

Selective Adsorption of Mercury (II) From Aqueous Solution Using Functionalized Nanochitosan by Carbon Disulfide

S. M. Hosseini¹, H. Younesi², R. Vajdi³, N. Bahramifar⁴

1. PhD, Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
2. Prof., Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
(Corresponding Author) hunesi@modares.ac.ir
3. Former Graduate Student, Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

(Received May 23, 2019 Accepted July 24, 2019)

To cite this article:

Hosseini, S. M., Younesi, H., Vajdi, R., Bahramifar, N. 2020. "Selective adsorption of mercury (II) from aqueous solution using functionalized nanochitosan by carbon disulfide" Journal of Water and Wastewater, 31(2), 57-75. Doi: 10.22093/wwj.2019.187010.2870. (In Persian)

Abstract

Mercury (Hg) is one of the water pollutants and its removal from the aqueous environment is important. The major goal of this study was to remove the Hg (II) from aqueous solution by synthesizing a modified nanochitosan with carbon disulfide functional groups. Nanochitosan was synthesized using citric acid as an environmentally friendly crosslinking agent, and then it was modified with a carbon disulfide functional group. The characteristics of synthesized nanocomposite were studied by using proton nuclear magnetic resonance (¹HNMR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Batch adsorption experiments of Hg (II) in metal ion solution were conducted under different conditions such as pH, temperature, contact time, initial concentration of metal ion and adsorbent dosage. The adsorption process was conducted to investigate the compatibility of data with isotherms models (Freundlich and Langmuir), kinetics (pseudo-first-and second-order rate equations) and adsorption thermodynamics in a batch system. Reusability of adsorbent using 0.5 mol/L HCl and also effect of ion interferences were investigated for selectivity of adsorbent. Obtained results from this study confirmed the



successful synthesis and functionalizing process of the nano-adsorbent. The optimal values were reported as pH=7, adsorbent dosage of 0.2 g/L, initial concentration of 30 mg/g Hg (II) and contact time of 120 min. Sorption of mercury agreed well with the Langmuir isotherm model, confirming a monolayer adsorption. The maximum equilibrium adsorption capacity for mercury ions was 303.03 mg/g. The results of kinetic studies showed that the sorption process followed the second order model. The results of thermodynamics showed that the adsorption process was exothermic and spontaneous. Possibility of recovery of adsorbent was investigated up to five cycles and desorption percentage of mercury ions was more than 95%. Also, the results of ion interferences effect in mixed solution showed that the percentage of mercury removal with the functionalization of nanochitosan by carbon disulfide increased up to 88% and the synthesized adsorbent has a high selectivity for mercury ions. Based on the high adsorption efficiency obtained for mercury ions in the mixed solution, the synthesized adsorbent can be at promising approach in treatment of real wastewaters with low concentrations of mercury ions and other interfering ions in order to obtain an admissible effluent standard. The results showed that the synthesized nanoadsorbent is an efficient low cost adsorbent for mercury removal from wastewater due to its high adsorption capacity, as well as its reusability and selectivity for mercury.

Keywords: Functionalized Nanochitosan, Carbon Disulfide, Adsorption, Mercury.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۲، صفحه: ۷۵-۵۷

جذب انتخابی جیوه (II) از محلول آبی با استفاده از نانوذرات کیتوزان عامل دار شده با کربن دی سولفید

سید مهدی حسینی^۱، حبیب الله یونسی^۲، ربابه وجدی^۳، نادر بهرامی فر^۴

۱- دانش آموخته دکترا، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲- استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

(نویسنده مسئول) hunesi@modares.ac.ir

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

پذیرش ۹۸/۵/۲

(دریافت ۹۸/۳/۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

حسینی، س. م.، یونسی، ح.، وجدی، ر.، بهرامی فر، ن.، ۱۳۹۹، "جذب انتخابی جیوه (II) از محلول آبی با استفاده از نانوذرات کیتوزان عامل دار شده

با کربن دی سولفید" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۲): ۷۵-۵۷. Doi: 10.22093/wwj.2019.187010.2870

چکیده

حذف جیوه از محیط‌های آبی به سبب مشکلات محیط زیستی آن، توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. لذا هدف از این پژوهش حذف جیوه (II) از محلول آبی با سنتز نانو کیتوزان اصلاح شده با گروه عاملی کربن دی سولفید است. در ابتدا نانوکیتوزان با استفاده از اسید سیتریک به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی دوستدار محیط زیست، سنتز شد و سپس با گروه کربن دی سولفید عامل دار شد. آنالیزهای طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور تشخیص و بررسی ویژگی‌های نانوجاذب سنتز شده انجام شد. فرایند جذب یون جیوه در محلول سنتز شده یون فلزی در سیستم ناپیوسته در شرایط مختلف (pH، دما، زمان تماس، غلظت اولیه یون فلزی و میزان جاذب) بررسی شد. روند جذب برای بررسی میزان تطابق داده‌ها با مدل‌های همدمای فروندلیچ و لانگمیر و نیز سینتیک و ترمودینامیک جذب در سیستم ناپیوسته صورت گرفت. استفاده مجدد از جاذب سنتز شده توسط اسید کلریدریک ۰/۵ مولار انجام و همچنین اثر یون‌های مداخله‌گر برای انتخاب‌پذیری نانوجاذب سنتز شده بررسی شد. آنالیزها انجام موفق مراحل سنتز و عامل‌دار کردن نانوجاذب را تأیید کردند. pH=۷، مقدار ۰/۱۵ گرم در لیتر جاذب، غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر گرم یون جیوه و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه تعیین شد. از میان مدل‌های همدمای جذبی، مدل لانگمیر به عنوان مدل مناسب برای این جاذب برازش شد. بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای یون جیوه ۳۰۳/۰۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. نتایج سینتیک و مکانیسم جذب نیز نشان داد که روند جذب یون جیوه پیروی بهتری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم داشته است. نتایج ترمودینامیک نشان داد که فرایند جذب یک فرایند خودبخودی و گرماده است. نتایج بازیابی جاذب سنتز شده طی ۵ چرخه متوالی جذب-بازجذب، بیش از ۹۵ درصد بازیابی را نشان داد. نتایج اثر یون‌های مزاحم نشان داد که درصد حذف جیوه با عامل‌دار کردن نانوکیتوزان با گروه عاملی کربن دی سولفید تا حدود بیش از ۸۸ درصد افزایش یافت و جاذب سنتز شده دارای گزینش‌پذیری زیادی برای یون جیوه است. با توجه به اینکه در پساب واقعی، میزان یون جیوه و سایر عناصر مداخله‌گر، در مقدار کمتری است، بنابراین با توجه به راندمان زیاد حذف جاذب، انتظار کاهش مقدار جیوه تا به حد مجاز تعیین شده به وسیله جاذب سنتز شده وجود دارد. به طور کلی نتایج نشان داد نانوکیتوزان گوگردار سنتز شده، به علت ظرفیت جذب زیاد جیوه و توانایی حذف آن به مقدار مجاز تعیین شده توسط EPA، قابلیت استفاده مجدد و گزینش‌پذیری برای جذب یون فلزی جیوه، به عنوان جاذب مؤثر ارزان قیمت برای حذف جیوه از پساب واقعی می‌تواند استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: نانو کیتوزان عامل‌دار شده، کربن دی سولفید، جذب، جیوه



۱- مقدمه

جیوه از عناصر بسیار سمی در محیط زیست است. استخراج فلز از معادن، پالایشگاه‌ها و صنایع نفتی، کلرآکالی، خمیر کاغذ و الکتریکی، تولید لاستیک، تولید آفت‌کش (قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌ها)، داروسازی و محصولات دارویی و بهداشتی و همچنین مصارف آمالگام در دندان پزشکی منابع اصلی آلوده‌کننده محیط زیست به جیوه هستند (Boening, 2000). فلز جیوه از طریق این پساب‌ها وارد سیستم‌های آب زیرزمینی و یا آب‌های جاری و از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان می‌شود و مخاطرات سلامت بسیاری برای انسان به وجود می‌آورد (Clarkson, 1990). لذا این عنصر، یکی از نگران‌کننده‌ترین عناصر اکوسیستم‌های آبی است و باید سطح فلز جیوه در پساب کنترل شود و تا حد مجاز کاهش یابد (Sari et al., 2008). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۱، حد مجاز جیوه را در فاضلاب ۱۰ میکروگرم در لیتر و در آب آشامیدنی ۲ میکروگرم در لیتر تعیین کرده است. بنابراین استفاده از یک روش سریع، ساده، حساس و صحیح برای حذف این عنصر از محیط‌های آبی مهم است (Monteagudo and Ortiz, 2000).

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط دانشمندان ارائه شده است که از میان آنها به روش‌هایی نظیر ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، اکسیداسیون شیمیایی یا احیا، اسمز معکوس، انعقاد و ته‌نشینی اشاره می‌شود (Zhang et al., 2016). این روش‌ها امروزه به دلیل هزینه زیاد و یا تولید حجم زیادی از پسماندهای زیست محیطی و همچنین مؤثر واقع نبودن در غلظت‌های پایین، کمتر استفاده می‌شوند (Abu-El-Halawa and Zabin, 2015, Pamukoglu and Kargi, 2006, Shahbazi et al., 2011a, Zhang et al., 2016).

در این بین روش جذب سطحی بسیار کارا و مفید است و بسیاری از ضعف‌های گفته شده را ندارد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در بین روش‌های ذکر شده روش جذب سطحی قابلیت بیشتری برای اجرای دو فاکتور مهم در جداسازی یعنی راندمان زیاد و هزینه کم را به‌طور همزمان دارد (Zhang et al., 2016).

