

حذف یون مس (II) از محلول‌های آبی توسط نانو کامپوزیت $TiO_2/bentonite$

اصلاح‌شده با پلیمرهای آلی

سوسن صمدی^{۱*}، سهیلا قدرت‌نیا^۱، حمیدرضا منتظری هدش^۱، سیدامیرعباس ذکریا^۲^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران^۲ باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۴

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۰/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۰۷

چکیده

به منظور بررسی اثر پلیمرهای پکتین و دکستران بر روی ظرفیت جذب نانو جاذب $TiO_2/bentonite$ ، دو نانو کامپوزیت $TiO_2/pectin/bentonite$ و $TiO_2/dextran/bentonite$ به روش سل-ژل ساخته شد. بررسی آن‌ها توسط اسپکتروسکوپی FT-IR تأیید کننده ریزساختار مورد انتظار و نتایج XRD تأیید کننده تشکیل فاز بلورین آنتاز تیتانیا و همچنین ساختار بلوری بنتونیت بود. تصاویر FESEM تشکیل نانو ذرات TiO_2 را نشان داد. از این دو نانو کامپوزیت برای حذف یون مس (II) از آب استفاده و عوامل مؤثر بر حذف بررسی و بهینه‌سازی شدند که برای هر دو نانو کامپوزیت بیشینه حذف در $pH=7$ مقدار جاذب 0.4 گرم و دما $25^\circ C$ است؛ اما زمان تماس برای دو نانو کامپوزیت $TiO_2/pectin/bentonite$ و $TiO_2/dextran/bentonite$ به ترتیب برابر ۲۰ و ۳۰ دقیقه و ظرفیت جذب برابر $40/16$ و $22/12$ به دست آمد. بررسی اثر یون‌های مزاحم هیچ تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی راندمان حذف نداشت. نتایج نشان داد که جذب سطحی Cu^{2+} توسط نانو کامپوزیت‌های $TiO_2/pectin/bentonite$ و $TiO_2/dextran/bentonite$ از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش تبعیت می‌کنند.

کلمات کلیدی: مس (II)، حذف، بنتونیت، دکستران، پکتین.

۱- مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین یک مسئله زیست‌محیطی جهانی است که به واسطه فعالیت‌هایی مانند بهره‌برداری از معادن، صنعتی شدن و شهرنشینی در سرتاسر کره زمین افزایش یافته است [۱]. میزان سمی بودن فلزات در شرایط مختلف متفاوت و تابع عواملی چون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است [۲]. مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای همه موجودات مسمومیت ایجاد می‌کند. فعالیت‌های بشری مانند معدن‌کاوی، ذوب فلزات، کاربرد لجن فاضلاب‌های خانگی و صنعتی در زمین‌های کشاورزی، استفاده از مس به‌عنوان قارچ‌کش و آفت‌کش، موجب آلوده شدن آب‌و خاک به این فلز می‌شود [۳].

اگر مس بیش از حد به بدن برسد، در جذب آهن و روی ایجاد اختلال می‌کند و باعث کم‌خونی و فقر آهن شده و بر باروری اثر منفی می‌گذارد [۴-۵]. سازمان بهداشت جهانی^۱ مقدار ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر مس را در آب شهری مجاز تعیین کرده است [۶]. روش‌های مختلف و متعددی برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد. از مهم‌ترین روش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، استخراج با حلال و جذب اشاره کرد [۷]. اغلب این روش‌ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه‌ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، نیاز به انرژی و فضای زیاد هستند [۸]. در بین این روش‌ها، جذب به دلیل آنکه روشی ساده، کم‌هزینه و مؤثر برای حذف یون فلزات سنگین در غلظت‌های کم و متوسط است، در سال‌های اخیر توجه محققان زیادی را به خود جلب نموده‌اند [۹]. جذب سطحی به‌وسیله نانو ذرات و نانو کامپوزیت‌ها یک تکنولوژی سازگار با محیط است که طی سالیان اخیر به‌عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰].

تاکنون مواد مختلفی مانند WO_3 ، Fe_2O_3 ، MoS_2 ، CdS ، ZnO ، ZrO_2 و TiO_2 و کامپوزیت‌های آن‌ها به‌عنوان فوتوکاتالیست، برای تجزیه آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱]. در این بین دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری آن در شرایط سخت، در دسترس بودن آن از نقطه نظر تجاری، فرم‌های چندشکلی با فعالیت نوری بالا، امکان پوشش نازک بر روی جسم جامد نگهدارنده و سهولت آماده‌سازی در آزمایشگاه یکی از معروف‌ترین و امید بخش‌ترین این مواد است، ضمن آنکه توانایی جذب سطحی فلزات سنگین از آب را نیز دارد [۱۲]. از این رو در طول دهه گذشته، نانو کامپوزیت‌های تهیه شده از بنتونیت و نانو ذرات تیتانیا برای تصفیه آب و فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ماگیورسی و همکارانش از خاک بنتونیت به‌عنوان جاذب و از TiO_2 به‌عنوان فوتوکاتالیست استفاده کرده و نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{bentonite}$ را تهیه نمودند. او از این نانو کامپوزیت برای جداسازی ۲-کلروفل در محیط‌های آبی استفاده نمود. آن‌ها ثابت کردند که می‌توان از این نانو کامپوزیت برای جداسازی و اکسیداسیون مواد آلی موجود در آب استفاده نمود [۱۳-۱۴].

انتظار می‌رود استفاده از ماتریس‌های مختلف پلیمری در ساخت نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{bentonite}$ ظرفیت جذب آن را افزایش دهد. علت این امر را می‌توان در توان بالای پلیمر در جذب سطحی و افزایش سطح و توزیع لایه‌های بنتونیت در ماتریس پلیمری و در نتیجه اتصال سطحی آن‌ها و تقویت خواص پلیمری-بنتونیت جستجو نمود [۱۵-۱۶]. از طرف دیگر ماتریس پلیمری می‌تواند پایداری ترمودینامیکی سل تیتانیا را افزایش داده و موجب کاهش حساسیت پایداری کلونیدها به یون‌های ناخالص شود [۱۷]. دکستران یک پلیمر غیر سمی بوده و حتی در درمان‌های پزشکی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرمول مولکولی دکستران $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{OH}$ مشخص می‌کند که تعداد اکسیژن در ساختار آن نسبتاً بالا است. جفت الکترون‌های آزاد روی اکسیژن،

¹World Health Organization (WHO)

توانایی جذب سطحی فلزات سنگین را داشته، لذا جاذب مناسبی به نظر می‌رسد. این خصوصیت در پلیمر پکتین نیز مشاهده می‌گردد. پکتین یک پلیمر طبیعی و کاملاً غیر سمی است که در صنایع غذایی و پزشکی کاربردهای فراوانی دارد. هر دو نوع پلیمر کاملاً سازگار با محیط زیست هستند.

در این تحقیق تأثیر پلیمرهای آلی پکتین و دکستران در افزایش ظرفیت جذب نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{bentonite}$ مورد بررسی قرار گرفته و عوامل مؤثر بر فرآیند حذف یون مس (II) همچون pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما، بررسی و بهینه‌سازی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

تیتانیوم (IV) ایزوپروپوکساید (TTIP) و نمک $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ از شرکت مرک تهیه شدند. پلیمرهای پکتین (دی-گلاکترونیک اسید) ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$) و دکستران ($\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{OH}$) از زیگما-آلدریج با خلوص ۹۹٪ تهیه گردیدند. مواد بدون خلص سازی بیشتر استفاده شدند. خاک بنتونیت از شرکت پیشگامان فناوری آسیا تهیه گردید.

