

کاربرد کیتوزان برای حذف کروم (VI) برای استفاده در آبیاری

فاطمه بازاری^{۱*}، موسی حسام^۲، علی رضا موحدی نایینی^۳ و حسین شریفان^۴

چکیده

فلزات سنگین زیادی از طریق فاضلاب و کارخانجات صنعتی وارد منابع آب می‌شوند و این منابع را آلوده می‌کند، از جمله این فلزات سنگین کروم (VI) است که سمی و از عوامل ایجاد سرطان ریه است. در این مقاله حذف یون‌های کروم (VI) از محلول آبی با استفاده از جاذب زیستی کیتوزان بررسی شد. همچنین تأثیر غلظت کیتوزان، pH و زمان تماس بر توانایی جاذب برای حذف یون‌های کروم (VI) مورد نظر بوده است. نتایج حاکی از این است که برای نتیجه‌گیری مطلوب می‌بایست از غلظت ۱۰ گرم بر لیتر کیتوزان و در pH برابر ۴ و در مدت زمان تماس ۱۴۰ دقیقه استفاده شود. با بررسی ایزوترم‌های جذب، داده‌های آزمایشی با مدل جذب فروندلیش بهترین انطباق را داشته است. مطالعات سرعت ثابت کرده که مدل سنیتیک درجه دوم بهترین مدل برای توصیف داده‌های تجربی است.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم فروندلیش، سنیتیک، کیتوزان، یون کروم (VI).

ارجاع: بازاری ف. حسام م. موحدی نایینی ع. ر. و شریفان ح. ۱۳۹۶. کاربرد کیتوزان برای حذف کروم (VI) برای استفاده در آبیاری. مجله پژوهش آب ایران. ۲۵: ۳۳-۴۱.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشکده آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۲- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۳- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۴- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

* نویسنده مسئول: h.bazarijamkhane@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۷/۰۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱۲

مقدمه

حداقل بیست فلز در رده فلزات سمی کلاس بندی شده اند و در مقدار بالا در محیط زیست تخلیه می شوند (کوردنکمپ و همکاران، ۱۹۹۶). از جمله این فلزات، فلز سنگین کروم است. کروم خواص مفید و مضر زیادی دارد. حالات کروم (III) و کروم (VI) به صورت اکسیداسیون پایدار در محیط باقی می ماند که خواص سمی، پویایی و زیست فراهمی متضادی دارد. کروم (III) یک ماده ضروری در تغذیه بشر به خصوص در متابولیسم گلوکز است (رنگاراج و همکاران، ۲۰۰۱). اغلب ترکیبات کروم شش ظرفیتی سمی هستند و سبب ایجاد سرطان ریه می شوند (پارک و جانگ، ۲۰۰۱). از کروم و ترکیباتش در صنایع آبکاری، سیمان، ساخت فولاد و کنسروسازی به شکل وسیع استفاده می شود. این صنایع مقدار بالایی فاضلاب آلوده و سمی تولید می کنند (راجی و آنیرودهام، ۱۹۹۷). یون های کروم (VI) به آسانی در محیط های آبی و خاکی حرکت می کنند و یک عامل اکسیدکننده قوی است که قادر است از طریق پوست جذب شود (پارک و جانگ، ۲۰۰۱). حد مجاز کروم (VI) ورودی به آب های کشاورزی ۰.۱ میلی گرم بر لیتر است (WHO، ۱۹۸۹؛ محمدی، ۱۳۸۴). گستره وسیعی از آزمایش های فیزیکی و شیمیایی برای حذف کروم (VI) از فاضلاب انجام شد. این آزمایش ها شامل رسوب الکتروشیمیایی، اولترا فیلتراسیون، تعویض یونی و اسمز معکوس است (رنگاراج و همکاران، ۲۰۰۱؛ یورلووا و همکاران، ۲۰۰۲؛ بنیتو و رویز، ۲۰۰۲). اشکال اصلی در روش ترسیب، تولید لجن است. در این مورد به کارگیری روش تعویض یونی گزینه بهتری است؛ اگرچه به دلیل قیمت بالا، از لحاظ اقتصادی به صرفه نیست (بالی و همکاران، ۱۹۹۹). زیست پلیمرهای طبیعی به دلیل قابلیت جذب فلزات و رساندن غلظت آنها به حد ppb از لحاظ صنعتی قابل توجه هستند. مواد طبیعی که در مقادیر بالا موجودند یا بعضی مواد زائد و پسماند کشاورزی پتانسیل استفاده شدن به عنوان منابع بدون استفاده محسوب می شوند، به شکل وسیعی در محیط زیست و به صورت دوستدار طبیعت در محیط وجود دارد (باکیا لاکشمی و سودها، ۲۰۱۲). در میان بسیاری از جاذب های کم قیمت شناخته شده (اولین و همکاران، ۱۹۹۶؛ بالی و همکاران، ۱۹۹۷) کیتوزان بالاترین ظرفیت را برای یون های فلزی مختلف دارد (دشپانده، ۱۹۸۶). کیتین با

فرمول ساختاری 2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucose- (N-acetylglucan) اصلی ترین ترکیب ساختاری نرم تنان، حشره ها، سخت پوستان، قارچ، جلبک و بی مهرگان دریایی مانند خرچنگ و میگو است (دشپانده، ۱۹۸۶؛ چن، ۱۹۹۹). کیتوزان با فرمول ساختاری ارایه شده در زیر یک پلیمر دی استیله از کیتین است که عموماً به وسیله کیتین با دی استیله شدن در یک محلول بازی قوی تهیه می شود.

