



## پرتو پیوندزنی جاذب برای بهبود ظرفیت جذب فلز نیکل از محلول‌های آبی: کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل پرتو پیوند زده شده با اکریلیک اسید

نسرین شیخ\*، شهره کیانفر

پژوهشکده‌ی کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران-ایران

**چکیده:** پیوندزنی روشی مفید برای افزایش ظرفیت جذب جاذب‌های پلیمری از طریق پیوند گروه‌های عاملی مناسب بر روی پلیمر پایه است. هدف این پژوهش، بررسی اثر پرتو پیوندزنی اکریلیک اسید بر روی فیلم جاذب کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای به منظور افزایش میزان جذب فلز نیکل از محلول‌های آبی بود. برای انجام این مهم، مونومر اکریلیک اسید با استفاده از اثر پرتو گاما بر روی فیلم‌های کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای، پیوند زده شد. اثر دز پرتو بر روی درصد پیوند مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار شیمیایی جاذب با استفاده از طیف‌نمایی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) ارزیابی شد. آزمایش‌های جذب نیکل بر روی جاذب با تغییر متغیرهایی چون pH محیط، دز پرتو و غلظت اولیه‌ی محلول حاوی نیکل، به روش ناپیوسته انجام شد. مدل‌سازی جذب با استفاده از هم‌دماهای لانگمویر و دوینین-رادشکوویچ به انجام رسید و داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر نسبت به مدل دوینین-رادشکوویچ بهتر برازش شدند. در نهایت، نتایج، بهبود میزان جذب فلز نیکل، از طریق پرتو پیوندزنی اکریلیک اسید به عنوان یک گروه عاملی اکسیژن‌دار بر روی فیلم کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای را به اثبات رسانید.

**کلیدواژه‌ها:** کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل، اکریلیک اسید، پرتو پیوندزنی، جذب، فلز نیکل

## Radiation Grafting of Adsorbent for Improving Nickel Adsorption Capacity from Aqueous Solutions: Chitosan/ Poly (Vinyl Alcohol) Radiation Grafted with Acrylic Acid

N. Sheikh\*, Sh. Kianfar

Research School of Radiation Applications, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran – Iran

**Abstract:** Grafting is a useful method to increase the uptake of metals by polymeric adsorbents through suitable functional groups bonded to the polymer. The aim of this study was to investigate the effect of radiation grafting of acrylic acid on the crosslinked Chitosan/poly (vinyl alcohol) adsorbent film to improve the absorption of nickel from aqueous solutions. For this purpose, acrylic acid (AA) monomer was grafted on the crosslinked Chitosan/poly (vinyl alcohol) film by using gamma radiation. The effect of radiation dose on the grafting percentage was studied. The chemical structure of the adsorbent was determined by FTIR spectroscopy. Nickel adsorption experiments were carried out as a function of the pH of media, irradiation dose and initial concentration of Ni solution by means of batch method. Adsorption modeling was made by Langmuir and Dubinin-Radushkevich isotherms and the experimental measurements were well fitted to the Langmuir adsorption model. Finally, the results showed the nickel adsorption improvement on the crosslinked Chitosan/ poly (vinyl alcohol) film by radiation grafting of acrylic acid as an oxygen-containing functional group.

**Keywords:** Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol), Acrylic Acid, Radiation Grafting, Adsorption, Nickel





