dt} = k_L \cdot (q_e - q) \quad (14)$$

که با انتگرال‌گیری از طرفین معادله رابطه خطی زیر به وجود می‌آید

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (6)$$

که در این معادله

$C_e$  غلظت بخش شناور<sup>۱</sup> پس از سانتی‌فوز مخلوط در حالت تعادل سیستم بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $q_e$  میزان جذب تعادلی روی جاذب بر حسب میلی‌گرم رنگ جذب شده به گرم جاذب،  $q_m$  و  $k_L$  ثابت‌های لانگمیر و به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب بیشینه برای فاز جامد و ثابت انرژی مربوط به گرمای جذب هستند. معادله ۶ به چهار روش خطی می‌شود که با رسم هر یک از معادلات و از طریق شیب و عرض از مبدأ،  $q_m$  و  $k_L$  به دست می‌آیند.

همدما ی فروندلیچ یک معادله تجربی است که می‌توان از آن برای بیان سیستم‌های هتروژن استفاده کرد (Samarghandi et al., 2007, Sanchez-Martin et al., 2011)

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$

این معادله یک خط مستقیم بوده و از روی آن می‌توان شیب خط  $(1/n)$  و عرض از مبدأ  $(\log k_f)$  را محاسبه کرد.  $k_f$  ثابت فروندلیچ بر حسب لیتر بر گرم و وابسته به انرژی پیوند است.  $k_f$  را نیز می‌توان به عنوان ضریب توزیع یا ضریب جذب تعریف کرد و بیانگر مقدار رنگ جذب شده روی جاذب برای واحد غلظت تعادلی است.

همدما ی تمکین به صورت زیر بیان می‌شود (Senthil Kumar et al., 2010, Smitha et al., 2012)

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (9)$$

با رسم  $q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  در معادله ۹ ثابت‌های تمکین  $A$  و  $B$  از طریق شیب و عرض از مبدأ به دست می‌آیند.

معادله ایزوترم دو بینین-رادوشکویچ به صورت زیر است (Senthil Kumar, et al., 2010, Sanchez-Martin et al., 2011)

<sup>1</sup> Supernatant

برای جذب مولکول‌های رنگ در فاز مایع بسیار مناسب باشد. همانطور که در تصاویر FE-SEM مربوط به کامپوزیت پلی آکریل-آمید-کیتوزان قابل مشاهده است (شکل ۱-۱)، جدایی فاز بین دو پلیمر کیتوزان و پلی آکریل آمید وجود ندارد و کامپوزیت به دست آمده ساختار متخلخل تقریباً خوبی دارد و یک جاذب مناسب برای حذف رنگ yellow K-CF Sirius از محیط آبی است. (Darvishi Cheshmeh Soltani et al., 2013, Suparna et al., 2012)

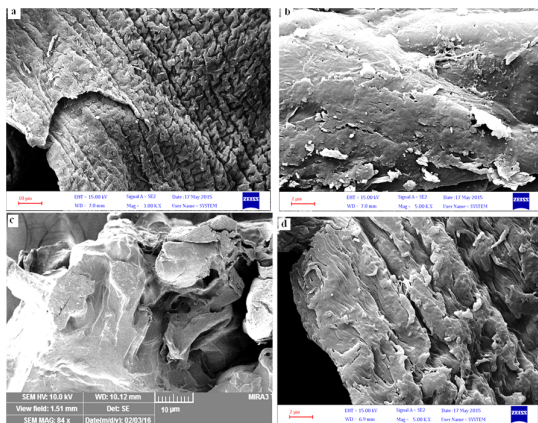


Fig.1. FE-SEM images of chitosan(a,b) and TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch (c,d)

شکل ۱- تصاویر FE-SEM مربوط به کیتوزان (a,b) و کامپوزیت TiO<sub>2</sub>-Polyacrylamide/Chitosan (c,d)

تصاویر TEM مربوط به کامپوزیت کیتوزان-پلی آکریل آمید فاقد نانوذرات اکسید تیتانیم و کامپوزیت حاوی نانوذرات اکسید تیتانیم در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲-a، نانوذرات اکسید تیتانیم به صورت نقاط و لکه‌های تیره در ماتریس پلیمری کیتوزان-پلی آکریل آمید قابل مشاهده است در صورتی که در شکل ۲-b که تصویر TEM مربوط کامپوزیت فاقد نانوذرات اکسید تیتانیم است، این نقاط تیره دیده نمی‌شوند. بنابراین نانوذرات اکسید تیتانیم در ساختار کامپوزیت بارگذاری شده‌اند (Binaeian et al., 2016). شکل ۳ الگوی XRD مربوط به نمونه TiO<sub>2</sub>-Polyacrylamide/Chitosan را نشان می‌دهد. تمام پیک‌ها به خوبی با طیف استاندارد (JCPDS شماره 84-1286) تطابق دارد. آنالیز XRD مربوط به نمونه TiO<sub>2</sub>-Polyacrylamide/Chitosan پیک‌های تیز در 2θ برابر ۲۵، ۴۸ و ۵۷ را نشان می‌دهد که بیانگر حضور فاز آناتاز TiO<sub>2</sub> در ساختار کامپوزیت است. (Cetinkaya et al., 2013).

