

جذب مس از محلول‌های آبی به وسیله کیتوزان

مرضیه پیری^۱، ابراهیم سپهر^۲

۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار علوم خاک، دانشگاه ارومیه

چکیده

به منظور بررسی جذب مس توسط کیتوزان، آزمایشات ناپیوسته ایزوترم مس در ۱۲ غلظت (۰ تا ۲۰۰ mg/L) در محلول زمینه نیتراژ سدیم ۰/۳ مولار انجام شد. داده‌های جذب با معادلات لانگمویر فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند. همچنین مدل‌های سنتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و دوئالته برای بررسی داده‌های جذب بکار برده شدند. نتایج مطالعات ایزوترم و سنتیک جذب مس بوسیله کیتوزان نشان داد ایزوترم لانگمویر و مدل سنتیکی شبه درجه دوم برازش بهتری با داده‌های آزمایش دارند ($R^2=0/99$). بیشترین میزان جذب مس توسط کیتوزان در زمان ۶۰ دقیقه برابر ۰/۸۳٪ به دست آمد. همچنین حداکثر جذب (q_{max}) مس (۱۲۲ mg/g) و ضریب تمایل جذب لانگمویر ($(K_L)(L/mg)$) ۰/۲۰ بدست آمد. با در نظر گرفتن نتایج، بیوپلیمر کیتوزان می‌تواند به عنوان جاذبی موثر برای حذف مس از محلول‌های آبی به کار رود.

واژه‌های کلیدی: کیتوزان، مس، جذب، سنتیک

مقدمه

فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و آثار زیان بار فیزیولوژیک بر جانداران، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست بوم دارند. فلزات سنگین مثل کادمیوم، سرب، مس و نیکل از جمله بیشترین آلودگی‌های عمومی هستند که در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود. این فلزات حتی در غلظت‌های کم نیز می‌تواند برای موجودات زنده که انسان را هم شامل می‌شود سمی باشد (Malkoc and Nuhoglo, 2005).

مس یکی از عناصر ضروری کم مصرف برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می‌کند. فعالیتهای بشری مانند: معدن کاوی، ذوب فلزات، کاربرد لجن فاضلاب‌های خانگی و صنعتی در زمین‌های کشاورزی، استفاده از مس به عنوان قارچ کش و آفت کش موجب آلوده شدن آب و خاک به این فلز می‌شود (Xu et al., 2006). طبق قانون آب آشامیدنی سالم حد مجاز مس برای مصرف کننده حدود $1/3 \text{ mg/dm}^3$ گزارش شده است (Kosa et al., 2011). براین اساس حذف و کاهش مس از فاضلاب خروجی صنایع و آب آشامیدنی آلوده، امری اجتناب ناپذیر است. در طی دهه‌های اخیر جستجو برای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس افزایش یافته است (Han et al., 2006). اخیراً تولید بیوپلیمرها به دلیل عدم سمیت محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین به عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است (Wang et al., 2008).

کیتوسان یکی از بیوپلیمرهای فراوان و ارزان جهان است که دارای ویژگی‌های زیادی به عنوان یک جاذب ایده آل برای حذف آلودگی‌ها از آب‌های آلوده است (Vakili et al., 2014). کیتوسان مشتقی از گلوکان با واحدهای تکرار شونده کیتین است. کیتین پس از سلولز فراوانترین پلیمرهای موجود در طبیعت به شمار می‌آید که در پوست حشرات، دیواره سلولی قارچ‌ها و همچنین پوست سخت پوستان و یا اسکلت موجودات دریایی از جمله ماهی، میگو، خرچنگ، لابستر، گاماروس یافت می‌شود (Gavhane et al., 2013; Muzzarelli et al., 1994). کیتوسان پلیمری آب دوست و کاتیونی است که از حذف گروه‌های استیل کیتین در محیط‌های بازی به دست می‌آید (Jun et al., 2013; Khor, 2001). کیتوسان به واسطه جذب، تبادل یونی و کی‌لیت شدن قادر به ترکیب با یون‌های فلزی است. به همین خاطر به طور گسترده برای جذب یون‌های فلزات سنگین استفاده شده است (Krajewska, 2004). جذب یون‌های اورانیوم، نیکل، وانادیم، کروم، کادمیوم و مس با کیتوسان مطالعه