2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucose-(N-acetylglucosamine)

کیتوزان ۵ تا ۶ برابر بیشتر از کیتین می تواند فلزات را چیلته^۱ (ترکیب حاصل از فلز و یون های فلزی) کند. این عامل به دلیل در معرض قرار گرفتن یون های فلزی در برابر کیتوزان دی استیله شده از کیتین است (بانگ و زال، ۱۹۸۴). کیتوزان در pH های پایین کم محلول است. کیتوزان نرم است و گرایش به متراکم شدن و یا تشکیل ژل در محلول های آبی را دارد (سعید و همکاران، ۲۰۰۵). سایت های فعال اتصال کیتوزان به سهولت برای جذب موجود نیستند. انتقال آلوده کننده های فلزی، به مکان های اتصال نقش بسیار مهمی در فرآیند طراحی دارد؛ به همین سبب، ضروری است که مکان های اتصال را بالا رود (زوارموسوی و لطفی، ۲۰۱۲).

در مطالعه حاضر سعی بر آن هست که با استفاده از مقادیر متفاوت کیتوزان آلودگی آب آلوده به غلظت های مختلف کروم (VI) به حد استاندارد کشاورزی رسانده شود.

مواد و روش ها

در این آزمایش از محلول استاندارد دی کرومات پتاسیم با فرمول شیمیایی $K_2Cr_2O_7$ در شرکت مرک آلمان استفاده شد. دستگاه جذب اتمی به کار برده شده مدل Thermo, AA Spectrophotometer, S Series بود.

در این مطالعه، از پودر کیتوزان قابل انحلال در آب استفاده شد. در این آزمایش، دوزهای مختلف کیتوزان ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر را با غلظت های مختلف کروم ۱۲/۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ میلی گرم بر لیتر مخلوط کرده و با استفاده از دستگاه شیکر به مدت دو ساعت با دور ۴۵۰ rpm هم زده شد. لایه رویی محلول به ظرف دیگری انتقال پیدا کرد و هر بیست دقیقه یکبار میزان

غلظت‌های مختلف یون‌های کروم (VI) در زمان ۱۸۰ دقیقه بررسی شده است. که بعد از این میزان جذب، تأثیر معنی‌داری در راندمان حذف یون‌های کروم (VI) ایجاد نشده است. این به علت هم‌پوشانی مکان‌های فعال در غلظت‌های بالاتر است. از این رو مقداری از یون‌ها متأثر و ملزم به جذب و مقداری دیگر حتی در صورت اضافه کردن جاذب به صورت آزاد در محلول باقی می‌مانند. در غلظت‌های بالاتر کیتوزان، مکان‌های تعویض یونی بیشتری وجود دارد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم (VI) و $\text{pH}=4$ بیشینه راندمان حذف در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر کیتوزان اتفاق افتاده است. در pH های کمتر از ۵، گروه آمین کیتوزان در درجات مختلف پروتونه می‌شود (مصطفی، ۱۹۹۷؛ توله و همکاران، ۱۹۹۹). گروه NH_3^+ کیتوزان عمدتاً مسئول برهم کنش آنیون‌ها و بار منفی سطوح است. بنابراین با توجه به متون بالا مقدار ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه کیتوزان تعیین شده است.

یون فلزی کروم با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. آزمایش‌ها پنج بار تکرار و از میانگین نتایج در محاسبات استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه انجام شد.

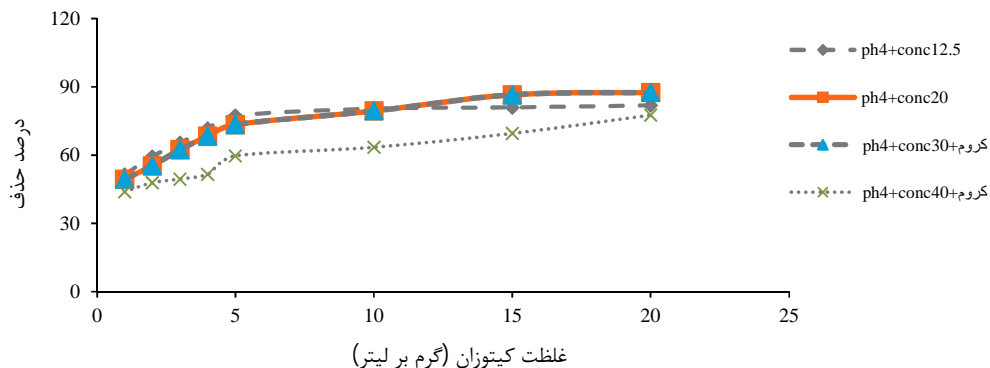
آزمایش‌ها در pH های اولیه مختلف (۴، ۶، ۸) انجام شد. pH اولیه با افزودن چند قطره ۰.۵٪ NaOH و HCl ۰.۱ mol/lit اصلاح شد. pH با pH متر مدل $\text{pH}310$ ساخت شرکت وگتک انگلستان اندازه‌گیری شد و راندمان حذف یون‌های کروم (VI) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد. که در این فرمول C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی یون‌های کروم (VI) در فاز مایع است.