$$\ln(q_t - q) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (15)$$

با رسم مقدار  $(q_e - q)$  بر حسب  $t$ ، از روی شیب و عرض از مبدا خط مقدار  $k_1$  و  $q_e$  محاسبه می‌شوند.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دو از معادله درجه دوم زیر تبعیت می‌کند

$$\frac{dq}{dt} = k_h \cdot (q_e - q)^2 \quad (16)$$

که با انتگرال‌گیری و مرتب‌سازی معادله بالا معادله خطی زیر به دست می‌آید

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_h \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (17)$$

که در این معادله

$k_h$  ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است. با رسم مقدار  $t/q$  در برابر مقدار  $t$ ، خط راستی به دست می‌آید که  $q_e$  و  $k_h$  از روی مقدار شیب و عرض از مبدا آن محاسبه می‌شوند.

سرعت نفوذ درون ذره بر اساس مدلی که توسط Weber و Morris ارائه شد، تابع  $t^{0.5}$  است. مدل نفوذ با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود. (Sanchez-Martin et al., 2011, Yurtsever et al., 2012)

$$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + C \quad (18)$$

که در این معادله

$C$  عرض از مبدا و  $k_p$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره است که از روی شیب خط حاصل از رسم مقدار  $q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  محاسبه می‌شود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی و تعیین ویژگی‌های ساختاری Ch-PAA و Ch-PAA-TiO<sub>2</sub>

تصاویر FE-SEM مربوط به کیتوزان و کامپوزیت نانو اکسید تیتانیم-پلی آکریل آمید کیتوزان در شکل ۱ دیده می‌شود. در شکل ۱-a، ساختار زیر و ناصاف مربوط به سطح کیتوزان خالص مشاهده می‌شود. سطح ناصاف همراه با سطح ویژه زیاد می‌تواند

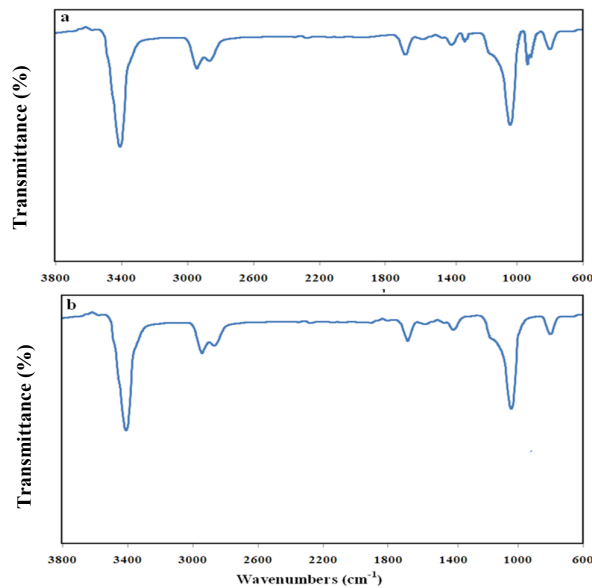


Fig. 4. The FTIR spectra of (a) TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch (a) and (b) PAA-Ch

شکل ۴- طیف FTIR مربوط به نمونه TiO<sub>2</sub>-  
Polyacrylamide/Chitosan (a) و نمونه  
Polyacrylamide/Chitosan (b)

فایده اکسید تیتانیم (شکل ۴-ب) این پیک‌ها حضور ندارند. بنابراین حضور تیتانیم در ساختار کامپوزیت سنتز شده تأیید شد. در پژوهشی که توسط چون و همکاران برای تخریب رنگ R15 توسط فوتوکاتالیست اکسید تیتانیم تثبیت شده بر روی SiO<sub>2</sub> انجام شد، پیک‌های مشابه در طیف FTIR برای Ti-O-Si و Ti-O-Ti گزارش شده است (Chun et al., 2001).

### ۲-۳- تعیین pH بهینه

مطابق شکل ۵، بیشترین مقدار حذف رنگ در pH برابر ۲ اتفاق افتاد که به دلیل آنیونی بودن رنگ است. pH های اسیدی باعث افزایش غلظت یون‌های H<sup>+</sup> در سیستم شده و به علت اینکه گروه‌های آمین (NH<sub>2</sub>) مربوط به کیتوزان و پلی‌آکریل آمید روی سطح جاذب پروتون‌دار شده (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) و گروه‌های فنلی (OH) مربوط به کیتوزان به شکل OH<sub>2</sub><sup>+</sup> ظاهر می‌شوند، جاذبه الکترواستاتیکی قوی بین بارهای مثبت سطح جاذب و مولکول‌های رنگ آنیونی منجر به جذب بیشینه رنگ می‌شود. چنانچه pH

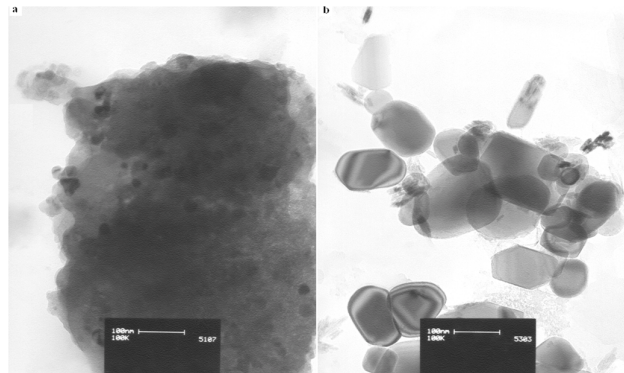


Fig 2. TEM images of TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch (a) and PAA-Ch (b)

