

ارزیابی قدرت جذب آگزروژل تترااتوکسی سیلان برای کاتیون‌های Cu^{2+} و Cr^{3+}

علی اصل روستا^۱، محمود ناصر اسلامی^۲، مصطفی فضلی^۲، کمال الدین حق بین^{۳*}، علیرضا اکبری^۱

^۱گروه علوم پایه، دانشگاه پیام نور مشهد، مشهد، ایران

^۲گروه علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۳گروه زیست فناوری پایه، پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۲/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۵/۰۴

چکیده

در این تحقیق توانایی آگزروژل تترااتوکسی سیلان (TEOS) برای جذب دو یون فلزی (Cr^{3+} , Cu^{2+}) از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر عوامل مختلف مانند زمان، pH، مقدار جاذب و دما روی جذب این فلزات بررسی گردید. همچنین رفتار جذب این دو کاتیون توسط مدل‌های مختلف ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج جذب بهترین تطابق را با مدل ایزوترم دوبینین-راداشکویچ داشتند که موید قدرت جذب بالاتر Cr^{3+} با بیشینه ظرفیت جذب q_{max} ۲۰/۶۵ mg/g نسبت به Cu^{2+} با بیشینه ظرفیت جذب q_{max} ۱۰/۴۲ mg/g بودند. مطالعات سینتیکی نیز نشان داد که فرایند جذب در مورد Cr^{3+} و Cu^{2+} از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان از خودبخودی بودن فرایند جذب کاتیون‌های فوق دارد.

واژه‌های کلیدی: آگزروژل (TEOS)، Cr^{3+} ، Cu^{2+} ، جذب

۱- مقدمه

امروزه حفظ منابع آب، بطور فزاینده‌ای مورد توجه مجامع مختلف بین‌المللی قرار گرفته است. رشد روز افزون جمعیت و در نتیجه بهره‌برداری بیش از حد از منابع محدود آب از یک طرف و آلوده شدن آنها به سبب فعالیت‌های گوناگون زیستی، زنگ خطر بحران آب را برای سالهای آینده به صدا در آورده است [۱].

در این میان صنعت با وارد کردن یون‌های فلزی هم‌چون سرب، کروم، جیوه، اورانیوم، سلنیوم، روی، آرسنیک، کادمیوم، مس، نقره و نیکل، سهم به‌سزایی در آلودگی‌های محیطی را داراست. با توجه به مخاطرات متعدد غلظت‌های غیر مجاز این یون‌های فلزی برای انواع جانداران از جمله انسان، تحقیقات در مورد روش‌های مناسب و کارآمد برای حذف این یون‌ها از فاضلاب‌های صنعتی و جلوگیری از ورود آن‌ها به منابع آب از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است.

* نویسنده مسئول: Kamahl@nigeb.ac.ir

پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، ایران

روش های مختلفی برای حذف یونهای فلزی معرفی شده است اما در این میان روش جذب به دلایل مختلفی از جمله هزینه پائین، کارایی بالا، امکان احیای جاذب و امکان بازیافت فلز از اهمیت بالاتری برخوردار است [۲].

انسان ها از طریق تنفس، خوردن، آشامیدن و تماس با اشیاء مختلف، کروم و ترکیبات کروم را دریافت می کنند. خطراتی که کروم برای سلامتی انسان ایجاد می کند، به حالت اکسایش آن بستگی دارد. کروم III در تغذیه انسان نقش اساسی دارد و کمبود آن موجب مشکلات قلبی، اختلال در متابولیسم و دیابت می شود. کروم IV و کروم VI موجود در فاضلاب صنایع از انواع خطرناک کروم محسوب می شوند. کروم IV اثرات متعددی بر سلامت انسان مانند: خارش پوستی، زخم معده، مشکلات دستگاه تنفسی، ضعیف شدن سیستم ایمنی بدن، آسیب های کلیوی و کبد، تغییر مواد ژنتیکی، سرطان ریه، و مرگ دارد [۳]. حد مجاز مس در بدن یک فرد سالم بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی گرم تخمین زده می شود. دریافت بالای مس منجر به سردرد، کاهش قند خون، افزایش ضربان قلب و تهوع می شود [۴]. سل- ژل ها ساختارهای لازم برای سنتز اگزروژل ها می باشند [۵]. از هیدرولیز پیش ماده آلکوکسی سیلان در محیط اسیدی و یا بازی گروه های هیدروکسیل دار سیلانی حاصل می شود که در ادامه در یک واکنش استری شدن در محیط خنثی با از دست دادن آب، زنجیره های سیلانی به یکدیگر متصل شده و ساختار مستحکمی از سیلان ها با گروه های OH آزاد ایجاد می کنند [۶]. با خشک کردن این ماده در محیط، اگزروژل حاصل می شود که ساختار متخلخل با قدرت مکانیکی بالا دارد. گروه های آزاد هیدروکسی موجود در ساختمان اگزروژل در pH های بالاتر از ۷ یونیزه شده و براحتی می توانند رفتار بازی و یا نوکلئوفیلی از خود نشان داده و محل تجمع کاتیونها گردند [۷-۱۰]. با توجه به ویژگی های ممتاز اگزروژل از قبیل عدم سمیت، قدرت مکانیکی بالا، مساحت سطح تماس بالا به دلیل تشکیل ذرات نانو و ساختار متخلخل با گروه های آزاد هیدروکسیل می توان پیشنهاد داد که این ترکیبات احتمالاً "کارایی بالایی در جداسازی کاتیون های کروم و مس از فاضلاب های صنعتی داشته باشند.

