

حذف تیوسیانات از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح شده با

## کمپلکس کیتوسان - آهن (III)

محمد رضا فتحی\*، فاطمه مقدمیان پور

دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۲۵

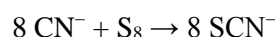
## چکیده

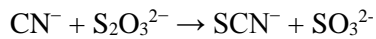
یون تیوسیانات در پساب های صنعتی باعث افزایش آلودگی و سمیت آن هاست. در این پژوهش حذف یون تیوسیانات توسط جاذب نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان - آهن (III) بررسی شد. درصد حذف با نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده به نحو قابل ملاحظه ای بیشتر از درصد حذف با نانو ذرات مغناطیسی می باشد. اثر عوامل مختلف بر حذف تیوسیانات از جمله  $\text{pH}$ ، مقدار جاذب، زمان هم زدن، و اثر دما مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط بهینه برای حذف تیوسیانات مقدار  $0.3$  گرم جاذب و  $\text{pH} = 4$  و زمان هم زدن  $10$  دقیقه بدست آمد که در این شرایط درصد حذف به  $96/7$  رسید. پس از حذف تیوسیانات، جاذب توسط  $10$  میلی لیتر محلول (۱:۱) استون:متانول بازیابی شد و برای  $7$  بار قابل استفاده مجدد بود. ما کمزیم ظرفیت جاذب برای حذف تیوسیانات  $88 \text{ mgg}^{-1}$  بود. اینزوترم حذف به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت داشت و سینتیک حذف یون از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد. روش پیشنهادی ساده و کم هزینه بوده و بطور کارآ قادر به حذف تیوسیانات از محلول های آبی می باشد.

واژه های کلیدی: حذف تیوسیانات، نانوذرات مغناطیسی، کیتوسان

## ۱- مقدمه

تیوسیانات ( $\text{SCN}^-$ ) یک یون منفی چند اتمی خطی است که بار منفی آن بین اتم های نیتروژن و گوگرد نامستقر است. تیوسیانات در واکنش ها به عنوان یک عامل نوکلئوفیل و لیگاند چند دندانه عمل میکند (از طریق اتم های نیتروژن و گوگرد) همچنین میتواند بین دو یا سه اتم فلزی پل بزند ( $\text{M} - \text{SCN} - \text{M}$ ). فلزاتی که در گروه اسیدی سخت قرار میگیرند از طریق پیوند با اتم N و فلزاتی که در گروه اسیدی نرم قرار میگیرند از طریق پیوند با اتم S با تیوسیانات کمپلکس می دهند [۱]. تیوسیانات به عنوان یک ماده شیمیایی اولیه مهم در بسیاری از صنایع مانند صنایع نساجی و رنگ رزی، چاپ، آفت کش ها، آبکاری، هیدرومتالوژی و... بکار میرود [۲]. یکی از منابع اصلی آلودگی با تیوسیانات، پساب های صنایع استخراج معدن می باشد که از طریق واکنش بین سیانید آزاد و گوگرد تولید می شود [۳]:





تمامی این فرایندهای صنعتی سبب تولید مقادیر زیاد تیوسیانات در پساب ها شده است. اگر چه خطر تیوسیانات نسبت به سیانید کمتر است اما برای انسان وسایر موجودات زنده بشدت سمی است [۴]. بنابراین پسابهای حاوی تیوسیانات باید قبل از تخلیه در محیط تصفیه شوند. در خون پستانداران غلظت بیشتر از  $150 \text{ mg/L}$  تیوسیانات حد بحرانی خطر محسوب میشود. اثرسمیت تیوسیانات شامل نقش بازدارنده آن در انتقال برخی از آنزیم ها وهالیدها در بدن بویژه در غدد، معده وآبشش آبریان است [۵]. به عنوان مثال تیوسیانات سبب کاهش انتقال ید به غده تیروئید میشود که سبب کاهش تولید هرمون تیروکسین در غده تیروئید میشود. روش های شیمیایی وفیزیکی مختلفی برای حذف تیوسیانات از پساب هاگزارش شده است که از بین آنها می توان به جذب سطحی بر روی کربن فعال [۶]، جداسازی با غشای مایع [۷]، استفاده از رزین تعویض یونی [۳] اشاره کرد. پژوهشگران در علوم تجزیه، محیط زیست وعلم مواد اقدام به توسعه روش هایی برای حذف آلاینده ها کردند که اخیرا فرایند جذب تبدیل به فن آوری گسترده ای برای حذف هر دو نوع آلاینده آلی و غیر آلی شده است [۸]. استفاده از جاذب های متشکل از پلیمرهای طبیعی توجه زیادی از محققین را به خود جلب کرده است و پلی ساکاریدهایی مانند کیتوسان (ومشتقات آن به طورویژه مورد توجه قرار گرفته است. درسال های اخیر پیشرفت قابل ملاحظه ای در کاربرد کیتوسان در حیطه های مختلف علوم ازجمله پزشکی، دارویی، زیست محیطی و شیمی در تحقیقات به چشم می خورد. در گزارشی که scopus در سال ۲۰۱۲ منتشر کرده است، تعداد مقالات منتشر شده درباره نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با کیتوسان درسال ۲۰۱۲ نسبت به سال ۲۰۰۰ بیش از ۱۰ برابر افزایش یافته است [۹].

این پلیمر به دلیل داشتن ویژگیهایی چون زیست سازگاری، تجزیه پذیری، فاقد سمیت، خواص ضدباکتریایی و ضداکسندگی وتشکیل کلیت با فلزات، در صنایع مختلفی از جمله صنعت داروسازی، کشاورزی، صنایع غذایی، تصفیه آب، زیست فناوری، پزشکی، حذف فلزات سنگین ونساجی کاربرد دارد [۱۰-۱۱]. برای غلبه بر مشکلات مربوط به جداسازی فازها، احیاجاذبهاو قابلیت استفاده مجدد از جاذبها، پژوهش های اخیر روی فناوری جداسازی مغناطیسی<sup>۲</sup> متمرکز شده است. مواد پلیمری از جمله کیتوسان به عنوان روکش و محافظ ترکیبات مغناطیسی بسار جالب هستند. به طور کلی نانو ذرات مغناطیسی از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند و می توانند به راحتی در هوا اکسید شوند که منجر به از دست دادن خاصیت مغناطیسی می شود [۱۲]. وقتی ذرات مغناطیسی با کیتوسان پوشش داده می شوند نه تنها از اکسید شدن حفاظت می شوند بلکه سمیت واحتمال مجتمع شدن آنها کاهش می یابد که منجر به ذخیره سازی آنها برای مدت زمانهای طولانی تر می شود [۱۳-۱۵]. نانو ذرات مغناطیسی مختلفی که با کیتوسان روکش دار می شوند شامل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  هستند [۱۶]. اکسید های آهن  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دلیل زیست سازگاری، خاصیت پارامغناطیسی

<sup>1</sup>chitosan

<sup>2</sup>Magnetic separation technology

قوی، سمیت کم و سهولت سنتز از بقیه نانوذرات مغناطیسی رایجتر هستند [۱۹-۱۷]. در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن سنتز شده و سپس توسط کمپلکس کیتوسان - آهن (III) اصلاح شد. این جاذب برای حذف تیوسانات از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت و عوامل مختلف تاثیرگذار بر فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

برای تهیه جاذب از کیتوسان، نمک های آهن (II) کلرید ۴آبه، آهن (III) کلرید ۶آبه، آمونیاک ۲۵٪ و اتانول استفاده شد. برای اتصالات عرضی در پلیمریزاسیون از گلو تار آلدهید ۵٪ و برای تهیه محلول شناساگراز نمک آهن (III) نیترات واسید نیتریک استفاده شد.

