

تهیه نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل و اصلاح شده سطحی با دی‌اتیلن تری آمین برای جذب یون کادمیم

زهرا مختاری^۱ - شوریجه^۲، مهدی رفیع‌زاده^۳، مهرنوش محمدی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب
۲- استاده، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب
(نویسنده مسئول) ۶۴۵۴۲۴۰۵ (۰۲۱) Mehdi@aut.ac.ir
۳- مربی و عضو هیئت علمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

(دریافت ۹۳/۸/۱ پذیرش ۹۴/۲/۲۷)

چکیده

در این پژوهش نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل به روش الکتروروسی تهیه شد. به این منظور محلول پلی‌اکریلونیتریل و دی‌متیل فراماید با غلظت ۱۰ درصد وزنی در میدان الکتریکی ۲۱ کیلوولت و فاصله صفحه ۱۶ سانتی‌متر تحت ریسندگی قرار گرفت و نانوالیاف با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر تولید شد. الیاف به‌دست آمده دارای قطرهای یکنواخت و متفاوتی بود. مورفولوژی نانو الیاف به‌وسیله SEM بررسی شد. در مرحله بعد سطح نانوالیاف توسط دی‌اتیلن تری آمین عامل‌دار شد و سپس با استفاده از اسپکتروفتومتر FTIR از وجود گروه‌های آمین در سطح نانوالیاف اطمینان حاصل شد و از این الیاف آمین‌دار شده برای جذب یون کادمیم استفاده شد. در فرایند جذب خصوصیات شیمیایی الیاف و تأثیرات پارامترهایی مانند pH، دما و زمان مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد در pH برابر ۵ تا ۷، بیش از ۸۰ درصد یون‌های کادمیم در مدت ۱۰ دقیقه اول جذب الیاف شد و پس از ۱۰ دقیقه با گذشت زمان بیشتر، تغییر اندکی در افزایش میزان جذب مشاهده شد و با افزایش دما، مقدار جذب اندکی افزایش یافت. بر اساس نتایج به‌دست آمده جذب یون‌های کادمیم از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند. در این پژوهش برای اولین بار جذب یون کادمیم توسط نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل آمین‌دار انجام شد.

واژه‌های کلیدی: نانو الیاف، پلی‌اکریلونیتریل، کادمیم، اصلاح سطح، جذب

۱- مقدمه

معکوس، ته‌نشین شدن شیمیایی، الکتروشیمیایی و تبادل یونی و جذب است. اصطلاح sorption وقتی به‌کار می‌رود که جذب و جذب سطحی هم‌زمان اتفاق افتد یا یکی از فرایندها قابل تشخیص از دیگری نباشد [۲].

برای جذب یون از الیاف مختلفی استفاده می‌شود، اما پژوهشگران توجه ویژه‌ای به الیاف اکریلیک دارند. علت این امر مقاومت بالای این الیاف نسبت به حرارت، نور خورشید، حشرات و میکروارگانیسم‌ها و تأثیرپذیری ناچیز از اسیدها و بازهای ضعیف، حلال‌های آلی و اکسیدکننده‌ها است [۳].

در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری برای جذب فلزات سنگین با استفاده از نانوالیاف اکریلونیتریل انجام شده است و از روش‌های گوناگونی برای تغییر سطح نانوالیاف استفاده شده است. در پژوهش‌هایی برای ساخت نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل اصلاح شده با هیدرازین از واکنش‌های آمینه‌کردن و سولفون‌کردن استفاده شده است. به این ترتیب که واکنش آمینه‌کردن الیاف پلی‌اکریلونیتریل اصلاح شده با هیدرازین در حضور محلول ۳۳ درصد دی‌اتیلن آمین در دمای ۹۵ تا ۹۷ درجه سلسیوس برای مدت ۸ ساعت انجام شده است. درصد افزایش وزن الیاف در محدوده ۲۸ تا ۳۴ درصد

صنعتی شدن، گسترش شهرنشینی و همچنین انتشار فلزات سنگین در محیط زیست، مشکلات زیادی را در سرتاسر جهان به وجود آورده است. افزایش معدن‌کاری و فعالیت‌های صنعتی به تدریج باعث پراکندگی بسیاری از فلزات سمی از پوسته زمین به محیط زیست شده است.

در بسیاری از صنایع کشور بازیابی پساب صنعتی به‌منظور افزایش تولید و ایجاد شرایط و فضای توسعه انجام می‌شود. اصولاً یکی از ارکان مهم توسعه پایدار در بخش صنعت جلوگیری از آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های صنعتی به‌ویژه فاضلاب صنعتی و تصفیه فاضلاب با روش‌های مناسب و استاندارد قابل قبول در جهت استفاده مجدد و بازیافت آب است. در صنایع فلزی، فرایند تولید و پوشش قطعات فلزی، مقدار زیادی پساب آلوده به فلزات سنگین از قبیل مس، کادمیم، نقره، جیوه، کروم و نیکل ایجاد می‌کند. این عناصر از خطرناک‌ترین عوامل آلاینده محسوب می‌شوند و اثرات ژنتیکی و سرطان‌زایی آنها به اثبات رسیده است [۱].