امروزه جاذب‌های مبتنی بر نانومواد با توجه به نسبت سطح به حجم زیاد و گروه‌های عاملی فراوان بر روی سطوح، مهم‌ترین نقش را در بهبود این مسائل ایفا کرده‌اند (Xing et al., 2015). تاکنون جاذب‌های سنتزی فراوانی برای حذف فلزات از محلول آبی استفاده شده است که از جمله به نانولوله‌های کربنی، نانوصفحات گرافن اکسید، مواد معدنی متخلخل مصنوعی، کربن فعال و جاذب‌های پلیمری عامل‌دار شده اشاره می‌شود. اغلب این جاذب‌ها به دلیل گران‌قیمت بودن و یا کاهش میزان یا کارایی طی بازیابی مجدد و همچنین تردید در ایجاد سمیت محیط زیستی آنها، جایگزینی آنها با جاذب‌های کم هزینه و با ظرفیت زیاد جذب، مقاومت زیاد و در عین حال سازگار با محیط زیست و همچنین قابلیت جداسازی سریع از محلول، توجه بعضی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است (Babel and Kurniawan, 2003, Shahbazi et al., 2011, Yunus Pamukoglu and Kargi, 2006).

بنابراین توجه بسیاری از پژوهشگران به سمت توسعه نانوجاذب‌های مؤثر ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست در جذب سطحی با استفاده از بیوجاذب‌ها برای حذف جیوه معطوف شده است (Caner et al., 2015). در بین جاذب‌های زیستی، کیتوزان به‌عنوان پلیمر زیستی از اهمیت خاصی برخوردار است و به دلیل تراکم زیاد گروه‌های آمینی در ساختار آن، هزینه کم، ایمنی زیستی، در دسترس بودن، امکان استفاده مجدد جاذب، ظرفیت جذب زیاد، سهولت استفاده نسبت به زیست‌توده‌های دیگر، قابلیت استفاده در شرایط محیطی مختلف، زیست تخریب‌پذیر بودن، سینتیک‌های سریع جذب و بازجذب و عدم تولید لجن بسیار مورد توجه است (Benguella and Benaissa, 2002, Caner et al., 2015).

با این حال، کیتوزان به شکل پودر طبیعی^۲ به‌واسطه سطح ویژه کم و استحکام ضعیف، کارایی مناسبی برای فرایند جذب ندارد (Varma et al., 2004). امروزه پژوهشگران در زمینه حذف فلزات از محیط‌های آبی، بیشتر به دنبال آماده‌سازی کیتوزان اصلاح شده با ظرفیت جذب و استحکام مکانیکی زیاد، توانایی حذف فلزات حتی با غلظت‌های بسیار کم، جذب انتخابی یون‌های فلزات و همچنین قابلیت استفاده مجدد جاذب هستند. در این راستا از

² Pristine Powder

¹ United States Environmental Protection Agency (US EPA)

یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری به مدت حدود ۲ ساعت بر روی همزن (Heidolph, Germany) در دمای ۵۰ درجه سلسیوس حل و محلول شفاف و هموژن ایجاد شد. سپس ۱ گرم اسید سیتریک حل شده در ۳۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده به صورت تدریجی به محلول اضافه شد. ترکیب فوق تحت شرایط رفلاکس در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و محیط عاری از اکسیژن قرار گرفت. بعد از ۱۵ دقیقه، به میزان ۰/۲ میلی مول (۵۵ میلی گرم) از پودر جامد پرسولفات پتاسیم ($K_2S_2O_8$ بعنوان آغازگر^۸) از طریق دهانه فرعی بالن وارد محلول واکنش شد و به مدت ۲ ساعت رفلاکس تحت گاز نیتروژن ادامه یافت. پس از آن، بالن بلافاصله وارد ظرف حاوی یخ شده و پس از شیری رنگ شدن محلول که نشان دهنده تشکیل نانوذرات کیتوزان است، با استفاده از سانتریفیوژ (Universal, German 320R) در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه نانوذرات کیتوزان از محلول جدا شدند. برای جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات، قبل از اینکه نانوذرات حاصله در فریزر درایر قرار گیرند، ابتدا به مدت ۳ ساعت در فریزر (دمای منفی ۴ درجه سلسیوس) قرار داده شده تا به خوبی منجمد شود، سپس به مدت ۲۴ ساعت درون فریزر درایر (Operon OPR-FDU-7012, Korea) قرار گرفت تا نانوذرات کیتوزان تحت دمای زیر صفر و خلاء خشک شوند^۹ و تا زمان مرحله بعدی آزمایش در دسیکاتور قرار گرفتند (Bagheri et al., 2015).

۲-۳- سنتز نانوکیتوزان عامل دار شده با گروه گوگردی

به منظور عامل دار کردن نانوکیتوزان با گروه گوگردی، به جاذب سنتز شده در مرحله قبل، ۳۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم با $pH = 12$ اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از ۳۰ دقیقه مقدار ۵ میلی لیتر دی سولفید کربن برای اصلاح شیمیایی سطح جاذب به محلول اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت به آرامی تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. با افزایش pH ، گروه هیدروکسیل نانوکیتوزان، فعال می شود و با کربن CS_2 پیوند برقرار می کند. در نهایت جاذب عامل دار شده توسط سانتریفیوژ (دور ۱۰۰۰۰ به مدت ۵ دقیقه) جدا شد و چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر به خوبی شسته شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در فریزر درایر

پژوهش های مشابه، به تولید نانوکیتوزان با استفاده از سیتریک اسید (Bagheri et al., 2015) و سولفوردار کردن کیتوزان با استفاده از گروه CS_2 (Sankararamakrishnan et al., 2006) اشاره می شود. هدف این پژوهش، سنتز آسان و دوستدار محیط زیست نانوکیتوزان عامل دار شده با دی سولفید کربن (زانتات^۱) به عنوان گروه عاملی قوی و اختصاصی برای کولیت کردن فلز جیوه است که این ترکیب جدید به افزایش کارایی فرایند جذب جیوه از پساب منجر خواهد شد. این جاذب به علت داشتن همزمان گروه های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و گوگرد در مقدار کم، قادر به جذب حداکثری جیوه است. عامل دار کردن این نوع از ساختار نانوکیتوزان با گروه دی سولفید کربن در پژوهش های گذشته مشاهده نشده است. ضمن اینکه پژوهش های محدودی برای بر روی جذب جیوه با استفاده از نانوکیتوزان عامل دار شده با گروه CS_2 وجود دارد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد و دستگاه های استفاده شده

برای سنتز نانوذرات کیتوزان عامل دار شده با گروه گوگردی از کیتوزان (وزن مولکولی متوسط و درجه استیل زدایی $< 85\%$)، اسید سیتریک با خلوص ۹۹ درصد، اسید استیک ۹۹/۹۹ درصد، پرسولفات پتاسیم (KPS)، دی سولفید کربن ۹۹ درصد، اسید کلریدریک ۳۷ درصد، اسید نیتریک ۶۵ درصد، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، هیدروکسید سدیم، اتانول ۹۶ درصد و کلراید جیوه ۹۸ درصد استفاده شد. تمام مواد استفاده شده در این پژوهش از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه شد. ویژگی های نانوجاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه های FTIR^۳ (Nicolet IR100)، SEM^۴ (VEGA Tescan) (Czech Republic)، TEM^۵ (CM120, Philips) و HNMR^۶ (Bruker, UltraShield 400, Germany) شناسایی شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات کیتوزان با روش اتصال دهنده عرضی کوالانسی^۷

ابتدا ۰/۵ گرم کیتوزان در ۳۰ میلی لیتر از اسید استیک ۱ درصد در

¹ Carbon disulfide (xanthate)-grafted magnetic nanochitosan

² Merck

³ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁴ Scanning Electron Microscope (SEM)

⁵ Transmission Electron Microscopoe (TEM)

⁶ Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (HNMR)

⁷ Covalent cross-linking method

⁸ Initiator

⁹ Lyophilized

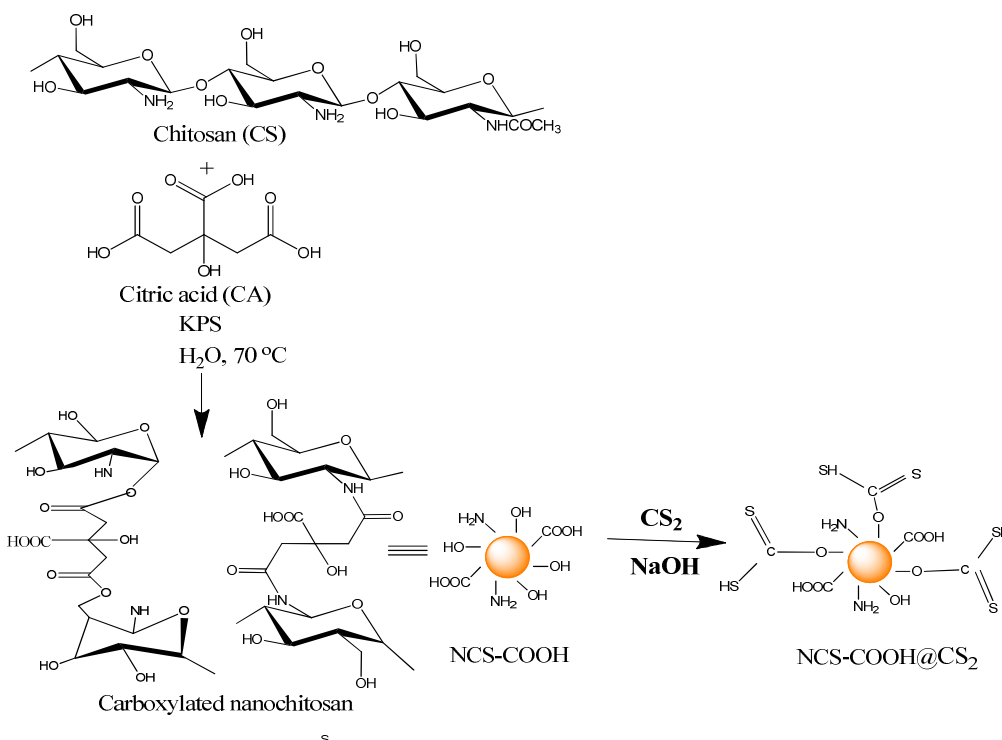


Fig. 1. Schematic diagram of nanochitosan synthesis and nanochitosan functionalized by sulfur group

شکل ۱- شماتیک سنتز نانوکیتوزان و نانوکیتوزان عامل دار شده با گروه گوگردی

جاذب دارای بار مثبت و در $pH > pHPzc$ سطح نانو جاذب دارای بار منفی است.

