Isotherm, kinetic and thermodynamics study of humic acid removal process from aquatic environment by chitosan nano particle

Maryam Ghafoori[1], Ali Naghizadeh[2*]

Background and Aim: Humic substances include natural organic polyelectrolyte materials that formed most of the dissolved organic carbon in aquatic environments. Reaction between humic substances and chlorine leading to formation of disinfection byproducts (DBPs) those are toxic, carcinogenic and mutagenic. The aim of this study was investigation of isotherms, kinetics and thermodynamics of humic acid removal process by nano chitosan from aquatic environment.

Materials and Methods: This practical research was an experimental study that performed in a batch system. The effect of various parameters such as pH, humic acid concentration, contact time, adsorbent dosage, isotherms, thermodynamics and Kinetics of humic acid adsorption process were investigated. Humic acid concentration measured using spectrophotometer at wave length of 254 nm.

Results: The results of this research showed that maximum adsorption capacity of nanochitosan that fall out in concentration of 50 mg/l and contact time of 90 minutes was 52.34 mg/g. Also, the maximum adsorption was observed in pH = 4 and adsorbent dosage 0.02 g. Laboratory data show that adsorption of humic acid by nanochitosan follow the Langmuir isotherm model. According to result of thermodynamic study, entropy changes (ΔS) was equal to 2.24 J/mol°k, enthalpy changes (ΔH) was equal to 870 kJ/mol and Gibbs free energy (ΔG) was negative that represent the adsorption process is spontaneous and endothermic. The kinetics of adsorption has a good compliant with pseudo second order model.

Conclusion: Regarding to results of this study, nano chitosan can be suggested as a good adsorbent for the removal of humic acids from aqueous solutions.

Key Words: Humic acid, Nano chitosan, Adsorption, Isotherms, Thermodynamics, Kinetics

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2016; 23 (3): 222-234.

Received: December 18, 2015 ***Accepted: June 14, 2016***

[1] *Member of Student Research Committee, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.*

[2] ***Corresponding Author;*** *Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.*

Email: Al.naghizadeh@yahoo.com Tel: +985632381665 Fax:+985632381665

مقاله اصیل پژوهشی

بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند حذف اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان از محیط‌های آبی

مریم غفوری[1]، علی نقی‌زاده[2]

چکیده

زمینه و هدف: مواد هیومیکی از جمله مواد پلی‌الکترولیتی آلی طبیعی هستند که بیشترین قسمت کربن آلی محلول موجود در محیط‌های آبی را تشکیل می‌دهند. واکنش بین ترکیبات هیومیکی و کلر منجر به تشکیل محصولات جانبی گندزدایی می‌شود که سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. هدف از این مطالعه بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند حذف اسید هیومیک توسط نانو کیتوزان از محیط‌های آبی بود.

روش تحقیق: این مطالعه کاربردی از نوع تجربی بود که به‌صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. در این مطالعه، اثر پارامترهای مختلفی از جمله: pH ، غلظت اسید هیومیک، زمان تماس، میزان جرم جاذب، ایزوترم، ترمودینامیک و سینتیک فرآیند جذب اسید هیومیک بررسی شد. غلظت اسید هیومیک با استفاده از روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین گردید.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب نانوکیتوزان که در غلظت ۵۰mg/ l و زمان تماس ۹۰ دقیقه رخ داد، برابر ۵۲/۳mg/g است. همچنین حداکثر میزان جذب در pH=۴ و در دوز جاذب ۰/۰۲g مشاهده شد. داده‌های آزمایشگاهی نشان‌دهنده تطابق نتایج با مدل ایزوترم لانگمویر بود. مطابق نتایج مطالعات ترمودینامیک تغییرات آنتروپی (ΔS) برابر ۲/۲۴J/mol k- تغییرات آنتالپی (ΔH) برابر ۸۷۰kJ/mol و مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG) منفی بود که نشان‌دهنده خودبه‌خودی و گرماگیر بودن فرآیند جذب می‌باشد. سینتیک فرآیند جذب سطحی از مدل شبه درجه دو تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه، می‌توان نانوکیتوزان را جاذب مناسبی برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی پیشنهاد کرد.

واژه‌های کلیدی: اسید هیومیک، نانوکیتوزان، جذب سطحی، ایزوترم، ترمودینامیک، سینتیک

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۵؛ ۲۳ (۳): ۲۲۲-۲۳۴.

دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۲۷ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۲۵

[1] عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

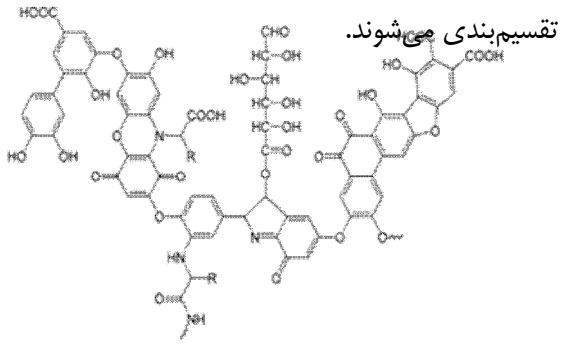
[2] نویسنده مسؤول؛ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

آدرس: بیرجند -خیابان غفاری -دانشگاه علوم پزشکی بیرجند -دانشکده بهداشت -گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن: ۹۸۵۶۳۲۳۸۱۶۶۵+ نمابر: ۹۸۵۶۳۲۳۸۱۶۶۵+ پست الکترونیکی: Al.naghizadeh@yahoo.com

مقدمه

مواد هیومیکی از جمله مواد پلی‌الکترولیتی آلی طبیعی هستند که بیشترین قسمت کربن آلی محلول موجود در محیط‌های آبی را تشکیل می‌دهند (۱). ترکیبات اصلی تشکیل‌دهنده آنها معمولاً شامل: کربوهیدرات، پروتئین و لیگنین بوده و درصد قابل توجهی از وزن مولکولی آنها مربوط به گروه‌های عامل اکسیژن‌دار است که واکنش مواد هیومیکی را با عناصر معدنی و مولکول‌های آلی محیط‌های آبی امکان‌پذیر می‌کند. مواد هیومیکی بر اساس میزان حلالیّت به سه بخش اسیدهیومیک (HA)، اسیدفولویک (FA) و هیومین تقسیم‌بندی می‌شوند.



