

# بررسی کارایی جاذب‌های پلیمری شبکه‌ای در حذف فلزات سنگین آب با استفاده از مطالعات ایزوترم جذب

نسرین شیخ<sup>۱</sup>

شهره کیانفر<sup>۲</sup>

(دریافت ۹۱/۱۱/۱۷)

پذیرش ۹۲/۴/۱

## چکیده

جاذب‌های پلیمری ابزار مفیدی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به‌شمار می‌روند. از آنجایی که استفاده از مدل‌های جذب می‌تواند موجب پیش‌بینی و تسهیل ارزیابی این فرایند شود، لذا در این تحقیق به بررسی رفتار جذبی جاذب‌های شبکه‌ای شده کیتوزان، پلی‌وینیل‌الکل و ترکیب آنها (نسبت وزنی ۱:۱) به‌منظور حذف فلزات نیکل و منگنز از محلول‌های آبی، از طریق دو مدل جذب لانگمیر و دووینین-رادشکوویچ، پرداخته شد. جاذب پلی‌وینیل‌الکل با هر دو روش شیمیایی و پرتویی و سایر جاذب‌ها به‌دلیل عدم مقاومت کیتوزان به پرتو فقط به روش شیمیایی شبکه‌ای شدند. برای هر دو فلز، مدل لانگمیر تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت. بیشینه ظرفیت جذب به‌دست آمده از مدل لانگمیر نشان داد که جاذب کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل از جذب بالاتری نسبت به جاذب‌های دیگر برخوردار است. بیشینه جذب توسط این جاذب ۵۲/۶۳ میلی‌گرم بر گرم برای نیکل و ۳۰/۳۰ میلی‌گرم بر گرم برای منگنز بود و فلز نیکل بیشتر از منگنز جذب شد. همچنین، پلی‌وینیل‌الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی، برای نیکل بیشینه جذب ۳۸/۴۶ میلی‌گرم بر گرم و برای منگنز بیشینه جذب ۱۹/۲۳ میلی‌گرم بر گرم را داشت که نسبت به مقدار مربوط به نمونه شبکه‌ای شده به روش پرتویی بالاتر بود. در نهایت بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه مشخص شد که میزان جذب در ارتباط با نوع فلز جذب شده، ساختار جاذب و روش شبکه‌ای کردن آن است.

**واژه‌های کلیدی:** جذب فلزات سنگین، شبکه‌ای شدن، ایزوترم لانگمیر، ایزوترم دووینین-رادشکوویچ

## Using Adsorption Isotherm Studies to Determine Crosslinked Polymeric Adsorbent Performance in Heavy Metals Removal from Water

N. Sheikh<sup>1</sup>

Sh. Kianfar<sup>2</sup>

(Received Feb. 5, 2013 Accepted June 22, 2013)

### Abstract

Polymeric adsorbents are useful tools for removing heavy metals from aqueous solutions. Adsorption models are efficient tools for accurate prediction and evaluation of the practical adsorption process in real situation. In this study, the two isotherms of Langmuir and Dubinin-Radushkevich models were employed to investigate the adsorption performance of chitosan, PVA, and chitosan/PVA blend (with a weight ratio of 1:1) in the removal of Mn (II) and Ni (II) from aqueous solutions. The PVA adsorbent was crosslinked by both chemical and radiation methods while the others were crosslinked only chemically due to Chitosan's lack of resistance to radiation. The results showed that the Langmuir model fitted the experimental data better than the Dubinin-Radushkevich one for both metals. The maximum adsorption capacity ( $q_{max}$ ) of the Langmuir model showed that the PVA/Chitosan adsorbent had the best adsorption compared to other adsorbents, with 52.63 mg/g for Ni and 30.30 mg/g for Mn (evidently more Ni was absorbed than Mn). Also, maximum adsorption by the chemically crosslinked PVA was 38.46 mg/g for Ni and 19.23 mg/g for Mn, which exhibits a higher level than adsorption by the radiation crosslinked PVA. The results indicate that adsorption capacity depends on the type of adsorbed metal, adsorbent structure, and the crosslinking method employed.

**Keywords:** Heavy Metals Adsorption, Crosslinking, Langmuir Isotherm, Dubinin-Radushkevich Isotherm.

1. Assoc. Prof., Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran (Corresponding Author)  
nasheikh@aeoi.org.ir (+98 21) 82064176

2. M.Sc. of Chemical Eng., Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran

۱- دانشیار، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران (نویسنده مسئول) ۸۲۰۶۴۱۷۶ (۰۲۱) nasheikh@aeoi.org.ir

۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

[۱۴-۱۲]. به علاوه گزارش شده شبکه‌ای نمودن ساختار جاذب پلیمری باعث استحکام و نیز عدم انحلال آن در محیط‌های آبی قلیایی یا اسیدی می‌شود [۱۵].

خواص شیمیایی، مکانیکی و فیزیکی ترکیب کیتوزان/ پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده در پژوهش‌های زیادی مورد بررسی قرار گرفته و گزارش‌های بسیاری در این زمینه ارائه شده است [۱۴-۱۲]؛ ولی حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط این ترکیب پلیمری طبیعی/ سنتزی در موارد اندکی مورد بررسی قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به تحقیق شاوکی و همکاران در سال ۲۰۰۹ که جذب نقره از محیط‌های آبی را توسط این جاذب بررسی نموده‌اند، یا ماهاندر و همکاران که در همین سال، جذب کادمیم با جاذب فوق را اندازه‌گیری نموده‌اند، اشاره کرد [۱۴-۱۲]. از آنجایی که جذب دو فلز نیکل و منگنز با استفاده از جاذب کیتوزان/ پلی وینیل الکل تاکنون گزارش نشده است، لذا در این پژوهش، عملکرد جاذب مذکور به منظور جذب نیکل و منگنز از محلول‌های آبی در دامنه pH خنثی بررسی و مدل‌سازی داده‌های تعادلی جذب با دو مدل لانگمیر و دوینین - رداشکویچ ارزیابی و با یکدیگر مقایسه شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