۲-۵- بررسی جذب در سیستم ناپیوسته

بررسی جذب جیوه توسط نانوکیتوزان عامل دار شده با استفاده از آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته^۲ انجام شد. محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر فلز جیوه از نمک کلرید جیوه تهیه و غلظت‌های مورد نظر در طول آزمایش‌های جذب از طریق رقیق‌سازی با آب یون‌زدایی شده تهیه شد. در سیستم ناپیوسته جاذب و جذب شونده درون یک ظرف ریخته شدند و به مدت معین روی همزن قرار گرفتند تا فرایند جذب انجام شود. به این منظور ابتدا با انجام آزمایش جذب در زمان‌های مختلف در شرایط ثابتی از غلظت یون جیوه، pH خنثی، مقدار جاذب و در دمای محیط، زمان تعادلی بیشینه جذب به دست آمد. از سویی دیگر با انجام آزمایش جذب در pH های مختلف، در زمان تماس تعادلی و شرایط

قرار داده شد تا جاذب خشک شده به دست آید (Beyki et al., 2014, Gupta et al., 2015).

شکل ۱ شماتیک سنتز نانوکیتوزان و نانوکیتوزان عامل دار شده با گروه گوگردی را نشان می‌دهد.

۲-۴- آنالیز تعیین نقطه بار صفر^۱

برای تعیین نقطه بار صفر، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ۰/۰۱ مولار $NaCl$ با pH اولیه ۲ تا ۱۰ آماده شد. سپس به مدت چند دقیقه گاز نیتروژن در آن دمیده شد تا CO_2 محلول از آن خارج شود. به هر کدام از محلول‌ها میزان ۵ میلی‌گرم جاذب اضافه شد و تحت همزن در دمای اتاق قرار گرفت. پس از طی ۲۴ ساعت، pH تعادلی هر یک از محلول‌ها تعیین و نمودار آن بر اساس pH اولیه (X) و اختلاف pH اولیه و pH ثانویه (Y) رسم شد که نقطه تلاقی محور pH اولیه و ΔpH به عنوان $pHPzc$ در نظر گرفته شد. از مفهوم $pHPzc$ چنین استنباط می‌شود که در $pH < pHPzc$ سطح نانو

² Batch

¹ Point of Zero Charges (PZC)

۲-۷- بررسی مدل‌های سینتیک جذب سطحی

برای ارزیابی سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول^۴ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم^۵ استفاده شد (Peer et al., 2018).

۲-۸- مطالعه ترمودینامیک جذب

تأثیر دما بر روی ظرفیت جذب جیوه توسط نانوکیتوزان اصلاح شده در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس بررسی شد (Boparai et al., 2011).

۲-۹- بازیابی جاذب

در این پژوهش ابتدا فرایند جذب جیوه (۲۰ میلی‌گرم جاذب در ۲۵ میلی‌لیتر محلول‌های اسیدی و زمان ۱۲۰ دقیقه) انجام شد و سپس برای انتخاب نوع اسید با کارایی واجذب بالا غلظت ۰/۱ نرمال از اسیدهای سولفوریک، کلریدریک و نیتریک ساخته شد و بعد از انتخاب اسید مورد نظر چرخه‌های متعدد واجذب انجام شد.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش تهیه نانوذرات آبدوست بر پایه بسیار شدن^۶ کیتوزان در محلول اسید سیتریک (به‌عنوان روش اتصال دهنده عرضی کوالانسی) با استفاده از پرسولفات پتاسیم به‌عنوان آغازگر انجام شد. استفاده از اسید سیتریک برای سنتز نانوذرات کیتوزان دارای مزایای زیر است: اسید سیتریک علاوه بر اینکه مانند بسیاری از اتصال‌دهنده‌های عرضی به ایجاد استحکام در ساختار کیتوزان منجر می‌شود، ارزان‌قیمت و دوستدار محیط زیست است و طی یک مرحله سنتز^۷ ساده، همزمان با تولید نانوذرات کیتوزان اتصال عرضی شده با اندازه کم و با استحکام زیاد، به ایجاد گروه عاملی کربوکسیل در آن منجر می‌شود (Chandra Hembram et al., 2016, Jenkins and Hudson, 2001, Bagheri et al., 2015, Berlin and Kislenco, 1992).

گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین و همچنین گروه‌های عاملی کربوکسیل ایجاد شده بر روی نانوذرات کیتوزان این پژوهش، علاوه بر بهبود جاذب برای جذب سطحی جیوه، امکان

ثابتی از غلظت یون جیوه، مقدار جاذب و در دمای محیط، بهترین pH که در آن جذب بیشینه است، به‌دست آمد. سپس اثر میزان جاذب و غلظت اولیه یون فلز بررسی شد. در نهایت اثر دما در شرایط بهینه مشخص شده در مراحل قبل، بررسی شد.

در این پژوهش میزان یون فلزی جیوه (II) و همچنین دیگر عناصری که برای بررسی اثر یون‌های مداخله‌گر و انتخاب‌پذیری نانو جاذب به‌کار گرفته شدند، از دستگاه جذب اتمی^۱ شعله شرکت GBC مدل SAVANTAA ساخت کشور استرالیا استفاده شد.

برای بررسی انتخاب‌پذیری نانو جاذب سنتز شده از یک سیستم ترکیبی که شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از عناصر مختلف شامل کادمیوم (II)، سرب (II)، مس (II)، روی (II)، نیکل (II)، کبالت (II)، منیزیم (II)، کلسیم (II) و پتاسیم (I) در شرایط جذب بهینه جیوه برای جاذب سنتز شده استفاده شد.

در آزمایش جذب جیوه بوسیله جاذب سنتز شده، دو پارامتر اصلی ظرفیت جذب تعادلی (q_e) بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب (معادله ۱) و درصد جذب ($R\%$) (معادله ۲) اندازه‌گیری شدند. منظور از ظرفیت جذب تعادلی، مقدار فلز جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (تعادل بین فاز جامد و مایع) است.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن‌ها C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول فلزی بر حسب لیتر و W مقدار جاذب بر حسب گرم است.

۲-۶- بررسی همدماهای جذب

به‌منظور بررسی همدماهای جذب از مدل همدمای لانگمیر^۲ و مدل همدمای فروندلیچ^۳ استفاده شد (Peer et al., 2018).

⁴Pseudo-first-order

⁵ Pseudo-second-order

⁶ Polymerization

⁷ One-pot synthesis

¹ Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

² Langmuir

³ Freundlich

۲-۳- بررسی آنالیز FTIR

شناسایی پیوندها و گروه‌های عاملی ایجاد شده در سطح نانوذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز FTIR در محدوده جذبی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} انجام شد.

در شکل ۳ طیف a و b به ترتیب مربوط به کیتوزان و نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده^۳ است که طیف ۶۰۰ و 17cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی OH- است. طیف در محدوده 1650cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول آب H-O-H، در زنجیره کیتوزان است. پیک جذبی پهن در محدوده ۳۰۰۰ تا 3500cm^{-1} مربوط به کشش OH- و NH_2 - است که با هم همپوشانی نمودند (Gupta et al., 2015, Sankararamakrishnan et al., 2006)

یک باند پهن دیگر نیز در محدوده ۲۸۸۵ و 2931cm^{-1} وجود دارد که مربوط به ارتعاشات کششی CH- است (Peng et al., 2016, Chen et al., 2017)

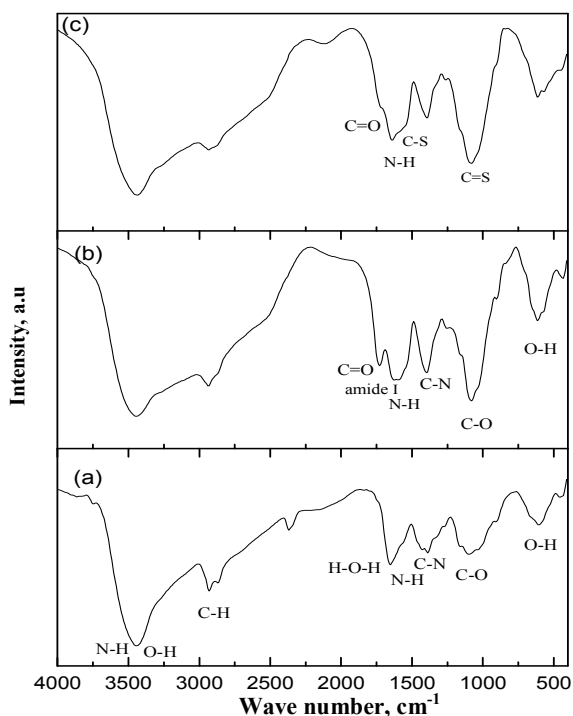


Fig. 3. FTIR of (a) chitosan, (b) nanochitosan and (c) nanochitosan functionalized by sulfur group
 شکل ۳- طیف بینی FTIR (a) کیتوزان، (b) نانوکیتوزان، (c) نانوکیتوزان عامل‌دار شده با گوگرد

عامل‌دار کردن (نشان دادن گروه گوگردی) را فراهم می‌کند. گروه عاملی مهم و قوی نانوکیتوزان، گروه آمین است که می‌تواند در جذب دخالت کند و کمپلکس‌هایی با فلزات تشکیل دهد اما گروه عاملی گوگردی، گروه کی‌لیت‌کننده قوی تری است و برای حذف فلز جیوه تمایل شدیدتری نشان می‌دهد (Liu et al., 2016). که با نشان دادن گروه عاملی سولفور دی‌سولفید کربن بر روی نانوکیتوزان^۱، جاذب قوی تری ایجاد می‌شود و همچنین از مقدار کمتر جاذب برای جذب جیوه استفاده می‌شود.