شکل ۱- ترکیب شیمیایی اسید هیومیک

موادّ هیومیکی به‌عنوان پیش‌سازهای محصول‌های جانبی گندزدایی، شناخته می‌شوند (۲). عمده‌ترین ترکیبات جانبی گندزدایی با کلر شامل: تری‌هالومتان و هالو استیک‌اسیدها هستند که ترکیباتی سمّی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند (۳).

تری‌هالومتان‌ها، یک نوع از هالیدهای آلی است که شامل: کلروفرم، برومودی‌کلرومتان، دی‌کلروبرومومتان و بروفورم می‌باشد. اسید هیومک و فولویک از پیش‌سازهای تری‌هالومتان هستند (۳). وجود اسید هیومیک در آب سطحی، دلیل ایجاد مشکلات زیادی از قبیل: ایجاد رنگ، طعم، بو، راندمان پایین‌تر برای فرآیندهای تصفیه و واکنش با کلر و تولید محصولات جانبی گندزدایی می‌باشد (۴). تری‌هالومتان باعث ایجاد سرطان مثانه، کلیه، روده بزرگ و روده کوچک می‌شود (۵).

مرحله اول قانون محصولات جانبی گندزدایی در سال ۱۹۹۸ که توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، با ایجاد موازنه میان مخاطرات میکروبیولوژی و شیمیایی ارائه شده است، حداکثر غلظت را برای کل تری‌هالومتان‌ها ۸۰ppb و برای مجموع ۵ هالواستیک‌اسید ۶۰ppb اعلام نموده است. این در حالی است که پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان توسط مواد آلی طبیعی بیش از ۱۰۰mg/l به‌ازای هر میلی‌گرم کربن آلی محلول می‌باشد (۲). نظر به اینکه بیشتر فرآیندهای تصفیه آب قادر به تأمین حداقل DOC باقیمانده برای حصول به استاندارد محصولات جانبی گندزدایی از جمله THM نمی‌باشد؛ بنابراین در سال‌های اخیر استفاده از روش‌هایی برای حذف مواد آلی طبیعی، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است (۴).

حذف اسید هیومیک فاکتور مهمی است که کیفیت آب تصفیه‌شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد (۴). مواد آلی طبیعی می‌تواند توسط فرآیندهای تصفیه مانند: فلوکولاسیون، تبادل یون، انعقاد، اسمز معکوس و جذب سطحی حذف شوند. هر یک از این روش‌ها دارای معایبی می‌باشند. مهمترین عیب فرآیند انعقاد و لخته‌سازی این است که مواد آلی طبیعی با وزن مولکولی کم (LMM) و وزن مولکولی متوسط (IMM) نمی‌تواند به‌طور کارآمد با این روش‌ها حذف شود. از سوی دیگر سینتیک کند، مهمترین محدودیت استفاده از فرآیند تبادل یون برای حذف مواد آلی طبیعی می‌باشد (۶). از بین فرآیندهای مذکور، جذب سطحی روش مناسب‌تری می‌باشد. جذب سطحی مواد آلی طبیعی با کربن فعال به‌طور عمده به‌وسیله اندازه مولکولی آن محدود می‌شود (۶). فناوری‌های غشایی مانند: نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز، سرمایه‌گذاری اولیه و هزینه‌های اجرایی بالایی دارند و در برخی موارد فرآیندهای پیش‌تصفیه نیز مورد نیاز است (۷).

اخیراً توجه ویژه‌ای به کاربرد جاذب‌های طبیعی در حذف آلاینده‌ها شده است؛ به عنوان مثال، استفاده از کیتوزان که از دی‌استیلاسیون ترموشیمیایی پلی‌ساکارید کیتین حاصل می‌شود، میورد توجه قرار گرفته است (۸). کیتوزان به‌دلیل

خصوصیات غیرسمّی‌بودن، قابلیّت تجزیه‌پذیری زیستی فراوان و داشتن خصوصیات جذب سطحی، در بین محققین شهرت یافته است (۹).

کیتوزان برای تصفیه ذرّات معلّق حاوی موادّ کلوئیدی معدنی در سیستم تصفیه فاضلاب کاربرد دارد. از مخلوط پلی‌الکترولیت کیتوزان برای انعقاد اسید هیومیک در روش‌های ترکیبی استفاده می‌شود (۱۰). اندازه و دوز نانوکیتوزان به‌عنوان یک جاذب، پارامترهای مهمی برای فرآیند جذب سطحی است. این فاکتورها ظرفیت جاذب را برای غلظت اولیه داده شده از مادّه جذب‌شونده تعیین می‌کند. در مقایسه با سایر مواد منعقدکننده، نانوکیتوزان چگالی بار بالا دارد. چگالی بار این پلیمر، با بالارفتن جذب سطحی پلیمر افزایش می‌یابد که این موضوع بر ناپایدارسازی سریع ذرّات دلالت می‌کند. نانوکیتوزان همچنین می‌تواند به‌عنوان یک مادّه سازگار با طبیعت برای تصفیه فاضلاب به‌کار گرفته شود (۱۱). روش‌های اصلی آماده‌سازی نانوذرات کیتوزان شامل: امولسیون لینک‌شده، بهم‌آمیختگی امولسیون/قطره، ژلاتین/یون‌تراپی، ترسیب/تراکم، میسل معکوس، پلیمریزاسیون الگویی و روش مولکولی خود ساخته است (۱۲). روش‌های فیزیکی که «جذب» جزء آنهاست، از جمله روش‌های مؤثّر در حذف آلاینده‌های آلی بدون تولید محصولات جانبی ناخواسته هستند. در این مطالعه، استفاده از نانوذرّات کیتوزان به‌عنوان جاذب برای حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت.

روش تحقیق

این مطالعه، یک مطالعه تجربی کاربردی بود که به‌صورت جریان ناپیوسته انجام گرفت. در این مطالعه، عملکرد نانوکیتوزان به‌عنوان یک جاذب در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی، مورد مطالعه قرار گرفت.