پلی وینیل الکل با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰ و درجه هیدرولیز بیش از ۹۸ درصد از شرکت مرک، و کیتوزان با جرم مولکولی ۶۰۰۰۰۰ از شرکت فلوکا خریداری شدند. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل اسید سولفوریک با درجه خلوص ۹۸ درصد، اسید کلریدریک با درجه خلوص ۳۷ درصد، سدیم بی‌کربنات، کلرید نیکل، کلرید منگنز و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک و محلول ۵۰ درصد گلوکالتدئید از شرکت فلوکا تهیه شدند.

### ۲-۲- تهیه فیلم‌های کیتوزان، پلی وینیل الکل و ترکیب کیتوزان/ پلی وینیل الکل

برای تهیه فیلم‌های پلیمری، ابتدا محلول کیتوزان خالص و نیز محلول پلی وینیل الکل خالص، تهیه شدند. برای تهیه محلول کیتوزان، ۳ گرم کیتوزان در ۱۰۰ سی سی محلول ۱/۵ درصد اسید استیک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس ریخته و همزده شد. برای تهیه محلول پلی وینیل الکل، ۱۰ گرم پلی وینیل الکل در ۱۰۰ سی سی آب مقطر در دمای ۸۰ درجه سلسیوس ریخته و حل شد. سپس محلول‌های پلیمری به دست آمده و ترکیب آنها با نسبت وزنی (۱:۱)، فیلتر و بر روی قالب‌های شیشه‌ای به ابعاد ۲۳/۰ ×

امروزه با افزایش فعالیت‌های صنعتی، میزان فلزات سنگین در محیط به‌ویژه در فاضلاب‌های صنعتی افزایش یافته است. برای حفاظت از انسان و محیط زیست، غلظت این فلزات سنگین در پساب‌ها باید به زیر حد مجاز رسانده شود [۱]. در میان این فلزات، منگنز به دلیل ایجاد آلاینده‌های زیاده در محیط‌های آبی و نیکل به دلیل سمیت و سرطان‌زایی مورد توجه است [۱]. یکی از روش‌های کلی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، فرایند جذب آنها توسط ماده جاذب است؛ به این منظور کاربرد انواع مختلفی از جاذب‌های جدید گزارش شده است [۲ و ۳]. در این بین جاذب‌های طبیعی مانند بیوپلیمرها به دلیل ظرفیت جذب بالایشان از اهمیت بیشتری برخوردار بوده‌اند [۴ و ۵]. این جاذب‌ها با استفاده از گروه‌های فعال موجود در بیوپلیمر مانند اکسیژن، نیتروژن و سولفور، یون‌های فلزی را جذب می‌کنند. میزان و شدت جذب این جاذب‌ها به خواص محلول فلزی مانند غلظت و نوع یون فلزی و خصوصیات جاذب مانند تعداد مکان‌های فعال موجود در جاذب، نوع این مکان‌ها و در دسترس بودن آنها برای پیوند با یون فلزی وابسته است [۶].

کیتوزان<sup>۱</sup> یک نوع بیوپلیمر است که به‌طور تجاری از دی استیله<sup>۲</sup> کردن گروه‌های استامید<sup>۳</sup> در پلیمر طبیعی کیتین با یک محلول قلیایی قوی تهیه می‌شود. کیتین پلی ساکاریدی است که در پوست سخت پستان مانند میگو، خرچنگ، آرتمی<sup>۴</sup> و غیره همچنین در پوست حشرات و در دیواره سلولی بعضی از قارچ‌ها یافت می‌شود. در فرایند جذب، عملکرد کیتوزان بهتر از کیتین<sup>۵</sup> است زیرا دارای هر دو گروه هیدروکسیل و آمین<sup>۶</sup> بوده که می‌توانند به‌عنوان مکان‌های پیوندی با یون‌های فلزی وارد واکنش شوند [۷]. با اینکه تاکنون پتانسیل جذب بسیار خوبی از کیتوزان برای فلزات مس، کروم، سرب، جیوه و نقره از محیط‌های آبی گزارش شده است، ولی متأسفانه این بیوپلیمر از خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی مناسبی برخوردار نیست، لذا به‌منظور بهبود این خواص، استفاده از مخلوط آن با پلیمرهای سنتزی مطرح شده است [۸-۱۱]. در این میان، پلی وینیل الکل به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی و شیمیایی بسیار خوب در کنار خصوصیات نظیر آبدوستی، عدم سمیت، قیمت کم و حضور گروه‌های هیدروکسیل با قابلیت جذب یون‌های فلزی، انتخاب بسیار مناسبی برای اختلاط با کیتوزان در تهیه جاذب است

<sup>1</sup> Chitosan

<sup>2</sup> Deacetylation

<sup>3</sup> Acetamide

<sup>4</sup> Artemia

<sup>5</sup> Chitin

<sup>6</sup> Amino and Hydroxyl Groups

از کیتوزان و پلی وینیل الکل و ترکیب آنها به دست آمد. در نهایت فیلم‌های شفاف ۱۵cm × ۱۵cm ریخته و خشک شدند.