۱-۳- بررسی آنالیز HNMR

ساختارهای کیتوزان و نانوکیتوزان توسط آنالیز HNMR بررسی شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود سیگنال حدود 2 ppm مربوط به حضور گروه متیل (CH_3) استیل‌های (NHCOCH_3) باقیمانده در کیتوزان و نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده است. سیگنال در 3/20 ppm مربوط به H2 و سیگنال‌های چندگانه از 3/7 تا 3/9 ppm به H3، H4، H5 و H6 در کیتوزان و نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده مربوط می‌شود. سیگنال در حدود 4/80 ppm به علت وجود H1 کیتوزان و نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده است که با حلال دوتره^۲، همپوشانی انجام داده است. حضور دو سیگنال جدید در 2/75 و 2/95 ppm در طیف نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده، مربوط به گروه CH_2 اسید سیتریک است که پیوند کربوکسیل با کیتوزان را تأیید می‌کند.

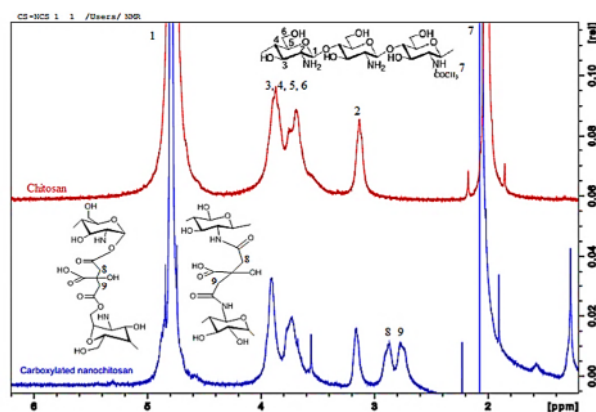


Fig. 2. The HNMR spectrum of chitosan and carboxylated nanochitosan

شکل ۲- طیف HNMR کیتوزان و نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده

³ NCS-COOH

¹ Sulfur-containing functional groups
² Deuterated solvent (D_2O)

سیتریک اسید به سنتز نانوکیتوزان پرداخته‌اند، مطابقت دارد (Bagheri et al., 2015).

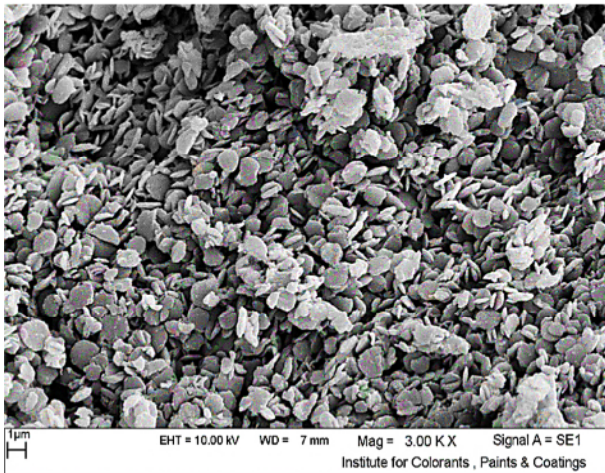


Fig. 4. SEM image of nanochitosan
شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات کیتوزان

۳-۴- بررسی تصویر TEM

ساختار درونی و اندازه نانوذرات در مراحل سنتز نانوذرات کیتوزان عامل‌دار شده با استفاده از تصاویر TEM بررسی شد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نانوذرات کیتوزان دارای ساختار تقریباً کروی، صاف و بدون تجمع^۱ با اندازه حدود ۳۰ نانومتر هستند.

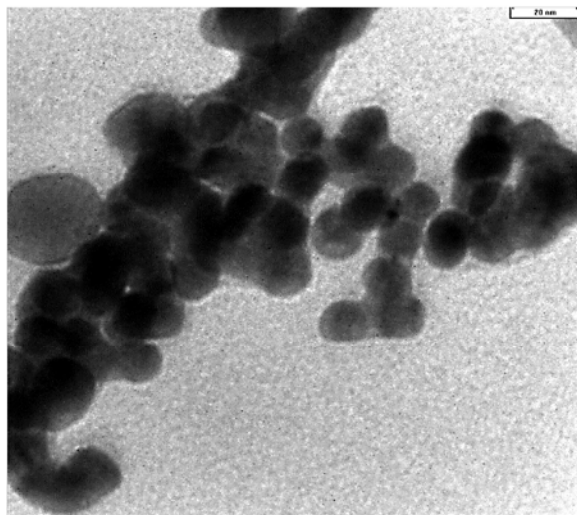


Fig. 5. TEM image of nanochitosan
شکل ۵- تصویر TEM نانوذرات کیتوزان

² No aggregation

پیک ناحیه ۱۰۷۹ و 1095 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O در گروه الکلی C-OH می‌باشد (Peng et al., 2016, Chen et al., 2017) که در مقایسه با کیتوزان شدت این پیک در نانوکیتوزان به دلیل پیوند با سیتریک اسید افزایش یافته است. همچنین ارتعاش کششی نامتقارن مربوط به C-O-C در محدوده 1160 و 1180 cm^{-1} در کیتوزان و نانوکیتوزان مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی C-N (آمید III) در محدوده جذبی 1380 cm^{-1} و طیف جذبی 1550 و 1584 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی NH_2 (آمید II) در حلقه کیتوزان و نانوکیتوزان است (Bagheri et al., 2015).

با این حال، طیف اصلی که در محدوده 1635 cm^{-1} در نانوکیتوزان مشاهده می‌شود، مربوط به تشکیل پیوند کوالانسی بین آمین کیتوزان و کربوکسیل سیتریک اسید است و به ایجاد گروه آمیدی نوع اول منجر می‌شود. از سویی دیگر طیف محدوده 1727 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل در کربوکسیل باقیمانده در نانوکیتوزان و همچنین استر بانده تشکیل شده هیدروکسیل کیتوزان و کربوکسیل سیتریک اسید است که مجموعه تغییرات فوق دال بر سنتز موفقیت آمیز نانوکیتوزان کربوکسیل‌دار شده است (Bagheri et al., 2015).

بعد از عامل‌دار کردن نانوکیتوزان با گروه کربن دی سولفید ($\text{NCS-COOH}@CS_2$)، طیف ارتعاش کششی C=S در محدوده 1127 cm^{-1} افزایش یافته است و با طیف C-O همپوشانی داشته است (Liu et al., 2016, Gupta et al., 2015). از سویی دیگر پیک رشد یافته در محدوده 1452 cm^{-1} که با طیف گروه آمینی نانوکیتوزان دچار همپوشانی شده است، کشش نامتقارن S-C-S را نشان می‌دهد (Qin et al., 2012).

۳-۳- بررسی تصویر SEM

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی SEM از جاذب را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، نانوذرات کیتوزان دارای ساختار یکنواخت عدسی شکل^۱ با اندازه متوسط حدود ۳۰ نانومتر هستند. این نتایج با مطالعه باقری و همکاران که با استفاده از

¹ Lentil-like shape

۳-۵- اثر زمان تماس

اثر زمان تماس بر حذف یون جیوه (II) در محدوده زمانی ۰ تا ۱۵۰ دقیقه، در مقدار جاذب ۰/۲ گرم در لیتر، غلظت یون فلزی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر و دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای نانوکیتوزان عامل‌دار شده بررسی شد و نتیجه آن در نمودار شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، راندمان حذف قبل از رسیدن به نقطه تعادل با افزایش زمان تماس به سرعت افزایش می‌یابد به طوری که در ابتدا سریع و سپس با یک شیب ملایم افزایش می‌یابد و بعد از رسیدن به تعادل در زمان ۱۲۰ دقیقه به مقداری ثابت می‌رسد. افزایش اولیه جذب می‌تواند به دلیل حضور تعداد زیادی از سایت‌های خالی در سطوح جاذب باشد. پس از مدتی، پر کردن سایت‌های باقیمانده به دلیل نیروهای دافعه بین یون‌های جیوه (II) از پیش جذب شده و یون‌های موجود در محلول، سخت‌تر می‌شود (Cui et al., 2015, Liu et al., 2016).

۳-۶- اثر pH

در این پژوهش اثر pH اولیه محلول در محدوده ۲ تا ۹ بر میزان جذب یون فلزی جیوه بررسی شد که در pH=۷ بیشینه مقدار جذب یون جیوه رخ داد. در واقع مقدار pH محلول بر حسب نوع جاذب،

گروه‌های عاملی و بار سطح تاثیر متفاوتی بر فرایند جذب می‌گذارد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، درصد حذف یون جیوه با افزایش pH افزایش می‌یابد زیرا سایت‌های اتصال‌دهنده غنی از الکترون^۱ به خوبی در معرض اتصال یون فلزی به جاذب قرار می‌گیرند (Gupta et al., 2015). به عبارت دیگر با افزایش مقدار pH در محلول، علاوه بر کاهش مقادیر پروتونه شدن گروه‌های عاملی سطح جاذب^۲ (Xu et al., 2016)، فضای رقابتی بین H⁺ و یون‌های فلزی جیوه بر سر اشغال مکان جذب وجود ندارد. در نتیجه درجه تشکیل کمپلکس بین یون‌های جیوه (II) و جذب از طریق گروه‌های NH₂⁻ و SH⁻ افزایش می‌یابد (Xu et al., 2016). همچنین در pH بالاتر، لیگاندهای موجود در جاذب، دانسیته بار منفی را در سطح جاذب افزایش می‌دهند در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های فلزی با بار منفی سطح جاذب افزایش می‌یابد و درصد حذف افزایش می‌یابد. از سویی دیگر گونه غالب جیوه در pH خنثی به شکل HgOH⁺، HgCl⁺⁺ و Hg²⁺- است که شکل قابل جذب یون جیوه (II) است (Hadavifar et al., 2014). از سویی دیگر با توجه به نتایج حاصل از pH_{pzc} مشاهده شد که در pH=۶/۶ جاذب دارای بار خنثی است (شکل ۸) که در توافق با نتیجه pH بهینه جذب جاذب (pH=۷) است.