روش کار بدین صورت بود که ابتدا کیتوزان از شرکت فلوکا و سدیم‌تری‌پلی‌فسفات از شرکت Scarlau با وزن مولکولی ۳۶۷/۸۶ و درصد خلوص ۵۹-۵۷٪ خریداری گردید؛ همچنین مواد شیمیایی موردنیاز در این مطالعه شامل: اسید استیک، NaOH، HCl از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی و مشاهده نمونه‌ها با بزرگنمایی و قدرت تفکیک بالا و طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) برای تجزیه و تحلیل خصوصیات ساختاری جاذب مانند: اندازه و شکل نانوکیتوزان، توسط شرکت دی‌پترونیک تهیه گردید.

۱) سنتز و آماده‌سازی جاذب:

ابتدا کیتوزان خریداری‌شده، توسط آسیاب کاملاً به حالت پودری در آمد؛ سپس طبق روش مطالعه Tang و همکاران (۱۳)، نانوکیتوزان به شرح زیر سنتز شد:

ابتدا ۲۰ میلی‌گرم کیتوزان در ۴۰ میلی‌لیتر از اسید استیک (v/v) ۲/۵٪ حل شد؛ سپس ۲۰ میلی‌لیتر از سدیم تری‌پلی‌فسفات ۰/۷۵mg/ml به‌آرامی به‌صورت قطره قطره به‌محلول اسید استیک در حالت اختلاط اضافه شد. سرعت هم‌زدن شیکر در مراحل تهیه نانوکیتوزان ۲۴۰ دور در دقیقه تنظیم شد. تولید نانوذرّات کیتوزان به‌صورت تشکیل سوسپانسیون شیری رنگ می‌باشد. روی آب سوسپانسیون ایجادشده، بعد از گذشت یک روز تخلیه شد و محلول در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. در مرحله نهایی، موادّ ژله‌ای به‌دست‌آمده از سانتریفیوژ در دمای محیط در دسیکاتور خشک شد و بعد از خشک‌شدن کامل، به‌صورت پودری درآمد.

۲) تهیه محلول استوک اسید هیومیک:

محلول استوک اسیدهیومیک، با حل‌نمودن اسید هیومیک سدیم ساخت شرکت Acros در آب مقطر ساخته شد. مقدار اسیدهیومیک با توجه به جرم مولکولی و درصد خلوص آن محاسبه شد. استوک نیز با غلظت ۵۰۰mg/l تهیه گردید.

۳) آزمایش‌های جذب:

محلول استوک ۱۰۰mg/l اسید هیومیک، با اضافه‌کردن مقدار مشخصی از نمک اسید هیومیک سدیم به یک لیتر آب بدون یون، تهیه گردید؛ سپس با رقیق‌سازی آنها، محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ mg/l ساخته شد. پارامترهای مختلفی از قبیل: pH، غلظت اولیه اسید هیومیک، مقدار جاذب، زمان تماس، ایزوترم جذب، اثر دما و ترمودینامیک فرآیند جذب، مورد بررسی قرار گرفت. محدوده‌های مورد مطالعه برای هر متغیّر شامل: محلول اسید هیومیک با غلظت‌های اولیه مختلف «۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰mg/l»، pH شامل پنج محدوده «۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱»، دوزهای مختلف نانوکیتوزان شامل: «۲۰، ۳۰ ،۴۰،۵۰ و ۷۵mg» و در ۹ بازه زمانی مختلف شامل: «۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و۱۲۰ دقیقه» مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر هر پارامتر در کلیه مراحل آزمایش با تغییر پارامتر موردنظر و ثابت درنظرگرفتن سایر پارامترهای ذکرشده بررسی شد؛ سپس مدل‌های ایزوترم جذب تعیین گردید.

به‌منظور بررسی دمای واکنش بر روی کارآیی فرآیند جذب، محلول‌های اسید هیومیک با غلظت اولیه ۵۰mg/l ساخته شد. سپس pH محلول‌ها بر روی pH بهینه تنظیم شد. به هر کدام از محلول‌های اسید هیومیک، ۰/۰۲g نانوکیتوزان اضافه گردید. مخلوط به‌دست‌آمده، در دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس در داخل شیکر انکوباتور به‌مدّت ۶۰ دقیقه هم زده شد. در پایان، بشرهای مورد استفاده از داخل شیکر انکوباتور خارج و پس از این مرحله نمونه‌ها صاف‌سازی شد و با دستگاه اسپکتروفتومتر (+UV/VIS Spectrometer T80) در طول موج ۲۵۴ نانومتر، غلظت نهایی اسید هیومیک تعیین شد. آزمایش‌ها دو بار تکرار شد. نتایج ارائه‌شده، بیانگر میانگین داده‌های به‌دست آمده است. میزان ظرفیت جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان با فرمول زیر محاسبه شد:

فرمول (۱):

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

در فرمول یک «C0» غلظت اولیه اسید هیومیک (mg/l)، «Ce» غلظت پایانی اسید هیومیک (mg/l)، «M» جرم جاذب (g) و «V» حجم محلول (l) می‌باشد.

برای بررسی ترمودینامیک جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان از فرمول‌های ۲ و ۳ استفاده شد. در فرمول ۲ «ΔG» تغییرات انرژی آزاد گیبس، «R» ثابت جهانی گازها و برابر با ۸/۳۱۴ J/mol/K، «T» دما بر حسب K و «Kd» ثابت تعادل ترمودینامیکی می‌باشد. در فرمول ۳ نیز «ΔS» آنتروپی استاندارد (J/mol k)، «ΔH» تغییرات آنتالپی استاندارد (KJ/mol) و «R» ثابت جهانی گازها (J/mol k) می‌باشد.

فرمول (۲):

$$\Delta G = -RTLnKd$$

فرمول (۳):

$$LnKd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

پس از محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی برای دماهای مختلف و محاسبه انرژی آزاد مربوطه، نمودار ln Kd در برابر 1/T رسم شد. شیب و عرض از مبدأ این نمودار برای تعیین مقادیر ΔH و ΔS استفاده می‌شود.