### ۲-۳- تهیه فیلم‌های شبکه‌ای شده به روش شیمیایی

در این مرحله ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ درصد گلو تالدئید تهیه شد و سپس ۲ سی سی اسید سولفوریک ۹۸ درصد به آن اضافه شد. هر یک از فیلم‌های خشک کیتوزان، پلی وینیل الکل و کیتوزان/پلی وینیل الکل به دست آمده از مرحله قبل به مدت ۱۲ ساعت در این محلول قرار گرفت. پس از خروج فیلم‌ها از محلول، به منظور جداسازی قسمت شبکه‌ای شده از قسمت قابل حل، فیلم‌ها در آب مقطر در دمای جوش به مدت ۸ ساعت شستشو شدند و سپس در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

### ۲-۴- تهیه فیلم‌های شبکه‌ای شده به روش پرتویی

از آنجا که تابش سبب تخریب ساختار کیتوزان و در نتیجه کاهش میزان جذب آن می‌شود، لذا در این پژوهش از پرتو دهی فیلم کیتوزان خالص و ترکیب آن با پلی وینیل الکل به منظور شبکه‌ای کردن آنها صرف نظر شد و فقط فیلم پلی وینیل الکل خالص به روش پرتویی شبکه‌ای شد [۱۶].

به منظور شبکه‌ای نمودن پرتویی پلی وینیل الکل از روش ارائه شده در مرجع [۱۶] استفاده شد؛ به دلیل ترتیب که ابتدا فیلم پلی وینیل الکل خشک قبل از تابش در درون محلولی که حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب، ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و ۲۰۰ گرم سولفات سدیم بود، قرار داده شد. از سولفات سدیم برای ممانعت حل شدن فیلم پلی وینیل الکل در محلول آب و اسید استفاده شد. بعد از این که فیلم پلی وینیل الکل در این محلول کاملاً خیس خورد، به ظرف شیشه‌ای که حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فوق بود منتقل شد و تحت تابش توسط منبع کبالت ۶۰ با نرخ دز ۱/۴ kGy/hr قرار گرفت و پرتو دهی با دز ۱۰۰ kGy انجام پذیرفت [۱۷]. بعد از تابش دهی، فیلم شبکه‌ای شده در آب مقطر در دمای جوش شسته شد و سپس در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

### ۲-۵- مطالعات جذب یون به روش ناپیوسته

#### ۲-۵-۱- تهیه محلول استاندارد

برای تهیه محلول‌های آبی استاندارد ۱۰۰۰ ppm نیکل و منگنز، نمک‌های کلرید نیکل و کلرید منگنز در آب مقطر حل شدند. سپس غلظت‌های دیگر محلول‌های فلزی از رقیق کردن محلول استاندارد به صورت ۸۰ ppm، ۲۰۰ ppm و ۵۰۰ ppm از فلز به دست آمدند.

### ۲-۵-۲- اندازه‌گیری میزان جذب

به منظور ارزیابی میزان جذب جاذب، محلول‌های حاوی نیکل و یا منگنز با غلظت‌های مشخص از دامنه ۸۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm تهیه شدند. pH محلول‌ها با اضافه کردن اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم، در مقدار مورد نظر این پژوهش (pH=۷) تنظیم شد. سپس قطعات توزین شده با وزن یکسان از هر یک از چهار جاذب تهیه شده (کیتوزان شبکه‌ای شده، پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده شیمیایی و پرتویی و ترکیب شبکه‌ای شده آنها با نسبت ۱:۱) به طور جداگانه درون هر یک از این محلول‌های فلزی قرار داده شدند و مجموعاً ۳۲ محلول حاوی جاذب تهیه شد. پس از طی ۱۶ ساعت تماس ماده جاذب و محلول، یون‌های فلزی باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC 902 برای محاسبه غلظت نهایی محلول (C<sub>f</sub>) آنالیز شدند.

در نهایت میزان جذب (q<sub>e</sub>)، از رابطه زیر به دست آمد

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

که در آن

C<sub>i</sub> غلظت اولیه محلول فلزی مورد نظر بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C<sub>f</sub> غلظت نهایی همان محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول مورد نظر بر حسب لیتر و M جرم جاذب خشک مورد نظر بر حسب گرم است.

لازم به ذکر است که برای هر نمونه، اندازه‌گیری سه بار تکرار و متوسط نتایج گزارش شد.

### ۲-۵-۳- مطالعات ایزوترم جذب

برای پیش‌بینی و تعیین عملکرد جاذب، از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. یکی از ساده‌ترین انواع این ایزوترم‌ها، ایزوترم لانگمیر<sup>۱</sup> است. این مدل قادر به ارائه اطلاعاتی در زمینه توانایی‌های جذب جاذب بوده و می‌تواند رفتار تعادلی فرایند جذب را بیان کند. این ایزوترم ارتباط بین گستره یون فلزی موجود در فاز جامد (جاذب) و فاز مایع (محلول) را نشان می‌دهد (رابطه ۲)

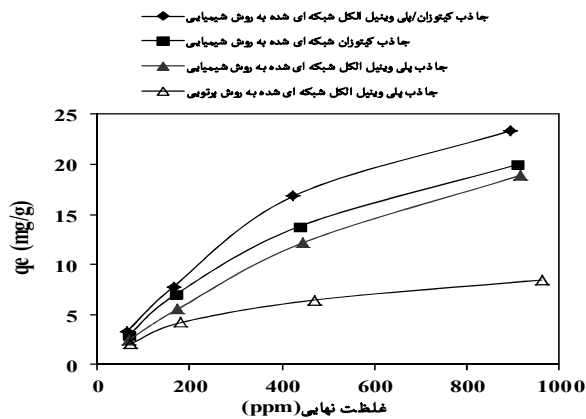
$$q_e = \frac{bq_{max}C_f}{1 + bC_f} \quad (2)$$

