



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی



سنتز نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان-زیرکونیوم و کاربرد آن در جذب آرسنیک از پساب: مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب

آزاده مدیری^۱، شاداب شهبزاری^{۲*}، علی وزیری یزدی^۱، علی اکبر سیف کردی^۳
۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران
۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

اطلاعات مقاله:		چکیده
تاریخ دریافت:	۹۸/۱۱/۱۵	زمینه و هدف: آرسنیک به دلیل داشتن پتانسیل آسیب به سلامت انسان و محیط، به‌عنوان فلزی سنگین و آلاینده‌ای سمی از دیرباز مورد توجه است. یکی از مکانیزم‌های حذف آرسنیک از محیط‌های آبی فرایند جذب است. از این‌رو هدف از این تحقیق بررسی امکان ساخت نانوالیاف مغناطیسی بر پایه کیتوسان - زیرکونیوم جهت جذب آرسنیک از پساب و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب آن است. روش بررسی: پس از طراحی آزمایش، سنتز نانو الیاف به روش الکتروریسی انجام شد و فرمولاسیون بهینه تعیین گردید و سپس به بررسی سینتیک و ایزوترم جذب آن پرداخته شد. نانو الیاف سنتز شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس و مغناطیس‌سنجی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. یافته‌ها: فرمولاسیون بهینه شامل کیتوسان ۲/۸۴ درصد، نانوزیرکونیوم ۰/۹۷ درصد و نانواهن ۰/۹۴ درصد به‌دست آمد و مشخص شد الیاف سنتزی از سینتیک شبه درجه اول و ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و pH بر مقدار جذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین غلظت بهینه نیترات آرسنیک برابر با ۷۰ mg/L، زمان بهینه ۴۵ min و pH بهینه برابر با ۳ به‌دست آمد. نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج می‌توان نتیجه گرفت که شکل‌گیری نانوالیاف به‌صورت شبکه منظم بوده و حضور ذرات نانو آهن نیز در بین الیاف سنتزی قابل مشاهده است. همچنین با توجه به شکل آنالیز مغناطیس‌سنجی، مشخص شد که نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان-نانوزیرکونیوم به خوبی مغناطیسی شده و به صورت فری مغناطیس است. درنهایت می‌توان نتیجه گرفت که نانوجاذب سنتز شده، پتانسیل بالایی جهت حذف آرسنیک از پساب صنایع دارد.
تاریخ ویرایش:	۹۹/۰۲/۰۹	
تاریخ پذیرش:	۹۹/۰۲/۱۳	
تاریخ انتشار:	۹۹/۰۳/۳۱	
واژگان کلیدی: آرسنیک، نانوالیاف مغناطیسی، جذب سطحی، تصفیه پساب، ایزوترم فروندلیچ پست الکترونیکی نویسنده مسئول: Sh.shahsavari@srbiau.ac.ir		

مقدمه

با گسترش شهرنشینی و توسعه صنعت، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین به یک مشکل جهانی تبدیل شده است (۱). مقادیر بالای فلزات سنگین در آب بر سلامت انسان تاثیر سوء داشته و منجر به غیر قابل مصرف شدن آب می شود (۲). فلزات موجود در منابع آب یا به صورت طبیعی و یا در اثر آلودگی وارد منابع آب می شود. هوازگی طبیعی سنگ ها و خاک هایی که با منابع آب در تماس هستند بزرگ ترین منبع طبیعی آلودگی منابع آب به فلزات سنگین هستند (۳). منابع اصلی انسانی آلودگی، استخراج معادن، دفع فاضلاب تصفیه نشده یا نیمه تصفیه شده حاوی فلزات سنگین و استفاده از کودهای حاوی فلزات سنگین است (۴). انسان به طور دایم و موقت در معرض ۳۵ فلز سمی قرار دارد که از این تعداد ۲۳ فلز جزء فلزات سنگین هستند (۵). فلزات سنگین تجزیه نمی شوند و به تدریج در بدن جانداران مثل گیاهان و جانوران تجمع می یابند و در بافت های چربی، عضلات، استخوان ها و مفاصل انسان رسوب نموده و انباشته می گردند (۶). آلودگی به آرسنیک در آب های زیرزمینی در نقاط مختلف جهان، نتایج منابع طبیعی و انسانی است و تاثیر زیادی بر سلامت انسان دارد. میلیون ها نفر برای تامین آب آشامیدنی استفاده می کنند؛ بنابراین آلودگی این منابع محدودیتی جدی برای توسعه شهری آنهاست. با توجه به سمیت و اثر سرطان زا در سال ۲۰۰۱ سازمان جهانی بهداشت، حداکثر غلظت مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی را تا $10 \mu\text{g/L}$ کاهش داده است. این محدودیت جدید توسط کشورهای متعدد مانند ایتالیا به تصویب رسیده است (۷). آرسنیک به خودی خود یک فلز سنگین نیست و براساس سمیت آن به فهرست فلزات سنگین اضافه شده است، آرسنیک در واقع یک شبه فلز است (۸). ضعف عمومی در عضلات، آرسنوکوزیس، کاهش اشتها، تهوع، التهاب غشاهای مخاطی چشم، بینی و حنجره و همچنین ضایعات پوستی، مشکلات باروری، اختلالات روانی و عصبی و بیماری های قلبی از مغز، مهمترین عوارض مواجهه با آرسنیک است

(۹). همچنین سرطان پوست در اثر مواجهه مزمن با آرسنیک نیز تایید شده است (۱۰).

استفاده از جاذب های ساخته شده از پلیمرهای طبیعی نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است، پلی ساکاریدهایی مثل کیتوسان و مشتقات آن نیز توجه زیادی به خود معطوف داشته است. زیرا کیتوسان یک جاذب موثر و ارزان قیمت در مقایسه با کربن فعال و دیگر جاذب های مورد استفاده در تصفیه آب های آلوده است (۱۱، ۱۲).

کیتوزان یک پلی ساکارید طبیعی با جنبه های مفید فراوان نظیر آب دوستی، قابلیت رقابت زیستی، زیست تجزیه پذیری و خواص ضد باکتریایی است. کیتوسان به دلیل ماهیت پلی کاتیونی، می تواند به عنوان یک عامل لخته کننده عمل کند و همچنین می تواند به عنوان یک عامل کلیت کننده، یون های فلزات سنگین را به دام بیندازد (۱۳).

از جهتی دیگر فراهم کردن شرایطی جهت استفاده بهینه از جاذب هایی با سایز نانو و پودری، می تواند القاء خاصیت مغناطیسی در آنها از طریق سنتز نانوذرات اکسید آهن نظیر Fe_3O_4 و یا ترکیب آنها با این نانوذرات باشد. اینگونه جاذب ها (مغناطیسی) معمولاً پس از سنتز، به همراه آلاینده های جذب شده از طریق یک آهنربای خارجی جداسازی می شوند. علاوه بر این وجود مواد اکسید آهن مغناطیسی منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و همچنین قابلیت بازیافت عالی جاذب می شود (۱۴).

در این تحقیق حذف نیترات آرسنیک توسط سنتز جاذب جدید نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان - زیرکونیوم برای اولین بار بررسی شد و شرایط بهینه جذب آرسنیک و سپس مدل های مختلف ایزوترم، سینتیک، و ترمودینامیک در فرایند جذب به دست آمد.