برای مطالعات ایزوترم‌های جذب، داده‌های آزمایش با استفاده از معادلات ایزوترم فرندلیچ و لانگمویر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. اشکال خطی این معادلات را می‌توان به شرح زیر بیان کرد:

معادله (۴) و (۵):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

$$Ln\, Q_e = \left(\frac{1}{n}\right) Ln\, C_e + Ln\, K_F$$

در این معادلات، «Q_e» غلظت اسید هیومیک تعادلی در فاز جامد بر حسب (mg/g)، «Q_{max}» ماکزیمم مقدار جذب سطحی بر حسب (mg/g)، «k_L» ثابت تعادل جذب سطحی لانگمویر بر حسب (l/mg)، «K_f» ثابت فرندلیچ بر حسب

($mg^{1-1/n}L^{1/n}/g$) که نشان‌دهنده ظرفیت جذب سطحی و «n» ثابتی است که نشان‌دهنده شدّت جذب سطحی است.

برای مطالعه سینتیک جذب، دو مدل رایج شبه درجه یک و شبه درجه دو استفاده شد تا داده‌های تعادلی را بررسی کند. ضریب همبستگی (R^2) به‌عنوان معیاری از تطابق بین داده‌های تجربی و دو مدل پیشنهادی در نظر گرفته شد. مدل سینتیکی شبه درجه اول یا معادله (Lagergren۱۸۹۸) به‌صورت زیر است:

معادله (۶):

$$Log(q_e - q_t) = Log\, q_e - \frac{k_1}{2/303}t$$

در معادله ۶، q_t و q_e به‌ترتیب مقدار مادّه جذب‌شده روی جاذب در زمان t و در زمان تعادل (mg/g) و K_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه یک (1/min) می‌باشد.

رسم نمودار Log (q_e-q_t) در برابر t برای تعیین مقدار ثابت k و ضریب R^2 استفاده می‌شود. معادله شبه درجه دو (Ho & Mckay 2000) به‌صورت زیر است:

معادله (۷):

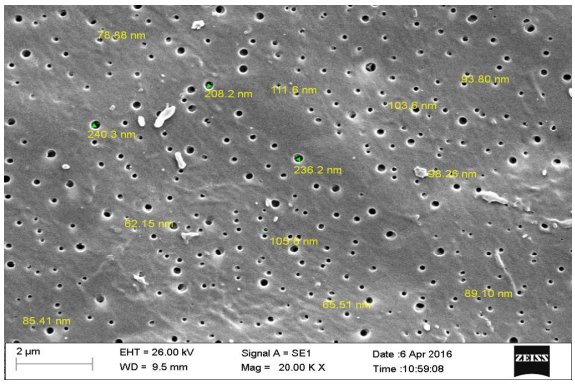
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2\, q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

در این معادله، K_2 ثابت سرعت جذب شبه درجه دو (g/(mg min)) می‌باشد. رسم نمودار t/q_t در برابر t برای به‌دست‌آوردن پارامترهای سرعت به‌کار برده می‌شود و نتایج تطابق این مدل سینتیکی را با داده‌های تجربی پیشنهاد می‌کند. مقادیر q_e و k_2 از محاسبه شیب و عرض از مبدأ رسم این نمودار تعیین می‌شود.

یافته‌ها

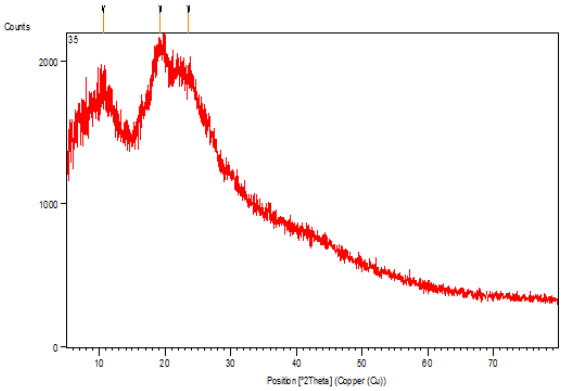
۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف پراش اشعه ایکس (XRD) تهیه‌شده از نانوکیتوزان:

شکل ۲ تصویر SEM نانوذرّات کیتوزان را نشان می‌دهد. نانوذرّات کیتوزان برای اندازه‌گیری اندازه ذرّات و توزیع اندازه ذرّات، آنالیز شدند. نتایج نشان داد که کوچکترین اندازه ذرّات ۶۲ نانومتر و توزیع اندازه ذرّات در محدوده ۲۳۶-۶۲ نانومتر بود.



شکل ۲- عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته‌شده از نانوکیتوزان

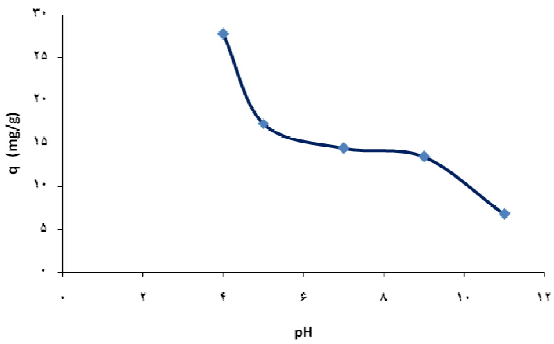
شکل ۳، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) را که با دستگاه مدل X'pert Pro شرکت Panalytical تهیه شده است، نشان می‌دهد. کیتوزان دو پیک مشخص در۱۰= ۲θ و۲۰=۲θ نشان داد (اطلاعات نشان داده نشده است). XRD نانوکیتوزان دو پیک پهن در ۱۱=۲θ و ۲۵-۲۰=۲θ نشان داد که بیان‌کننده تغییر در پیک‌های کیتوزان به پیک‌های پهن در نانوکیتوزان می‌باشد.



شکل ۳- طیف پراش اشعه ایکس (XRD) گرفته‌شده از نانوکیتوزان

۲) بررسی تأثیر pH بر جذب اسیدهیومیک توسط نانوکیتوزان:

در این مطالعه، اثر pH محلول در محدوده ۴ تا ۱۱ بر میزان حذف اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان بررسی شد. محلول اسید هیومیک با غلظت ۱۰mg/l ساخته شد و مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم و زمان تماس ۶۰ دقیقه برای تمامی محلول‌ها به‌کار برده شد. نتایج حاصل از تأثیر pH بر میزان جذب اسیدهیومیک در نمودار یک نشان داده شده است.