روش‌های جداسازی فلزات سنگین از پساب شامل اسمز

شرایط زیر ساخته شد: فاصله سر سوزن تا صفحه وب ۱۶ سانتی‌متر، ولتاژ ۲۱ کیلوولت و دبی تزریق برابر ۱۵۰ میکرولیتر بر ساعت.

۲-۳- آمین‌دار کردن الیاف

در این آزمایش الیاف به مدت ۳ ساعت در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آب مقطر و ۳۱/۵۱۵ گرم دی‌اتیلن‌تری‌آمین و ۱ گرم کربنات سدیم در دمای ۹۵ درجه سلسیوس قرار گرفت.

سپس الیاف از محلول جدا و با آب مقطر شسته شد. این شستشو تا زمانی که pH الیاف به ۷ برسد، ادامه داشت تا مواد عامل‌دارکننده از سطح الیاف کاملاً شسته شدند. سپس الیاف به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس کاملاً خشک شدند.

درصد تبدیل گروه‌های نیتریل به آمین از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۶ و ۷].

$$G = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \frac{M_0}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

که G درصد تبدیل گروه نیتریل به آمین در PAN، W_0 وزن نانوالیاف قبل از عامل‌دار کردن، W_1 وزن نانوالیاف عامل‌دار شده، M_1 وزن مولکولی آمین‌گرافت شده (۱۰۳ گرم) و M_0 وزن مولکولی مونومر اکریلونیتریل (۵۳ گرم) است.

۲-۴- تعیین زمان تعادل جذب

در مرحله اول برای تعیین زمان تعادل جذب برای نانوالیاف عامل‌دار شده، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید کادمیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس نانوالیاف عامل‌دار شده در داخل محلول قرار گرفت. در دمای محیط پس از گذشت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه از محلول مورد نظر نمونه برداری انجام شد. سپس غلظت نمونه‌ها تعیین شد تا زمان تعادل و اشباع شدن نمونه‌ها مشخص شود.

۲-۵- تعیین اثر pH بر مقدار جذب

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید کادمیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس نانوالیاف عامل‌دار شده در داخل محلول قرار گرفت. غلظت

به دست آمده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که افزایش ۵ درجه‌ای در دمای واکنش، باعث افزایش شدید سرعت آمینه کردن الیاف اصلاح شده با هیدرازین می‌شود، در حالی که در واکنش عامل‌دار کردن الیاف آمینه شده با گروه عاملی تیوآمید، دما یک عامل بی‌اثر است [۴].

در پژوهش دیگری که توسط عبدوس و همکاران انجام شده است، روش جدیدی برای آمین‌دار کردن الیاف پلی‌اکریلونیتریل ارائه شده است. در این پژوهش برای هر گرم الیاف پلی‌اکریلونیتریل، از محلولی حاوی ۲۰ میلی‌لیتر دی‌اتیلن‌تری‌آمین غوطه‌ور در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر استفاده شده و زمان و دماهای مختلف برای آمین‌دار شدن الیاف در نظر گرفته شده است. اما بهترین شرایط برای آمین‌دار کردن الیاف، محلول ۳/۲ مولار از دی‌اتیلن‌تری‌آمین به مدت ۸ ساعت و در دمای ۹۲ درجه سلسیوس بوده است که این الیاف توانایی بالایی در جذب یون‌های مس، سرب و کروم داشته‌اند؛ اما توانایی الیاف در جذب سرب بیشتر از سایر یون‌ها بوده است [۵].

در این پژوهش برای ساخت الیاف پلی‌اکریلونیتریل از روش الکتروروسی استفاده شد. سپس الیاف عامل‌دار شدند و برای جذب یون کادمیم که کمتر از سایر یون‌های فلزات دیگر مورد مطالعه قرار گرفته بود، استفاده شدند. در آزمایش‌های انجام شده جذب یون‌های کادمیم با استفاده از کیت کردن^۱ صورت گرفت. عوامل مختلف نظیر pH، دما و زمان مورد مطالعه قرار گرفت و ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و معادلات سرعت درجه اول و دوم بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

پلی‌اکریلونیتریل حاوی ۹۳/۷ درصد اکریلیک نیتریل و ۶/۳ درصد متیل اکریلیت $M_v = 70000 \text{ mol.Lit/gr}$ ساخته شده در کارخانه پلی‌اکریل اصفهان، دی‌اتیل‌فرمالید^۲ و دی‌اتیلن‌تری‌آمین^۳، کربنات سدیم و کلرید کادمیم خریداری شده از شرکت مرک^۴ آلمان مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- الکتروروسی (تولید نانو الیاف پلی‌اکریلونیتریل)