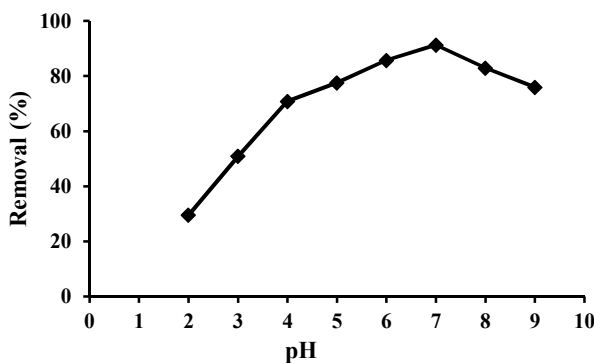


Fig. 7. Effect of initial pH on the mercury removal percentage (concentration of metal ion 30 mg/L, volume of metal solution 50 ml, amount of adsorbent 0.1 g/L, 120 min, 25°C)

شکل ۷- اثر pH محلول فلزی بر درصد حذف جیوه (غلظت محلول

فلزی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول فلزی ۵۰ میلی‌لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر، ۱۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

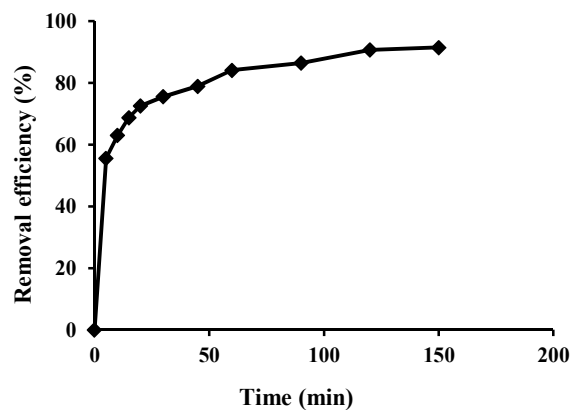


Fig. 6. Effect of the contact time of the adsorbent with mercury (II) solution in the range of 0 to 150 minutes (pH=7, amount of adsorbent 0.1 g/L, the concentration of metal ion 30 mg/L, the volume of the metal solution 50 ml, 25°C)

شکل ۶- اثر مدت زمان تماس جاذب سنتز شده با محلول فلزی جیوه (II) در محدوده زمانی ۰ تا ۱۵۰ دقیقه (pH=۷، مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر، غلظت یون فلزی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول فلزی ۵۰ میلی‌لیتر و دما ۲۵ درجه سلسیوس)

¹ Electron-rich binding sites
² Protonation form decreased

دسترس، باشد (Fan et al., 2008). لذا با توجه به شرایط آزمایش مقدار بهینه جاذب، ۱۵ میلی‌گرم (۰/۱۵ گرم در لیتر) به دست آمد.

۳-۸- اثر غلظت یون فلزی

نتایج اثر غلظت جیوه بر ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف در نانوکیتوزان عامل‌دار شده در شکل ۱۰ ارائه شده است. با توجه به شکل با افزایش غلظت، ظرفیت جذب تعادلی برای جذب جیوه افزایش یافته است. بیشترین ظرفیت جذب برای نانوکیتوزان اصلاح شده، ۲۹۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. علت افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت، به دلیل افزایش تعداد یون‌های فلزی و در نتیجه افزایش برخوردهای متقابل بین جاذب و جیوه است (Sayari et al., 2005). از سویی دیگر با افزایش تعداد یون‌های فلزی جیوه و متعاقباً تشدید نیروی دافعه بین یون‌های جیوه، با وجود ظرفیت زیاد جذب جاذب، همه سایت‌های فعال جاذب در معرض یون جیوه قرار نمی‌گیرد و درصد حذف جیوه کاهش می‌یابد.

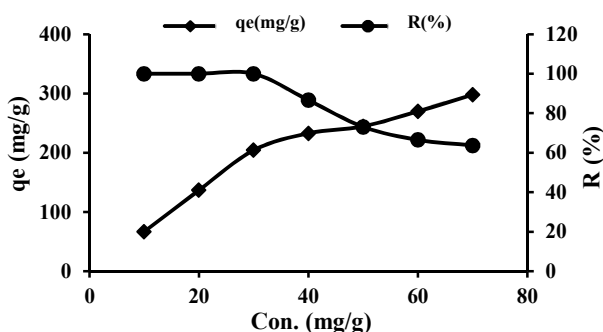


Fig. 10. Effect of initial metal ion on equilibrium adsorption capacity and mercury removal percentage (pH=7, adsorbent dosage 0.15g/L, volume of metal solution 100 ml, 120 min, 25 °C)

شکل ۱۰- اثر غلظت اولیه محلول فلزی بر میزان ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف جیوه (pH=7، میزان جاذب ۰/۱۵ گرم در لیتر، حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر، ۱۲۰ دقیقه و دما ۲۵ درجه سلسیوس)

۳-۹- مقایسه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده در طی مراحل سنتز

همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، در مورد کیتوزان به دلیل حضور گروه‌های آمین و هیدروکسیل، ظرفیت جذب نسبتاً مناسبی برای حذف جیوه از پساب مشاهده می‌شود ولی اصلاح شیمیایی آن

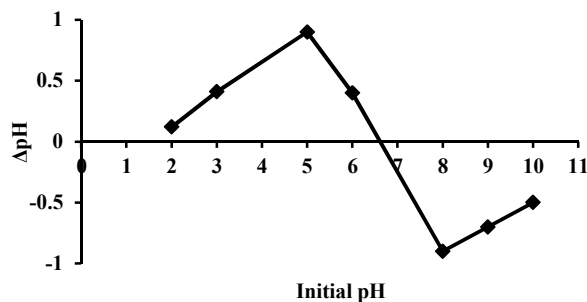


Fig. 8. Point of zero charges of functionalized nanochitosan

شکل ۸- pH در نقطه بار صفر نانوکیتوزان عامل‌دار شده

۳-۷- اثر دز جاذب

همانطور که در شکل ۹ مشخص است، با افزایش میزان جاذب، درصد حذف برای جیوه (II) افزایش می‌یابد که نتیجه افزایش تعداد سایت‌های فعال موجود در جاذب است و با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد. از سویی دیگر با افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب تعادلی جاذب کاهش می‌یابد. زیرا غلظت اولیه یون فلزی ثابت است و با افزایش جذب فلز بر روی جاذب از میزان آن در محلول کاسته می‌شود. به طور کلی کاهش در ظرفیت جذب، ممکن است به دلیل تداخل بین محل‌های اتصال^۱ با افزایش دز جاذب و یا کمبود یون‌های فلزی در محلول^۲ با توجه به محل‌های اتصال در

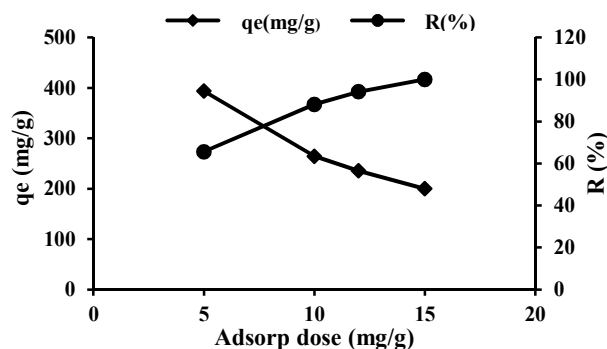


Fig. 9. Effect of adsorbent dosage on equilibrium adsorption capacity and mercury removal percentage (pH=7, concentration of metal ion 30 mg/L, volume of metal solution 100 ml, 120 min, 25 °C)

شکل ۹- اثر میزان جاذب بر ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف جیوه (pH=7، غلظت محلول فلزی: ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس، ۱۲۰ دقیقه)

¹ Binding sites

² Insufficiency of metal ions in solution

گروه گوگردی دی سولفید کربن، ظرفیت جذب آن برای جذب یون جیوه به ۲۰۰ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد که علت آن حضور گروه گوگردی در سطح جاذب و تمایل شدید آن به جیوه است که باعث برهم کنش قوی و کی لیت شدن یون فلزی و حذف آن از محلول آبی می شود (Liu et al., 2016). در این راستا، هادوی فر و همکاران به مقایسه درصد حذف جیوه از محلول های آبی و پساب واقعی با جاذب های نانولوله های کربنی چند دیواره، نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه های اکسیژنی، آمینی EDA و تیول sodium 2-mercaptoethanol پرداختند. نتایج آنها نشان داد که درصد حذف یون جیوه (II) به ترتیب ۱۸، ۴۰، ۵۸ و ۹۱ درصد افزایش یافت (Hadavifar et al., 2014).

