

سنتز کامپوزیت ژل کربوکسی متیل سلولز-مونت مورلونیت و کارایی آن در حذف کاتیون مس دو ظرفیتی از محلول‌های آبی

سمانه گرگین^۱، احمد دادوند کوهی^۲

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، گروه مهندسی شیمی، ماهشهر، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران
(نویسنده مسئول) dadvand@guilan.ac.ir

پذیرش ۹۵/۷/۲۶

دریافت ۹۵/۱/۲۴

چکیده

در این پژوهش کامپوزیت ژلی بر پایه کربوکسی متیل سلولز و نانو ذره مونت مورلونیت با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه و به‌عنوان جاذب کاتیون مس از محلول آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. سنتز کامپوزیت هیدروژل و تأثیر پارامترهای مختلف مانند pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه کاتیون مس، حضور کاتیون‌های سرب و کبالت و زمان تماس روی ظرفیت جذب مس به‌صورت ناپیوسته بررسی شد. نتایج آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز گروه‌های کربوکسیلیک اسید و Si-O-Al و Si-O-Mg را در هیدروژل سنتز شده نشان دادند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش pH محلول اولیه تا ۵، مقدار ظرفیت جذب تعادلی افزایش یافت. داده‌های سینتیکی و تعادلی آزمایشگاهی بیشترین تطابق را با مدل سینتیکی شبه درجه دوم و همدمای لانگمیر نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب به ترتیب ۱۱۱، ۱۰۰ و ۸۳/۳ میلی‌گرم در گرم در دماهای ۲۷۳، ۳۰۳ و ۳۳۳ درجه کلون به‌دست آمد. نتایج نشان داد که جذب کاتیون مس توسط کامپوزیت ژل سنتز شده مطلوب است و همچنین مقدار منفی انرژی آزاد و آنتالپی نشان‌دهنده خودبه‌خودی و گرمازا بودن فرایند جذب بود. در محلول‌های چند یونی (جذب رقابتی) تمایل هیدروژل سنتز شده به جذب کاتیون، به‌صورت $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کاتیون مس، کربوکسی متیل سلولز، مونت مورلونیت

۱- مقدمه

فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی در محیط زیست هستند. برخلاف بسیاری از مواد سمی، فلزات می‌توانند در زنجیره غذایی موجودات تجمع کنند و منجر به بیماری شوند. به همین دلیل روش‌های حذف این مواد از آب‌های آلوده به‌طور جدی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این روش‌ها شامل انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی، رزین‌های تعویض یون است (Tang et al. 2016; Ebrahimian et al. 2016; Li et al. 2010; Alyuz & veli 2009; Wang et al. 2016; Huang et al. 2016). روش انعقاد و لخته‌سازی بیشتر برای ذرات معلق و ذرات کلویدی غیر آبدوست است. رزین‌های تبادل یونی سنتزی که دارای ظرفیت بالای جذب می‌باشند، معمولاً گران بوده و مقرون به‌صرفه نیستند. در مقایسه با روش‌های مختلف، روش جذب سطحی دارای مزیت‌های فراوانی مانند انعطاف‌پذیری در طراحی و اجرای عملیات، ارزان بودن و در برخی موارد، قابلیت بازیابی است (Ebrahimian et al. 2016; Li et al. 2010; Wang et al. 2016; Zhang et al. 2014; Ren et al. 2016).

قیمت زیادی مانند پوسته ساقه برنج، زئولیت و خاک رس برای فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفته است ولی ظرفیت جذب این مواد چندان بالا نیست (Ebrahimian et al. 2016; Panuccio et al. 2009; Hizal & Aprak 2006). اخیراً استفاده از هیدروژل‌ها برای فرایند جذب توسط بسیاری از پژوهشگران مورد توجه قرار گرفته است (Aflaki Jalali et al. 2016; Wang & Wang 2010; Boamah et al. 2016). هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی متشکل از پلیمرها و مونومرهای مختلف هستند که قابلیت جذب و نگهداری آب، حتی تحت فشار را دارا هستند. از نظر ساختاری هیدروژل‌ها به سه دسته آنیونی، کاتیونی و آمفولیتیک تقسیم‌بندی می‌شوند. هیدروژل‌ها کاربردهای مختلفی در زمینه‌های پزشکی (دارورسانی، مهندسی بافت)، ازدیاد برداشت نفت و تصفیه آب دارند (Keren & Havazelet 2016; Hajilary et al. 2015; Zhang et al. 2014; Ren et al. 2016).

کامپوزیت هیدروژل مورد استفاده قرار گرفته است (Irani et al. 2013; Santiago et al. 2017; Zheng & Wang 2009; Wang & Wang 2010).
مونت مولونیت یک سیلیکات آلومینیومی لایه‌ای است که با داشتن گروه‌های OH فعال و همچنین قابلیت تعویض یون توسط صفحات خود، یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین سیلیکات‌های آلومینیومی لایه‌ای در این مورد است (Irani et al. 2013).

فلز سنگین مس در صنایع الکترونیک، نظامی، فلزی (تهیه آلیاژها و تهیه سکه‌ها)، وسایل آشپزخانه، تصفیه آب، به‌عنوان واکنشگر در شیمی و در تهیه سموم کشاورزی کاربرد دارد و غلظت آن به بیشتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد. جذب مقدار زیادی مس باعث آسیب کبد و کلیه، کم‌خونی و حتی مرگ می‌شود. همچنین می‌تواند برای میکروارگانیزم‌های آبی سمی باشد (Barakat 2011; Kasgos et al. 2006). به‌همین دلیل سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت قابل قبول مس در آب را ۱ میلی‌گرم در لیتر توصیه کرده است (Karabulut et al. 2000). حد مجاز آلاینده مس در تخلیه به آب‌های سطحی ۱ میلی‌گرم در لیتر و در مصارف کشاورزی و آبیاری ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده است (Jiang et al. 2009). تاکنون پژوهش‌های زیادی بر روی حذف کاتیون مس از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروژل‌ها صورت گرفته است (Li et al. 2010; Aflaki Jalali et al. 2016; Kazgos et al. 2006; Wang et al. 2009).

نتایج پژوهش‌های حذف کاتیون مس توسط کامپوزیت آلزینات/نانوتیوب کربن نشان داد که در pH برابر ۵/۵ حداکثر ظرفیت جذب ۶۷/۹ میلی‌گرم در گرم در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر است (Li et al. 2010). همچنین افلاکی جلالی و همکاران توانستند با استفاده از هیدروژل زانتان-g- پلی (۲ آکریل آمید-۲ متیل پروپان سولفونیک اسید) بیشینه ظرفیت ۳۹/۰۶ میلی‌گرم در گرم را در شرایط بهینه به‌دست آورند (Aflaki Jalali et al. 2016). فرایند جذب توسط کامپوزیت تهیه شده آن‌ها از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کرد.