فلایو پاون^۱ در آزمایشاتی بر روی آنیلین پروپیل سیلیکا اگزروژل^۲، به بررسی قدرت جذب Cu دو ظرفیتی به کمک این اگزروژل پرداخت. در این آزمایشات محلول های آبی از مس، روی و کادمیم تهیه شدند. دامنه غلظت سه گونه فلزی در محلول مابین 10^{-3} تا 10^{-4} mol/L به صورت مشابه تغییر داده شد و مشخص شد که در غلظت های پایین، فاز جامد گزینش پذیری خوبی برای Cu(II)، در مقایسه با سایر کاتیونهای فلزی از خود به نمایش می گذارد [۱۱].

در سال ۲۰۰۹ در مطالعات حقیقین و همکارانش که در زمینه جذب ترکیبات فنولی روی هیبرید اگزروژل ها صورت پذیرفت، مشخص گردید که اگزروژل ها توانایی جذب ترکیبات فنولی، از جمله کلروفنول ها را دارند. آنها از اگزروژل هیبریدی TMOS، TMOS+Me، TMOS+Pro برای حذف کلروفنول، دی کلروفنول و دیگر ترکیبات فنولی استفاده

^۱ Flávio A. Pavan

^۲ Anilinepropylsilica

کردند. مقایسه مقادیر جذب کلروفنول ها توسط هیبرید اگزروژل ها و اگزروژل خالی، نشان داد که هیبرید اگزروژل ها مقدار جذب بیشتری دارند و پاراکلروفنول را بهتر از ۲ و ۶- دی کلروفنول جذب می کنند [۱۲].

مطالعات متعدد دیگری در زمینه جداسازی فلزات سنگین توسط جاذب های دیگر مانند کربن فعال [۱۳ و ۱۴]، سوپا کیک [۱۵]، نانو ذرات مغناطیسی آهن [۱۶]، صمغ عربی [۱۷] و سیلیکا ژل و اگزروژل [۱۸] صورت گرفته است.

در این تحقیق کارایی اگزروژل TEOS در جذب سطحی و جداسازی کاتیون های آلاینده کروم و مس از پساب های صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

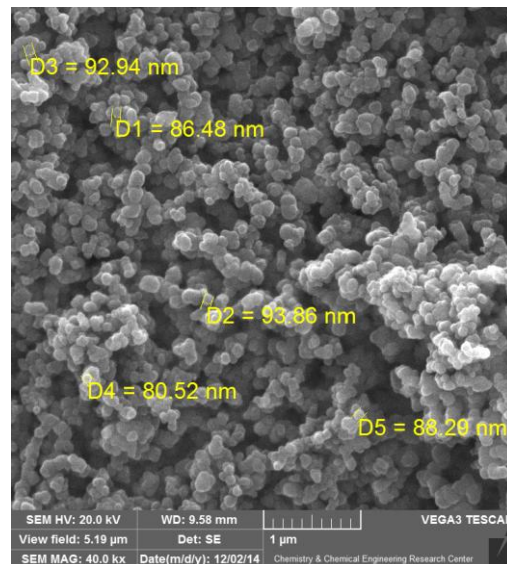
۲- روش تجربی

۲-۱- تهیه محلول کاتیون های کروم و مس

محلول های استاندارد $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ با انحلال مقدار مناسبی از نمک یون های مربوطه در آب دیونیزه تهیه شدند. اندازه گیری غلظت یون های فلزی، توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای (Shimadzu, AA680, Japan) صورت گرفت.

۲-۲- تهیه جاذب

برای تهیه جاذب (اگزروژل TEOS)، مواد اولیه شامل (TEOS, H_2O , HCl) با نسبت مولی به ترتیب (۱: ۴: ۰/۰۰۱۵) با هم در یک ظرف شیشه ای در دمای اتاق به مدت ۳۰ الی ۴۰ دقیقه هم زده شدند تا اینکه محلول تک فاز شفاف بیاید. مخلوط حاصل در یک ظرف آلومینومی قرارداده شد و هم حجم مواد اولیه محلول بافر (pbs) به آن اضافه شده و هم زده می شود تا سل-ژل ایجاد شود. بعد از تشکیل ژل، محصول در دمای محیط به مدت ۲ تا ۳ روز قرار می گیرد تا کاملاً خشک شود. سپس آن را ساییده و مش بندی می کنیم. آنالیز SEM تشکیل ذرات نانو را تایید می کند (شکل-۱). برای انجام آزمایشات جذب، مقدار معینی از اگزروژل در حجم مشخصی از محلول یون های فلزی (تهیه شده از محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) مخلوط شده و مخلوط حاصل تا ۲۰۰ rpm دور در دمای ۲۹۸ K و pH معین توسط دستگاه تکاننده هم زده شد. پس از یک ساعت استراحت، در پایان محلول ها صاف شدند و محلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت. تاثیر پارامترهای مختلف مانند دما، زمان تماس و pH روی فرایند جذب مورد آزمایش قرار گرفت. با استفاده از روش تعادلی توضیح داده شده و شرایط بهینه برای جذب هر کاتیون، جذب ایزوترمال Cu^{2+} و Cr^{3+} روی TEOS در دمای ۲۹۸ K مورد مطالعه قرار گرفت. محلول های Cu^{2+} و Cr^{3+} با غلظت معین در حضور مقدار مشخصی از اگزروژل TEOS در این آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از آگزروژل تهیه شده