که در آن

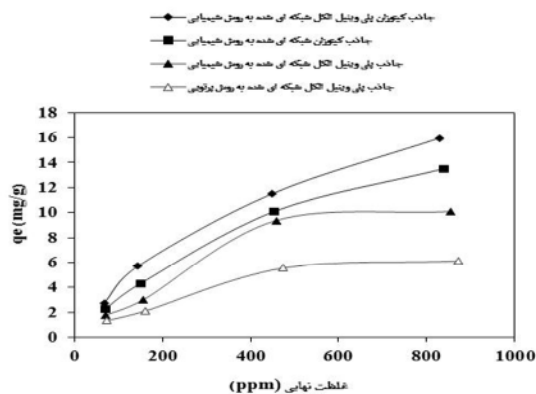
q<sub>e</sub> غلظت یون فلزی در حال تعادل در فاز جامد بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C<sub>f</sub> غلظت یون فلزی در حال تعادل در فاز مایع بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q<sub>max</sub> بیشینه ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم

<sup>1</sup> Langmuir

بالاترین جذب را نسبت به جاذب‌های خالص نشان می‌دهد که به دلیل گروه‌های عاملی موجود در آن است. این داده‌ها می‌توانند توسط معادلات تعادلی، برای ارزیابی فرایند جذب، به شکل خطی در آیند.



شکل ۱- ایزوترم جذب مربوط به یون فلزی نیکل



شکل ۲- ایزوترم جذب مربوط به یون فلزی منگنز

نتایج معادلات خطی ایزوترم لانگمیر برای جذب فلزات نیکل و منگنز در جدول ۱ نشان داده شده است. این معادلات از نمودار  $1/q_e$  در برابر  $1/C_f$  به دست می‌آیند. از این روابط خطی، ثوابت

برگرم و  $b$  انرژی مربوط به جذب شیمیایی بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است [۱۸].

ایزوترم لانگمیر خطی شده، که از آن ثوابت مدل به دست می‌آید، به شکل زیر است

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b C_f} + \frac{1}{q_{max}} \quad (3)$$

ایزوترم دیگر به کار گرفته شده در این پژوهش، ایزوترم دوینین-رادشکوویچ بود. این ایزوترم در سال‌های اخیر در فرایندهای جذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۹].

$$q_e = q_s \exp(-b\varepsilon^2) \quad (4)$$

که در آن

$q_e$  غلظت یون فلزی در حال تعادل در فاز جامد و  $b$  مربوط به انرژی آزاد جذب به ازای هر مول ماده جذب شده‌ای که از فاصله بی نهایت دور به سمت سطح جاذب حرکت می‌کند، است.  $q_s$  نیز مربوط به میزان جذب ماده جذب شده توسط سطح جاذب و  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی<sup>۱</sup> بوده که مربوط به غلظت تعادلی است و به شکل زیر نمایش داده می‌شود

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_f}\right) \quad (5)$$

شکل خطی شده رابطه ۴ به صورت زیر است

$$\ln q_e = \ln q_s - b\varepsilon^2 \quad (6)$$

### ۳- نتایج و بحث

شکل‌های ۱ و ۲ ایزوترم‌های جذب تعادلی فلزات نیکل و منگنز را توسط جاذب‌های مختلف کیتوزان، پلی وینیل الکل و ترکیب کیتوزان/پلی وینیل الکل نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که جاذب ترکیبی کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده در مورد هر دو فلز،

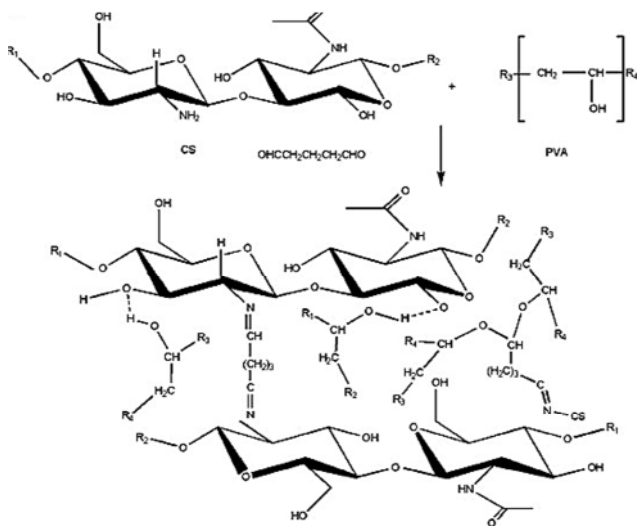
<sup>۱</sup> Polanyi Potential

جدول ۱- روابط خطی شده ایزوترم لانگمیر برای جذب فلزات نیکل و منگنز

نوع فلز	نوع جاذب		
	جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل	جاذب کیتوزان	جاذب پلی وینیل الکل
نیکل	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی $Y=18/21x+0/019$	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی $Y=21/52x+0/022$	جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش پرتویی $Y=27/98x+0/090$
منگنز	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی $Y=22/21x+0/033$	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی $Y=28/08x+0/040$	جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی $Y=37/72x+0/052$

جدول ۲- ثوابت ایزوترم لانگمیر برای فلزات نیکل و منگنز

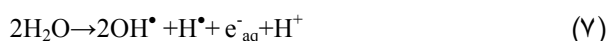
نوع فلز	نوع جاذب							
	جاذب پلی وینیل الکل		جاذب پلی وینیل الکل		جاذب کیتوزان		جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل	
	شبکه‌ای شده به روش پرتویی		شبکه‌ای شده به روش شیمیایی		شبکه‌ای شده به روش شیمیایی		شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	
نیکل	b (l/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	b (l/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	b (l/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	b (l/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)
	۰/۰۰۳۲۲	۱۱/۱۱	۰/۰۰۱۰۰	۳۸/۴۶	۰/۰۰۱۰۲	۴۵/۴۵	۰/۰۰۱۰۴	۵۲/۶۳
منگنز	۰/۰۰۲۲۷	۹/۰۱	۰/۰۰۱۳۸	۱۹/۲۳	۰/۰۰۱۴۲	۲۵/۰۰	۰/۰۰۱۴۹	۳۰/۳۰