مواد و روش ها

- مواد

در این مطالعه از کیتوسان با وزن مولکولی KD ۱۰۰، پلی وینیل الکل، ایتاکونیک اسید، نانواهن، نانوزیرکونیوم استفاده

جاذب جهت جذب نیترات آرسنیک مورد آزمایش قرار گرفت.

- بررسی میزان جذب سطحی

جهت بررسی و اندازه گیری جذب، مقدار 0.3 g نانوذره جاذب در 10 mL محلول نیترات آرسنیک با غلظت اولیه 50 ppm اضافه شده و پس از 15 min ، میزان جذب توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد. سپس میزان غلظت نیترات آرسنیک در غلظت‌های مختلف ($10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 \text{ mg/L}$)، pH ‌های مختلف ($1, 3, 5, 7, 9, 13$) و زمان‌های مختلف ($5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 \text{ min}$) جهت به دست آوردن مقادیر بهینه هر یک از متغیرهای فوق محاسبه گردید (15).

- بررسی ایزوترم‌های فرایند جذب

نتایج آزمایش‌ها با استفاده از پنج مدل هم‌دمای ایزوترم معروف و شناخته شده لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین - رادوشکوویچ و هارکینز - جورا مورد بررسی قرار گرفت (16).

معادلات ۱-۵ به ترتیب بیان کننده مدل‌های ایزوترم بیان شده است:

$$1/q_e = (1/k_a \cdot q_m \cdot 1/c_e) + 1/q_m \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C \quad (2)$$

$$q_e = a_t + B_0 \ln C_e \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - 2BRT \ln (1 + 1/C_e) \quad (4)$$

$$1/q_e^2 = (B/A) - (1/A) \log C_e \quad (5)$$

در معادلات فوق C_e (mg/L) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) مقدار جذب شده در حالت تعادل، q_m و K_a ثوابت معادلات لانگمویر بوده و مشخص کننده کارایی فرایند هستند. K_f

شده است. همچنین برای بررسی میزان جذب از نیترات آرسنیک استفاده شده است. برای تمام محلول سازی‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

- طراحی آزمایش‌ها

براساس مطالعات صورت گرفته روش آماری چندین مزیت را نسبت به روش کلاسیک پیشنهاد می‌کند: سریع و مطمئن است، به فهم روابط بین پارامترها در مقادیر مختلف کمک می‌کند، تعداد کل آزمایشات را کاهش می‌دهد و موجب صرفه جویی در زمان و هزینه می‌شود (13).

به این جهت طراحی آزمایش‌ها برای بررسی اثر متغیرهای مستقل (عوامل) شامل کیتوسان ($1-3$ درصد)، نانواهن ($1-10$ درصد) و نانوزیرکنیوم ($1-10$ درصد) بر روی متغیرهای وابسته (پاسخ‌ها) شامل درصد جذب در سه سطح و براساس آرایه دی اپتیمال و بوسیله نرم افزار طراحی آزمایش (Design Expert 7.0) انجام شد (20 آزمایش)، سپس بهینه سازی با روش سطح پاسخ صورت گرفت.

- بهینه سازی فرمولاسیون

با توجه به مقادیر ورودی و خروجی در طراحی آزمایش مقدار بهینه کیتوسان، نانواهن و نانوزیرکنیوم توسط نرم افزار تعیین می‌شود.

- سنتز نانوالیاف مغناطیسی

جهت سنتز نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان - زیرکنیوم، ابتدا کیتوسان و پلی وینیل الکل ۹ درصد (14) تحت همزن مغناطیسی به مدت 15 min با هم مخلوط می‌شوند. سپس، مقدار ۲ درصد اپتاکونیک اسید به محلول اضافه شده و به مدت 15 min روی همزن می‌ماند. در ادامه، نانواهن و نانوزیرکنیوم اضافه شده و محلول حاصله به مدت 30 min در دستگاه اولتراسونیک قرار می‌گیرد. محلول نهایی تحت ولتاژ 17 KV ، دبی $3 \mu\text{L/min}$ بوسیله سوزن گیج ۲۰ و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده 15 cm الکتروریسی می‌شود.

در ادامه نانوالیاف مغناطیسی به دست آمده به عنوان نانو

مشخص کننده ظرفیت جاذب و n شدت (توان) جذب را مشخص می کنند و a_l (mg/g) و B_0 (mg/L) براساس نتایج تجربی و پس از رسم منحنی، قابل تعیین است. مدل دابینین - رادوشکویچ از عمومیت بیشتری نسبت به مدل لانگمویر برخوردار است، چرا که التزام هموژن بودن سطح در این مدل وجود ندارد و پتانسیل جذبی ثابتی را ارائه نمی کند. در این مدل q_m و q_e به ترتیب مقدار جذب شونده در حالت تعادل و حداکثر ظرفیت تئوری را مشخص می کند. مدل هارکینز - جورا حضور منافذ ناهمگون را توجیه کرده و می تواند در محاسبات چند لایه ای بودن جذب، اظهار نظر کند.

در نهایت با استفاده از معادلات خط به دست آمده از رسم شکل ها و تطابق دادن آنها با معادلات ایزوترم جذب، پارامترهای ایزوترم جذب سطحی محاسبه شدند (۱۷).

- بررسی سینتیک های فرایند جذب

جهت مشخص شدن نوع سینتیک جذب، سینتیک های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذرات برای نانو جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. فرم خطی سینتیک های مختلف در معادلات ۶ تا ۸ بیان شده است (۱۸).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

$$t/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + t/q_e \quad (7)$$

$$q_t = K_p \cdot t^{1/2} + C \quad (8)$$

K_1 ثابت سینتیک درجه اول (min^{-1}) است، K_2 ثابت سینتیک درجه دوم (g/mg.min) است، K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب (g/mg.min) و C ثابت نفوذ درون ذره ای بر حسب (mg/g) هستند.

سپس با استفاده از معادله خط به دست آمده از رسم شکل ها و تطابق دادن آن با معادلات سینتیک جذب، پارامترهای سینتیک جذب سطحی محاسبه شدند (۱۹).

- بررسی ترمودینامیک فرایند جذب

ترمودینامیک جذب در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۵ °C و بر طبق معادله وانت هوف مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (۲۰) و در ادامه پارامترهای ترمودینامیکی آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس محاسبه شدند (معادلات ۹ تا ۱۲).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (11)$$

$$K = q_e / C_e \quad (12)$$

در معادلات فوق، T دما و R ثابت عمومی گازها است.

یافته ها

- طراحی آزمایش

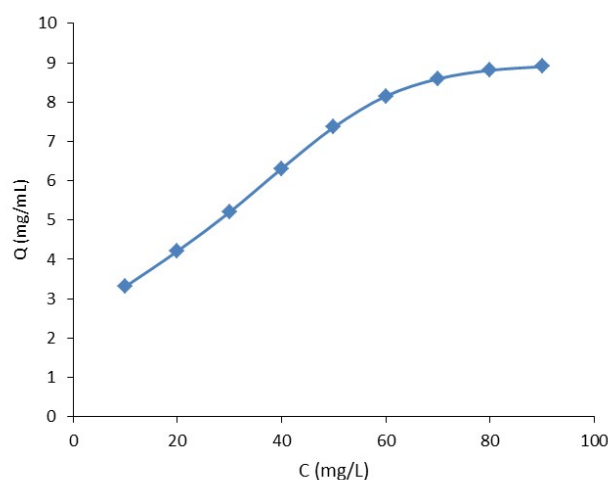
با توجه به اینکه میزان ترکیب درصد مواد بر روی جذب آرسنیک تاثیر دارد با استفاده از روش طراحی آزمایش، بهینه سازی مقادیر کیتوسان، نانواهن و نانوزیرکنیوم انجام شد و درصد جذب برای هر یک از آزمایش ها اندازه گیری شد. پس از بررسی نتایج جذب و بهینه سازی، مقادیر پارامترهای نمونه بهینه توسط نرم افزار ارائه گردید، در نتیجه نانوالیاف مغناطیسی بهینه با مقادیر کیتوسان ۲/۸۴ درصد، نانوزیرکنیوم ۰/۹۷ درصد و نانواهن ۰/۹۴ درصد جهت ادامه آزمایشات تهیه شدند.