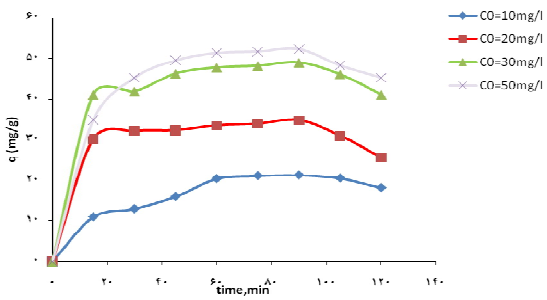


نمودار ۱- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب اسید هیومیک توسط نانو کیتوزان

نتایج این آزمایش نشان داد که بیشترین مقدار جذب اسید هیومیک به‌ازای جرم جاذب در pH=۴ انجام گرفته است.

۳) بررسی تأثیر غلظت اولیه اسیدهیومیک بر جذب آن توسط نانوکیتوزان، در زمان‌های مختلف:

نتایج حاصل از بررسی غلظت اولیه اسیدهیومیک بر جذب آن توسط نانوکیتوزان در بازه‌های زمانی مختلف در نمودار ۲ نشان داده شده است.

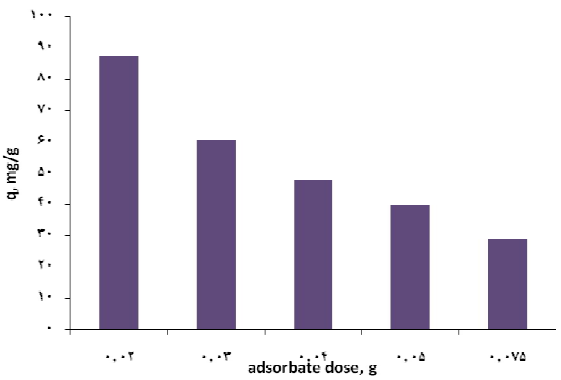


نمودار ۲- تأثیر غلظت اولیه اسیدهیومیک بر جذب آن در زمان‌های مختلف توسط نانوکیتوزان

همانطور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار حذف اسید هیومیک به‌ازای جرم جاذب برابر با ۵۲/۳۰mg/g در غلظت ۵۰mg/l و زمان ۹۰ دقیقه مشاهده شد.

٤) بررسی تأثیر دوز جاذب بر جذب اسیدهیومیک توسط نانوکیتوزان:

در این مطالعه محلول‌های اسید هیومیک با غلظت ۵۰mg/l ساخته شد و pH تمامی محلول‌ها روی ۴ تنظیم شد. مقدار جاذب ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۷۵g به‌کار برده شد و در زمان ۹۰ دقیقه میزان جذب اسید هیومیک با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر قرائت شد. نتایج حاصل از محاسبات میزان جذب اسید هیومیک به‌ازای جرم جاذب در جرم‌های متفاوت نانوکیتوزان در نمودار ۳ آورده شده است.



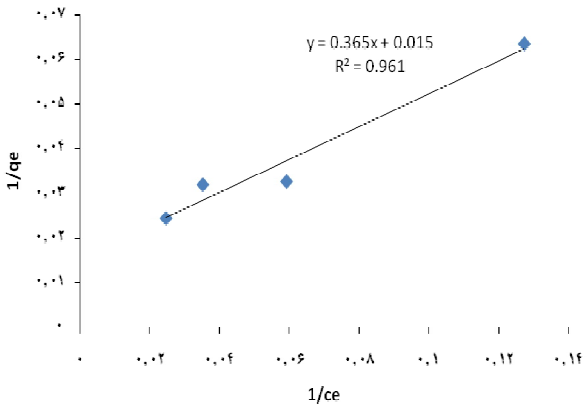
نمودار ۳- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب اسیدهیومیک توسط نانوکیتوزان و رسم نمودار مقدار جذب به‌ازای جرم جاذب، مشاهده شد بیشترین میزان جذب در مقدار ۰/۰۲ گرم انجام شده است. بنابراین این دوز جاذب به‌عنوان دوز بهینه در ازمایش‌ها انتخاب می‌شود.

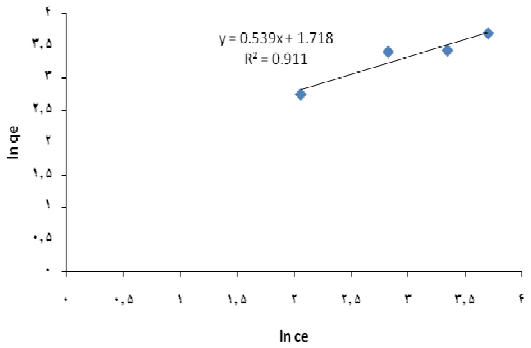
۵) بررسی مدل‌های ایزوترم جذب:

در این بخش نتایج دو نمونه از پرکاربردترین ایزوترم‌ها

که شامل فروندلیچ و لانگمویر است، در نمودار ۴ و ۵ نشان داده شده است و خلاصه نتایج و ثابت‌های ایزوترم جذب در در جدول یک ارائه شده است.



نمودار ٤- بررسی مدل ایزوترم لانگمویر در جذب اسید هیومیک با نانوکیتوزان



نمودار ٥- بررسی مدل ایزوترم فروندلیچ در جذب اسید هیومیک با نانوکیتوزان

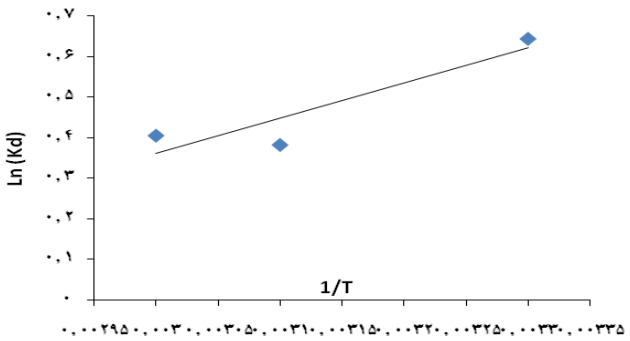
جدول ۱-ثابت مدل‌های ایزوترم برای جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
R2	n	Kf(mg/g)(mg/l)n	R2	b(l/mg)	Qm(mg/g)
۰/۹۱	۱/۸۵	۱/۷۱	۰/۹۶	۶۳/۶۰	۵۲/۳

٦) بررسی تأثیر دما و ترمودینامیک جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان:

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دمای محلول بر روی کارایی فرآیند حذف اسید هیومیک در نمودار ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، افزایش دمای محلول باعث افزایش میزان جذب اسید هیومیک گردیده است که این امر نشان‌دهنده گرماگیربودن واکنش حذف اسید هیومیک می‌باشد. پارامترهای حاصل از معادلات ترمودینامیکی در جدول ۲ نشان داده شده است.

