

سنتز کامپوزیت زانتان/ایتاکونیک اسید/خاک رس و بررسی ساختاری و کاربردی آن در حذف یون مس (II) از محلول آبی

افسانه علی محمدزاده، احمد دادوند کوهی*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این پژوهش هیدروژل‌های کامپوزیتی زانتان - پیوند - ایتاکونیک اسید (XG-g-IA/clay) با استفاده از سه نوع خاک رس مونت مورلونیت (MMT)، بنتونیت (BT) و کائولونیت (KT) برای اولین بار سنتز و برای جذب کاتیون مس از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند. نتیجه‌های طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ پیش و پس از فرایند جذب، مشارکت خاک رس و مونومر ایتاکونیک اسید را درون هیدروژل کامپوزیت ثابت کرد و نشان داد که گروه‌های کربوکسیلات نقش به‌سزایی در جذب کاتیون مس از محلول آبی دارد. نتیجه‌های ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی سطح جاذب نشان داد که ساختار ناهموار سطح جاذب پس از جذب کاتیون‌های مس هموارتر شد. پراکنش لایه نانو ذره‌های خاک رس در ماتریس پلیمر و افزایش سطح موثر جاذب به ترتیب توسط آزمون پراش پرتو ایکس و آزمون BET تعیین شد. بر اساس نتیجه‌های مدل‌های هم‌دم، داده‌های آزمایشگاهی جذب بیش‌ترین تطابق را با مدل همدمای لانگ مویر نشان دادند و برای هیدروژل‌های کامپوزیتی XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MT و XG-g-IA/KT در دمای ۴۵°C و pH=۵، بیش‌ترین ظرفیت جذب به ترتیب ۱۳۳/۶۲، ۱۳۱/۹۶ و ۱۲۵/۶۸ mg/g به‌دست آمد. داده‌های آزمایشگاهی هر سه هیدروژل سنتز شده به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برازش شد. مقدارهای منفی انرژی آزاد استاندارد گیبس و مثبت انتروپی برای هر سه هیدروژل کامپوزیتی نشان داد که فرایند جذب خودبه‌خودی و دلخواه است.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل کامپوزیت؛ زانتان؛ ایتاکونیک اسید؛ جذب کاتیون مس؛ خاک رس.

KEYWORDS: Composite hydrogel; Xanthan; Itaconic acid; Copper cation adsorption; Clay.

مقدمه

مس در مقدار خیلی کم یک ماده مغذی ضروری برای بدن به شمار می‌رود، اما مقدار زیاد آن برای گیاهان، جلبک و انسان سمی می‌باشد. مقدار اضافی مس در مغز و کبد رسوب کرده و با عدم تولید ادرار موجب آسیب به کلیه‌ها خواهد شد؛ ضمن آن که می‌تواند منجر به ایجاد سردرد، کاهش قند خون، افزایش ضربان قلب و تهوع شود. از سوی دیگر در pH پائین، وجود مقدار زیاد مس در آب برای ماهیان سمی است [۵، ۳]. به همین دلیل

ضایعات ناشی از تمیز کردن و آبکاری فلزها، خوردگی و تولید دستگاه‌های الکترونیکی می‌تواند مقدار چشمگیری از فلزهای سنگین سمی و آلوده را به سامانه‌های آبی بیفزاید، به طوری که این امر موجب شده در طول سالیان متمادی با افزایش آلودگی‌های شیمیایی و صنعتی کیفیت آب آشامیدنی کاهش پیدا کند، در نتیجه حذف این مواد از آب‌های آلوده مورد توجه جدی پژوهشگران قرار گرفته است [۴-۱]. در میان فلزهای سنگین،

+E-mail: dadvand@guilan.ac.ir

*عنده دار مکاتبات

جذب فلزهای سنگین قرار گرفته‌اند [۱۷]. این نانوذره‌ها با داشتن ساختار لایه‌ای، سطح ویژه بالا و توانایی تعویض یون به طور گسترده‌ای در ستر هیدروژل‌های کامپوزیتی به کار برده شده‌اند. پرکننده‌های معدنی با ایجاد پیوندهای اضافی باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و دمایی شبکه پلیمری می‌شود. همچنین این دسته از نانومواد ویژگی‌های یگانه‌ای شامل سطح تماس بالا و قابلیت اختلاط با پلیمرهای آب دوست را دارند که باعث گسترش استفاده از آن‌ها شده است. کارایی نانوکامپوزیت‌ها تا حد زیادی به چگونگی پراکنش نانوذره‌ها در زنجیره‌های پلیمر وابسته است. خاک رس، ماده معدنی شامل لایه‌های سیلیکاتی و یون‌های قابل انتقال در بین این لایه‌هاست. جاذبه قوی الکترواستاتیکی بین کاتیون‌های بین لایه‌ای و لایه‌های سیلیکات، رسیدن به پراکنش دلخواه لایه‌ای را مشکل می‌کند. در بلور خاک رس لایه‌های بسیار نازک با ضخامت یک نانومتر و با اندازه‌های چند صد برابر (نسبت اندازه‌ها ده تا هزار نانومتر) با فاصله‌های بیش‌تر از نانومتر از هم قرار دارند. در این لایه‌ها یک صفحه مرکزی با بلورهای هشت وجهی از آلومینا یا منیزیم هیدروکسید بین دو صفحه با بلورهای چهار وجهی سیلیس قرار دارد. اتم‌های اکسیژن صفحه هشت وجهی نیز در صفحه‌های چهار وجهی قرار می‌گیرند [۱۸]. بنابراین برای بر طرف کردن برخی از محدودیت‌های هیدروژل‌ها مانند استحکام دمایی و مکانیکی پایین، پژوهشگران با افزودن نانوذره‌های گوناگون مانند سیلیکا، مونت موریلونیت، بنتونیت، آتاپولگیت و کائولونیت به جای هیدروژل‌ها از هیدروژل‌های کامپوزیتی استفاده کرده‌اند [۲۱-۱۹، ۱۰]. در سال ۲۰۱۰ میلادی، لیو^(۲) و همکاران [۱۰] توانستند با استفاده از هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز - پلی اکریلیک اسید/آتاپولگیت یون سرب را با ظرفیت ۹۹۰mg/g جذب کنند. در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۶ میلادی وانگ^(۳) و وانگ [۱۹] با افزودن آتاپولگیت به ساختار هیدروژل کیتوسان - پلی وینیل الکل توانستند کاتیون مس را با بیش‌ترین ظرفیت ۶۴/۴۷mg/g جذب و ۹۹/۶۱٪ از محیط آبی حذف کنند.

همچنین به تازگی به منظور افزایش کارایی هیدروژل‌ها و کامپوزیت‌ها در فرایند جذب یون‌های فلزی، مونومرهای گوناگونی مانند اکریلیک اسید، ایتاکونیک اسید، متاکریلیک اسید، ۲-اکریل آمید - ۲ - متیل - پروپان سولفونیک اسید و اکریل آمید، با استفاده از

سازمان بهداشت جهانی، بیشینه غلظت قابل پذیرش مس در آب آشامیدنی را ۲ میلی گرم در لیتر توصیه کرده است [۵]. فرایند جذب سطحی به علت توانایی در تولید آب بدون آلودگی، انعطاف‌پذیری در طراحی فرایند و مناسب برای استفاده دوباره، یکی از معمول‌ترین روش‌های حذف فلزهای سنگین از آب‌های آلوده است. بنابراین انتخاب جاذب مناسب، می‌تواند روش مطمئنی برای حذف گونه‌های ویژه‌ای از آلودگی‌ها باشد. جاذب‌های پلیمری به سبب داشتن ویژگی‌هایی همچون ساختار یگانه، قیمت مناسب، موجود بودن به شکل‌های گوناگون، سادگی استفاده، قابلیت استفاده دوباره و مقاومت شیمیایی و مکانیکی بالا، برای بازیابی و حذف کاتیون‌های فلزی بسیار مناسب هستند [۶، ۷]. از آنجا که بیش‌تر هیدروژل‌های مورد استفاده بر اساس پلیمرهای مصنوعی با هزینه تولید بالا و مشکل‌های محیط زیستی روبه‌رو هستند، امروزه پلی ساکاریدهای طبیعی ارزان قیمت و غیر سمی مانند کیتوسان [۸]، آلژینات [۹]، کربوکسی متیل سلولز [۱۰] و پلی وینیل الکل [۱۱]، زانتان [۱۳، ۱۲] به دلیل زیست تخریب‌پذیری و داشتن گروه‌های عاملی COOH و OH، به عنوان پلیمر اصلی و پایه هیدروژل‌ها به کار گرفته شده است.

در بین این پلیمرها، زانتان یکی از پلی ساکاریدهای برون سلولی است که از تخمیر میکروبی ذرت، باگاس نیشکر و برخی دیگر از گونه‌های منسوب به آن در شرایط هوازای و در حضور باکتری *Zanthomonas campestri*^(۱) به دست می‌آید. این پلی ساکارید به دلیل برهمکنش بین زنجیره‌های جانبی آنیونی زانتان با اسکلت پلیمر و همچنین با خودش، در بازه گسترده‌ای از دما و pH ویژگی‌های رئولوژیکی و پایداری بالایی دارد [۱۴]. زانتان در آب سرد و گرم قابل حل بوده و حتی در غلظت‌های پایین ایجاد یک محلول گرانو می‌نماید که باعث صرفه اقتصادی آن می‌شود. یکی از مهم‌ترین برتری‌های استفاده از پلیمر زانتان در تهیه جاذب، زیست تخریب‌پذیر بودن و قابلیت استفاده دوباره آن است [۱۵]. افزون بر این، مطالعه‌ها نشان داده است که مولکول زانتان دارای مکان‌های فعالی برای کی لیت کردن است که در جذب فلزهای سنگین [۱۵، ۱۳] و مواد رنگزا [۱۶] استفاده شده است.

همچنین در میان نانوذره‌های معدنی، ذره‌های خاک رس و سیلیکات‌های لایه‌ای به دلیل قیمت پایین، فراوانی در طبیعت و برهمکنش با آلودگی‌ها به طور گسترده‌ای مورد مطالعه در فرایند

(۱) *Xanthomonas Campestris*

(۳) Wang

(۲) Liu

آمونیم پرسولفات به عنوان آغازگر، مونومر ایتاکونیک اسید و مس (II) کلرید ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) از شرکت مرک تهیه شدند. برای تنظیم pH و آزمون واجذب (احیاء) از محلول ۰/۱ مولار HCl استفاده شد.

روش تهیه هیدروژل کامپوزیت

برای تهیه هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT، نخست آب یونزدایی شده به مدت ۵ دقیقه توسط گاز نیتروژن، برای بیرون کردن اکسیژن محلول در آب، پاکسازی شد. ۰/۷g زانتان پلی ساکارید گام در ۵۰mL آب یونزدایی شده و ۰/۲g نانوذره‌های بنتونیت در ۱۰mL آب یونزدایی شده به صورت جداگانه به مدت ۹۰ دقیقه در دمای محیط همگن شدند. سپس محلول‌های به دست آمده با هم ترکیب و به مدت ۶۰ دقیقه همگن شدند. محلول دارای ۰/۰۲g آمونیم پرسولفات به محلول به دست آمده از مرحله پیش در دمای ۷۰°C افزوده شد. محلول به دست آمده ده دقیقه همزده شد تا رادیکال‌های آزاد تولید شوند و سپس محلول تا دمای ۴۰°C سرد شد و در ادامه محلول دارای ۱g مونومر ایتاکونیک اسید و ۰/۲g عامل شبکه‌ای کننده متیلن بیس اکریل آمید به محلول مرحله پیش افزوده و عمل اختلاط به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰°C ادامه یافت. در پایان فرآورده به مدت ۷ روز در هوای آزاد خشک شد. به منظور خارج ساختن پلیمرهای شبکه‌ای نشده و ناخالصی‌ها، هیدروژل‌های کامپوزیتی تهیه شده به مدت ۵ روز در آب مقطر فراوان غوطه‌ور شدند. هیدروژل‌های متورم شده دوباره در هوای آزاد خشک، به دور از رطوبت و نور برای آزمایش‌های جذب نگهداری شدند. برای تهیه هیدروژل‌های کامپوزیتی XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT به ترتیب از نانوذره‌های مونت مورلونیت و کائولونیت به جای بنتونیت استفاده شد.