جهت سنتز و بررسی نانو کامپوزیت‌های مذکور، دستگاه سانتریفوژ مدل Universal320Hettich، حمام اولتراسونیک مدل Elmasonic60H، دستگاه اولتراسونیک (Ultrasonic Cleaner) کمپانی ELMA آلمان، آسیاب سیاره‌ای مدل PM100Retsch، اسپکتروفتومتری فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Tensor 27 Bruker، دستگاه پراش اشعه X (XRD) مدل Philips PW 1800 Diffractometer، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM3200 ساخت شرکت KYKY و دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای مدل 990 ساخت شرکت PG کشور انگلستان، مورد استفاده قرار گرفت. روش ساخت تیتانیوم دی‌اکسید به روش سل-ژل مطابق روش آبرومند و همکاران صورت گرفته است [۱۸]. بدین ترتیب، ۱۲/۸mL اتانول و ۰/۲۵g پلی‌وینیل‌پیرولیدون و ۵mL TTIP به یکدیگر افزوده و حل شدند (محلول شماره ۱). برای تهیه محلول شماره ۲، ۶/۴mL اتانول، مقدار مشخصی آب دیونیزه و نیتریک‌اسید به یکدیگر اضافه و حل شدند. محلول ۲ تحت اختلاط شدید توسط اولتراسونیک طی زمان ۳۰ دقیقه به محلول شماره ۱ به صورت قطره‌قطره اضافه شد تا سل TiO_2 حاصل شود. ۲g خاک بنتونیت به مدت ۳ ساعت در کوره در دمای 550°C قرار داده شد تا ناخالصی‌های آلی آن در اثر سوختن از بین برود. سپس مقدار مناسبی آب مقطر به آن افزوده شد تا به شکل دوغاب درآید. سل TiO_2 به خاک اشباع بنتونیت افزوده و به مدت یک ساعت هم زده شد. نمونه حاصل در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت در کوره کلسینه شد تا TiO_2 آمورف به حالت بلوری تبدیل شود. پس از سرد شدن، نمونه توسط آسیاب ماهواره‌ای سائیده شد تا پودر $\text{TiO}_2/\text{bentonite}$ حاصل شود. ۰/۱۸g پلیمر پکتین و دکستران هر کدام به‌طور جداگانه، به ۱۰mL اتانول مطلق افزوده و حل شد. مقدار مشخصی $\text{TiO}_2/\text{bentonite}$

سنتز شده به هر یک از محلول‌ها افزوده و هم زده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود و در حمام اولتراسونیک به مدت ۲ ساعت قرار گرفت و سپس در دمای محیط خشک شد. نمونه خشک‌شده در هاون چینی ساییده و جهت آزمایش‌های بعدی نگهداری شد.

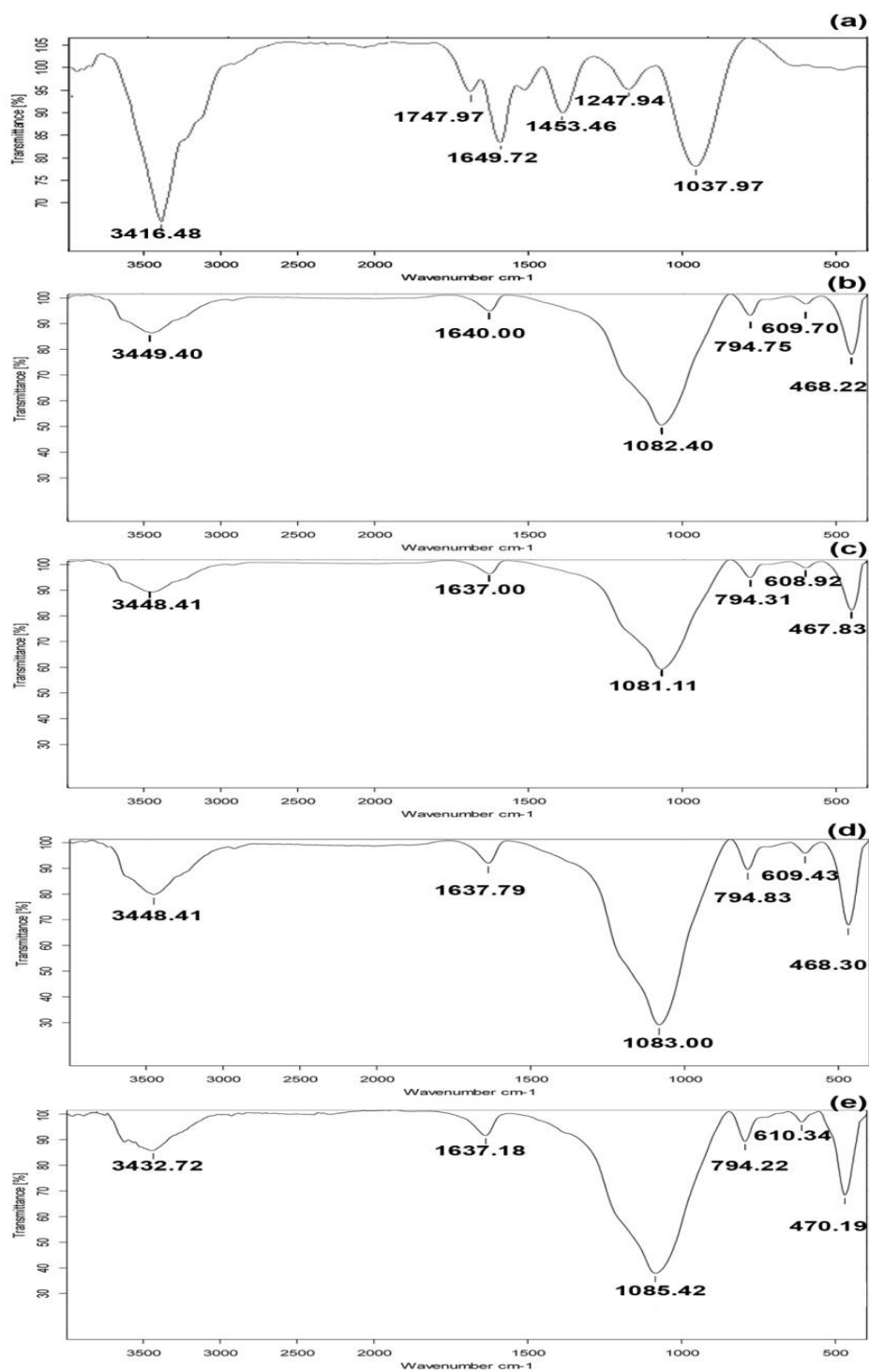
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده

اسپکترورفتومتری فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در یک ترکیب به کار می‌رود. طیف‌های FT-IR بنتونیت، $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$ در گستره‌ی $4000-400\text{cm}^{-1}$ به ترتیب در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

پیک واقع در 1083cm^{-1} مربوط به کششی Si-O-Si و در ناحیه‌ی 468cm^{-1} مربوط به کششی Si-O-Si خمشی در بنتونیت است. پیک نسبتاً پهن $2800-3800\text{cm}^{-1}$ را می‌توان به گروه OH در ساختار کریستالی بنتونیت باوجود پیوندهای Si-O-H و Ti-O-H و همچنین آب جذب سطحی شده روی بنتونیت نسبت داد که به دلیل فراوانی بالای گروه‌های هیدروکسیل و نزدیک بودن محل پیدایش پیک‌ها، تداخل پیدا کرده و پیک پهن با شدت بالا مشاهده می‌شود [۱۹-۲۰].