۳-۱۰- بررسی همدمای جذب

بررسی همدمای جذب مهم ترین قسمت شناخت خواص سطحی و میل جاذب و همچنین ارزیابی ظرفیت جذب جاذب برای یک فلز است (Hadavifar et al., 2014). در واقع بررسی ایزوترم جذب به منظور توصیف حالت تعادل ماده جذب شونده بین فاز جامد و سیال و پیش بینی رفتار جذب داده های تجربی انجام می گیرد. منحنی های خطی ایزوترم های جذب بررسی شده در شکل ۱۲ و مقدار پارامترهای مربوط به هر کدام از مدل ها برای جاذب سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است. با مقایسه ضرایب تعیین بین دو

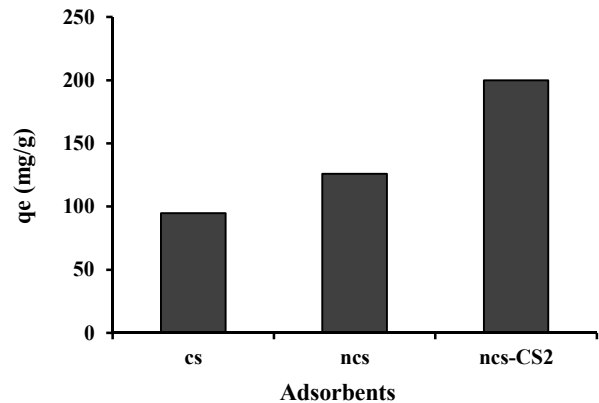


Fig. 11. Comparison of adsorption capacity at different stages of functionalized nanochitosan synthesis (pH=7, adsorbent dosage 0.15g/L, initial metal ion 30 mg/L, volume of metal solution 100 ml, 120 min, 25 °C)

شکل ۱۱- مقایسه ظرفیت جذب در مراحل مختلف سنتز جاذب نانوکیتوزان عامل دار شده (pH=۷، مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم در لیتر، غلظت یون فلزی ۳۰ میلی گرم در لیتر، حجم محلول فلزی ۱۰۰ میلی لیتر، ۱۲۰ دقیقه و دما ۲۵ درجه سلسیوس)

با گروه کربوکسیل اسید سیتریک، علاوه بر اضافه نمودن گروه عاملی کربوکسیل به آن و افزایش جذب از طریق برهم کنش الکترواستاتیک، همچنین کاهش اندازه آن به نانومتر، موجب بهبود نسبت سطح به حجم^۱ می شود که در نهایت به بیشتر شدن ظرفیت جذب از ۹۴ به ۱۲۵ میلی گرم بر گرم منجر شده است (Bagheri et al., 2015). در نهایت با عامل دار شدن نانوکیتوزان با

¹ Surface area

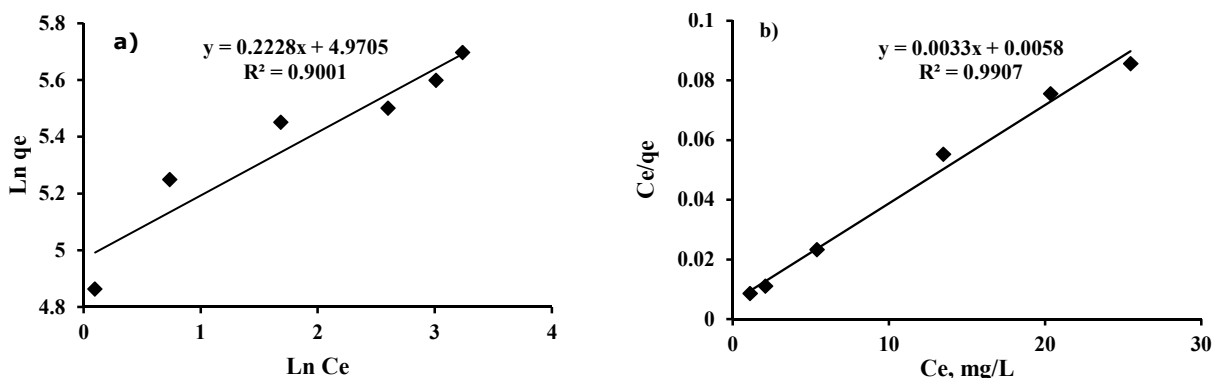


Fig. 12. (a) Langmuir's and (b) Freundlich adsorption isotherm curves (pH=7, adsorbent dosage 0.15g/L, initial metal ion 30 mg/L, volume of metal solution 100 ml, 120 min, 25 °C)

شکل ۱۲- منحنی های (a) همدمای لانگمیر و (b) فروندلیچ (pH=۷، مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم در لیتر، غلظت یون فلزی ۳۰ میلی گرم در لیتر، حجم محلول فلزی ۱۰۰ میلی لیتر، ۱۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

جدول ۱- مقادیر محاسبه شده مدل‌های خطی ایزوترم جذب یون جیوه بر روی نانوکیتوزان اصلاح شده

Table 1. Linear isotherm models' values for Hg(II) sorption on modified nanochitosan

Isoterm	Parameters	Modified nanochitosan
Langmuir $C_e = \frac{1}{b} + q_m * \frac{C_e}{q_e}$	q_m : (mg/L)	303.03
	b : (L/mg)	1
	R^2	0.99
Frendlich $\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_f : (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	48.09
	$\frac{1}{n}$	0.22
	n	0.22
	R^2	0.90

امتیاز ویژه‌ای برای جاذب سنتز شده محسوب می‌شود.

۱۱-۳- بررسی سینتیک جذب

بررسی سینتیک جذب، میزان جذب در زمان‌های مختلف را بررسی می‌کند. سرعت جذب، مدت اقامت ماده قابل جذب را در سطح مشترک جامد- سیال کنترل می‌کند (Ho and Mckay, 1999).

داده‌های تجربی به دست آمده از سینتیک جذب با مدل‌های ذکر شده برازش داده شدند که نتایج آن در شکل ۱۳ و مقادیر پارامترها و ضرایب هر یک از مدل‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق نتایج به دست آمده، ضریب تعیین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جاذب سنتز شده بیشتر است و همچنین تفاوت بین مقدار ظرفیت جذب تعادلی تجربی و برآورد شده به وسیله این دو مدل نیز برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم کمتر از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. لذا سرعت

مدل فروندلیچ و لانگمیر، مشخص شد که R^2 مدل هم‌دمای لانگمیر برای جاذب سنتز شده بیشتر از هم‌دمای فروندلیچ بود. در نتیجه مدل لانگمیر برازش بهتری از خود نشان داد و می‌تواند رفتار جذب یون جیوه (II) را به خوبی توصیف کند که این بیانگر همگن بودن سطح جاذب است. بر اساس فرضیات مدل لانگمیر، سطح جاذب به صورت یکنواخت است و هر مکان اتصال تنها یک یون جیوه را می‌پذیرد به طوری که یون‌های جذب شده به صورت تک لایه قرار می‌گیرند و همه مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب دارای انرژی یکسانی هستند و هیچ واکنشی بین یون‌های جذب شده رخ نمی‌دهد. میزان q_m در مدل لانگمیر، برای جاذب سنتز شده $303.03/0.3$ میلی‌گرم بر گرم برآورد شد که در مقایسه با بسیاری از پژوهش‌ها (Peniche-Covas et al., 1992, Hadavifar et al., 2014, Azari et al., 2016) که به ترتیب دارای ظرفیت جذب 80 ، $204/0.4$ و 96 میلی‌گرم بر گرم هستند، میزان جذب بالاتر بود، که

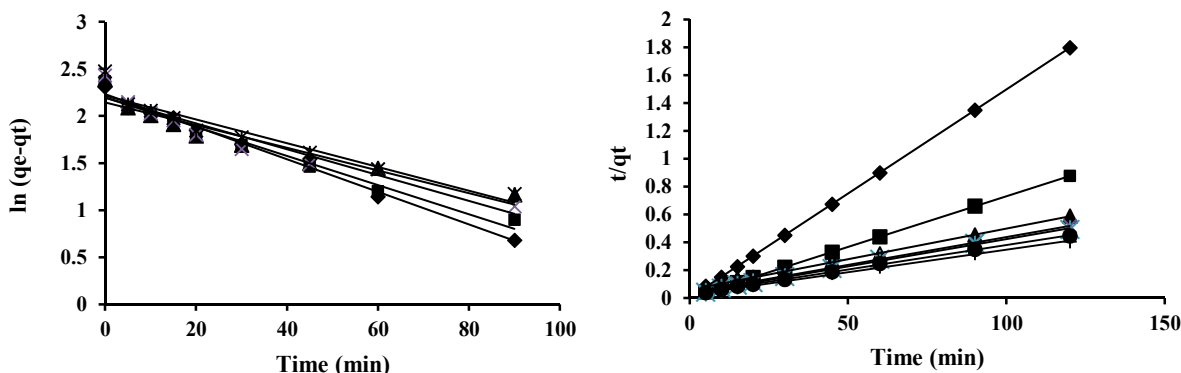


Fig. 13. First and second order linear kinetics models for Hg (II) sorption on functionalized nanochitosan (pH=7, adsorbent dosage 0.15g/L, initial metal ion 30 mg/L, volume of metal solution 100 ml, 25 °C)

شکل ۱۳- مدل‌های سینتیکی خطی برازش یافته شبه مرتبه اول و دوم برای جذب یون جیوه بر روی نانوکیتوزان عامل‌دار شده (pH=7، مقدار جاذب 0.15 گرم در لیتر، غلظت یون فلزی 30 میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول فلزی 100 میلی‌لیتر و دما 25 درجه سلسیوس)

جدول ۲- مقادیر محاسبه شده پارامترهای مدل‌های خطی سنتیک جذب یون جیوه برای نانوکیتوزان عامل‌دار شده

Table 2. Linear kinetics models parameters and values for Hg(II) sorption on functionalized nanochitosan

Pseudo-second-order $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$			Pseudo-first-order $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303}$			$q_{e,exp}$	Concs. (mg/L)
R^2	q_e calc: mg/g	k_2 : min^{-1}	R^2	q_e calc: mg/g	k_1 : min^{-1}		
1	67.11	0.1057	-	-	-	66.81	10
1	136.98	0.02049	-	-	-	136.85	20
0.99	227.27	0.00032	0.98	170.60	0.039	204.33	30
0.99	250	0.00041	0.96	156.85	0.035	232.85	40
0.99	256.41	0.00047	0.90	139.15	0.027	244.7	50
0.99	285.71	0.00044	0.92	156.78	0.031	269.89	60
0.99	312.52	0.00042	0.91	164.89	0.029	297.97	70

رسم شد و شیب و عرض از مبدأ آن محاسبه و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شد. پارامترهای ترمودینامیکی برای به دست آوردن اطلاعات در مورد تغییرات انرژی مربوط به فرایند جذب استفاده می‌شوند و به طور کلی توضیح می‌دهند که آیا فرایند جذب توسط جاذب‌ها گرماگیر یا گرمازا و یا خود به خودی است (Cui et al., 2015) (جدول ۳).