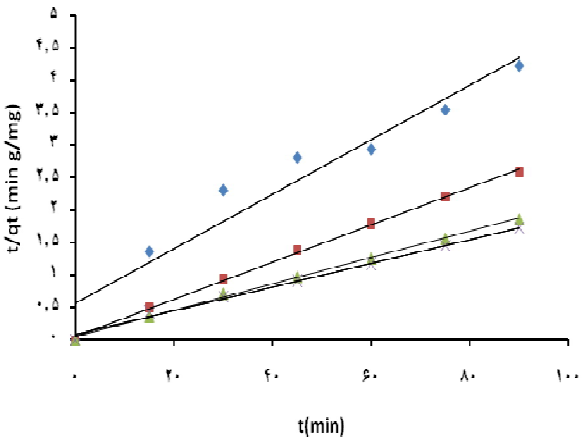
نمودار ٦-رسم خطی ln Kd در برابر 1/T برای جذب سطحی اسیدهیومیک توسط نانوکیتوزان



جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه‌شده جذب اسیدهیومیک، توسط نانوکیتوزان

۷) بررسی سینتیک جذب اسید هیومیک توسط نانو کیتوزان:

پارامترهای سینتیکی حاصل از بررسی فرآیند جذب در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، با توجه به مقایسه مقادیر ضریب R^2 در دو مدل سینتیکی، فرآیند جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دو بهتر توصیف می‌شود. در نمودار ۷ مقادیر t/q_t در برابر t رسم شده است که مدل سینتیکی خطی شبه درجه دو را نشان می‌دهد.



نمودار ۷- کاربرد مدل سینتیکی شبه درجه دو برای داده‌های تجربی

جدول ۳ – ثابت‌های مدل‌های سینتیکی محاسبه‌شده جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان

سینتیک شبه درجه دو			سینتیک شبه درجه اول		
R2	qe(mg/g)	K2(g/mg min)	K1(min-1)	R2	C0(mg/l)
۰/۹۳	۰/۰۴	۰/۵۶	-۰/۰۲	۰/۸۸	۱۰
۰/۹۹	۰/۶۴	-۰/۲۳	۰/۵۶	۰/۸۳	۲۰
۰/۹۹	۰/۷۰	۰/۰۱	۱/۳۹	۰/۹۵	۳۰
۰/۹۹	۰/۹۰	۰/۳	۰/۸۷	۰/۹۹	۵۰

بحث

مطابق شکل ۲، اندازه ذرّات نانوکیتوزان در محدوده ۶۲-۲۳۶ نانومتر قرار دارد. نتایج حاصل از طیف XRD نانوکیتوزان که در شکل ۳ نشان داده شده است، تغییر در پیک‌های کیتوزان به پیک‌های پهن را نشان می‌دهد که افزایش فرم غیر بلوری و بنابراین کاهش ساختار کریستالی کیتوزان را بعد از اتصال متقاطع با سدیم تری‌پلی‌فسفات نشان می‌دهد. تبلور کیتوزان، یک پارامتر کلیدی برای دسترسی به سایت‌های داخلی آن می‌باشد (۱۳). طبق نمودار یک، میزان

ΔH (kj/mol)	ΔS (J/mol°k)	ΔG (kj/mol)	ثابت تعادل ترمودینامیکی (Kd)	T(k)
		-۱۶۲۷/۱۸	۱/۹۰	۳۰۳
۸۷۰	-۲/۲۴	-۹۹۹/۵۸	۱/۴۶	۳۱۳
		-۱۰۹۲/۳۴	۱/۵۰	۳۲۳

جذب اسیدهیومیک در غلظت ۱۰mg/l و در pH=۴ برابر با ۲۷/۸mg/g می‌باشد. نتایج حاصل از این نمودار بیانگر این است که pH=۴ بیشترین میزان جذب را داشته و با افزایش pH میزان جذب اسیدهیومیک کاهش یافته است. Zhang و همکاران در سال ۲۰۰۳ در مطالعه‌ای در زمینه مکانیسم و سینتیک جذب اسید هیومیک بر روی گرانول‌های پوشیده‌شده با کیتوزان، به این نتیجه رسیدند که مقادیر قابل توجهی اسیدهیومیک در شرایط اسیدی و خنثی توسط گرانول‌های پوشیده با کیتوزان، جذب سطحی شده و ظرفیت جذب با افزایش pH کاهش می‌یابد (۱۴). نتایج مطالعه Erhayem و همکاران در سال ۲۰۱۴ تحت عنوان «مطالعات پایدار بر روی جذب سطحی اسید هیومیک، اسید فولویک و مواد آلی طبیعی رودخانه سووانی روی نانوذرّات دی‌اکسید تیتانیوم» با نتیجه مطالعه حاضر، همخوانی دارد (۱۵).

pH محلول، هم روی بار الکتریکی سطح جاذب و هم روی شار اسیدهیومیک تأثیرگذار است و شرایط جذب اسیدهیومیک را کنترل می‌کند. در pHهای بالاتر، بار سطحی جاذب منفی می‌شود و تمایل به جذب اسیدهیومیک از طریق فرآیند الکترواستاتیک کاهش می‌یابد (۱۶). افزایش pH محیط که نشان‌دهنده تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب است، باعث پیدایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین جاذب و آلاینده شده و منجر به کاهش راندمان جذب اسید هیومیک می‌شود (۱۷).