## ۱. مقدمه

نیکل یکی از فلزات سنگین موجود در طبیعت و از نظر سازمان بهداشت جهانی یکی از سمی‌ترین آلاینده‌ها است. این عنصر در صنایع مختلفی مانند فولادسازی، باتری‌سازی، فعالیت‌های معدنی، آهن‌گری و آب فلز کاری مصرف می‌شود. صنایع وابسته به مصرف نیکل نقش مهمی در آلاینده‌گی پس آب‌ها ایفا می‌کنند. این عنصر در صورت ورود به بدن انسان احتمال دارد سبب ایجاد سرطان‌های ریه، بینی، حنجره و پروستات شود. سازوکار مسمومیت نیکل از طریق ایجاد اتصال‌های غیربرگشتی با درشت مولکول‌های ضروری و حیاتی بدن است و به همین علت موجب اختلال در فعالیت زیست‌شناختی سلول‌ها می‌شود [۱]. بنابراین، شناخت و کنترل مقدار نیکل در محیط‌های آبی و حذف آن از این محیط‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. لذا برای حفاظت از محیط زیست، غلظت فلز در پس آب‌ها باید به زیر حد استاندارد ( $2\mu\text{g/l}$ ) رسانده شود. یکی از روش‌های حذف، فرایند جذب است. انواع مختلفی از جاذب‌های جدید برای حذف یون‌های نیکل و دیگر فلزات سنگین از محیط‌های آبی گزارش شده است [۲، ۳، ۴]. در این بین، جاذب‌های طبیعی چون زیست پلیمرها به دلیل ظرفیت جذب بالایشان از اهمیت بیش‌تری برخوردار بوده‌اند [۵، ۶، ۷]. این جاذب‌ها با استفاده از گروه‌های فعال موجود در زیست پلیمر مانند اکسیژن، نیتروژن و سولفور، یون‌های فلزی را جذب می‌کنند.

میزان و شدت جذب این جاذب‌ها به خواص محلول فلزی مانند pH، غلظت و نوع یون فلزی و خصوصیت‌های جاذب مانند تعداد جای‌گاه‌های فعال موجود در سطح جاذب، نوع این جای‌گاه‌ها و دسترس‌پذیری آن‌ها برای پیوند با یون فلزی وابسته است [۸].

از بین پلیمرهای طبیعی، کیتوزان به علت قدرت جذب بالا مورد توجه بسیاری از پژوهش‌گران قرار گرفته است. گزارش شده است که این پلیمر طبیعی پتانسیل جذب بسیار خوبی را برای حذف یون‌های فلزی مس [۹]، کروم [۱۰]، سرب، جیوه [۱۱] و نقره [۱۲] از محیط‌های آبی دارا است. در سال‌های اخیر پژوهش بر روی مخلوط پلیمرهای سنتزی و طبیعی افزایش یافته است. زیرا این مواد، پلیمرهای زیست آمیسی با خواص جذبی بهتری نسبت به حالتی که هر کدام از آن‌ها به تنهایی مورد استفاده قرار گیرند، تشکیل می‌دهند [۱۳، ۱۴].

پلی‌وینیل الکل یک پلیمر ساختگی، ارزان قیمت، آب‌دوست و غیرسمی بوده و در عین حال دارای قدرت مکانیکی و خواص شیمیایی بسیار خوبی است، هم‌چنین به علت حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود می‌تواند به منظور جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین انتخاب مناسبی برای اختلاط با کیتوزان به عنوان جاذب است. موارد اندکی از جذب یون‌های فلزی بر روی ترکیب پلیمر زیست آمیسی کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل گزارش شده است، که از آن جمله می‌توان به پژوهش‌های ماهندرا و همکاران بر روی جذب کادمیم [۱۵] و شاوکی و همکاران بر روی جذب نقره [۱۲] اشاره نمود.

اخیراً، بررسی‌هایی برای پیوند زدن گروه‌های عاملی مناسب برای بهبود خواص جذبی جاذب‌های پلیمری انجام شده است. این فرایند به روش‌های شیمیایی، فوتوشیمیایی و پرتوی قابل انجام است [۱۶، ۱۷، ۱۸]. پیوندزنی پرتوی مونومر با ماده‌ی عامل‌دار، روشی مناسب برای ایجاد جای‌گاه‌های فعال بر روی پلیمرهایی به اشکال مختلف فیلم، فایبر و یا غشا است. این فرایند می‌تواند در دمای اتاق، به سادگی و بدون هیچ‌گونه افزودنی شیمیایی انجام شود [۱۶]. کاسیمرو و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که پرتو گاما نتیجه‌ی بهتری از پیوندزنی ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات بر روی کیتوزان نسبت به دو روش شیمیایی و تابش فرابنفش ارابه می‌دهد [۱۸]. شانموگا پریا و همکاران (۲۰۱۱) اثر پیوندزنی شیمیایی پلی‌آکریلو نیتریل بر روی جاذب شبکه‌ای کیتوزان برای حذف یون‌های کروم و مس از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار داده و مقادیر بالایی از میزان جذب به وسیله‌ی این جاذب پیوندی را گزارش کردند [۱۹]. همین پژوهش‌گر (۲۰۱۲) بر روی پیوندزنی پرتوی اکریلیک اسید بر روی کیتوزان با استفاده از تابش فرابنفش نیز پژوهش‌هایی انجام داد و میزان جذب یون‌های مس و کروم از محلول‌های آبی را بررسی نمود [۲۰]. هم‌چنین، ناگوین و همکاران (۲۰۰۵)، میزان جذب یون مس به وسیله‌ی جاذب کیتین استیل‌زدایی شده‌ی پرتو پیوندی با اکریلیک اسید را مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند که میزان جذب نسبت به کیتین استیل‌زدایی شده و کیتین خالص افزایش می‌یابد [۲۱].