درصد جذب و مقدار یون های فلزی جذب شده به ازای هر گرم جاذب با استفاده از معادلات زیر بدست آمدند:

$$\% \text{ Removal} = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = [(C_i - C_e) / M] \times V \quad (2)$$

C_0 یا C_i بیانگر غلظت اولیه محلول و C_e بیانگر غلظت نهایی (mg.L^{-1}) است. V حجم متوسط محلول (L) و M مقدار آگزروژل (g) است. با در دست داشتن این مقادیر توسط معادلات بالا و با کمک گرفتن از دستگاه جذب اتمیک می توان درصد جذب از محلول و q_e (mg.g^{-1}) مقدار ذرات یونی جذب شده بر روی آگزروژل را محاسبه و گزارش نمود. مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی حذف یون های فلزی از محلول های آبی در شرایط بهینه، با اندازه گیری مقدار یون های فلزی Cr^{3+} و Cu^{2+} جذب شده روی سطح جاذب به ترتیب در بازه زمانی (۲۰ تا ۷۵ دقیقه) و در دمای ۲۸۰ تا ۳۳۰ درجه کلوین انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

معادلات ایزوترم جذب نشان دهنده مکانیسم تعادلی موجود بین جاذب و جذب شونده می باشند. در حقیقت جذب از محلول ها یک فرایند رقابتی است که تحت تاثیر عوامل مختلف مانند نوع و مقدار جاذب، جذب شونده، زمان تماس و خواص حلال می باشد. معادلات جذب معمولاً وقتی بدست می آیند که فرایند جذب در شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفته باشند. به همین منظور ابتدا تاثیر عوامل موثر روی جذب کاتیون های Cr^{3+} و Cu^{2+} بر سطح آگزروژل مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- بررسی تاثیر فاکتورهای زمان تماس، pH و مقدار جاذب در میزان جذب

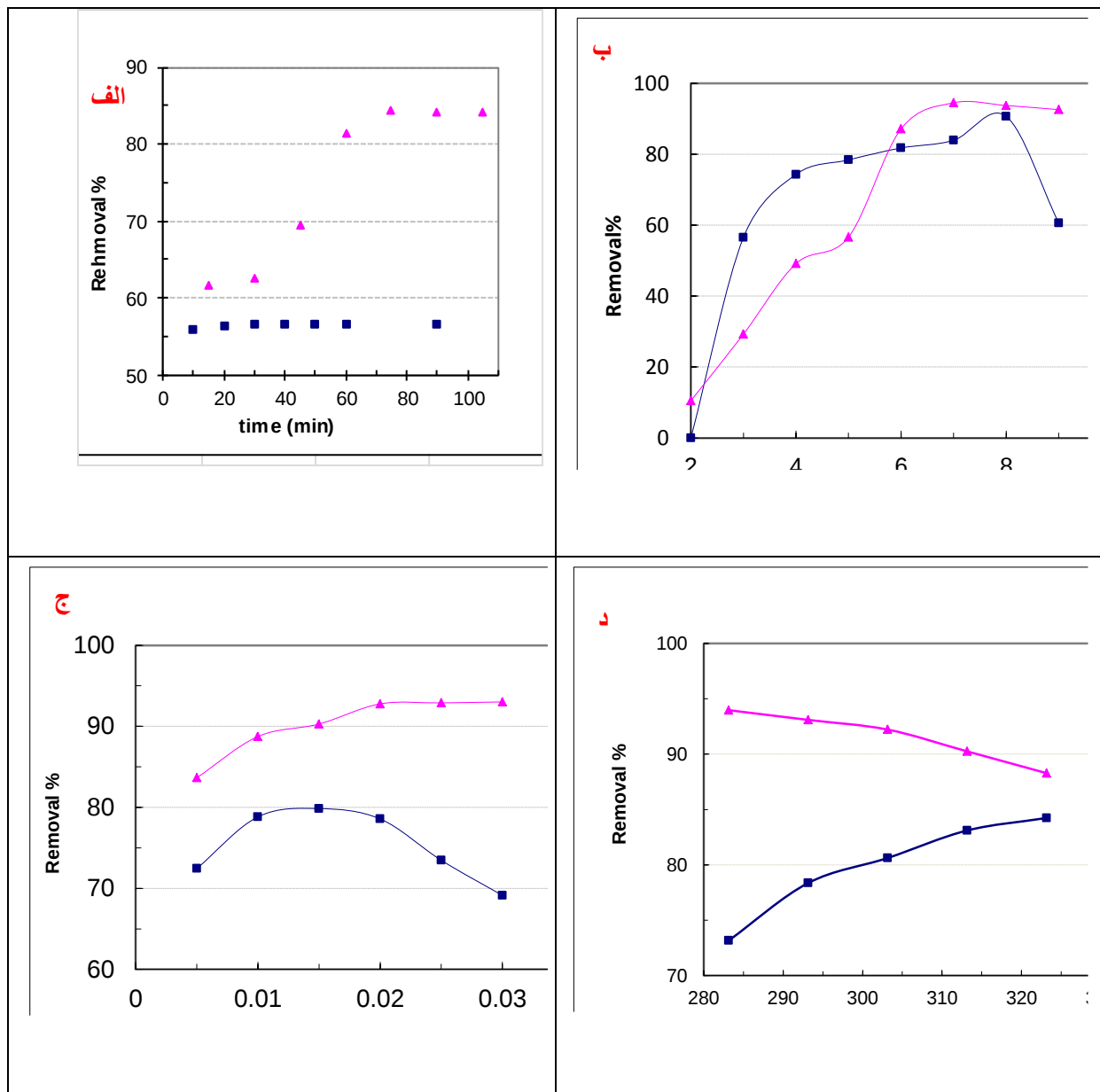
شکل ۲- الف نشان می‌دهد که درصد جذب برای یون کروم در ۲۰ دقیقه ابتدایی و برای یون مس تا دقیقه ۷۵ افزایش یافته و سپس به پلاتو می‌رسند. بیشینه جذب Cu^{2+} و Cr^{3+} به ترتیب ۸۴/۳٪ و ۵۶/۶٪ می‌باشد. با توجه به شکل ۲- الف تفاوت افزایش درصد جذب برای کروم و مس در زمان‌های مختلف را می‌توان به تفاوت بار این دو یون نسبت داد. ذرات Cr^{3+} جذب شده در سطح جاذب در مقایسه با یون‌های Cu^{2+} ، میدان دافعه قویتری در اطراف خود ایجاد می‌کند که دسترسی سایر یون‌های کروم به جایگاه‌های اتصال مجاور در سطح جاذب را دشوار می‌سازد، در حالی که این میدان در اطراف یون‌های مس متصل شده کم‌تر و به مرور زمان سایر ذرات مس در این میدان نفوذ کرده و با جایگاه‌های اتصال مجاور ارتباط برقرار می‌کنند.