شکل ۲- تصاویر TEM مربوط به کامپوزیت TiO<sub>2</sub>-  
Polyacrylamide/Chitosan(a)  
Polyacrylamide/Chitosan(b),

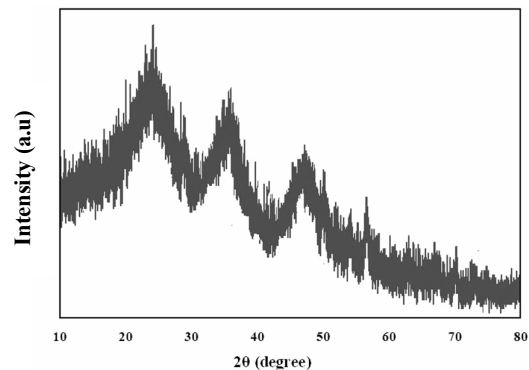


Fig. 3. XRD pattern of TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch

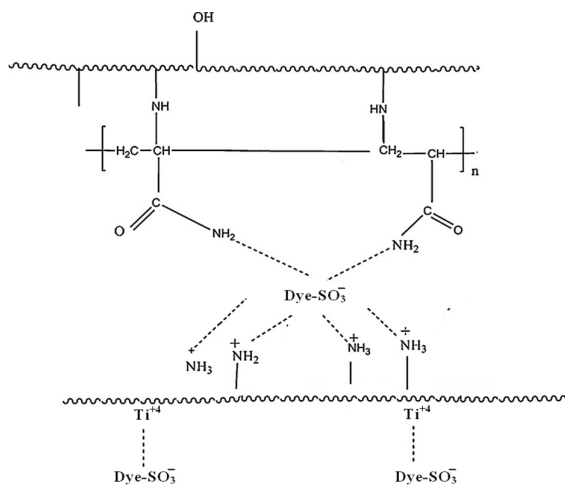
شکل ۳- الگوی XRD مربوط به نمونه TiO<sub>2</sub>-  
Polyacrylamide/Chitosan

طیف FTIR مربوط به نمونه کامپوزیت TiO<sub>2</sub>-Polyacrylamide/Chitosan و کامپوزیت Polyacrylamide/Chitosan فاقد TiO<sub>2</sub> در شکل ۴ نشان داده شده است. برای هر دو نمونه، نوار جذبی در محدوده ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به همپوشانی ارتعاشات کششی گروه‌های OH در کیتوزان و ارتعاشات NH گروه آمید در آکریل آمید و کیتوزان است. پیک در حدود ۱۵۵۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۶۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه‌های کربونیل، در آمید است (Suparna et al., 2012, Akkaya and Ulusoy, 2008).

برای نمونه حاوی اکسید تیتانیم (شکل ۴-ا)، دو پیک در حدود ۹۷۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۳۵۰ cm<sup>-1</sup> وجود دارند که به ترتیب به ارتعاشات O-Ti و Ti-O-Ti مربوط می‌شوند که در طیف مربوط به کامپوزیت



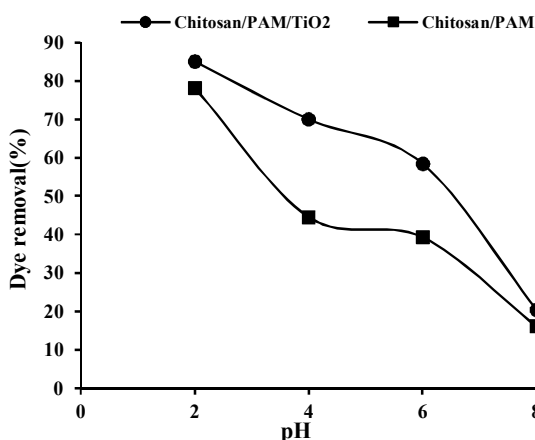
می‌شوند. مولکول‌های آنیونی رنگ از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیکی با گروه‌های آمین پروتون‌دار شده و تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های آمین پروتون‌دار نشده، با پلیمر برهمکنش دارند.  $Ti^{4+}$  در کامپوزیت پلی آکریل آمید-کیتوزان، می‌تواند با مولکول‌های آنیونی توسط جاذبه الکترواستاتیکی برهمکنش داشته باشد. این برهمکنش، توسط مقدار انرژی آزاد متوسط برابر با ۸/۴۵ کیلوژول بر مول است که از مدل همدمای دوبینین-رادوشکویچ محاسبه شده است (Suparna et al., 2012). در شکل ۶ مکانیسم احتمالی در جذب مولکول‌های آنیونی رنگ بر روی کامپوزیت نشان داده شده است.