گردیده است (Guibal et al., 1994; Kyzas et al., 2009). این تحقیقات نشان داده اند که کیتوسان می تواند به عنوان جاذب به واسطه وجود گروه های آمین و هیدروکسیل به عنوان مکان های کی لیت کننده در حذف فلزات سنگین استفاده گردد. هدف این مطالعه بررسی ظرفیت جذب کیتوزان در حذف مس از محلول های آبی، بررسی ایزوترم های جذب و سنتیک جذب در سیستم ناپیوسته (Batch) می باشد.

مواد و روش ها

این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی است که در سیستم ناپیوسته (Batch) برای حذف مس از محلول های آبی با استفاده از کیتوزان (۰/۹۵٪) انجام گردید. جهت بررسی زمان تعادل فلز مورد مطالعه، ۰/۰۵ گرم از کیتوزان در داخل لوله های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و به هر یک از لوله ها ۲۵ میلی لیتر محلول فلزی با غلظت ۱۰۰ (mg/L) در محلول زمینه NaNO_3 ۰/۰۳ مولار با pH برابر ۶ در زمان های مختلف ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ ثانیه ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ دقیقه ۱، ۲، ۴، ۶، ۲۴ ساعت شیک انجام شد. سپس محلول رویی برای تعیین غلظت مس باقی مانده توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شد.

سنتیک جذب

برای تطابق داده های تجربی مربوط به جذب فلز، مدل های سنتیکی متفاوتی از جمله معادلات سنتیکی شبه درجه اول (Lagergren, 1898)، شبه درجه دوم (Ho and McKay, 1999)، ایلوویج (Juang and Chen, 1997) و دو ثابت (Ho and McKay, 2002) گزارش شده است. در این مطالعه مقایسه بین داده های حاصل از آزمایش زمان تعادل مدل های مذکور انجام شد (جدول ۱).

جدول ۱. مدل های سنتیکی مورد استفاده در تحقیق

مدل	معادله	پارامترها
درجه اول	$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{K1t}{2.303}$	$K1$: ثابت سرعت درجه اول (g/mg.min)
درجه دوم	$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{K2qe^2}\right) + \left(\frac{t}{qe}\right)$	$K2$: ثابت سرعت درجه دوم (g/mg.min)
ایلوویج	$qt = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	α : ثابت سرعت جذب اولیه (mg/g) β و \ln : ثابت سرعت جذب (1/(mg/g) min)
دو ثابت	$\ln qt = \ln a + b \ln t$	a : ثابت سرعت جذب اولیه (mg/g) b : ثابت سرعت جذب (min)

q_0 و q_t به ترتیب مقدار فلز جذب شده در زمان صفر و در زمان t می باشد.

اثر غلظت اولیه یون فلز

آزمایش جذب در غلظت های مختلف مس (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ mg/L) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ انجام شد. ۰/۰۵ گرم کیتوزان در داخل ۱۲ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و به هر یک از لوله ها ۲۵ میلی لیتر از محلول هایی با سری غلظتی تعیین شده در محلول زمینه نیترات سدیم افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد شیک شدند. پس از سانتریفیوژ نمونه ها در دور ۳۰۰۰ در دقیقه به مدت ۵ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی جدا شده و غلظت مس در نمونه ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300 AA) اندازه گیری شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۱ محاسبه شد و ویژگی های جذب مس در

حضور کیتوزان با استفاده از مدل‌های جذب سطحی غیر خطی لانگمویر (Langmuir, 1916) (معادله ۲)، فروندلیچ (Freundlich, 1906) (معادله ۳)، تمکین (Tempkin and Pyzhev, 1940) (معادله ۴) مورد بررسی قرار گرفت.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{M} \quad [1]$$