### ۲-۲- دستگاه ها

برای اندازه گیری جذب محلول ها از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتویی GBC مدل ۱۰۱ Cintra (ساخت استرالیا) با سل های شیشه ای یک سانتیمتری، برای تنظیم pH محلول ها از pH متر (Metrohm) مدل ۶۳۲ (ساخت سوئیس)، و برای جداسازی نانو ذرات مغناطیسی از آهنربا با قدرت T ۱/۲ (تسلا) استفاده شد.

### ۲-۳- تهیه جاذب

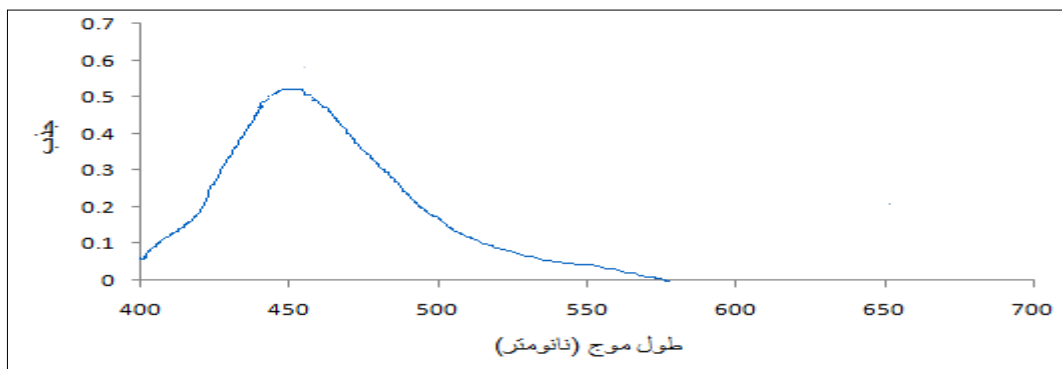
برای تهیه جاذب نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کیتوسان از یک روش دو مرحله ای در این تحقیق استفاده شد. بدین صورت که در مرحله اول نانوذرات اکسید آهن به روش هم رسوبی، سنتز شد و در مرحله دوم، نانو ذرات مغناطیسی آهن با کیتوسان اصلاح شد. روش کار بدین ترتیب است که ابتدا ۱۶ میلی مول (۴/۴۳ گرم)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۸ میلی مول (۱/۶۲۵ گرم)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با نسبت استوکیومتری (۱ به ۲ از  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$ ) مخلوط شده و در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از  $\text{NH}_3$  (۲۵٪ و دانسیته  $0.789 \text{ gr/Cm}^3$ ) به آرامی به محلول در حال هم خوردن اضافه شد. رسوب سیاه رنگی در ظرف حاوی محلول تشکیل شد که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات مغناطیسی آهن می باشد. بعد از ۱۰ دقیقه همزدن متوالی به منظور خارج نمودن آمونیاک از محیط واکنش، با قرار دادن آهنربایی با قدرت میدان مغناطیسی ۱/۲ تسلا زیر ظرف واکنش رسوب حاوی نانوذرات مغناطیسی در ته ظرف جمع آوری شده، سپس محلول شفاف رویی دکانته شده و رسوب حاصل با آب مقطر شستشو داده شد [۲۰]. در مرحله دوم ۱ گرم کیتوسان در ۱۰۰ میلی لیتر استیک اسید ۲٪ حل شد.

پس از اضافه کرن ۲/۷ گرم از نمک  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به محلول استیک اسید به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از افزایش ۰/۲ گرم از نانوذرات مغناطیسی آهن به محلول، به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. پس از افزودن ۲۰ میلی لیتر اتانول ۹۵٪ رسوبی حاصل شد که بعد از چندبار شستشو با اتانول ۹۵٪ در دمای  $80^\circ\text{C}$

خشک شد. در مرحله آخر جاذب حاصله در حضور ۱۰ میلی لیتر گلو تار آلدئید ۵٪ به مدت دوساعت روی لرزاننده قرار گرفت و بعد از شستشو با آب مقطر مجدداً در دمای ۸۰°C خشک شد. رسوب حاصله که دارای خاصیت مغناطیسی می باشد، که همان نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان - آهن (III) می باشد. خاصیت مغناطیسی نانو ذرات حاصله را میتوان با گذاشتن آهنربا در زیر بشر تأیید کرد.

## ۲-۴- انتخاب طول موج ماکزیمم

به منظور انجام اندازه گیری های اسپکتروفتومتری باید طول موج ماکزیمم تعیین شود. با رسم طیف جذبی محلول یون تیوسیانات با غلظت  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  در حضور  $0.2$  میلی لیتر محلول  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، ۲/۵٪ و در محدوده ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر، مشخص شد که طول موج ماکزیمم کمپلکس  $(\text{Fe}-\text{SCN})^{2+}$  در ۴۵۵ نانومتر می باشد. طیف مربوط به کمپلکس  $(\text{SCN})^{2-}-\text{Fe}$  آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱) طیف جذبی کمپلکس آهن (III) - تیوسیانات در شرایط  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  یون تیوسیانات در حضور  $0.2$  میلی لیتر

محلول  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، ۲/۵٪

## ۲-۵- خلاصه روش کار

روش استفاده شده در این تحقیق، روش استخراج ناپیوسته می باشد. ابتدا مقدار  $0.5$  گرم از نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده را به عنوان جاذب به  $50$  میلی لیتر از محلول  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  یون تیوسیانات حاوی  $1/5$  میلی لیتر بافر بریتون - رابینسون ( $\text{pH}=4$ ) افزوده شد. مخلوط فوق به مدت  $15$  دقیقه روی لرزاننده هم زده شد. سپس با مجاورت ظرف واکنش با آهنربا، نانو ذرات مغناطیسی ته نشین می شوند. در نهایت جذب محلول رویی به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در حضور  $0.2$  میلی لیتر محلول  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، ۲/۵٪ به عنوان شناساگر یون تیوسیانات در طول موج  $455$  نانومتر نسبت به محلول شاهد اندازه گیری شد.

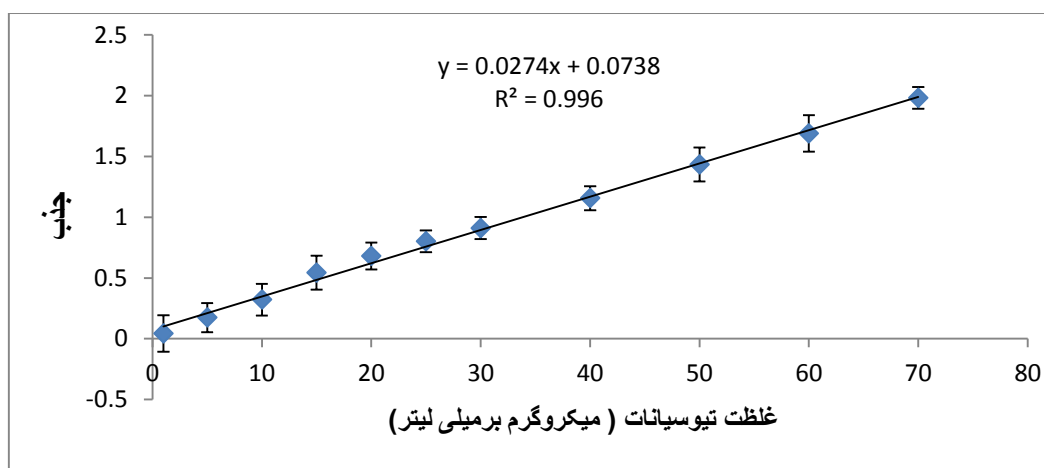
با استفاده از منحنی درجه بندی با توجه به معادله (۱) درصد حذف یون تیوسیانات محاسبه گردید.