محلولی از پلی‌اکریلونیتریل و دی‌اتیل‌فرمالید با غلظت جرمی ۱۰ درصد وزنی ساخته شد. سپس الیاف به وسیله دستگاه الکتروروسی با

¹ Chelating

² DMF

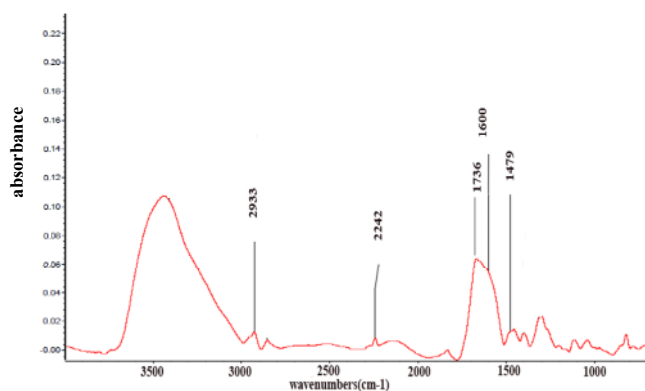
³ DETA

⁴ Merck

۲-۳- بررسی گروه‌های عاملی ایجاد شده در نانوالیاف اصلاح شده

در اسپکتروسکوپی ATR هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاصی است. بنابراین هیچگاه دو مولکول با ساختمان‌های متفاوت جذب مادون قرمز مشابهی نمی‌دهند. طیف ATR الیاف خام شامل یک پیک ارتعاشی کششی در 2242 cm^{-1} است که نشان دهنده پیوند $\text{C}\equiv\text{N}$ است و پیک 1736 cm^{-1} که نشان دهنده ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{O}$ است. وجود این پیک‌ها کopolymer بودن الیاف پلی‌اکریلونیتریل با متیل‌اکریلات را تأیید می‌کند. در الیاف خام پیک 2933 cm^{-1} کشش باند CH در گروه‌های CH_2 و CH_3 ، پیک 2242 cm^{-1} کشش باند $\text{C}\equiv\text{N}$ ، پیک 1736 cm^{-1} کشش باند $\text{C}=\text{O}$ است. پس از واکنش نانوالیاف PAN با محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین، طیف الیاف تغییرات زیادی را نشان می‌دهد. شکل ۲ نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل عامل‌دار شده را نشان می‌دهد. کاهش شدید پیک 1736 cm^{-1} و کشش باند $\text{C}=\text{O}$ بیانگر ناپدید شدن گروه متیل‌اکریلات از سطح الیاف PAN پس از واکنش و تبدیل آن به گروه کربونیل آمیدی است [۸].

تشکیل گروه NH بر سطح نانوالیاف عامل‌دار شده به دلیل واکنش دی‌اتیلن‌تری‌آمین با گروه نیتریل در سطح الیاف است. لذا گروه نیتریل، قبل از واکنش با دی‌اتیلن‌تری‌آمین ابتدا به گروه آمید هیدرولیز می‌شود. کاهش شدید پیک 2242 cm^{-1} برای گروه $\text{C}\equiv\text{N}$ در الیاف APAN-nF در شکل ۲، که تقریباً ناپدید شده است، نشان می‌دهد که درصد زیادی از گروه‌های نیتریل در حین این واکنش تبدیل شده است. به علاوه حضور پیک‌های پهن جدید در 1600 و 1479 به ترتیب بیانگر ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی و ارتعاش خمشی گروه N-H در آمین است. این نتایج نشان می‌دهد که گروه‌های آمین و آمید در APANF بر روی کربن‌های گروه نیتریل و کربونیل مستقر می‌شوند [۹].



شکل ۲- ATR نانوالیاف آمین‌دار شده پلی‌اکریلونیتریل

محلول کلرید کادمیم و آب در pH های ۳، ۴، ۶، ۷ و ۸ پس از ۴ ساعت اندازه‌گیری شد.

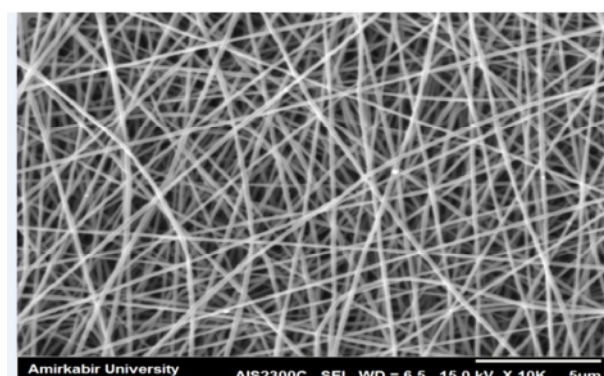
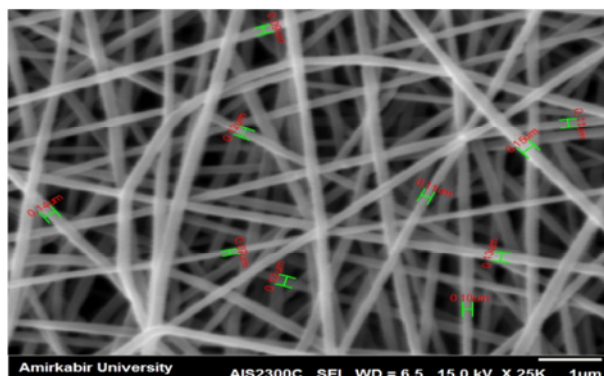
۲-۶- تعیین دما بر مقدار جذب