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [3]$$

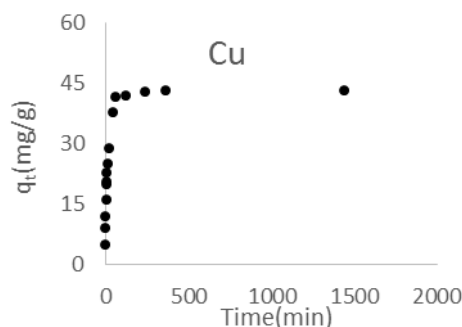
$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad [4]$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده (mg/L)؛ C_i غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)؛ q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (mg/g)؛ K_L ضریب لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (mg/g). K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، A و $RT/b=B$ ضرایب معادله تمکین می‌باشند.

نتایج و بحث

اثر زمان تعادل

نتایج حاصل از بررسی زمان تعادل در شکل ۱ نشان داده شده است. براساس نتایج، با افزایش زمان تماس میزان جذب مس توسط جاذب کیتوزان افزایش پیدا کرد و زمان لازم برای ایجاد تعادل میان فلز جذب شده روی سطح جامد و کسر باقی مانده در محلول برای فلز مورد مطالعه حدود ۶۰ دقیقه بود. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، حداکثر جذب مس در زمان ۶۰ دقیقه دیده شد (۴۲ mg/g). بعد از این زمان، مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب با افزایش زمان تغییر قابل توجهی پیدا نکرد.

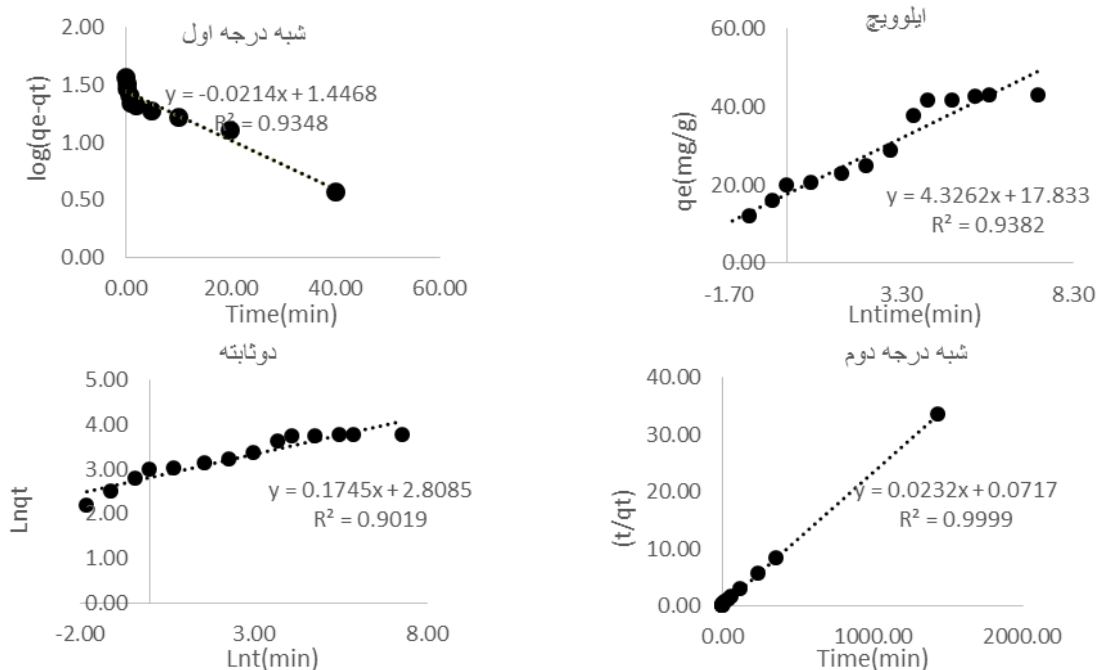


شکل ۱. اثر زمان در میزان جذب مس (Cu) (q_t) از محلول ۱۰۰ mg/L مس با pH ۶ با دمای ۲۵°C و مقدار ۰/۰۵ گرم کیتوزان