با توجه به کاربرد فراوان کربوکسی متیل سلولز در فرایند جذب، مطالعه آزمایشگاهی و سنتز هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز/مونت مولونیت برای حذف کاتیون مس از محلول‌های آبی هدف این پژوهش است. با استفاده از FTIR گروه‌های عاملی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده تعیین و سپس اثر

هیدروژل‌ها به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی متنوع به پارامترهای مختلفی مانند دما، شوری و pH حساس بوده و در نتیجه می‌توانند با تغییر شرایط محیط به‌عنوان جاذب کاتیون‌های فلزی مورد استفاده قرار گیرند (Aflaki Jalali et al. 2016; Wang & Wang 2010; Boamah et al. 2016).
اکثر هیدروژل‌های مورد استفاده پلیمرهای مصنوعی با پایداری پایین، هزینه تولید بالا و مشکلات محیط زیستی هستند. در نتیجه برای غلبه بر این مشکلات استفاده از پلی ساکاریدهای ارزان قیمت، زیستی، غیر سمی مانند کیتوسان، کربوکسی متیل سلولز، زانتان و آلزینات به‌دلیل ویژگی ساختاری، ارزان بودن، قابلیت استفاده مجدد، قابلیت تجزیه زیستی، مقاومت شیمیایی و استفاده راحت مورد توجه قرار گرفته است (Li et al. 2010; Wang & Wang 2010; Aflaki Jalali et al. 2016; Boamah et al. 2016).
در میان پلی‌ساکاریدهای مختلف سلولز پرکاربردترین ماده برای حذف مواد سمی از آب‌های آلوده است. کربوکسی متیل سلولز یکی از مشتقات سلولز است که از استخلاف شدن گروه‌های کربوکسی متیل ($-CH_2COONa$) به‌جای برخی از گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) به‌دست می‌آید. گروه‌های کربوکسیل موجود در کربوکسی متیل سلولز باعث حلالیت آن در آب، واکنش‌پذیری بالا و تمایل بالا در کی‌لیت شدن^۱ شده است و بنابراین استفاده از این ماده در فرایندهای جذب به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است (Wang & Wang 2010; Zheng et al. 2014; Ren et al. 2016).

ژانگ و همکاران توانستند رنگ‌های سبز مالاشیت، متیل اورانژ را به‌ترتیب ۹۹/۹ درصد و ۸۴/۲ درصد با استفاده از هیدروژل کربوکسی متیل سلولز-اکریلیک اسید حذف کنند (Zhang et al. 2014). در پژوهش دیگری رن و همکاران با استفاده از دانه‌های ژلی کربوکسی متیل سلولز-آلزینات ۹۹ درصد از سرب موجود در محلول آبی را حذف کردند (Ren et al. 2016). یکی از نقاط ضعف مربوط به هیدروژل‌ها، مقاومت مکانیکی پایین آن‌ها است که با حضور ذرات خاک رس برطرف می‌شود (Wang & Wang 2010; Aflaki Jalali et al. 2016; Irani et al. 2013; Santiago et al. 2007; Zheng & Wang 2009).
نانو ذرات مختلفی در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون خاک رس‌های مختلفی مانند مونت مولونیت، بنتونیت، آتاپولگیت و رکتوریت به‌منظور تهیه

¹ Chelate

۲-۳- روش سنتز هیدروژل کامپوزیتی

۱/۳۱ گرم کربوکسی متیل سلولز و ۰/۲۰۲ گرم مونت مورلونیت به ترتیب به ۵۰ و ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه افزوده شدند. بعد از همگن شدن محلول‌ها، هر دو محلول با یکدیگر مخلوط و محلول چسبناک حاصله به مدت ۴۰ دقیقه دیگر هم‌زده شد تا کاملاً همگن شود. در ادامه ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ درصد وزنی آمونیوم پرسولفات به محلول چسبناک بالا اضافه شد. محلول فوق به مدت ۱۰ دقیقه درون حمام روغن ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا رادیکال‌های آزاد تولید شوند. سپس دمای حمام روغن به ۴۰ درجه سلسیوس کاهش داده شد و محلول آبی شامل ۰/۲۰۲ گرم متیلن بیس اکریل آمید به مخلوط بالا اضافه شد و به مدت یک ساعت درون حمام روغن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. مخلوط حاصل درون ظروف پلاستیکی ریخته شد و در دمای محیط به صورت یک لایه فیلمی شکل خشک شد. ژل‌های خشک شده به مدت ۷ روز درون آب دیونیزه قرار داده شدند تا پلیمرهای واکنش نداد و ناخالصی‌ها خارج شوند. سپس هیدروژل‌های متورم شده از آب خارج و مجدداً خشک شدند.

۲-۴- آزمایش‌های ناپیوسته

برای تعیین زمان تعادل، pH بهینه، تأثیر مقدار جاذب و تعیین حداکثر جاذب، از آزمایش‌های ناپیوسته استفاده شد. در کلیه آزمایش‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول حاوی کاتیون مس مورد استفاده قرار گرفت. در تمام آزمایش‌ها با تغییر پارامتر مورد نظر و ثابت نگه داشتن مابقی پارامترها تأثیر پارامتر مورد نظر تعیین شد.

برای تعیین زمان تعادل و همچنین ظرفیت تعادلی جاذب کاتیون مس ده نمونه ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام به صورت جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰۰ ppm در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۸۰، ۲۶۰ و ۳۶۰ دقیقه غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری و با استفاده از معادله زیر ظرفیت جذب در هر لحظه محاسبه شد (Boamah et al. 2016).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب مانند زمان تماس، pH، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه کاتیون مس بر روی حذف کاتیون مس بررسی شد. در ادامه مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی بر روی داده‌های آزمایشگاهی انجام شد. همچنین با توجه به حضور کاتیون‌های فلزی مزاحم دو ظرفیتی دیگر مانند سرب و کبالت در پساب‌های صنعتی تأثیر حضور این مواد بر روی ظرفیت جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

کربوکسی متیل سلولز ۹۹/۵ درصد از شرکت PDH لهستان تهیه شد. متیلن بیس اکریل آمید، آمونیوم پرسولفات، سولفات مس $(\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید سرب (PbCl_2) ، کلرید کبالت (CoCl_2) ، اسید هیدروکلریک، سدیم هیدروکسید و آمونیاک از شرکت مرک^۱ تهیه شد. مونت مورلونیت از پتروشیمی بوعلی (بندر ماهشهر) تهیه شد (جدول ۱).

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مونت مورلونیت مصرفی

Table 1. Composition of montmorillonite

Parameter	Percent (%)
SiO ₂	62
Al ₂ O ₃	16
Fe ₂ O ₃	4.3
CaO	3
MgO	2.8
Na ₂ O	0.3
K ₂ O	1.6
loss on ignition	9.8
Total	99.8

۲-۲- دستگاه‌ها

برای تعیین گروه‌های عاملی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز مدل Bruker, Alpha محصول کشور امریکا استفاده شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز کربوکسی متیل سلولز، خاک رس و هیدروژل کربوکسی متیل سلولز-مونت مورلونیت سنتز شده با استفاده از روش KBR pallet انجام شد. همچنین دستگاه جذب اسپکتروفوتومتر UV مدل JINWAY 7315 برای تعیین مقدار کاتیون مس مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Merck

که در این معادله

q_t ظرفیت جذب در هر لحظه بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و هر لحظه کاتیون مس در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب L و m مقدار جذب بر حسب گرم است. برای محاسبه q_e به جای C_t از C_e در رابطه ۱ استفاده شد.