دستگاه‌های شناسایی ساختاری نمونه‌ها

دستگاه اسپکتروفوتومتر (Varian Cary 50 bio UV-visible) و دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^(۱) (Bruker, Alpha, USA) به ترتیب برای تعیین غلظت کاتیون مس و آنالیز گروه‌های عاملی موثر جاذب مورد استفاده قرار گرفت. از همزن دورانی (Heidol pH Unimax 1010) و آب یون زدایی شده

روش‌های گوناگونی مانند پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و پرتوافشانی گاما، به پلیمر پایه پیوند زده شده است. این مونومرها به دلیل داشتن گروه‌های عاملی مؤثر (کربوکسیلات، سولفونات و/یا آمید) در فرایند جذب می‌توانند منجر به افزایش قدرت جذب جاذب پلیمری شوند [۲۵-۲۲]، ۱۲. میلانویچویچ^(۱) و همکاران [۲۳] در سال ۲۰۱۱ میلادی موفق به سنتز هیدروژل کیتوسان- ایتاکونیک اسید - متاکریلیک اسید با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد شدند که توانایی جذب ۱۲۲mg/g از مس را دارا بود. کایرس^(۲) و همکاران [۲۲] در سال ۲۰۱۴ میلادی با پیوند زدن ایتاکونیک اسید به کیتوسان، توانستند ظرفیت جذب سرب و کادمیم را به ترتیب از ۹۲ به ۱۲۴mg/g برای سرب و از ۳۳۱ به ۴۰۵mg/g برای کادمیم افزایش دهند. همچنین در سال ۲۰۱۶ میلادی آنتیج^(۳) و همکاران [۲۴] با استفاده از هیدروژل پلی(۲) - هیدروکسی اتیل اکریلات و ایتاکونیک اسید) توانستند کاتیون سرب را با بیشترین ظرفیت جذب ۳۹۲mg/g از محلول آبی حذف کنند.

با توجه به مطالعه‌های انجام شده تاکنون مونومر ایتاکونیک اسید همراه با پلیمر زانتان به عنوان جاذب یون مس مورد استفاده قرار نگرفته است. همچنین در بیش‌تر هیدروژل‌های کامپوزیتی مورد استفاده در فرایند جذب از یک نوع خاک رس استفاده شده و تأثیر نوع خاک رس بر روی ظرفیت جذب هیدروژل کامپوزیتی مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این مطالعه با به‌کار بردن روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، هیدروژل کامپوزیتی نوین زانتان/ایتاکونیک اسید با شرکت دادن سه نوع خاک رس رایج شامل مونت مورلونیت، بنتونیت و کائولونیت، نخست سنتز و پس از تعیین ویژگی ساختاری و ریخت شناسی سطح کامپوزیت سنتز شده با استفاده از آزمون‌های FT-IR، XRD، BET و SEM، تأثیر پارامترهای گوناگون مانند نوع خاک رس، pH اولیه محلول Cu^{2+} ، زمان تماس، مقدار جاذب و دما در حذف یون مس از محلول آبی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و وسایل شناسایی نمونه‌ها

پلی ساکارید زانتان گام با جرم مولکولی 15×10^6 و نانوذره‌های خاک رس مونت مورلونیت، بنتونیت و کائولونیت از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد. متیلن بیس اکریل آمید به عنوان شبکه کننده،

(۱) Milosavljević

(۲) Kyzas

(۳) Antić

(۴) Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR

کامپوزیت‌های سنتز شده جداگانه در ۵۰mL محلول مس با غلظت ۲۰۰mg/L در pH گوناگون (۲ الی ۵) و دمای ۲۵°C با دور ۱۲۵rpm قرار داده شد و بعد از ۵ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه UV-Vis اندازه گیری و با استفاده از معادله‌ی (۱) ظرفیت تعادلی جذب هر کدام از نمونه‌ها جداگانه تعیین شد.

اثر تغییر مقدار جاذب

از آنجا که مقدار جاذب هزینه کلی فرایند جذب را کاهش می‌دهد، یکی از فاکتورهای بسیار مهم در فرایند جذب است. اثر مقدارهای گوناگون هر کدام از کامپوزیت‌های سنتز شده (۰٫۰۳۵، ۰٫۰۷۵، ۰٫۱، ۰٫۱۲g) روی ظرفیت جذب در شرایط (غلظت اولیه ۲۰۰mg/L، حجم ثابت ۵۰mL، pH=۵، سرعت ۱۲۵rpm، دمای ۲۵°C و به مدت ۵ ساعت) مورد ارزیابی قرار گرفت.

آزمون‌های سینتیکی (بررسی زمان تماس)

برای پی بردن به زمان مورد نیاز برای رسیدن به حالت تعادل، ده نمونه ۰٫۱g از هر سه نوع جاذب و هریک به صورت جداگانه در ۵۰mL محلول آبی حاوی کاتیون مس، با غلظت ۲۰۰mg/L در همزن دورانی با دور ۱۲۵rpm و در دمای ۲۵°C قرار داده شد. در زمان‌های ۱۰، ۲۵، ۴۵، ۷۰، ۱۰۰، ۱۴۵، ۱۹۵، ۲۳۵، ۲۵۵ و ۳۰۰ دقیقه غلظت مس در محلول توسط دستگاه UV-Vis تعیین شد. از سوی دیگر به منظور درک بهتر از سینتیک جذب و ارایه یک مدل که مقدار یون‌های جذب شده را در طول فرایند تخمین بزند، از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ داخل ذره‌ای استفاده شد. شکل خطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت زیر است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

به طوری که q_e و q_t ظرفیت جاذب (mg/g) در زمان تعادل و در لحظه t ، k_1 (1/min) و k_2 (g/mg min) به ترتیب ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند [۹]. با توجه

برای تهیه تمام محلول‌ها و از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^(۱) مدل XL30 فیلیس هلند برای بررسی تغییر ریخت شناسی سطح کامپوزیت، ژل سنتز شده پیش و پس از جذب استفاده شد. تأثیر افزودن سه نوع نانوذره خاک رس بر روی سطح ویژه و اندازه حفره‌های جاذب‌های سنتز شده با استفاده از آزمون BET توسط جذب گاز نیتروژن در دمای ۱۹۶°C- با استفاده از دستگاه BELSORP-mini II ساخت شرکت BEL ژاپن تعیین شد (نمونه‌ها نخست به مدت ۶ ساعت در شرایط خلاء و در دمای ۱۳۰°C گازدایی شدند). همچنین به منظور شناسایی و چگونگی پراکنش نانوذره‌های خاک رس در جاذب‌های سنتز شده، تجزیه فازی نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس^(۲) (XRD) مدل EQUINOX 3000 ساخت شرکت INEL فرانسه و با استفاده از لامپ مس انجام شد.

تعیین مقدار ظرفیت جذب کاتیون مس

ظرفیت جذب کاتیون مس با استفاده از روش ناپیوسته تعیین شد. بدین ترتیب که مقدار مشخصی از جاذب سنتز شده در هر آزمایش (با توجه به نوع آزمایش) در ۵۰mL محلول مس با غلظت مشخص و در دمای تعیین شده قرار داده شد و با سرعت ۱۲۵rpm به صورت دورانی هم‌زده شد. ضمن آن‌که در فاصله‌های زمانی گوناگون غلظت یون در محلول توسط دستگاه UV-Vis اندازه گیری و با استفاده از معادله زیر ظرفیت جذب محاسبه شد [۲۳]:

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

q_t ظرفیت جذب در هر لحظه بر حسب C_i و C_t mg/g به ترتیب غلظت اولیه و هر لحظه کاتیون مس در محلول بر حسب V mg/L حجم محلول بر حسب L و m مقدار جاذب بر حسب گرم است. برای محاسبه ظرفیت جذب تعادلی (q_e) به جای C_t از غلظت تعادلی C_e استفاده شد.

اثر pH اولیه محلول

pH محلول یون فلزی نقش مهمی در تمامی فرایندهای جذب، به ویژه درصد حذف و ظرفیت جذب بازی می‌کند. برای تعیین pH بهینه، ۵ نمونه ۰٫۱g از هر کدام از هیدروژل

(۱) Scanning Electron Microscope, SEM

(۲) X-Ray Powder Diffraction, XRD

همدمای لانگ مویر

معادله خطی همدمای لانگ مویر بر حسب بیشترین ظرفیت جذب شده و غلظت تعادلی به صورت زیر است [۱۳]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (5)$$

C_e غلظت تعادلی یون در محلول (mg/L) و q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) را نشان می‌دهد. پارامتر K_L ثابت وابستگی^(۱) یا ثابت لانگ مویر (L/mg) نامیده می‌شود و نشان دهنده تمایل مولکول‌های جذب شونده به سطح جاذب است. q_{\max} بیشترین ظرفیت جذب (mg/g) متناظر با پوشش تک لایه است. هر چه ثابت لانگ مویر K_L بزرگ‌تر باشد، سطح بیش‌تری با مولکول‌های جذب شونده پوشیده می‌شود که این امر به دلیل میل قوی‌تر مولکول‌های جذب شونده به سطح جاذب است. پارامتر مهم دیگر در بررسی فرایند جذب، ضریب جداسازی (R_L) است که نشان دهنده دلخواه بودن فرایند جذب بوده و توسط معادله زیر بیان می‌شود [۱۳]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (6)$$

به طور کلی اگر $R_L > 1$ باشد، همدمای نامناسب، $R_L = 1$ نشان دهنده همدمای خطی، $0 < R_L < 1$ و $R_L = 0$ به ترتیب نشان‌دهنده همدمای مناسب و بازگشت‌ناپذیر است.

همدمای فروندلیچ

یک معادله تجربی است که برای جاذب‌های غیرهمگن به کار برده می‌شود. براساس این همدمای سطح از نظر انرژی، توزیع غیر یکنواخت دارد و مکان‌هایی که انرژی یکسانی دارند، در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند [۲۶]. شکل خطی این معادله به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

K_F ضریب نسبی جذب جاذب (L/g) و n پارامتر غیرهمگنی است که مقدار انحراف از جذب خطی را نشان می‌دهد و به عنوان ثابت فروندلیچ نیز شناخته و معرفی می‌شود. از سوی دیگر در این مدل مقدار $1/n$ امکان استفاده از یک جاذب خاص در همه بازه‌های غلظت جذب‌شونده را پیش‌بینی می‌کند. اگر مقدار $1/n$ کوچک‌تر از یک باشد، جاذب در تمام بازه‌های غلظت جذب‌شونده

به آن که مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نمی‌توانند به خوبی سازوکار نفوذ را تعیین کنند، بنابراین داده‌ها با استفاده از مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که شکل خطی این مدل به صورت زیر است [۲۶]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + 1 \quad (4)$$

k_i (mg/g min) ثابت سرعت نفوذ داخل ذره‌ای است. اگر نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ خطی باشد و از مبدأ بگذرد، نفوذ درون ذره‌ای کنترل کننده سرعت انتقال جرم است. اگر این نمودار از مبدأ عبور نکند، عرض از مبدأ ظاهر شده (I) مقاومت در مقابل انتقال جرم در فیلم مایع خارجی را نشان می‌دهد. همچنین اگر نمودار به صورت چند خط باشد، نشان‌دهنده کنترل فرایند جذب توسط مرحله‌های بیش‌تری شامل نفوذ فیلمی، نفوذ داخل ذره‌ای و واکنش شیمیایی است [۲۷-۲۹].