مدل‌های سنتتیک جذب

پارامترهای سنتتیک جذب مس توسط کیتوزان در جدول ۳ نوشته شده است و همچنین منحنی‌های برازش یافته به مدل‌های سنتتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. در مقایسه چهار مدل سنتتیک مورد مطالعه، معادله مرتبه دوم ظرفیت جذب مس توسط جاذب مورد مطالعه را در مقایسه با مدل‌های سنتتیک مرتبه اول، ایلوویچ و دوئالته بهتر و نزدیک‌تر به مقدار مشاهده شده در طی آزمایش تخمین می‌زند و دارای ضرایب تعیین ($R^2=0.99$) بالایی است (شکل ۲) و لذا بهتر توانسته است فرایند جذب مس توسط جاذب کیتوزان را توجیه کند. تبعیت داده‌های آزمایشی از مدل شبه درجه دوم نشان دهنده این

است که احتمالاً فرایند جذب مس توسط کیتوزان فرایند شیمیایی است که از طریق تبادل و با به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها بین ماده جذب شونده و جاذب انجام می‌شود (Brigatti et al., 2000).



شکل ۲. مدل های سنتیک جذب مس توسط کیتوزان (pH، دمای ۲۵ °C و مقدار ۰/۰۵ گرم کیتوزان)

جدول ۳. پارامترهای معادلات سنتیک جذب مس از محلول های آبی توسط کیتوزان

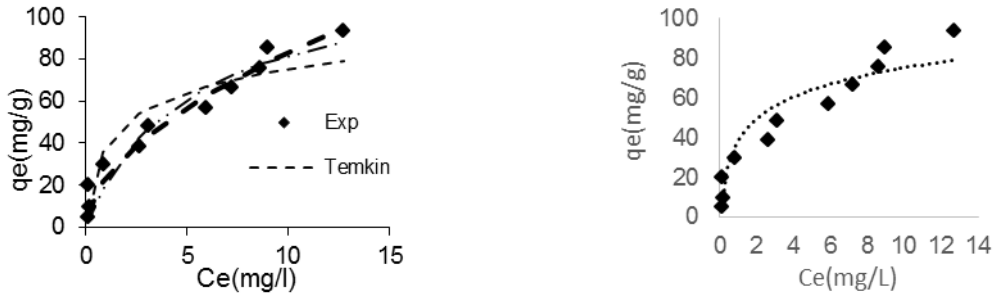
دوئابته			ایلوویچ			شبه درجه دوم			شبه درجه اول		
R ²	b	a	R ²	β	α	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²	q _e (mg/g)	K ₁ (g/mg.min)
۰/۹۰	۰/۱۷	۱۶/۵۹	۰/۹۴	۴/۳۰	۵/۸۷	۰/۹۹	۴۳/۱۰	۰/۰۰۸	۰/۹۳	۲۷/۹۸	۰/۰۵

مدل های جذب

برازش غیر خطی داده های بدست آمده از آزمایش با مدل های جذب لانگمویر، تمکین و فروندلیچ که با استفاده از برنامه Solver انجام شده، در شکل ب-۳ و ضریب تبیین و پارامترهای مدل های ذکر شده در جدول ۴ آورده شده است. میزان جذب مس توسط کیتوزان با افزایش غلظت محلول بیشتر شده است (شکل الف-۳). نتایج برازش داده ها نشان داد که مدل های لانگمویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین بهتر برازش یافته اند (R²=۰/۹۹-۰/۹۸)، به ترتیب مدل لانگمویر < فروندلیچ < تمکین برازش بهتری با داده های آزمایش نشان دادند (جدول ۴).