- بررسی میزان جذب سطحی نیترات آرسنیک

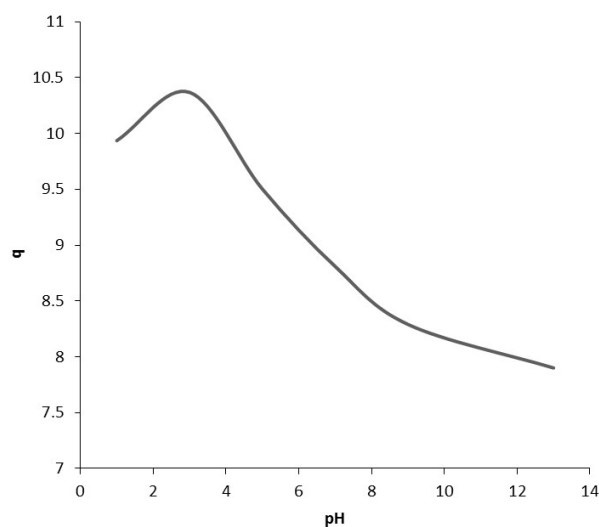
پس از به دست آوردن مقدار جاذب بهینه، قابلیت جذب در غلظت های مختلف نیترات آرسنیک بررسی شد تا غلظت بهینه جذب به دست آید. با توجه به نمودار ۱، میزان غلظت بهینه نیترات آرسنیک بعد از فرایند جذب ۷۰ ppm و میزان بهینه جذب ۸/۲۹ mg/g است.

جرم در غلظت اولیه بالای نیترات آرسنیک باشد. در تحقیقات Sasmaci و همکاران (۲۱) نیز افزایش ظرفیت جاذب به علت افزایش غلظت اولیه مشاهده شد. جهت بررسی اثر تغییر pH بر قابلیت جذب و با ثابت در نظر گرفتن غلظت بهینه (۷۰ ppm)، محلول‌هایی با pHهای مختلف از نیترات آرسنیک تهیه شد. نمودار ۲ میزان جذب توسط نانو جاذب بر حسب pHهای مختلف نیترات آرسنیک را نشان می‌دهد.

مقدار حذف نیترات آرسنیک به شدت وابسته به غلظت اولیه و غلظت اولیه آن به ارتباط بین غلظت و سایت‌های موجود در بر روی سطح جاذب وابسته است. به طور کلی، درصد حذف نیترات آرسنیک با افزایش غلظت اولیه که منجر به اشباعیت سایت‌های جذب سطحی روی سطح جاذب می‌شود، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جاذب نیز افزایش می‌یابد. علت این امر ممکن است به دلیل نیروی محرکه بالا برای انتقال



نمودار ۱- نمودار جذب بر حسب غلظت‌های مختلف نیترات آرسنیک برای نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان - نانوزیرکنیوم



نمودار ۲- نمودار جذب بر حسب pHهای مختلف نیترات آرسنیک برای نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان - نانوزیرکنیوم

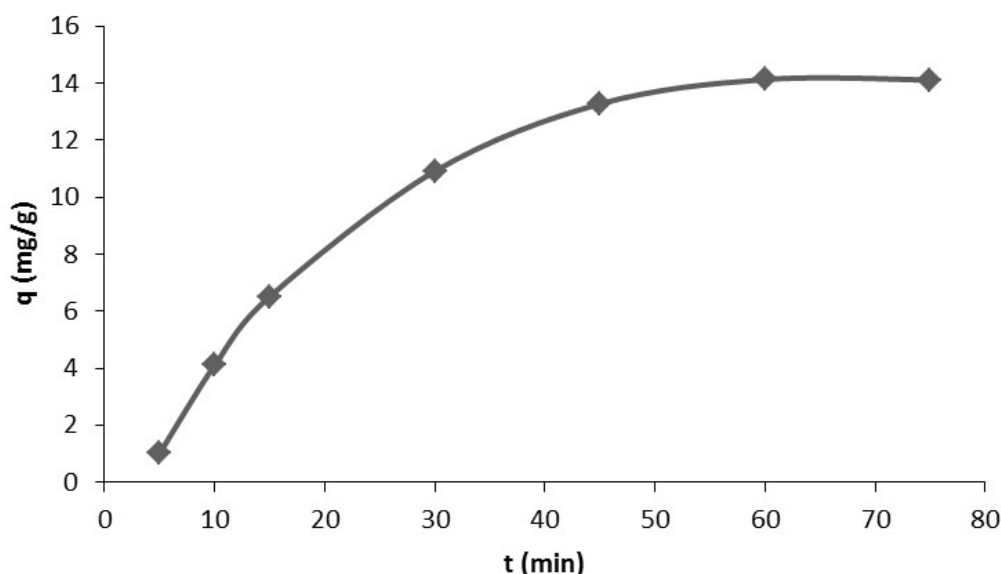
در ابتدای فرایند به دلیل وجود جایگاه‌های خالی که توانایی به دام انداختن مولکول‌های نیترات آرسنیک را در خود دارند سرعت بالایی در جذب مشاهده می‌شود، این در حالی است که با افزایش زمان به علت اشباع شدن مکان‌های خالی موجود، کاهش راندمان جذب اتفاق می‌افتد. در تحقیقات Saratale و همکاران (۲۳) نیز این نتیجه مشاهده شد.