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید کادمیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس نانوالیاف عامل‌دار شده در داخل محلول قرار گرفت و غلظت محلول کلرید کادمیم و آب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس بعد از ۴ ساعت تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

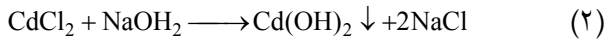
۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

پس از الکتروروسی و ساخت نانوالیاف از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی قطر نانوالیاف و عدم وجود بید در نانوالیاف استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، قطر نانوالیاف تولیدی بین ۹۰ تا ۱۱۰ نانومتر است و عدم وجود بید در این شکل قابل مشاهده است.



شکل ۱- تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل

¹ Scanning Electron Microscop (SEM)

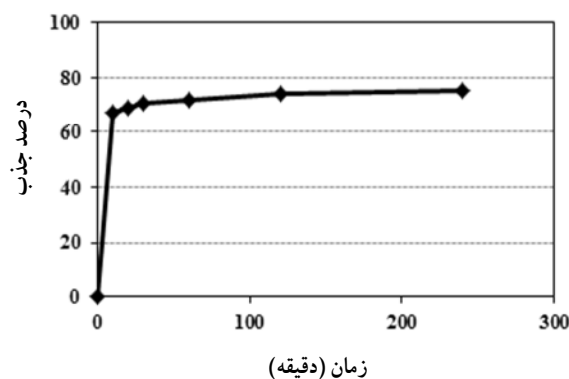


۳-۴- تأثیرات زمان بر مقدار جذب

میزان جذب یون فلزی کادمیم از محلول‌های نمکی آن برای نانوالیاف عامل‌دار شده در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد میزان برداشت یون‌های فلزی در دقایق نخست قرارگیری نانوالیاف در محلول بسیار سریع بوده و همانگونه که مشاهده می‌شود با گذشت زمان بیش از ۱۰ دقیقه، تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود و الیاف به حالت حدی خود می‌رسند. همچنین مقدار تغییرات غلظت در فاصله زمانی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۵- اثر دما

اثر دما بر میزان جذب یون‌های کادمیم در محدوده دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس بررسی شد. با افزایش دمای جذب، میزان جذب یون‌های کادمیم اندکی افزایش می‌یابد. افزایش میزان جذب با دما نشان‌دهنده ماهیت گرماگیر بودن واکنش جذب است. البته این



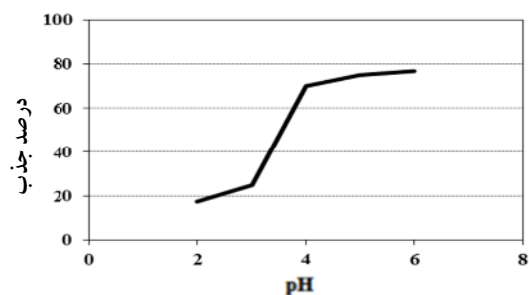
شکل ۴- تأثیرات زمان بر درصد جذب (غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

جدول ۲- تغییرات غلظت یون کادمیم با زمان (غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

درصد تغییرات	C_i (mg/L)	Q_i (mg/gr)	t (min)
۰	۱۰۰۰	۰	۰
۶۶/۹۱	۳۳۰/۸۷۸	۱۲۱۶/۵۸	۱۰
۶۸/۸۴	۳۱۱/۵۸۵	۱۲۱/۶۶	۲۰
۷۰/۴۸	۲۹۵/۱۰۳	۱۲۸۱/۶۳	۳۰
۷۱/۸۵	۲۸۱/۴۹۸	۱۳۰۶/۳۶	۶۰
۷۳/۹۶	۲۶۰/۳۸۱	۱۳۴۴/۷۶	۱۲۰
۷۵/۰۴۴	۲۴۹/۵۶	۱۳۶۴/۴۳	۲۴۰

