

عامل دارکردن نانوذرات کیتوسان به وسیله‌ی اسیدسیتریک برای جذب کروم VI

مهديه باقری* (کارشناس ارشد)

گروه عمران، واحد دورود، دانشگاه آزاد اسلامی، دورود، ایران

حبیب‌الله یونسی (دانشیار)

گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، نور

سید مهدی بوقعی (استاد)

دانشکده‌ی مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

مهندسی عمران شریف، تابستان ۱۳۹۶ (۶۸-۶۱)
دورود، شماره ۱/۲، ص. ۶۸-۶۱

در پژوهش حاضر، تولید و کاربرد نانوکیتوسان کربوکسیل‌دار شده به وسیله‌ی اسیدسیتریک بررسی شده است. نانوذرات از اتصال عرضی گروه‌های آمینی کیتوسان با گروه‌های کربوکسیلی اسیدسیتریک تولید شده است. مشخصات نانوذرات کیتوسان با طیف‌سنج مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی پیمایشی و زتاسایزر آنالیز شده است. ظرفیت جذب نانوذرات کیتوسان برای حذف کروم VI از محلول‌های آبی و فاضلاب آبکاری و تعیین شرایط بهینه‌ی جذب بررسی شده است. بیشینه‌ی ظرفیت جذب در غلظت اولیه‌ی کروم VI، ۷۰ ppm، pH ۳ و مقدار جاذب برابر ۳ گرم بر لیتر، و زمان ۶۰ دقیقه برابر ۹۴٪ در محلول‌های دست‌ساز و در فاضلاب واقعی ۸۲٫۲۷٪ حاصل شده است. داده‌های جذب سطحی بیشترین تطابق را با مدل سیپس نشان داده‌اند. تطابق سینتیک جذب با مدل شبه درجه اول فقط در بعضی غلظت‌ها مشاهده شده است. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل ΔG ، ΔH و ΔS بررسی شده است.

واژگان کلیدی: نانوذرات کیتوسان، اسید سیتریک، کروم VI، سینتیک جذب.

۱. مقدمه

آلودگی آب و خاک و هوا به وسیله‌ی فلزات سنگین تبدیل به یک تهدید جهانی برای اکوسیستم‌ها و سلامت انسان شده است.^[۱] این فلزات در محیط‌زیست، قابلیت تجمع زیستی^۱ با نیمه‌ی عمر طولانی دارند، همچنین سمی و محلول در آب هستند و در طول زنجیره‌ی غذایی منتقل شده‌اند و سمیت آنها در سطوح بالاتر زنجیره مؤثرتر است.^۲ از این رو موجب افزایش ابتلا به سرطان می‌شوند.^[۲-۷] کروم^۳، یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته شده است، که در نتیجه‌ی فعالیت‌های صنعتی انسان در زمینه‌ی ذوب فلزات، آبکاری، دباغی، کارخانه‌های انرژی هسته‌یی و غیره به همراه فاضلاب وارد محیط‌زیست می‌شود. کروم خاصیت جهش‌زایی و سرطان‌زایی و قابل جذب از طریق پوست و بلع دارد.^[۸،۹] کیتوسان^۴ یک پلی آمینو ساکارید خطی^۵ است، که از دی استیله‌کردن^۶ کیتین^۷ به دست آمده و دومین پلیمر زیستی^۸ فراوان کروی زمین است.^[۹] کیتوسان آبدوست است و چون ۲ گروه هیدروکسیلی و آمینی دارد، لذا امکان برقراری پیوندهای متعدد شیمیایی را دارد و به‌عنوان یکی از بهترین جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین، مواد رادیواکتیو و رنگ شناخته شده است.^[۱۰] برای کنترل واکنش‌پذیری پلیمر یا بالابردن

سینتیک^۹ جذب، از روش‌های اصلاح فیزیکی یا شیمیایی برای تغییر در وضعیت پلیمر استفاده می‌شود.^[۱۱] از آنجا که تاکنون هیچ پژوهشی مبنی بر اضافه‌کردن گروه‌های عاملی کربوکسیلی به نانوکیتوسان به وسیله‌ی اسیدسیتریک انجام نشده است، لذا در پژوهش حاضر ابتدا با تغییر در ساختار پلیمر و سپس اضافه‌کردن گروه‌های عاملی کربوکسیلی، کیتوسان اصلاح شده است. سپس توانایی نانوذرات کیتوسان کربوکسیله در جذب کروم VI از محلول‌های آبی و فاضلاب آبکاری بررسی شده است، پس از آن تحت شرایط بهینه‌ی جذب، که در مراحل قبل به دست آمده بود، توانایی جاذب در حذف کروم از پساب کارخانه‌ی آبکاری سنجیده و در آخر توانایی نانوذرات کیتوسان کربوکسیل‌دار شده پس از ۳ بار جذب و احیاء جاذب بررسی شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد آزمایش

کیتوسان از شرکت سیگما آلدریج^{۱۰} با درجه استیل‌زایی بیش از ۸۹٪ و پتاسیم پرسولفات، اسیداستیک ۱٪، اسیدسیتریک، نمک دی کرومات پتاسیم، نمک طعام،

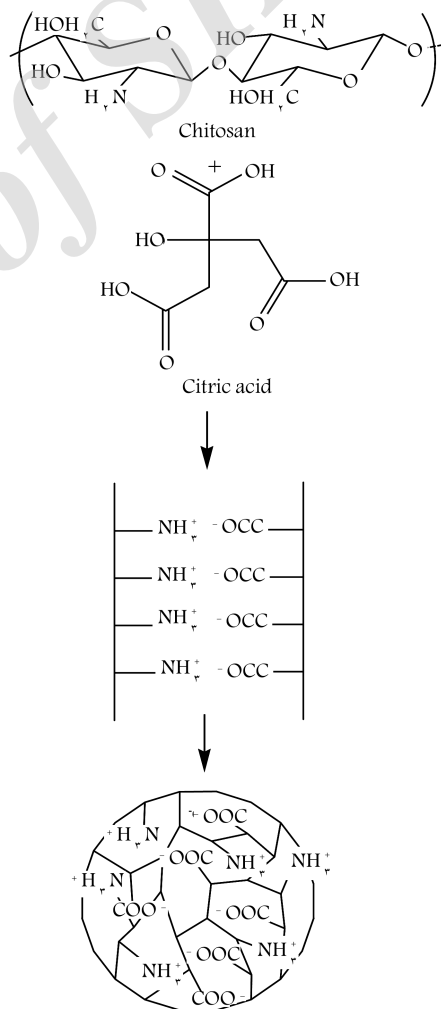
* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۳/۵، اصلاحیه ۱۳۹۴/۷/۱۲، پذیرش ۱۳۹۴/۸/۱۲.

اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار و هیدرواکسید سدیم ۰/۱ همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند.

۲.۲. روش انجام تحقیق

در پژوهش حاضر، تهیه‌ی نانوذرات کیتوسان با روش پیشنهادی نویسندگان انجام شده است، که در آن ابتدا میزان ۰/۰۳ مول کیتوسان را به ۱۰۰ سی‌سی آب و ۱ سی‌سی اسیداستیک اضافه کرده و بر روی همزن با دور آرام قرار داده، و پس از ۳ ساعت با استفاده از محلول‌های HCl و NaOH یک مولار، میزان pH را بر روی ۴ تنظیم کرده و ۷ ساعت به همین شکل روی همزن با دور تند و پس از آن محلول را در رآکتور مجهز به همزن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و میزان ۰/۰۵۴ گرم پتاسیم پرسولفات به آن اضافه کرده و ۳ ساعت به همین شکل نگه داشته شده است، که یک ساعت آخر برای جلوگیری از فرایند زود هنگام اختتام پلیمریاسیون^{۱۱} به دلیل وجود مولکول‌های جلوگیری‌کننده‌ی اکسیژن اتمسفر، در گاز نیتروژن قرار گرفته است. سپس مخلوط به مدت ۱ ساعت در حمام یخ قرار داده شده است. ذرات به دست آمده با فریزر درایر خشک شده است. شکل ۱، طرح شماتیکی از روند واکنش و شکل‌گیری نانوذرات کیتوسان کربوکسیل‌دار شده به وسیله‌ی اسیدسیتریک است.



شکل ۱. طرح شماتیکی از کربوکسیل‌دار کردن نانوذرات کیتوسان به وسیله‌ی اسیدسیتریک.

همچنین در تولید نانوذرات از نسبت‌های مختلف اسیدسیتریک به کیتوسان (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴، ۱:۵) استفاده شده است.

۳.۲. ابزار شناسایی

در پژوهش حاضر، غلظت یون‌های فلز کروم محلول به وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی مدل AA۴۰۰ شرکت پرکین المر ساخت کشور آمریکا^{۱۲}، متوسط قطر هیدرودینامیکی نانوذرات با دستگاه زامتر مدل مالورن^{۱۳}، بررسی نانوذرات از نظر جایگزینی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آنها با طیف‌سنج مادون قرمز^{۱۴} و از میکروسکوپ الکترونی^{۱۵} برای تخمین توزیع اندازه‌ی ذرات و بررسی مورفولوژی نانوذرات کیتوسان استفاده شده است.

۴.۲. آزمایش‌های جذب

آزمایش در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتر شامل ۵۰ میلی‌لیتر محلول یون‌های فلزی کروم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نانوذرات کیتوسان با نسبت‌های مولی اسیدسیتریک به کیتوسان (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴، ۱:۵) و کیتوسان خام بدون تنظیم pH (pH = ۸٫۵) به مدت ۶۰ دقیقه انجام و بهترین جذب برای حذف کروم VI انتخاب شده است. سپس آزمایش‌های جذب، در ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتر شامل ۲۵ میلی‌لیتر محلول کروم در غلظت‌های (۱۱۰، ۹۰، ۷۰، ۵۰، ۳۰، ۱۰، ۰) و نانوذرات کیتوسان انتخاب‌شده در مرحله‌ی اول با میزان‌های (۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵، ۴، ۴/۵، ۵) انجام شده است.

نمونه‌ها در زمان‌های (۱۱۰، ۹۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰، ۱۰، ۰) برداشت شده‌اند. پس از پایان ۱۲۰ دقیقه، جذب به تعادل رسیده است. غلظت یون‌های باقی‌مانده با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است. اثر pH در محدوده‌ی (۳، ۴، ۵، ۶) و اثر دما در محدوده‌ی (۲۵، ۳۵، ۴۵ °C) بررسی شده است. در محاسبه‌ی ظرفیت جذب تعادلی از رابطه‌ی ۱ استفاده شده است:

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

که در آن، q_e مقدار یون‌های جذب‌شده به ازاء واحد جرم جاذب، C_0 غلظت اولیه‌ی یون‌های فلزی در محلول، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول، همگی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و M وزن جاذب بر حسب گرم است.^[۱۲] همچنین راندمان حذف فلز از طریق رابطه‌ی ۲ محاسبه شده است:

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

که در آن، R نشان‌دهنده‌ی راندمان جذب یون‌های فلزی، C_0 غلظت اولیه‌ی یون‌های فلزی، و C_t غلظت یون‌های فلزی در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.^[۱۳]

۵.۲. آزمایش‌های دفع

به منظور مصارف اقتصادی بیشتر در استفاده از جاذب و استفاده‌ی مجدد از عنصر کروم در پروسه‌ی تولید، توانایی جاذب در مراحل جذب چند باره با استفاده از نمک طعام ۱ مولار مورد مطالعه قرار گرفته است. در روش مذکور، ۵۰ میلی‌لیتر از عامل دفع همراه با جاذبی که قبلاً استفاده شده بود، به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن با دور ۱۰۰ rpm قرار گرفته است. دفع فلز کروم از نانوذرات کیتوسان به وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است. روش مذکور به صورت ۳

که در آن، ΔG° تغییرات انرژی آزاد گیبس، R ثابت گازها و برابر 8.314 J/mol/K و T دما بر حسب کلوین و K° ثابت تعادل ترمودینامیکی است و از رابطه‌ی ۱۰ به دست می‌آید:

$$K^\circ = \frac{C_e - C_e}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (10)$$

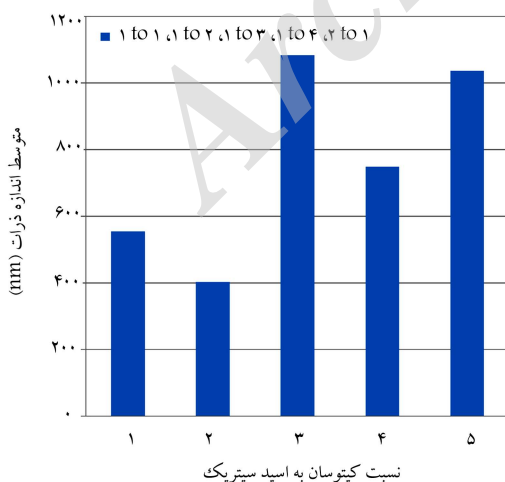
که در آن، V در آن حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و W جرم محلول بر حسب گرم است و C_e و C_e غلظت‌های اولیه و تعادلی یون‌های فلزی هستند. پس از محاسبه‌ی ثابت تعادل ترمودینامیکی در دماهای ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد و محاسبه‌ی انرژی آزاد مربوط به نمودار، انرژی آزاد گیبس بر حسب دما رسم شده و پس از برازش داده‌های به دست آمده، نمودار آن رسم و از روی معادله‌ی خط حاصل ΔH° و ΔS° ، که به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط هستند، مطابق فرمول ۱۱ محاسبه شده‌اند: [۱۸، ۱۷]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