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{درصد حذف} = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100$$

$(C_i)$ : غلظت یون تیوسیانات در محلول اولیه

(C<sub>f</sub>) : غلظت یون تیوسیانات در محلول نهایی

در مرحله بعدی منحنی درجه بندی رسم شد این منحنی بر اساس تغییرات جذب بر حسب غلظت در طول موج ماکزیمم ۴۵۵ نانومتر یون تیوسیانات رسم شد (شکل ۲). هدف از رسم آن، تبدیل داده های جذبی بدست آمده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis به غلظت می باشد. برای ترسیم منحنی درجه بندی جذب غلظت های مختلفی از محلول یون تیوسیانات ( $70 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) (۱) در حضور  $0.2$  میلی لیتر محلول  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ،  $2/5\%$  به عنوان شناساگر یون تیوسیانات در طول موج ۴۵۵ نانومتر نسبت به محلول شاهد اندازه گیری شد.

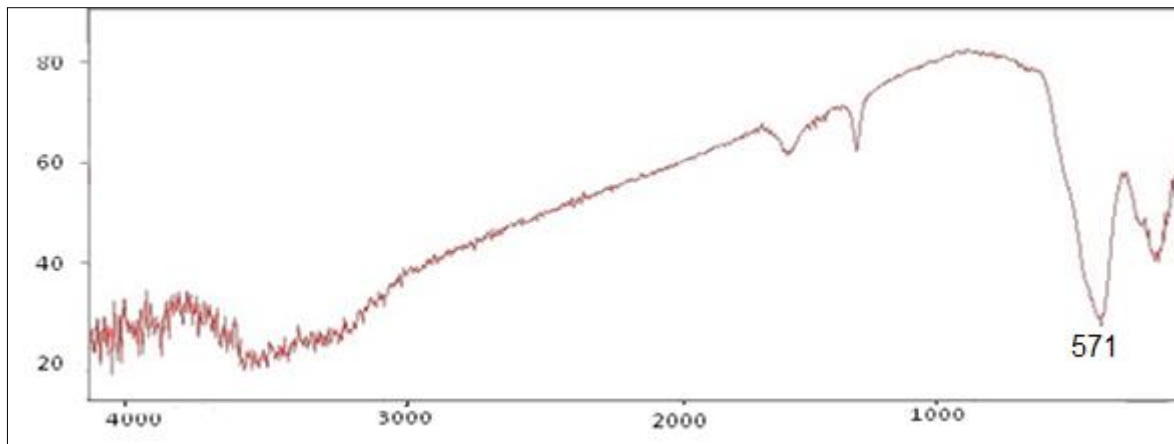


شکل (۲) منحنی درجه بندی یون تیوسیانات

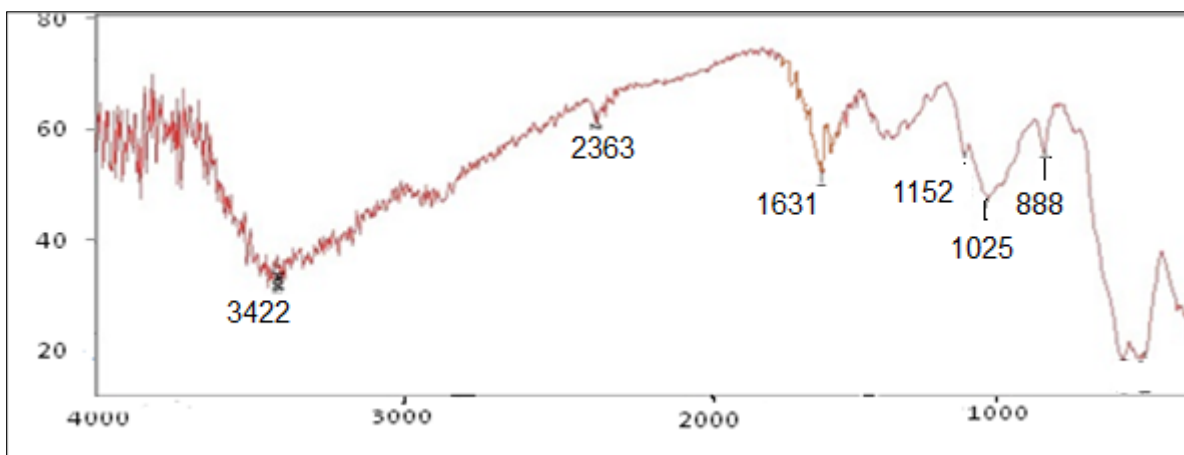
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز طیف سنجی FTIR جاذب

با بررسی FT-IR مشخص می شود که نانو ذرات مغناطیسی آهن با کیتوسان - آهن(III) اصلاح شده اند. شکل (۳) طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی آهن قبل از اصلاح را نشان می دهد. در این طیف پیک ظاهر شده در عدد موجی  $571 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش کششی Fe — O می باشد. شکل (۴) نشان دهنده طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی آهن بعد از اصلاح می باشد که پیک مشاهده شده در عدد موجی  $3422 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند H—O نشان دهنده ی حضور کیتوسان بوده، و پیک مشاهده شده در عدد موجی  $1631 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه آمید در کیتوسان می باشد. هر دو پیک شواهدی بر اصلاح شدن نانو ذرات آهن با کیتوسان می باشد.



شکل (۳) طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی آهن

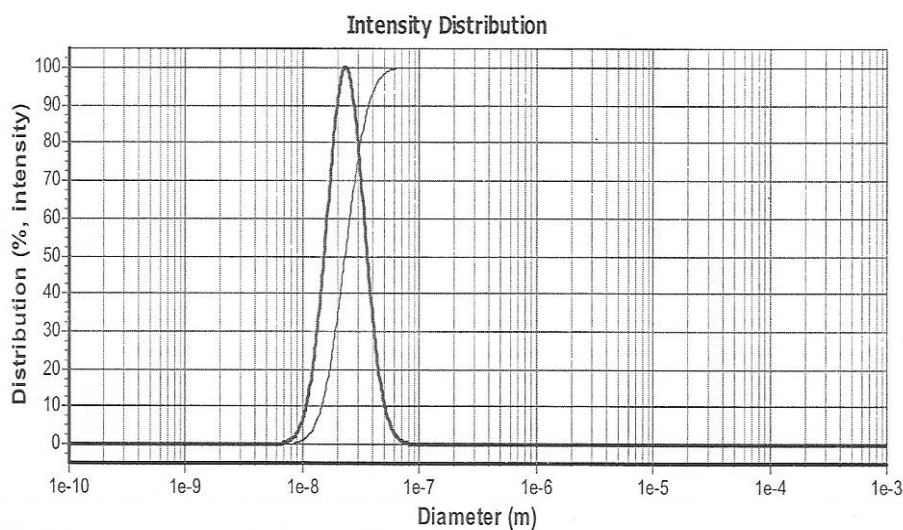


شکل (۴) طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کیتوسان

### ۳-۲- بررسی اندازه ذرات جاذب

بررسی اندازه ذرات جاذب با کمک تکنیک Particle Size Analysis انجام شد که نتایج این بررسی در شکل (۵) و

جدول (۱) آمده است. براساس نتایج بدست آمده حدود ۵۰٪ ذرات سنتز شده اندازه زیر ۲۳/۴ نانومتر دارند. همچنین این نتایج نشان می دهد که حدود ۹۸٪ ذرات سنتز شده اندازه زیر ۵۱/۱ نانومتر دارند، که این امر موید این مطلب است که جاذب سنتز شده دارای ابعاد نانو می باشد.