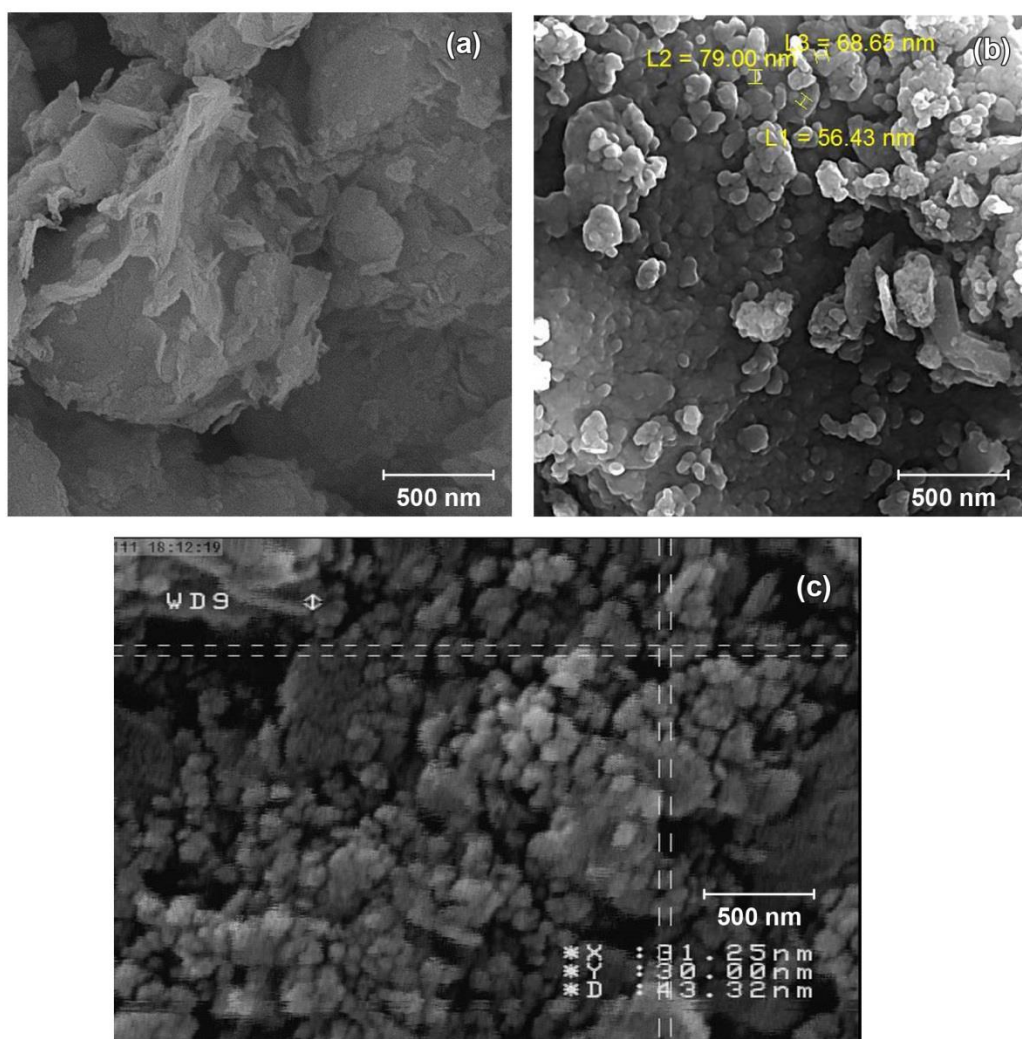
باند‌های جذبی در حدود ۴۷۰، ۶۱۰ و 795cm^{-1} مربوط به حالت کششی Ti-O هستند [۲۱]. نوارهای ناحیه‌ی 1638cm^{-1} و 3448cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل (OH) از آب جذب شده در سطح TiO_2 و ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی (OH) TiO_2 هستند [۲۲]. مشاهده پیک‌های مربوط به بنتونیت در شکل‌های ۱b و ۱d وجود بنتونیت در نانو کامپوزیت‌های سنتز شده را تأیید می‌کند. عدم وجود پیک‌های اضافی در محدوده‌ی ۱۷۰۰ تا ۲۸۰۰ نیز که محل پیدایش پیک‌های گروه‌های دوگانه و غیراشباع است، خلوص نمونه و عدم ناخالصی در بنتونیت و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده است. شکل‌های ۱b و ۱c طیف FT-IR نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ را به ترتیب قبل و بعد از جذب سطحی یون مس (II) نشان می‌دهد. تفاوت ایجاد شده در شدت پیک‌ها را می‌توان به جذب یون نسبت داد. این شرایط در شکل‌های ۱d و ۱e برای نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ نیز مشاهده می‌گردد که علت آن را نیز می‌توان به جذب سطحی یون مس (II) نسبت داد.



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به (a) بنتونیت، (b) و (c) نانو کامپوزیت TiO_2 /pectin/bentonite قبل و بعد از جذب یون، (d) و (e) نانو