۳. نتایج و بحث

۳.۱. بررسی خصوصیات نانوکیتوسان کربوکسیل دار شده

تأثیر نسبت‌های مولی کیتوسان به اسید (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴، ۱:۵) بر اندازه و متوسط توزیع ذرات با کمک زتاسایزر (شکل ۲) نشان می‌دهد که کوچک‌ترین اندازه‌ی ذرات 403.6 نانومتر مربوط به نانوکیتوسان با نسبت ۱:۲ اسید به کیتوسان و بزرگ‌ترین اندازه‌ی ذرات مربوط به نسبت ۱:۳ اسید به کیتوسان با متوسط اندازه‌ی ذرات 1084 نانومتر است. مورفولوژی سطح نانوذرات کیتوسان با نسبت‌های مختلف اسید به کیتوسان با عکس‌های گرفته‌شده با کمک میکروسکوپ الکترونی SEM (شکل ۳) نشان می‌دهد که با بالا رفتن نسبت مولی کیتوسان به اسید، ذرات از حالت شبکه‌یی به میله‌یی و پس از آن به شکل شبکه مشاهده می‌شوند. گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نانوذرات کیتوسان در همه‌ی نسبت‌های مولی کیتوسان به اسید به وسیله‌ی FT-IR (شکل ۴) بررسی شده است. همان‌طور که در شکل مذکور مشاهده می‌شود، جذب در محدوده‌ی 1720 cm^{-1} تا 1740 cm^{-1} در همه‌ی انواع نانوکیتوسان‌ها و عمیق‌تر شدن و تیز شدن پیک مربوط، تأییدکننده‌ی وجود



شکل ۲. مقایسه‌ی اندازه‌ی ذرات نانوذرات کیتوسان تولیدی براساس تغییر نسبت اسید به کیتوسان.

چرخه‌ی متوالی استفاده و پس از هر چرخه، توانایی جذب نانوذرات کیتوسان و استخراج کروم محاسبه شده است. میزان بازیابی یون‌های فلزی از رابطه‌ی ۳ محاسبه شده است: [۱۴]

$$\text{metal recovery} = \left(\frac{\text{Amount of metal ion desorbed}}{\text{Amount of metal ion adsorbed}} \right) \times 100 \quad (3)$$

۳.۲. پارامترهای جذب تعادلی، سینتیک، و ترمودینامیک جذب

معادله‌ی لانگمیر در رابطه‌ی ۴ بیان شده است: [۱۵]

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

که در آن، q_e مقدار یون‌های جذب‌شده‌ی تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه‌ی ظرفیت جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، و K_L ثابت لانگمیر است. مدل هم‌دمایی فرندلیچ، جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند، که از رابطه‌ی ۵ به دست می‌آید:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

که در آن، q_e مقدار یون‌های جذب‌شده‌ی تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، K_f ثابت فرندلیچ و تعیین‌کننده‌ی ظرفیت جذب، و n توان فرندلیچ است، که شدت جذب را تعیین می‌کند. معادله‌ی سیپس، که ترکیبی از مدل‌های لانگمیر و فرندلیچ است، یک معادله‌ی ۳ پارامتری است و به صورت رابطه‌ی ۶ بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{K_s \cdot C_e^Y}{1 + a_s \cdot C_e^Y} \quad (6)$$

که در آن، K_s ، a_s ، Y ثابت‌های هم‌دمای سیپس هستند. [۱۶]

فرایند سینتیک جذب به مطالعه‌ی اثر غلظت اولیه‌ی یون‌های فلزی بر روی q_e با توجه به زمان تعادل بین فاز مایع و جامد می‌پردازد. در پژوهش حاضر از مدل شبه درجه اول استفاده شده است. این مدل به صورت رابطه‌ی ۷ بیان شده است:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (7)$$

شکل خطی معادله‌ی ۷ نیز به صورت رابطه‌ی ۸ بیان می‌شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (8)$$

که در آن، q_e و q_t بر حسب میلی‌گرم بر گرم به ترتیب مقدار یون‌های فلزی جذب‌شده در زمان t در زمان تعادل بر حسب دقیقه و K_1 (min^{-1}) میزان ثابت معادله است. میزان ثابت جذب زیستی (K_i) می‌تواند با استفاده از رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان t تعیین شود.

آزمایش‌های جذب در دماهای مختلف (25°C ، 35°C ، 45°C) به منظور بررسی معیارهای ترمودینامیکی توسط محاسبه‌ی انرژی آزاد گیبس (G°) توسط معادله‌ی ۹ انجام شده است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (9)$$

پیوندهای $C=O$ از طریق شکل‌گیری $-COOH$ - اسیدی در مجاورت $-OH$ است. [۱۹]