همچنین pH های بهینه جذب برای Cu^{2+} و Cr^{3+} به ترتیب ۵/۵ و ۶ تعیین شد (شکل ۲-ب). جذب این دو یون از pH ۴ افزایش یافته که احتمالاً به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های دارای بار منفی روی سطح می‌باشد که در معرض یون‌های فلزی قرار می‌گیرند. این فرآیند با توجه به نقطه pzc (point zero charge) بار نقطه صفر) برای اگزروژل‌ها که حدود pH = ۴ می‌باشد، قابل توجیه است. در pH های بالاتر از این نقطه گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح یونیزه شده و با جدا شدن پروتون بصورت O^- درمی‌آیند که می‌توانند از طریق جاذبه الکترواستاتیکی باعث جذب کاتیون‌های محیط گردند. با توجه به نمودار شکل ۲-ب کاهش جذب در pH های بالاتر از ۸ نیز ممکن است به علت تشکیل رسوب هیدروکسید فلزی باشد.

شکل ۲- ج نمودار تاثیر مقدار جاذب در میزان جذب کاتیون‌های کروم و مس را نشان می‌دهد. از روی این نمودار، مقدار بهینه جاذب TEOS که در آن حداکثر جذب برای Cu^{2+} و Cr^{3+} اتفاق می‌افتد به ترتیب مقادیر ۲۰ و ۱۵ میلی‌گرم بدست آمد. - درصد جذب با افزایش مقدار جاذب با توجه به افزایش تعداد جایگاه‌های فعال، افزایش می‌یابد، اما در ادامه نمودار، روند رو به کاهشی مشاهده می‌شود. در توضیح این پدیده می‌توان گفت که با افزایش مقدار جاذب در یک حجم ثابت مقدار دانسیته جاذب در هر میلی‌لیتر افزایش می‌یابد و بر روی هم افتادگی ذرات جاذب در کنار افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین کاتیون‌های جذب شده و کاتیون‌های موجود در محلول باعث کاهش مقدار جذب شونده شده است.

شکل ۲-د نشان می‌دهد با افزایش دما میزان جذب یون کروم افزایش و مقدار جذب یون مس کاهش می‌یابد. این نتیجه با یافته‌های آنتالپی (ΔH) در این تحقیق هم خوانی دارد (جداول ۳ و ۴). فرایند جذب یون کروم گرماگیر و در مقابل فرآیند جذب یون مس گرماده می‌باشد. علت جذب خوب یون‌های کروم در دماهای بالا را می‌توان به افزایش تعداد و قدرت

برخوردهای یون‌های کروم با سطح جاذب برای اشغال مناسب جایگاه‌های اتصال مربوط دانست. در حالی که دماهای بالا باعث سست شدن اندرکنش جاذب و جذب شونده برای یون‌های مس می‌گردد.