کامپوزیت TiO_2 /dextran/bentonite قبل و بعد از جذب یون

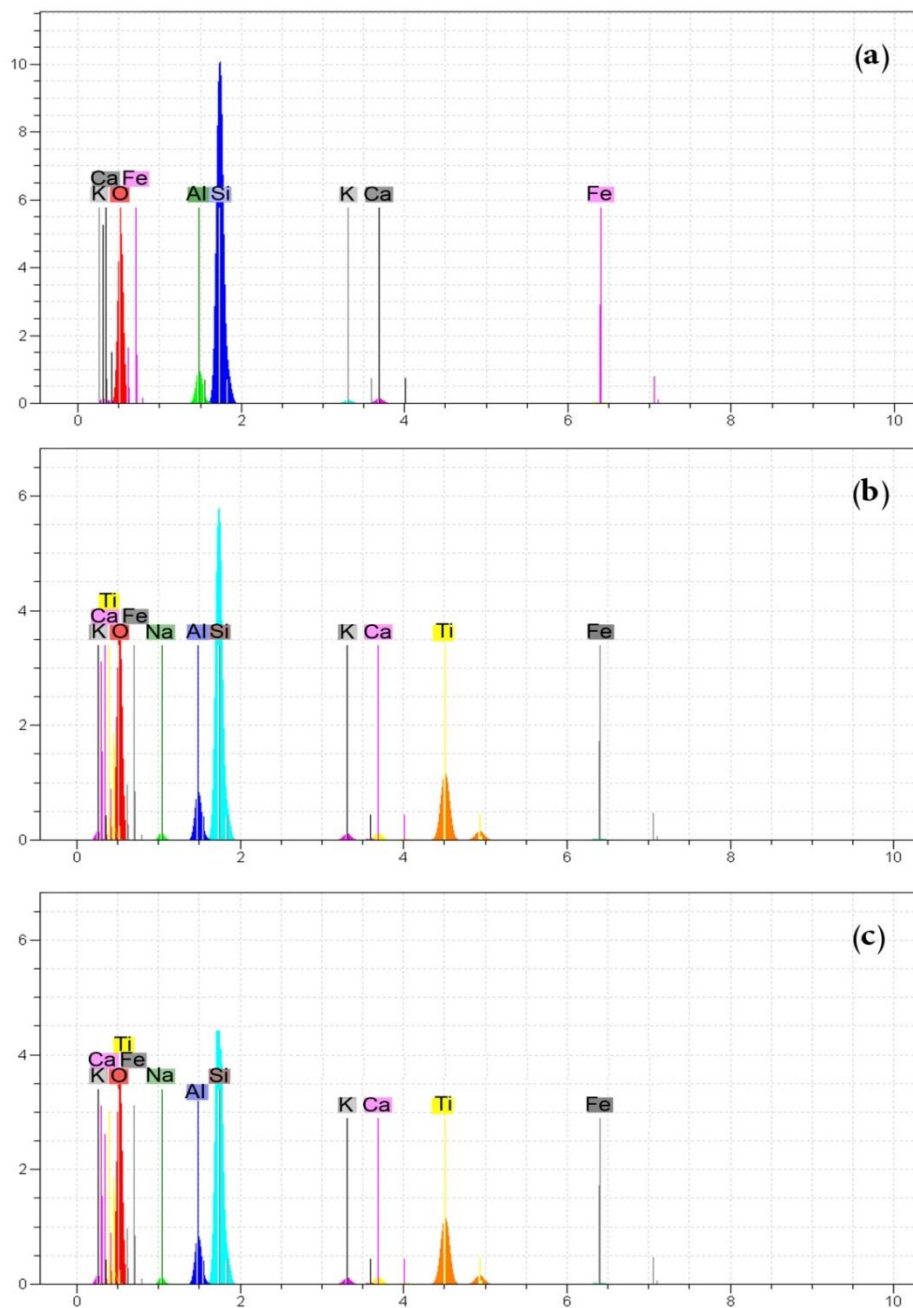
مورفولوژی سطح بنتونیت و نانو کامپوزیت‌های سنتز شده توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM مربوط به بنتونیت، TiO_2 /pectin/bentonite و TiO_2 /dextran/bentonite در شکل ۲ نشان داده شده است.



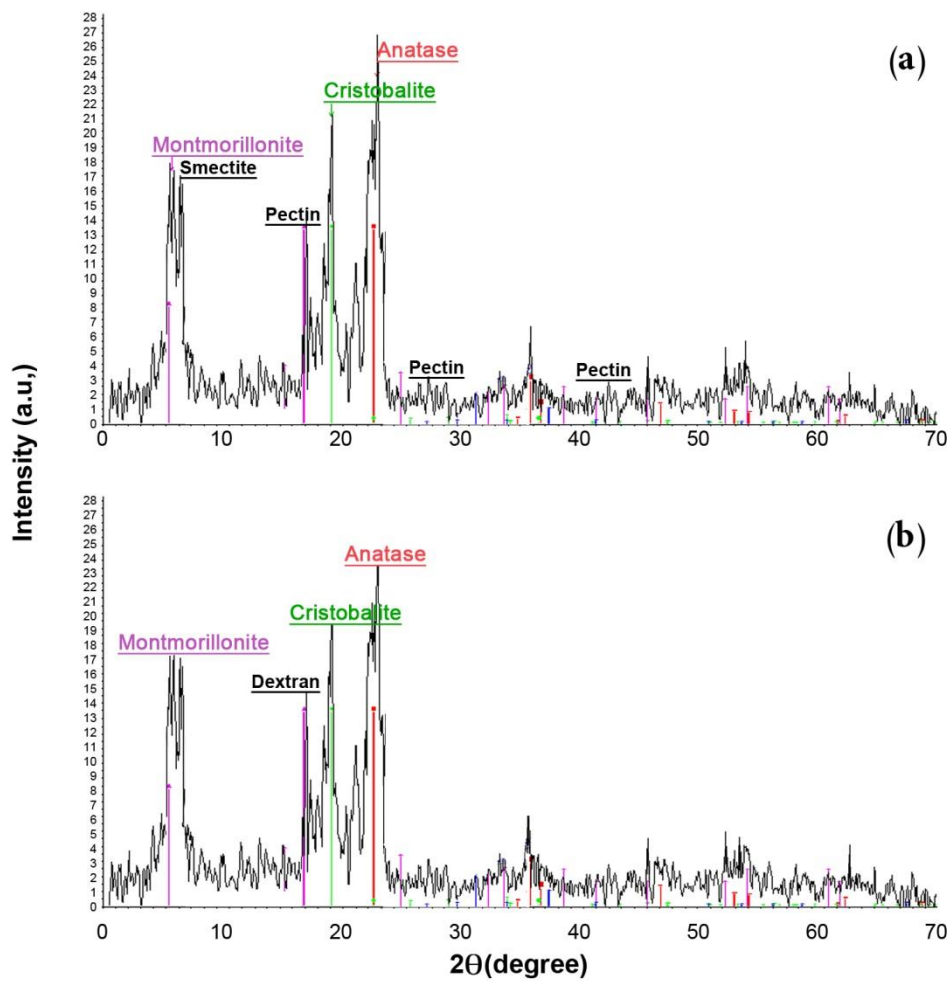
شکل ۲- تصاویر SEM (a) بنتونیت و نانو کامپوزیت‌های (b) $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و (c) $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$

ساختار صفحه‌ای بنتونیت که به نظر می‌رسد به صورت لایه‌هایی روی هم قرار گرفته، در شکل ۲a مشاهده می‌گردد. در شکل‌های ۲b و ۲c ساختار لایه‌ای بنتونیت کاملاً مشخص بوده و نانو ذرات تشکیل شده را می‌توان به نانو ذرات TiO_2 ارتباط داد. گزارش‌های مشابهی در ارتباط با شکل کروی نانوذرات TiO_2 منتشر شده که این استنباط را تأیید می‌کند [۲۳-۲۶]. استفاده از پلیمرهای مختلف روی ابعاد و محدوده پراکندگی اندازه ذرات تأثیرگذار است. ابعاد نانو ذرات تیتانیای تشکیل شده در حضور دکستران کمتر، یکنواخت‌تر و پراکندگی اندازه ذرات بسیار کوچک‌تر از نانو ذرات تشکیل شده در حضور پکتین است. ضمن آنکه تشکیل نانو ذرات تیتانیا، سنتز نانو کامپوزیت را تأیید می‌کند. شایان‌ذکر است هرچقدر اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، سطح ویژه افزایش می‌یابد که این امر از نظر جذب سطحی مطلوب است. بدیهی است که با قرار گرفتن نانو ذرات TiO_2 ، پکتین و دکستران بر روی بنتونیت، ساختار لایه‌ای تا حدودی پوشانده شده است. آنالیز عنصری EDS بنتونیت، نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$ در شکل ۳ نشان داده شده و حضور عناصر مورد انتظار

را تأیید می‌کند. همان‌گونه که در شکل نیز مشخص است، علاوه بر تمامی عناصر موجود در بنتونیت، عنصر Ti در دو نانو کامپوزیت سنتز شده، وجود دارد.