۳-۳- تأثیر pH

هر نمک فلزی در محدوده خاصی از pH محلول بوده و با کاهش اسیدیته محلول شروع به رسوب می‌کند. بنابراین برای به دست آوردن حداکثر جذب یون فلزی و رسیدن به شرایط بهینه لازم است pH محیط تا حدی که حلالیت فلز اجازه می‌دهد بالا باشد [۱۰]. در این پژوهش حدود ۸۰ درصد از یون‌های کادمیم در pH برابر ۶ تا ۷ جذب شدند و با پایین آمدن pH و رسیدن آن به عدد ۵، مقدار جذب کاهش یافت و به ۷۰ تا ۷۵ درصد رسید. با کاهش دوباره pH و رسیدن آن به ۴، ۶۵ تا ۷۰ درصد یون‌های کادمیم موجود در محلول جذب شد و در pH‌های پایین‌تر از ۴، مقدار جذب به شدت کاهش یافت. به‌طور کلی می‌توان گفت با پایین آمدن pH مقدار جذب کاهش پیدا می‌کند. بیشترین مقدار جذب در pH بین ۵ تا ۷ اتفاق افتاد که در شکل ۳ و جدول ۱ تغییرات غلظت یون‌های کادمیم با تغییر pH نشان داده شده است.



شکل ۳- تأثیرات تغییرات pH بر درصد جذب (غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

جدول ۱- غلظت یون کادمیم در pH‌های متفاوت (غلظت اولیه

۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

pH	C_e (mgr/L)	Q_e (mgr/gr)	درصد تغییرات
۲	۸۲۵/۷۸	۳۱۶/۷۶۳	۱۷/۴۲
۳	۷۵۰/۰۱	۴۵۴/۵۴	۲۴/۹۹
۴	۳۰۰/۳۶	۱۲۷۲/۲۷	۶۹/۹۶
۵	۲۴۹/۵۶	۱۳۶۴/۴۳	۷۵/۰۴
۶	۲۳۳/۸۷	۱۳۹۲/۹۶	۷۶/۶۱
۶/۵	۱۹۹/۱۲	۱۴۵۶/۱۴	۸۰

از طرفی با افزایش pH وارد شدن به محدوده قلیایی بین pH ۸، تا ۱۲ یون‌های کادمیم به صورت رسوب در محلول دیده می‌شوند که ناشی از واکنش یون‌های کادمیم با OH و تشکیل رسوب هیدروکسید کادمیم در محلول است.

نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت، مدت زمان لازم برای جذب افزایش فاحشی نداشته به نحوی که کماکان در حدود ۱۰ دقیقه پس از زمان قرارگیری لیف در محلول، نانوالیاف به حالت حدی خود می‌رسند که در شکل ۶ مشاهده می‌شود. بازدهی جذب به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود

$$Y = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (3)$$

در مورد بازدهی جذب در غلظت‌های اولیه کمتر، نسبت تعداد اولیه یون‌های فلزی به مکان‌های جذب در دسترس کمتر و بازدهی بیشتر است در حالی که در غلظت‌های بالاتر، مکان‌های جذب در دسترس کمتر است و در نهایت مراکز جذب اشباع می‌شود که این باعث کاهش بازدهی جذب می‌شود [۱۳ و ۱۴].

۷-۳- بررسی مدل‌های جذب

در این بخش نتایج تجربی به دست آمده با دو مدل ایزوترم معروف لانگمیر^۱ و فروندلیچ^۲ مقایسه شده و نمودارهای حاصل آورده شده است.

۷-۳-۱- ایزوترم لانگمیر

مدل لانگمیر به صورت زیر است

$$Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

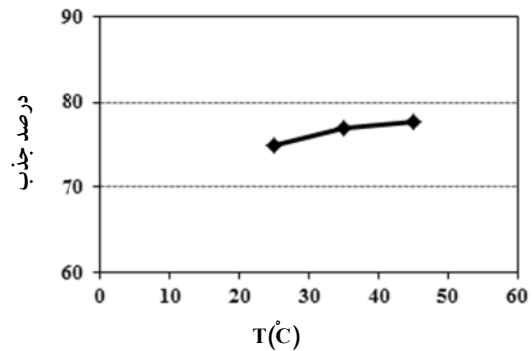
رابطه بالا می‌تواند به صورت نیز نوشته شود

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{b Q_m} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right) C_e \quad (5)$$

به منظور بررسی این مدل، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه شد و پس از نیم ساعت، غلظت محلول صاف شده با نانوالیاف ۳۰ درصد عامل دار شده اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۵ و ۱۶].

در مدل لانگمیر فرض‌های مهم زیر صادق است:

- ۱- بخش‌های مختلف سطح جذب فعالیت یکسانی در جذب دارند؛
- ۲- هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های جذب شده وجود ندارد و همه مولکول‌ها با مکانیسم مشابهی جذب می‌شوند [۱۶]؛
- ۳- بیشینه مقدار جذب یک لایه پوشش کامل بر روی سطح است.