برای تعیین pH بهینه، ۷ نمونه ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰۰ ppm در pH مختلف (۲ تا ۵) و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه ۱ ظرفیت جذب هر کدام جداگانه تعیین شد.

برای بررسی تأثیر مقدار جذب، ۴ نمونه ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰۰ ppm در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری و با استفاده از معادله ۱ ظرفیت جذب هر کدام جداگانه تعیین شد.

برای مقایسه ظرفیت جذب هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده بین سه کاتیون مس، سرب و کبالت دو سری آزمایش طراحی شد. (۱) نمونه ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام به ترتیب به صورت جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس، سرب و کبالت با غلظت ۱۰۰۰ ppm در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار

داده شدند. (۲) ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده در ۲۵ میلی‌لیتر محلول شامل هر سه کاتیون مس، سرب و کبالت و هر کدام با غلظت ۱۰۰۰ ppm در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون‌های مورد نظر توسط دستگاه جذب اتمی Perkin Elmer مدل 1100B اندازه‌گیری و با استفاده از معادله ۱ ظرفیت جذب هر کدام از کاتیون‌ها جداگانه تعیین شد.

برای بررسی تأثیر دما بر روی فرایند جذب، ۰/۱ گرم از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت اولیه مختلف (۲۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ ppm) در pH برابر ۵ در سه دمای ۳۰۳، ۲۷۳ و ۳۳۳ درجه کلوین قرار داده شد و بعد از ۳ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه جذب اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری و با استفاده از معادله ۱ ظرفیت جذب هر کدام جداگانه تعیین شد.

۲-۵- سینتیک جذب

یکی از مهم‌ترین عوامل طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت واکنش است و به همین منظور از مدل‌های سینتیکی استفاده شد. در این مطالعه از چهار مدل مرسوم شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد (Wang & Wang 2010; Aflaki Jalali et al. 2016; Boamah et al. 2016) در جدول ۲ معادلات مورد استفاده برای بررسی سینتیک جذب نشان داده شده است.

جدول ۲- معادلات مورد استفاده برای تعیین سینتیک جذب

Table 2. Equations of kinetic models and their parameters

Model	Linearized Equation
Pseudo first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303$
Pseudo second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Intraparticle diffusion model	$q_t = k_1 t^{1/2} + I$
Parameters	
q_e : Equilibrium adsorption capacity, mg/g q_t : Adsorption capacity in time t, mg/g k_1 : the rate constant of the pseudo first order adsorption, 1/min k_2 : the rate constant of the pseudo second order adsorption, g/mgmin	α : the initial adsorption rate, mg/gmin β : the desorption constant, g/mg k_t : intraparticle diffusion rate constant, mg/gmin I : the resistance to mass transfer in the external liquid film

۲-۶- همدماهای جذب

در این بخش، به منظور بررسی رفتار جاذب و تعیین الگوی پیش‌بینی جذب، از همدماهای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادشکوویچ استفاده شد. معادله لانگمیر که نشان‌دهنده جذب بر روی تک لایه است، بر حسب حداکثر ظرفیت جذب شده و غلظت تعادلی به صورت زیر است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

که در این معادله

C_e غلظت تعادلی یون در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم را نشان می‌دهد. پارامتر b ثابت وابستگی^۱ یا ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر گرم است و نشان‌دهنده تمایل مولکول‌های جذب شونده به سطح جاذب است. q_{\max} حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم متناظر با پوشش تک لایه است. برای ارزیابی بیشتر جاذب توسط مدل لانگمیر می‌توان از پارامتر بدون بعد R_L که به صورت زیر تعریف می‌شود، استفاده کرد

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (3)$$

در صورتی که مقدار R_L بین صفر و یک باشد، جذب مطلوب است. اگر بزرگ‌تر از ۱ باشد، جذب نامطلوب و اگر مساوی یک باشد، فرایند جذب خطی و اگر مساوی صفر باشد، جذب غیر قابل برگشت است (Wang & Wang 2010; Zhang et al. 2014).

فرم خطی همدمای جذب فروندلیچ برای جاذب با سطح غیریکنواخت (جذب بر روی چند لایه) به صورت زیر است

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که در آن

K_F ضریب نسبی جذب جاذب بر حسب لیتر بر گرم را نسبت به انرژی پیوند (ظرفیت جذب) نشان می‌دهد و n پارامتر غیرهمگنی

است که مقدار انحراف از جذب خطی را نشان می‌دهد و به عنوان ثابت فروندلیچ نیز شناخته و معرفی می‌شود. پارامتر $1/n$ نشان‌دهنده شدت جذب است. هنگامی که n بین صفر و یک باشد جذب مطلوب است و زمانی که از ۱۰ بزرگ‌تر باشد، همدمای جذب (Zhang et al. 2014; Kasgoz et al. 2006).

مدل همدمای جذب تمکین اثرات گرمای جذب را مورد بررسی قرار داده و عنوان می‌کند که گرمای جذب تمام مولکول‌ها در لایه، به دلیل برهم‌کنش جذب شونده-جاذب به طور خطی کاهش می‌یابد. فرم خطی شده مدل همدمای تمکین توسط معادله زیر داده شده است

$$q_e = \beta \cdot \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

$$\beta = \frac{RT}{b} \quad (6)$$

به طوری که β ثابت ایزوترم تمکین بر حسب ژول بر مول و K_T ثابت پیوند تعادلی بر حسب لیتر بر گرم مربوط به انرژی پیوندی حداکثر است. R ثابت جهانی گاز و $T(K)$ دمای مطلق محلول است. β معرف مقدار گرمای اولیه جذب است و مقدار بیشتر برای آن نشانگر مقدار حرارت بیشتر جذب بوده، که این خود میل ترکیبی بالاتر جاذب را برای جذب نشان می‌دهد (Mittal et al. 2014).