شکل ۳- آنالیز EDS بنتونیت و نانو کامپوزیت‌های (a) بنتونیت و (b) TiO_2 /pectin/bentonite و (c) TiO_2 /dextran/bentonite



شکل ۴- الگوی XRD نانو کامپوزیت های TiO_2 /pectin/bentonite (a) و TiO_2 /dextran/bentonite (b)

برای بررسی ساختار بلوری نانو کامپوزیت های سنتز شده از آنالیز XRD استفاده گردید. الگوی XRD دو نانو کامپوزیت TiO_2 /pectin/bentonite و TiO_2 /dextran/bentonite در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک با شدت بسیار بالا مربوط به فاز آناتاز TiO_2 در ناحیه $2\theta = 25^\circ$ (طبق کارت استاندارد شماره ۲۱۱۲۷۲) و دو پیک مونتوریلونیت و کریستوبالیت که به ترتیب در ناحیه $2\theta = 6/49^\circ$ و $2\theta = 21/29^\circ$ قرار دارند، مربوط به بنتونیت هستند. پیک واقع در $2\theta = 8^\circ$ در شکل ۴a و ۴b را می توان به اسمکتیت^۱ (دسته ای بزرگ از کانی های خاک رس) نسبت داد [۲۷]. در شکل ۴a پیک های واقع در 2θ حدود ۱۸/۵، ۲۸ و ۴۰/۱ را می توان به پکتین [۲۸] و در شکل ۴b، پیک واقع در $2\theta = 18^\circ$ را به دکستران نسبت داد [۲۹].

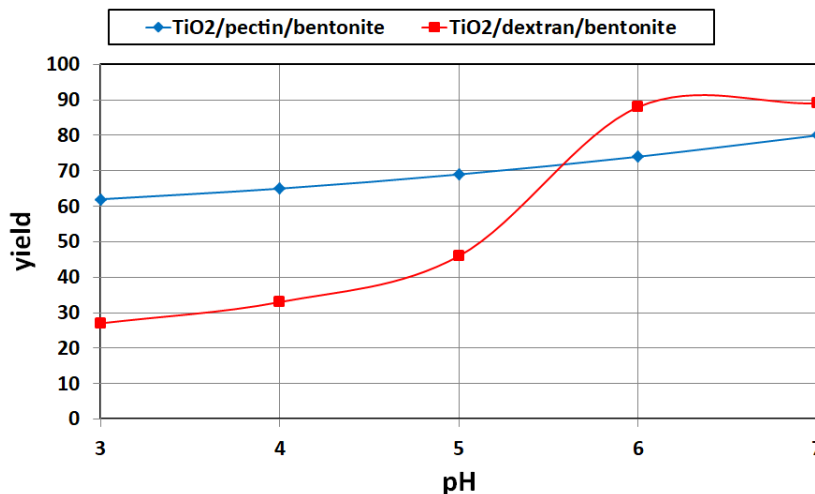
^۱ Smectite

۳-۲- مطالعه فرآیند حذف با استفاده از نانو کامپوزیت‌های سنتز شده

محلول‌های استوک مس (II) با استفاده از $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد. مطالعات در یک بالن حاوی ۱۰۰ mL از محلول ۵۰ ppm یون فلزی و ۰/۰۲ گرم جاذب انجام شده است. جهت یافتن شرایط بهینه دستیابی به بیشترین راندمان حذف، اثر عوامل مؤثر نظیر pH محلول، زمان تماس، مقدار جاذب و حجم محلول مورد بررسی قرار گرفت. بدین صورت که یک پارامتر متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد.

۳-۲-۱- بررسی اثر pH

غلظت یون هیدرونیوم در محلول، بار سطحی نانو کامپوزیت را تغییر داده و در نتیجه بر روی راندمان حذف تأثیر گذار است. جهت بررسی این اثر، محدوده ۳-۷ pH بر روی جذب یون مس (II) مورد بررسی قرار گرفت. در pHهای بزرگ‌تر از ۷ این یون به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند؛ بنابراین مورد بررسی قرار نگرفت. نتایج حذف یون مس توسط نانو جاذب‌های $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ در شکل ۵ نشان داده شده است.



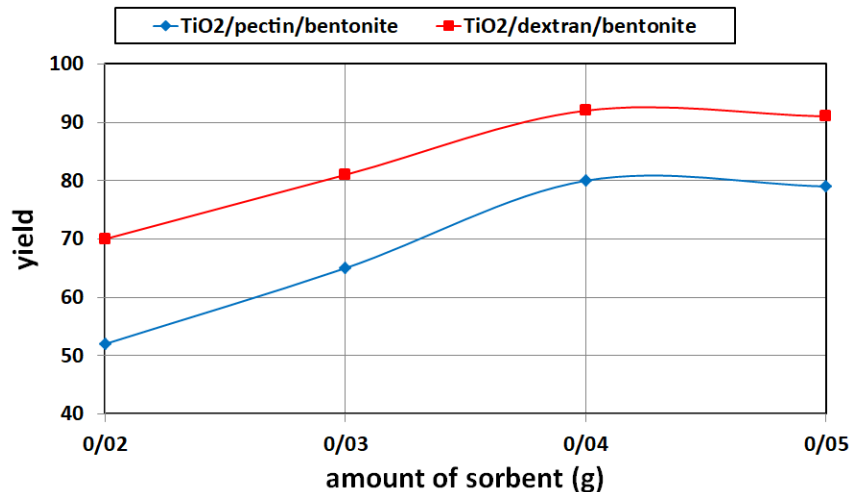
شکل ۵- بررسی اثر pH بر حذف یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ (a) و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ (b) (شرایط آزمایش: ۰/۰۲g جاذب، ۱۵min زمان تماس و دما ۲۵°C)

همان‌گونه که مشخص است، با افزایش pH، مقدار حذف یون توسط نانو جاذب‌های سنتز شده بیشتر و در pH=۷ بیشترین میزان حذف توسط نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ مشاهده می‌گردد؛ اما بالاترین درصد حذف یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ در pHهای ۶ و ۷ مشاهده می‌گردد. بدیهی است در pHهای اسیدی یون‌های H^+ با یون‌های مس (II) در اشغال سایت‌های فعال سطح نانو جاذب‌های سنتزی در رقابت بوده و راندمان حذف را کاهش می‌دهند. از طرف دیگر با جذب سطحی یون هیدرونیوم روی سطح نانو جاذب در pHهای اسیدی، بار مثبت روی سطح، به دلیل دافعه

الکترواستاتیکی، از جذب کاتیون‌های مس روی سایت‌های آزاد نیز ممانعت به عمل می‌آورند. در نتیجه $\text{pH}=7$ به‌عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

۳-۲-۲- بررسی اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر تغییر مقدار جاذب بر حذف یون فلزات سنگین از آب، فرآیند حذف برای مقادیر ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ گرم از نانو کامپوزیت‌های سنتز شده به‌طور جداگانه و در $\text{pH}=7$ ، تکرار شد. نتایج حذف یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است بیش‌ترین درصد حذف یون مس در مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم برای هر دو نوع نانو کامپوزیت سنتز شده حاصل شد. بدیهی است که افزایش مقدار جاذب با افزایش سایت‌های فعال برای جذب یون‌ها همراه بوده و راندمان حذف افزایش می‌یابد البته تا زمانی که تمامی یون‌های موجود در نمونه جذب سطحی شده و بعد از آن افزایش بیشتر جاذب تأثیری بر راندمان حذف نخواهد داشت.