شکل ۵- تأثیرات تغییر دما بر مقدار جذب (غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم)

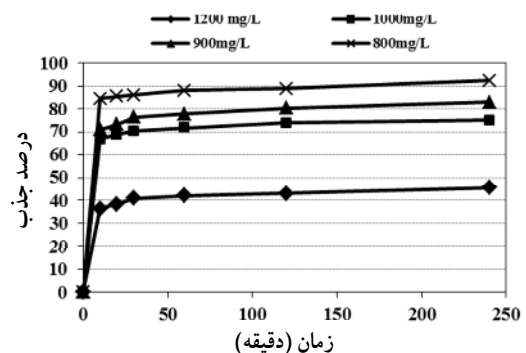
افزایش اندک بوده و تقریباً دما بر میزان جذب تأثیر ناچیز دارد [۱۱]. تأثیر تغییر دما بر میزان جذب در شکل ۵ و تغییرات غلظت با دما در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳- تغییرات غلظت با دما (غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم)

درصد تغییرات	Qe (mg/gr)	Ce (mg/lit)	T (°C)
۷۵/۰۴	۳۶۴/۴۳	۲۴۹/۵۶	۲۵
۷۶/۹۳	۱۳۹۸/۸۱	۲۳۰/۶۵۴	۳۵
۷۷/۷۴	۱۴۱۳/۵۱	۲۲۲/۵۶۷	۴۵

۶-۳- اثر غلظت اولیه نمک فلزی

روند تغییرات جذب یون کادمیم با افزایش غلظت اولیه نمک فلزی در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش غلظت یون فلزی روند جذب شدت بیشتری می‌یابد اما از محدوده خاصی این روند کند شده و منحنی به یک حالت حدی می‌رسد که نشانگر درجه اشباع لیف بوده و با افزایش غلظت، میزان فلز افزایش نمی‌یابد [۱۱ و ۱۲].



شکل ۶- اثر غلظت اولیه بر مقدار جذب (مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

¹ Langmuir

² Freundlich

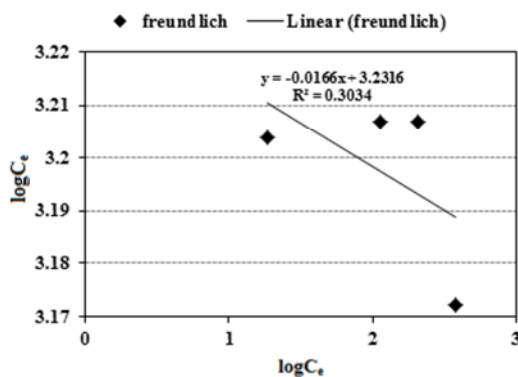
$$Q_e = KC_e^{1/n_e} \quad (7)$$

فرم خطی رابطه فروندلیچ به صورت زیر است

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

نمودار رابطه خط راست مدل فروندلیچ در شکل ۸ نشان داده شده است.

در رابطه فروندلیچ، K_f ثابت معادله است که وابسته به ظرفیت جذب جاذب است و $1/n$ ثابت دیگر رابطه است که مربوط به درجه نایکنواختی جذب یون‌های فلزی در سیستم و یکسان نبودن اندازه مولکول‌های جذب شده است [۱۶].



شکل ۸- نمودار خطی مدل فروندلیچ برای کادمیم

با توجه به مقادیر R^2 به دست آمده، ایزوترم فروندلیچ مدل مناسبی برای توضیح چگونگی توزیع یون‌ها در فاز محلول و فاز لیف نیست [۱۶].

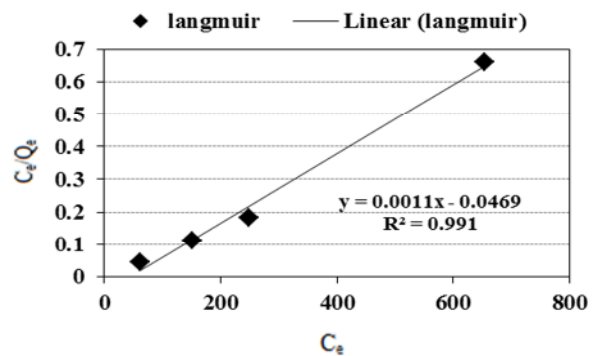
۳-۸- محاسبه سینتیک واکنش جذب

مطالعه دینامیک جذب، سرعت برداشت حل شونده که زمان برداشت جذب شونده را در مرز جامد- محلول کنترل می‌کند، توضیح می‌دهد. سرعت جذب یون‌های فلزی روی سطح الیاف اصلاح شده با استفاده از مدل‌های درجه ۱ سرعت و درجه ۲ و نفوذ درون ذره‌ای سرعت آنالیز شد.

درجه تطابق بین داده‌های آزمایشگاهی و نظری با ضریب تعیین R^2 بیان شده است که مقادیر بالای R^2 تطابق خوب مدل مورد نظر با سرعت جذب فلز را بیان می‌کند [۱۵ و ۱۷].

۳-۸-۱- رابطه درجه ۱ سرعت

روابط درجه اول سرعت به صورت زیر مطرح است



شکل ۷- ایزوترم لانگمیر

پارامترها و رابطه‌های به دست آمده در این مدل در جدول ۴ نشان داده شده است.