مدل دوینین رادشکوویچ عموماً به منظور پیش‌بینی طبیعت فرایند جذب، اعم از پیش‌بینی شیمیایی یا فیزیکی بودن فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله ریاضی این همدمای جذب به این صورت است (Mittal et al. 2014).

$$\ln q_e = \ln(q_D) - K\varepsilon^2 \quad (7)$$

که در آن

q_e مقدار یون‌های جذب شده در حالت تعادل و q_D ظرفیت اشباع تئوری و مربوط به درجه جذب جذب شونده است. ε پتانسیل پُلانی بر حسب کیلو ژول بر مول است و از معادله زیر به دست می‌آید

² Irreversible

¹ Affinity

حضور نوارهایی مشترک است. بدون شک حضور نوارهای مشترک مربوط به گروه‌های عاملی شرکت نکرده در واکنش‌های شیمیایی در طیف هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز/مونت مورلونیت است که موفق بودن سنتز هیدروژل کامپوزیتی را به اثبات می‌رساند. از این بین می‌توان به ارتعاش کششی پیوند N-H موجود در پل‌های آمونیوم پر سولفات و متیلن بیس اکریل امید که با ارتعاش کششی پیوند O-H کربوکسی متیل سلولز و مونت مورلونیت در عدد موج $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ همپوشانی کرده اشاره نمود. علاوه بر این، نوار موجود در 2920 cm^{-1} حضور پیوندهای C-H و در نتیجه حضور پلیمر را در هیدروژل اثبات می‌کند. مدهای خمشی چهار وجهی برای Si-O-Al و Si-O-Mg نیز به ترتیب در 468 cm^{-1} و 518 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که نشانگر حضور نانوذرات خاک رس در ترکیب هیدروژل نانوکامپوزیتی XG-g-IA/BT است. با توجه به نتایج به دست آمده در ساختار هیدروژل سنتز شده، گروه‌های عاملی مؤثر هر دو ماده کربوکسی متیل سلولز و مونت مورلونیت وجود دارد.

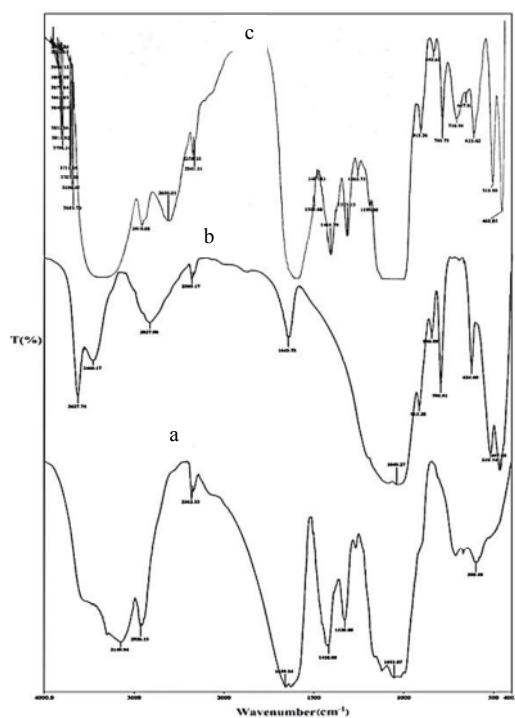


Fig. 1. FTIR spectra for a) Carboxymethyl cellulose b) Clay c) Carboxymethyl cellulose-montmorillonite hydrogel

شکل ۱- طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (a) کربوکسی متیل سلولز (b) خاک رس و (c) هیدروژل کربوکسی متیل سلولز-مونت مورلونیت

$$\varepsilon = RT \ln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \quad (8)$$

که در آن

R ثابت جهانی گازها ($8/314 \text{ J/mol K}$) و T دمای مطلق است. K ثابت دو بینین رادوشکوئیچ (mol^2/J^2) مربوط به انرژی متوسط جذب است

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (9)$$

به طوری که E انرژی متوسط یا انرژی ظاهری و یا در واقع انرژی آزاد مورد استفاده در انتقال یک مولکول جذب شونده از داخل محلول تا سطح جاذب بر حسب ژول بر مول است. اگر مقدار E بین ۸ و ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد، فرایند جذب از تبادل یون شیمیایی پیروی کرده و اگر کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب توسط جذب فیزیکی کنترل می‌شود (Mittal et al. 2014).

مطالعات ترمودینامیکی به منظور درک ماهیت فرایند جذب اهمیت دارد. در مهندسی محیط زیست تغییرات انرژی آزاد استاندارد (ΔG^0 , kJ/mol)، آنتالپی (ΔH^0 , kJ/mol) و انتروپی (ΔS^0 , J/molK) برای فرایند جذب می‌تواند توسط معادلات زیر محاسبه شود (Aflaki Jalali et al. 2016; Boamah et al. 2016)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

که در آن

K_0 ثابت تعادل ترمودینامیکی، R ثابت جهانی گازها ($8/314 \text{ J/mol.K}$) و T دمای مطلق است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR)

برای تعیین گروه‌های عاملی پلیمر، خاک رس مورد استفاده و هیدروژل سنتز شده از طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز استفاده شد (شکل ۱- a تا c). گروه‌های عاملی مشخص شده در ساختار هیدروژل در جدول ۳ آورده شده است. مقایسه این طیف با طیف‌های پلیمر کربوکسی متیل سلولز و خاک رس نشان دهنده

جدول ۳- گروه‌های عاملی مشخص شده در ساختار هیدروژل سنتز شده

Table 3. Functional groups of synthesized hydrogel

Wave number, (cm ⁻¹)	Functional groups
3500-3000	O-H stretching vibration of carboxylic acid and Al-Al-OH
2920	Stretching vibration of C-H from CH ₂ or CH in cellulose
1650	Stretching vibration of C=O related to carboxylic acid
1416 and 1325	C-H bending modes
1199	Stretching vibration of C-O in cellulose
1100	Stretching vibration of Si-O related to montmorillonite clay
915	Bending vibration of Al-Al-OH related to montmorillonite clay
795	Bending vibration of OH in COOH groups
518	Si O Al tetrahedral bending mode
468	Si O Mg tetrahedral bending mode

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی هیدروژل کربوکسی متیل سلولز-مونت موریلونیت (دما ۳۰°C، غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppm، ۰/۱ گرم جاذب، ۲۵ mL محلول)

Table 4. Kinetic parameters of carboxymethyl cellulose-montmorillonite hydrogel (temperature=30°C, initial concentration=1000ppm, adsorbent dosage=0.1g, solution volume=25mL)

Equation type	Parameters			R ²
Pseudo first order	qe(exp)=70.46mg/g	qe(Cal.)= 54.7mg/g	k=0.025 min ⁻¹	0.974
Pseudo second order	qe(exp)=70.46mg/g	qe(Cal.)= 76.9mg/g	k = 0.0012 g mg ⁻¹ min ⁻¹	0.988
Elovich	β=0.088	α=25.12	----	0.922
Intraparticle diffusion	First step	Second step	Third step	
	k _{i1} =4.899	-	k _{i3} =0.064	
	I ₁ =17.67	-	I ₂ =69.22	
	R ² =0.915	-	R ² =0.973	

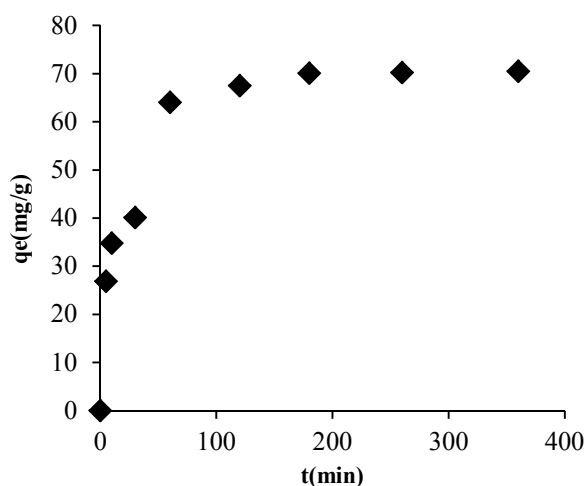


Fig. 2. The effect of contact time on adsorption capacity of copper cation by hydrogel adsorbent (Temperature=30°C, initial concentration=1000ppm, adsorbent amount=0.1g, solution volume =25mL)