شکل ۶- بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های (a) $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و (b)

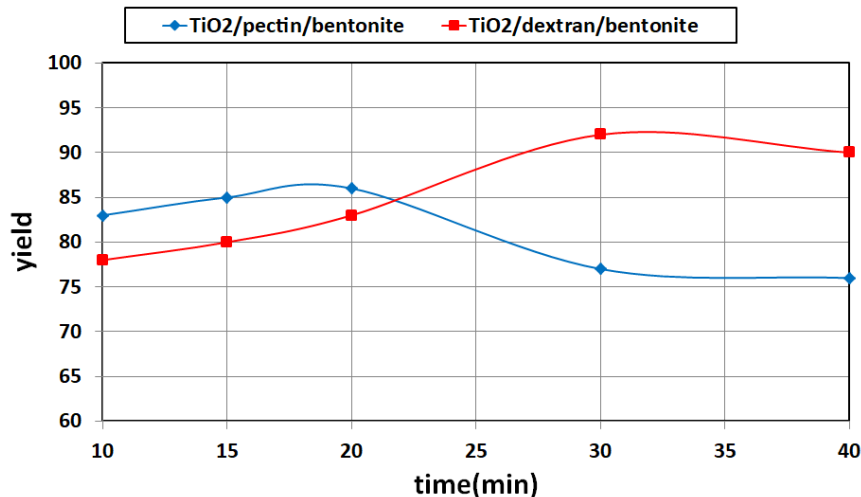
$\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ (شرایط آزمایش: $\text{pH}=7$ ، زمان تماس و دما 25°C)

۳-۲-۳- بررسی اثر زمان تماس

برای جذب سطحی یون‌های مس (II)، به زمان کافی برای برخورد با سایت‌های فعال روی نانو جاذب‌ها نیاز است؛ بنابراین فرآیند حذف یون مس (II) در زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه به‌طور جداگانه تکرار شد. نتایج حذف یون فلز سنگین موردنظر توسط نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌گونه که مشخص است بیش‌ترین درصد حذف یون‌های مس (II) برای نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ در زمان‌های به ترتیب برابر با ۲۰ و ۳۰ دقیقه حاصل شد. بدیهی است که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد. زیرا یون‌های موجود در محلول فرصت بیشتری جهت جذب شدن در سایت‌های فعال جاذب

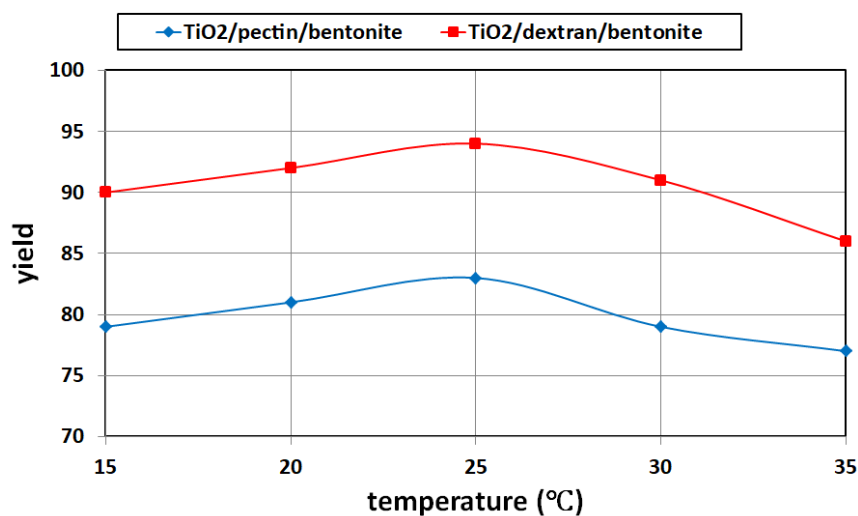
را دارند، اما پس از جذب سطحی یون‌ها، افزایش بیشتر زمان تأثیری بر راندمان حذف نخواهد داشت. نتایج نشان می‌دهد که نوع پلیمر روی زمان حذف یون نیز تأثیرگذار است. چنانچه از پلیمر پکتین استفاده گردد، زمان بهینه نسبت به پلیمر دکستران کاهش می‌یابد که این امر از نقطه نظر فرآیند حذف بسیار مطلوب است.



شکل ۷- بررسی اثر زمان تماس بر حذف یون مس توسط نانو کامپوزیت‌های (a) TiO₂/pectin/bentonite و (b) TiO₂/dextran/bentonite (شرایط آزمایش: pH=۷، مقدار جاذب و دما ۰/۰۴g و ۲۵°C)

۳-۲-۴- بررسی اثر دما

برای بررسی اثر تغییر دما بر حذف یون فلزات سنگین از آب، فرآیند حذف در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد تکرار شد. نتایج حذف یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های TiO₂/pectin/bentonite و TiO₂/dextran/bentonite در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- بررسی اثر دما بر حذف یون مس توسط نانو کامپوزیت‌های (a) TiO₂/pectin/bentonite و (b) TiO₂/dextran/bentonite (شرایط آزمایش: pH=۷، مقدار جاذب، زمان تماس پکتین و دکستران به ترتیب ۲۰ و ۳۰ دقیقه)

همان‌گونه که مشخص است بیشترین درصد حذف یون‌های مس (II) برای نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد حاصل شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما تا 25°C ، راندمان حذف بهبود می‌یابد. احتمالاً تأمین انرژی فعال‌سازی اولیه، سبب افزایش راندمان حذف شده است؛ اما افزایش بیشتر دما باعث کاهش راندمان می‌شود. این امر احتمالاً به دلیل گرمازا بودن واکنش است؛ بنابراین دمای 25°C به‌عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد.

شایان‌ذکر است که شرایط بهینه به‌دست‌آمده در تمامی موارد برای هر دو نانو کامپوزیت یکسان است، به‌جز زمان تماس که برای نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ ده دقیقه بیشتر از نانو کامپوزیت دیگر است، اما توجه به این نکته ضروری است که در تمامی موارد راندمان حذف توسط نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ بیشتر از نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ است. این امر از نقطه نظر اقتصادی و فرآیند حذف بسیار حائز اهمیت است. بر اساس بالاترین راندمان حذف یون مس (II) توسط دو نانو جاذب سنتزی، مقدار ظرفیت جذب برای دو نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ به ترتیب برابر $40/16$ و $22/12$ میلی‌گرم Cu^{2+} بر گرم جاذب به دست آمد.

۳-۳- اثر یون‌های مزاحم

برای بررسی اثر مزاحمت یون‌های دیگر، فرآیند حذف یون مس (II)، در حضور یون‌های Ni^{2+} ، Mg^{2+} ، Cd^{2+} ، Ag^+ ، K^+ و PO_4^{3-} با غلظت صد برابر مولی نسبت به یون مس (II)، به‌عنوان یون مزاحم، در شرایط بهینه، به‌طور جداگانه تکرار شد. نتایج در جدول ۱ بیان شده است.