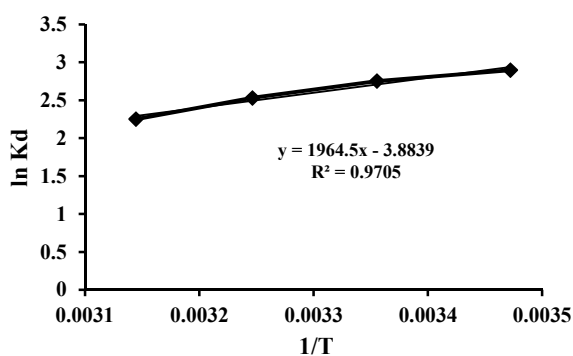


Fig. 14. Van't Hoff plots for Hg (II) sorption on functionalized nanochitosan (pH=7, adsorbent dosage 0.15g/L, initial metal ion 30 mg/L, volume of metal solution 100 ml, 120 min)

شکل ۱۴- نمودار وانت هوف برای جذب جیوه توسط نانوکیتوزان عامل‌دار شده (pH=7). مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم در لیتر، غلظت یون فلزی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول فلزی ۱۰۰ میلی لیتر، ۱۲۰ دقیقه)

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، مقدار ΔG^0 برای جاذب بررسی شده در دماهای مختلف، منفی است و این بیان کننده

فرایند جذب فلزات از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و همچنین داده‌های جدول نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه اول برازش خوبی از داده‌ها ارائه نمی‌دهد.

از طرف دیگر، با افزایش غلظت یون فلزی، ثابت معادله شبه مرتبه دوم (k_2) روند کاهشی داشت که نشان دهنده اشباع سریع مکان‌های فعال جذب توسط یون‌های فلزی جیوه است و علاوه بر این نشان می‌دهد که جذب یون جیوه بر روی سطح جاذب ممکن است به صورت یکنواخت تک لایه باشد (Yardim et al., 2003). سینتیکی شبه مرتبه دوم، ابتدا جذب به صورت سریع و سطحی اتفاق می‌افتد و سپس به دلیل نفوذ کاتیون‌های فلزی به درون ذرات، زمان بیشتری برای رسیدن به تعادل نیاز است (Argun et al., 2007).

۳-۱۲- بررسی ترمودینامیک جذب

با افزایش دما نه تنها تعداد برخوردهای بین یون‌های فلزی و سطح جاذب افزایش می‌یابد، بلکه انرژی لازم برای ایجاد پیوند بین فلز و سایت‌های جذب نیز فراهم می‌شود. بررسی ترمودینامیکی فرایند جذب، مستلزم بررسی سه پارامتر عمده ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس^۱ (ΔG^0)، آنتالپی^۲ (ΔH^0) و آنتروپی^۳ (ΔS^0) است که تأثیر به‌سزایی بر روی رفتارهای جذب دارند. به‌منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، نمودار وانت هوف برای جذب یون جیوه (II) روی جاذب بررسی شده مطابق شکل ۱۴ با رسم $\ln K_d$ بر حسب

¹ Gibbs free energy

² Enthalpy

³ Entropy

جدول ۳- ضرایب ترمودینامیکی برای جاذب نانوکیتوزان عامل دار شده
Table 3. Thermodynamic parameters on functionalized nanochitosan

Temperature (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔH° (kJ/mol)	R^2
288	-7.033			
298	-6.710			
308	-6.387	-32.29	-16.33	0.9705
318	-6.064			

۳-۱۳- بازیابی جاذب پس از فرایند جذب

به منظور کاهش هزینه‌های عملیات جذب و نیز کاهش مواد زائد باقیمانده، امروزه فرایند باز جذب گسترش یافته است. طبق نمودار اثر pH، در pH کم به علت حضور H^+ در محیط و رقابت با جیوه راندمان حذف کاهش می‌یابد و جیوه از سطح جاذب جدا و H^+ جایگزین آن می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده، اسید کلریدریک به عنوان کارآمدترین اسید برای واجذب یون‌های جیوه (II) از سطح انتخاب شد و با افزایش غلظت اسید واجذب بررسی شد که حجم ۲۵ میلی‌لیتر از غلظت ۰/۵ مولار اسید به عنوان غلظت بهینه برای واجذب انتخاب شد. بنابراین پس از جذب یون فلزی جیوه از محلول آبی با جاذب نانوکیتوزان عامل دار شده، جاذب به وسیله شستشو با اسید، در ۵ چرخه متوالی بازیابی و استفاده مجدد شد. شکل ۱۵ کارایی بازجذب را طی ۵ مرحله فرایند بازیابی نشان می‌دهد.

طبق نتایج به دست آمده، درصد بازیابی برای یون جیوه برای ۵ چرخه جذب و واجذب تنها حدود ۵ درصد کاهش داشت و بیش از ۹۵ درصد بازیابی داشت. کاهش قابل قبول ظرفیت جذب نشانه پایداری قابل توجه جاذب و عدم تخریب ساختار نانوکیتوزان

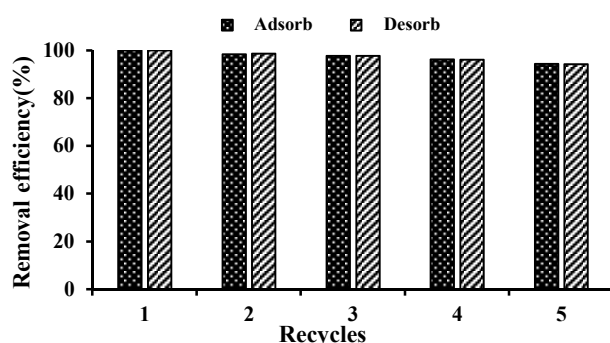


Fig. 15. Adsorption and desorption cycles on functionalized nanochitosan

شکل ۱۵- تعداد دفعات جذب و بازجذب یون فلزی جیوه بر روی نانوکیتوزان عامل دار شده

ماهیت خود به خودی فرایند جذب برای این جاذب است که به لحاظ ترمودینامیکی دارای شرایط مطلوبی است. در واقع مقدار ΔG° با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان دهنده جذب مؤثرتر در دمای کمتر است. علاوه بر این، ΔG° به درک اینکه آیا جذب یون جیوه (II) بر روی نانوجاذب بررسی شده، شیمیایی یا فیزیکی است، کمک می‌کند. مقدار ΔG° در محدوده صفر تا ۲۰- کیلوژول بر مول برای جذب فیزیکی، ۲۰- تا ۸۰- کیلوژول بر مول برای جذب فیزیکی و شیمیایی با هم، و ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول بر مول برای جذب شیمیایی است (Hadavifar et al., 2014, Bhatnagar et al., 2008).

بر این اساس، ارزش ΔG° محاسبه شده برای جاذب بررسی شده نشان می‌دهد که واکنش بین یون جیوه (II) و نانوجاذب می‌تواند به عنوان مکانیسم فیزیکی در نظر گرفته شود. ΔH° منفی نشان می‌دهد جذب یون جیوه روی جاذب، گرمازا است. این مقدار انرژی برای جذب فیزیکی^۱ بین ۴۰- تا صفر کیلوژول بر مول و برای جذب شیمیایی^۲ حدود ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول بر مول است (Bhatnagar et al., 2008). ΔS° منفی مشخص می‌کند که در طول فرایند جذب، گرایش به کاهش اختلال در تعامل بین جاذب-جذب شونده وجود دارد. علاوه بر این، مقدار اندک و منفی ΔS° نشان می‌دهد که تغییر قابل توجهی در بی‌نظمی سیستم در روند جذب یون جیوه اتفاق نیفتاده است و برخورد جاذب و یون‌های فلزی در راستای منظم شدن سیستم است (Hadavifar et al., 2014, Vuković et al., 2010).

نتایج به دست آمده با یافته‌های آذری و همکاران در سال ۲۰۱۶ و همچنین ژو و همکاران در سال ۲۰۱۰ که به بررسی جذب جیوه از پساب با استفاده از کیتوزان مغناطیسی اصلاح شده پرداختند، مطابقت دارد (Azari et al., 2016, Zhou et al., 2010).

¹ Physisorption
² Chemisorption

می‌کند که حذف قابل توجه یون جیوه (II) به تعاملات شیمیایی بین یون‌های جیوه (II) و گروه‌های فعال تیول در سطح نانوجاذب سنتز شده مربوط است. از سویی دیگر از آنجا که در پساب واقعی میزان یون جیوه و سایر عناصر مداخله‌گر در مقدار پایین تری وجود دارند، بنابراین با توجه به کارایی زیاد حذف، انتظار کاهش مقدار جیوه تا به حد مجاز تعیین شده به وسیله جاذب سنتز شده وجود دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور حذف یون جیوه (II) از محلول‌های آبی در سیستم ناپوسته، نانوکیتوزان عامل دار شده با کربن دی‌سولفید به روش ساده و دوستدار محیط زیست تهیه شد. نتایج آنالیزهای تعیین ویژگی‌های نانوجاذب ساخته شده نشان داد که سنتز نانوکیتوزان اصلاح شده موفقیت آمیز است و نانوجاذب به شکل کروی با سایز حدود ۳۰ نانومتر حاصل شد.