$$\% \text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

نتایج و بحث

تأثیر غلظت جاذب

تأثیر مقدار مختلف کیتوزان که شامل غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ گرم بر لیتر در pH های ۴، ۶، ۸ در



شکل ۱- تأثیر غلظت کیتوزان بر درصد حذف کروم (VI)



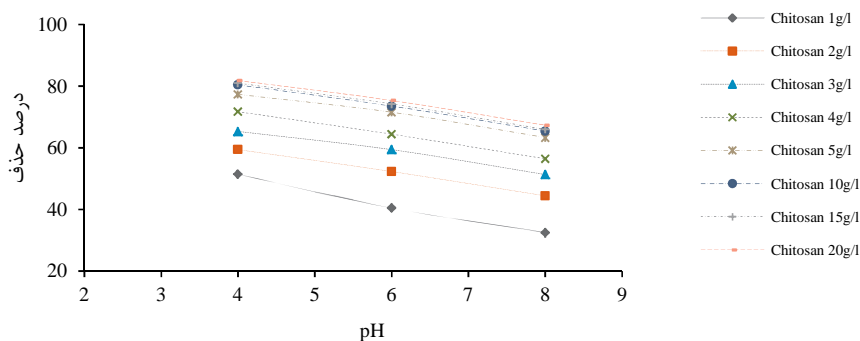
برای مشاهده تأثیر pH بر جذب یون‌های کروم (VI)، pH محلول در گستره ۴ تا ۸ بررسی شد. نتیجه آزمایش‌ها به این صورت بود که بیشینه حذف در pH و کمینه حذف یون‌های کروم (VI) با کیتوزان در pH چهار اتفاق افتاد. جذب کروم (VI) و فلزات دیگر مانند آرسنیک که به عنوان آنیون شناخته شده‌اند به pH بستگی دارد. در pH کمتر از ۴ گروه آمین کیتوزان در درجات مختلف پروتونه می‌شود (دمبیس و همکاران، ۲۰۰۱). گروه NH_3 روی کیتوزان عمدتاً مسئول حذف کروم (VI) است. کروم (VI)

تأثیر pH

pH محلول تأثیر معنی‌داری بر جذب فلزات سنگین دارد. pH به این دلیل که بر قابلیت یون‌های فلزی، غلظت یون‌های متضاد و در گروه‌های عاملی جاذب و درجه یونیزاسیون در طول واکنش جذب اثر می‌گذارد (دمبیس و همکاران، ۲۰۰۱). یک پارامتر مهم برای جذب یون‌های فلزی در محلول‌های آبی است. pH محلول یون‌های فلزی برای مقادیر مختلف با افزودن NaOH و HCl اصلاح شده است. پروتونه شدن گروه‌های آمینه با آب به عنوان پروتون ده مطابق با معادله (۲) است.

آنیون‌ها برهم کنش الکتروستاتیک دافعه ایجاد می‌شود (ردویک و همکاران، ۱۹۹۷؛ فریا و همکاران، ۲۰۰۴). شکل ۲ بیشینه درصد حذف کروم (VI) را در pH چهار نشان می‌دهد، به همین سبب pH چهار به عنوان pH بهینه تعیین می‌شود.

تشکیل آنیون‌های پایداری مثل، HCr_2O_7^- ، CrO_4^{2-} ، HCrO_4^- ، CrO_7^{2-} را می‌دهد. هر کدام از این بخش‌ها به غلظت کروم و pH بستگی دارد (آدیپ‌هسکار و همکاران، ۱۹۹۰). در pH بالاتر، گروه‌های عاملی اکسیژن سطح جذب را دارای بار منفی می‌کند و از این‌رو بین جذب و

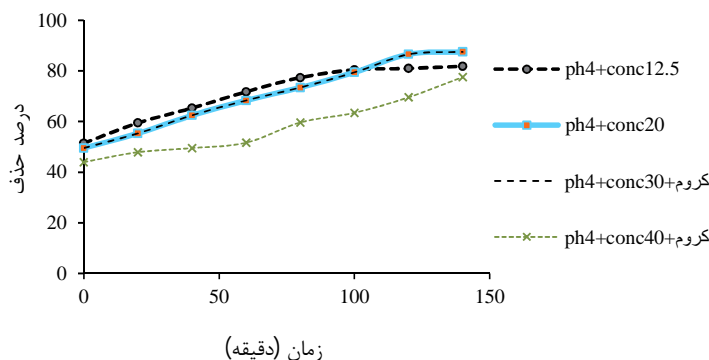


شکل ۲- تأثیر pH بر درصد حذف کروم (VI) با غلظت اولیه ۱۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر

می‌یابد، بیشتر یون‌های فلزی به مکان‌های خالی جذب می‌شوند. از این‌رو، یافتن باقی مانده مکان‌های خالی برای یافتن یون‌های فلزی مشکل است؛ به همین دلیل در گام‌های بعدی سرعت جذب کاهش می‌یابد (سعید و همکاران، ۲۰۱۰). موجودیت بیشتر گروه‌های عاملی روی سطح کیتوزان که نیاز به برهم‌کنش بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها دارد، به شکل معنی‌داری با ظرفیت اتصال بهبود می‌یابد و این فرآیند به سرعت ادامه دارد. این نتیجه اهمیت دارد که زمان تعادل پارامتری است مهم، برای یک سیستم تصفیه پسابی که مقرون به‌صرفه باشد؛ بنابراین زمان ۱۴۰ دقیقه زمان بهینه برای تصفیه در نظر گرفته شد.

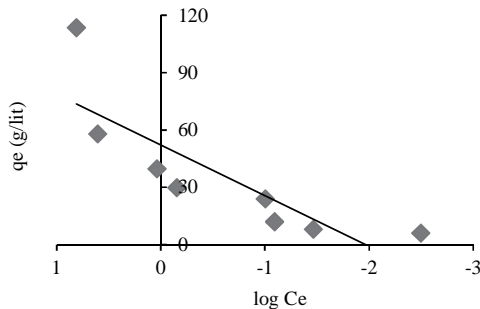
تأثیر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر حذف یون‌های فلزی با پودر کیتوزان محلول در آب بررسی شد. شکل ۳ حذف یون‌های فلزی به وسیله زمان تماس را نشان می‌دهد. پرواضح است که بازده حذف بعد از ۱۴۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود می‌رسد و بعد از آن تا زمان ۱۵۰ دقیقه حذف بیشتری در آن رخ نداد. این ممکن است به این خاطر باشد که در ابتدا تمام مکان‌های جذب، اشغال شده و شیب غلظت کروم بالا بود، به همین دلیل، بر پایه این نتایج زمان ۱۴۰ دقیقه برای مطالعات ایزوترم انتخاب شد. حذف سریع کروم (VI) از ۲۰ تا ۱۴۰ دقیقه با گذشت زمان افزایش می‌یابد؛ زیرا در گام‌های اولیه، به شکل بالقوه بیشتر مکان‌های موجود خالی و فعال هستند. به محض اینکه زمان تماس افزایش



شکل ۳- تأثیر زمان تماس بر درصد حذف کروم (VI) با غلظت اولیه ۱۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر

آزمایش و مدل برازش داده شده در شکل ۵، داده‌ها با مدل تمکین همبستگی خوبی نداشت.



شکل ۵- ایزوترم تمکین برای pH=۴ و غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر

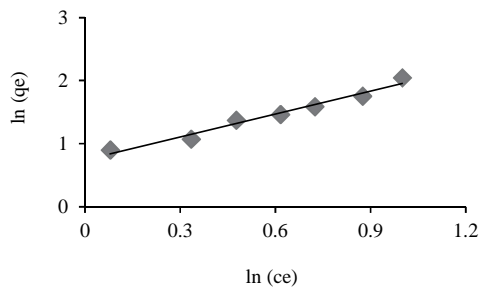
مدل فروندلیش

در سال ۱۹۰۶ فروندلیش معادله تجربی را برای یافتن رابطه‌ی بین غلظت یون فلزی در جاذب در محلول تعادلی پیشنهاد کرد (مه‌اجان و همکاران، ۲۰۱۱). ایزوترم فروندلیش برای جذب تک‌لایه که جذب شیمیایی می‌باشد و جذب چند لایه که جذب فیزیکی است بر پایه فرض جذب جاذب بر سطح همگن انجام می‌شود. معادله فروندلیش عمدتاً به شکل غیرخطی بیان و برای سهولت حل از فرم خطی آن استفاده می‌شود.

$$q_e = k_f c_e^n \quad \text{فرم غیرخطی} \quad (۵)$$

$$\ln q_e = n \ln c_e + \ln k_f \quad \text{فرم خطی} \quad (۶)$$

به همین دلیل نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln c_e$ رسم می‌شود (شکل ۶) که قادر به تعیین ثابت k_f و توان n که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب، شدت جذب و c_e غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر است (تنگ و سی، ۱۹۹۸).



شکل ۶- ایزوترم فروندلیش برای pH=۴ و غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر

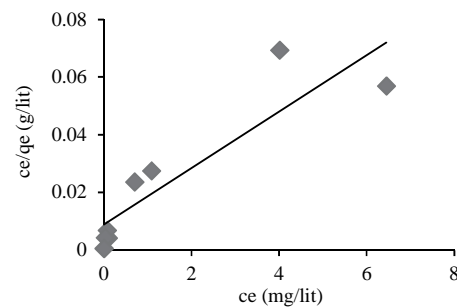
ساختار ایزوترم‌ها

ایزوترم‌های جذب با رسم نمودار فلز جذب شده (mg/g) در مقابل غلظت تعادلی در محلول (mg/lit) به دست آمده است. سه مدل تمکین، لانگمیر و فروندلیش در این مقاله برای داده‌های آزمایشگاهی حذف کروم (VI) با کیتوزان بررسی شد.