جدول ۱. بررسی اثر یون‌های مزاحم بر حذف یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$

Interfering ion	[Cu ²⁺] ^a ±%RSD	
	TiO ₂ /pectin/bentonite	TiO ₂ /dextran/bentonite
Ag ⁺	21±1/05	15±1/06
Cd ²⁺	24±1/14	16±1/09
Mg ²⁺	19±1/36	19±1/15
Ni ²⁺	22±2/01	17±1/12
K ⁺	25±1/13	21±1/04
PO ₄ ³⁻	20±1/09	16±1/12

^a Remaining amount (µg/L)

چنانچه تغییر راندمان حذف در حضور عوامل مزاحم حدود ۵٪ ± باشد، تأثیر یون‌های مزاحم قابل چشم‌پوشی است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد حضور یون‌های مختلف بر روی جذب یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌ها تأثیر چندانی نداشته و درصد

حذف مناسب و قابل قبول است. به عبارت دیگر توانایی نانو کامپوزیت سنتز شده در حذف یون مس بسیار مناسب بوده و حضور یون‌های مزاحم دیگر، بر روی فرآیند حذف تأثیر چندانی ندارد.

۳-۴- بررسی تکرارپذیری روش

برای بررسی تکرارپذیری روش، فرآیند حذف یون مس (II) در شرایط بهینه توسط نانو کامپوزیت‌های سنتز شده، به‌طور جداگانه، ۵ بار تکرار شد. راندمان حذف در هر مرتبه محاسبه و مقادیر %RSD برای $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ به ترتیب برابر ۲/۶۶ و ۱/۲۹ به دست آمد. همان‌گونه که مشخص است، نتایج رضایت‌بخش بوده و حذف یون مس (II) توسط هر دو نانو کامپوزیت بکار برده شده، از تکرارپذیری مناسبی برخوردار است، اما تکرارپذیری روش توسط نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{dextran}/\text{bentonite}$ بسیار مناسب‌تر از نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin}/\text{bentonite}$ است.

۳-۵- بررسی ایزوترم‌های جذبی

امروزه برای توصیف رفتار جاذب، معادلات و ایزوترم‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است. در این تحقیق ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. تئوری لانگمویر بر اساس لایه‌های جذب شده تک مولکولی بوده و بیشتر برای جذب در فشارهای پایین و دماهای نسبتاً بالا کاربرد دارد. مایع حاوی ماده جذب‌شونده به غلظت C_0 (به واحد mg/lit یا ppm) برای مدت کافی در تماس با جاذب قرار گرفته و مقدار غلظت جذب شونده به C_e (با همان واحد) کاهش پیدا می‌کند. با تعریف q_e به صورت مقدار میلی‌گرم جذب شونده به ازای واحد جرم جاذب می‌توان نوشت:

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

V حجم محلول برحسب لیتر و W مقدار جاذب برحسب گرم است و آن را می‌توان به صورت معادله ۲ نوآرایی نمود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{\max}} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (2)$$

q_e مقدار فلز جذب شده در شرایط تعادلی (mg/g)، q_{\max} ظرفیت جذب (mg/g)، K_L ثابت تعادل جذب لانگمویر (L/mg) و C_e غلظت تعادلی یون جذب شده، هستند. ایزوترم لانگمویر یکی از پرکاربردترین مدل‌ها برای بررسی رفتار تعادلی سیستم‌های جذب سطحی است. اما باید توجه داشت فرضیاتی که لانگمویر معادله خود را بر اساس آن‌ها بیان کرده، نمی‌تواند همیشه درست باشد؛ زیرا در اغلب موارد وجود نقص ساختاری در سطح جاذب مانع یکنواختی کامل آن می‌شود. علاوه بر این، مولکول‌های جذب‌شونده خنثی نیستند؛ بنابراین برهم‌کنش بین این ذرات را نمی‌توان همیشه نادیده گرفت. از طرف دیگر در فشارهای بالای گاز و یا غلظت‌های بسیار زیاد محلول، ذرات جذب شونده می‌توانند بر روی مولکول‌های جذب‌شده لایه اول

به صورت فیزیکی جذب سطحی شوند. زمانی که مکان‌های جاذب یکسان و سطح یکنواخت باشد، رابطه لانگمویر به خوبی جوابگو بوده و با آزمایش‌های تجربی نیز سازگار است. ولی در صورت ناهمگن بودن سطح، رابطه لانگمویر نمی‌تواند مناسب باشد. ایزوترم فروندلیش انرژی سطحی را ناهمگن فرض نموده و عبارت انرژی که در معادله لانگمویر ثابت بوده را به عنوان تابعی از پوشش سطح در نظر می‌گیرد. معادله فروندلیش یک معادله تجربی است که برای توصیف داده‌های جذب بسیار دقیق است. ایزوترم فروندلیش به صورت معادله ۳ بیان می‌شود:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

K و n ثابت‌های وابسته به دما هستند. فرم خطی معادله ۳ به صورت معادله ۴ است.

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log} C_e \quad (4)$$

K_F ثابت ایزوترم فروندلیش، C_e غلظت تعادلی جذب شونده، q_e مقدار یون جذب شده به ازای گرم جاذب در حالت تعادل (mg/g) و $1/n$ نشان‌دهنده شدت جذب یا ناهمگنی سطح است. اگر $n=1$ باشد، تقسیم‌بندی مابین دو فاز مستقل از غلظت و اگر $1/n < 1$ باشد مشابه ایزوترم معمولی لانگمویر و جذب معمولی است. اگر $1/n > 1$ باشد نشان‌دهنده وابستگی جذب است. چنانچه n بین ۱ تا ۱۰ باشد، نشان‌دهنده جذب مطلوب است. اگرچه که در معادله فروندلیش اثر ناهمگنی سطح در نظر گرفته شده است ولی افزایش غلظت ماده (P) باعث افزایش مقدار ماده جذب شونده می‌شود، در صورتی که در عمل چنین افزایش مداومی وجود ندارد. این موضوع ایراد عمده معادله فروندلیش به شمار می‌رود [۳۰-۳۱].

جهت بررسی ایزوترم‌های جذبی یون مس (II) روی نانو جاذب سنتز شده، در شرایط بهینه غلظت‌های ۸-۲ ppm از یون Cu^{2+} به طور جداگانه مورد آزمایش قرار گرفته و مقدار C_0 ، C_e و q_e محاسبه شد. بر اساس معادلات ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش، منحنی‌های مربوطه رسم و ثابت‌های هر دو معادله محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حذف یون مس (II) بر روی نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$ از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش تبعیت می‌کنند.

جدول ۲. ثابت ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیش برای حذف یون مس (II) توسط دو نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و

Nanocomposite	$\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$					
	Langmuir Isotherm			Ferundich Isotherm		
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	K_L	R^2	n	K_f	R^2
$\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$	۴۰/۱۶	۰/۰۹	۰/۹۶۷۷	۰/۳۴۲	۴/۳۰۱	۰/۹۵۶۳
$\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$	۲۲/۱۲	۰/۴۰۸	۰/۹۴۲۱	۰/۳۴۹	۲۹۷۵/۰۹	۰/۹۶۰۷

۳-۶- مقایسه نانو کامپوزیت‌های ساخته شده با جاذب‌های مختلف

مقایسه بین عملکرد نانو جاذب‌های پیشنهادی با موارد از پیش گزارش شده در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$ دارای توانایی جذب بالایی نسبت به سایر جاذب‌های گزارش شده [۳۲-۳۵] هستند. این امر نشان‌دهنده کاربرد بالقوه نانو جاذب‌های ساخته شده برای حذف یون مس (II) از محلول‌های آبی باشند.