این نتایج نشان می‌دهد جذب یون‌های کادمیم از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند و جذب تک لایه‌ای وجود دارد. مقادیر بالای b نشان‌دهنده اتصال قوی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی است و این اتصال قوی می‌تواند مؤید مکانیسم کی‌لیت در جذب یون‌های کادمیم باشد.

فاکتور جدایش بی بعد R_L به صورت زیر تعریف می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (9)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه یون فلزی و b ثابت لانگمیر است. مقدار R_L با توجه به تغییرات غلظت نمک‌های فلزی در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- پارامترهای ایزوترم لانگمیر برای فلز کادمیم

نوع فلز	دما (K)	معادله حاکم	R^2	Q_m (mmol/g)	b (l/mmol)
Cd(II)	۲۹۸	$y = 0.0011x - 0.0469$	۰/۹۹۱	۹۰۹/۰۹	۰/۰۲۳

مشاهده می‌شود مقادیر R_L بین صفر و یک قرار دارند که نشان می‌دهد جذب یون‌های فلزی روی الیاف در محدوده غلظت انتخاب شده، جذب مناسبی بوده است. این مقادیر نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه تمایل جذب افزایش می‌یابد [۱۵، ۱۶ و ۱۷].

۳-۷-۲- مدل فروندلیچ

رابطه فروندلیچ به صورت $Q_e = KC_e^{1/n_e}$ است

مقادیر به دست آمده برای ثابت سرعت و مقدار جذب نشان می‌دهد که سرعت جذب و میزان جذب یون کادمیم توسط نانوالیاف بسیار سریع‌تر و بیشتر از مقادیر گزارش شده برای میکروالیاف است [۱۷].

جدول ۵- پارامترهای رابطه درجه دوم برای فلز کادمیم

K_2	q_e	$C_0(\text{mg/L})$
۰/۰۰۰۲۲	۱۰۰۰	۱۲۰۰
۰/۰۰۰۱۸	۱۴۲۸	۱۰۰۰
۰/۰۰۰۲۳	۱۴۲۸	۹۰۰
۰/۰۰۰۴۹	۱۴۲۸	۸۰۰

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل به روش الکترورسی تولید شد. قطر الیاف به‌طور میانگین حدوداً ۱۰۰ نانومتر به دست آمد و الیاف دارای قطر یکنواخت و متفاوتی بودند. برای اصلاح سطح از آمین حاوی اتم‌های نیتروژن به‌منظور جذب یون‌های فلزات سنگین استفاده شد. سپس اصلاح سطح نانوالیاف توسط ATR مورد بررسی قرار گرفت که با آمین‌دار کردن الیاف کاهش شدیدی در پیک 12242cm^{-1} برای گروه $C\equiv N$ در نانو الیاف عامل‌دار شده مشاهده شد که معرف درصد زیادی از تبدیل گروه‌های نیتریل به آمین می‌باشد. به‌علاوه حضور پیک‌های پهن جدید در 11600cm^{-1} و 1479 به ترتیب بیانگر ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی و ارتعاش خمشی گروه $N-H$ در آمین است. همچنین میزان برداشت یون‌های فلزی در دقایق نخست قرارگیری نانوالیاف در محلول بسیار سریع بود و با گذشت زمان بیش از ۱۰ دقیقه تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نشد و جذب الیاف به حالت حدی خود رسید. مقدار جذب یون کادمیم بسیار وابسته به مقدار pH است، با کاهش pH میزان جذب کاهش می‌یابد، بهترین مقدار جذب در pH بین ۵ تا ۷ مشاهده شد. با افزایش دمای جذب، میزان جذب یون‌های کادمیم اندکی افزایش یافت، البته این افزایش اندک بود؛ به عبارتی دما بر میزان جذب بی‌تأثیر است و افزایش میزان جذب با دما ماهیت گرماگیر بودن واکنش جذب را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد جذب یون‌های کادمیم از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند و جذب تک لایه‌ای است. مقدار بالای b نشان‌دهنده اتصال قوی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی است و این اتصال قوی می‌تواند مؤید مکانیسم کی‌لیت در جذب یون‌های کادمیم باشد. مشاهدات نشان داد مدل سینتیکی درجه دوم، بر اساس فرض اشتراک یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده، تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد [۱۷]. با توجه به رابطه بالا، مقادیر q_e و k_2 محاسبه شده در جدول ۵ نشان داده شده است.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1t \quad (10)$$

که در این روابط q_e و q_t مقدار یون فلزی جذب شده بر روی جاذب به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t و k_1 ثابت سرعت جذب است. در بررسی‌ها مشخص شده است برای جذب یون‌های فلزی به وسیله نانوالیاف، رابطه درجه اول نوشته شده صادق نیست [۱۵ و ۱۷].