شکل (۵)

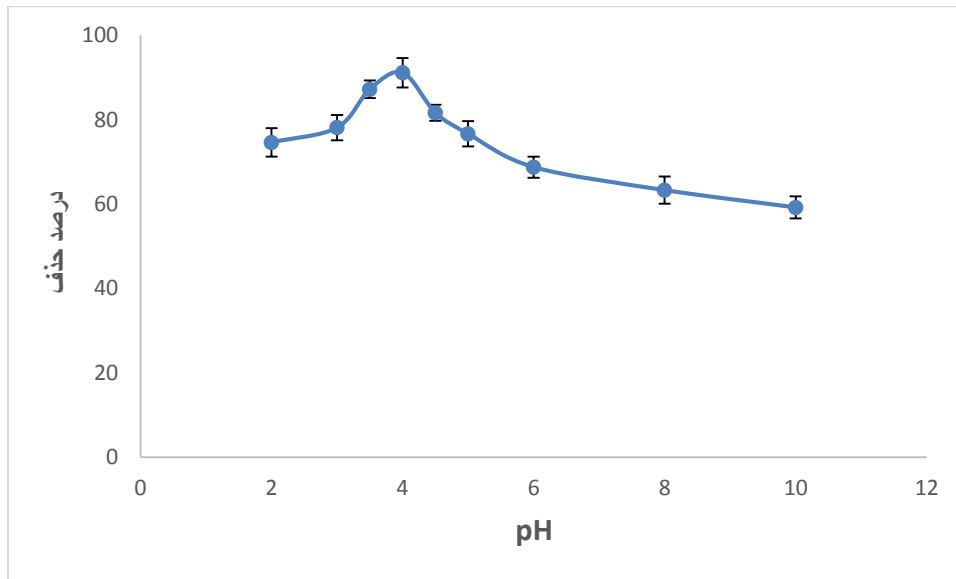
جدول (۱)

φ Intensity Distribution Table

size	Int. Under (%)	size	Int. Under (%)	size	Int. Under (%)	size	Int. Under (%)	size	Int. Under (%)
0.10 nm	0.00	2.25 nm	0.00	51.1 nm	98.58	1.16 um	99.99	26.5 um	100.00
0.12 nm	0.00	2.63 nm	0.00	59.8 nm	99.56	1.36 um	99.99	31.0 um	100.00
0.13 nm	0.00	3.07 nm	0.00	69.9 nm	99.88	1.59 um	100.00	36.2 um	100.00
0.16 nm	0.00	3.59 nm	0.00	81.7 nm	99.97	1.86 um	100.00	42.3 um	100.00
0.18 nm	0.00	4.20 nm	0.00	95.5 nm	99.99	2.17 um	100.00	49.5 um	100.00
0.22 nm	0.00	4.91 nm	0.00	112 nm	99.99	2.54 um	100.00	57.8 um	100.00
0.25 nm	0.00	5.74 nm	0.00	131 nm	99.99	2.97 um	100.00	67.6 um	100.00
0.29 nm	0.00	6.71 nm	0.03	153 nm	99.99	3.47 um	100.00	79.1 um	100.00
0.34 nm	0.00	7.84 nm	0.14	178 nm	99.99	4.06 um	100.00	92.4 um	100.00
0.40 nm	0.00	9.17 nm	0.54	209 nm	99.99	4.75 um	100.00	108 um	100.00
0.47 nm	0.00	10.7 nm	1.72	244 nm	99.99	5.55 um	100.00	126 um	100.00
0.55 nm	0.00	12.5 nm	4.61	285 nm	99.99	6.49 um	100.00	148 um	100.00
0.64 nm	0.00	14.6 nm	10.52	333 nm	99.99	7.59 um	100.00	173 um	100.00
0.75 nm	0.00	17.1 nm	20.56	390 nm	99.99	8.87 um	100.00	202 um	100.00
0.88 nm	0.00	20.0 nm	34.79	456 nm	99.99	10.4 um	100.00	236 um	100.00
1.03 nm	0.00	23.4 nm	51.59	533 nm	99.99	12.1 um	100.00	276 um	100.00
1.20 nm	0.00	27.4 nm	68.10	623 nm	99.99	14.2 um	100.00	323 um	100.00
1.41 nm	0.00	32.0 nm	81.63	728 nm	99.99	16.6 um	100.00	377 um	100.00
1.64 nm	0.00	37.4 nm	90.86	851 nm	99.99	19.4 um	100.00	441 um	100.00

### ۳-۳- تأثیر pH در حذف تیوسیاناتات

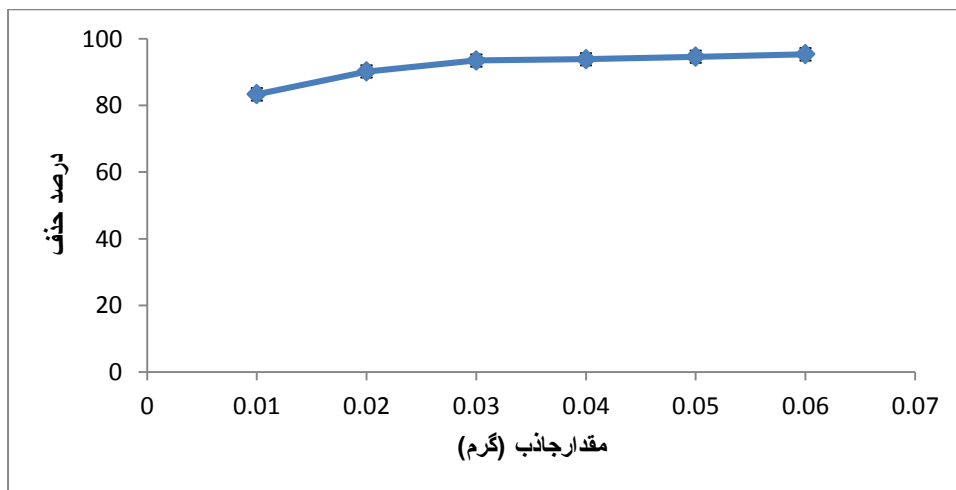
به منظور تهیه محلول‌های با pH مورد نظر، ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  تیوسیاناتات با افزایش مقادیر مناسب از هیدروکلریک اسید یا سود ۰/۱ مولار، در pH‌های مختلف (۱۰-۲) تهیه گردید. محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در مجاورت با ۰/۰۵ گرم ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده بر روی لرزاننده هم زده شدند. درصد حذف یون تیوسیاناتات از رابطه‌ی (۱) محاسبه شد. با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۶) بیشترین درصد حذف در  $\text{pH}=4$  می باشد که به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل (۶) اثر pH بر حذف یون تیوسیانات

### ۳-۴- تأثیر مقدار جاذب در حذف تیوسیانات

هدف از بررسی این پارامتر، انتخاب کمترین مقدار جاذبی است که به طور تکرار پذیر، بیشترین درصد حذف یون تیوسیانات را داشته باشد. بدین منظور ۵۰ میلی لیتر یون تیوسیانات  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  با  $\text{pH}=4$  به مدت ۱۵ دقیقه در تماس با مقادیر مختلفی از جاذب ( $0.06\text{g}$  -  $0.1\text{g}$ ) بر روی لرزاننده هم زده شد. نتایج حاصله در شکل (۷) نشانگر آن است که، با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش سایت های جاذب درصد حذف افزایش تدریجی می یابد. در مقادیر جاذب بیشتر از  $0.03$  گرم افزایش قابل ملاحظه در درصد حذف مشاهده نمی شود. بنابر این مقدار  $0.03$  گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.