– بررسی ایزوترم‌های فرایند جذب سطحی

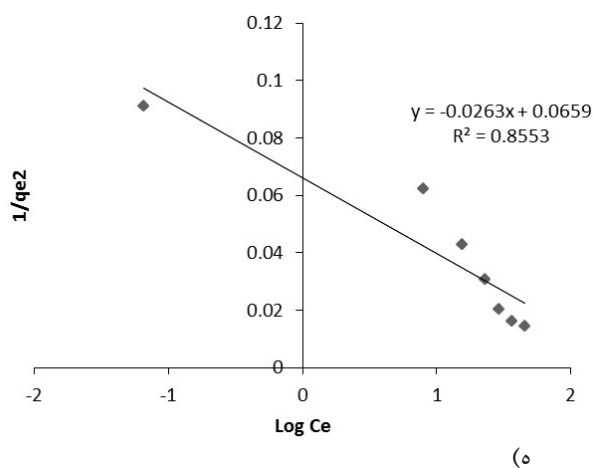
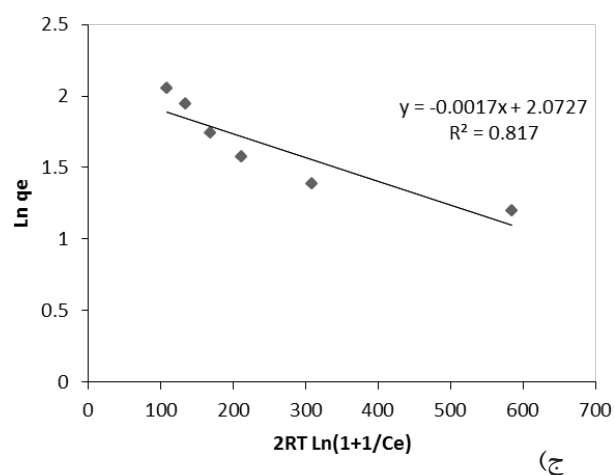
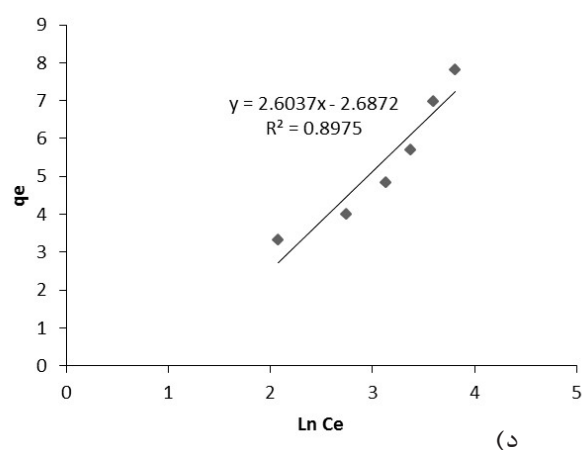
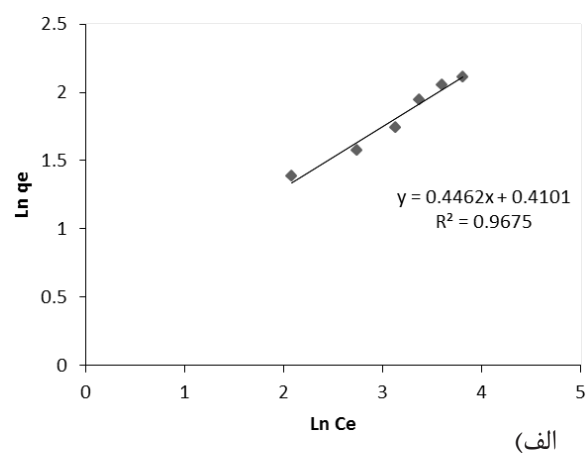
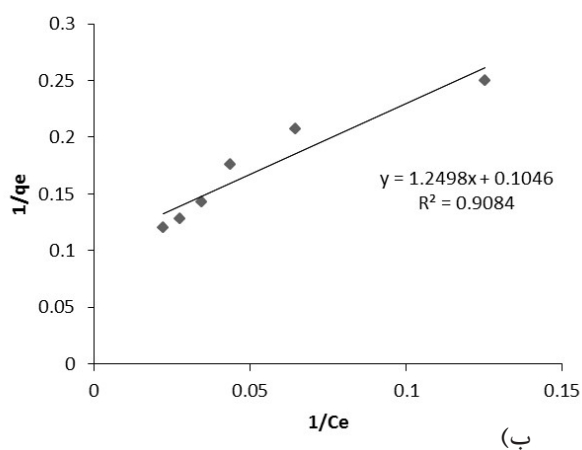
نتایج آزمایش‌ها با استفاده از پنج مدل هم‌دما یا ایزوترم معروف و شناخته شده لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین – رادوشکوویچ و هارکینز – جورا مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از معادلات خط به‌دست آمده از رسم شکل‌ها و تطابق دادن آنها با معادلات ایزوترم جذب پارامترهای ایزوترم جذب سطحی محاسبه شدند. نمودار ۴ ایزوترم‌های مختلف فرایند جذب سطحی را نشان می‌دهد.

با توجه به نمودار ۲ میزان pH بهینه برای جذب نیترات آرسنیک توسط نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان – نانوزیرکنیوم برابر با ۳ است. همانطوری که در نمودار فوق مشاهده می‌شود با تغییر pH، در قابلیت جذب تغییرات قابل توجهی دیده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانو جاذب مغناطیسی کیتوسان – نانوزیرکنیوم در تمام pHها قابل استفاده است. تحقیق Jafari و همکاران (۲۲) نشان داد که در مقادیر بالای pH کاهش راندمان جذب رخ می‌دهد.

جهت بررسی زمان‌های مختلف بر قابلیت جذب، ۰/۰۳ g جاذب در محلول ۷۰ ppm از نیترات آرسنیک در pH بهینه برابر با ۳ ریخته شد و در زمان‌های مختلف جذب آن توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد (نمودار ۳). همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود زمان بهینه جذب نیترات آرسنیک توسط نانو جاذب ۴۵ min است.



نمودار ۳- نمودار جذب بر حسب زمان‌های مختلف نیترات آرسنیک برای نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان – نانوزیرکنیوم



نمودار ۴- نمودار ایزوترم‌های مختلف فرایند جذب سطحی؛ الف) لانگمویر، ب) فروندلیچ، ج) تمکین، د) دابینین - رادوشکوویچ و ه) هارکینز - جورا

با توجه به ضرایب همبستگی که در نمودار ۴ گزارش شده است می‌توان نتیجه گرفت که نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکونیوم از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. در نتیجه فرایند جذب به صورت هتروژن و غیریکنواخت است. در تحقیقات Shahsavari و همکاران (۲۴) نیز این نتیجه مشاهده شد.

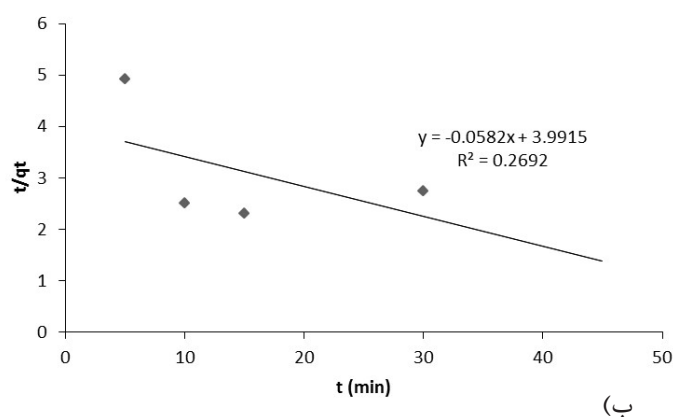
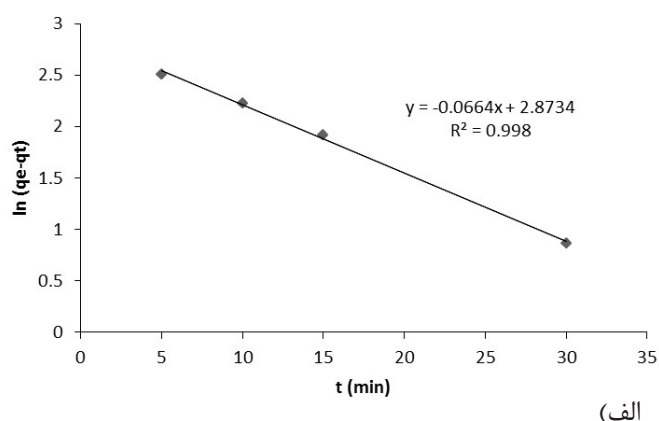
جهت محاسبه پارامترهای ایزوترم جذب سطحی، با استفاده از معادله خط به دست آمده از رسم شکل و تطابق دادن آن با معادلات ایزوترم جذب فروندلیچ، ضرایب n و K_F به ترتیب برابر با ۲/۲۴۱ و ۱/۵۰۶ محاسبه شدند.