شکل ۲- بررسی تاثیر الف) زمان تماس، ب) pH، ج) مقدار جاذب، د) دما بر روی میزان جذب یون‌های Cu^{2+} () و Cr^{3+} () - با بکارگیری مقادیر بهینه زمان تماس (۲۰ و ۷۵ دقیقه)، مقدار جاذب (۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم) و pH (۵/۵ و ۶) به ترتیب برای جذب کاتیون‌های فلزی Cu^{2+} و Cr^{3+} در دمای ثابت ۲۹۸ K و فشار اتمسفر

۲-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

با بکارگیری مقادیر بهینه زمان تماس (۲۰ و ۷۵ دقیقه)، مقدار جاذب (۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم) و pH (۵/۵ و ۶) به ترتیب برای جذب کاتیون‌های فلزی Cu^{2+} و Cr^{3+} در دمای ثابت ۲۹۸ K و فشار اتمسفر، آزمایشات ایزوترم (هم‌دما) جذب برای تعیین مکانیسم

احتمالی جذب بین یون های فلزی و TEOS انجام شد. نتایج این آزمایشات با معادلات ایزوترم فروندلیچ [۱۹]، تمپکین [۲۰ و ۲۱] و دوبینین راداشکویچ [۲۲ و ۲۳] آنالیز شدند. نتایج جدول ۱ نشان می دهند که مدل دوبینین-راداشکویچ با داده های تجربی تطابق بیشتری دارد (مقادیر R^2 به یک نزدیک تر است).

جدول ۱. ثابت های تعادلی معادلات ایزوترمی فروندلیچ، تمپکین و دوبینین-راداشکویچ (D-R) برای جذب کاتیون های Cu^{2+} و Cr^{3+} بر روی

اگزروژل TEOS

یون های فلزی	فروندلیچ			تمپکین			دوبینین-راداشکویچ (D-R)		
	K_F	n	R^2	B	A	R^2	Q_m	K_{D-R}	R^2
	(L/g)			(kJ/mol)	(L/g)		(mg/g)		
Cu^{2+}	۳/۵۹	۱/۳۷	۰/۸۲	۳/۶۷	۳/۱۳	۰/۹۵	۱۰/۴۲	3×10^{-7}	۰/۹۹
Cr^{3+}	۱/۳۷	۰/۷۶	۰/۷۳	۹/۱۲	۲/۰۲	۰/۸۵	۲۰/۶۵	5×10^{-6}	۰/۹۴

ثابت های k_F و $1/n$ بدست آمده از فرم خطی معادله فروندلیچ (معادله ۱ - جدول ۵)، مقادیر تجربی هستند که نشان دهنده تمایل و شدت جذب هستند. همانطور که از داده های k_F معلوم است TEOS تمایل بیشتری به جذب Cu^{2+} نسبت به Cr^{3+} دارد. پارامتر $1/n$ همچنین به عنوان میزان ناهمگونی سطح نیز مورد توجه قرار می گیرد که هرچه به یک نزدیکتر باشد سطح همگن تر می باشد. مقادیر جدول ۱ نشان می دهد شدت جذب یون Cr^{3+} بیشتر از Cu^{2+} می باشد که علت آن را به بالاتر بودن بار کروم می توان نسبت داد. مدل ایزوترم جذب تمپکین (معادله ۲ - جدول ۵) نشان می دهد که گرمای جذب (β) با افزایش تعداد ذرات جذب شونده روی سطح جاذب به طور خطی کاهش می یابد. مقادیر β در جدول ۱ نشان دهنده جذب و برهم کنش قویتر Cr^{3+} نسبت به Cu^{2+} می باشد. با توجه به معادله ۳A - جدول ۵ پارامتر ϵ پتانسیل پولانی می باشد که طبق معادله ۳B با C_e ارتباط دارد. با رسم نمودار $\ln q_e$ بر حسب ϵ^2 ، K_{D-R} بدست می آید که از طریق معادله ۳C می توان E را که انرژی میانگین جذب سطحی به ازای هر مول جذب شونده است را بدست آورد. مقادیر K_{D-R} محاسبه شده با نتایج حاصل از محاسبه مقادیر q_m همخوانی دارد. بالاتر بودن q_m برای Cr^{3+} نسبت به Cu^{2+} نشان دهنده ظرفیت جذب بالاتر جاذب برای کروم می باشد.