**Fig. 6.** Schematic of probable mechanism of dye adsorption on  $TiO_2$ -PAA-Ch (Suparna and Priyabrata, 2012)  
 شکل ۶- مکانیسم احتمالی جذب رنگ روی جاذب (Suparna and Priyabrata, 2012)

### ۴-۳- بررسی تأثیر میزان جاذب بر جذب رنگ

در شکل ۷ تأثیر میزان جاذب بر روی مقدار حذف رنگ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد حذف رنگ با تغییر میزان جاذب تغییر کرده و با افزایش مقدار جاذب، تا مقدار مشخصی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش دز جاذب، مقدار رنگ جذب شده بر واحد وزن جاذب کاهش می‌یابد یعنی ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب با افزایش مقدار دز جاذب کاهش می‌یابد. این پدیده



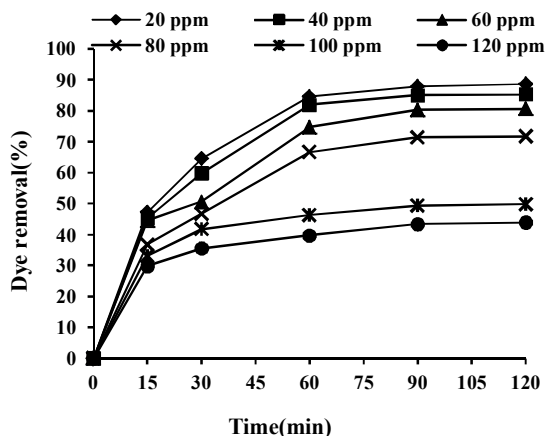
**Fig. 5.** The effect of pH on the percentage of dye removal (adsorbent dosage: 0.05 g, Sirius yellow K-CF: 40 mg/L, contact time of 90 min)

شکل ۵- بررسی تأثیر pH بر میزان حذف رنگ (دز جاذب ۰/۰۵، غلظت رنگ ۴۰ mg/L و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

سیستم افزایش یابد، تعداد بارهای منفی سایت‌ها افزایش یافته و بارهای مثبت سایت‌ها کاهش می‌یابد. سطح دارای بار منفی برای جذب مولکول‌های رنگ آنیونی مناسب نیست که علت آن دفعه الکترواستاتیکی است. آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب، غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر و در زمان ۹۰ دقیقه انجام شد. آسوهیدو و همکاران حذف رنگ قرمز ریمازول 3BS را توسط جاذب HMS عامل دار شده با آمینو پروپیل اتوکسی سیلان بررسی کردند و با توجه به آنیونی بودن رنگ، pH اسیدی برابر ۲ را به عنوان pH بهینه معرفی کردند. HMS عامل دار شده به علت حضور گروه‌های  $NH_2$  روی سطح و پروتونه شدن آنها به صورت  $NH_3^+$ ، عملکرد بهتری در جذب رنگ نسبت به HMS داشت (Asouhidou et al., 2009).

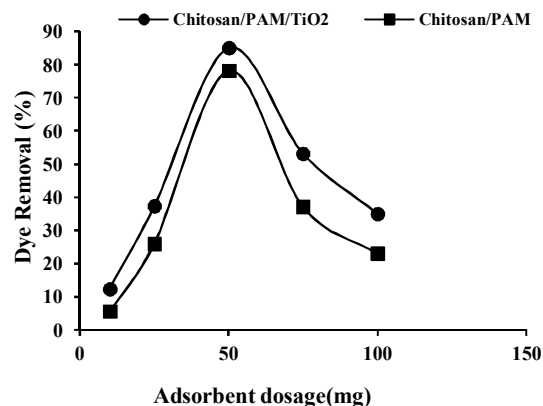
### ۳-۳- مکانیسم جذب رنگ آنیونی Sirius yellow K-CF روی کامپوزیت

حذف رنگ آنیونی توسط کامپوزیت پلی آکریل آمید-کیتوزان بارگذاری شده با نانو اکسید تیتانیوم توسط هر دو مکانیسم جذب الکترواستاتیکی و تشکیل کمپلکس، هدایت می‌شود. در pH‌های اسیدی گروه‌های آمین ( $NH_2$ ) در ساختار کامپوزیت پروتون‌دار



**Fig. 8.** The effect of contact time on the percentage of dye removal (initial dye concentration: of 40 ppm, adsorbent dosage: 0.05 g in 100 mL of dye solutions, pH of 2)

شکل ۸- تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ (مقدار جاذب ۰/۰۵g، غلظت اولیه ۴۰ ppm و pH=۲)



**Fig. 7.** The effect of adsorbent dosage on the percentage of dye removal (initial dye concentration: 40 mg/L, pH of 2, contact time of 90 min)

شکل ۷- بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ (غلظت اولیه رنگ ۴۰ mg/L، pH=۲ و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

### ۳-۶- بررسی های ترمودینامیکی

با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰ درجه سلسیوس، جذب رنگ افزایش یافت، بنابراین فرایند جذب، گرماگیر است. مقدار  $\Delta G^\circ$  منفی نشان می دهد که فرایند جذب امکان پذیر و خودبخودی است. همانطور که در جدول ۱ دیده می شود، با افزایش دما، انرژی آزاد گیبس منفی تر شده و این نشان دهنده این واقعیت است که در دماهای بیشتر، میزان پیشرفت خودبخودی جذب بیشتر است.

از طرفی با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار انرژی آزاد گیبس کاهش یافت که کاهش پیشرفت خودبخودی فرایند جذب را نشان می دهد.  $\Delta H^\circ$  مثبت این فرایند بیانگر طبیعت گرماگیر جذب است. بزرگی گرمای جذب سطحی ( $\Delta H^\circ$ )، می تواند نوع فرایند جذب را مشخص کند.