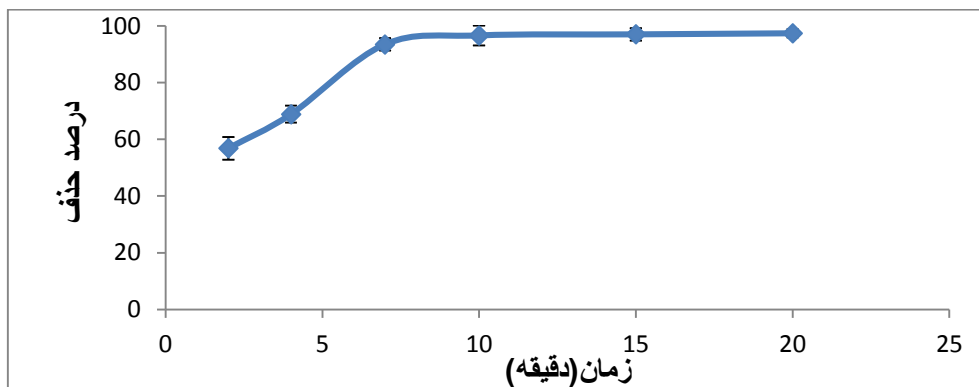
شکل (۷) بررسی اثر مقدار جاذب

### ۳-۵- تأثیر زمان در حذف تیوسیانات

یکی از پارامترهایی که به عنوان مزیت برای هر روش تجزیه ای در نظر گرفته می شود، سریع بودن آن روش است. در روش تجزیه ای، هر چه زمان تماس جاذب و محلول کمتر باشد، یا به عبارتی دیگر، هر چه گونه های جذب شونده در مدت زمان



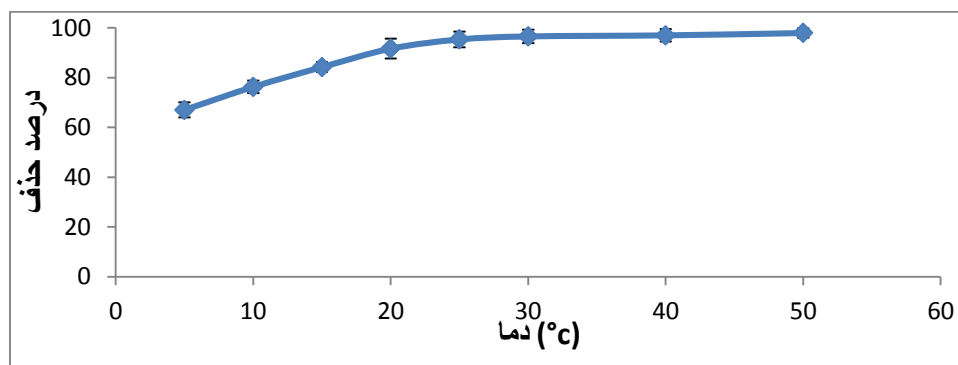
کوتاه تری جذب جاذب شوند، روش سریعتر و مطلوب تر است. به منظور بررسی این پارامتر، در هر مرحله ۵۰ میلی لیتر از محلول تیوسیانات  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  با  $\text{pH}=4$  را به  $0.3$  گرم جاذب اضافه کرده و با دستگاه لرزاننده، در زمان‌های متفاوتی هم زده شدند. نتایج بدست آمده در شکل (۸) نشان داد که بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، درصد حذف به ماکزیمم مقدار خود رسیده است. بنابراین زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل (۸) اثر زمان هم زدن

### ۳-۶- تأثیر دما در حذف تیوسیانات

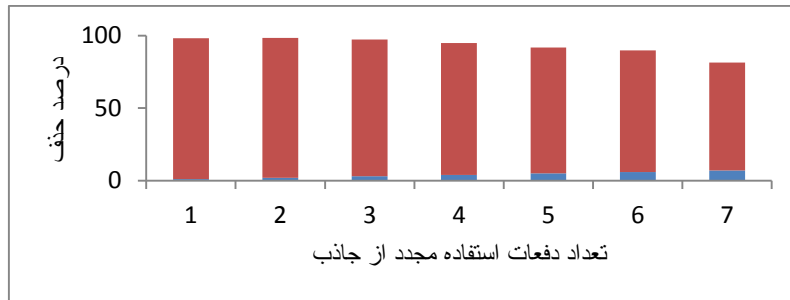
به منظور بررسی اثر دما، به ۵۰ میلی لیتر محلول یون تیوسیانات  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  با  $\text{pH}=4$  در دماهای مختلف (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ درجه سانتیگراد)  $0.3$  گرم جاذب اضافه شد و پس از ۱۰ دقیقه هم خوردن در دمای مورد نظر نتایج باهم مقایسه شدند. طبق نتایج بدست آمده در شکل (۹)، با افزایش دما از ۵ تا ۲۵ درجه درصد حذف افزایش می‌یابد ولی از ۲۵ تا ۵۰ درجه تغییر چندانی در درصد حذف مشاهده نشده است. بنابراین دمای ۲۵ درجه به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل (۹) اثر دما

## ۳-۷- احیا و استفاده مجدد از جاذب

به منظور احیای جاذب پساز فرآیند حذف تیوسیانات با جاذب، آن را با ۱۰ میلی لیتر محلول استون : متانول (۱:۱)، شسته و مورد استفاده مجدد قرار می گیرد. جاذب را می توان تا ۶ بار برای حذف تیوسیانات مورد استفاده مجدد قرار داد بدون آنکه درصد حذف تیوسیانات کاهش قابل ملاحظه ای داشته باشد. نتایج بدست آمده در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل (۱۰) درصد حذف یون در استفاده های مجدد از جاذب

## ۳-۸- ایزوترم حذف سطحی تیوسیانات

اساساً ایزوترم های حذف سطحی برای پی بردن به ماهیت بر همکنش بین ماده جذب شده و جاذب در فرآیند حذف آلاینده ها به کار می روند.

## ۳-۸-۱- ایزوترم لانگمویر

در مدل لانگمویر فرض می شود سطح جاذب کاملاً یکنواخت است و نقاطی روی سطح جاذب وجود دارند که دارای ظرفیت جذب می باشند. هر کدام از این سایتها قادر به جذب یک مولکول می باشند، به طوریکه هیچ برهمکنشی بین مولکولهای جذب شونده وجود ندارد، بنابراین لایه های جذب شده دارای ضخامت یک مولکول خواهند بود. مدل جذب لانگمویر بر اساس معادله (۲) بیان می شود.

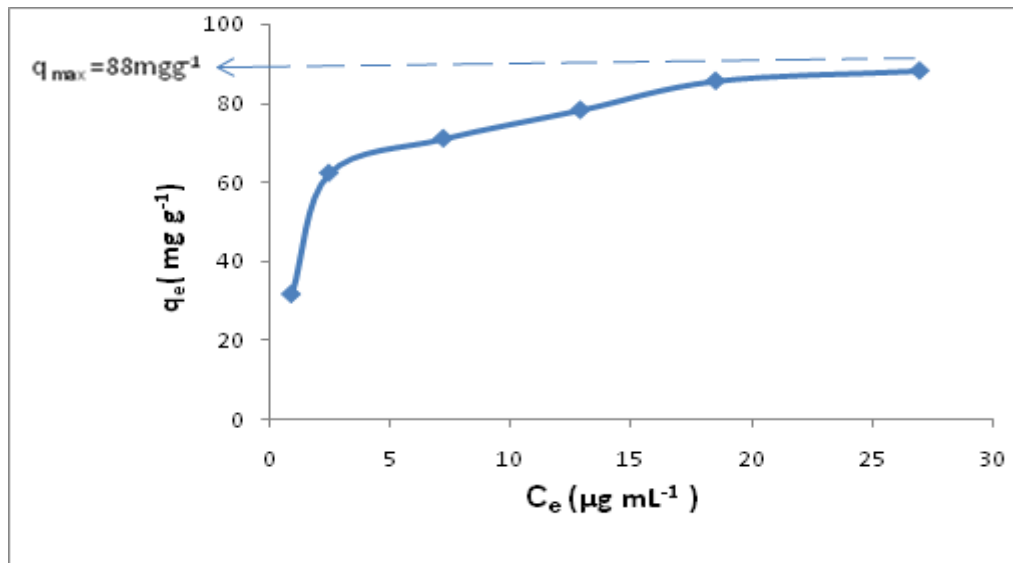
$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m \quad \text{معادله (۲)}$$