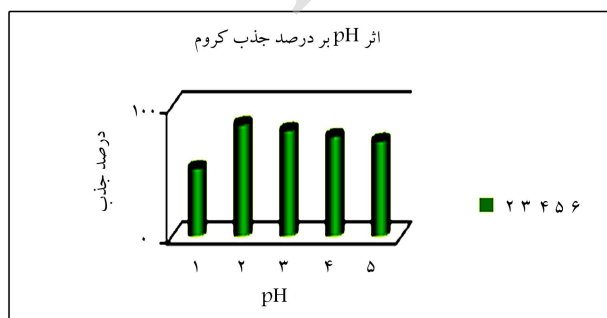
۲.۳. عوامل مؤثر در جذب

۱.۲.۳. بررسی اثر pH در میزان جذب

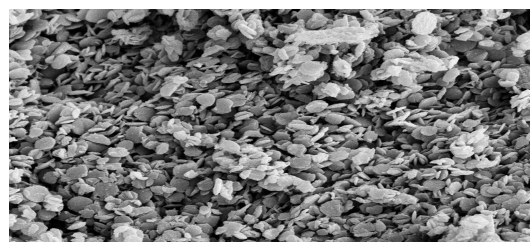
از لحاظ ترمودینامیکی pH تعیین‌کننده‌ی ثبات کروم VI در محلول است و پارامتری مؤثر در روند جذب محسوب می‌شود. به دلیل اهمیت ثبات کروم، بررسی اثر pH در محدوده‌ی ۲ تا ۶ نشان می‌دهد که جذب کروم در pH های پایین بهتر و مؤثرتر است، به طوری که در $pH = 3$ بیشینه ظرفیت جذب کروم اتفاق می‌افتد (شکل ۵). این موضوع می‌تواند به این دلیل باشد که عنصر کروم VI در pH اسیدی به $2-$ شکل CrO_4^{2-} و $HCrO_4^-$ بسته به غلظت کروم یونیزه می‌شود و در pH های قلیایی بسته به حالت اکسیداسیون و غلظت کروم و درجه قلیابیت به شکل یون CrO_4^{2-} موجود است. بنابراین pH تعیین‌کننده‌ی ظرفیت جذب کروم در غلظت‌های کم کروم است. جاذب‌های با بار مثبت در pH های پایین یون $HCrO_4^-$ را جذب می‌کنند، گرچه $HCrO_4^-$ و $Cr_2O_7^{2-}$ هر دو جزء اولین یون‌های تشکیل‌شده در محیط هستند، اما $HCrO_4^-$ در pH اسیدی و غلظت کم کروم شکل غالب کروم است. همچنین pH اسیدی باعث پروتونه‌شدن یون‌های $-NH_2$ و $-COO^-$ در سطح نانوکیتوسان می‌شود. در نتیجه غلظت بالای این گروه‌های عاملی باعث مثبت شدن بار سطح جاذب می‌شوند. لذا با توجه به بار الکتریکی منفی یون‌های $HCrO_4^-$ و پروتونه‌شدن گروه‌های عاملی سطح جاذب و کشش الکتروستاتیکی بین یون‌های منفی و مثبت، بیشینه‌ی جذب در $pH = 3$ اتفاق افتاده و برای ادامه، مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است. در pH های پایین‌تر از ۳، آرام آرام انحلال نانوکیتوسان رخ می‌دهد و در نتیجه اثر منفی در راندمان جذب دارد. در pH های بالاتر از ۳، چون یون $HCrO_4^-$ تبدیل به یون $Cr_2O_7^{2-}$ شده و سطح جاذب دپروتونه می‌شود، لذا به دلیل حضور یون‌هایی با بار منفی و OH رقابتی و تراکم کم بار مثبت بر روی سطح جاذب، جذب $Cr_2O_7^{2-}$ محدود می‌شود. نتایج حاصل با نتایج به دست آمده در پژوهشی در سال ۲۰۱۵، که در آن از نانوکیتوسان فیبری برای جذب کروم استفاده شده است، [۲۰] مطابقت دارد. اما در پژوهش دیگری در همان سال، که با استفاده از کیتوسان‌های سه بعدی نانو و میکروکروم VI را از فاضلاب صنایع غذایی دریایی حذف کرده‌اند، در pH کمتر از ۲، بهترین نتایج جذب به دست آمده است. [۱۵]

۲.۲.۳. تأثیر زمان در میزان جذب

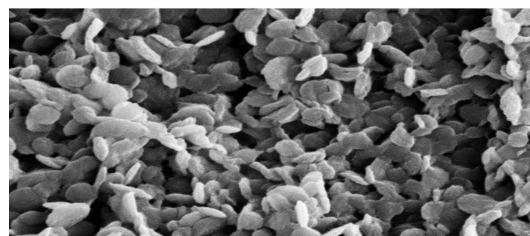
با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها در زمان‌های (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۱۰ min)، آزمایش‌ها برای تعیین زمان بهینه انجام شده و روند آن‌ها نشان داده است که با گذشت زمان تا ۶۰ دقیقه، میزان جذب سیر صعودی و پس از آن سیر نزولی



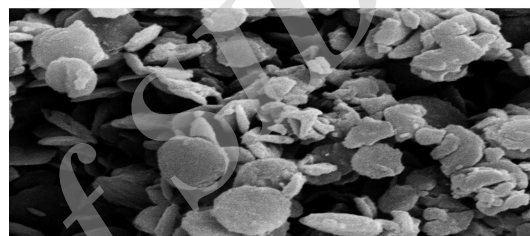
شکل ۵. اثر pH در میزان جذب.



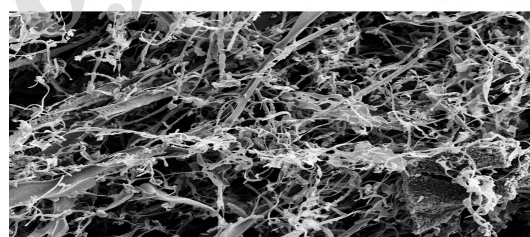
EHT=10.00 kV WD=7 mm Mag=3700 X Signal A=SE
Institute for Colorants, Paints & Coatings



EHT=10.00 kV WD=7 mm Mag=10700 X Signal A=SE
Institute for Colorants, Paints & Coatings

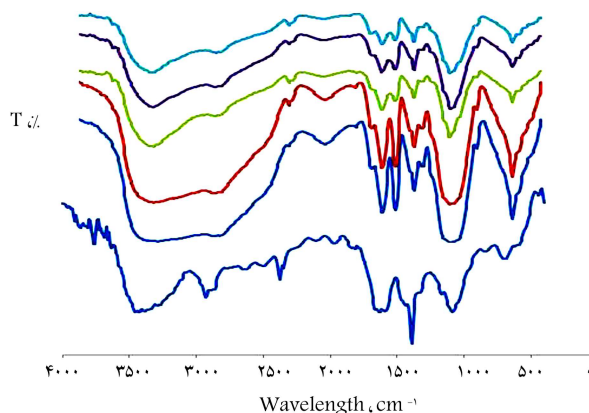


EHT=10.00 kV WD=7 mm Mag=10700 X Signal A=SE
Institute for Colorants, Paints & Coatings



EHT=10.00 kV WD=6 mm Mag=500 X Signal A=SE
Institute for Colorants, Paints & Coatings

شکل ۳. به ترتیب از بالا به پایین: نانوذرات کیتوسان با نسبت‌های ۱:۱، ۱:۲، ۱:۳ و ۱:۴ اسید به کیتوسان گرفته‌شده به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی.



شکل ۴. نتایج حاصل از FT-IR.