ب

الف



شکل ۳. جذب مس توسط کیتوزان (الف) و برازش داده‌های جذب به مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین (ب)

جدول ۴. پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب مس توسط کیتوزان

تمکین			فروندلیچ			لانگمویر		
R ²	B	A	R ²	1/n	K _F (mg ^(1-1/n) L ^{1/n} /kg)	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)
۰/۸۹	۱۶/۰۳	۱۰/۸۲	۰/۹۸	۰/۵۵	۲۳/۴۹	۰/۹۹	۱۲۲/۵۶	۰/۲۰

لانگمویر، جذب سطحی غیر اختصاصی مولکول‌ها یا یون‌ها را در سطح بیان می‌کند، با فرض انرژی یکسان تمام نقاط روی سطح برای جذب ماده جذب شونده، ارائه شد (Parida et al., 2012). ضریب q_{max} (mg/g) همدمای لانگمویر، بیان کننده بیشترین مقدار جذب تک لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب مس (mg/g) ۱۲۲/۵۶ و مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر نیز $(L/mg)(K_L) 0.20$ بدست آمد (جدول ۲).

معادله فروندلیچ در اصل تجربی می‌باشد، براساس این معادله انرژی پیوندی با افزایش میزان جذب، به طور نمایی کاهش می‌یابد (Ruffino and Zanetti, 2009). ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای یون‌های فلزی هستند. مقادیر K_F برای جذب مس ۲۳/۴۹ ($mg^{(1-1/n)}L^{1/n} kg^{-1}$) و ثابت $(1/n)$ فروندلیچ ۰/۵۵ دست آمد، بیانگر تمایل بیشتر کیتوزان به جذب فلز مس است. همچنین مقدار $1/n$ کمتر از ۱ (یا n بین ۱ تا ۱۰) نشان دهنده جذب مطلوب و سودمند است (Essington et al., 2004). (Naiya et al., 2008). معتقد است که ثابت $1/n$ می‌تواند ناهمگنی سطح جذب کننده را نشان دهد، به طوری که هر چه این نسبت به سمت ۰ گرایش یابد ناهمگنی و تنوع مکان‌های جذب افزایش می‌یابد و با نزدیک شدن آن به سمت ۱، سطح جذب کننده همگن تر خواهد شد. در مقابل، چنانچه این نسبت معادل واحد باشد معادله فروندلیچ به همدمای خطی تبدیل می‌شود و نشان دهنده همگن بودن مکان‌های جذب در سطح است و با افزایش غلظت آلاینده میزان جذب به صورت خطی افزایش می‌یابد. معادله تمکین شکل نیمه لگاریتمی معادله جذب می‌باشد، A و B ضرایب تمکین بوده و مقدار این ضرایب برای جذب مس به ترتیب ۱۰/۸۲ و ۱۶/۰۳ بدست آمد.

نتایج این پژوهش نشان داد کیتوزان توانایی بالایی در حذف مس از محلول‌های آبی دارد. در ارزیابی چهار مدل سنتیکی مرتبه اول، مرتبه دوم، ایلوویج و دوئابته جهت توصیف فرایند جذب مس توسط کیتوزان معادله مرتبه دوم در توصیف فرایند جذب تخمین‌های بهتر و قابل قبول تری ارائه می‌دهد ($R^2=0.99$). همچنین نتایج نشان داد که جذب مس توسط کیتوزان از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند، اما مدل فروندلیچ برازش بهتری دارد ($R^2=0.99$). بیشترین ظرفیت مس (mg/g) ۱۲۲ به دست آمد که ظرفیت جذبی بسیار مناسب است. با توجه به نتایج بیوپلیمر کیتوزان را به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف مس از محلول‌های آبی، می‌توان در نظر گرفت.

منابع

Brigatti, M. F., Lugli, C. and L. Poppi. 2000. Kinetics of heavy metals removal and recovery in sepiolite. Applied Clay Science, 16: 45-57.