که در آن  $q_e$ ، ظرفیت جذب تعادلی جاذب ( $mg/g$ )،  $C_e$ ، غلظت تعادلی بر حسب ( $mg L^{-1}$ )،  $K_L$  ثابت هم دمای لانگمویر و  $q_m$  بیشترین مقدار ظرفیت جاذب ( $mg/g$ ) می باشد.  $q_e$  مقدار یون جذب شده به ازای واحد وزن جاذب می باشد. که از معادله (۳) بدست می آید.

$$q_e = (C_i - C_t) \frac{V}{W} \quad \text{معادله (۳)}$$

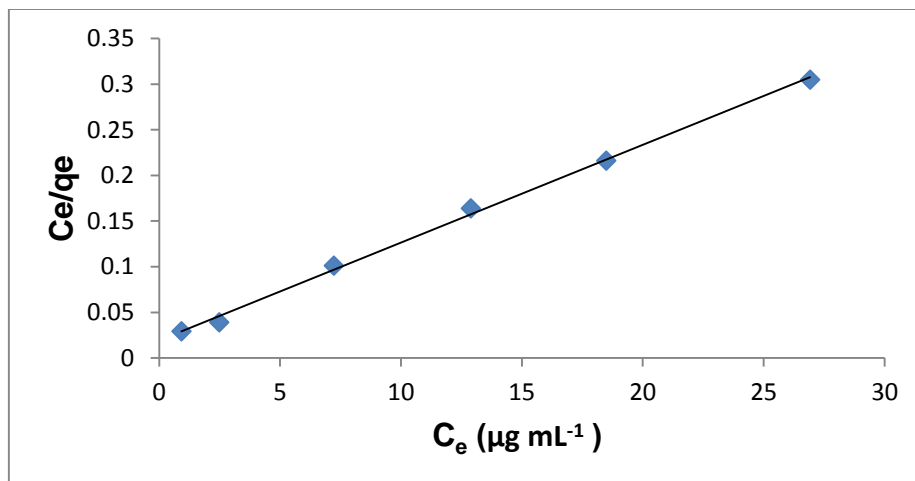
که در آن  $q_e$  ( $mg g^{-1}$ ) مقدار گونه جذب شده بر سطح جاذب در زمان  $t$ ،  $C_i$  ( $mg L^{-1}$ ) غلظت اولیه محلول،  $C_t$  ( $mg L^{-1}$ ) غلظت محلول در زمان  $t$ ،  $V$  ( $L$ ) حجم محلول و  $W$  ( $g$ ) جرم جاذب می باشد. با بررسی اثر حذف تیوسیانات با غلظت متفاوت محلول

تیوسیانات در محدوده ۲۰-۸۰ میکروگرم بر میلی لیتر برای یافتن بیشترین مقدار ظرفیت جاذب، منحنی  $q_e$  بر حسب  $C_e$  رسم میگردد (شکل ۱۱). که براساس این منحنی مقدار  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ۸۸ بدست آمد.



شکل (۱۱) منحنی  $q_e$  بر حسب  $C_e$

با رسم  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  (منحنی لانگمویر، شکل ۱۲) مقادیر  $K_L$  و  $q_m$  به ترتیب با استفاده از عرض از مبدأ و شیب معادله نمودار لانگمویر بدست می آید. با بررسی منحنی رسم شده  $K_L=0/52$  و  $q_m=100$  بدست می آیند.



شکل (۱۲) منحنی لانگمویر

برای نشان دادن تمایل جاذب به جذب شونده از پارامتر بدون بعدی به نام  $R_L$  استفاده می شود که طبق معادله (۴) به کمک مقدار  $K_L$  حاصل از معادله لانگمویر بدست می آید که  $C_0$  نشان دهنده غلظت اولیه گونه مورد نظر در محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ ) است.

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \quad \text{معادله (۴)}$$

در صورتی که مقدار  $R_L$  بزرگتر از ۱ بدست آید بیانگر این مطلب است که جذب سطحی در شرایط نامطلوبی رخ داده است. حال اگر  $R_L = 1$  حاصل شود نشان دهنده خطی بودن جذب سطحی می باشد و در صورتی که این مقدار از ۱ کوچکتر و از صفر بزرگتر باشد، جذب سطحی در شرایط مطلوب رخ داده و چنانچه برابر صفر باشد به این معناست که جذب سطحی صورت گرفته برگشت ناپذیر است. در جدول (۲) مقدار  $R_L$  برای غلظت های مختلف آمده که نشان دهنده انجام جذب در شرایط مطلوبی است.

جدول (۲) مقادیر  $R_L$ 

غلظت اولیه (C <sub>0</sub> )	$R_L$
۲۰	۰/۰۸۷۷
۴۰	۰/۰۴۵۸
۵۰	۰/۰۳۷۰
۶۰	۰/۰۳۱۰

### ۳-۸-۲- ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ که یک معادله تجربی است برای جذب چند لایه ای بر روی جاذب با سطح غیریکنواخت به کار می رود. مدل جذب فروندلیچ بر اساس معادله (۵) بیان می شود:

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f \quad \text{(معادله ۵)}$$

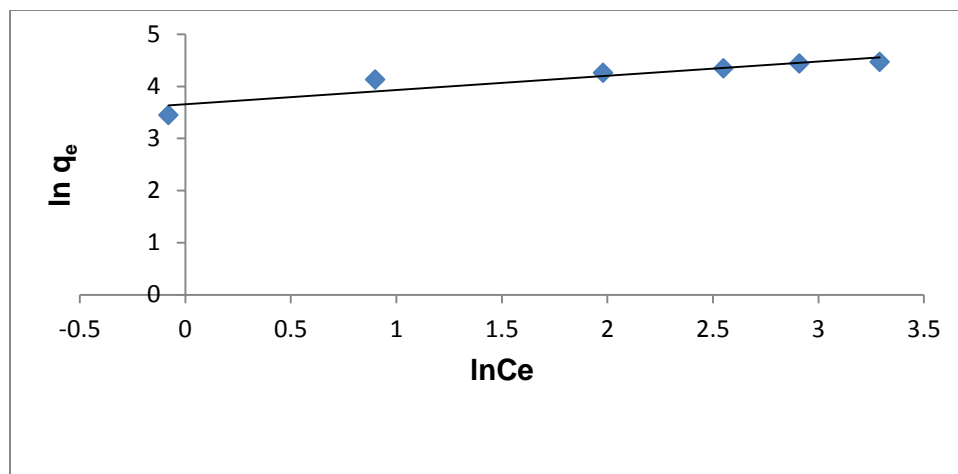
که در آن  $q_e$ ، ظرفیت جذب نهایی جاذب ( $\text{mg/g}$ )،  $1/n$  شدت جذب سطحی،  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب ( $\text{mg/L}^{-1}$ ) و  $K_f$  معیاری از میزان ظرفیت جاذب است.  $1/n$  و  $K_f$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا معادله نمودار فروندلیچ (شکل ۱۳) بدست می آیند.  $1/n$  نشان دهنده نوع فرآیند جذب سطحی می باشد که اگر  $1/n = 0$  باشد جذب سطحی برگشت ناپذیر، اگر  $0 < 1/n < 1$  جذب سطحی مطلوب و اگر  $1/n > 1$  جذب سطحی نامطلوب می باشد.

$n$  پارامتر تجربی مربوط به پایداری جاذب است و مقدار آن با درجه یکنواخت بودن جاذب تغییر می کند برای یک فرآیند جذب مطلوب مقدار  $n$  باید از ۱۰ کمتر و از ۱ بیشتر باشد.

در جدول (۳) نتایج مطالعات ایزوترمی ارائه شده است. با مقایسه ضریب همبستگی مدل فروندلیچ و مدل لانگمویر

مشخص

می شود که فرآیند حذف تیوسیانات مطابقت بیشتری با مدل ایزوترم لانگمویر دارد.