اثر دما

به منظور اثر تغییرهای دما، ۳ نمونه ۰/۱g از جاذب‌های سنتز شده هر کدام به صورت جداگانه در ۵۰mL محلول آبی حاوی کاتیون مس با غلظت ۲۰۰mg/L در همزن دورانی با دور ۱۲۵rpm و در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵°C به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

مدل‌های همدمای جذب و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

برای بررسی رفتار جاذب در حذف فلزهای سنگین و رسم همدمای جذب از روش‌های گوناگونی استفاده می‌شود. بیش‌تر این روش‌ها، شامل آزمایش در حالت ناپیوسته است. روش اول شامل استفاده از محلول با غلظت اولیه ثابت و استفاده از مقدار جاذب متغیر و روش دوم شامل استفاده از مقدار جاذب ثابت و محلول با غلظت اولیه متغیر است. در این پژوهش، برای بررسی رفتار جاذب و تعیین الگوی پیش‌بینی جذب، از روش دوم و همدمای لانگ مویر، فروندلیچ و دوینین - رادوشکویچ استفاده شد. بدین منظور ۰/۱g از هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده هر کدام جداگانه در ۵۰mL محلول مس با غلظت اولیه گوناگون (۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰mg/L) در pH برابر ۵ در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵°C قرار داده شد و پس از ۵ ساعت غلظت کاتیون مس توسط دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری و با استفاده از معادله (۱) ظرفیت جذب تعادلی هر کدام جداگانه تعیین شد.

(۱) Affinity

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

K_c می‌تواند از رسم نمودار $\ln(q_e/C_e)$ بر حسب q_e و برون یابی q_e به صفر به دست آید. تغییرهای انرژی آزاد استاندارد گیبس $(\Delta G^\circ, \text{kJ/mol})$ ، فرآیند جذب می‌تواند توسط معادله زیر محاسبه شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (13)$$

همچنین آنتالپی و آنتروپی استاندارد برای فرایند جذب از معادله وانتهوف از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\ln(K_c) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (14)$$

به طوری که R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K) و T دمای مطلق بر حسب کلون است [۲۹].

بررسی قابلیت استفاده دوباره جاذب

به منظور بررسی قابلیت احیا و استفاده دوباره نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، ظرفیت جذب جاذب‌ها پس از دو بار احیاء شدن بررسی شد. به طور خلاصه، پس از هر مرحله از فرایند جذب، جاذب در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکلریک اسید قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس جاذب توسط آب یون‌زدایی شده به طور کامل شستشو داده شد تا زمانی که pH آب تغییری نکرد. ظرفیت جذب جاذب در هر مرحله توسط معادله (۱) محاسبه شد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مربوط به پلیمر زانتان گام، مونومر ایتاکونیک اسید، خاک رس بنتونیت (به عنوان نمونه از نانوذره‌های استفاده شده) و هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف پلیمر زانتان گام (شکل ۱-الف) پهنای باند در $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ به سبب ارتعاش کششی گروه‌های O-H، ارتعاش کششی پیوندهای C-H در 2920 cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند C=O مربوط به گروه‌های استری $(-\text{CO}_2\text{R})$ در 1727 cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند C=O گروه‌های اسیدی $(-\text{CO}_2\text{H})$ در 1620 cm^{-1} ، ارتعاش خمشی C-H مربوط به گروه‌های $-\text{CH}_3$ ، $-\text{CH}_2$ و $-\text{CH}$ در $1370-1460 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش کششی C-O در $1020-1180 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود [۳۰].

مورد مطالعه قابل استفاده است، در حالیکه اگر $1/n$ بزرگ‌تر از یک باشد، جاذب فقط برای غلظت‌های بالاتر مفید خواهد بود [۲۶].

هم‌دمای دویینین-رادوشکویچ

شکل خطی این مدل هم‌دمای به صورت زیر است:

$$\ln q_e = \ln(q_D) - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (8)$$

q_e مقدار یون‌های جذب شده در حالت تعادل و q_D ظرفیت اشباع تئوری و مربوط به درجه جذب جذب شونده است. K_{DR} ثابت دویینین - رادوشکویچ $(\text{mol}^2/\text{J}^2)$ مربوط به انرژی متوسط جذب است. ε پتانسیل پلانی (J/mol) است که از معادله (۹) محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (9)$$

به طوری که R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K) و T دمای مطلق بر حسب کلون است. انرژی متوسط یا انرژی ظاهری و یا در واقع انرژی آزاد مورد استفاده در انتقال یک مولکول جذب‌شونده از داخل محلول تا سطح جاذب (E, kJ/mol) از معادله (۱۰) به دست می‌آید [۱۵]:

$$E = (2K_{DR})^{-1/2} \quad (10)$$

اگر مقدار E بین ۸ تا 16 kJ/mol باشد، فرایند جذب از تبادل یون شیمیایی پیروی کرده و اگر کم‌تر از 8 kJ/mol باشد، جذب به صورت فیزیکی انجام می‌شود [۱۵].

پارامترهای ترمودینامیکی

مطالعه ترمودینامیکی به منظور فهم ماهیت فرایند جذب اهمیت زیادی دارد. ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_c) به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۲]:

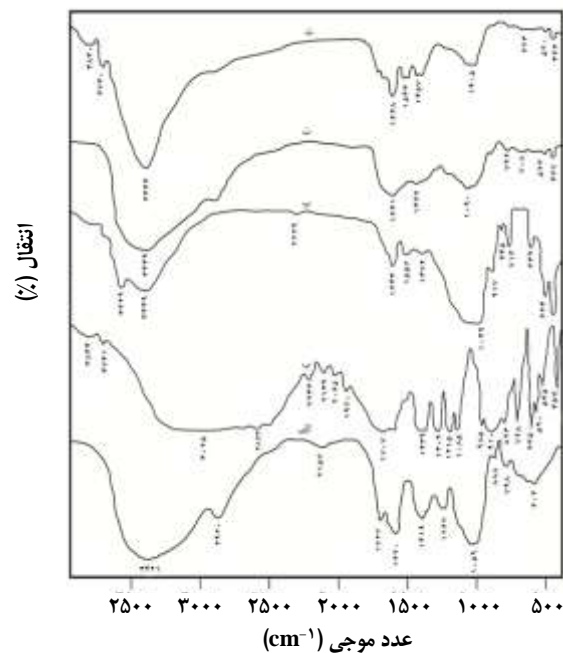
$$dK_c = \frac{v_s q_e}{v_e C_e} \quad (11)$$

q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، v_s ضریب فعالیت جذب‌شونده، v_e ضریب فعالیت محلول در حالت تعادل است. هنگامی که غلظت جذب شونده در محلول به صفر میل کند، ضریب فعالیت به سمت یک میل می‌کند و معادله (۱۱) به صورت زیر ساده می‌شود:

هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT می‌باشد 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 آمید که با ارتعاش کششی پیوند O-H زانتان گام و بنتونیت در عدد موج 3449cm^{-1} همپوشانی کرده، اشاره نمود. همچنین پهنای نوار دیده شده در $2500-3500\text{cm}^{-1}$ نشان دهنده حضور فعال گروه‌های کربوکسیلیک اسید ایتاکونیک اسید در ژل است. افزون بر این، نوار موجود در 2920cm^{-1} حضور پیوندهای C-H و در نتیجه حضور زانتان گام را در هیدروژل کامپوزیتی اثبات می‌کند. همچنین نوارهای دیده شده در $1300-1466\text{cm}^{-1}$ (مربوط به ارتعاش‌های خمشی C-H) و نوار ارتعاشی در 1090cm^{-1} (مربوط به ارتعاش‌های خمشی C-O زانتان گام) حضور این گروه‌ها را به شکل دست نخورده در هیدروژل کامپوزیتی نشان می‌دهد. مدهای خمشی چهار وجهی برای Si-O-Mg و Si-O-Al نیز به ترتیب در 467cm^{-1} و 523cm^{-1} ظاهر شده‌اند که نشانگر حضور نانوذره‌های خاک رس در ترکیب هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT است.

اما نکته دارای اهمیت در اثبات چگونگی شرکت ایتاکونیک اسید در ژل شدن، نوار مربوط به ارتعاش‌های کششی C=C است که در طیف خود ترکیب در 1650cm^{-1} ظاهر شده بود، در حالی که در کامپوزیت XG-g-IA/BT غایب است. این مشاهده به خوبی مؤید این مطلب است که پیوندهای دوگانه کربنی ایتاکونیک اسید در واکنش با رادیکال‌های اکسیژنی شرکت و در اتصال بافت‌های زنجیری ژل نقش اساسی را بازی کرده‌اند. همچنین نکته دیگر قابل بحث، شیفت نوار ناحیه ارتعاش‌های خمشی C-H به عددهای موج بالاتر است که می‌توان آن را ناشی از همپوشانی ارتعاش‌های یاد شده با ارتعاش خمشی N-H موجود در پل‌های متیلن بیس اکریل آمیدی هیدروژل دانست. افزون بر این، نوار قوی 1641cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی C=O آمیدی موجود در کامپوزیت است که حضور تعداد زیادی از گروه‌های آمیدی را در سراسر کامپوزیت XG-g-IA/BT نشان می‌دهد. با توجه به مطالب اشاره شده، در شکل ۲ شمای پیشنهادی تشکیل هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/clay نشان داده شد.

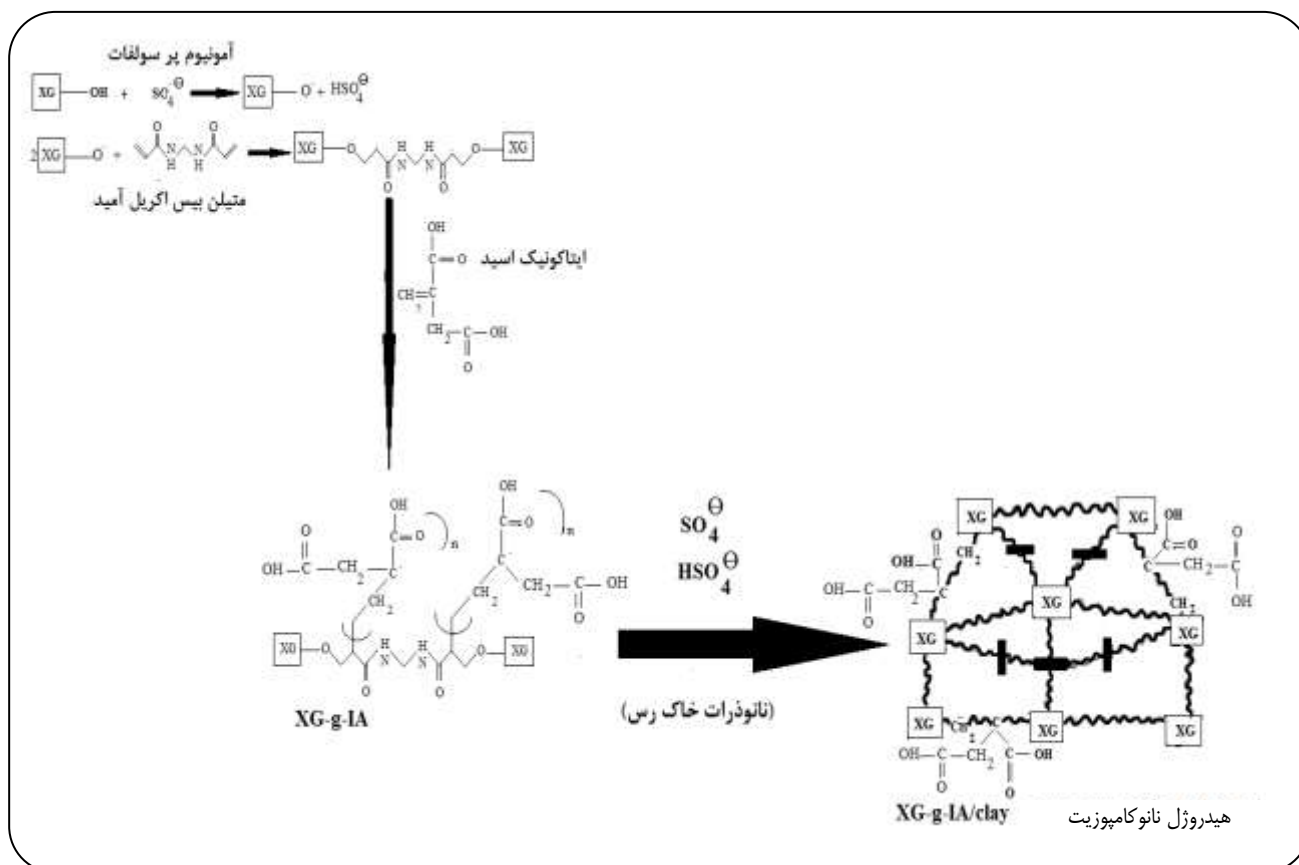
طیف FT-IR نمونه XG-g-IA/BT پس از فرایند جذب در شکل ۱ - ث نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، بارزترین تفاوت بین این طیف و طیف کامپوزیت پیش از جذب، پهنای ناحیه $2500-3500$ است که پس از جذب یون مس،