نتایج بررسی جذب جیوه توسط جاذب سنتز شده نشان داد که جاذب توانایی زیادی در جذب یون جیوه از محلول‌های آبی حاوی یون جیوه و همچنین جذب انتخابی جیوه از محلول حاوی کاتیون‌های فلزی دیگر دارد. بازیابی جاذب سنتز شده نشان داد که این جاذب از قابلیت تجدیدپذیری خوبی برخوردار است و در نتیجه مقرون به صرفه است. از سویی دیگر، واجذب و تغلیظ جیوه جذب شده از سطح جاذب باعث می‌شود بار آلودگی از حجم بسیار زیادی از آب و پساب آلوده به حجم اندکی انتقال یابد و راه تیمار و دفع قابل قبول آن باز شود که این از مزایای فرایند جذب نسبت به سایر روش‌ها در تصفیه آب و پساب است.

۵- قدردانی

نویسندگان از آقای دکتر سید ولی حسینی برای تهیه کیتوزان مورد استفاده در این پژوهش و سایر همکاری‌های ایشان قدردانی می‌کنند.

References

- Abu-El-Halawa, R. & Zabin, S. A. 2015. Removal efficiency of Pb, Cd, Cu and Zn from polluted water using dithiocarbamate ligands. *Journal of Taibah University for Science*, 11(1), 57-65.
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C. & Karatas, M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77-85.

اصلاح شده و لیگاند قرار گرفته روی سطح آن است و این موضوع بیانگر اقتصادی بودن سنتز و به کارگیری این جاذب در تصفیه پساب‌های حاوی جیوه است.

هادوی فر و همکاران بازیابی یون جیوه از سطح نانولوله‌های عامل دار شده با گروه تیول را با اسید کلریدریک ۰/۵ نرمال انجام دادند که نتایج آن‌ها نشان داد طی ۵ مرحله چرخه جذب و واجذب، درصد بازیابی یون جیوه تنها حدود ۸ درصد کاهش دارد (Hadavifar et al., 2014).

۳-۱۴- مطالعه سیستم ترکیبی و گزینش پذیری جذب

هنگام استفاده از جاذب برای تصفیه فاضلاب، گزینش پذیری آن یک مسئله مهم است. مطابق نتایج ارائه شده شکل ۱۶، درصد حذف جیوه با عامل دار کردن نانوکیتوزان با گروه عاملی کربن دی‌سولفید تا حدود بیش از ۸۸ درصد افزایش یافت که نسبت به نانوکیتوزان (۴۴/۵ درصد) و کیتوزان (۳۸/۲ درصد) قابل توجه است. این نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده به صورت انتخاب پذیرتر جیوه را از محیط در سیستم ترکیبی حذف نموده است. این نتیجه ثابت

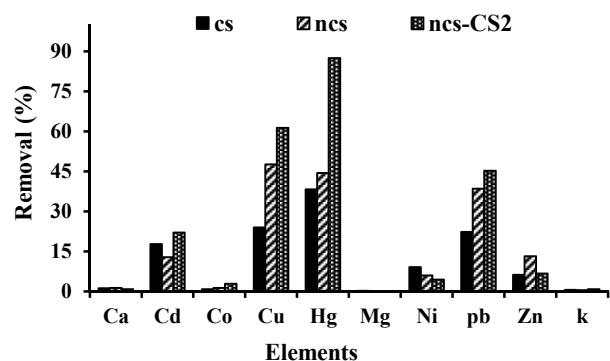


Fig. 16. Selectivity assay on functionalized nanochitosan (pH=7, adsorbent dosage 0.15g/L, initial metal ions 10 mg/L, volume of metal solution 100 ml, 120 min, 25 °C) شکل ۱۶- سیستم ترکیبی و گزینش پذیری جاذب سنتز شده (pH=7). مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم در لیتر، غلظت یون‌های فلزی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، حجم محلول فلزی ۱۰۰ میلی لیتر، ۱۲۰ دقیقه

- Azari, A., Gharibi, H., Kakavandi, B., Ghanizadeh, G., Javid, A., Mahvi, A. H., et al. 2016. Magnetic adsorption separation process: an alternative method of mercury extracting from aqueous solution using modified chitosan coated Fe₃O₄ nanocomposites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(1), 188-200.
- Babel, S. & Kurniawan, T. A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-24.
- Bagheri, M., Younesi, H., Hajati, S. & Borghei, S. M. 2015. Application of chitosan-citric acid nanoparticles for removal of chromium (VI). *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 431-444.
- Benguella, B. & Benaissa, H. 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 36, 2463-2474.
- Berlin, A. A. & Kislenko, V. 1992. Kinetics and mechanism of radical graft polymerization of monomers onto polysaccharides. *Progress in Polymer Science*, 17, 765-825.
- Beyki, M. H., Bayat, M., Miri, S., Shemirani, F. & Alijani, H. 2014. Synthesis, characterization, and silver adsorption property of magnetic cellulose xanthate from acidic solution: prepared by one step and biogenic approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 14904-14912.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J. et al. 2008. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*, 43, 886-907.
- Boening, D. W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40(12), 1335-1351.
- Boparai, H. K., Joseph, M. & O'Carroll, D. M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 458-465.
- Caner, N., Sari, A. & Tuzen, M. 2015. Adsorption characteristics of mercury(II) ions from aqueous solution onto chitosan-coated diatomite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 7524-7533.
- Chandra Hembram, K., Prabha, S., Chandra, R., Ahmed, B. & Nimesh, S. 2016. Advances in preparation and characterization of chitosan nanoparticles for therapeutics. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44(1), 305-314.
- Chen, A., Shang, C., Shao, J., Lin, Y., Luo, S., Zhang, J., et al. 2017. Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe (III): a novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium. *Carbohydrate Polymers*, 155, 19-27.
- Clarkson, T. W. 1990. Human health risks from methylmercury in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 961-957.
- Cui, L., Guo, X., Wei, Q., Wang, Y., Gao, L., Yan, L., et al. 2015. Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: sorption kinetic and uptake mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 112-120.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M. et al. 2008. Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum*: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 655-661.
- Gupta, A., Vidyarthi, S. R. & Sankararamkrishnan, N. 2015. Studies on glutaraldehyde crosslinked xanthated chitosan towards the removal of mercury (II) from contaminated water streams. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14, 1037-1044.

- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H. & Li, Q. 2014. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*, 237, 217-228.
- Ho, Y. & McKay, G. 1999. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33, 578-584.
- Jenkins, D. W. & Hudson, S. M. 2001. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers. *Chemical Reviews*, 101, 3245-3274.
- Liu, J., Liu, W., Wang, Y., Xu, M. & Wang, B. 2016. A novel reusable nanocomposite adsorbent, xanthated Fe₃O₄-chitosan grafted onto graphene oxide, for removing Cu (II) from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 367, 327-334.
- Monteagudo, J. M. & Ortiz, M. J. 2000. Removal of inorganic mercury from mine waste water by ion exchange. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 767-772.
- Pamukoglu, M. Y. & Kargi, F. 2006. Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry*, 41, 1047-1054.
- Peer, F. E., Bahramifar, N. & Younesi, H. 2018. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 225-240.
- Peng, X., Liu, B., Chen, W., Li, X., Wang, Q., Meng, X. et al. 2016. Effective biosorption of patulin from apple juice by cross-linked xanthated chitosan resin. *Food Control*, 63, 140-146.
- Peniche-Covas, C., Alvarez, L. W. & Arguelles-Monal, W. 1992. The adsorption of mercuric ions by chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 1147-1150.
- Qin, Y., Liu, S., Xing, R., Yu, H., Li, K., Meng, X. et al. 2012. Synthesis and characterization of dithiocarbamate chitosan derivatives with enhanced antifungal activity. *Carbohydrate Polymers*, 89, 388-393.
- Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L. & Sanghi, R. 2006. Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technology*, 97, 23. 2382-77.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M. & Soylak, M. 2008. Biosorption of Cd (II) and Cr (III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 1-9.
- Sayari, A., Hamoudi, S. & Yang, Y. 2005. Applications of pore-expanded mesoporous silica. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater. *Chemistry of Materials*, 17, 212-216.
- Shahbazi, A., Younesi, H. & Badiie, A. 2011. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 168, 505-518.
- Varma, A. J., Deshpande, S. V. & Kennedy, J. F. 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55, 77-93.
- Vuković, G. D., Marinković, A. D., Čolić, M., Ristić, M. Đ., Aleksić, R., Perić-grujić, A. A. et al. 2010. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 157, 238-248.
- Vuković, G. D., Marinković, A. D., Škapin, S. D., Ristić, M. Đ., Aleksić, R., Perić-grujić, A. A. et al. 2011. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 173, 855-865.

- Xing, H. T., Chen, J. H., Sun, X., Huang, Y. H., Su, Z. B., Hu, S. R. et al. 2015. NH₂-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 263, 280-289.
- Xu, L., Chen, J., Wen, Y., Li, H., Ma, J. & Fu, D. 2016. Fast and effective removal of cadmium ion from water using chitosan encapsulated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 57, 8540-8548.
- Yardim, M. F., Budinova, T., Ekinici, E., Petrov, N., Razvigorova, M. & Minkova, V. 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*, 52, 835-841.
- Yunus Pamukoglu, M. & Kargi, F. 2006. Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry*, 41, 1047-1054.
- Zhang, L., Zeng, Y. & Cheng, Z. 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.
- Zhou, L., Liu, Z., Liu, J. & Huang, Q. 2010. Adsorption of Hg (II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. *Desalination*, 258, 41-47.