ایزوترم لانگمیر

شکل خطی مدل لانگمیر، به صورت شکل ۴ است و مدل لانگمیر از معادله (۳) تبعیت می‌کند که در آن k_1 ثابت لانگمیر مربوط به انرژی جذب و q_m بیشینه ظرفیت جذب می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشخص است، داده‌های تعادلی تجربی با مدل لانگمیر همبستگی خوبی نداشته است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (۳)$$



شکل ۴- ایزوترم لانگمیر برای pH=۴ و غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر

مدل تمکین

ایزوترم تمکین بیان‌کننده توزیع یکنواخت انرژی پیوند است. همیشه گرمای جذب به شکل خطی کاهش می‌یابد و یک برهم کنش بین ماده جذب‌شده و جاذب وجود دارد (تمکین و پیژو، ۱۹۴۰). مدل تمکین به صورت معادله (۴) بیان می‌شود.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (۴)$$

که در آن $B=RT/b$ ، A ثابت ایزوترم تمکین، b ثابت وابسته به گرمای جذب، R ثابت گازها و T دمای مطلق بر حسب کلوین است. ثابت ایزوترم A و B از رسم نمودار q_e در مقابل C_e به دست می‌آید. با توجه به داده‌های تعادلی

عوامل مختلفی مانند طبیعت پارامگنتیک، شعاع یون‌های فلزی و الکترون‌گاتیوی در راندمان و قدرت جذب مؤثر است. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، داده‌های جذب با مدل فروندلیش به دلیل داشتن ضریب همبستگی بالاتر نسبت به دو ایزوترم دیگر برازش بهتری داشته است و این بدین معنی است که فلز به لایه‌های زیرین نیز نفوذ کرده است و جذب به شکل یکنواخت صورت می‌گیرد؛ بنابراین مدل فروندلیش مدل مناسبی برای توصیف این رفتار جذبی است. نتایج ضرایب ایزوترم‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. ضرایب ایزوترم فروندلیش n و k_f طبیعت منحنی و میزان جذب را تعیین می‌کند. مقدار بالای k_f و مقدار $1/n$ کمتر از واحد نشان‌دهنده‌ی جذب بهینه یون‌های کروم (VI) به کیتوزان است.

عوامل مختلفی مانند طبیعت پارامگنتیک، شعاع یون‌های فلزی و الکترون‌گاتیوی در راندمان و قدرت جذب مؤثر است. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، داده‌های جذب با مدل فروندلیش به دلیل داشتن ضریب همبستگی بالاتر نسبت به دو ایزوترم دیگر برازش بهتری داشته است و این بدین معنی است که فلز به لایه‌های زیرین نیز نفوذ کرده است و جذب به شکل یکنواخت صورت می‌گیرد؛ بنابراین مدل فروندلیش مدل مناسبی برای توصیف این رفتار جذبی است. نتایج ضرایب ایزوترم‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. ضرایب ایزوترم فروندلیش n و k_f طبیعت منحنی و میزان جذب را تعیین می‌کند. مقدار بالای k_f و مقدار $1/n$ کمتر از واحد نشان‌دهنده‌ی جذب بهینه یون‌های کروم (VI) به کیتوزان است.

جدول ۱- ضرایب ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیش و تمکین

تمکین			فروندلیش			لانگمیر			غلظت (mg/l)	pH
R^2	A_T	B_T	R^2	K_f	$1/n$	R^2	b	q_m		
۰/۹۳	۱/۷۳	۰/۲۵	۰/۹۵	۳۱/۱۹	۰/۲۵	۰/۸۵	۹/۴۸	۰/۰۴۳	۱۲/۵	۴
۰/۹	۱/۴۷	۰/۱۷	۰/۹۲	۲۵/۰۸	۰/۲۶	۰/۷۶	۳/۳۴	۰/۰۷	۲۰	
۰/۹۱	۱/۳۱	۰/۴۹	۰/۹۳	۲۵	۰/۳۷	۰/۸	۱/۱	۰/۱	۳۰	
۰/۸۵	۱/۵۴	۰/۳۲	۰/۹۴	۲۸/۱۵	۰/۴۹	۰/۶۳	۰/۵۲	۰/۱۱	۴۰	
۰/۹۳	۱/۶۲	۰/۵۷	۰/۹۵	۳۵/۷	۰/۲۹	۰/۹	۴/۶۲	۰/۰۵	۱۲/۵	۶
۰/۹۲	۱/۵۲	۰/۲۹	۰/۹۵	۲۹/۶۸	۰/۳۱	۰/۷۴	۲/۵	۰/۰۶	۲۰	
۰/۹۴	۱/۷۹	۰/۱۶	۰/۹۴	۲۶/۰۳	۰/۳۵	۰/۷۲	۱/۰۳	۰/۰۹	۳۰	
۰/۸۷	۲/۱۵	۰/۳۷	۰/۹۳	۳۱/۳۹	۰/۵	۰/۵۸	۰/۳۸	۰/۱۲	۴۰	
۰/۸۷	۱/۶۷	۰/۱۸	۰/۹۳	۳۴/۲۳	۰/۳۷	۰/۶۵	۰/۸۵	۰/۰۳۳	۱۲/۵	۸
۰/۹۳	۱/۳۷	۰/۲۷	۰/۹۴	۳۱/۵۴	۰/۳۷	۰/۵۵	۰/۳۶	۰/۰۶۵	۲۰	
۰/۸۷	۱/۵۳	۰/۳۹	۰/۹۷	۲۱/۷۸	۰/۹	۰/۶۳	۰/۰۴۱	۰/۱۴	۳۰	
۰/۸۵	۱/۱۷	۰/۱۵	۰/۹۴	۳۴/۹۸	۰/۹۵	۰/۶۹	۰/۰۵۵	۰/۰۷۱	۴۰	