شکل (۱۳) منحنی فروندلیچ

جدول (۳) داده های ایزوترمی مربوط به جذب یون تیوسیانات

مقادیر	ثابت ها	مدل ایزوترم
۱۰۰	$q_m$ (mg/g)	لانگمویر
۰/۵۲	$K_L$ (L/mg)	
۰/۹۹۷	$R^2$	
۳۸/۶۶	$K_F$ (mg/g)	فروندلیچ
۳/۶۴	$n$	
۰/۸۶۵	$R^2$	

## ۳-۹- بررسی سینتیک جذب

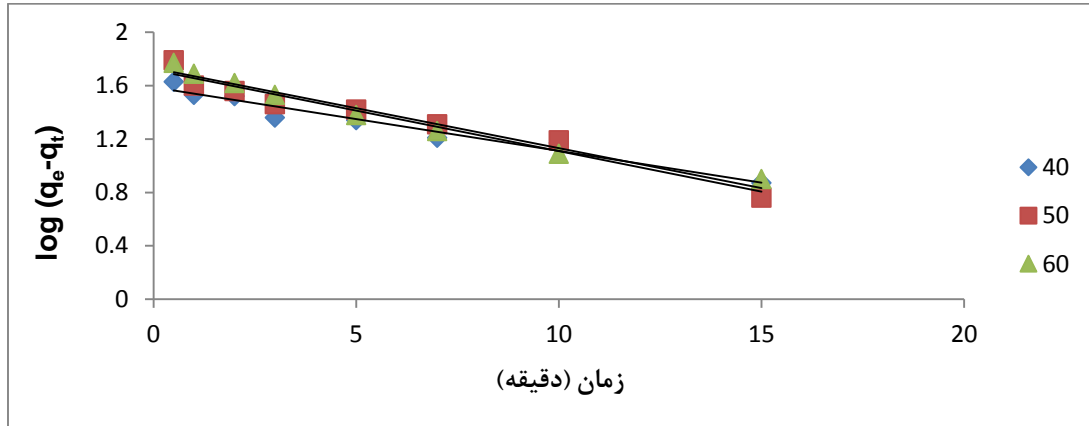
به منظور بررسی و کنترل مکانیسم فرآیند جذب سطحی، معادله های سرعت متنوعی مانند شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، استفاده می شود.

## ۳-۹-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

معادله شبه مرتبه اول توسط لاگ رگرن در سال ۱۸۹۸ بیان شده است. این معادله (۶) به صورت وسیعی در جذب سیستم های مایع روی بستر جامد استفاده شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t / 2.303 \quad \text{معادله (۶)}$$

که در آن  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب مقدار یون تیوسیانات جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان  $t$  و در حالت تعادل می باشند و  $k_1$  ثابت سرعت جذب سطحی شبه مرتبه اول است. به منظور بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، نمودار (۱۴) که بیانگر تغییرات  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  رسم شد.



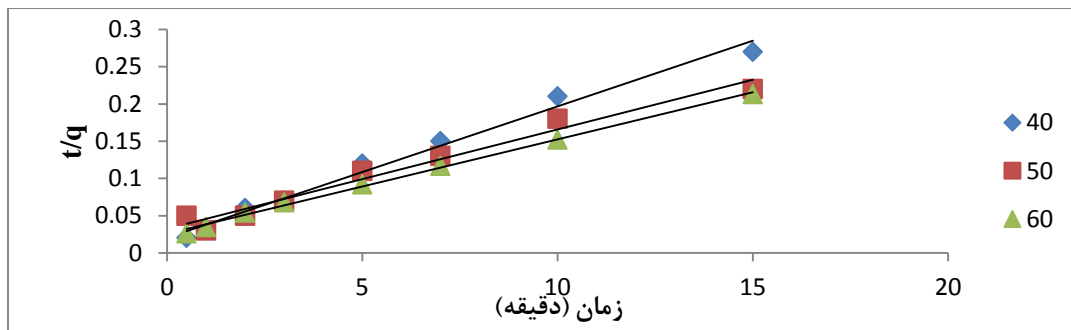
شکل (۱۴) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (غلظت‌ها به ترتیب از پایین به بالا ۴۰، ۵۰، ۶۰  $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

### ۳-۹-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

سینتیک جذب ممکن است با مدل شبه مرتبه دوم توصیف شود که عموماً به فرم زیر بیان می شود.

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (\text{معادله } ۷)$$

که در آن  $k_2$  ثابت سرعت شبه مرتبه دوم است. مقادیر ثابت های  $q_e$  و  $k_2$  را می توان از رسم نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  و از طریق شیب و عرض از مبدأ معادله (۷) به دست آورد.



شکل (۱۵) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (غلظت‌ها به ترتیب از بالا به پایین ۴۰، ۵۰ و ۶۰  $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

در جدول (۴) ثابت های سینتیکی و ضرایب همبستگی برای سه غلظت متفاوت یون تیوسیانات آمده است، با بررسی این داده ها مشخص می شود که برای مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم که بیانگر مکانیسم جذب شیمیایی است ضرایب همبستگی برای هر سه غلظت بالا و نزدیک به ۱ می باشد پس این مدل تطابق بیشتری با داده های تجربی دارد.

جدول (۴) داده های سینتیکی مربوط به حذف یون تیوسیانات

مدل سینتیکی	پارامترها	$40 \mu\text{g mL}^{-1}$	$50 \mu\text{g mL}^{-1}$	$60 \mu\text{g mL}^{-1}$
	$q_e$ (mg/g)	۳۸/۶۳	۵۱/۹۹	۵۳/۷۰
شبه مرتبه اول	$K_1$ (L/nim)	۰/۱۰۸	۰/۱۳۸	۰/۱۳۵
	$R^2$	۰/۹۵۷	۰/۹۵۶	۰/۹۷۳
	$q_e$ (mg/g)	۵۸/۸۲	۷۶/۹۲	۸۳/۳۳
شبه مرتبه دوم	$K_2$ (g/ gm . nim)	$1/4 \times 10^{-2}$	$5/2 \times 10^{-3}$	$5/7 \times 10^{-3}$
	$R^2$	۰/۹۸۶	۰/۹۷۰	۰/۹۹۶

## ۳-۱۰- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

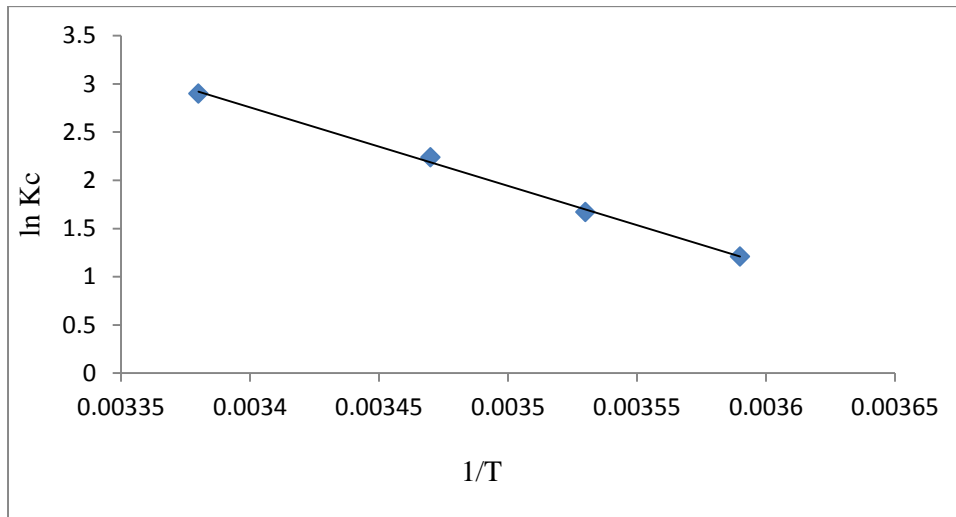
در این بخش پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) و آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) با استفاده از داده های بررسی تاثیر دما بر جذب سطحی تیوسیانات در محدوده ۲۹۳-۲۷۸ درجه کلوین مورد بررسی قرار گرفت. این پارامترها

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad \text{معادله (۸)} \quad \text{توسط معادلات زیر محاسبه شد.}$$

در این معادله  $C_0$  غلظت اولیه یون تیوسیانات در محلول و  $C_e$  غلظت نهایی یون در محلول بعد از مجاورت با جاذب،  $V$  حجم محلول (لیتر)،  $W$  وزن جاذب (گرم) و  $q_e$  ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) رانشان می دهد.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (9) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (10) \quad \ln K_c = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (11)$$

در این معادلات  $K_c$  ثابت تعادل ترمودینامیکی،  $T$  دمای مطلق (کلوین) و  $R$  ثابت گازها ( $8.314 \text{ J/mol K}$ ) می باشد. در ابتدا نمودار  $\ln K_c$  بر حسب  $1/T$  رسم شد (شکل ۱۶) سپس با استفاده از شیب و عرض از مبدا این نمودار به ترتیب مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  محاسبه شد.