۴.۲.۳. تأثیر غلظت اولیه ی کروم VI در میزان جذب

اثر غلظت اولیه ی کروم VI در محدوده های بین (۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۱۰ ppm) با ثابت نگه داشتن سایر شرایط مورد بررسی قرار گرفته است. تغییرات درصد جذب نسبت به غلظت کروم نشان داده است که میزان درصد جذب با افزایش میزان کروم از ۱ ppm به ۷ ppm نرخ افزایشی چشمگیری داشته و پس از آن روند کاهشی به خود گرفته است، می توان گفت میزان درصد جذب با افزایش غلظت کروم روند صعودی و پس از رسیدن به تعادل سیر نزولی به خود گرفته است. علت را می توان این گونه توضیح داد که با افزایش تعداد یون های کروم موجود در محلول، میزان برخورد یون های مؤثر با گروه های عاملی موجود در سطح جاذب افزایش می یابد و متعاقباً پیوندهای بیشتری جهت تشکیل کمپلکس برقرار می شود. اما در غلظت های بالاتر، مکان های جذب بر روی سطح جاذب توسط یون های کروم اشغال شده اند، در نتیجه برقراری پیوند با محدودیت مواجه می شود و به دنبال آن درصد جذب و ظرفیت جذب پس از تعادل کاهش می یابد.^[۲۶] بهینه ی مقدار جذب در پژوهش حاضر با غلظت ۷ mg/l از کروم به دست آمده است، در حالی که سایر پژوهشگران با استفاده از پوسته ی سوییتینا ماهانگونی^{۱۶} مقدار اولیه ی کروم را ۲۵۰ mg/l و مقدار جذب را ۸ g/l در نظر گرفته و موفق به حذف بیش از ۹۹٪ از کروم شده اند.^[۲۷]

۵.۲.۳. تأثیر دما در میزان جذب

اثر دما در سه محدوده ی (۲۵، ۳۵، ۴۵ °C) با ثابت نگه داشتن سایر شرایط بررسی شده است (شکل ۷). نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش درجه حرارت، میزان درصد حذف فاز کروم کاهش یافته است. این تأثیر چشمگیر افزایش دما در کاهش میزان جذب می تواند نشان دهنده ی جذب سطحی به روش فیزیکی و گرمازا بودن فرایند جذب باشد.^[۲۸]

۳.۳. مدل های همدمایی جذب

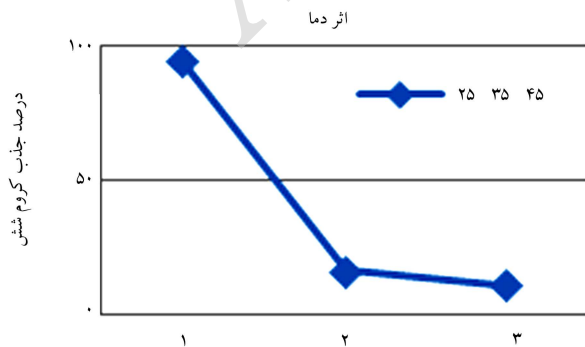
شکل ۸، نمودار q_e نسبت به C_e براساس نتایج تجربی را نشان می دهد. داده های حاصل با استفاده از مدل های لانگمیر، فروندلیچ و سیپس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. با توجه به معادله ی ۴، مقادیر b و R_L و q_m محاسبه شده است، که در جدول ۱ ارائه شده اند.

براساس نتایج مندرج در جدول ۱، ضریب همبستگی معادله ی لانگمیر در حد بالایی قرار دارد و بنابراین جذب کروم VI ظرفیتی به وسیله ی نانو ذرات کیتوسان از معادله ی لانگمیر تبعیت می کند. بنابراین می توان گفت که نانو ذرات کیتوسان کربوکسیل دار شده، مقدار مشخصی از نقاط جذب با پراکندگی یکنواخت در سطح جاذب دارد. با استفاده از مدل لانگمیر، ظرفیت بیشینه ی جذب برای این جاذب

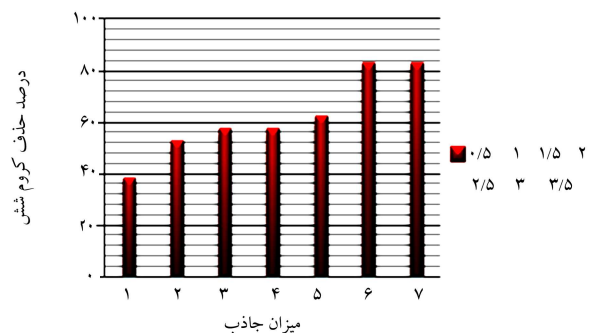
داشته است. علت را می توان این گونه توضیح داد که با گذشت زمان، واکنش کامل شده است و گروه های عاملی در سطح جاذب فرصت کافی جهت برقراری پیوند با یون های کروم VI ظرفیتی را در اختیار دارند، در حالی که با سپری شدن زمان بیشتر از ۶۰ دقیقه، از آنجا که واکنش تعادلی و برگشت پذیر است، اثر تجمعی یون های منفی کروم و اختلال یون های هم نام باعث کاهش درصد جذب می شود. کاهش ظرفیت جذب نسبت به زمان را می توان به دلیل اشغال شدن مکان های جذب در دسترس برای پیوند با یون های کروم VI دانست.^[۲۱] در پژوهشی در سال ۲۰۱۵، بیشینه ی حذف کروم VI با کیتوسان دارای پیوند عرضی با آهن III در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه،^[۲۲] و در پژوهش دیگری در همان سال، بیشینه ی حذف با استفاده از کیتوسان های سه بعدی نانو و میکرو در زمان های ۶۰ و ۱۸۰ دقیقه گزارش شده است.^[۱۵]