شکل ۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (الف) پلیمر زانتان گام، (ب) مونومر ایتاکونیک اسید، (پ) خاک رس، هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT (ت) پیش از جذب و (ث) پس از جذب

در طیف مونومر ایتاکونیک اسید (شکل ۱ - ب) پهنای باند در $2300-3600\text{cm}^{-1}$ به سبب ارتعاش‌های کششی گروه‌های O-H، ارتعاش کششی پیوندهای C=O گروه‌های اسیدی (-CO₂H) در 1707cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند C=C در 1650cm^{-1} ، ارتعاش خمشی C-H گروه‌های -CH₂ و -CH در $1436-1308\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-O در $1165-1215\text{cm}^{-1}$ و ارتعاش خمشی =CH₂ در 913cm^{-1} دیده می‌شود. همچنین طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مربوط به خاک رس بنتونیت (شکل ۱ - پ) نشان دهنده ارتعاش کششی Al-Al-OH در عدد موج 3629cm^{-1} ، ارتعاش کششی O-H آب جذب شده در $2500-3500\text{cm}^{-1}$ ، فرکانس‌های ارتعاش خمشی O-H آب جذب شده در 1942cm^{-1} ، ارتعاش خمشی Al-Al-OH در 917cm^{-1} ، ارتعاش خمشی Si-O-Mg در 467cm^{-1} و مد خمشی چهار وجهی برای Si-O-Al در 523cm^{-1} است [۳۱].

طیف هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT در (شکل ۱ - ت) دیده می‌شود. مقایسه این طیف با طیف‌های پلیمر زانتان گام، مونومر ایتاکونیک اسید و خاک رس بنتونیت نشان دهنده حضور نوارهایی مشترک می‌باشد. بدون شک این موضوع مربوط به گروه‌های عاملی شرکت نکرده در واکنش‌های شیمیایی در طیف



شکل ۲- شمای تشکیل هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی XG-g-IA/clay.

جاذب به صورت یک لایه همگن بدون خلل و فرج (پستی و بلندی) تبدیل شده است. تغییرهای ایجاد شده بر روی سطح جاذب نشان دهنده برهمکنش بین جاذب و جذب شونده است [۲۸].

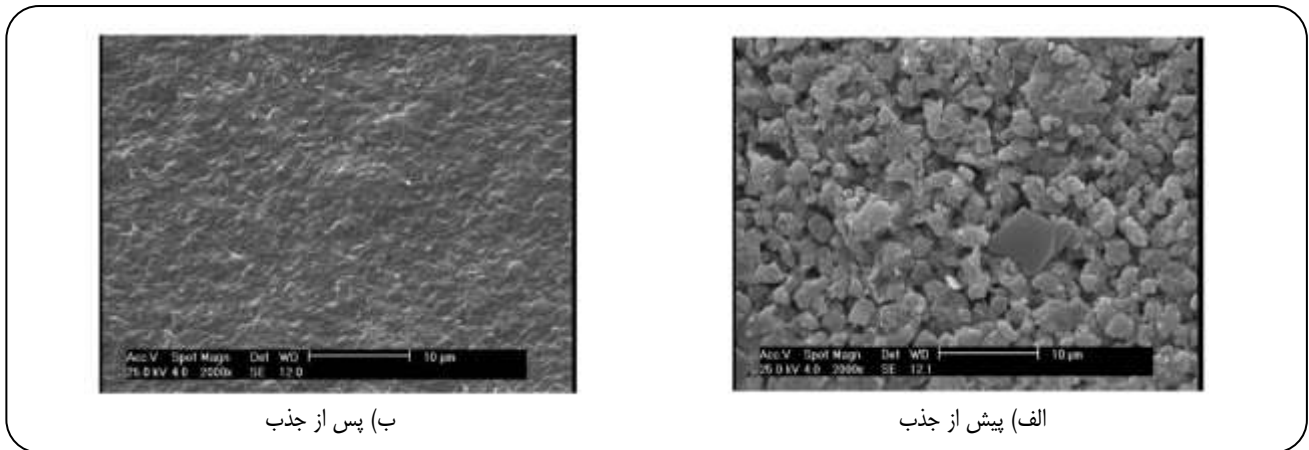
آزمون پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه خاک رس بنتونیت و هیدروژل نانوکامپوزیتی XG-g-IA/BT در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک مشخصه بنتونیت در $2\theta=7^\circ$ با فاصله بین صفحه‌ها $(d\text{-spacing}=12/5^\circ\text{A})$ در شکل ۴ مشخص است. از سوی دیگر در نمونه نانوکامپوزیت XG-g-IA/BT پیک مشخصه بنتونیت به زاویه کوچک‌تری منتقل شده و در $2\theta=4/68^\circ$ ظاهر شده است و همچنین فاصله بین صفحه‌ها از $12/5$ به $18/8$ با اندازه 50% افزایش یافته است؛ این انتقال نشان دهنده یک برهمکنش ضعیف بین بنتونیت و پلیمر زانتان است که منجر به تغییر در ساختار بلوری بنتونیت شده است. نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه وانگ و وانگ [۳۲] و ژرو و همکاران [۳۳] همخوانی دارد.

به نواری تیزتر در بازه‌ی $3000-3500\text{cm}^{-1}$ تبدیل شده است. از بین رفتن پهنای $3000-2500\text{cm}^{-1}$ نشان دهنده این موضوع است که پیوندهای O-H کربوکسیلیک اسیدی با O-Cu تعویض شده‌اند و به خوبی درگیر شدن گروه‌های COOH- را از سر اکسیژن به یون‌های مس تأیید می‌نماید و بیانگر نقش این گروه عاملی در جذب یون‌های مس است.

آنالیز SEM

با توجه به ساختار یکسان نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش تنها نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز SEM پیش و پس از جذب نمونه XG-g-IA/BT در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود سطح جاذب پیش از جذب دارای ناهمگنی‌ها و حفره‌های زیادی می‌باشد که می‌تواند نشان دهنده توانایی جاذب در جذب کاتیون مس باشد. تغییرهای ایجاد شده در سطح جاذب (تراکم یون‌های جذب شده) پس از جذب به خوبی بیانگر برهمکنش بین جاذب و آلاینده (کاتیون مس) بوده و سطح



شکل ۳- نتیجه‌های آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (الف قبل و ب) بعد از فرایند جذب.

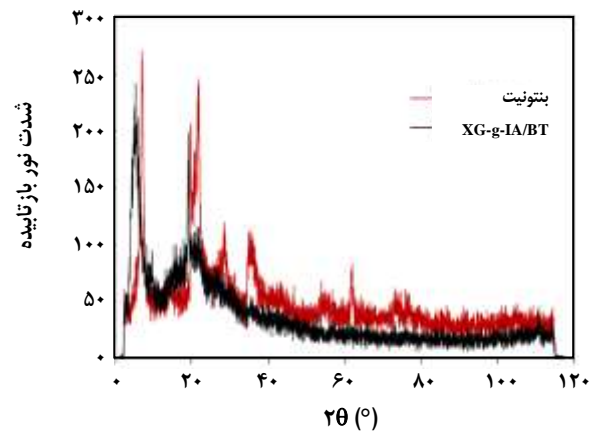
افزایش فاصله بین صفحه‌ها نشان می‌دهد که ساختار به دست آمده در نانوکامپوزیت XG-g-IA/BT به صورت لایه‌ای بوده است [۳۴].

آزمون BET

نتیجه‌های به دست آمده از آزمون BET برای پلیمر زانتان و سه نمونه نانوکامپوزیت سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. مطالعه‌های پیشین نشان داده است که سطح مؤثر ذره‌های خاک رس بنتونیت، مونت مورلونیت و کائولونیت (تحت دمای ۱۱۰ تا ۳۰۰°C) به ترتیب کوچک‌تر از ۴۰، ۹۰ و ۳۰ m²/g است [۳۵، ۳۶]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن نانوذره‌های خاک رس به شبکه پلیمری سطح مؤثر و حجم حفره‌ها افزایش یافته است و در این میان تأثیر بنتونیت و مونت مورلونیت بیش‌تر از کائولونیت بوده است.

تأثیر زمان تماس

نتیجه‌های به دست آمده از ظرفیت جذب به دست آمده از این آزمون، در شکل ۵ نشان داده شده است. با بررسی نتیجه‌های به دست آمده، دیده می‌شود که پس از گذشت ۲۵ دقیقه، ۵۰٪، ۴۷٪ و ۴۰٪ از جذب به ترتیب در جاذب‌های XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT انجام شده و سپس این روند کند شده به طوری که پس از گذشت ۳۰۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. افزایش سریع ظرفیت جذب در ابتدای فرایند جذب به دلیل حضور تعداد جایگاه‌های خالی در دسترس کاتیون مس در فاصله زمانی ابتدایی است



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس بنتونیت و هیدروژل نانوکامپوزیتی XG-g-IA/BT.

از سوی دیگر ریخت شناسی نانوکامپوزیت‌های پلیمری با دو اصطلاح میان لایه‌ای شدن^(۱) و لایه لایه شدن^(۲) توصیف می‌شود. ساختار میان لایه‌ای ساختاری چندلایه و منظم است که در آن زنجیره‌های طولانی پلیمر به درون فضای آزاد بین لایه‌های سیلیکات نفوذ کرده‌اند. ساختار لایه لایه که به آن ساختار گسیخته هم گفته می‌شود، هنگامی تشکیل می‌شود که لایه‌های مجزای سیلیکات نزدیک هم نبوده و امکان اندرکنش با کاتیون‌های لایه‌های مجاور وجود ندارد. در این ساختار لایه‌های سیلیکات از نظم کم‌تری برخوردارند. در ساختار لایه لایه‌ای، لایه‌های سیلیکات به صورت تصادفی درون زنجیره‌های پلیمری توزیع شده‌اند و نظم و شکل ساختاری خود را از دست داده‌اند.