با توجه به مقدار به دست آمده برای  $\Delta H^\circ$  و مطالب بیان شده، فرایند جذب رنگ Sirius yellow K-CF روی جاذب حاوی  $TiO_2$  یک فرایند جذب سطحی فیزیکی است.  $\Delta S^\circ$  بیان کننده اتفاقی بودن فرایند در سطح مشترک جاذب- محلول در حین فرایند جذب است.

مقدار مثبت آنتروپی در فرایند جذب نشان دهنده افزایش بی نظمی در سطح مشترک محلول- جامد در حین فرایند جذب سطحی است که بیان کننده افزایش راندمان در طول زمان است. نتایج حاصل از پژوهش های دیگر نیز نشان می دهد که جذب

به علت تجمع زیاد جاذب اتفاق می افتد؛ با ثابت بودن نیروی محرکه (غلظت رنگ)، مکان های در دسترس افزایش یافته و با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب محدود شده و درصد حذف رنگ کاهش می یابد (Liu et al., 2013, Senthil Kumar et al., 2010)

با توجه به نمودار به دست آمده، مقدار بهینه جاذب، ۰/۰۵ گرم در نظر گرفته شد و بقیه آزمایش ها در این دز بهینه انجام شد.

### ۳-۵- بررسی تأثیر زمان تماس

برای بررسی حالت تعادل، جذب رنگ روی جاذب در فواصل زمانی مختلف تا ۱۸۰ دقیقه انجام شد. همان طور که در شکل ۸ ملاحظه می شود، در تمام غلظت ها تقریباً در ۱۵ دقیقه اول، فرایند جذب به سرعت اتفاق می افتد. از ۱۵ دقیقه تا ۹۰ دقیقه جذب کامل شده و پس از آن جذب به حالت تعادل می رسد. نتایج نشان می دهد که افزایش زمان تماس از ۹۰ تا ۱۸۰ دقیقه، تأثیر زیادی بر جذب رنگ روی جاذب ندارد. بنابراین زمان تماس ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد و برای آزمایش های مختلف به کار برده شد.

کلوخه شدن مولکول های رنگ با افزایش زمان تماس، نفوذ عمیق تر رنگ به داخل ساختار جاذب در مکان های با انرژی های بیشتر را غیرممکن می سازد (Zhong et al., 2011).

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند جذب رنگ زرد سیریوس K-CF روی کامپوزیت TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch  
**Table 1.** Thermodynamic parameters for the adsorption of Sirius yellow K-CF on TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch

Initial concentration (ppm)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/mol.K)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)			
			25°C	30°C	35°C	40°C
40	41.07	152.27	-4.26	-5.00	-5.89	-6.53
60	38.82	157.37	-3.48	-4.22	-5.18	-6.08
80	38.32	166.25	-2.26	-3.05	-3.99	-4.77
100	38.30	128.08	-0.06	-0.46	-1.04	-1.88
120	30.16	98.87	-0.05	-0.29	-0.25	-0.81

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، همدمای لانگمیر بیشترین ضریب تعیین را دارد که نشان می دهد جذب تک لایه روی جاذب اتفاق افتاده و گروه های پذیرنده ماده جذب شونده به صورت یکنواخت و همگن روی سطح جاذب توزیع شده اند. حداکثر ظرفیت جذب نیز ۱۴۲/۸۶ میلی گرم بر گرم گزارش شد. برای همدمای فروندلیچ، مقدار n برابر ۳/۴۶ به دست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب است.

به منظور بررسی و مقایسه عملکرد جاذب های مختلف بر پایه کیتوزان و پلی آکریل آمید در حذف رنگ و فلزات سنگین با جاذب سنتز شده در پژوهش حاضر، مقدار بیشینه ظرفیت جذب تک لایه

رنگ های مستقیم روی جاذب های مختلف دارای مقدار مثبت آنتالپی و آنتروپی است (Zhong et al., 2011, Kamal, 2009).

### ۷-۳- بررسی های تعادلی جذب

در شکل ۹، رگرسیون خطی مدل های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکوویچ و در جدول ۲، مقدار پارامترهای همدماهای مختلف ارائه شده است.

برای همدمای لانگمیر، چهار نوع رگرسیون خطی به کار برده شد که نوع اول، تطابق بهتری با نتایج تجربی و مقدار ضریب تعیین بزرگ تری نسبت به سه نوع دیگر داشت.