طبق نمودار ۲، در مطالعه حاضر میزان جذب در تمامی غلظت‌های اسید هیومیک بعد از مدّت زمان ۹۰دقیقه، به حالت تعادل رسید. در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰mg/l، میزان جذب به‌ازای جرم جاذب پس از ۹۰دقیقه به‌ترتیب برابر با: ۲۱/۲۷، ۳۸/۴، ۴۹، ۵۲/۳mg/g بود. با توجه به نتایج به‌دست آمده و نمودار رسم شده، با افزایش زمان تماس، میزان جذب به‌ازای جرم جاذب افزایش یافت تا اینکه در ۹۰دقیقه در تمامی غلظت‌ها به حالت تعادل رسید. نمودار ۲ نشان‌دهنده این است که با افزایش زمان تماس، میزان جذب اسید هیومیک به‌ازای جرم جاذب افزایش یافت و میزان جذب بعد از گذشت مدّت‌زمان ۹۰دقیقه، به حالت تعادل رسید.

Wan Ngah و همکاران در سال ۲۰۰۸ در مطالعه‌ای تحت عنوان «جذب اسیدهیومیک از محلول‌های آبی روی بستر کیتوزان –اپی کلروهیدرین، مطالعات سینتیک و ایزوترم» به این نتیجه رسیدند که بیشتر از ۵۰٪ اسیدهیومیک در کمتر از ۲۰ دقیقه جذب سطحی شده و مشاهده شد که بعد از مدت زمان ۵۰ دقیقه، ظرفیت جذب ثابت باقی ماند و این نشان می‌دهد که جذب به حالت تعادل رسیده است (۱۸). همچنین نتایج مطالعه Wang و همکاران (۲۰۰۶) نشان داد که میزان حذف اسیدفولویک به‌وسیله زئولیت اصلاح‌شده، با افزایش غلظت افزایش یافت تا در زمان ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل رسید (۱۹).

نمودار ۳ نشان می‌دهد که میزان جذب اسیدهیومیک توسط نانوکیتوزان که با جرم‌های ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۷۵g استفاده شده است، به‌ترتیب برابر با: ۸۷/۵۲، ۶۰/۶۷، ۴۸/۱۸، ۴۰/۲۲ و ۲۰/۹۵mg/g بود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، میزان جذب در جاذب نانوکیتوزان با افزایش جرم جاذب کاهش می‌یابد. نتیجه مطالعه Sulak و همکاران در سال ۲۰۰۷ با نتیجه مطالعه حاضر مطابقت دارد. کاهش در مقدار جذب سطحی رنگ با افزایش دوز جاذب در این مطالعه، به‌دلیل غیر اشباع ماندن سایت‌های جذب در طی واکنش عنوان شده است که به‌دلیل این واقعیت است که هنگامی که دوز جاذب افزایش می‌یابد، با تناسب کمتری جذب سطحی افزایش می‌یابد که ناشی از استفاده کمتر از ظرفیت جذب جاذب است (۲۰).

نمودار ۵ و ۶ نشان‌دهنده مطالعه ایزوترم جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان می‌باشد. ایزوترم، مهمترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب (تک‌لایه‌ای و یکنواخت) همگن ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمامی سطوح جاذب است.

ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب می‌باشد. با توجه به نمودارهای ایزوترمی ۵ و ۶ و مقادیر ضرایب رگرسیون خطی، مدل لانگمویر برای داده‌های جذب در محدوده غلظت مورد مطالعه با مقدار R^2=۰/۹۶ در مقایسه با مدل فرندلیچ R^2=۰/۹۱ مناسب‌تر بود. Dong و همکاران در سال ۲۰۱۴ در مطالعه‌ای تحت عنوان «آماده‌سازی نانوکیتوزان مغناطیسی جدید برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی»، به این نتیجه رسیدند که فرآیند جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان مغناطیسی توسط ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف می‌شود (۲۱).

Song و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه‌ای تحت عنوان «حذف همزمان اورانیوم و اسید هیومیک توسط نانوصفحات سیکلودکسترین و گرافن‌اکساید» نیز تبعیت فرآیند جذب را از ایزوترم لانگمویر تأیید کردند (۲۲).

نمودار ۶ نشان‌دهنده مطالعه اثر دما و ترمودینامیک جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان است. پس از محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی برای دماهای مختلف و محاسبه انرژی آزاد مربوطه، نمودار ln Kd در برابر 1/T رسم شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای محیط از ۳۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس، کارایی حذف اسید هیومیک افزایش یافت که این امر نشان‌دهنده گرماگیربودن واکنش حذف اسید هیومیک می‌باشد. علامت منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، نشان‌دهنده خودبه‌خودی‌بودن فرآیند جذب است (۲۳). مقدار مثبت ΔH بیانگر این است که فرآیند جذب، به‌طورطبیعی گرماگیر است و ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد (۲۴). مقدار مثبت ΔS بیانگر تمایل جاذب به ماده جذب‌شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب‌شونده است (۲۴). مقادیر مثبت تغییرات آنتروپی (ΔS) بیانگر این است که درجه آزادی (روانی) در حدّ واسط جامد–مایع در طی جذب افزایش یافته است (۶). مطالعه Hubichki و همکاران (۲۰۰۸) با نتیجه مطالعه حاضر همخوانی دارد (۲۵).

نمودار ۷ بیانگر بررسی سینتیک جذب اسید هیومیک توسط نانوکیتوزان است. در این مطالعه، قابلیّت کاربرد مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم، به‌وسیله مطالعه سینتیک در غلظت‌های اولیه متفاوت از ماده جذب‌شونده بررسی شد. در مدل سینتیک شبه درجه اول، رسم نمودار Log (q_e-q_t) در برابر t برای تعیین مقدار ثابت k_1 و ضریب R^2 استفاده شد و رسم نمودار t/q t در برابر t برای به‌دست آوردن پارامترهای سرعت در مدل شبه درجه دو به‌کار برده شد. مقادیر qe وk_2 از محاسبه شیب و عرض از مبدأ رسم این نمودار تعیین گردید. مقایسه مقادیر ضریب R^2 در دو مدل سینتیکی بررسی‌شده، نشان‌دهنده تطابق فرآیند جذب با مدل شبه درجه دو می‌باشد. نتیجه مطالعه Naghizadeh و همکاران در سال ۲۰۱۳ تحت عنوان «سینتیک جذب و ترمودینامیک حذف مواد آلی آب گریز از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی چندجداره»، با نتیجه مطالعه حاضر همخوانی دارد (۶).