(۱) Intercalation

(۲) Exfoliation

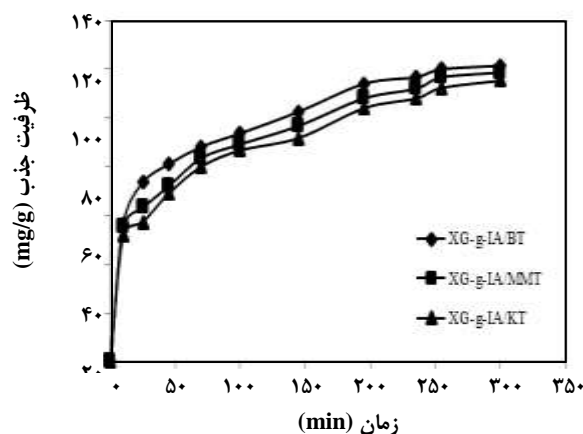
جدول ۱- سطح مؤثر، حجم حفره‌ها و اندازه حفره‌های زانتان و سه نمونه نانوکامپوزیت سنتز شده.

ماده	سطح مؤثر (m ² /g)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)
هیدروژل زانتان	۰٫۶۱	۰٫۱۴
XG-g-IA/BT	۵۲٫۸۹	۱۲٫۱۵
XG-g-IA/MMT	۱۳٫۷۸	۳٫۱۶
XG-g-IA/KT	۳٫۴۳	۰٫۷۸

خط از مرکز و چند خطی بودن نمودار حاصله، نفوذ فیلمی، نفوذ درون ذره‌ای و یا واکنش شیمیایی می‌توانند فرایند سرعت جذب را کنترل کنند. در این مطالعه با توجه به اینکه k_{i1} بزرگ‌تر از k_{i2} است، اولین مرحله جذب که انتقال یون‌های فلزی از محلول به سطح جاذب است (نفوذ فیلمی)، سریع‌تر از مرحله‌ی دیگر اتفاق می‌افتد (جدول ۱). از سوی دیگر نمودار به دست آمده از مرکز عبور نکرده است و در نتیجه نفوذ درون ذره ای کنترل کننده سرعت فرایند جذب نیست [۳۸، ۳۹]. نمودار یک خمیدگی در انتهای فرایند جذب از خود نشان می‌دهد که مربوط به اثر لایه مرزی نفوذ یا اثرهای انتقال جرم بیرونی می‌باشد [۳۸]. نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های *انگه*^(۱) و *فتیناتان*^(۲) [۱] در فرایند جذب کاتیون مس توسط دانه‌های شبکه‌ای شده کیتوسان - آلژینات همخوانی دارد.

اثر تغییر مقدار جاذب

اثر تغییر مقدار جاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش مقدار جاذب تا مقدار ۰٫۱g، ظرفیت جذب کاهش و به تقریب از مقدار جاذب مستقل شده و به ترتیب به مقدار ثابت ۱۲۱٫۴۴، ۱۱۸٫۶۴ و ۱۱۵٫۳۶mg/g برای XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT می‌رسد؛ بنابراین مقدار اشاره شده به عنوان مقدار بهینه تعیین و برای آزمون‌های تعادلی انتخاب شد. کاهش در ظرفیت جذب می‌تواند به سه دلیل باشد: (۱) افزایش مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت یون‌های Cu^{2+} ، منجر به اشباع نشدن جایگاه‌های جذب می‌شود [۴۰]. (۲) برهمکنش ذره‌ای مانند تراکم ناشی از مقدار بالای جذب، سبب کاهش در ظرفیت جذب می‌شود. (۳) ذره‌های جاذب در مقدارهای بالا منجر به کاهش مساحت سطحی و افزایش طول مسیر انتشار می‌شوند [۱۲، ۱].



شکل ۵ - تأثیر زمان بر روی ظرفیت جذب سه نمونه هیدروژل.

که افزایش اختلاف غلظت بین جذب شونده در محلول و جذب شونده در جاذب را نتیجه می‌دهد [۳۷]. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود اگرچه هر سه هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده نتیجه‌های به تقریب نزدیک به هم دارند ولی هیدروژل کامپوزیتی شامل بنتونیت (XG-g-IA/BT) به ترتیب دارای ۲٫۳ و ۵٪ ظرفیت جذب بالاتری نسبت به XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT است. با توجه به نتیجه‌های زمان بهینه تعادل برای ادامه آزمایش‌ها ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

تطابق و مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و مقدارهای پیش‌بینی شده توسط مدل‌های سینتیکی و ضریب همبستگی (R^2) در جدول ۱ ارائه شده است. مقدار بالاتر ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می‌دهد که این مدل به خوبی سینتیک جذب Cu^{2+} را توصیف می‌کند.

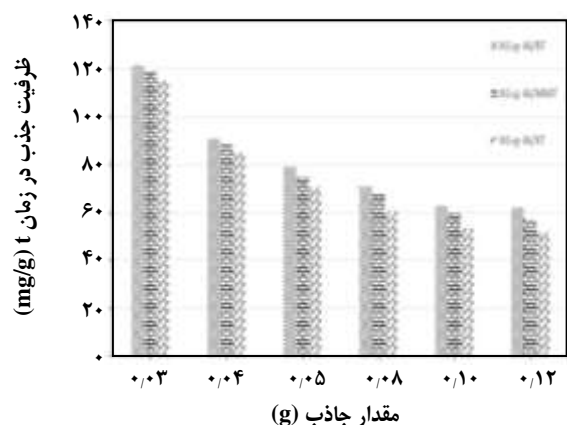
نتیجه‌های به دست آمده از مدل نفوذ درون ذره‌ای در شکل ۶ نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از برازش داده‌ها توسط مدل، در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به عبور نکردن

(۱) Ngah

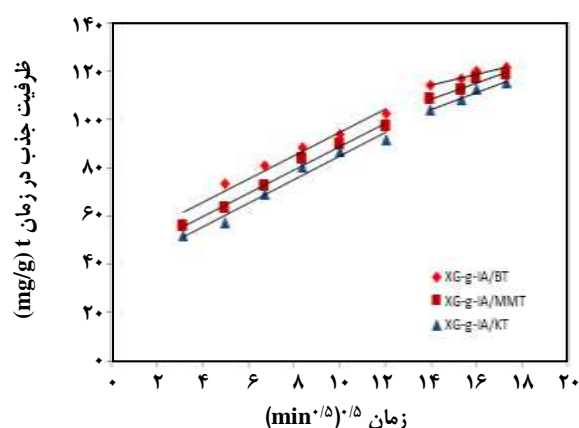
(۲) Fatinathan

جدول ۱ - پارامترهای سینتیکی برای جذب Cu^{2+} با استفاده از هیدروژل‌های سنتز شده.

مدل	پارامترها	XG-g-IA/BT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/KT	
مدل سینتیکی شبه مرتبه اول	$q_{e,cal}(mg/g)$	۸۹٫۶۸	۸۹٫۱۶	۸۵٫۸۴	
	$k_1(1/min)$	۰٫۰۱۲۹۸	۰٫۰۱۱۴۹	۰٫۰۱۰۶۸	
	R^2	۰٫۸۹۴۸	۰٫۸۷۲۰	۰٫۹۱۱۱	
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم	$q_{e,cal}(mg/g)$	۱۲۸٫۴۳	۱۲۵٫۷۵	۱۲۲٫۶	
	$k_2(g/mg\ min)$	۰٫۰۰۰۲۹۶	۰٫۰۰۰۲۵۷	۰٫۰۰۰۲۴۷	
	R^2	۰٫۹۹۱۲	۰٫۹۸۷۷	۰٫۹۸۷۲	
مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای	مرحله اول	k_{i1}	۴٫۸۶۴	۴٫۸۴۸	۴٫۸۸۶
		I_1	۴۵٫۹۴	۴۰٫۱۲	۳۵٫۹۱
		R^2	۰٫۹۶۵	۰٫۹۸۹	۰٫۹۷۴
	مرحله دوم	k_{i2}	۲٫۳۱۵	۳٫۳۱۶	۳٫۵۰۳
		I_2	۸۱٫۸۱	۶۱٫۹۳	۵۵٫۱
		R^2	۰٫۹۴۲	۰٫۹۳۵	۰٫۹۶۶



شکل ۷ - اثر تغییر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب تعادلی کامپوزیت‌های سنتز شده.

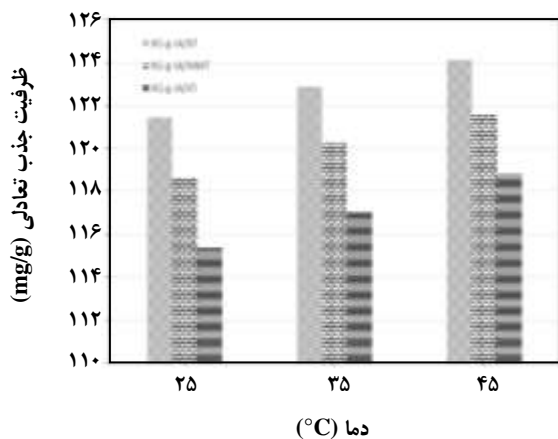


شکل ۶ - برازش مدل نفوذ درون ذره‌ای بر کامپوزیت‌های سنتز شده.

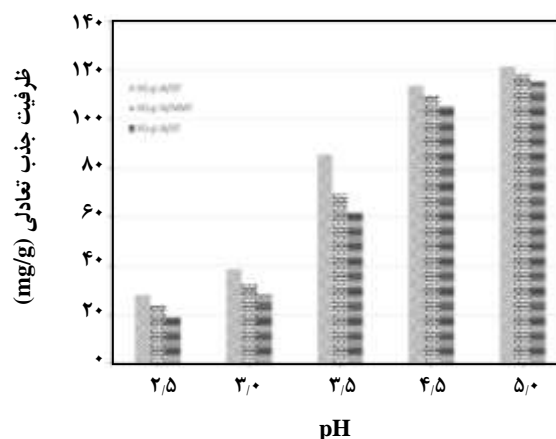
و پس از افزایش pH تا ۵ ظرفیت جذب تعادلی این جاذب‌ها به مقدار اندکی افزایش یافته و به ترتیب به مقدار بیش‌ترین ۱۲۱٫۴۴، ۱۱۸٫۶۴ و ۱۱۵٫۳۶ mg/g می‌رسد. زانتان گام یک پلی‌ساکارید آنیونی است و اغلب جایگاه‌های اتصال آن آنیونی هستند و در pH پایین، یون‌های H^+ بیش‌تری با یون‌های Cu^{2+} در محلول برای به‌دست آوردن این جایگاه‌های اتصال آنیونی رقابت می‌کنند و در نتیجه واکنش تبادل یون، بین یون‌های Cu^{2+}

اثر pH اولیه محلول

در شکل ۸ اثر pH اولیه محلول Cu^{2+} روی ظرفیت جذب هیدروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود زمانی که pH محلول از ۲٫۵ تا ۴٫۵ افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب هیدروژل‌های کامپوزیتی XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT به ترتیب از ۲۷٫۹۲ تا ۱۱۳٫۶، ۲۳٫۷۲ تا ۱۱۰ mg/g و از ۱۸٫۶۸ تا ۱۰۵ mg/g به سرعت افزایش یافته



شکل ۹- اثر دما روی ظرفیت جذب تعادلی.



شکل ۸- اثر pH اولیه محلول روی ظرفیت جذب تعادلی.