جای t با جذر t متناسب است. بر اساس تئوری که وبر و موریس پیشنهاد داده شد:

$$q_t = k_{pi}t^{0.5} + C_i \quad (۷)$$

که در آن k_{pi} برحسب $mg.g^{-1}.min^{-0.5}$ سرعت پارامتر مرحله i که از شیب خط مستقیم نمودار q_t در مقابل $t^{0.5}$ به دست می‌آید و C_i عرض از مبدا نمودار که ضخامت لایه مرزی را نشان می‌دهد.

سنیتیک درجه اول

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - k_1 t \quad (۸)$$

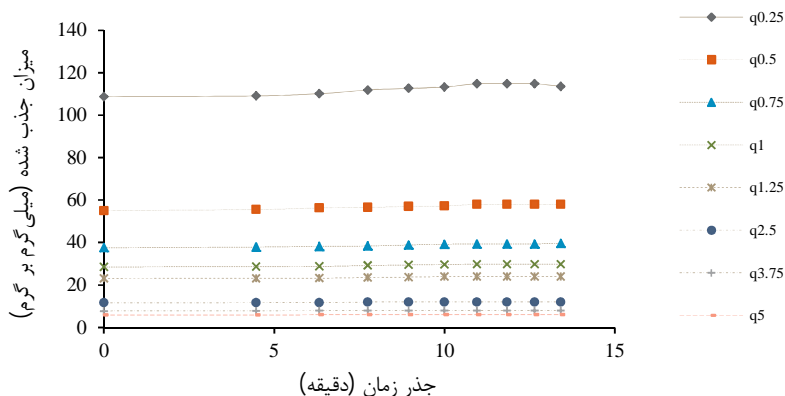
که در این معادله q_1 و q_t مقادیر جذب شده به جاذب بر حسب mg/g به ترتیب در زمان‌های تعادل و زمان t و k_1 سرعت تماس جاذب درجه اول بر حسب $1/min$ است. نمودار خط مستقیم $\ln(q_1 - q_t)$ در مقابل t که برای تعیین ثابت سرعت k_1 و ضریب همبستگی R^2 رسم شده است.

مطالعات سنیتیکی

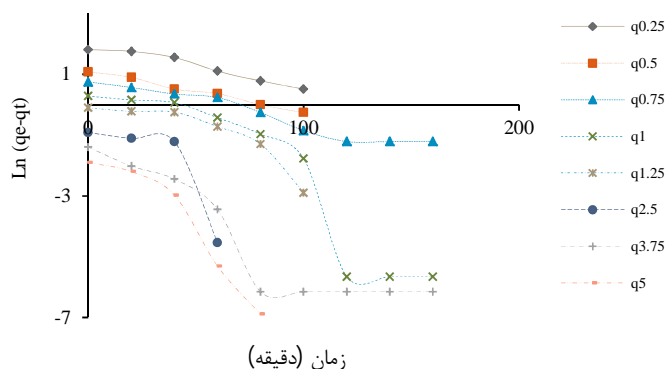
روند حذف یون‌های کروم (VI) از فاز مایع به وسیله جاذب با استفاده از مدل‌های سنیتیکی و آزمون مکانیزم کنترل سرعت از فرآیند جذب مثل واکنش شیمیایی، کنترل پخش و انتقال جرم توضیح داده می‌شود. سنیتیک حذف یون‌های فلزی به شکل صریح با مدل سنیتیکی نفوذ بین ذره‌ای، سنیتیک درجه اول و سنیتیک درجه دوم در مقالات توضیح داده می‌شود.

مدل سنیتیکی نفوذ بین ذره‌ای

برای بررسی مکانیزم جذب با کیتوزان، مکانیزم نفوذ بین ذره‌ای مطالعه شد. در این مدل فرض بر این است که توزیع ذرات جذب‌شونده از سطح خارجی در منافذ کامپوزیت انجام می‌شود (وبر و موریس، ۱۹۶۳). از تابع عملکرد مطابق با شکل ۷ به لحاظ تجربی می‌توان دریافت که، برای بیشتر فرآیندهای جذب، متغیرهای جذب به



شکل ۷- سنیتیک نفوذ بین ذره‌ای برای $\text{pH}=4$ و غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر



شکل ۸- سنیتیک درجه اول برای $\text{pH}=4$ و غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر

مرتبه دوم است. این مطلب به این معنی است که شدت جذب به غلظت آلاینده وابسته است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش که برای بررسی امکان استفاده از جاذب زیستی کیتوزان در تصفیه آب و حذف فلز سنگین کروم (VI) انجام شده است، این نتیجه کلی حاصل شد که این روش امکان‌پذیر است و برای نتیجه‌گیری مطلوب می‌بایست از غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کیتوزان و در pH برابر ۴ و در مدت زمان تماس ۱۴۰ دقیقه استفاده شود؛ ولیکن برای استفاده عملی در پروسه تصفیه آب و پساب برای به‌کارگیری در آبیاری، لازم است ارزیابی فنی و اقتصادی انجام شود و مقایسه این روش با سایر روش‌ها صورت گیرد.