شکل (۱۶)

با توجه به داده های جدول (۵) مقادیر  $\Delta H^\circ$  مثبت نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب تیوسیانات روی جاذب مورد نظر است. همچنین منفی بودن مقادیر  $\Delta G^\circ$  در محدوده دمایی مورد بررسی دلیل بر خودبه خودی بودن فرایند جذب تیوسیانات است. مقادیر  $\Delta S^\circ$  مثبت نیز حکایت از خودبه خودی بودن و افزایش بی نظمی طی فرایند جذب سطحی است.

جدول (۵) داده های ترمودینامیکی مربوط به جذب سطحی تیوسیانات

دما (کلوین)				پارامترهای
۲۹۳	۲۸۸	۲۸۳	۲۷۸	ترمودینامیکی
-۷/۰۶	-۵/۳۶	-۳/۹۲	-۲/۷۹	$\Delta G^\circ$ (kj/mol)
۰/۲۵۳				$\Delta S^\circ$ (kj/mol.K)
۶۷/۷۰				$\Delta H^\circ$ (kj/mol)

در جدول (۶) حداکثر ظرفیت جذبی جاذب استفاده شده در این مطالعه با برخی جاذب های دیگر بکار رفته برای حذف یون تیوسیانات مورد مقایسه قرار گرفته است. این مقایسه نشان می دهد که جاذب نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان - آهن (III) نسبت به سایر جاذب ها دارای ظرفیت جذبی بالایی است و برای حذف تیوسیانات از محلول های آبی عملکرد موثر و کارآیی دارد.



جدول (۶) مقایسه ظرفیت جذبی جاذب های مختلف برای حذف یون تیوسیانات

مرجع	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
[۲۱]	۳/۲۸	پسماند صنعتی / آهن (III) هیدروکسید و کروم (III) هیدروکسید
[۲۲]	۸/۶	ضایعات کشاورزی اصلاح شده با مواد فعال سطحی
[۲۳]	۱۶/۲	کربن ضایعات کشاورزی فعال با ZnCl <sub>2</sub>
[۲۴]	۷۵	یون فریک پیوند یافته پلیمری
-	۸۸	نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان - آهن (III)
[۲۵]	۹۶/۷	هیدروتالکیت کلسینه شده

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش حذف یون تیوسیانات توسط جاذب نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان - آهن (III) به روش استخراج ناپیوسته بررسی شد. به منظور دستیابی به بیشترین درصد حذف بهینه سازی پارامترهای مختلف موثر بر حذف انجام شد. که بهترین شرایط بهینه برای حذف تیوسیانات مقدار ۰/۰۳ گرم جاذب و pH برابر با ۴ و زمان هم زدن ۱۰ دقیقه بدست آمد. در این شرایط حداکثر ظرفیت جذب برای حذف این یون  $11 \text{ mg g}^{-1}$  بود. مطالعات ایزوترمی و سینتیکی با بررسی مدل های مختلف انجام شد که نتایج نشانگر تطابق بهتر داده ها با مدل لانگمویر و سنتیک شبه مرتبه دوم می باشد. همچنین نتایج حاصل از بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان دهنده ماهیت خودبه خودی و گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی تیوسیانات بود. علاوه بر ظرفیت جذب مناسب جاذب مورد بررسی قابل احیا و ۷ بار استفاده مجدد است.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از همراهی و تلاش های همکاران و کارکنان آزمایشگاه های شیمی تجزیه دانشکده علوم دانشگاه شهید چمران اهواز کمال تشکر را دارند.

## ۶- مراجع

- [1] Greenwood, N. Norman , E. Alan. Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, (1997) 326.
- [2]H.A. Beekhuis, Technology and industrial application, in: A.A. Newman (Ed.), Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives, Academic Press, London ,(1975) 222.
- [3]N. Dizge, E. Demirbas, M. Kobya ,Journal of Hazardous Materials,**166** (2009) 1367.
- [4]F. Bhunia, N.C. Saha, A. Kaviraj, Bulletin of Environment Contamination and Toxicology,**64** (2000) 197.
- [5]D.W. Boening, C.M. Chew, Water, Air, and Soil Pollution,**109** (1999) 67.
- [6]O.N. Kononova, A.G. Kholmogorov, N.V. Danilenko, N.G. Goryaeva, K.A. Shatnykh, S.V. Kachin, Hydrometallurgy,**88** (2007) 189.
- [7]N.K. Hamadi, X.D. Chen, M.M. Farid, M.G.Q. Lu, Chemical Engineering Journal ,**84** (2001) 95.
- [8] I.Ali ,Chemical Reviews ,**112** (2012)5073.
- [9]D. Harikishore Kumar Reddy, Seung-Mok Lee,Advances in Colloid and Interface Science ,**68** (2013) 201.
- [10]F.Sagheer,M.A. Al-Sughayer, S.Muslim,M.Z.Elsabee, Carbohydrate Polymers , **77**(2009) 410.
- [11]M.T Yen, J.H Yang, J.L.Mau ,Carbohydrate Polymers ,**75** (2009)15.
- [12]W .Wu, Q .He, C .Jiang, Nanoscale Research Letters,**3**(2008)397.
- [13]K.Donadel, F.elisberto,V.Fávère, M.Rigoni, N .Batistela, M .Laranjeira, Materials Science and Engineering ,**28** ( 2008) 509.
- [14]W .Zhang, S .Jia,Q.Wu,S.Wu,J. Ran, Y.Liu, Materials Science and Engineering C ,**32**(2012)381.
- [15]V.Belessi ,R.Zboril, J.Tucek, M.Mashlan,V.Tzitzios, D.Petridi, Chemistry of Materials,**20**(2008)3298.
- [16]J .Singh, M .Srivastava, J .Dutta, P Dutta, International Journal of Biological Macromolecules,**48**(2011)170.
- [17]F .Cheng, C. Su, Y .Yang, C-S. Yeh, C-Y .Tsai, C-L .Wu, Biomaterials, **26**( 2005)729.
- [18]Gupta AK, Gupta M. Biomaterials .**26**(2005)399
- [19]T .Pisanic, J .Blackwell, V. Shubayev , R.Fiñones , S .Jin, Biomaterials, **28** ( 2007) 2572.
- [۲۰] م. بهمنی، ل. عباسی، م. فرجی، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، **۲۶** (۱۳۹۲) ۲۹.
- [21]C. Namasivayam ,K. Prathap ,Journal of Environmental Engineering and Managemen, **16** (2006) 267 .
- [22]C. Namasivayam, M. V. Sureshkumar, Institution of Chemical Engineers, 85(2007)521 .
- [23]C. Namasivayam, D. Sangeetha, Chemosphere,**60** (2005) 1616.
- [24] M. Chanda, K.F. O'driscoll, Reactive Polymers,**2** (1984) 175 .
- [25]Y. Li,B.Gaoa, T.Wub,W. Chena, X. Li, B.Wanga, Colloids and Surfaces A, **325** (2008) 38.