که این امر باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۴۲]. افزایش ظرفیت جذب با دما ممکن است به علت سرعت نفوذ بالاتر یون‌های فلزی و کاهش گرانشی محلول ذره‌های جاذب باشد [۴۳]. یون‌های فلزی توسط مولکول‌های آب همپوشانی می‌شوند و برای قرار گرفتن بر روی سطح جاذب نیاز به رهایی از مولکول‌های آب دارند و این فرایند گرماگیر است، در حالی که فرایند جذب یون‌های مس گرمازا است. فرایند رهایی یون مس از مولکول‌های آب نسبت به فرایند جذب یون‌های مس توسط جاذب از سطح انرژی بالاتری برخوردار است. بنابراین گرماگیر بودن فرایند رهایی یون‌های مس از مولکول‌های آب بر فرایند گرمای جذب غلبه کرده و با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش یافته است [۴۴].

مطالعه مدل‌های همدمای جذب و پارامترهای ترمودینامیکی

نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌های همدمای در جدول ۲ داده شده است. با مقایسه مقادیر ضریب‌های همبستگی برای هیدروژل‌های کامپوزیتی بین مدل‌های مورد بررسی، مدل لانگ مویر در دماهای گوناگون با مقادیر ضریب همبستگی بالای ۹۹٪ بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی دارد که نشان دهنده جذب تک لایه Cu^{2+} روی سطح هر سه جاذب سنتز شده است. مقدار حداکثر جذب محاسبه شده توسط این مدل برای هیدروژل‌های کامپوزیتی XG-g-IA/MTT، XG-g-IA/BT و XG-g-IA/KT در دمای 45°C به ترتیب ۱۳۳/۶۲۱۱، ۱۳۱/۹۶۵۶ و $125/6858 \text{ mg/g}$ به دست آمد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که هر سه جاذب رفتار همانندی دارند، اما هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT

و کاتیون‌های قابل تبادل موجود در هیدروژل مشکل می‌شود. از سوی دیگر در محیط‌های اسیدی گروه‌های یونیزه نشده کربوکسیل در ایتاکونیک اسید و هیدروکسیل موجود در پلیمر زانتان تمایلی به جذب یون‌های Cu^{2+} ندارند. با افزایش pH گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل یونیزه شده و این گروه‌ها به شکل COO^- و O^- در محلول حضور دارند و جذب یون‌های Cu^{2+} افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند در نتیجه برهمکنش الکترواستاتیک بین یون‌های Cu^{2+} و جایگاه‌های اتصال با بار منفی باشد [۴۱، ۱۲].

در حالت کلی مس به شکل‌های Cu^{2+} ، $\text{Cu}(\text{OH})_2$ و $\text{Cu}(\text{OH})_2$ در محلول‌های آبی وجود دارد. در pH حدود ۵ حلالیت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ بالا بوده، بنابراین یون‌های Cu^{2+} اجزای اصلی در محلول هستند. به عبارت دیگر زمانی که pH محلول بالای ۵ باشد حلالیت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ بسیار پایین است و رسوب یون‌های مس شایع است. از این رو pH برابر با ۵ به عنوان pH اولیه بهینه محلول برای ادامه آزمایش‌های جذب انتخاب شد [۴۰، ۶].

مطالعه اثر دما بر شدت جذب تعادلی

اثر دما بر ظرفیت جذب توسط هیدروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش دما از 25°C تا 45°C شدت جذب تعادلی از $121/44 \text{ mg/g}$ تا $124/12 \text{ mg/g}$ و از $118/64$ تا $121/52 \text{ mg/g}$ و از $115/36$ تا $118/86 \text{ mg/g}$ به ترتیب برای XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MTT و XG-g-IA/KT افزایش یافته است. این موضوع می‌تواند به سه دلیل باشد: (۱) تورم در دماهای بالاتر ورود یون‌های فلزی به داخل ماتریس کامپوزیت را ممکن می‌سازد

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های هم‌دما برای جذب Cu^{2+} توسط هیدروژل‌های سنتز شده در $25^{\circ}C$.

نوع جاذب										
XG-g-IA/KT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/BT	XG-g-IA/KT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/BT	XG-g-IA/KT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/BT	پارامترها	مدل
	۴۵ °C			۴۵ °C			۲۵°C			
۱۲۳٫۹۲	۱۳۰٫۰۸	۱۳۱٫۴۸	۱۲۲٫۶۸	۱۲۸٫۹۵	۱۲۸٫۹۶	۱۲۱٫۱۲	۱۲۵	۱۲۵٫۸۶	$q_{m,exp}(mg/g)$	
۱۲۵٫۶۸	۱۳۱٫۹۶	۱۳۳٫۶۲	۱۲۴٫۵۸	۱۳۰٫۵۹	۱۳۱٫۱۶	۱۲۳٫۰۹	۱۲۷٫۱۱	۱۲۸٫۱۳	$q_{m,cal}(mg/g)$	لانگ مویر
۰٫۱۱۰۲	۰٫۱۱۳۷	۰٫۱۲۸۵	۰٫۱۱۰۷	۰٫۱۲۲۸	۰٫۱۲۶۳	۰٫۱۱۹۵	۰٫۱۱۰۶	۰٫۱۳۸	$K_L(L/mg)$	
۰٫۹۹۹۷	۰٫۹۹۹۴	۰٫۹۹۹۷	۰٫۹۹۹۷	۰٫۹۹۹۲	۰٫۹۹۹۷	۰٫۹۹۹۸	۰٫۹۹۹۶	۰٫۹۹۹۷	R^2	
۳۸٫۴۲۴	۳۸٫۵۴۳	۳۸٫۸۷۳	۳۷٫۲۱۵	۳۷٫۳۰۵	۳۷٫۴۵۹	۳۴٫۷۹۲	۳۵٫۶۴۸	۳۷٫۱۰۸	$K_F(mg/g)$	
۰٫۲۰۷۶	۰٫۲۱۴۰	۰٫۲۱۶۰	۰٫۲۰۹۴	۰٫۲۱۶۸	۰٫۲۱۹۱	۰٫۲۲۰۶	۰٫۲۲۱۱	۰٫۲۱۷۴	1/n	فروندلیچ
۰٫۹۶۷۶	۰٫۹۷۳۹	۰٫۹۷۲۶	۰٫۹۷۲	۰٫۹۷۷۶	۰٫۹۷۳۸	۰٫۹۶۲۵	۰٫۹۷۱۲	۰٫۹۷۲۲	R^2	
۱۰۰٫۴۶	۱۱۴٫۰۸	۱۱۵٫۹۵	۱۰۰٫۶۸	۱۱۲٫۰۷	۱۱۳٫۷۲	۱۰۷٫۷۵	۱۱۰٫۰۴	۱۱۱٫۷۴	$q_b(mg/g)$	دوینین- رادشکوچ
۴٫۸	۴٫۷	۴٫۴	۵٫۴	۵٫۵	۵٫۵	۹٫۵	۷٫۷	۵٫۹	$K(mol^2/J^2) \times 10^7$	
۱٫۰۲۲	۱٫۰۳۱	۱٫۱۱۸	۰٫۱۰۱	۰٫۹۵۴	۰٫۹۵۳	۰٫۷۲۳	۰٫۸۰۲	۰٫۹۱۴	$E(KJ/mol)$	
۰٫۸۳۴۳	۰٫۸۲۸۲	۰٫۸۲۳۶	۰٫۸۲۴۳	۰٫۸۱۳۷	۰٫۸۱۲۶	۰٫۸۳۵۴	۰٫۸۱۹۲	۰٫۸۱۰۱	R^2	

مقدارهای پایین ضریب‌های همبستگی (R^2) نشان می‌دهد که جاذب‌های سنتز شده از مدل فروندلیچ پیروی نمی‌کنند. ولی مقدارهای 1/n به دست آمده برای هر سه جاذب در جدول ۲ نشان می‌دهد که جاذب‌های سنتز شده در تمامی بازه‌های غلظت جذب‌شونده قابل استفاده هستند. مقدارهای K_F به دست آمده برای هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT در دمای $25^{\circ}C$ به ترتیب ۳/۹ و ۶/۲٪ بیشتر از XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT است که نشان دهنده میل ترکیبی بالاتر این جاذب با Cu^{2+} و در نتیجه مقدار ظرفیت جذب بالاتر آن است. مقدارهای E به دست آمده از مدل دوینین - رادشکوچ، در هر سه دما و برای هر سه جاذب کم‌تر از $8kJ/mol$ است که نشان می‌دهد جذب Cu^{2+} توسط هیدروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده به صورت فیزیکی است.

ثابت‌ها و پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب Cu^{2+} توسط هیدروژل‌های کامپوزیتی در سه دما ۲۵، ۳۵ و $45^{\circ}C$ در جدول ۴ آورده شده است. تغییرهای منفی انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG^0)

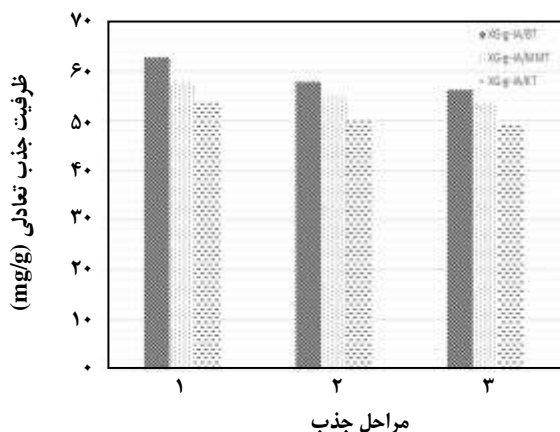
بالاترین ظرفیت جذب را نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل تورم بهتر بنتونیت در محلول‌های آبی باشد. از سوی دیگر، هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/KT کم‌ترین ظرفیت جذب را نشان می‌دهد که می‌تواند به این دلیل باشد که مجموع بار الکتریکی واحدهای سازنده کاتولینیت برابر صفر است و به همین دلیل فاقد بسیاری از ویژگی‌های رس‌ها مانند ویژگی باردار بودن ملکول، جاذبه برای یون‌ها و در نتیجه تبادل یونی است. بر اساس مقدارهای K_L ، هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT بیش‌ترین میل ترکیبی را با Cu^{2+} در هر سه دمای آزمایش از خود نشان داده است که این مطلب با بالاترین مقدار جذب به دست آمده برای این جاذب مطابقت دارد. همچنین در مطالعه حاضر، تمام مقدارهای R_L محاسبه شده کم‌تر از یک است (جدول ۳) که این مطلب نشان می‌دهد جذب Cu^{2+} روی هیدروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده در همه غلظت‌ها و دماهای مطالعه شده دلخواه است [۳۸].

جدول ۳- مقادیرهای R_L برای هیدروژل‌های سنتز شده.