- Essington, M.E. 2004. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. (CRC press LLC: Florida).
- Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, 57: 385–471.
- Gavhane, Y.N., Gurav Atul, S., and Yadav Adhikrao, V. 2013. Chitosan and its applications: A review of literature. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 4(1): 312–332.
- Guibal, E., Saucedo, I., Roussy, J., and Le Cloirec, P. 1994. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: Discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Reactive Polymers*, 23(2-3): 147-156.
- Han R, Zhang J, Zou W, Xiao H, Shi J, Liu H. 2006. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1): 262-8.
- Ho, Y. S. and McKay, G. 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, *Journal of Environmental Sciences and Health*, 34: 1179-1204.
- Ho, Y.S. and McKay G. 2002. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science and Technology*, 20: 797–815.
- Juang, R.S. and Chen, M.L. 1997. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36: 813–820.
- Jun C. Jin, L. Changgao W., Jianguo, L., Ying, H., Jianhong, Y., Yumin, D. and Hua, Z. 2013. Parametric optimization of extracellular chitin deacetylase production by *Scopulariopsis brevicaulis*. *Journal of Biocatalysis and Biotransformation*, 2(1): 1–5.
- Khor, E. 2001. *Chitin: fulfilling a biomaterials promise*, Elsevier Science Technology: Maryland Heights, MO, USA, Appendix 2.
- Krajewska, B. 2004. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations": A review. *Journal of Enzyme and Microbial Technology*, 35:126-139.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., and Lazaridis, N.K. 2009. Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives-Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Chemical Engineering*, 152(2-3): 440-448.
- Kosa SA, Al-Zhrani G, Abdel Salam M. 2011. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11): 2221–2295.
- Malkoc, E. and Nuhoglo, Y., 2005. Investigations of nickel removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, 127: 120–128.
- Muzzarelli, R. A., Ilari, P., Tarsi, R., Dubini, B., and Xia, W. 1994. Chitosan from *Absidia coerulea*. *Carbohydrate Polymers*, 25(1): 45–50
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. and Das, S. K. 2008. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325: 48-56.
- Parida, K., Mishra, K.G. and Dash, S.K. 2012. Adsorption of toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies. *Journal Hazardous Materials*, 241-242, 395-403. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.052.
- Ruffino, B. and Zanetti, M. 2009. Adsorption study of several hydrophobic organic contaminants on an aquifer material. *American Journal Environmental Science*, (5): 508-516 DOI: 10.3844/ajessp.2009.508.516.
- Tempkin, M.I. and Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim, USSR*. 12: 327–356.
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Zuhairi Abdullah, A., Hakimi Ibrahim, M, Tan, K., Gholami, Z., Amouzgar, P. 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, 113: 115-130.
- Wang J, Chen C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol Adv*, 24(5): 427-51.
- Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J., and Wang, Y. 2006. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Journal of Chemosphere*, 62: 602-607.



Sorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by Chitosan

M.Piri¹ and E. Sepehr²

1. PhD student of the soil science at the Urmia University 2. Professor of the department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Urmia

Abstract

This study was conducted by the batch technique to evaluate Cu^{2+} sorption behavior by Chitosan with different concentrations of Cu^{2+} (0-200 mg/L) in 0.03 M NaNO_3 as a background solution. The Langmuir, Freundlich and Temkin equations applied to describe the equilibrium isotherms. Also, the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and fractional power equations were used to determine the kinetic data. Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetic models showed better correlation with the experimental data ($R^2=0.99$). Maximum efficiency of Cu adsorption by Chitosan occurred after 60 minutes of contact time; i.e. 83%. Also, Langmuir monolayer adsorption capacity (q_m) and Langmuir adsorption intensity (K_L) were found 122 (mg/g) and 0.2 (L/mg), respectively. The study concluded that Chitosan has remarkable efficiency for Cu^{2+} sorption and can be used as a sorbent for removal of Cu ions from aqueous solutions.

Keywords: Chitosan, Cu, sorption, kinetic