۳-۳- بررسی سینتیک و ترمودینامیک جذب

سینتیک جذب کاتیون های فلزی Cr^{3+} و Cu^{2+} به ترتیب با بکارگیری مقادیر بهینه زمان تماس (۲۰ و ۷۵ دقیقه)، مقدار جاذب (۱۵ و ۲۰ میلی گرم) و pH (۵/۵ و ۶) در دمای ثابت ۲۹۸ K، روی اگزروژل TEOS توسط معادلات سینتیکی مدل نفوذ ذره ای [۲۴]، شبه درجه اول [۲۶ و ۲۵] و شبه درجه دوم [۲۷ و ۲۸] (جدول ۲) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمایشات نشان می دهد که فرایند جذب هر دو یون بر روی جاذب TEOS از معادله شبه درجه دوم تبعیت می کند. محاسبات سینتیک جذب Cu^{2+} و Cr^{3+} روی اگزروژل TEOS توسط معادلات ۴، ۵ و ۶ (جدول ۵) و نتایج حاصله (جدول ۲)، تطابق داده-های تجربی را با مدل شبه درجه دوم نشان می دهد. این نوع سینتیک می تواند علامت مهمی برای مکانیسم جذب الکترواستاتیکی باشد. بدین معنی که جذب شونده (با بار مثبت) و جاذب (با بار منفی) در یک اندرکنش الکترواستاتیکی شرکت می کنند. نتایج جدول ۳ عدم تطابق مناسب بین داده های تجربی با مدل نفوذ درون ذره ای را نشان می دهد. این می تواند بدین معنی باشد که بیشتر جذب کاتیون ها در سطح جاذب صورت گرفته است و نفوذ به داخل منافذ در آن شرایط کمتر صورت گرفته است.

جدول ۲. مطالعات سینتیکی جذب سطحی کاتیون های فلزی Cu^{2+} و Cr^{3+} بر روی اگزروژل TEOS

یون های	شبه درجه یک			شبه درجه دوم			نفوذ ذره ای		
	q_t	k_1	R^2	q_t	k_2	R^2	K_i	C	R^2
فلزی	(mg/g)	(min^{-1})		(mg/g)	(g/mg.min)		($\text{mg/g.min}^{1/2}$)	(mg/g)	
Cu^{2+}	۱۸۸۵/۳۸	۰/۰۹	۰/۶۸	۹/۴۸	۰/۰۱	۰/۹۹	۰/۴۴	۴/۲۸	۰/۸۹
Cr^{3+}	۳/۱۹	-۰/۰۱	۰/۲۹	۵/۶۸	۱/۶۶	۱/۰۰	۰/۰۱	۵/۵۸	۰/۵۹

همچنین با بکارگیری پارامترهای بهینه ذکر شده، فرایند جذب در دماهای مختلف نیز مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱D). از نتایج این آزمایشات، پارامترهای ترمودینامیک محاسبه گردید [۲۹-۳۰] (جدول ۴ و ۳). پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب با بکارگیری معادلات ۷ و ۸ (جدول ۵) محاسبه گردید. نتایج این محاسبات در جداول ۳ و ۴ نشان داده شده است [۳۱-۳۲]. منفی بودن ΔG موید خودبخودی بودن فرایند جذب برای هر دو یون است. بزرگتر بودن عدد انرژی آزاد گیبس برای یون

مس موید سهولت بیشتر جذب یون مس نسبت به کروم بر روی سطح اگزروژل می باشد. می توان گفت فرآیند جذب یون مس بر روی اگزروژل بسیار مطلوب تر از ذرات کروم می باشد. پایین تر بودن انرژی آزاد گیبس برای یون مس ریشه در مثبت بودن آنتالپی جذب این یون بر روی سطح جاذب دارد که قبلاً" توضیح داده شد.

جدول ۳. مقادیر ترمودینامیکی مربوط به جذب سطحی کاتیون Cr^{3+} بر روی اگزروژل TEOS

پارامترهای ترمودینامیکی				دما (درجه کلونین)
K_C	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	
۲/۷۳	-۲۳۶۰/۷۵	۴۳/۷۵	۱۰۰۲۶/۸	۲۸۳/۱۵
۳/۶۲	-۳۱۳۵/۳۸	۴۴/۹۰	۱۰۰۲۶/۸	۲۹۳/۱۵
۴/۱۶	-۳۵۹۱/۶۳	۴۴/۹۲	۱۰۰۲۶/۸	۳۰۳/۱۵
۴/۹۲	-۴۱۴۶/۱۲	۴۵/۲۶	۱۰۰۲۶/۸	۳۱۳/۱۵
۵/۳۴	-۴۵۰۰/۵۴	۴۴/۹۶	۱۰۰۲۶/۸	۳۲۳/۱۵

جدول ۴. مقادیر ترمودینامیکی مربوط به جذب سطحی کاتیون Cu^{2+} بر روی اگزروژل TEOS

پارامترهای ترمودینامیکی				دما (درجه کلونین)
K_C	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	
۱۵/۵۸	-۶۴۶۱/۲۰	-۲۱/۸۶	-۱۲۶۵۱/۱	۲۸۳/۱۵
۱۳/۴۸	-۶۳۳۶/۹۲	-۲۱/۵۴	-۱۲۶۵۱/۱	۲۹۳/۱۵
۱۱/۸۵	-۶۲۲۹/۰۷	-۲۱/۱۸	-۱۲۶۵۱/۱	۳۰۳/۱۵
۹/۲۶	-۵۷۹۱/۹۲	-۲۱/۹۰	-۱۲۶۵۱/۱	۳۱۳/۱۵
۷/۵۴	-۵۴۲۴/۱۰	-۲۲/۳۶	-۱۲۶۵۱/۱	۳۲۳/۱۵