۴۵°C			۳۵°C			۲۵°C			دما
XG-g-IA/KT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/BT	XG-g-IA/KT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/BT	XG-g-IA/KT	XG-g-IA/MMT	XG-g-IA/BT	C_0 (mg/L)
۰٫۲۶۲۹	۰٫۳۰۵۴	۰٫۲۸۰۱	۰٫۲۷۶۷	۰٫۳۲۷۲	۰٫۲۸۳۶	۰٫۲۹۵۰	۰٫۳۱۱۳	۰٫۲۶۵۹	۲۰
۰٫۱۲۴۸	۰٫۱۴۹۶	۰٫۱۳۴۷	۰٫۱۳۲۷	۰٫۱۶۲۹	۰٫۱۳۶۷	۰٫۱۴۳۴	۰٫۱۵۳۱	۰٫۱۲۶۵	۵۰
۰٫۰۳۴۴	۰٫۰۴۲۱	۰٫۰۳۷۵	۰٫۰۳۶۸	۰٫۰۴۶۴	۰٫۰۳۸۱	۰٫۰۴۰۲	۰٫۰۴۳۲	۰٫۰۳۴۹	۲۰۰
۰٫۰۲۳۲	۰٫۰۲۸۵	۰٫۰۲۵۳	۰٫۰۲۴۹	۰٫۰۳۱۴	۰٫۰۲۵۷	۰٫۰۲۷۱	۰٫۰۲۹۳	۰٫۰۲۳۶	۳۰۰
۰٫۰۱۷۵	۰٫۰۲۱۵	۰٫۰۱۹۱	۰٫۰۱۸۸	۰٫۰۲۳۷	۰٫۰۱۹۴	۰٫۰۲۰۵	۰٫۰۲۲۰	۰٫۰۱۷۸	۴۰۰
۰٫۰۱۴۱	۰٫۰۱۷۳	۰٫۰۱۵۳	۰٫۰۱۵۰	۰٫۰۱۹۱	۰٫۰۱۵۶	۰٫۰۱۶۵	۰٫۰۱۷۷	۰٫۰۱۴۳	۵۰۰

جدول ۴- محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب Cu^{2+} توسط هیدروژل‌های سنتز شده.

XG-g-IA/KT			XG-g-IA/MMT			XG-g-IA/BT			نوع جاذب
۴۵	۳۵	۲۵	۴۵	۳۵	۲۵	۴۵	۳۵	۲۵	دما (°C)
۰٫۹۷۶۷	۰٫۹۷۸۳	۰٫۹۷۳۳	۰٫۹۸۵۷	۰٫۹۸۴۴	۰٫۹۷۷۸	۰٫۹۸۱۵	۰٫۹۷۵۹	۰٫۹۷۶۷	R^2
۱۲٫۱۹۱	۱۲٫۰۹۵	۱۱٫۶۹۶	۱۲٫۱۰۵	۱۱٫۹۵۸	۱۱٫۷۵۳	۱۲٫۰۷۹	۱۱٫۹۰۸	۱۱٫۷۵۰	K_0
-۶٫۶۱۱	-۶٫۳۸۳	-۶٫۰۹۲	-۶٫۵۹۲	-۶٫۳۵۴	-۶٫۱۰۵	-۶٫۵۸۷	-۶٫۳۴۳	-۶٫۱۰۴	ΔG^0 (KJ/mol)
+۱٫۶۴۳			+۱٫۱۵۹			+۱٫۰۸۷			ΔH^0 (KJ/mol)
+۲۵٫۹۹			+۲۴٫۳۸			+۲۴٫۱۳			ΔS^0 (J/mol)



شکل ۱۰- مطالعه احیاء جاذب‌های سنتز شده.

بنابراین به نظر می‌رسد که نانوکامپوزیت‌های سنتز شده قابلیت احیای مناسبی داشته و می‌توانند به خوبی برای جذب و حذف کاتیون مس از محیط آبی به کار روند. از سوی دیگر مطالعه احیای

فرایند جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب یک فرایند خودبه‌خودی است. مقدار مثبت آنتالپی (همان‌گونه که در قسمت تأثیر دما اشاره شد) به دلیل غلبه فرایند گرماگیر رهائش مولکول‌های مس از مولکول‌های آب بر فرایند گرمای جذب است. همچنین مقدار مثبت آنتروپی افزایش تصادفی بودن در سطح مشترک جاذب و محلول را نشان می‌دهد [۴۴، ۴۵].

مطالعه احیای جاذب

نتیجه‌های به دست آمده از قابلیت استفاده دوباره نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود ظرفیت جذب جاذب‌های مورد مطالعه از مرحله اول جذب تا مرحله سوم ۱۰٪ برای جاذب XG-g-IA/BT کاهش یافته است. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ظرفیت جذب جاذب‌ها در مرحله دوم نسبت به مرحله اول کاهش بیشتری در مقایسه با مرحله دوم به مرحله سوم داشته است.

جدول ۵ - مقایسه بیشترین جذب مس توسط جاذب‌های مورد مطالعه با جاذب‌های دیگر.

منبع	دما (°C)	pH	q _m (mg/g)	جاذب
[۲۳]	۲۵	۵/۵	۱۲۲/۵۹	کیتوسان - ایتاکونیک اسید - متااکریلیک اسید (CS/IA/MAA)
	۳۷		۲۰۴/۳۷	
	۴۵		۲۲۶/۰۵	
[۴۶]	۲۵	۵	۱۱۷/۶	پلی(۲-اکریل آمیدو - ۲ - متیل - ۱ - پروپان سولفونیک اسید) مغناطیسی (Magnetic P(AMPS))
[۴۷]	۲۱	۵	۱۳۹/۲۷	دانه‌های Carboxymethylated chitosan
	۳۰		۱۳۹/۰۸	
	۴۰		۱۳۹/۰۸	
[۴۸]	۲۵	۵	۴۸/۹۹	پکتین - اکسید آهن مغناطیسی (PIOM)
[۴۹]	۲۱	۵	۱۲۱/۵۵	کیتوسان - پلی(اکریلیک اسید) - گلوئاردهید (CS/PAA-GLA)
	۳۰		۱۱۹/۹۳	
	۴۰		۱۱۹/۵۸	
	۲۱	۵	۶۶/۵۵	کیتوسان - گلوئاردهید (CS-GLA)
	۳۰		۶۵/۹۷	
	۴۰		۶۶/۳۶	
[۵۰]	۲۵	۵	۲۴/۵۷	رزین تبادل یونی آمبرجت ۱۵۰۰H
[۳۷]	۶۰	۶	۵۳/۹	خاکستر حاصل از زئولیت Linde F
[۱۲]	۲۵	۵/۳	۳۹/۰۶	زانتان گام - پیوند - ۲ - اکریل آمیدو - ۲ - متیل - ۱ - پروپان سولفونیک اسید (XG-g-P(AMPS))
[۲۲]	۲۵	۵	۴۹/۲۶	نانوکامپوزیت پلی(متا اکریلیک آمید - اکریلیک اسید)/مونت موری لونیف
این پژوهش	۲۵	۵	۱۲۸/۱۱۳	زانتان گام - پیوند - ایتاکونیک اسید/بنتونیت (XG-g-IA/BT)
	۳۵		۱۳۱/۱۵۷	
	۴۵		۱۳۳/۶۲۱	
	۲۵	۵	۱۲۷/۱۰۸	زانتان گام - پیوند - ایتاکونیک اسید/مونت موری لونیف (XG-g-IA/MMT)
	۳۵		۱۳۰/۵۹۱	
	۴۵		۱۳۱/۹۶۶	
	۲۵	۵	۱۲۳/۰۹	زانتان گام - پیوند - ایتاکونیک اسید/ کائولینیت (XG-g-IA/KT)
	۳۵		۱۲۴/۵۸۳	
	۴۵		۱۲۵/۶۸۶	

به منظور جذب Cu^{2+} آورده شده است و با سه هیدروژل کامپوزیتی این پژوهش مقایسه شده‌اند. در مقایسه با جاذب‌های دیگر هیدروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده بیشترین ظرفیت جذب مناسبی را در هر سه دمای آزمایش از خود نشان داده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش هیدروژل‌های کامپوزیت زیست تخریب پذیر XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT برای حذف

نانوکامپوزیت‌های سنتز شده تأیید کننده جذب الکترواستاتیکی کاتیون مس توسط جاذب‌ها است.

مقایسه با جاذب‌های دیگر

به طور کلی سه هیدروژل کامپوزیتی ساخته شده در این پژوهش از نظر مقدار ظرفیت جذب Cu^{2+} از الگوی $XG-g-IA/BT > XG-g-IA/MMT > XG-g-IA/KT$ پیروی می‌کنند. در جدول ۵ مقادیر ظرفیت جذب بیش‌تر تعدادی از جاذب‌های استفاده شده

برای هیدروژل‌های کامپوزیتی XG-g-IA/MMT، XG-g-IA/BT و XG-g-IA/KT در دمای ۴۵°C پیروی کرده که نشان‌دهنده جذب تک لایه روی سطح همگن جاذب بود.

- فرایند جذب صورت گرفته توسط هر سه هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده به صورت فیزیکی بوده است.

- آزمایش‌های سینتیک جذب برای هر سه هیدروژل کامپوزیتی نشان داد که در مدت ۵ ساعت جذب به حالت تعادل می‌رسد و داده‌های سینتیک جذب به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم برازش شد.

- پارامترهای ترمودینامیکی انرژی آزاد استاندارد و آنتالپی به ترتیب خودبخودی و گرماگیر بودن فرایند جذب را تأیید کردند. با توجه به بررسی‌های انجام شده در این پژوهش نشان داده شد که هیدروژل‌های کامپوزیتی جدید XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT به خاطر توانایی جذب بسیار بالا و متمایز می‌توانند برای مصرف‌های اقتصادی و صنعتی در صنعت تصفیه پساب کاربردی و سودمند باشند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۷

کاتیون مس از محلول آبی سنتز شدند و نتیجه‌های زیر به دست آمد:

- نتیجه‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، مشارکت خاک رس و مونومر ایتاکونیک اسید را درون ماتریس هیدروژل ثابت کرد و نشان داد که هیدروژل‌های کامپوزیتی XG-g-IA/BT، XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT شامل یک ساختار اتصال عرضی بین خاک رس، ایتامونیک اسید و پلیمر زانتان گام است که گروه کربوکسیلات نقش مهمی در جذب مس از خود نشان می‌دهد.

- ریخت شناسی کامپوزیت XG-g-IA/BT نشان داد که پستی و بلندی‌های جاذب بعد از جذب کاتیون مس کاهش یافته است.

- آزمون پراش پرتو ایکس و BET به ترتیب بیانگر توزیع لایه‌ای نانوذره‌های خاک رس در شبکه پلیمری و افزایش سطح مؤثر جاذب با افزودن نانوذره‌های خاک رس بود.

- در همه آزمایش‌ها هیدروژل کامپوزیتی XG-g-IA/BT ظرفیت جذب بالاتری نسبت به XG-g-IA/MMT و XG-g-IA/KT از خود نشان داد.

- داده‌های آزمایشگاهی از همدمای جذب لانگ مویر با بیش‌ترین ظرفیت جذب ۱۳۳/۶۲۱، ۱۳۱/۹۶۶ و ۱۲۵/۶۸۶ mg/g به ترتیب

مراجع

- [1] Ngah W.S.W., Fatinathan S., [Adsorption of Cu\(II\) Ions in Aqueous Solution Using Chitosan Beads, Chitosan-Gla Beads And Chitosan-Alginate Beads](#), *Chemical Engineering Journal*, **143**(1-3): 62-72 (2008).
- [2] Haq Nawaz B., Rubina Kh., Muhammad A, H., [Biosorption of Pb\(II\) and Co\(II\) on Red Rose Waste Biomass](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCCE)*, **30**(4): 81-87 (2011).
- [3] Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., [Equilibrium Sorption Isotherm for Metal Ions on Tree Fern](#), *Process Biochemistry*, **37**(12): 1421-1430 (2002).
- [4] Karabulut S., Karabakan A., Denizli A., Yürüm Y., [Batch Removal of Copper\(II\) and Zinc\(II\) from Aqueous Solutions with Low-Rank Turkish Coals](#), *Separation and Purification Technology*, **18**(3): 177-184 (2000).
- [5] Golkhah S., Zavvar Mousavi H., Shirkanloo H., Khaligh A., [Removal of Pb\(II\) and Cu\(II\) Ions from Aqueous Solutions by Cadmium Sulfide Nanoparticles](#), *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(2): 105-117 (2017).
- [6] Fu F., Wang Q., [Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review](#), *Journal of Environmental Management*, **92**(3): 407-418 (2011).