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، تحولات و تحقیقات زیادی با هدف استفاده و جایگزینی جاذب‌های طبیعی و کم‌هزینه به‌جای جاذب‌های گران مانند کربن فعال، انجام گرفته است. کیتین و کیتوسان، به‌عنوان آمینوپلی‌ساکاریدهای طبیعی، به‌دلیل داشتن ساختار بی‌نظیر، خصوصیات چندبعدی و عملکرد بالا، توجه زیادی را در صنایع مختلف به خود معطوف کرده‌اند. یک جاذب مناسب، باید ویژگی‌های مقرون به‌صرفه‌بودن، در دسترس‌بودن و سازگاری با محیط زیست را داشته باشد و نیاز به پردازش زیادی نداشته باشد. بدیهی است که کیتوزان می‌تواند بسیاری از این نیازها را به‌دلیل داشتن خصوصیاتی مانند: هزینه پایین، انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب بالا، تطبیق‌پذیری، سازگاری با محیط زیست و قابلیّت تجزیه‌پذیری زیستی برآورده کند. استفاده از نانوذرات، در فرآیندهای تصفیه آب، روندی صعودی داشته است. در این

مطالعه، کیتوزان با استفاده از سدیم‌تری‌پلی‌فسفات به نانوکیتوزان سنتز شد و برای حذف اسیدهیومیک به‌کار برده شد. مقایسه بیشترین مقدار qe به‌دست آمده با دیگر جاذب‌های به‌کار گرفته شده در سایر تحقیقات، بیانگر کارآیی مناسب این جاذب در حذف اسیدهیومیک می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله، مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی بیرجند برای حمایت مالی این طرح، اعلام می‌دارند. این طرح دارای کد اخلاق IR/BUMS/1394/122 می‌باشد.

منابع:

1- Katsumata H, Sada M, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K, Yobiko Y. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. Chem Eng J. 2008; 137(2): 225-30.

2-Khorsandi H, Bina B, Amin MM. Removal of humic substances from water by advanced oxidation process using UV/TiO2 photo catalytic technology. Journal of Water and Wastewater. 2008; 19(68): 25-32. [Persian]

3-Kawasaki N, Ogata F, Yamaguchi I, Fujii A. Removal of orange II, methylene blue and humic acid by ozone-activated carbon combination (OZAC) treatment. J oleo sci. 2008; 57(7): 391-6.

4-Yu C, Jiang J. Comparative performance and computational approach of humic acid removal by clay adsorption. J Environ Prot. 2010; 1(1): 24-29.

5-Koparal AS, Yildiz YŞ, Keskinler B, Demircioğlu N. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. Sep Purif Technol. 2008; 59(2): 175-82.

6-Naghizadeh A, Nasseri S, Rashidi AM, Kalantary RR, Nabizadeh R, Mahvi AH. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. Water Science and Technology: Water Supply. 2013; 13(2): 273-85.

7-Naghizadeh A, Derakhshani E, Javid A. Comparison between Single and Multi Wall Carbon Nanotubes in Removal of Arsenic from Aqueous Solution. Journal of Health. 2014; 5(1): 36-44. [Persian]

8-Xie Y, Li S, Wang F, Liu G. Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan. Chemical Engineering Journal. 2010; 156(1): 56-63.

9-Seyedi SM, Anvaripour B, Motavassel M, Jadidi N. Comparative cadmium adsorption from water by nanochitosan and chitosan. International Journal of Engineering and Innovative Technology. 2013; 2(9): 145-8.

10-Chen CY, Wu CY, Chung YC. The coagulation characteristics of humic acid by using acid-soluble chitosan, water-soluble chitosan, and chitosan coagulant mixtures. Environ technol. 2015; 36(9-12): 1141-6.

11-Kana Mt, Radi M, Elsabee Mz. Wastewater treatment with chitosan nano-particles. Int J Nanotechnol. 2013; 3(2): 39-50.

12-Perera UMSP, Rajapakse N. Chitosan Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Applications. In: Kim SK (eds). Seafood Processing By-Products. New York: Springer; 2014. pp: 371-87.

13-Sivakami MS, Gomathi T, Venkatesan J, Jeong HS, Kim SK, Sudha PN. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. Int j biol macromol. 2013; 57: 204-12.

14-Zhang X, Bai R. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. J Colloid Interface Sci. 2003; 264(1): 30-8.

15-Erhayem M, Sohn M. Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of Suwannee River humic and fulvic acids and natural organic matter. Sci Total Environ. 2014; 468-469: 249-57.

16-Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination. 2006; 194(1-3): 259-67.

17-Capasso S, Salvestrini S, Coppola E, Buondonno A, Colella C. Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation. Appl Clay Sci. 2005; 28(1-4): 159-65.

18-Wan Ngah WS, Hanafiah MA, Yong SS. Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies. Colloids Surf B: Biointerfaces. 2008; 65(1): 18-24.

19-Wang Sg, Gong Wx, Liu Xw, Gao By, Yue Qy, Zhang Dh. Removal of fulvic acids from aqueous solutions via surfactant modified zeolite. Chem Res Chin Univ. 2006; 22(5): 566-70.

20-Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. Bioresour Technol. 2007; 98(13): 2590-8.

21-Dong C, Chen W, Liu C. Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution. Appl Surf Sci. 2014; 292: 1067-76.

22-Song W, Shao D, Lu S, Wang X. Simultaneous removal of uranium and humic acid by cyclodextrin modified graphene oxide nanosheets. Sci China Chem. 2014; 57(9): 1291-9.

23-Eser A, Tirtom VN, Aydemir T, Becerik S, Dinçer A. Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. Chem Eng J. 2012 ;210: 590-6.

24-Uslu G, Tanyol M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto Pseudomonas putida: effect of temperature. J Hazard Mater. 2006; 135(1-3): 87-93.

25-Hubicki Z, Wołowicz A, Leszczyńska M. Studies of removal of palladium (II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers. J Hazard Mater. 2008; 159(2-3): 280-6.