۳-۴-مقایسه نتایج

بررسی ادبیات علمی نشان می دهد که از جاذب هایی مختلفی مانند پوسته برنج [۳۳]، خاک اره [۳۴]، لجن خشک [۳۵] و موادی مشابه به منظور رفع آلودگی ناشی از حضور کاتیون های کروم و مس در منابع آبی استفاده شده است. این مطالعات ظرفیت جذب ۱۱/۷۶ تا ۲۲/۵ mg/g را برای یون مس و ۲۶/۳۰ تا ۳۰ mg/g را برای یون کروم گزارش کرده اند که از مقادیر بدست آمده در این تحقیق (به ترتیب ۱۰/۴۲ و ۲۰/۶۵ mg/g) بزرگتر می باشند. اما استفاده از این مواد برای رفع آلودگی حاصل از کاتیون های مورد نظر خالی از اشکال نمی باشد. جاذب های فوق شکل فیزیکی مشخص و یا استحکام مکانیکی خوبی نداشته و در مجاورت آب متورم شده و حتی در برخی موارد با آزاد کردن مواد طبیعی موجود در ساختار خود باعث آلودگی بیشتر آب می گردند. همچنین موادی چون پوسته برنج بخصوص در محیط مرطوب محل مناسبی برای رشد میکروب ها و قارچ ها می باشند که باعث افزایش آلودگی های میکروبی آب می گردد [۳۶]. در مقابل اگزروزل با دارا بودن استحکام مکانیکی و شکل فیزیکی مناسب با مساحت سطح بالا [۳۷]، بدون ایجاد آلودگی ثانویه در آب می تواند جذب قابل قبولی از آلاینده های کاتیونی Cr^{3+} و Cu^{2+} را به نمایش بگذارد.

۴-نتیجه گیری

در این مقاله نشان داده شد که اگزروزل های TEOS قابلیت جذب مناسب کاتیون های Cr^{3+} و Cu^{2+} از منابع آبی تحت شرایط طبیعی (بدون تغییر pH و دما) را دارند. این مواد با شیمی بسیار ساده، ارزان بوده و به راحتی قابل تهیه می باشند و با دارا بودن استحکام مکانیکی بالا، سطح تماس بالا و شکل فیزیکی مناسب می توانند در منابع آب شرب بکار گرفته شوند بدون آنکه آلودگی و یا سمیتی تولید نمایند.

جدول ۵. معادلات ایزوترم ها و فرمول های سینتیکی و ترمو دینامیکی جذب

$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$	معادله - ۱
$q_e = \beta \ln A + \beta \ln C_e$	معادله - ۲
$q_e = Q_m \exp(-K_{D-R} \varepsilon^2)$ (A)	
$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ (B)	معادله - ۳
$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}}$ (C)	
$\log(q_e - q_i) = \log q_e - (k_t/2.303)t$ (9)	معادله - ۴
$(t/q_t) = 1/k_2(q_e)^2 + (1/q_e) t$ (10)	معادله - ۵
$q_t = k_{dif} (t^{1/2})$	معادله - ۶
$\Delta G = -RT \ln K_0$	معادله - ۷
$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	معادله - ۸

معادله ۱. ثابت های k_F و $1/n$ بدست آمده از فرم خطی معادله فروندلیچ مقادیر تجربی هستند که نشان دهنده تمایل و شدت جذب هستند

معادله ۲. R ثابت گازها (8.314 J/mol.K) و T دمای مطلق کلون می باشد. A_T (L/g) ثابت پیوند تعادلی ایزوترم تمکین و b_T ثابت ایزوترم تمکین می باشد. $\beta = RT/b_T$ مربوط به گرمای جذب می باشد.

معادله ۳. ε ثابت پلانی، K_{D-R} ثابت مربوط به انرژی جذب است.

معادلات ۴، ۵ و ۶. q_e و q_t (mg/g) به ترتیب غلظت جذب شونده در فاز جامد در زمان تعادل و زمان t می باشند. k_2 (g/mg. min) ثابت سرعت شبه-درجه دوم در واکنش جذب سطحی می باشد.

معادلات ۷ و ۸. انرژی آزاد گیبس، ΔH آنتالپی و ΔS آنتروپی

۵- مراجع

- [1] M. Moradi, J. Mahmudi, J. Rahchamani, *Iran's Research Capabilities in Water Treatment Using Nanotechnology, ASET*, **436** (2010) 436.
- [2] H. C. Lukaski, *Chromium supplementation and resistance training, effects on body composition, strength, and trace element status of men, American J. Clin. Nutr.*, **63** (1996) 6954.
- [3] H. C. Lukaski, W. A. Siders, J. G. Penland, *Chromium picolinate supplementation in women, effects on body weight, composition, and iron status, Nutrition*, Volume, **23** (2007) 187.
- [4] H. Z. Mousavi, A. Hosseinifar, V. Jahed, *Removal of Cu(II) from wastewater by waste tire rubber ash, J. Serb. Chem. Soc.*, **75** (2010) 845.
- [5] A. C. Pierre, *Sol-gel immobilization of catalytic molecules and applications: Adv. Sci. Technol.*, **45** (2006) 2127.
- [۶] م. فضلی، دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۳۵.
- [7] K. Haghbeen, R. L. Legge, *Adsorption of phenolic compounds on some hybrid xerogels, Chem. Eng. J.*, **150** (2009) 1.
- [8] J. D. Mackenzie, E. P. Bescher, *Structures, properties and potential applications of ormosils, J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1998) 371.
- [9] O. McCarthy, E. M. Yeatman, *Control of dopant adsorption from aqueous solution into nanoporous sol-gel films, J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1998) 579.
- [10] J. D. Mackenzie, Y. J. Chung, Y. Hu, *Rubbery ormosils and their applications, J. Non-Cryst. Solids*, **147** (1992) 271.
- [11] Flávio A. Pavan, Alzira M.S. Lucho, Reinaldo S. Gonçalves ; *Anilinepropylsilica xerogel used as a selective Cu (II) adsorbent in aqueous solution; JCIS* **263** (2003) 688.
- [12] K. Haghbeen, R.L. Legge, *Adsorption of phenolic compounds on some hybrid xerogels, Chem. Eng. J.* **150** (2009) 1.
- [13] Ahmed El Nemr, Azza Khaled, Ola Abdelwahab, Amany El-Sikaily; *Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed; Journal of Hazardous Materials* **152** (2008) 263.
- [14] Ahmed El Nemr; *Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies; Journal of Hazardous Materials* **161** (2009) 132.