جدول ۲- مقدار پارامترهای انواع مدل های همدمای در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

**Table 2.** Different isotherm parameters for the adsorption of of sirius yellow K-CF on TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch

Isotherm	Linear equation	Parameters	R <sup>2</sup>
Langmuir1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_l \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e$	q <sub>m</sub> =142.86 k <sub>l</sub> =0.593	0.999
Langmuir2	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	q <sub>m</sub> =138.89 k <sub>l</sub> =0.59	0.985
Langmuir3	$q_e = q_m - \frac{q_e}{k_l}$	q <sub>m</sub> =143.48 k <sub>l</sub> =0.553	0.887
Langmuir4	$\frac{q_e}{C_e} = \frac{q_m}{k_l} - \frac{q_e}{k_l}$	q <sub>m</sub> =148.32 k <sub>l</sub> =2.04	0.887
Freundlich	$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	k <sub>f</sub> =53.74 n=3.46	0.845
Temkin	$q_e = B \ln(A C_e)$	A=11.023 B=23.887	0.877
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - k_e^2$	q <sub>m</sub> =45.51 E=8.45	0.932

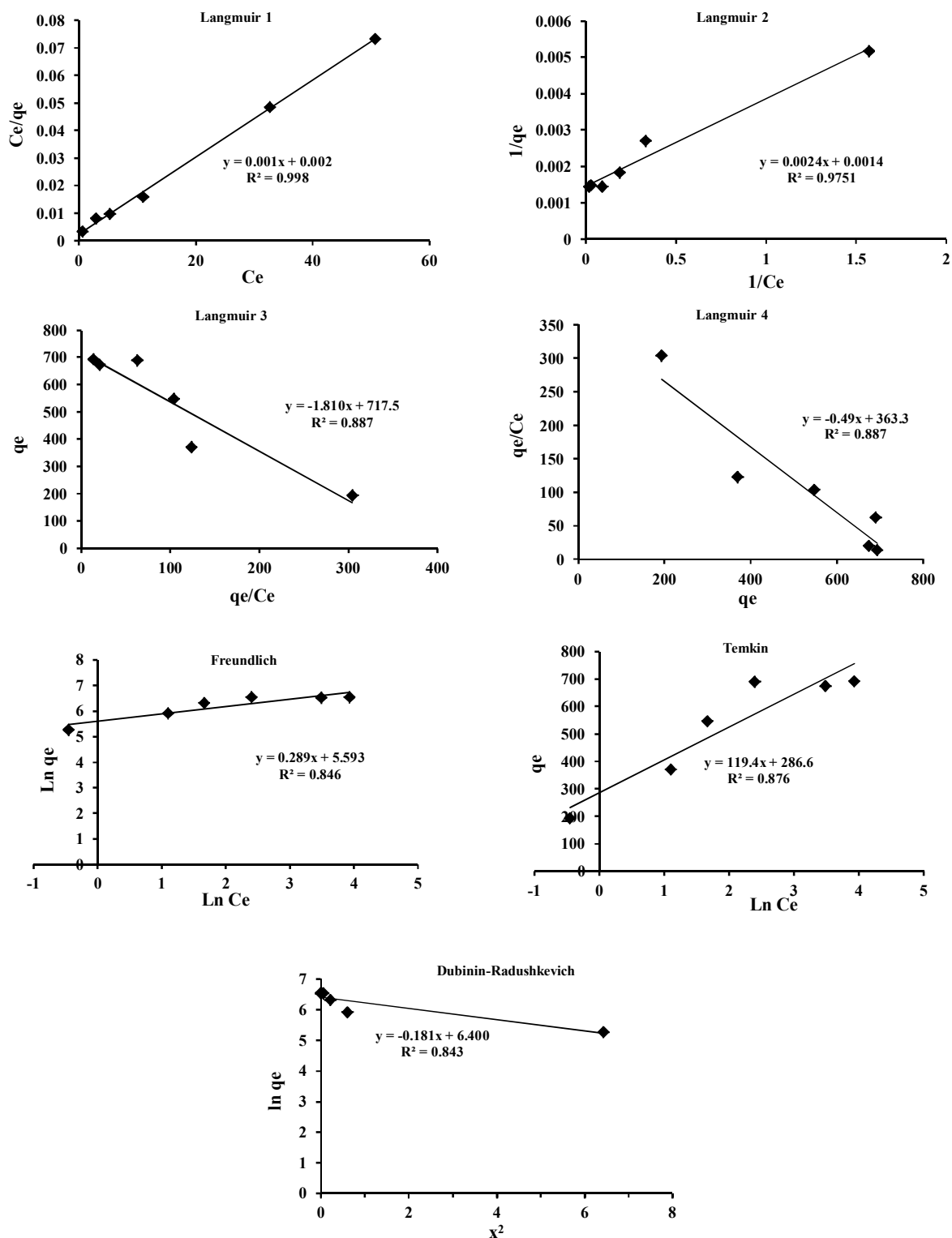


Fig. 9. Adsorption isotherms of sirius yellow K-CF on TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch composite at 25 °C  
 شکل ۹- همدماهای جذب رنگ sirius yellow K-CF کامپوزیت بر روی TiO<sub>2</sub>-PAA-Ch در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

حفره) و خارجی (نفوذ فیلمی) به عنوان مراحل کنترل کننده سرعت در جذب رنگ روی جاذب حاوی  $TiO_2$  هستند. مقدار  $k_p$  در جدول ۴ آورده شده است.

نتایج نشان می دهند که سرعت نفوذ با افزایش غلظت اولیه رنگ، افزایش می یابد. این مسئله می تواند به دلیل نیروی محرکه زیاد در اثر افزایش غلظت اولیه باشد.

با توجه به نتایج به دست آمده از مدل سینتیکی شبه مرتبه یک و مرتبه دو، اختلاف بزرگ در ظرفیت جذب تعادلی بین مقدار آزمایشی و مقدار محاسبه شده نشان می دهد مدل شبه مرتبه یک به خوبی با داده های آزمایشی منطبق نیست. برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دو مقدار  $K_h$  و  $q_e$  در جدول ۴ ارائه شده است.