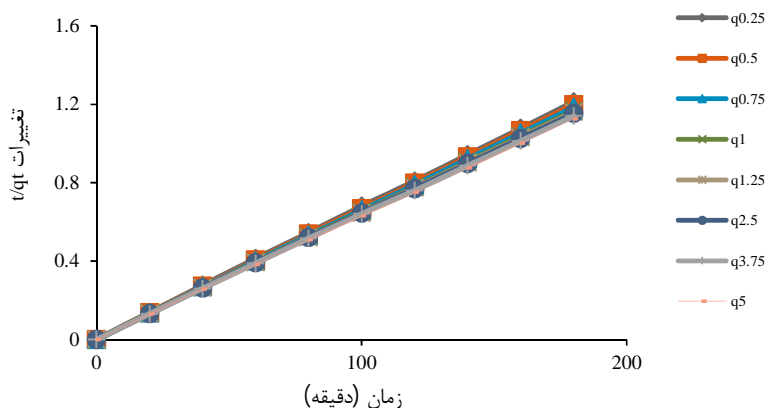
سنیتیک درجه دوم

این مدل سرعت جذب را بر مبنای مربع تعداد مکان‌های اشغال نشده روی جاذب توصیف می‌کند. معادله سنیتیک درجه دوم به صورت معادله (۹) زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (9)$$

که k_2 ثابت سرعت جذب بر حسب $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ، q_2 میزان جذب‌شده در تعادل و q_t میزان جذب‌شده در زمان t است. K_2 و q_2 به وسیله شیب و عرض از مبدا نمودار t/q_t در مقابل t به دست می‌آید.

مقدار ثابت‌ها در جدول ۲ آورده شد. مقدار R^2 ، ۰/۹۹ و ۱ به دست آمد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود این سنیتیک در مقایسه با دو سنیتیک قبل مقدار ضریب همبستگی بالاتری دارد؛ بنابراین سرعت جذب از معادله سنیتیک درجه دوم تبعیت می‌کند. مقادیر ضرایب سنیتیکی مربوط به هر مدل در جدول ۲ آورده شد. بهترین همبستگی داده‌های آزمایشگاهی با مدل سنیتیک



شکل ۹- سنیتیک درجه دوم برای pH=۴ و غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر

جدول ۲- ضرایب سنیتیک نفوذ بین ذره‌ای، سنیتیک درجه اول و سنیتیک درجه دوم

درجه دوم		درجه اول			نفوذ بین ذره‌ای		Kp _i	غلظت (mg/l)	pH	
R ^۲	K _۲	q _e	R ^۲	K _۱	q _e	C _i				
-/۹۹	-/۰۰۹۸	۷۷/۰۱۶	-/۹۲	-/۲۵	۷۶	-/۸۸	۳۲/۲۹	-/۰۸۱	۱۲/۵	۴
-/۹۹	-/۰۰۳۴	۷۷/۵۲	-/۹۷	-/۴۲	۹۷	-/۷۶	۶۸/۲	-/۰۶۷	۲۰	
۱	-/۰۰۶۶	۱۱۶/۹۴	-/۹۳	-/۶۲	۱۵۱	-/۸۱	۱۱۰	۱/۹	۳۰	
-/۹۹	-/۰۰۷۶	۱۵۸/۸۴	-/۹۱	-/۳۲	۱۶۸	-/۹۵	۱۴۹	۱/۷	۴۰	
-/۹۹	-/۰۱۴	۴۹/۲۶	-/۹	-/۶۷	۵۷	-/۹۳	۳۹	۱/۵	۱۲/۵	۶
-/۹۹	-/۰۰۸۸	۷۹/۵۲	-/۹۲	-/۷۶	۸۳	-/۸۸	۷۳	۱/۴	۲۰	
۱	-/۰۰۸۶	۱۱۹/۹۴	-/۹۶	-/۸۳	۱۲۹	-/۹۵	۱۱۳	۱/۲	۳۰	
-/۹۹	-/۰۰۸۴	۱۵۸/۸۵	-/۹۲	-/۹۱	۱۷۲	-/۹۶	۱۵۲	۱/۳	۴۰	
-/۹۹	-/۰۱۰۱	۴۵/۶۶	-/۹۳	-/۸۸	۶۳	-/۹۶	۷۵	۱/۱	۱۲/۵	۸
۱	-/۰۱۵۶	۷۲/۳۷	-/۹۱	-/۷	۸۱	-/۹۵	۵۹	۱/۴	۲۰	
-/۹۹	-/۰۰۷۱	۱۱۱/۱۱	-/۹۳	-/۹۴	۱۴۲	-/۹۵	۱۰۴	۱/۶	۳۰	
-/۹۹	-/۰۰۷۴	۱۴۹/۲۵	-/۹۵	-/۲۲	۱۸۵	-/۹۶	۱۳۷	۱/۰۷	۴۰	