شکل ۴- شمایی از واکنش کراسلینک مخلوط پلی وینیل الکل و کیتوزان در حضور محلول گلو تالدئید

لانگمیر (b و q<sub>max</sub>) به دست آمده و در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. نتایج نشان دهنده میزان ظرفیت جذب بیشینه برای جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده نسبت به جاذب‌های خالص است. این به آن علت است که در ترکیب کیتوزان/پلی وینیل الکل، گروه‌های هیدروکسیلی و آمینی بیشتری در مقایسه با جاذب‌های خالص کیتوزان و پلی وینیل الکل وجود دارد. همچنین جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی، جذب بسیار بالاتری از جاذب شبکه‌ای شده به روش پرتویی داشته که اثر نوع روش شبکه‌ای کردن را بر تغییر در ساختار شبکه جاذب و متعاقب آن تغییر میزان جذب جاذب نشان می‌دهد. در شکل‌های ۳ و ۴ فرمول ساختار جاذب‌ها بعد از شبکه‌ای شدن شیمیایی نشان داده شده است [۱۹ و ۲۰]. همچنین در روابط ۷ تا ۱۰ نیز مکانیسم فرایند تولید جاذب پلی وینیل الکل در حین تابش پرتویی آمده است [۱۶].

در فرایند پرتویی مراحل زیر برای تولید جاذب پلی وینیل الکل صورت می‌گیرد. آب موجود در محلول در اثر تابش به رادیکال‌های OH<sup>•</sup> و H<sup>•</sup> و همچنین الکترون هیدراته (e<sup>-</sup><sub>aq</sub>) تبدیل می‌شود



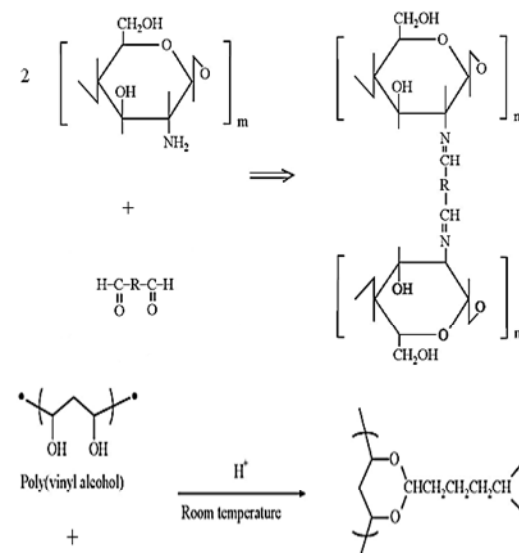
این الکترون هیدراته (e<sup>-</sup><sub>aq</sub>) در محیط اسیدی (حضور اسید سولفوریک) باعث تبدیل H<sup>+</sup> به H<sup>•</sup> طبق واکنش زیر می‌شود



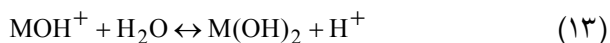
سپس رادیکال هیدروژن، با جدا نمودن اتم هیدروژن از زنجیر پلی وینیل الکل و واکنش با آن تبدیل به مولکول هیدروژن می‌شود



در نهایت رادیکال‌های به دست آمده از مرحله قبل که روی



شکل ۳- شمایی از واکنش کراسلینک کیتوزان و نیز پلی وینیل الکل در حضور محلول گلو تالدئید



این به آن معناست که در محلول‌های آبی، این واکنش‌ها پیش رفته و سپس به دنبال آنها، مرحله جذب یون‌های فلزی روی جاذب رخ می‌دهد. به این ترتیب می‌توان گفت که هر چه یون‌های فلزی بیشتر هیدرولیز شوند، کمتر جذب می‌شوند. از آنتالپی هیدراسیون یون‌های فلزی به دست آمده در بالا، و توضیحات گفته شده، این طور انتظار می‌رود که یون منگنز بیشتر از یون نیکل هیدرولیز شده و کمتر جذب شود [۲۱ و ۲۲].

شاخص مناسبیت جذب در رابطه لانگمیر می‌تواند توسط فاکتور تفکیک بدون بعد  $R_1$  به دست آید [۲۳]

$$R_1 = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (14)$$

که در آن

$b$  ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و  $C_i$  غلظت اولیه محلول فلزی بر حسب ppm است.

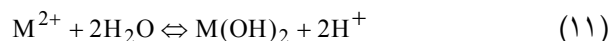
همدویی و همکاران در پژوهش خود، مناسبیت فرایند جذب را با استفاده از پارامتر  $R_1$  به صورت زیر بیان نمودند [۲۴].

$(0 < R_1 < 1)$  جذب مناسب،  $(R_1 > 1)$  جذب نامناسب

نتایج  $R_1$  برای جذب نیکل و منگنز روی انواع جاذب‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۳ در پژوهش حاضر مقدار  $R_1$  در تمامی موارد کمتر از ۱ به دست آمده است که جذب مطلوبی از کاتیون‌ها را نشان می‌دهد.

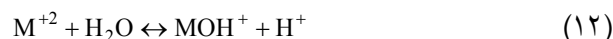
زنجیرهای مختلف پلی وینیل الکل قرار دارند، با هم ترکیب شده و ساختار شبکه‌ای شده نهایی به دست می‌آید.