رنگ های مختلف روی این جاذب ها در جدول ۳ ارائه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود، کامپوزیت سنتز شده  $Ch-PAA-TiO_2$  ظرفیت جذب زیاد و مناسبی در مقایسه با بسیاری از جاذب های دیگر دارد.

### ۳-۸- بررسی های سینتیک جذب

برای مدل نفوذ درون ذره، نمودارهای خطی در هر غلظت از مبدأ نمی گذرند، بنابراین نفوذ درون ذره، تنها مرحله کنترل کننده سرعت نیست و اثرات لایه مرزی نیز در جذب تأثیر گذارند که این اثرات با افزایش غلظت اولیه، افزایش می یابد. یعنی نفوذ درون ذره تنها مرحله محدود کننده سرعت نیست و هر دو نوع نفوذ داخلی (درون

جدول ۳- مقایسه عملکرد جاذب سنتز شده با سایر جاذب های بر پایه کیتوزان و پلی آکریل آمید در حذف رنگ و فلزات سنگین

Table 3. The comparison of different chitosan and polyacrylamide based adsorbents with the synthesized composite for the removal of dyes and heavy metals from aqueous solution

Dye/heavy metal	Adsorbent	Maximum adsorption (mg/g) capacity	Reference
Acid red 18 (AR18)	SBA-15/Chitosan(5%)	40.3	(Gao et al., 2014)
	SBA-15/ Chitosan (10%)	96.6	
Methylene blue (MB)	Chitosan/Heulandite/ $Fe_3O_4$ composites	45.1	(Cho et al., 2015)
Acid Red 88 (AR88)	Bio-silica/Chitosan nanocomposite	25.84	(Darvishi et al., 2013)
Mercury	Chitosan-graft-polyacrylamide magnetic Composite microspheres	270.27	(Li, 2015)
Sirius yellow K-CF	Chitosan-grafted polyacrylamide loaded by $TiO_2$ nanoparticles( $Ch-PAA-TiO_2$ )	142.86	Present Study

جدول ۴- پارامترهای مدل های سینتیکی مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره در غلظت های متفاوت

Table 4. Kinetics parameters of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle kinetic models

Initial concentration (ppm)	Pseudo first order			Pseudo second order				Intra particle diffusion		
	$K_{ad}$ (1/min)	$q_{e.cal}$ (mg/g)	$R^2$	$K_h (*10^4)$ (g/mg.min)	$q_{e.cal}$ (mg/g)	$q_{e.exp}$ (mg/g)	$R^2$	$K_p$ mg/g.min <sup>0.5</sup>	C (mg/g)	$R^2$
20	0.0579	43.68	0.985	12.3	42.91	35.091	0.997	2.961	8.73	0.941
40	0.058	89.61	0.973	5.667	84.746	68	0.995	5.945	14.85	0.950
60	0.0432	98.74	0.987	3.648	119.048	96.364	0.980	8.398	19.30	0.958
80	0.0455	125.59	0.970	2.75	147.059	114.182	0.992	10.414	19.38	0.970
100	0.0359	51.16	0.980	9.596	108.696	98.727	0.999	5.524	48.51	0.930
120	0.0283	47.44	0.990	8.932	113.636	104.182	0.998	5.592	51.93	0.980



الکترواستاتیکی برهمکنش داشته باشد که این موضوع موجب تسهیل در عمل جذب می‌شود.

pH برابر ۲، دز جاذب ۵۰ میلی‌گرم، دمای ۴۰ درجه سلسیوس و زمان تماس ۹۰ دقیقه، پارامترهای بهینه در حذف رنگ بودند. نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که عمل جذب گرماگیر، خودبخودی و امکان‌پذیر است. همدمای جذب لانگمیر بهترین تطابق را با داده‌های تعادلی داشت که جذب تک لایه را توجیه کرده و بر اساس آن حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۱۴۲/۸۶ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد.

نتایج حاصل از تحلیل مدل‌های سینتیکی نیز نشان داد که فرایند جذب از مدل شبه مرتبه دو تبعیت می‌کند.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم‌شهر و واحد آمل که امکانات و شرایط انجام این پژوهش را فراهم کردند، اعلام می‌نمایند.

#### References

- Akkaya, R. & Ulusoy, U. 2008. Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$ . *Journal of Hazardous Materials*, 151, 380-388.
- Asouhidou, D. D., Triantafyllidis, K. S., Lazaridis, N. K. & Matis, K. A. 2009. Adsorption of remazol red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, 346, 83-90.
- Binaeian, E., Seghatoleslami, N., Chaichi, M. J. & Tayebi, H. 2016. Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye. *Advanced Powder Technology*, 27, 1047-1055.
- Calvete, T., Lima, E. C., N.F., C., Silvio, L. P. D. & Flavio, A. P. 2009. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 155, 627-636.
- Cetinkaya, T., Neuwirthova, L., Kutlakova, K. M. T., V. & Akbulut, H. 2013. Synthesis of nanostructured  $TiO_2/SiO_2$  as an effective photocatalyst for degradation of acid orange. *Applied Surface Science*, 279, 384-390.
- Cho, D. W., Jeon, B. H., Chon, C. M., Schwartz, F. W., Jeong, Y. & Song, H. 2015. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 60-66.
- Chun, H., Yizhong, W. & Hongxiao, T. 2001. Preparation and characterization of surface bond-conjugated  $TiO_2/SiO_2$  and photocatalysis for azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 277-285.
- Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A. R., Safari, M. & Joo, S. W. 2013. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, 383-391.