در مطالعه‌های پیشین نویسندگان [۱۴، ۲۲]، جاذب‌های شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل و ترکیب آن‌ها تهیه شده، و اثر پارامترهای مختلفی چون pH، مقدار یون فلزی، روش تهیه‌ی جاذب شبکه‌ای و نوع فلز بر میزان جذب مورد بررسی قرار



### ۳.۲ فرایند پیوندزنی بر روی فیلم‌های شبکه‌ای

ابتدا ۳/۵ گرم نمک موهر در محلول ۶۰٪ (حجمی - حجمی) مونومر اکریلیک اسید و آب مقطر، حل شد. چند قطعه فیلم شبکه‌ای پلی‌وینیل الکل / کیتوزان خشک شده، پس از توزین، در ظروف مجزای حاوی محلول تهیه شده غوطه‌ور شدند. ظروف حاوی محلول و فیلم شبکه‌ای پس از عبور گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه درزگیری شدند. از چشمه‌ی کبالت-۶۰ (گاما سل ۲۲۰) با آهنگ دز ۱۹ kGy/h و مقیاس‌بندی شده به وسیله‌ی دزیمترهای فریک، برای پرتودهی محلول‌های حاوی فیلم در دمای اتاق و در محدوده‌ی دز ۱ تا ۱۲ کیلوگری استفاده شد. پس از پرتودهی، فیلم‌ها از محلول خارج و برای جداسازی منومرهای باقی‌مانده و مواد پلیمری تشکیل شده با استفاده از آب مقطر به مدت ۱۲h شسته و در دمای ۵۰°C تحت خلأ خشک و مجدداً توزین شدند. درصد پیوند مونومر روی فیلم شبکه‌ای چنین محاسبه شد

$$G\% = (W_g - W_0) / W_0 \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $W_g$  وزن فیلم پیوند زده شده و  $W_0$  وزن فیلم خشک اولیه است.

### ۴.۲ بررسی ساختار شیمیایی جاذب

برای بررسی ساختار شیمیایی فیلم‌های شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل و نوع پیوندی آن از دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز مدل براکر (IFS45) استفاده شد.

### ۵.۲ مطالعه‌های جذب

ابتدا محلول ذخیره‌ی نیکل ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) با استفاده از مقدار مناسب نمک  $\text{NiCl}_2$  تهیه، و سپس به روش رقیق‌سازی متوالی، از آن محلول‌هایی به غلظت‌های مختلف تهیه و در تماس با جاذب به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفت. pH محلول با استفاده از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰.۱ N در گستره‌ی ۳ تا ۷ تنظیم شد. برای ارزیابی میزان تأثیر دز تابشی بر روی درجه‌ی پیوند اکریلیک اسید و در نتیجه بر ظرفیت جذب جاذب، مقدار دز در بازه‌ی ۱ تا ۱۲kGy تغییر داده شد، (در دزهای بالاتر از ۱۲ کیلوگری، منومر اکریلیک اسید به طور عمده پلیمریزه می‌شود). مطالعه‌ی هم‌دماهای جذب در محلول یون‌های فلزی به غلظت اولیه‌ی ۸۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به انجام رسید. در تمام

گرفت. نتایج حاکی از آن بود که میزان جذب وابسته به روش تهیه‌ی جاذب شبکه‌ای و ساختار آن بوده و با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد. هم‌چنین ترکیب کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل با نسبت وزنی ۱:۱ جذب بهتری نسبت به جاذب‌های دیگر نشان داد. لذا در مطالعه‌ی حاضر به منظور افزایش کارایی جاذب پیش‌گفته اثر پیوندزنی پرتوی اکریلیک اسید بر روی آن مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، اثر دز تابشی بر پیوندزنی و میزان جذب و نیز تأثیر پارامترهای pH و غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی بر میزان جذب مطالعه شد. از مدل‌های لانگمویر و دوینین-رادشکوچ برای توصیف فرایند جذب استفاده شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲ مواد

پلی‌وینیل الکل با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰ و درجه‌ی آبکافت بیش از ۹۸٪، سولفوریک اسید با درجه‌ی خلوص ۹۸٪، کلریدریک اسید با درجه‌ی خلوص ۳۷٪، نیکل کلرید، اکریلیک اسید، استیک اسید و سدیم هیدروکسید همه از شرکت مرک و کیتوزان با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰۰ و محلول گلوکالتدئید (۵۰٪ - حجمی - حجمی) از شرکت فلوکا تهیه شدند.

### ۲.۲ روش تهیه‌ی فیلم شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل

برای تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری، ابتدا محلول‌هایی از پلیمرهای کیتوزان و پلی‌وینیل الکل، تهیه شدند. بدین ترتیب که برای تهیه‌ی محلول کیتوزان، ۳ گرم کیتوزان در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱٪ استیک اسید در دمای ۲۵°C حل شد. محلول پلی‌وینیل الکل از انحلال ۱۰ گرم پلی‌وینیل الکل در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۸۰°C تهیه شد. محلول‌های پلیمری پس از مخلوط شدن، با نسبت وزنی (۱:۱) و عبور از صافی بر روی قالب‌های شیشه‌ای به ابعاد  $15\text{cm} \times 15\text{cm} \times 0.23\text{cm}$  خشک شده و به صورت فیلم شفاف درآمدند.

در این مرحله، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱٪ گلوکالتدئید تهیه و ۲ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ به آن اضافه شد. سپس فیلم به دست آمده از مرحله‌ی پیشین، به مدت ۱۲h در این محلول قرار داده شد. فیلم پس از خروج از محلول، به منظور جداسازی قسمت شبکه‌ای آن از قسمت قابل حل، در آب مقطر در دمای جوش به مدت ۸h شستشو داده و در آون در دمای ۶۰°C خشک شد.

### ۳. نتایج و بحث

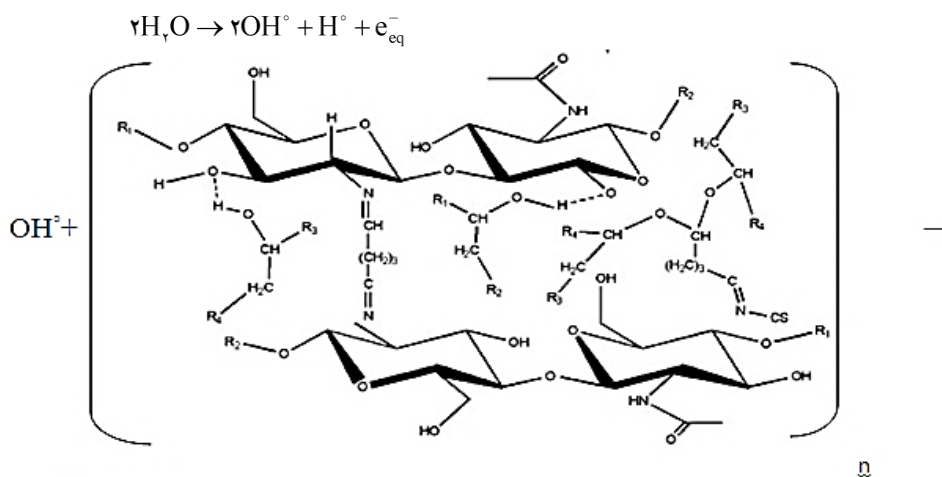
آب محلول حاوی منومر اکریلیک اسید در معرض پرتو گاما به رادیکال‌های هیدروکسیل، اتم هیدروژن و الکترون‌های آبپوشیده تبدیل می‌شود (شکل ۱). رادیکال فعال حاصل از پرتوکافت آب، با پلیمر (کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای) واکنش کرده و رادیکالی در داخل زنجیره‌های پلیمر تولید می‌نماید. در این مرحله، محتمل‌ترین سازوکار، افزایش مولکول اکریلیک اسید به این رادیکال پلیمری است که با پلیمریزاسیون اکریلیک اسید دنبال می‌شود. این واکنش سبب تشکیل پیوند بین اکریلیک اسید و فیلم کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای می‌شود. به علاوه، به علت حضور منومر اکریلیک اسید در محیط واکنش، در اثر واکنش مستقیم رادیکال هیدروکسیل با منومر، هموپلیمر اکریلیک اسید نیز تشکیل می‌شود. این سازوکارها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