شکل ۲- بررسی اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب کاتیون مس توسط جاذب هیدروژل (دما ۳۰°C، غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppm، ۰/۱ گرم جاذب، ۲۵ mL محلول)

۲-۳- تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب کاتیون مس

اثر زمان تماس در فرایند جذب کاتیون مس توسط هیدروژل سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. طبق نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش زمان، ظرفیت جذب نیز بیشتر می‌شود و بعد از ۶۰ دقیقه به ۹۰ درصد از ظرفیت جذب تعادلی می‌رسد و سپس ظرفیت جذب به آرامی افزایش یافته و بعد از ۱۸۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. به نظر می‌رسد در ابتدای فرایند جذب مکان‌های زیادی برای جذب کاتیون مس در کامپوزیت هیدروژل وجود دارد و ظرفیت جذب به سرعت افزایش می‌یابد ولی با گذشت زمان، جایگاه‌های اتصال در کامپوزیت ژل از کاتیون‌های مس اشباع شده و مکان‌های آزاد کمتری برای جذب کاتیون مس باقی می‌ماند و در پایان فرایند جذب و واجد به تعادل دینامیکی می‌رسند. بعد از به تعادل رسیدن، فرایند جذب ممکن است به علت انتقال محدود جرم از محیط مایع به سطح جاذب باشد (Pandey & Mishra 2012; Yan et al. 2011) در پژوهش وانگ و همکاران بر روی جذب مس با استفاده از

کاتیون‌های مس توسط هیدروژل در محیط‌های اسیدی کاهش می‌یابد. زمانی که pH محلول از ۲ تا ۴ افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب کامپوزیت ژل از ۳۱/۵۳ تا ۶۸/۳۲ میلی‌گرم بر گرم به سرعت افزایش یافته و پس از افزایش pH تا ۵، ظرفیت جذب جذب به مقدار اندکی افزایش یافته و به مقدار حداکثر ۷۲/۱۲ میلی‌گرم بر گرم می‌رسد. ظرفیت جذب پایین در محیط اسیدی می‌تواند به دو دلیل باشد: (۱) کربوکسی متیل سلولز یک پلی ساکارید آنیونی است و اغلب مکان‌های اتصال آن آنیونی است و در pH پایین یون‌های H^+ بیشتری با کاتیون‌های Cu^{2+} در محلول برای به دست آوردن این مکان‌های اتصال آنیونی رقابت می‌کنند و واکنش تبادل یون بین یون‌های Cu^{2+} و کاتیون‌های قابل تبادل موجود در کامپوزیت ژل را بسیار مشکل می‌کند. (۲) در pH پایین گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل به فرم $-COOH$ و $-OH$ بوده و در نتیجه تمایلی به جذب کاتیون‌های فلزی مس ندارند (Zhang et al. 2014; Wang et al. 2009). با افزایش pH محدوده ۴ تا ۵ یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل اتفاق افتاده و این گروه‌های عاملی به شکل $-COO^-$ و $-O^-$ در محلول حضور دارند و جذب کاتیون‌های مس افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند در نتیجه برهم کنش الکترواستاتیک بین کاتیون‌های مس و مکان‌های اتصال با بار منفی باشد (Wang & Wang 2010). در حالت کلی با توجه به pH محلول‌های آبی، مس به شکل‌های Cu^{2+} ، $Cu(OH)$ یا $Cu(OH)_2$ در محلول‌های آبی وجود دارد. در pH حدود ۵، حلالیت $Cu(OH)_2$ بالا بوده، بنابراین یون‌های Cu^{2+} اجزای اصلی در محلول هستند. از طرف دیگر، در pH‌های بیشتر از ۵، حلالیت $Cu(OH)_2$ بسیار پایین و رسوب یون‌های مس شایع است. با توجه به تشکیل رسوب $Cu(OH)_2$ در pH متجاوز از ۵، pH برابر ۵، به عنوان pH بهینه برای سایر آزمایش‌ها انتخاب شد (Mittal et al. 2014). یان و همکاران pH بهینه را برای فرایند جذب، ۵ به دست آوردند در حالی که وانگ و همکاران pH بهینه را برای جذب مس، ۶ تعیین کرده‌اند (Yan et al. 2011; Wang et al. 2009).

۳-۵- تأثیر مقدار جاذب

تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف در شکل

هیدروژل کیتوسان-پیوند-اکریلیک اسید-آپولگیت، مقدار زمان تعادل ۶۰ دقیقه برای غلظت اولیه ۱۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. در پژوهش دیگری که توسط یان و همکاران انجام شد، زمان تعادل جذب مس توسط دانه‌های هیدروژلی کربوکسی متیل سلولز-کیتوسان ۱۵۰ دقیقه برای غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر حاصل شد (Yan et al. 2011). در پژوهشی در سال ۲۰۱۳ برای هیدروژل اکریل آمید-اکریلیک اسید با غلظت اولیه ۰/۴۸ میلی مولار، زمان تعادل، ۲۴ ساعت تعیین شد (Badruddoza et al. 2013). بنابراین با مقایسه نتایج به نظر می‌رسد که زمان تعادل به دست آمده همخوانی تقریباً مناسبی با نتایج دیگران دارد.

۳-۳- بررسی سینتیک جذب

نتایج حاصل از بررسی سینتیک داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۴ نشان داده شده است. با مقایسه بین ضرایب همبستگی مدل‌های مختلف می‌توان پی برد که معادله شبه درجه دوم همخوانی بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. بنابراین نرخ به کارگیری جایگاه‌های جذب کننده متناسب با تعداد جایگاه‌های به کار گرفته شده به توان دوم است و سینتیک جذب به صورت فیزیکی است؛ جذب شیمیایی کنترل کننده سرعت واکنش است (Ren et al. 2016). سینتیک شبه درجه دوم در پژوهش‌های دیگر نیز گزارش شده است (Yan et al. 2011; Zhang et al. 2014).

از طرف دیگر نتایج مدل نفوذ داخل ذره برای جاذب سنتز شده نشان می‌دهد که نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ یک خط راست نیست (جدول ۴). نمودار به صورت چند خط حاصل شده است که نشان دهنده کنترل واکنش جذب توسط مکانیسم‌های نفوذ فیلمی و یا واکنش شیمیایی است. از طرف دیگر با توجه به اینکه k_{i1} بزرگ‌تر از k_{i3} است، اولین مرحله که انتقال یون‌های فلزی از محلول به سطح جاذب است، سریع‌تر اتفاق می‌افتد (Rengaraj et al. 2007). نتایج به دست آمده از مدل نفوذ داخل ذره با نتایج افلاکی و همکاران مطابقت دارد (Aflaki Jalali et al. 2016).