جدول ۳. مقایسه شرایط مختلف برای حذف یون مس (II) توسط جاذب‌های مختلف

منبع	زمان تماس (min)	مقدار جاذب (g)	pH	دما (°C)	$(\text{mg } q_{\text{max}}/\text{Cu}^{2+}/\text{g})$	مواد
[۳۲]	۱۵	۱	<۴	۲۵	۰/۹	Cryptocrystalline magnesite/bentonite clay
[۳۳]	۶۰	۱	<۳	۲۶	۰/۹۴	Ball-milled south African bentonite
[۳۴]	۹۰	۱	۶-۲	۳۰	۱۹/۰۱	Organoclays
[۳۵]	۱۰	۰/۱	۶	۳۰	۳۳/۴۴۴۸	Native bentonite
[۳۵]	۱۰	۰/۱	۶	۳۰	۳۸/۳۱۴۲	Acid activated bentonite
تحقیق حاضر	۲۰	۰/۰۴	۷	۲۵	۴۰/۱۶	$\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$
تحقیق حاضر	۳۰	۰/۰۴	۷	۲۵	۲۲/۱۲	$\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$

۴- نتیجه‌گیری

ارائه یک روش ساده، مؤثر، تکرارپذیر و ارزان‌قیمت برای حذف یون فلزات سنگین، هدف اولیه و اصلی این پروژه است. در این تحقیق با استفاده از بنتونیت، TiO_2 و پلیمرهای پکتین و دکستران، به روش سل-ژل دو نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$ سنتز شد. ساختار نانو کامپوزیت‌های حاصله توسط XRD، SEM و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد که در تمامی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده، TiO_2 به فرم بلوری آناز تشکیل شده است. طیف FT-IR تائید کننده ریزساختار موردنظر و SEM نشان‌دهنده ساختار صفحه‌ای و لایه‌ای بنتونیت و تشکیل نانو ذرات TiO_2 روی آن بود.

از نانو کامپوزیت‌های سنتز شده به‌عنوان جاذب برای حذف یون مس (II) استفاده شد. عوامل مؤثر بر توانایی جذب همچون pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفته و بهینه‌سازی شد. بررسی‌ها نشان داد که یون‌های مزاحم بر روی راندمان استخراج یون مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های سنتزی تأثیر چندانی نداشته و درصد بازیابی مناسب و قابل قبول است. نتایج نشان داد که داده‌های تجربی حاصل از دو نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{pectin/bentonite}$ و $\text{TiO}_2/\text{dextran/bentonite}$ هر دو مطابقت خوبی با ایزوترم فروندلیش و لانگمویر دارند.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری در به دست آوردن نتایج تحقیق حاضر، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] K. Rostami, M.R. Joodaki, *J. Chem. Eng. Data*, **89** (1-3) (2002) 239.
- [2] N. Sobhi, *Removal of heavy metal industrial waste water by ash [dissertation] Tarbiat Modarres University, Tehran*, (In Persian) (1998).
- [3] J. Xu, L. yang, Z. Wang, G. Dong, J. Hung, Y. Wang, *Chemosphere*, **62** (2006) 602.
- [4] P.R. Gadupudi, L. Chungsyng, S. Fengsheng, *Sep. Purif. Technol.*, **58** (2007) 224.
- [5] H.L. Zhuang, G.P. Zheng, A.K. Soh, *Comp. Mater. Sci.*, **43** (2008) 823.
- [6] S. Karabulut, A. Karabakan, A. Denizli, Y. Yuoruom, *Sep. Purif. Technol.*, **18** (2000) 177.
- [7] H.B. Bardl, *Heavy metal in environment, 1st Ed.*, Elsevier (2005).
- [8] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 7683.
- [9] R.S. Juang, S.H. Lin, T.Y. Wang, *Chemosphere*, **53**(10) (2003) 1221.
- [10] D. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, S. Guo, *Water Res.*, **38** (11) (2004) 2643.
- [11] H. Guolin, Y. Chuo, Zh. Kai, Sh. Jeffrey, *J. Chem. Eng. Data*, **17** (2009) 960.
- [12] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 7683.
- [13] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **86** (3) (2005) 309.
- [14] Y. Chen, F. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **347** (2010) 277.
- [15] G. Bagheri Marandi, G.R. Mahdavinia, S. Ghafary, *J. Polym. Res.*, **18** (2011) 1487.
- [16] G. Bagheri Marandi, M. Baharloui, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **24** (2012) 505 (In Persian).
- [17] M. Abbassian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122** (2011) 2573.
- [18] P. Aberoomand Azar, Sh. Moradi Dehaghi, S. Samadi, M. Saber Tehrani, M.H. Givianrad, *Turk. J. Chem.*, **35** (2011) 37.
- [19] K.M. Parida, N.J. Sahu, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **287** (2008) 151.
- [20] H. Yaghoubi, N. Taghavinia, K. Alamdari, *Surf. Coat. Tech.*, **204** (2010) 1562.
- [21] M. Ates, Y. Bayrak, O. Yoruk, S. Caliskan, *J. Alloys Compd.*, **728** (2017) 541.
- [22] R. Ambati, P.R. Gogate, *Ultrason. Sonochem.*, **40** (2018) 91.
- [23] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, S. Basu, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5** (2017) 644.
- [24] N. Saelim, R. Magaraphan, T. Sreethawong, *Ceram. Int.*, **37** (2011) 659.
- [25] D.B. Nguyen, T.D.C. Nguyen, T.P. Dao, H.T. Tran, V.N. Nguyen, D.H. Ahn, *J. Indust. Eng. Chem.*, **18** (2012) 1764.
- [26] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, S. Basu, *J. Alloys Compd.*, **694** (2017) 574.
- [27] M. Önal, S. Kahraman, Y. Sarıkaya, *Appl. Clay Sci.*, **35** (2007) 25.

- [28] R. Awasthi, G.T. Kulkarni, M.V. Ramana, T.d.J.A. Pinto, I.S. Kikuchi, D.D.M. Ghisleni, M.d.S. Braga, P.D. Bank, K. Dua, *Int. J. Biol. Macromol.*, **97** (2017) 721.
- [29] Dr.S.K. Bajpai, N. Chand, S. Tiwari, S. Soni, *Int. J. Biol. Macromol.*, **93** (2016) 978.
- [30] M. Fathi, D. Almasifar, *J. Appl.Chem.*, **43(12)** (2017) 151.
- [31] H. Zavvar Mousavi, Z. Lotfi, *J. Appl. Chem.*, **7(23)** (2012) 49.
- [32] V. Masindi, W.M. Gitari, *J. Clean. Prod.*, **112** (2016) 1077.
- [33] M. Vhahangwele, G.W. Mugeru, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3** (2015) 2416.
- [34] X. Jin, S. Zha, S. Li, Z. Chen, *Appl. Clay Sci.*, **102** (2014) 196.
- [35] H. Koyuncu, A.R. Kul, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2** (2014) 1722.