ضریب ثابت فروندلیچ (n) وابسته به شدت جذب است و مقدار عددی بزرگ‌تر از ۱ نشان‌دهنده فرایند جذب مطلوب است. با توجه به مقدار محاسبه شده برای n

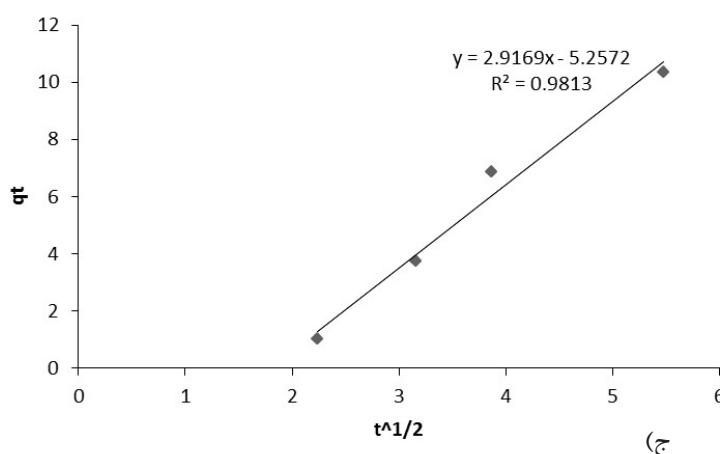
(۲/۲۴۱) می‌توان نتیجه گرفت که جذب مولکول‌های نیترات آرسنیک توسط نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکونیوم در شرایط مورد استفاده در این تحقیق مطلوب است و نانوجاذب سنتز شده با پیروی از ایزوترم فروندلیچ از توانایی بالایی در جذب نیترات آرسنیک برخوردار است. همچنین تحقیق Maleki و همکار (۲۵) نیز نشان داد ایزوترم فروندلیچ جذب آرسنیک را به خوبی توصیف می‌کند.

- بررسی سینتیک های فرایند جذب سطحی

جهت تعیین سینتیک واکنش، داده‌های حاصل از جذب با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک جذب نفوذ بین ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۵، سینتیک جذب با استفاده از مدل‌های مختلف



نمودار ۵- نمودار سینتیک های مختلف فرایند جذب سطحی؛ الف) شبه درجه اول، ب) شبه درجه دوم و ج) نفوذ بین ذرات



ادامه نمودار ۵- نمودار سینتیک های مختلف فرایند جذب سطحی: الف) شبه درجه اول، ب) شبه درجه دوم و ج) نفوذ بین ذرات

تا 85°C مورد بررسی قرار گرفت. آنتالپی مثبت، گرماگیر بودن فرایند جذب را نشان می دهد به طوری که با افزایش دما میزان جذب نیترات آرسنیک توسط جاذب مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم افزایش می یابد و به دلیل منفی بودن آنتروپی می توان نتیجه گرفت واکنش هرگز و در هیچ دمایی خود به خود انجام نمی شود. در تحقیقات Smith و همکاران (۲۶) و Sumathi و همکاران (۲۷) نیز این نتایج مشاهده شد. همچنین با توجه به نتایج به دست آمده، مثبت بودن انرژی آزاد گیبس نشانگر خود به خودی فرایند است.

بحث

- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

به منظور بررسی شکل سطحی نانوالیاف بهینه از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. با بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم مشخص شد که نانوالیاف دارای سطحی صاف و دارای شبکه منظم با قطر الیاف حدوداً 200 nm هستند (شکل ۱). همچنین ذرات نانو آهن نیز در بین الیاف

را نشان می دهد.

با توجه به نتایج، ضرایب همبستگی سینتیک جذب برای مدل های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذرات به ترتیب برابر با 0.9949 ، 0.2402 و 0.9813 به دست آمد. از بین مدل های فوق، ضریب همبستگی سینتیک شبه درجه اول به 1 نزدیک تر است که می توان نتیجه گرفت جاذب مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم از سینتیک جذب شبه درجه اول پیروی می کند. مطالعات Maleki و همکار (۲۵) نیز نشان داد رگراسیون خطی به طور قابل قبولی برای توصیف داده های تجربی حاصل در فرایند جذب آرسنیک مناسب است.

با استفاده از معادله خط به دست آمده از رسم شکل و تطابق دادن آن با معادلات سینتیک جذب شبه درجه اول، پارامترهای سینتیک جذب محاسبه شد که مقادیر $16/325$ و -0.0581 به ترتیب برای ضرایب K_1 و q_e مشخص شد.

- بررسی ترمودینامیک فرایند جذب

جهت بررسی پارامترهای ترمودینامیکی شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس اثر دما در محدوده دمایی 25

سنتزی مشاهده شد.

- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

برای بررسی ساختار شیمیایی نانو الیاف قبل و بعد از جذب از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد. طیف مادون قرمز نانوالیاف مغناطیسی قبل و بعد از جذب رنگ در شکل ۲ به تصویر کشیده شده‌اند.

از مقایسه طیف کیتوسان خالص گزارش شده توسط Tan و همکاران (۲۸) با طیف جاذب سنتز شده در این تحقیق اطلاعات زیر حاصل شد:

ارتعاش کششی N-H و O-H از $3436/27 \text{ cm}^{-1}$ به $3357/49 \text{ cm}^{-1}$ کششی متقارن CH_3 از $2879/02 \text{ cm}^{-1}$ به $2917/39 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی C=O از $1605/68 \text{ cm}^{-1}$ به $1727/75 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی C-N از $1423/00 \text{ cm}^{-1}$ به $1456/07 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش خمیده CH_3 از $1379/60 \text{ cm}^{-1}$ به $1376/80 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی NH_2 از $1255/43 \text{ cm}^{-1}$ به $1249/87 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش خمیده C-O-C از $1154/11 \text{ cm}^{-1}$ به $1089/91 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش کششی C-O-H از $948/61 \text{ cm}^{-1}$ به $941/22 \text{ cm}^{-1}$ شیفیت پیدا کرده است. یکسری از پیک‌ها بعد از اتصال سنتز نسبت به کیتوسان اولیه اضافه شده است که عبارتند از:

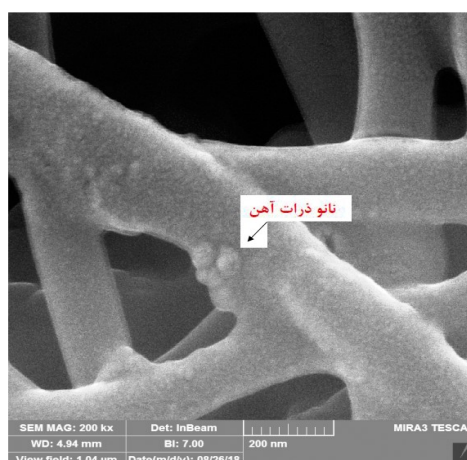
در $841/02 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند Fe-O، در $741/22 \text{ cm}^{-1}$

پیوند Zr-OH و در $553/78 \text{ cm}^{-1}$ و $411/40 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند Zr-O-Zr دیده می‌شود، که پیوندهای اضافه شده حضور نانو آهن و نانو زیرکونیوم را در ماده سنتز شده تایید می‌کند.