۳.۲.۳. تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب

وابستگی جذب کروم VI در محدوده های (g/l ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵) از جاذب، با ثابت نگه داشتن سایر شرایط سنجیده شده است. آزمایش ها نشان داده اند که با افزایش میزان جاذب از ۰/۵ گرم بر لیتر به ۳ گرم بر لیتر میزان جذب سیر افزایشی داشته است. با افزایش مقدار جاذب، میزان مکان های برقراری پیوند بر روی سطح جاذب نسبت به تعداد ثابت یون های فلزی افزایش می یابد، در نتیجه درصد حذف فلز افزایش یافته است، به طوری که درصد جذب از ۳۸/۵۱٪ به ۸۳/۳۳٪ رسیده است، اما با ادامه ی افزایش میزان جاذب به ۳/۵ g/l جذب ثابت باقی مانده و تغییری مشاهده نشده است (شکل ۶). برخلاف درصد جذب، ظرفیت جذب از ۳۸/۵۱ mg/g به ۳/۸۸ mg/g در ۳ g/l بوده و بدون در نظر گرفتن خطاهای احتمالی سیر نزولی داشته، که ممکن است مربوط به استفاده ی کمتر از سایت های جذب در مقادیر بالاتر نانو ی جاذب باشد. با افزایش مقدار جاذب، میزان مکان های برقراری پیوند بر روی سطح جاذب، نسبت به تعداد ثابت یون های فلزی افزایش یافته است، در نتیجه درصد حذف فاز نیز افزایش یافته است. اما پس از میزان ۳ g/l، درصد حذف رو به کاهش گذاشته است، که می تواند مربوط به اشباع شدن مکان های جذب در طی فرایند جذب و تجمع نانو ذرات کیتوسان باشد، که منجر به کاهش مساحت سطحی آنها می شود.^[۲۳] در مقایسه با سایر جاذب ها، مقدار جاذب در برخی موارد کمتر و در برخی موارد بیشتر بوده است، مثلاً برخی پژوهشگران با استفاده از ۵۰ g/l سیوس گندم موفق به حذف ۵۰٪ کروم با غلظت اولیه ی ۲۰۰ mg/l شده اند،^[۲۴] و یا برخی دیگر با استفاده از ۲ g/l از نانوفیبرهای پلی اکریلو نیتریل عامل دار شده با گروه های آمین و ۱۰۰ mg/l کروم VI موفق به حذف بیش از ۹۰٪ کروم شده اند.^[۲۵]



شکل ۷. اثر دما در درصد جذب.



شکل ۶. اثر مقدار جاذب در درصد جذب.

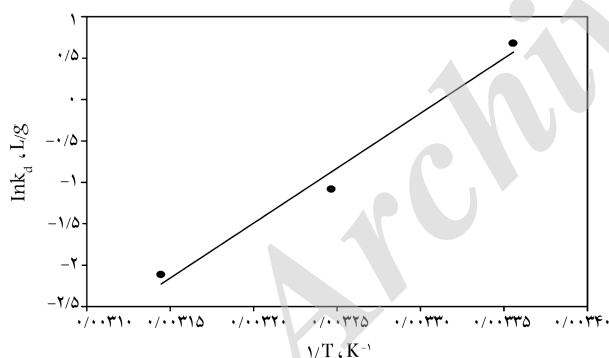
شده است. پارامترهای این مدل در جدول ۲ ارائه شده است. در غلظت‌های ۱۰، ۵۰ و ۹۰، مقادیر ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹ به دست آمده است، در حالی که در سایر غلظت آن مقادیر عددی کمتری داشته است. به علاوه مقدار آزمایشی q_e با مقادیر تئوری به دست آمده با معادله‌ی ۸ تطابق ندارد. بنابراین مکانیسم جذب یون کروم VI توسط نانوذرات کیتوسان از معادله‌ی شبه درجه یک فقط در برخی از غلظت‌ها به خوبی پیروی کرده است.

۵.۳. ترمودینامیک جذب

اثر دما در جذب یون‌های کروم VI به وسیله‌ی نانوکیتوسان کربوکسیل دار شده به صورت $\ln kd$ در مقابل $1/T$ در منحنی خطی در شکل ۹ رسم شده و پارامترهای نسبی و ضریب همبستگی در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر منفی ΔH و کاهش میزان kd با افزایش دما بیان‌گر آن است که جذب کروم VI بر روی نانوکیتوسان کربوکسیل دار شده، یک فرایند گرمازا است. طبیعت گرمای جذب احتمالاً مربوط به وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب در سطح نانوکیتوسان کربوکسیل دار شده است.

جدول ۲. پارامترهای سینتیک جذب براساس مدل شبه درجه ۱.

غلظت فلز	شبه درجه یک		
	R_T	q_{e1}	K_1
۱۰	۰/۰۵۵	۰/۰۶۴	۱
۳۰	۰/۰۰۱	۰/۷۵۳	۰/۷۵
۵۰	۰/۰۷۱	۲/۶۷	۰/۹۴
۷۰	۰/۰۱۸	۱/۸۹	۰/۸۳
۹۰	۰/۰۵۹	۱/۶۴	۰/۹۸
۱۱۰	۰/۰۶۵	۵/۳۵	۰/۸۷



شکل ۹. منحنی $\ln kd$ در مقابل $1/T$ برای جذب کروم VI به وسیله‌ی نانوذرات کیتوسان با مقدار جاذب ۰/۵ mg/l و با غلظت ۷۰ mg/l کروم VI در دماهای متفاوت.

جدول ۳. پارامترهای ترمودینامیکی در جذب کروم VI در دماهای متفاوت.

R_T	ΔS (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	k_d (l/g)	T (K)
			-۱/۴۲	۱/۹۶۵۶	۲۹۸
۰/۹۸۳	-۳۶۵/۳۳	-۱۱۰/۲۹	۲/۲۳	۰/۳۳۸۱	۳۰۸
			۵/۸۸	۰/۱۲۰۴	۳۱۸

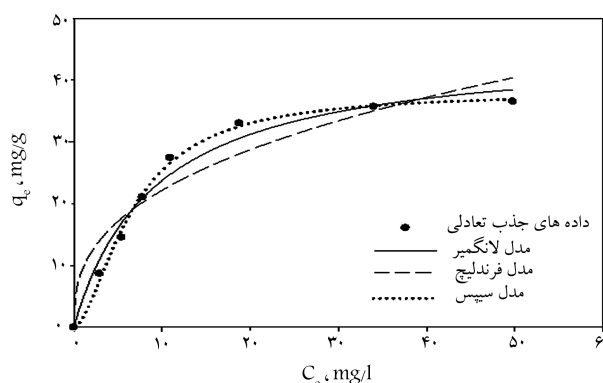
۴۵/۵۹ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شده است. بررسی فرایند جذب با استفاده از معادله‌ی فرندلیچ با رسم منحنی در شکل ۸ ارائه شده است. می‌توان گفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد و جذب در حالت مطلوبی است. اما با توجه به بیشتر بودن ضریب همبستگی در معادله‌ی حاصل از مدل لانگمیر (۰/۹۷۸۶) در مقایسه با مدل فرندلیچ (۰/۹۲۲۶)، در این پژوهش مدل لانگمیر مدل بهتری برای جذب است. با توجه به آنچه در جدول ۱ ارائه شده است، همه‌ی مدل‌ها با داده‌ها به خوبی تطابق دارد، ولی مدل سیپس که ترکیبی از مدل لانگمیر و فرندلیچ است با R_T برابر ۰/۹۹۶۷ بهتر از سایر مدل‌ها ایزوترم جذب را توصیف می‌کند. به طور کلی نتایج به دست آمده از معادلات ۳ پارامتری نشان می‌دهد که مدل‌های ایزوترم جذب در بهترین برآزش به صورت این نظم هستند: سیپس < لانگمیر < فرندلیچ. نانوکیتوسان کربوکسیله با ۹۴٪ حذف کروم نسبت به برخی جاذب‌ها مانند سمبوس گندم اصلاح شده به ترتیب با ۵۰ و ۹۰ درصد حذف کروم،^[۲۲] جاذب بهتری است، اما نسبت به برخی جاذب‌ها مثل PANI/zeolite nanocomposite با ۱۰۰٪ حذف کروم، توانایی کمتری دارد.^[۲۹] همچنین در پژوهش حاضر مشاهده شده است که با عامل‌دار کردن کیتوسان خام میزان درصد جذب از ۶۱/۷۵٪ در شرایط $Ph = ۸/۵$ و غلظت کروم ppm ۱۰ و مدت زمان ۶۰ دقیقه به ۸۳/۵۴٪ در نانوکیتوسان کربوکسیله با نسبت ۳:۱ بهبود یافته است.