۳-۴- تأثیر pH

تأثیر pH بر روی ظرفیت تعادلی جذب کاتیون مس در محدوده ۲ تا ۵ در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب

نتیجه درصد حذف، افزایش می‌یابد. کاهش ظرفیت جذب می‌تواند به دلایل زیر باشد: (۱) افزایش در مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت از محلول، منجر به اشباع نشدن مکان‌های جذب می‌شود؛ (۲) برهمکنش ذره‌ای مثل تراکم ناشی از مقدار بالای جاذب، سبب کاهش در ظرفیت جذب می‌شود؛ (۳) ذرات جاذب در مقادیر بالا منجر به کاهش مساحت سطحی و افزایش طول مسیر انتشار می‌شوند (Aflaki Jalali et al. 2016; Ghanizadeh & Asgari 2009).

نتایج پژوهشی در سال ۲۰۰۸ نیز نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف افزایش و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد (Milosavljevic et al. 2010).

۳-۶- بررسی جذب رقابتی

ظرفیت جذب تعادلی سه کاتیون فلزی سرب، کبالت و مس در داخل محلول آبی به صورت همزمان (جذب رقابتی) و همچنین در محلول‌های جداگانه (جذب تک‌گانه)، در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهد ظرفیت جذب تعادلی سرب نسبت به دو کاتیون فلزی دیگر در هر دو حالت جذب تک‌گانه و جذب رقابتی بالاتر است. دلیل این موضوع می‌تواند به دلیل بالاتر بودن الکترون‌گاتیویته، شعاع یونی و جرم اتمی سرب نسبت به دو کاتیون

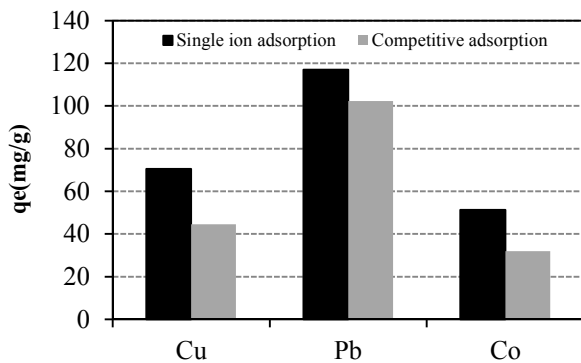


Fig. 5. The competitive adsorption in ternary cations (Pb^{2+} , Co^{2+} and Cu^{2+}) (temperature=30°C, initial concentration=1000ppm, adsorbent amount=0.1g, solution volume =25mL)

شکل ۵- بررسی جذب رقابتی سه کاتیون فلزی (سرب (Pb^{2+}), کبالت (Co^{2+}) و مس (Cu^{2+})) (دما 30°C، غلظت اولیه کاتیون 1000 ppm، 0.1 گرم جاذب، 25 mL محلول)

۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب از 0.05 تا 0.2 گرم ظرفیت جذب از 73/7 به 40 میلی‌گرم بر گرم کاهش یافته است، در حالی که درصد حذف از 14/75 به 32/6 درصد افزایش یافت. با افزایش مقدار جاذب مساحت سطح افزایش یافته و در نتیجه تعداد مکان‌های جذب در دسترس برای برهمکنش جاذب- جذب شونده افزایش یافته و در

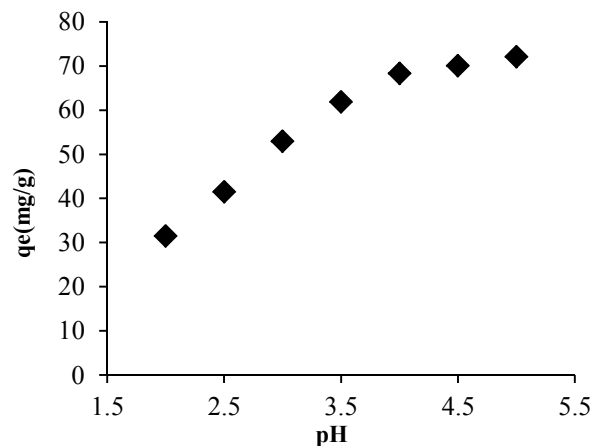


Fig. 3. The effect of pH on adsorption capacity of copper cation (temperature=30°C, contact time=3h, initial concentration=1000ppm, adsorbent amount=0.1g, solution volume =25mL)

شکل ۳- تأثیر مقدار pH بر ظرفیت جذب کاتیون مس (دما 30°C درجه سلسیوس، زمان تماس 3 ساعت، غلظت اولیه 1000 ppm، 0.1 گرم جاذب، 25 میلی لیتر محلول)

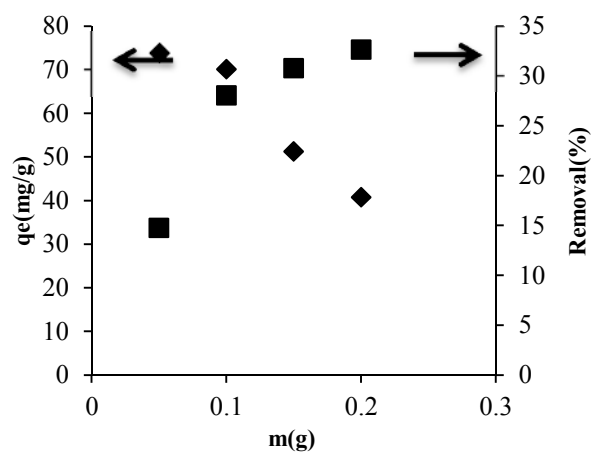


Fig. 4. The effect of adsorbent amount on adsorption capacity of copper cation (temperature=30°C, pH=4.5, initial concentration=1000ppm, solution volume =25mL)

شکل ۴- اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب کاتیون مس (دما 30°C، pH=4.5، غلظت محلول 1000 ppm، 25 mL محلول)

نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه مس، نیروی محرکه گرادیان غلظت در سطح تماس جاذب و محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه مقدار کاتیون مس بیشتری بر روی سطح جاذب جذب شده و ظرفیت جذب تعادلی افزایش می‌یابد (Zhang et al. 2014). از سوی دیگر با افزایش دما ظرفیت جذب کاهش پیدا کرده و بیشترین ظرفیت جذب در دمای صفر درجه سلسیوس به دست می‌آید؛ زیرا با افزایش دما احتمالاً پدیده واجذب رخ داده است (Hosseini-Bardegharai et al. 2010; Barkat et al. 2014). نتایج حسینی و همکاران نیز این موضوع را نشان داده‌اند که کارایی جذب کروم (VI) توسط جاذب رزین o-Toluidine Blue Impregnated XAD-7 با افزایش دما کاهش یافته است (Hosseini-Bardegharai et al. 2010).