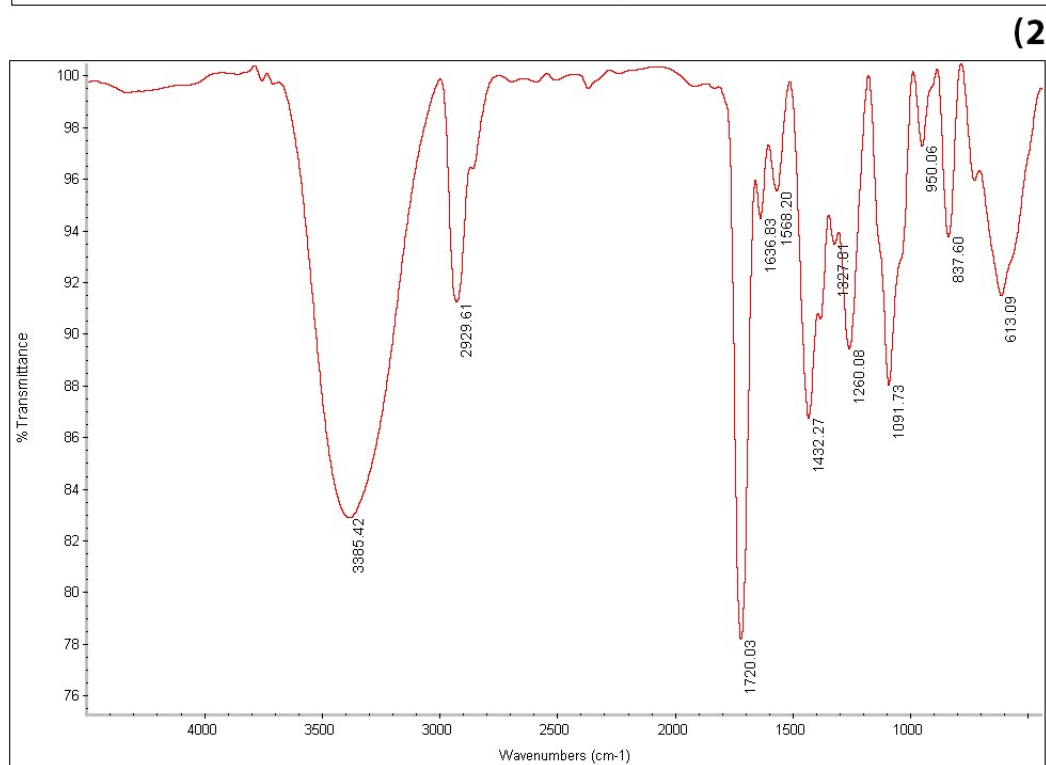
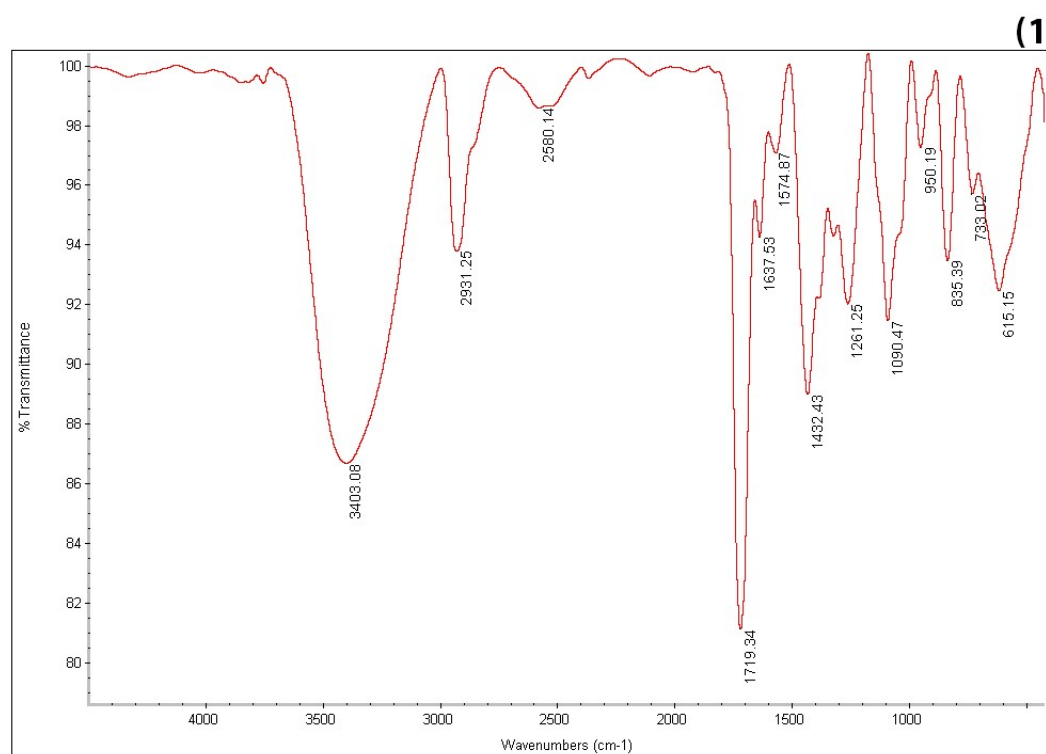
همچنین از مقایسه طیف جاذب سنتز شده بعد از جذب نیترات آرسنیک با طیف جاذب سنتز شده قبل از جذب اطلاعات زیر به دست آمد:

N-H و O-H از $3357/49 \text{ cm}^{-1}$ به $3420/73 \text{ cm}^{-1}$ C-H از $2917/39 \text{ cm}^{-1}$ به $2962/23 \text{ cm}^{-1}$ C=O از $1727/75 \text{ cm}^{-1}$ به $1709/83 \text{ cm}^{-1}$ C-N از $1456/07 \text{ cm}^{-1}$ به $1432/98 \text{ cm}^{-1}$ CH_3 از $1376/80 \text{ cm}^{-1}$ به $1383/83 \text{ cm}^{-1}$ NH_2 از $1249/87 \text{ cm}^{-1}$ به $1261/12 \text{ cm}^{-1}$ C-O-C از $1095/85 \text{ cm}^{-1}$ به $1094/29 \text{ cm}^{-1}$ C-O-H از $948/61 \text{ cm}^{-1}$ به $941/02 \text{ cm}^{-1}$ Fe-O از $841/02 \text{ cm}^{-1}$ به $800/13 \text{ cm}^{-1}$ Zr-OH از $741/22 \text{ cm}^{-1}$ به $672/97 \text{ cm}^{-1}$ و Zr-O-Zr از $553/78 \text{ cm}^{-1}$ به $613/43 \text{ cm}^{-1}$ شیفیت پیدا کرده است.