۴.۳. سینتیک جذب

برای بررسی مکانیزم جذب در پژوهش ثابت‌های جذب به وسیله‌ی مدل شبه درجه یک اندازه‌گیری شده و نمودار $\log(q_e - qt)$ و برای معادله‌ی شبه درجه یک رسم

جدول ۱. پارامترهای مدل لانگمیر، فرندلیچ، و سیپس برای جذب یون‌های کروم VI به وسیله‌ی نانوذرات کیتوسان کربوکسیل دار شده به وسیله‌ی اسید سیتریک.

مدل‌ها	پارامترهای مدل‌ها		
لانگمیر	R_T	b (l/mg)	q_m (mg/g)
	۰/۹۷۸۶	۰/۱۰۹	۴۵/۵۹
فرندلیچ	R_T	n	K_f (mg ¹⁻ⁿ) L ⁿ (g ⁻¹)
	۰/۹۲۲۲۶	۲/۶۸	۹/۳۸
سیپس	R_T	n	K_s (l/mg)
	۰/۹۹۶۷	۰/۵۹	۳۸/۰۹



شکل ۸. ایزوترم جذب لانگمیر، فرندلیچ و سیپس برای جذب کروم VI به وسیله‌ی نانوذرات کیتوسان (با غلظت ۳ گرم بر لیتر، pH = ۴ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه).

که با توجه به نمونه برداری های صورت گرفته از فاضلاب کارخانه مذکور در ۳ بار تکرار میانگین غلظت فلز کروم VI، ppm ۷۰ به دست آمده است. حذف کروم VI از نمونه ی پساب کارخانه ی آبکاری بدون تنظیم pH در دمای اتاق بررسی و با ۳ بار تکرار صورت گرفته و نتایج حاصل به ترتیب در بار اول ۵۵/۹۸ و در بار دوم ۶۹/۳۶ و در بار سوم ۸۲/۲۷ درصد با سیر افزایشی صورت گرفته است. این سیر صعودی در مورد فاضلاب واقعی می تواند به دلیل وجود یون های مزاحم سایر فلزات و عناصر باشد.

۴. نتیجه گیری

نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان می دهد که نانوذرات کیتوسان اصلاح شده به وسیله ی اسیدسیتریک برای حذف کروم VI جاذبی مناسب است. متغیرهایی چون غلظت اولیه ی یون های فلزی، زمان تماس، pH اولیه، مقدار جاذب، و درجه حرارت بر حذف یون های فلزی از محلول مؤثرند. مکانیسم جذب یون کروم VI توسط نانوذرات کیتوسان از معادله ی شبه درجه یک در برخی از غلظت ها به خوبی پیروی می کند. داده های جذب سطحی با مدل سیپس بیشترین تطابق را داشته است. همچنین میزان جذب کروم VI در فاضلاب آبکاری میزان ۸۲/۲۷٪ را نشان داده است. به طور کلی یافته های حاصل از پژوهش نشان می دهد که جاذب نانوکیتوسان کربوکسیل دار شده به وسیله ی اسیدسیتریک برای حذف یون های کروم VI از پساب کارخانه ها و کارگاه های تولیدی مانند آبکاری و دباغی انتخاب مناسبی است. به علاوه این جاذب پس از عملیات جذب می تواند باز یافت و مجدداً در صنعت استفاده شود.

پانویس ها

1. bioaccumulation
2. biomagnification
3. Chromium
4. Chitosan
5. linear Amino Polysacchaides
6. deacetylation
7. Chitin
8. biopolymer
9. Kinetics
10. Sigma-Aldrich
11. Polymerization
12. AA400-Perkin Elmer (USA)
13. Malvern instruments Ltd
14. fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
15. scanning electron microscopy
16. Swietenia Mahagoni shells

منابع (References)

1. Fu, F. and Wang, Q. "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", *Journal of Environmental Man-*

agement, **92**(3), pp. 407-418 (2011).

همچنین منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس در درجه حرارت های پایین بیانگر میزان جذب بالاتر در آن دماست، بنابراین مطالعات ترمودینامیکی نشان می دهد که روند جذب یون های کروم VI به صورت خودبه خودی بوده و با افزایش درجه حرارت، جذب کاهش چشم گیری داشته است.

۶.۳. بازجذب

فرایند دفع از نانوذرات کیتوسان که قبلاً فلز کروم VI را جذب کرده است، با استفاده از ۵۰ cc محلول NaCl با غلظت ۱ M به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق (۲۵°C) بر روی همزن با دور rpm ۱۵۰ و pH = ۳ انجام شده است. جاذب برای ۳ بار در چرخه ی جذب و بازجذب قرار گرفته است. ظرفیت جذب در بار اول چرخه ۷۸/۶۶٪ و در بار دوم ۵۷/۱۰۳٪ و در بار سوم ۳۵/۸۶٪ تخمین زده شده است، که ظرفیت بازسازی خوبی را برای جاذب نشان می دهد. این مطالعات نشان داده است که NaCl به خوبی کروم VI را دفع می کند. دفع کروم VI به وسیله ی NaCl ممکن است به وسیله ی اینتراکشن های الکتروستاتیکی بین یون های فلزی و بار محلول شستشوگر باشد، که از طریق فشردن سازی دولایه ی الکتریکی که می تواند تعامل بین دولایه ی کیتوسان و فلز سنگین را تضعیف کند، صورت گیرد.^[۳۰] کروم واجذب شده که به صورت (Na₂Cr₂O₇) است، با انجام تغییراتی قابل برگشت به پروسه ی تولید و همچنین قابلیت استفاده در سایر صنایع را دارد.^[۳۱]