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهند که بیشینه ظرفیت جذب فلز نیکل نسبت به منگنز در همه جاذب‌ها بیشتر است. این رفتار جذبی همان طور که ایلحان و همکاران در سال ۲۰۰۰ و ایگو و همکاران در سال ۲۰۰۷ گزارش نموده‌اند، می‌تواند به شعاع یونی یون‌های فلزی مربوط باشد. شعاع یونی یون منگنز بیشتر از یون نیکل است [۲۱]. این امر سبب می‌شود که یون نیکل بیشتر از منگنز جذب شود. تأثیر شعاع یونی بر میزان جذب در تحقیقات دیگر نیز مورد توجه قرار گرفته است، به طور مثال ایلحان و فوآت در سال ۲۰۰۰ و ایگو و آریا در سال ۲۰۰۷ در تحقیقات خود اثبات کردند که هر چه شعاع یونی کوچک‌تر باشد، میزان جذب افزایش می‌یابد [۲۲]. این رفتار جذبی همچنین می‌تواند به انرژی هیدراسیون<sup>۱</sup> یون‌های فلزی ( $\Delta H$ ) نیز مرتبط باشد. مقدار این انرژی برای یون نیکل برابر با ۲۱۰۵- کیلوژول بر مول و برای یون منگنز برابر با ۱۸۴۱- کیلوژول بر مول است [۲۳]. واکنش هیدرولیز<sup>۲</sup> یون‌های فلزی می‌تواند به صورت زیر نشان داده شود



که در این رابطه

$\text{M}^{2+}$  نشان دهنده یون فلزی است. رابطه بالا یک رابطه کلی بوده و این رابطه طی دو مرحله زیر اتفاق می‌افتد



<sup>1</sup> Hydration Energy

<sup>2</sup> Hydrolysis Reaction

جدول ۳- فاکتور تفکیک رابطه لانگمیر برای جذب فلزات نیکل و منگنز

نوع فلز	غلظت اولیه (ppm)	مقدار $R_1$			
		جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	جاذب کیتوزان شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش پرتویی
نیکل	۸۰	۰/۹۲۳	۰/۹۲۵	۰/۹۲۶	۰/۷۹۵
	۲۰۰	۰/۸۲۸	۰/۸۳۱	۰/۸۳۳	۰/۶۰۸
	۵۰۰	۰/۶۵۸	۰/۶۶۲	۰/۶۶۷	۰/۳۸۳
	۱۰۰۰	۰/۴۹۰	۰/۴۹۵	۰/۵۰۰	۰/۲۳۷
منگنز	۸۰	۰/۸۹۳	۰/۸۹۸	۰/۹۰۱	۰/۸۴۶
	۲۰۰	۰/۷۷۰	۰/۷۷۹	۰/۷۸۴	۰/۶۸۸
	۵۰۰	۰/۵۷۳	۰/۵۸۵	۰/۵۹۲	۰/۴۶۸
	۱۰۰۰	۰/۴۰۱	۰/۴۱۳	۰/۴۲۰	۰/۳۰۶

$$E = 1/\sqrt{2b} \quad (15)$$

جدول ۶ مقادیر qs و E ایزوترم جذب دوبینین-رادشکوچ را نشان می‌دهد. هر چه مقدار qs بالاتر رود ظرفیت جذب بیشتر است. بنابراین طبق این تعریف، جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده با بیشترین مقدار qs، بالاترین ظرفیت جذب را نسبت به سایر جاذب‌ها دارد. همچنین یون نیکل، qs بالاتری نسبت به یون منگنز داشته که نشان دهنده جذب بالاتر نیکل نسبت به منگنز در تمام جاذب‌ها است.

با مقایسه ظرفیت جذب بیشینه به دست آمده برای نیکل و منگنز به وسیله جاذب‌های تهیه شده در این پژوهش با مقادیر جذب بیشینه همین فلزات بر روی جاذب‌های دیگر در جدول ۴، مشاهده می‌شود که جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده، قابلیت مناسبی برای حذف این فلزات از محیط‌های آبی آلوده دارد. نتایج معادلات خطی ایزوترم دوبینین-رادشکوچ برای جذب یون‌های فلزی توسط جاذب‌ها در جدول ۵ نشان داده شده‌اند. متوسط انرژی آزاد جذب این فرایند با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود

جدول ۴- مقایسه بیشینه ظرفیت جذب نیکل و منگنز بر روی تعدادی از جاذب‌های پایه کیتوزان با نتایج پژوهش حاضر

مرجع	میزان بیشینه جذب (mg/g)	نوع فلز	جاذب
[۲۵]	۱۲۰/۰۵	نیکل	کیتوزان با پوشش پلی وینیل کلراید
[۲۶]	۶/۰۱	نیکل	کیتوزان تثبیت شده روی بنتونیت <sup>۱</sup>
[۲۷]	۴۲/۱۹	نیکل	کیتوزان
[۲۸]	۴۳/۱۰	نیکل	مشق دست آمده از کیتوزان <sup>۲</sup>
	۲۸/۱۰	منگنز	
[۲۹]	۶/۴۰	نیکل	ترکیب کیتوزان شبکه‌ای شده با اپیکلروهیدرین/کلی <sup>۳</sup>
[۳۰]	۷/۶۳	نیکل	الیاف کتان کیتوزان <sup>۴</sup>
[۳۱]	۵۲/۵۵	نیکل	کیتوزان و ذرات مغناطیسی <sup>۵</sup>
[پژوهش حاضر]	۵۲/۶۳	نیکل	کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده با گلو تالدئید
	۳۰/۳۰	منگنز	
[پژوهش حاضر]	۴۵/۴۵	Ni Mn	کیتوزان شبکه‌ای شده با گلو تالدئید
	۲۵/۰۰		
[پژوهش حاضر]	۳۸/۴۶	نیکل	پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده با گلو تالدئید
	۱۹/۲۳	منگنز	
[پژوهش حاضر]	۱۱/۱۱	نیکل	پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده با پرتو
	۹/۰۱	منگنز	