- [7] Milosavljević N.B., Ristić M.D., Perić-Grujić A.A., Filipović J.M., Štrbac S.B., Rakočević Z.Lj., Kalagasidis Krušić M.T., [Hydrogel Based on Chitosan, Itaconic Acid and Methacrylic Acid as Adsorbent of Cd²⁺ Ions from Aqueous Solution](#), *Chemical Engineering Journal*, **165**(2): 554–562 (2010).
- [8] Cho D.W., Jeon B.H., Chon C.M., Kim Y., Schwartz F.W., Lee E.S., Song H., [A Novel Chitosan/Clay/Magnetite Composite for Adsorption of Cu\(II\) and As\(V\)](#), *Chemical Engineering Journal*, **200–202**: 654–662 (2012).
- [9] Zhang S., Xu F., Wang Y., Zhang W., Peng X., Pepe F., [Silica Modified Calcium Alginate–Xanthan Gum Hybrid Bead Composites for the Removal and Recovery of Pb\(II\) from Aqueous Solution](#), *Chemical Engineering Journal*, **234**: 33–42 (2013).
- [10] Liu Y., Wang W., Wang A., [Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solution by Using Carboxymethyl Cellulose-g-Poly \(Acrylic Acid\)/Attapulgit Hydrogel Composites](#), *Desalination*, **259**(1-3): 258–264 (2010).
- [11] Zhu H.Y., Fu Y.Q., Jiang R., Yao J., Xiao L., Zeng G.M., [Novel Magnetic Chitosan/Poly\(Vinyl Alcohol\) Hydrogel Beads: Preparation, Characterization and Application for Adsorption of Dye from Aqueous Solution](#), *Bioresource Technology*, **105**: 24–30 (2012).
- [12] Aflaki Jalali M., Dadvand Koohi A., Sheykhani M., [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](#), *Carbohydrate Polymers*, **142**: 124–132 (2016).
- [۱۳] گلبابایی، فریده؛ قهری، اصغر؛ سعودی، محمدرضا؛ رحیمی فروشانی، عباس؛ تیرگر، آرام؛ مطالعه های تعادل و سینتیک جذب زیستی کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی با استفاده از دانه های پلیمر زانتان B82، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۰: ۱۱ تا ۲۴ (۱۳۹۰).
- [۱۴] نوبخت اصل، فاطمه؛ کردتبار، مهران؛ سنتز و شناسایی هیدروژلهای ابرجاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی آهن بر پایه صمغ زانتان اصلاح شده با استفاده از اکریلیک اسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۵: ۳۳ تا ۳۸ (۱۳۹۵).
- [15] Ghorai S., Sarkar A.K., Pal S., [Rapid Adsorptive Removal of Toxic Pb²⁺ Ion from Aqueous Solution Using Recyclable, Biodegradable Nanocomposite Derived from Templated Partially Hydrolyzed Xanthan Gum and Nanosilica](#), *Bioresource Technology*, **170**: 578–582 (2014).
- [16] Makhado E., Pandey S., Nomngongo P.N., Ramontja J., [Fast Microwave-Assisted Green Synthesis of Xanthan Gum Grafted Acrylic Acid for Enhanced Methylene Blue Dye Removal from Aqueous Solution](#), *Carbohydrate Polymers*, **176**: 315-326 (2017).
- [17] Uddin M.K., [A Review on the Adsorption of Heavy Metals by Clay Minerals, with Special Focus on the Past Decade](#), *Chemical Engineering Journal*, **308**: 438-462 (2017).

- [18] Kazutoshi Haraguchi, Nanocomposite hydrogels, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **11**: 47–54 (2007).
- [19] Wang X., Wang C., Chitosan-Poly(Vinyl Alcohol)/Attapulgite Nanocomposites for Copper(II) Ions Removal: pH Dependence and Adsorption Mechanisms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **500**: 186–194 (2016).
- [20] Shirsath S.R., Patil A.P., Patil R., Naik J.B., Gogate P.R., Sonawane S.H., Removal of Brilliant Green from Wastewater Using Conventional and Ultrasonically Prepared Poly(Acrylic Acid) Hydrogel Loaded With Kaolin Clay: A Comparative Study, *Ultrasonics Sonochemistry*, **20**(3): 914–923 (2013).
- [21] Barati A., Asgari M., Miri T., Eskandari Z., Removal and Recovery of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution By Poly(Methacrylamide-Co-Acrylic Acid)/Montmorillonite Nanocomposites, *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(9): 6242–6255 (2013).
- [22] Kyzas G.Z., Sifaka P.I., Lambropoulou D.A., Lazaridis N.K., Bikiaris D.N., Poly(itaconic acid)-Grafted Chitosan Adsorbents with Different Cross-Linking for Pb(II) and Cd(II) Uptakem, *Langmuir*, **30**(1): 120–131 (2014).
- [23] Milosavljević N.B., Ristić M.Đ., Perić-Grujić A.A., Filipović J.M., Štrbac S.B., Rakočević Z.Lj, Kalagasidis Krušić M.T., Removal of Cu²⁺ Ions Using Hydrogels of Chitosan, Itaconic and Methacrylic Acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, Kinetic and Equilibrium Study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **388**(1-3): 59–69 (2011).
- [24] Antić K.M., Babić M.M., Vuković J.S., Onjia A.E., Filipović J.M., Tomić S.Lj., Removal of Pb²⁺ from Aqueous Solution by P(HEA/IA) Hydrogels, *Hemijska industrija (HEM IND)*, **70**(6): 695–705 (2016)
- [25] Bao Y., Ma J., Li N., Synthesis and Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethyl Cellulose-g-Poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel, *Carbohydrate Polymers*, **84**(1): 76–82 (2011).
- [26] Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra I.M., Adsorptive Removal of Phenol By Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**(1-2): 89-104 (2006).
- [27] Ozcan A.O., Ozcan A.S., Tunali S., Akar T., Kiran I., Determination Of The Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Parameters of Adsorption of Copper(II) Ions onto Seeds of Capsicum Annuum, *Journal of Hazardous Materials*, **124**(1-3): 200-208 (2005).
- [۲۸] اهالی آباده، زهرا ؛ ایرانزاد، مهدی؛ بررسی مدل‌های سینتیکی و همدمایی حذف کادمیم از محلول‌های آبی با کامپوزیت ژئولیتی آهنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۵: ۹۹ تا ۱۱۱ (۱۳۹۵).
- [29] Tabrizi N.S., Yavari M., Methylene Blue Removal by Carbon Nanotube-Based aerogels, *Chemical Engineering Research and Design*, **94**: 516–523 (2015).

- [30] Srivastava A., Behari K., [Synthesis and Study of Metal Ion Sorption Capacity of Xanthan Gum-g-2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propane Sulphonic Acid](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **104**(1): 470–478 (2007).
- [31] Barkat M., Chegrouche S., Mellah A., Bensmain B., Nibou D., Boufatit M., [Application of Algerian Bentonite in The Removal of Cadmium \(II\) and Chromium \(VI\) from Aqueous Solutions](#), *Journal of Surface Engineered Materials, Advanced Technology*, **4**(4): 210-226 (2014).
- [32] Wang X., Wang C., [Chitosan-Poly\(vinyl alcohol\)/Attapulgit Nanocomposites for Copper\(II\) Ions Removal: pH Dependence and Adsorption Mechanisms](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **500**: 186-194 (2016).
- [33] Xue A., Zhou S., Zhao Y., Lu X., Han P., [Effective NH₂-Grafting on Attapulgit Surfaces for Adsorption of Reactive Dyes](#), *Journal of Hazardous Materials*, **194**: 7–14 (2011).
- [34] Zhang J., Wang L., Wang A., [Preparation and Properties of Chitosan-g-poly\(acrylic acid\)/Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite via in Situ Intercalative Polymerization](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**(8): 2497-2502 (2007).
- [35] Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Siegesmund S., Ufer K., [N₂-BET Specific Surface Area of Bentonites](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **349**(1): 275–282 (2010).
- [36] Brooks C. S., [Nitrogen Adsorption Experiments on Several Clay Minerals](#), *Soil Science*, **79**(5): 331-348 (1955).
- [37] Chen C., Ting C., Yisu S., Yuan T., [Adsorption of Cu\(II\) from Aqueous Solution on Fly Ash Based Linde F \(K\) Zeolite](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**(3): 29-35 (2014).
- [38] Shakib F., Dadvand Koohi A., Kamran Pirzaman A. [Adsorption of Methylene Blue by Using Novel Chitosan-g-Itaconic Acid/Bentonite Nanocomposite-Equilibrium and Kinetic Study](#), *Water Science and Technology*, **75**(7-8): 1932–1943 (2017).
- [39] Cho D.W., Jeon B.H., Chon C.M., Schwartz F.W., Jeong Y., Song H., [Magnetic Chitosan Composite for Adsorption of Cationic and Anionic Dyes in Aqueous Solution](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **28**: 60-66 (2015).
- [40] Xu H., Liu D., He L., Liu N., Ning G., [Adsorption of Copper\(II\) from an Wastewater Effluent of Electroplating Industry by Poly\(ethyleneimine\)-Functionalized Silica](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **34**(2): 73-81 (2015).
- [41] Wang L., Zhang J., Wang A., [Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Chitosan-g-Poly \(Acrylic Acid\)/Attapulgit Composite](#), *Desalination*, **266**(1-3): 33–39 (2011).
- [42] Ghorai S., Sarkar A.K., Panda A.B., Pal S., [Effective Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Modified Xanthan Gum/Silica Hybrid Nanocomposite As Adsorbent](#), *Bioresource Technology*, **144**: 485–491 (2013).

- [43] Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P., [Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk](#), *Desalination*, **265**(1-3): 159–168 (2011).
- [44] Maater W., Boufi S., [Poly\(Methacrylic Acid-co-Maleic Acid\) Grafted Nanofibrillated Cellulose as a Reusable Novel Heavy Metal Ions Adsorbent](#), *Carbohydrate Polymers*, **126**: 199-207 (2015).
- [45] Fu J., Chen Z., Wang M., Liu S., Zhang J., Zhang J., Han R., Xu Q., [Adsorption of Methylene Blue By A High-Efficiency Adsorbent \(Polydopamine Microspheres\): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis](#), *Chemical Engineering Journal*, **259**: 53–61 (2015).
- [46] Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N., [Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels](#), *Water Research*, **43**(17): 4403-4411 (2009).
- [47] Han Y., Jie D., Zhen Y., Hu Y., Rongshi C., [Enhanced and Selective Adsorption of Copper\(II\) Ions on Surface Carboxymethylated Chitosan Hydrogel Beads](#), *Chemical Engineering Journal*, **174**(2-3): 586–594 (2011).
- [48] Gang J.L., Wang X.Y., Zeng G.M., Chen L., Deng G.H., Zhang X.R., Niu Q.Y., [Copper \(II\) Removal By Pectin–Iron Oxide Magnetic Nanocomposite Adsorbent](#), *Chemical Engineering Journal*, **185–186**: 100–107 (2012).
- [49] Jie D., Han Y., Hu Y., Rongshi C., [Simple Method for Preparation of Chitosan/Poly\(Acrylic Acid\) Blending Hydrogel Beads and Adsorption of Copper\(II\) from Aqueous Solutions](#), *Chemical Engineering Journal*, **165**(1): 240–249 (2010).
- [50] Selvaraj R., Jei-Won Y., Younghun K., Yongju J., Ha Y.K., Kim W.H., [Adsorption Characteristics of Cu\(II\) onto Ion Exchange Resins 252h and 1500h: Kinetics, Isotherms and Error Analysis](#), *Journal of Hazardous Materials*, **143**(1-2): 469–477 (2007).