دو پیک در دو ناحیه $1633/52 \text{ cm}^{-1}$ و $662/4 \text{ cm}^{-1}$ بعد از فرایند جذب آرسنیک نسبت به حالت قبل اضافه شده است که حضور آرسنیک را در ماده سنتز شده بعد از جذب تایید می‌کند.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان - نانوزیرکونیوم



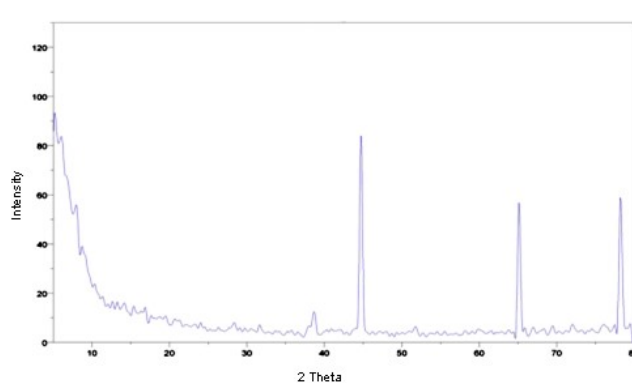
شکل ۲- طیف سنجی مادون قرمز نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان- زیرکنیوم؛ (۱) قبل از جذب و (۲) بعد از جذب

– آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

جهت تشخیص فازهای تشکیل شده و مقدار بلورینگی نانوالیاف از دستگاه پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۳ تصویر مربوط به پراش پرتو ایکس نانوالیاف مغناطیسی را نشان می‌دهد.

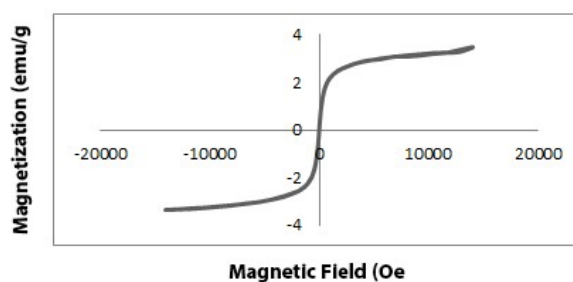
از آنجایی که کیتوسان دارای ساختار منظم و بلورینگی بالا است، هنگامی که این ساختار به علت پیوند با مونومرهای مختلف از حالت خطی و منظم خود خارج می‌شود

پیک‌های شاخص آن بسیار ضعیف می‌شوند. با توجه به شکل ۳، پیک‌های ضعیف حاصله مربوط به کیتوسان هستند. همچنین پیک موجود در 2θ برابر با 45° و 38° درجه مربوط به کیتوسان ترکیب شده با نانوزیرکونیوم، پیک 2θ برابر با 65° درجه مربوط به نانواهن و پیک 2θ برابر با 78° درجه مربوط به نانوالیاف کیتوسان-زیرکونیوم مغناطیسی شده است. همچنین در تحقیقات Zhang و همکاران (۲۹)، Zou و همکاران (۳۰) نیز این نتایج

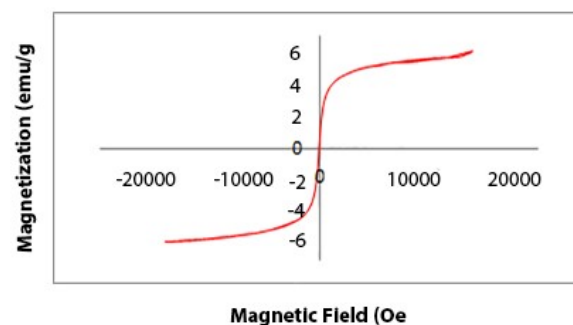


شکل ۳- آنالیز پراش پرتو ایکس نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکونیوم

(1)



(2)



شکل ۴- آنالیز مغناطیس سنجی؛ (۱) نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکونیوم و (۲) آهن

مشاهده شده است.

- آنالیز مغناطیسی سنجی (VSM)

خواص مغناطیسی نانوالیاف مغناطیسی سنتز شده بهینه با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج اندازه گیری شد. شکل ۴ تحلیل خواص مغناطیسی نانوالیاف بهینه را نشان می دهد.

با توجه به شکل ۴ و با توجه به مقایسه آنالیز مغناطیسی سنجی آهن و نانوالیاف مغناطیسی مشاهده می شود که نانوالیاف کیتوسان- نانوزیرکنیوم با ایجاد شدت جریان الکتریکی، مغناطیسی شده و تحت میدان مغناطیسی از خود واکنش نشان می دهد. همچنین با محاسبه مقدار عددی نسبت تراکم، مقدار آن ۰/۲۸۵ به دست آمد که با توجه به این مقدار و همچنین باتوجه به تحقیقات Zhang و همکاران (۳۱) می توان دریافت که نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم به صورت فری مغناطیس است.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم با روش الکتروریسی تهیه شد. هدف از تهیه این نانوجاذب، بکارگیری آن در صنعت، جهت حذف نیترات آرسنیک است که از جمله فلزات سنگین است. برای طراحی آزمایش ها و بهینه سازی از نرم افزار طراحی آزمایش استفاده شد. پس از به دست آوردن فرمولاسیون بهینه نانوجاذب (کیتوسان ۲/۸۴ درصد، نانو آهن ۰/۹۴ درصد و نانوزیرکنیوم ۰/۹۷ درصد)، میزان جذب سطحی مشخص شده و سپس تاثیر

هر یک از پارامترهای غلظت، pH و زمان بر میزان جذب مشخص گردید. غلظت بهینه نیترات آرسنیک ۷۰ ppm، زمان بهینه ۴۵ min و pH بهینه ۳ به دست آمد. همچنین مشخص شد نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم از ایزوترم فروندلیچ و سینتیک شبه درجه اول پیروی می کند.

براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، شکل گیری نانوالیاف با شبکه منظم بوده و اندازه متوسط نانوالیاف مغناطیسی ۲۰۰ nm گزارش شد و همچنین حضور ذرات نانو آهن نیز در بین الیاف سنتزی مشاهده شد. نتایج آنالیز طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز پراش پرتو ایکس حضور نانو آهن و نانوزیرکنیوم را در نانو الیاف سنتزی تایید می کند. همچنین با توجه به شکل آنالیز مغناطیس سنجی، می توان نتیجه گرفت که نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- نانوزیرکنیوم به خوبی مغناطیسی شده و به صورت فری مغناطیس است.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "سنتز نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان - زیرکنیوم جهت جذب آرسنیک از پساب و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب آن" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۷ است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران اجرا شده است.

References

1. Abbad B, Lounis A, Djilali T. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on the surface of Znapso-34 nanoporous material. World Acad-

emy of Science, Engineering and Technology. 2012;71:1664-68.