جدول ۵- روابط خطی شده ایزوترم دوبینین-رادشکوچ برای جذب فلزات نیکل و منگنز

نوع جاذب				نوع فلز
جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش پرتویی	جاذب پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	جاذب کیتوزان شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	
$Y = -10.7x + 1/898$	$Y = -13.15x + 2/515$	$Y = -12.25x + 2/647$	$Y = -11.66x + 2/803$	نیکل
$Y = -12.55x + 1/571$	$Y = -13.68x + 2/54$	$Y = -12.63x + 2/289$	$Y = -11.74x + 2/475$	منگنز

<sup>1</sup> Chitosan-Immobilized on Bentonite

<sup>2</sup> Chitosan Biopolymer Derivative

<sup>3</sup> Epichlorohydrin Crosslinked Chitosan-clay Composite

<sup>4</sup> Chitosan/cotton Fibers

<sup>5</sup> Chitosan/magnetite

جدول ۶- ثوابت ایزوترم دوپینین-رادشکوپیچ برای فلزات نیکل و منگنز

نوع فلز		نوع جاذب							
		جاذب پلی وینیل الکل		جاذب پلی وینیل الکل		جاذب کیتوزان		جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل	
		شبکه‌ای شده به روش پرتویی		شبکه‌ای شده به روش شیمیایی		شبکه‌ای شده به روش شیمیایی		شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	
		E (J/mol)	q <sub>s</sub> (mg/g)	E (J/mol)	q <sub>s</sub> (mg/g)	E (J/mol)	q <sub>s</sub> (mg/g)	E (J/mol)	q <sub>s</sub> (mg/g)
نیکل		۲۲/۳	۶/۶۷	۱۹/۵	۱۲/۳۷	۲۰/۲	۱۴/۱۱	۲۰/۷	۱۶/۴۹
منگنز		۱۹/۹۶	۴/۸۱	۱۹/۱	۷/۸۰	۱۹/۹	۹/۸۷	۲۰/۶	۱۱/۸۸

جدول ۷- ضرایب رگرسیون (R<sup>2</sup>) برای ایزوترم های لانگمیر و دوپینین-رادشکوپیچ در فرایند جذب

نوع فلز		مقدار R <sup>2</sup>			
		جاذب پلی وینیل الکل	جاذب پلی وینیل الکل	جاذب کیتوزان	جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل
		شبکه‌ای شده به روش پرتویی	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی	شبکه‌ای شده به روش شیمیایی
		ایزوترم لانگمیر			
نیکل		۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹
منگنز		۰/۹۷۷	۰/۹۸۲	۰/۹۹۹	۰/۹۹۶
		ایزوترم دوپینین-رادشکوپیچ			
نیکل		۰/۸۷۹	۰/۷۹۸	۰/۸۴۸	۰/۸۳۳
منگنز		۰/۷۶۷	۰/۷۶۷	۰/۸۲۱	۰/۸۶۳

نتیجه‌گیری کرد که جذب یون‌های آزمایش شده تک لایه‌ای، قابل پیوند با یک نوع سایت فعال و بدون هیچ برهم کنشی بین ماده جذب شونده و سایت فعال می‌باشد. همچنین در مجموع، مدل لانگمیر رفتار جذبی مربوطه را بهتر بیان نمود. علاوه بر آن نتایج نشان داد که برای همه جاذب‌ها، فلز نیکل بسیار بهتر از فلز منگنز جذب شد و جاذب کیتوزان/پلی وینیل الکل جذب بهتری برای یون‌های فلزی نیکل و منگنز از محلول‌های آبی نسبت به جاذب‌های دیگر داشت. پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده به روش شیمیایی نیز جذب بهتری نسبت به پرتویی داشت. فاکتور تفکیک مدل لانگمیر (R<sub>1</sub>) برای تمام فلزات کمتر از ۱ به دست آمد که دلالت بر آن دارد که جذب بسیار خوبی از کاتیون‌ها اتفاق افتاده است. در نهایت بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان بیان داشت که میزان جذب یون‌های فلزی توسط این دسته از جاذب‌های پلیمری، وابسته به نوع یون فلزی جذب شده، ساختار جاذب و روش شبکه‌ای کردن آن است.

مقایسه‌ای از ضرایب رگرسیون<sup>۱</sup> (R<sup>2</sup>) برای هر دو ایزوترم جذب در جدول ۷ آورده شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، برای ایزوترم لانگمیر دامنه R<sup>2</sup> از ۰/۹۷۷ تا ۰/۹۹۹ با مقدار متوسط ۰/۹۹۴ است و برای ایزوترم دوپینین-رادشکوپیچ این مقدار از ۰/۷۶۷ تا ۰/۸۷۹ با مقدار متوسط ۰/۸۲۲ است. بنابراین می‌توان گفت که در همه موارد، میزان R<sup>2</sup> برای ایزوترم لانگمیر بسیار بالاتر از دوپینین-رادشکوپیچ و نزدیک به یک بوده و این ایزوترم مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فیلم‌های شبکه‌ای شده کیتوزان و پلی وینیل الکل و ترکیب آنها به دو روش شیمیایی و پرتویی برای مطالعه رفتار جذبی فلزات نیکل و منگنز از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از دو ایزوترم لانگمیر و دوپینین-رادشکوپیچ استفاده شد. از تطابق بسیار خوب داده‌ها با مدل لانگمیر می‌توان