با توجه به نتایج موجود می‌توان دریافت که بیشترین ضریب تعیین مربوط به معادله شبه مرتبه دو است که می‌تواند معادله سینتیکی حاکم بر فرایند جذب باشد.

از طرفی مقایسه بین سینتیک شبه مرتبه یک و دو نشان می‌دهد که اگرچه هر دو مدل ضریب تعیین زیادی دارند، اما مقدار  $q_e$  محاسبه شده از مدل شبه مرتبه دو به مقدار  $q_e$  حاصل از آزمایش‌ها نزدیک‌تر است. بنابراین مدل سینتیک شبه مرتبه دو، مدل سینتیکی غالب در فرایند جذب است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج و آنالیزهای به‌دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که کامپوزیت پلی‌آکریل‌آمید-کیتوزان دارای تخلخل و فضای خوبی برای جذب رنگ روی جاذب است. به‌علت حضور گروه‌های آمینی در کامپوزیت پلی‌آکریل‌آمید-کیتوزان که در محیط اسیدی پروتون‌دار شده و تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهد و همچنین حضور  $TiO_2$  که با مکانیسم جذب الکترواستاتیکی و تشکیل کمپلکس هدایت می‌شود،  $Ti^{+4}$  در کامپوزیت تشکیل می‌شود و در نتیجه می‌تواند با مولکول‌های آنیونی رنگ به واسطه جاذبه

- Gao, Q., Zhu, H., Luo, W. J., Wang, S. & Zhou, C. G. 2014. Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, 15-26.
- Ghasemi, Z., Younesi, H. & Zinatizadeh, A. 2016. Efficiency of immobilized nano TiO<sub>2</sub> on Fe-ZSM-5 zeolite in organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater. *Journal of Water and Wastewater*, 27 (2), 22-33. (In Persian)
- Hashemzadeh, F., Hasani, A. H., Ahmad Panahi, H. & Borghei, S. M. 2018. Evaluation of the removal of heavy metals (cadmium lead, and zinc) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes modified with chitosan. *Journal of Water and Wastewater*, 29 (3), 31-41. (In Persian)
- Huang, X., Liao, X. & Shi, B. 2010. Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO<sub>2</sub>) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 33-39.
- Kamal, N. A. 2009. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetic. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 52-62.
- Li, K., Wang, Y., Huang, M., Yan, H., Yang, H., Xiao, S et al. 2015. Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455, 261-270.
- Liu, J., Ma, J. & Zang, L. 2013. Preparation and characterization of ammonium-functionalized silica nanoparticle as a new adsorbent to remove methyl orange from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 265, 393-398.
- Mahdavinia, G. R. & Vijayalakshmi, P. 2017. Reparation and characterization of magnetic chitosan/κ-carrageenan nanocomposite and its application for removal of eriochrome black-t from aqueous solutions. *Journal of Water and Wastewater*, 29 (5), 12-26. (In Persian)
- Rafei, H. R. & Shirvani, M. 2016. Sorption of lead (Pb) from aqueous solutions by sepiolite and bentonite modified with chitosan biopolymers: isotherms and kinetics. *Journal of Water and Wastewater*, 27 (3), 75-87. (In Persian)
- Ramakul, P., Yanachawakul, Y., Leepipatpiboon, N. & Sunsandee, N. 2012. Biosorption of palladium (II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 193, 102-111.
- Ramezanzpour, A. H., Farrokhian Firouzi, A., Sayyad, G. A. & Kiyasat, A. 2012. Investigation of Pb(II) removal from aqueous solutions using modified nano zero-valent iron particles. *Journal of Water and Wastewater*, 25(2), 68-76. (In Persian)
- Samarghandi, M. R., Nouri, J., Mesdaghinia, A. R., Mahvi, A. H., Nasser, S. & Vaezi, F. 2007. Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4, 19-25.
- Sanchez-Martin, J., Beltran-Heredia, J. & J., G.-C. 2011. *Caesalpinia spinosa* and *Castanea sativa* tannins: a new source of biopolymers with adsorbent capacity. preliminary assessment on cationic dye removal. *Industrial Crops and Products*, 34, 1238-1240.
- Senthil kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P. & Sivanesan, S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261, 52-60.
- Smitha, T., Santhi, T., Prasad, A. L. & Manonmani, S. 2012. *Cucumis sativus* used as adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 38, 248-253.
- Suparna, S., Priyabrata, S. 2012. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *Journal of Hazardous Materials*, 228, 68-78.
- Yurtsever, M. & Şengül, A. 2012. Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 2846-2854.
- Zhong, Q.-Q., Yue, Q.-Y., Li, Q., Xu, X. & Gao, B.-Y. 2011. Preparation, characterization of modified wheat residue and its utilization for the anionic dye removal. *Desalination*, 267, 193-200.