۳-۸-۲- رابطه درجه ۲ سرعت

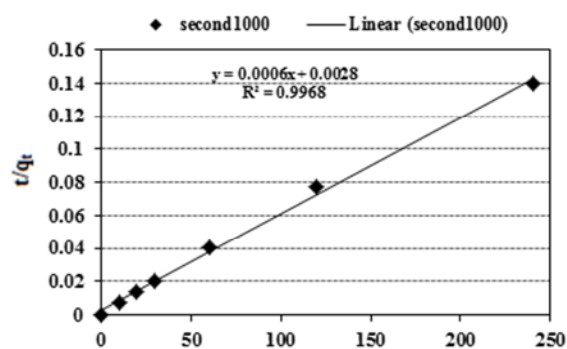
رابطه درجه دو سرعت به صورت زیر است

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

که در این روابط k_2 ثابت سرعت جذب است. با جداسازی متغیرها و انتگرال‌گیری رابطه خطی زیر به دست می‌آید

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (12)$$

با رسم t/q_t بر حسب t ، خط راستی به دست می‌آید که شیب آن $1/q_e$ و عرض از مبدأ آن $1/k_2q_e^2$ است. این نمودار در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹- نمودار خطی رابطه درجه دو برای کادمیم

مشاهدات نشان می‌دهد مدل سینتیکی درجه دوم، بر اساس فرض اشتراک یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده، تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد [۱۷]. با توجه به رابطه بالا، مقادیر q_e و k_2 محاسبه شده در جدول ۵ نشان داده شده است.

۶- مراجع

1. Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*, Academic press, London
2. Sigel, H. و and Sigel, R. (2005). *Metal Ions in biological systems*, Marcel Dekker Inc., New York.
3. Ding, B., and Yu, J. (2014). *Electrospun nanofibers for energy and environmental applications*, Springer-verlag, Berlin.
4. Liu, R. Zhang, B., and Tang, H. (1998). "Dynamic adsorption and desorption of heavy metal ions on poly(acrylamino-phosphonic-carboxyl-hydrazide) chelating fiber, Fresenius." *J. Anal. Chem.*, 362, 258-262.
5. Abdouss, M., and Musavi, A. (2012). "Fabrication of chelating diethylenetriamine pan micro and nano fibers for heavy metal removal." *Chemical Industry and Chemical Engineering Quartely*, 18(1), 27-34.
6. Wang, J., Lua, CH., and Cao, B. (2014). "Mechanism study of selective heavy metal ion removal with polypyrrole-functionalized polyacrylonitrile nanofibers mats." *Applied Surface Science*, 316, 245-250.
7. Kampalananwat, P., and Supaphol, P. (2011). "Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofibers mats for heavy metal ion removal." *Applied Materials and Interface*, 12 (12) 3619-3627.
8. Karimi Neghlani, P., Rafizadeh, M., and Afshar Taromi, F. (2011). "Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: Comparison with microfibers Nanofiber membranes." *Journal of Hazardous Materials*, 186, 182-189.
9. Saeed, K., Park, S., and Oh, T. (2011). "Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal." *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2 (12), 869-873.
10. Feng, Q., Wang, X., Wei A., Wei, Q., Hou, D., Luo, W., Liu, X., and Wang, Z. (2011). "Surface modified polyacrylonitrile nanofibers and application for metal ions chelation." *Fibers and Polymers*, 12(8), 1025-1029.
11. Kiani, G. R., Sheikhloie, H., and Arsalani, N. (2011). "Heavy metal ion removal from aqueous solutions by functionalized polyacrylonitrile." *Desalination*, 269 (1-3), 266-270.
12. Ma, H., Hsiao, B. S., and Chu, B. (2013). "Electrospun nanofibrous membrane for heavy metal ion adsorption." *Current Organic Chemistry*, 17 (13), 1361-1370.
13. Mohamed, A., Fiikry, N. M., Shalaby, Th., and Aloufy, A. (2014). "The adsorption behavior polyacrylonitrile nanofiber by hexamethylen diamine for removing Pb(II), Cu(II) and Ni(II) metal ions from water." *International Journal of Chemical and Applied Biological Sciences*, 1, 52-56
14. Moghimi, A., Keyvani, P., and Abdouss, M. (2011). "Modified nano polyacrylonitrile fibers using for preconcentration of Hg(II) from sample water." *Australian Journal of Applied Sciences*, 5 (9), 1164-1171.
15. Zhao, X., Dong, Y., and Cheng, B. (2013). "Removal of textile dyes from aqueous solution by heterogeous photo-fenton reaction using modified pan nanofibers fe complex as catalyst." Hindawi publishing corporation. *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, Article ID: 820165.
16. Foo, K.Y., and Hameed, B.H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10
17. Huang, F., Xu, Y., Liao, Sh., Yang, D., and Hsieh, Y. (2013). "Preparation of amidoxime polyacrylonitrile chelating nanofibers and their application for adsorption of metal ions." *Materials*, 6, 969-980.