۳-۸- بررسی همدمای جذب

پارامترهای مربوط به همدمای جذب در جدول ۵ نشان داده شده است. بر اساس ضرایب همبستگی به دست آمده از مدل‌های مختلف، همدمای لانگمیر بهترین تفسیر را از فرایند جذب مس بر روی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده دارد. بنابراین توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب کاتیون مس به صورت تک لایه‌ای رخ داده است. همچنین پارامترهای K_L و $1/n$ نشان می‌دهند که فرایند به صورت مطلوب

دیگر مس و کبالت باشد (Badruddoza et al. 2013). از سوی دیگر در جذب رقابتی ظرفیت جذب تعادلی هر سه کاتیون نسبت به جذب تکی کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل رقابت بین کاتیون‌های موجود در محیط و در نتیجه کاهش دسترسی به جایگاه‌های اتصال (جذب) بر روی جاذب برای کاتیون‌های موجود در محلول باشد. ماریوسن و همکاران در سال ۲۰۱۵ نشان دادند که درصد حذف سرب بالاتر از مس و آنتیموان است (Mariussen et al. 2015). در پژوهش دیگری که توسط اردم و همکاران انجام شد تمایل به حذف یون‌های دو ظرفیتی توسط زئولیت‌های طبیعی به صورت $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ به دست آمد (Erdem et al. 2004).

۳-۷- تأثیر دما و غلظت اولیه کاتیون مس

نتایج مربوط به تأثیر دما و غلظت اولیه کاتیون مس در شکل ۶

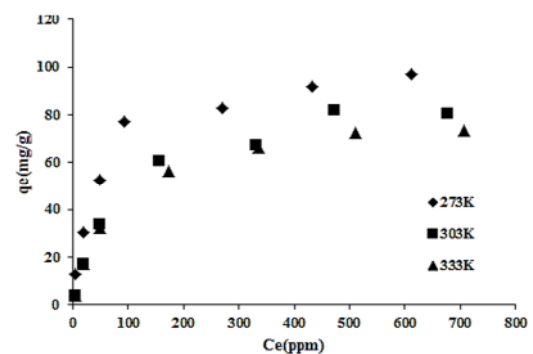


Fig. 6. The effect of initial concentration on adsorption capacity in different temperatures

شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب در دماهای متفاوت

جدول ۵- مقادیر پارامترهای همدمای جذب

Table 5. Isotherm parameters values

Isotherm	Temperature, K	273	303	333
Langmuir	$q_{max}, mg/g$	111.11	100	83.3
	$b, L/mg$	0.022	0.01	0.012
	R_L	0.919-0.069	0.96-0.12	0.95-0.1
	R^2	0.997	0.994	0.999
Freundlich	$K_F, L/g$	9.44	2.53	2.72
	$1/n$	0.391	0.575	0.544
	R^2	0.913	0.94	0.937
Temkin	β	17.48	16.36	14.64
	$K_T, L/g$	0.456	0.22	0.236
	R^2	0.964	0.97	0.981
Dubinin-Radushkevich	$q_D, mg/g$	83.01	66.35	61.49
	$E, KJ/mol$	0.072	0.074	0.075
	R^2	0.881	0.852	0.856

جدول ۶- تغییرات انرژی آزاد استاندارد، آنتالپی و انتروپی

Table 6. Free energy, enthalpy and entropy changes

Thermodynamic parameters	Temperature, K		
	273	303	333
ΔG (J/mol)	-4874	-5038	-5489
ΔH (J/mol)		-2027	
ΔS (J/mol.K)		10.25	

جدول ۷- مقایسه ظرفیت جذب بیشینه هیدروژل‌های نانوکامپوزیت سنتز شده با جاذب‌های دیگر

Table 7. Comparison of maximum adsorption capacity of synthesized nanocomposite with other adsorbents

Adsorbent	q_m (mg/g)	Isotherm	Optimum pH	Temperature, °C	Reference
Carbon nanotube/calcium alginate composites	72.99	Langmuir	5	25	(Li et al. 2010)
Xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite hydrogel	39.06	Langmuir	5.3	25	(Aflaki Jalali et al. 2016)
Carboxymethylated chitosan hydrogel beads	139.27 139.08 139.08	Langmuir	5	21 30 40	(Yan et al. 2011)
Ion exchange resins 1500H	24.57	Langmuir	5	25	(Rengaraj et al. 2007)
Chitosan, itaconic and methacrylic acid hydrogel	122.59 204.37 226.05	Langmuir	5.5	25 37 45	(Milosavljevic et al. 2010)
Poly(methacrylamide-co-acrylic acid)/montmorillonite nanocomposite	49.26	Langmuir	5	25	(Barati et al. 2013)
Pectin-iron oxide magnetic nanocomposite	48.99	Langmuir	5	25	(Gang et al. 2012)
Carboxymethyl cellulose - montmorillonite hydrogel	111.11 100 83.3	Langmuir	5	0 30 60	Present work

نتیجه کاهش انرژی سیستم است (Aflaki Jalali et al. 2016; Boamah et al. 2016)

۳-۹- مقایسه با جاذب‌های دیگر

در جدول ۷ مقادیر ظرفیت جذب ماکسیمم تعدادی از جاذب‌های استفاده شده در جذب Cu^{2+} نشان داده شده است. در مقایسه با جاذب‌های دیگر، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده، بیشترین ظرفیت جذب مناسب در هر سه دمای آزمایش را از خود نشان داده است و با جاذب‌های دیگر قابل رقابت است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش هیدروژل جدیدی با استفاده از کربوکسی متیل سلولز و خاک رس مونت مورلونیت و توسط روش پلیمریزاسیون

انجام شده است (Zhang et al. 2014; Kasgoz et al. 20065). بر اساس مدل دوینین-رادشکویچ مقادیر E به دست آمده برای جاذب سنتز شده کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول است که نشان می‌دهد سازوکار غالب جذب کاتیون مس توسط هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده از نوع فیزیکی است. پندی و همکاران نیز در مطالعه جذب سرب با استفاده از هیدروژل زانتان-پیوند-اتیل اکریلات، مدل ایزوترم لانگمیر را مناسب گزارش کردند (Pandey et al. 2012)

در ادامه نتایج مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۶ نشان داده شده است. علامت منفی انرژی آزاد گیبس و آنتالپی به ترتیب نشان‌دهنده خودبه خودی بودن و گرمازا بودن واکنش جذب است. همچنین علامت مثبت تغییرات انتروپی نشان‌دهنده افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد/مایع در حین فرایند جذب و (۲) تمایل جاذب برای جذب کاتیون مس در محلول در

۴- با افزایش مقدار جاذب و دما ظرفیت جذب کاهش یافت.
 ۵- کامپوزیت هیدروژل سنتز شده با توجه به الکتروننگاتیویته کاتیون‌های موجود در محلول به ترتیب تمایل به جذب سرب، مس و کبالت دارد.
 ۶- حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل همدمای لانگمیر به ترتیب ۱۱۱، ۱۰۰ و ۸۳/۳ میلی‌گرم بر گرم در دماهای ۲۷۳، ۳۰۳ و ۳۳۳ درجه کلونین به دست آمد.
 نتایج همدمای جذب و مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب به صورت فیزیکی، خودبه خودی و گرمازا انجام می‌شود.