۷.۳. جذب کروم VI از پساب کارخانه ی آبکاری

مطالعه ی موردی در پژوهش حاضر، کارخانه ی آبکاری در ساری مازندران بوده است،

2. Gebrekidan, A., Weldegebriel, Y., Hadera, A. and Van der Bruggen, B. "Toxicological assessment of heavy metals accumulated in vegetables and fruits grown in Gin-fel river near Sheba Tannery Tigray", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **95**, pp. 171-178 (2013).
3. Gupta, V.K. and Ali, I. "Chapter 2 - water treatment for inorganic pollutants by Adsorption technology", *Environmental Water*, pp. 29-91 (2013).
4. Muresanu, M., Stefanescu, L., David, E., Parvulescu, V., Renard, G. and Hulea, V. "Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation", *Chemosphere*, **73**(9), pp. 1499-1504 (2008).
5. Amini, M., Younesi, H. and Bahramifar, N. "Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **337**(1-3), pp. 67-73 (2009).
6. Allen, L.H., *Food Safety: Heavy Metals*, Encyclopedia of Human Nutrition, 3ed Edition, pp. 331-336 (2013).
7. Khelifi, R., Olmedo, P., Gil, F., Hammami, B., Chakroun, A., Rebai, A. and Hamza-Chaffai, A. "Arsenic, cadmium, chromium and nickel in cancerous and healthy

- tissues from patients with head and neck cancer”, *Science Total Environment*, **452-453**, pp. 58-67 (2013).
8. Crini, G. “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Progress in Polymer Science*, **30**(1), pp. 38-70 (2005).
 9. Mathew, M., Sureshkumar, S. and Sandhyarani, N. “Synthesis and characterization of gold-chitosan nanocomposite and application of resultant nanocomposite in sensors”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **93**(0), pp. 143-147 (2012).
 10. Yong, S.K., Bolan, N.S., Lombi, S., Skinner, W. and Guibal, E. “Sulfur-containing chitin and chitosan derivatives as trace metal adsorbents: A review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **43**(16), pp. 1741-1794 (2012).
 11. Chassary, Ph., Vincent, T. and Guibal, E. “Metal anion sorption on chitosan and derivative materials”, *Reactive and Functional Polymers*, **60**, pp. 137-149 (2004).
 12. Panda, L., Das, B., Rao, D.S. and Mishra, B.K. “Application of dolochar in the removal of cadmium and hexavalent chromium ions from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, **192**(2), pp. 822-831 (2011).
 13. Amini, M., Younesi, H. and Bahramifar, N. “Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study”, *Chemosphere*, **75**(11), pp. 1483-1491 (2009).
 14. Heidari, A., Younesi, H. and Mehraban, Z. “Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica”, *Chemical Engineering Journal*, **153**(1-3), pp. 70-79 (2009).
 15. Dima, J.B., Sequeiros, C. and Zaritzky, N.E. “Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes”, *Chemosphere*, **141**, pp. 100-111 (2015).
 16. Basha, Sh. and Murthy, Z.V.P. “Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*”, *Process Biochemistry*, **42**(11), pp. 1521-1529 (2007).
 17. Liu, W., Yin, P., Liu, X., Dong, X., Zhang, J. and Xu, Q. “Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold(III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid”, *Chemical Engineering Research and Design*, **91**(12), pp. 2748-2758 (2013).
 18. Chen, Y.C. and Lu, C. “Kinetics, thermodynamics and regeneration of molybdenum adsorption in aqueous solutions with NaOCl-oxidized multiwalled carbon nanotubes”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(4), pp. 2521-2527 (2013).
 19. Mao, C., Lu, J., Xu, Q., Chen, S.J., Ke, J., Han, F.X. and Yan, H.K. “FTIR study of hydrogen bonding of stearic acid with ethanol, dimethyl sulfoxide, and acetonitrile in supercritical CO₂”, *Chinese Journal of Chemistry*, **17**(3), pp. 223-230 (1999).
 20. Li, L., Li, Y., Cao, L. and Yang, Ch. “Enhanced chromium (VI) adsorption using nanosized chitosan fibers tailored by electrospinning”, *Carbohydrate Polymers*, **125**, pp. 206-213 (2015).
 21. Zhen-Xing Tang and Lu-E Shi “Adsorption of neutral proteinase on chitosan nano-particles” *Biotechnology and Biotechnological Equipment* Taylor and Francis, **21**, pp.223-228 (2007).
 22. Demarchi, C.A., Debrassi, A., Dal Magro, J., Neddelko, N., Ślowska-Waniewska, A., Dtuzewski, P., Greneche, J.M. and Rodrigues, C.A. “Adsorption of Cr (VI) on crosslinked chitosan-Fe (III) complex in fixed-bed systems”, *Journal of Water Process Engineering*, **7**, pp. 141-152 (2015).
 23. Bhattacharyya, K.G. and Sharma, A. “Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder”, *Journal of Hazardous Materials*, **113**(1-3), pp. 97-109 (2004).
 24. Kaya, K., Pehlivan, E., Schmidt, C. and Bahadir, M. “Use of modified wheat bran for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions”, *Food Chemistry*, **158**, pp. 112-117 (2014).
 25. Avila, M., Burks, T., Akhtar, F., Göthelid, M., Lansäker, P.C., Toprak, M.S., Muhammed, M. and Uheida, A. “Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, **245**, pp. 201-209 (2014).
 26. Sari, A., Tuzen, M., Uluözlü, Ö.D. and Soylak, M. “Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass”, *Biochemical Engineering Journal*, **37**(2), pp. 151-158 (2007).
 27. Rangabhashiyam, S. and Selvaraju, N. “Efficacy of unmodified and chemically modified *Swietenia mahagoni* shells for the removal of hexavalent chromium from simulated wastewater”, *Journal of Molecular Liquids*, **209**, pp. 487-497 (2015).
 28. Eddy, M.A., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd ed., Newyork: McGraw-Hill (1995).
 29. Shyaa, A.A., Hasan, O.A. and Abbas, A.M. “Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution”, *Journal of Saudi Chemical Society*, **19**(1), pp. 101-107 (2015).
 30. Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z. and Heikkinen, H. “Selective adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles”, *International Journal of Biological Macromolecules*, **61**, pp. 251-263 (2013).
 31. Sirajuddin Kakakhel, L., Lutfullah, Gh., Bhangar, M.L., Shah, A. and Niaz, A. “Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, **148**(3), pp. 560-565 (2007).