- Benito Y. and Ruiz L. 2002. Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater. *Desalination*. 142(3): 229-234.
- Chan W. 1999. Biomass production in the oil palm industry. In: SINGH, G. et. al. eds. *Oil palm and the environment: A Malaysian perspective*. Malaysian Oil Palm Growers' Council, Kuala Lumpur. 5: 41-53.
- Dambies L. Guimon C. Yiacoumi S. and Guibal E. 2001. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces*. 177: 203-214.
- Deshpande M. V. 1986. Enzymatic degradation of chitin and its biological applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 45: 273-281.
- El-said G. Badawy A. and Garamon E. 2010. Adsorption of Cd(II) and Hg(II) onto natural adsorbent rice husk ash(RHA)

منابع

- محمدی پ. ۱۳۸۴. استانداردها و تجارب استفاده از پسابها برای آبیاری. کمیته ملی آبیاری و زهکشی ایران. ۹۶ ص.
- Bailey E. Olin J. Bricka M and Adrian D. 1997. Low-Cost Sorbents: Literature Summary. Technical Report SERDP.U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS. 97: 1-22
- Bailey E. Olin J. Bricka M. and Adrian D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*. 33: 2469-2479.
- Bakiya Lakshmi K. and Sudha P. N. 2012. Adsorption of Copper (II) ion onto chitosan/ sisal/ banana fiber hybrid Composite. *International Journal of Environmental Sciences*. 3(1): 453-470.

- solution by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials*. 117: 65-73.
21. Temkin M. and Pyzhev V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Actaphysiochim. USSR*. 12:217-222.
 22. Teng H. and Hsieh. Ch. 1998. Influence of surface characterization on liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coal, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 37(9): 3618-3624.
 23. Toles A. Mashall E. and Johns M. 1999. Surface functional groups on acid activated nutshell carbons. *Carbon*. 37(8): 1207-1214.
 24. Udaybhaskar P. Iyengar L. and Prabhakara S. 1990. Hexavalent chromium interaction with chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*. 93(3): 739-747.
 25. Weber Jr. and Morris J. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *Journal of Sanitary Engineering Division. ASCE*. 89: 31-60
 26. WHO. 1989. Health guidelines for the use of wastewater in agriculture. Technical Report No. 778. WHO, Geneva. 74 p.
 27. Yang C. and Zall R. 1984. Adsorption of metals by natural polymers generated from sea food processing wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Produce Research and Development*. 23: 168-172.
 28. Yurvala L. Kryvoruchko A. and Kornilovach B. 2002. Removal of Ni (II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration. *Desalination*. 144: 255-260.
 29. Zavvar Mousavi H. and Lotfi Z. 2012. Adsorption of heavy metal ions on olive leaves: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Applied Chemistry*. 7(23): 49-56.
 10. Ferreira da Silva E. Zhang C. Serrano Pinto L. Patinha C. and Reis P. 2004. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of castromil gold mining area, Portugal. *Journal of Applied Geochemistry*. 19(6): 887-895.
 - Jenner A. Shayer J. Woodbridge N. and O'brein P. 1996. A role for molecular oxygen in the formation of DNA damage during the reduction of the carcinogen chromium (VI) by glutathione, *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 329(2): 199-208.
 11. Kortenkamp A. Casadevall M. Faux P.
 12. Mahajan G. and Sud D. 2011. kinetics and equilibrium studies of Cr(V) metal ion remediation by arachis hypogea shells. *Journal of BioResources*. 16(3): 3324-3338.
 13. Mostafa M. R. 1997. Adsorption of mercury, Lead and Cadmium ions on modified activated carbon. *Adsorption Science and Technology*. 15(8): 551-557.
 14. Nomanbhay M. and Palanisamy. K. 2005. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*. 4: 176-185.
 15. Olin J. Rosado M. Bailey E. and Bricka M. 1996. Low cost sorbents screening and engineering analysis of zeolite for treatment of metals contaminated water and soil extracts– final report. Report SERDP. 96: 387-398, prepared for USEPA and SERDP. 174 p.
 16. Park S. and Jung Y. 2001. Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal. *Carbon Science*. 2(1): 15-21.
 17. Radovic R. Silva F. Ume I. Menendez A. Leon Y. Leon A. and Scaroni W. 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*. 35(9): 1339-1384.
 18. Raji C. and Anirudhan S. 1997. Chromium (VI) adsorption by sawdust: kinetics and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*. 4(5): 228-236.
 19. Rengaraj S. Yeon H. and Moon H. 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, October. 87(1-3): 273-287.
 20. Saeed A. Iqbal M. and Akhtar W. 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) from aqueous solutions: study in single and binary systems, *Journal of American science*. 6(12): 402-409.