رادیکال آزاد سنتز و ساخته شد. ظرفیت جذب کاتیون مس از محلول آبی سولفات مس مورد ارزیابی و نتایج زیر حاصل شد
 ۱- گروه عاملی کربوکسیلات و مدهای خمشی چهار وجهی Si-O-Al و Si-O-Mg در هیدروژل سنتز شده شناسایی شد.
 ۲- ظرفیت جذب در مدت ۱۸۰ دقیقه به تعادل رسید و مدل سینتیکی شبه درجه دوم بیشترین همخوانی را با داده‌های آزمایشگاهی داشت.
 ۳- با افزایش pH از ۲ تا ۵ ظرفیت جذب افزایش پیدا کرد و pH برابر ۵ به عنوان بهینه انتخاب شد.

References

- Aflaki Jalali, M., Dadvand Koohi, A. & Sheykhani, M., 2016, "Experimental study of the removal of copper ions using hydrogels of xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite: Kinetic and equilibrium study", *Carbohydr. Polym.*, 142, 124-132.
- Alyüz, B. & Veli, S., 2009, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 482-488.
- Badruddoza, A.Z.M., Zakir Shawon, Z.B., Jin Daniel, T.W., Hidajat, K. & Uddin, M.S., 2013, "Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater", *Carbohydr. Polym.*, 91, 322-332.
- Barakat, M.A., 2011, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.
- Barati, A., Asgari, M., Miri T. & Eskandari Z., 2013, "Removal and recovery of copper and nickel ions from aqueous solution by poly(methacrylamide-co-acrylic acid)/montmorillonite nanocomposites", *Environment Sciences Pollutant Research*, 20, 6242-6255.
- Barkat, M., Chegrouche, S., Mellah, A., Bensmain, B., Nibou, D. & Boufatit, M., 2014, "Application of algerian bentonite in the removal of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions", *JSEMAT*, 4, 210-226.
- Boamah, P.O., Huang, Y., Hua, M., Onumah, J., Sam-Amoah, L.K., Boamah, P.O., et al., 2016, "Sorption of copper onto low molecular weight chitosan derivative from aqueous solution", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 129, 154-163.
- Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E. & Gholami Ahmad Gorabi, N., 2016 "Fe₃O₄ nanoparticles loaded onto wheat straw: An efficient adsorbent for Basic Blue 9 adsorption from aqueous solution", *Desalination Water Treat.*, 57, 1-12.
- Erdem, E., Karapinar, N. & Donat, R., 2004, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *Journal of Colloid Interface Sciences*, 280, 309-314.
- Gang, J.L., Wang, X.Y., Zeng, G.M., Chen, L., Deng, G.H., Zhang X.R. et al., 2012, "Copper (II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 100-107.

- Ghanizadeh, G. & Asgari, G., 2009, "Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char", *Iranian Journal of Health and Environment*, 2, 104-113.
- Hajilary, N., Vafaie Sefti, M. & Dadvand Koochi, A., 2015, "Experimental study of water shutoff gel system field parameters in multi-zone unfractured gas-condensate reservoirs", *J. Nat. Gas. Sci. Eng.*, 27, 926-933.
- Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z. & Heikkinen, H., 2013, "Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles", *International Journal of Biology Macromol.*, 61, 251-263.
- Hizal, J. & Apak, R., 2006, "Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid", *Appl. Clay Sci.*, 32, 232-244.
- Hosseini-Bandegharai, A., Hosseini, M.S., Sarw-Ghadi, M., Zowghi, S., Hosseini, E. & Hosseini-Bandegharai, H., 2010, "Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI)", *Chemical Engineering Journal*, 160, 190-198.
- Huang, Y., Wu, D., Wang, X., Huang, W., Lawless, D. & Feng, X., 2016, "Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation", *Sep. Purif. Technol.*, 158, 124-136.
- Irani, M., Ismail, H. & Ahmad, Z., 2013, "Preparation and properties of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite superabsorbent hydrogel composites", *Polym. Test.*, 32, 502-512.
- Jiang, Y., Pang, H. & Liao, B., 2009, "Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse", *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1-9.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A. & Yurum, Y., 2000, "Batch removal of Copper(II) and Zinc(II) from aqueous solutions with low rank Turkish Coals", *Sep. Purif. Technol.*, 18, 177-184.
- Kasgoz, H., Kasgoz, A., ahin, U., Temelli, T.Y. & Bayat, C., 2006, "Hydrogels with acid groups for removal of Copper(II) and Lead(II) Ions", *Polymer & Plastic Technology*, 45, 117-124.
- Keren, D. & Havazelet, B.P., 2016, "Composite chitosan hydrogels for extended release of hydrophobic drugs", *Carbohydr. Polym.*, 136, 570-580.
- Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., et al., 2010, "Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites", *Journal of Hazardous Materials*, 177, 876-880.
- Mariussen, E., Johnsen, I.V. & Strømseng, A.E., 2015, "Selective adsorption of lead, copper and antimony in runoff water from a small arms shooting range with a combination of charcoal and iron hydroxide", *Journal of Environment Management*, 150, 281-287.
- Milosavljevic, N.B., Ristic, M., Peric-Grujic, A.A., Filipovic, J.M., Strbac, S.B., Rakocevic, Z.J. et al., 2011, "Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 388, 59-69.
- Mittal, H., Parashar, V., Mishra, S.B. & Mishra, A.K., 2014, "Fe₃O₄ MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 255, 471-482.

- Pandey, S. & Mishra, S.B., 2012, "Microwave synthesized xanthan gum-g-poly(ethylacrylate): An efficient Pb²⁺ ion binder", *Carbohydr. Polym.*, 90, 370- 379.
- Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M. & Cacco, G., 2009, "Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies", *Journal of Environmental Management*, 90, 364-374.
- Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y. & Luo, C., 2016, "Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism", *Carbohydr. Polymer*, 137, 402-409.
- Rengaraj, S., Yeon, J.W., Kim, Y., Jung, Y., Ha, Y.K. & Kim, W.H., 2007, "Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis", *Journal of Hazardous Materials*, 143, 469-477.
- Santiago, F., Mucientes, A.E., Osorio, M. & Rivera, C., 2007, "Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behavior", *Eur. Polymer Journal*, 43, 1-9.
- Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., et al. 2016, "Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: A review", *Desalination Water Treat.*, 57, 1733-1748.
- Wang, C.C., Du, X.D., Li, J., Guo, X.X., Wang, P. & Zhang, J., 2016, "Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A mini-review", *Appl. Catal., B.*, 193, 198-216.
- Wang, W. & Wang, A., 2010, "Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties", *Carbohydr. Polym.*, 82, 83-91.
- Wang, X., Zheng, Y. & Wang, A., 2009, "Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composites", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 970-977.
- Yan, H., Dai, J., Yang, Z., Yang, H. & Cheng, R., 2011, "Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads", *Chemical Engineering Journal*, 174, 586-594.
- Zhang, G., Yi, L., Deng, H. & Sun, P., 2014, "Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent", *Journal of Environmental Sciences*, 26, 1203-1211.
- Zheng, Y. & Wang, A., 2009, "Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite", *Journal of Hazardous Materials*, 171, 671-677.