2. Ahmadi S, Kord Mostafapour F. Adsorptive removal of aniline from aqueous solutions by Pistacia atlantica (Baneh) shells: isotherm and kinetic studies. Journal of Science, Technology and Environment Informatics. 2017;5(1):327-35.
3. Ahmadi S, Rahdar S, Igwegbe CA, Rahdar A,

- Shafighi N, Sadeghfard F. Data on the removal of fluoride from aqueous solutions using synthesized P/γ-Fe₂O₃ nanoparticles: A novel adsorbent. *MethodsX*. 2019;6:98-106.
4. Argos M, Kalra T, Pierce BL, Chen Y, Parvez F, Islam T, et al. A prospective study of arsenic exposure from drinking water and incidence of skin lesions in Bangladesh. *American Journal of Epidemiology*. 2011;174(2):185-94.
 5. Balarak D, Mandavi Y, Bazrafshan E, Mahvi AH. Kinetic, isotherms and thermodynamic modeling for adsorption of acid blue 92 (ab92) from aqueous solution by modified azolla filiculoides. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2016;25(5):1322-31.
 6. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Rahdar S, Mahvi AH. Equilibrium and thermodynamics studies for decolorization of Reactive Black 5 (RB5) by adsorption onto MWCNTs. *Desalination and Water Treatment*. 2015;54(8):2241-51.
 7. Brahman KD, Kazi TG, Afridi HI, Naseem S, Arain SS, Ullah N. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: a multivariate study. *Water Research*. 2013;47(3):1005-20.
 8. Buragohain M, Bhuyan B, Sarma HP. Seasonal variations of lead, arsenic, cadmium and aluminium contamination of groundwater in Dhemaji district, Assam, India. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2010;170(1-4):345-51.
 9. Chiavola A, Amato E, Stoller M, Chianese A, Boni M. Application of iron based nanoparticles as adsorbents for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Transactions*. 2016;47:325-30.
 10. Fan L, Luo C, Lv Z, Lu F, Qiu H. Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn²⁺ from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011;88(2):574-81.
 11. Gibbs G, Tobin JM, Guibal E. Influence of Chitosan Preprotonation on Reactive Black 5 Sorption Isotherms and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004;43(1):1-11.
 12. Gu S, Xie J, Li CM. Hierarchically porous graphitic carbon nitride: large-scale facile synthesis and its application toward photocatalytic dye degradation. *RSC Advances*. 2014;4(103):59436-39.
 13. Hou D, He J, Lü C, Ren L, Fan Q, Wang J, et al. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013;93:135-44.
 14. Ikhlaiq U, Hirose A, Ahmad R, Ikhlaiq A, Saleem S, Sammynaiken R, et al. The role of Ar flow rates on synthesis of nanostructured zirconium nitride layer growth using plasma enhanced hot filament nitriding (PEHFN) technique. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2015;69(1): 10801.
 15. Jafari-Mansoorian H, Farzadkia M, Ansari M, Ahmadi E, Majidi G, Amraie A, et al. Evaluating the activated carbon prepared from walnut in removal of arsenic from aqueous solution. *Journal of Safety Promotion and Injury Prevention*. 2016;3(4):287-94 (in Persian).
 16. Lazaridis NK, Kyzas GZ, Vassiliou AA, Bikiaris DN. Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir*. 2007;23(14):7634-43.
 17. Lian L, Lv J, Lou D. Synthesis of novel magnetic microspheres with bimetal oxide shell for excellent adsorption of oxytetracycline. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017;5(11):10298-306.
 18. Nur-E-Alam M, Mia MAS, Ahmad F, Rahman MM. Adsorption of chromium (Cr) from tannery wastewater using low-cost spent tea leaves adsorbent. *Applied Water Science*. 2018;8(5):129.
 19. Rahdar S, Taghavi M, Khaksefidi R, Ahmadi S. Adsorption of arsenic (V) from aqueous solution using modified saxaul ash: isotherm and thermodynamic study. *Applied Water Science*. 2019;9(4):87.
 20. Rosado JL, Ronquillo D, Kordas K, Rojas O, Alatorre J, Lopez P, et al. Arsenic exposure and cognitive performance in Mexican schoolchildren. *Environmental Health Perspectives*. 2007;115(9):1371-75.
 21. Sağmacı Ş, Kartal Ş. Speciation, separation and enrichment of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by ion-pair solvent extraction using a β-diketone ligand. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2011;91(5):448-61.
 22. Jafari-Mansoorian H, Farzadkia M, Ansari M, Ahmadi E, Majidi Gh, Amraie A, et al. Evaluating the

- activated carbon prepared from walnut in removal of arsenic from aqueous solution. *Journal of Safety Promotion and Injury Prevention*. 2016;3(4):287-94 (in Persian).
23. Saratale RG, Saratale GD, Chang JS, Govindwar SP. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011;42(1):138-57.
 24. Shadab S, Ebrahim V-F, Mehdi A, Farid Abedin D. Design and Characterization of Acyclovir Loaded Nanoparticles for Controlled Delivery System. *Current Nanoscience*. 2014;10(4):521-31.
 25. Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):439-50 (in Persian).
 26. Smith AH, Steinmaus CM. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings. *Annual Review Public Health*. 2009;30:107-22.
 27. Sumathi T, Alagumuthu G. Adsorption Studies for Arsenic Removal Using Activated Moringa oleifera. *International Journal of Chemical Engineering*. 2014;1:1-7.
 28. Tan KB, Vakili M, Horri BA, Poh PE, Abdullah AZ, Salamatinia B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 2015;150:229-42.
 29. Zhang J, Zhou Q, Ou L. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2011;57:412-19.
 30. Zhou Z, Lin S, Yue T, Lee T-C. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Food Engineering*. 2014;126:133-41.
 31. Zulfikar MA, Afrita S, Wahyuningrum D, Ledyastuti M. Preparation of Fe₃O₄-chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. 2016;6:64-75.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Synthesis of chitosan-zirconium magnetic nanofibers and its application for arsenic adsorption from wastewater: Kinetics and isotherms studies

Azadeh Modiri¹, Shadab Shahsavari^{2,*}, Ali Vaziri Yazdi¹, Ali Akbar Seifkordi³

1- Chemical Engineering Department, Oil and Chemical Engineering Campus, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Chemical Engineering Department, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

3- Chemical Engineering Department, Oil and Chemical Engineering Campus, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 4 February 2020

Revised: 28 April 2020

Accepted: 2 May 2020

Published: 20 June 2020

Keywords: Arsenic, Magnetic nanofibres, Adsorption, Wastewater treatment, Freundlich isotherm

***Corresponding Author:**

Sh.shahsavari@srbiau.ac.ir

ABSTRACT

Background and Objective: Arsenic has long been considered as a heavy metal and toxic pollutant due to its potential to harm the human health and the environment. Adsorption is one of the mechanisms for arsenic removal from wastewater. Therefore, the purpose of this research was to investigate the feasibility of synthesized chitosan-zirconium magnetic nano fiber on arsenic adsorption from wastewater and to evaluate its kinetic and isotherm models.

Materials and Methods: Synthesis of nanofibers was performed by electrospinning method and the optimal formulation was determined following the experimental design. Then, kinetics and isotherms of arsenic adsorption on the as synthesized nanofibers were investigated. The prepared nanofiber was characterized using X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopes (FESEM), Infrared Fourier Transform (FT-IR) and Vibrational Sampler Magnetic Meter (VSM).

Results: The optimal formulation was obtained: 2.84% chitosan, 0.97% nano-zirconium and 0.94% nano-iron. The adsorption of arsenic on synthetic fibers was found to follow quasi-first-order kinetics and the Freundlich isotherm. Furthermore, the effect of initial concentrations of arsenic, contact time, temperature and pH on arsenic adsorption were surveyed. The optimal condition for nitrate arsenic adsorption was obtained at initial concentration of 70 mg/L, 45 min contact time and at pH 3.

Conclusion: According to the results, the synthesized nanofiber displayed a regular network structure with the distribution of the *Zr-nanoparticles* in its shape. Also, according to the form of magnetometric analysis, it was found that chitosan-nanosirconium magnetic nanofibers are well magnetized and are free magnetic. Finally, it can be concluded that the synthesized nanosorbent has a high potential for arsenic removal from industrial effluents.