<sup>1</sup> Regression Coefficient



1. Athar, M., and Vohora, S. (1995). *Heavy metals and environment*, New Age International Publisher, New Delhi.
2. Aklil, A., Mouflih, M., and Sebti, S. (2004). "Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent." *Journal of Hazardous Materials*, 112, 183-190.
3. Rostamian, R., Najafi, M., and Rafati, A.A. (2011). "Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis." *Chemical Engineering Journal*, 171, 1004-1011.
4. Gotoh, K., Matsushima, K., and Kikuchi K.I. (2004). "Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads." *Chemosphere*, 55, 57-64.
5. Inbaraj, B.S., Wang, J.S., Lu, J.F., Siao, F.Y., and Chen, B.H. (2009). "Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly( $\gamma$ -glutamic acid)." *Bioresource Technology*, 100, 200-207.
6. Vieira, R., and Volesky, B. (2000). "Biosorption : A solution to pollution." *International Microbiol*, 3, 17-24.
7. Ngah, W.S.W., Kamari, A., and Koay, Y.J. (2004). "Equilibrium and kinetics studies of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads." *International Journal of Biological Macromolecules*, 34, 155-161.
8. Kannamba, B., and Reddy, K.L. (2010). "Apparao BV. removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan." *Journal of Hazardous Materials*, 175, 939-948.
9. Elwakeel, K.Z. (2010). "Removal of Cr(VI) from alkaline aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins." *Desalination*, 250, 105-112.
10. Cao, J., Tan, Y.B., Che, Y.J., and Xin, H.P. (2010). "Novel complex gel beads composed of hydrolyzed polyacrylamide and chitosan: an effective adsorbent for the removal of heavy metal from aqueous solution." *Bioresource Technol.*, 101, 2558-2561.
11. Shawky, H.A. (2009). "Synthesis of ion-imprinting chitosan/PVA crosslinked membrane for selective removal of Ag(I)." *J. Appl. Polym. Sci.*, 114, 2608-2615.
12. Ezequiel, S.J., Edel, F.S., Alexandra, A.P., Mansur, W.L.V., and Herman, S.M. (2009). "Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications." *Carbohydrate Polymers*, 76, 472-481.
13. Joon-Pyo, J., Young-Kyou, J., Young-Chang, N., and Phil-Hyun, K. (2009). "Effects of gamma irradiation on the thermal and mechanical properties of chitosan/PVA nanofibrous mats." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 430-433.
14. Mahendra, K., Bijay, P.T., and Vinod, K.S. (2009). "Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater." *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1041-1048.
15. Montserrat, R., Ana, M.S., and Eric, G. (2000). "Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan," *Reactive and Functional Polymers*, 45, 155-173.
16. Warren, H.P., and Li-Chen, H. (1979). "Three methods for in situ cross-linking of polyvinyl alcohol films for application as Ion-conducting membranes in potassium hydroxide electrolyte." *NASA Technical Paper*, 1407, 1-15.
17. Sheikh, N., and Kianfar, Sh. (2010). "Preparation of polyvinyl alcohol absorbent films: Comparison of radiation and chemical crosslinked films." *Journal of Nuclear Science and Technology*, 50, 14-20.
18. Venkata, S.M., Vijaya, Y., Subba, A.R., Yuvaraja, G., and Krishnaiah, A. (2011). "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto *Trametes versicolor* biomass." *Desalination*, 276, 310-316.
19. Bahrami, S.B., Kordestani, S.S., Mirzadeh, H., and Mansoori, P. (2003). "Poly(vinyl alcohol)- chitosan blends: Preparation, mechanical and physical properties." *Iranian Polymer Journal*, 12, 139-146.

20. Park, S.Y., Jun, S.T., and Marsh, K.S. (2001). "Physical properties of PVOH/Chitosan blended films cast from different solvents." *Food Hydrocolloids*, 15, 499-502.
21. Ilhan, U., and Fuat, G. (2000). "Adsorption of Some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents." *Turk. J. Chem*, 24, 291- 297.
22. Igwe, J.C., and Abia, A.A. (2007). "Adsorption isotherm studies of Cd (II), pb(II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob." *Ecletica Quimico*, 32, 33-42.
23. Burgess, J. (1978). *Metal ions in solution*, Ellis Horwood, Chichester, England.
24. Hamdaoui, O., and Emmanuel, N. (2007). "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters." *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381-394.
25. Srinivasa, R., Popuri, Y., Vijaya, V. M., and Boddu, K.A. (2009). "Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads." *Bioresource Technology*, 100, 194-199.
26. Cybelle, M.F., Wan-Chi, T., Shiow-Shyung, L., Maria, L.D., and Meng-Wei, W. (2012). "Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system." *Sustain. Environ. Res*, 22(6), 345-355.
27. Serkan, K. (2007). "Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers." M.Sc. Thesis, Izmir University, Turkey.
28. Krishnapriya, K.R., and Kandaswamy, M. (2010). "A new chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization, and metal(II) ion adsorption studies." *Carbohydrate Research*, 345, 2013-2022.
29. Tirtom, V.N., Dincer, A., Becerik, S., Aydemir, T., and Celik, A. (2012). "Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution." *Chemical Engineering Journal*, 197, 379-386.
30. Zhang, G.Y., Qu, R.J., Sun, C.M., Ji, C.N., Chen, H., and Wang, C.H. (2008). "Adsorption for metal ions of chitosan coated cotton fiber." *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2321-2327.
31. Tran, H.V., Tran, L.D., and Nguyen, T.N. (2010). "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution." *Material Science and Engineering C*, 30, 304-310.