- [15] N.Daneshvar, D.Salari, S.Aber, *Chromium adsorption and Cr (VI) reduction to trivalent; Chromium aqueous solution by soya cake*, *Journal of Hazardous materials* **94** (2002), 41.
- [16] Y.C. Chang and D.H. Chen, *Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu ions*, *J.Colloid Interface Sci.* **283** (2005), pp. 446.
- [17] S.S. Banerjee and D.H. Chen, *Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nanoadsorbent*, *J Hazard. Mater.* **147**(2007), pp. 792.
- [18] E. FRAMERY AND P.H. MUTIN; *^{29}Si MAS-NMR Study of Silica Gels and Xerogels: Influence of the Catalyst*; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **24**(2002), 191.
- [19] M. Uysal, I.Ar, *Removal of Cr from industrial wastewater by adsorption Part 1: Determination of optimum conditions*, *J.HAZ.MAT*, **149** (2007) 482.
- [20] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, *Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, *J.HAZ.MAT* **154** (2008) 337.
- [21] A. Seker, T. Shahwan, A.Eroglu, S.Yilmaz, Z.Demirel, M.Conk Dalay; *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead, cadmium and nickel ions on spirulina platensis*, *J.HAZ.MAT*, **154** (2008) 973.
- [22] A. El Nemr; *Potential of pomegranate husk carbon for Cr removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies*, *J.HAZ.MAT*, **161** (2009) 132.
- [23] M. Jain, V.K.Garg, K.Kardirvelu; *Chromium removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste*, *J.HAZ.MAT*, **162** (2009) 365.
- [24] A.Celekli, M.Yavuzatmaca, H.Bozkurt; *Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on Spirogyra majuscula*, *Chem. Eng. J.*, **152** (2009) 139.
- [25] R.A.Anayurt, A.Sari, M.Tuzen, *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb and Cd from aqueous solution by macrofungus (Lactarius scrobiculatus) biomass*, *Chem. Eng. J.*, **151** (2009) 255.
- [26] I.B.Solangi, S.Memon, M.I.Bhanger; *Synthesis and application of a highly efficient tetraester calix arene based resin for the removal of Pb (II) from aqueous environment*, *ACA*, **638** (2009) 146.

[۲۷] ع. صلابت، شیمی سطح، مبانی و کاربردها: با نگرشی بر کاتالیزورهای ناهمگن، انتشارات دانشگاه اراک، چاپ اول، ۱۳۸۰.

- [28] J. C K, *Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga; Adsorption models and kinetics, Hydrological Sciences Journal-des Sciences Hydrologiques*, **46** (2001) 419.
- [29] Y.S.Ho, G.McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem.* , **34** (1999) 451.
- [30] D.Lu, Q.Cao, X.Cao, F.Luo, *Removal of pb using the modified lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, J.HAZ.MAT*, **166** (2009) 239.
- [31] R. Altun Anayurt, A. Sari, M. Tuzen, *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (Lactarius scrobiculatus) biomass, Chem. Eng. J*, **151** (2009) 255.
- [32] M. A.Al-Anber, *Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals. in Thermodynamic- Interaction- Studies Solids, Liquids and Gases, InTech China*, **35** (2011) 35.
- [33] K. Shweta, H. Jha, *Rice husk extracted lignin–TEOS biocomposites: Effects of acetylation and silane surface treatments for application in nickel removal. Biotechnology Reports*, **7** (2015) 95.
- [34] B. Yasemin, T. Zeki, *Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, Journal of Environmental Sciences* , **19** (2007) 160.
- [35] F. Veglio , F.Beolchini, *Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy*, **44**(1997) 301.
- [36] S. Ahluwalia, D. Goyal, *Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, Bioresource Technology* , **98** (2007) 2243.
- [37] B. P. Gorman, R. A. Orozco-Teran, J. A. Roepsch, H. Dong, R. F. Reidy and D. W. Mueller, *High strength, low dielectric constant fluorinated silica xerogel films* , *Appl. Phys. Lett.*, **79**(2001) 4010.