موارد مقدار جاذب برابر ۴/۵ گرم بر لیتر و حجم محلول یون فلزی ۲۰ میلی‌لیتر بود. یون‌های فلزی باقی‌مانده در محلول، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC ۹۰۲، برای محاسبه غلظت نهایی محلول ( $C_f$ )، تعیین مقدار شدند. در این پژوهش هر آزمایش حداقل سه بار تکرار و متوسط نتایج گزارش شد. ظرفیت جذب ( $q$ ) چنین به دست آمد

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{M} \quad (2)$$

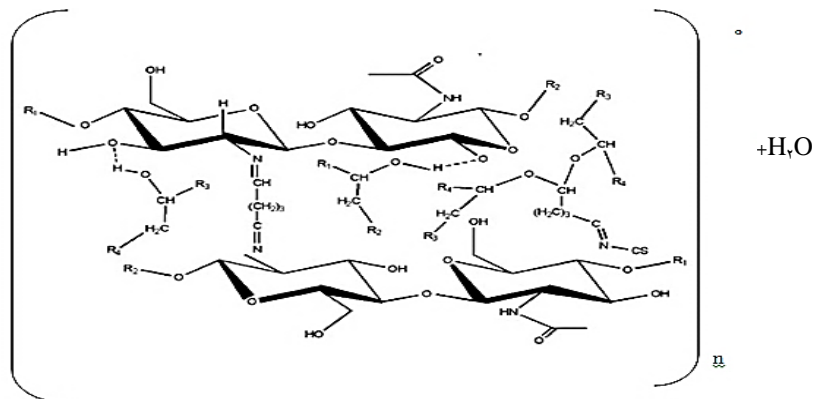
که در آن  $C_i$  و  $C_f$ ، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت نهایی محلول یون فلزی مورد نظر برحسب mg/l،  $V$  حجم محلول برحسب l و  $M$  جرم جاذب خشک برحسب g است.

(الف)

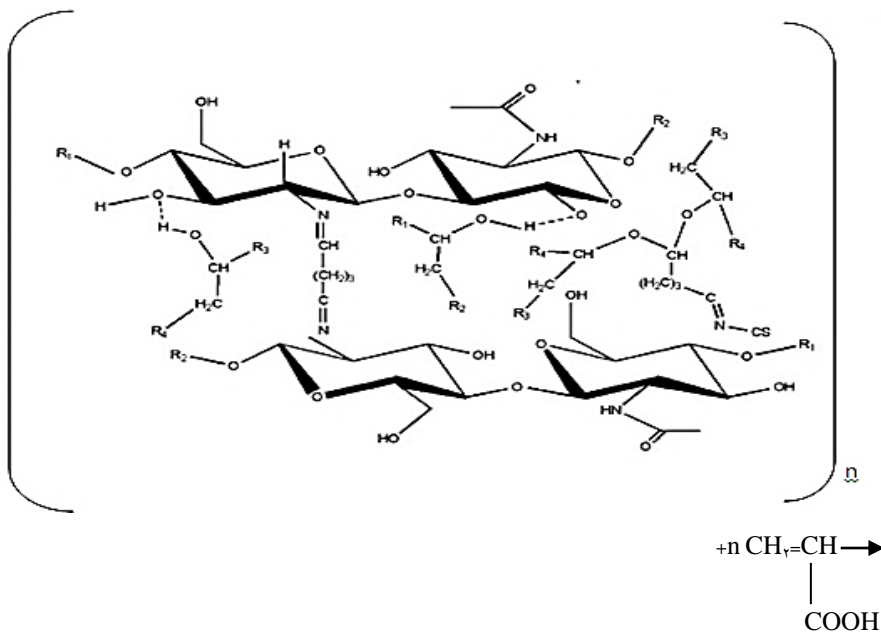


کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای شده با گلو تالدنید

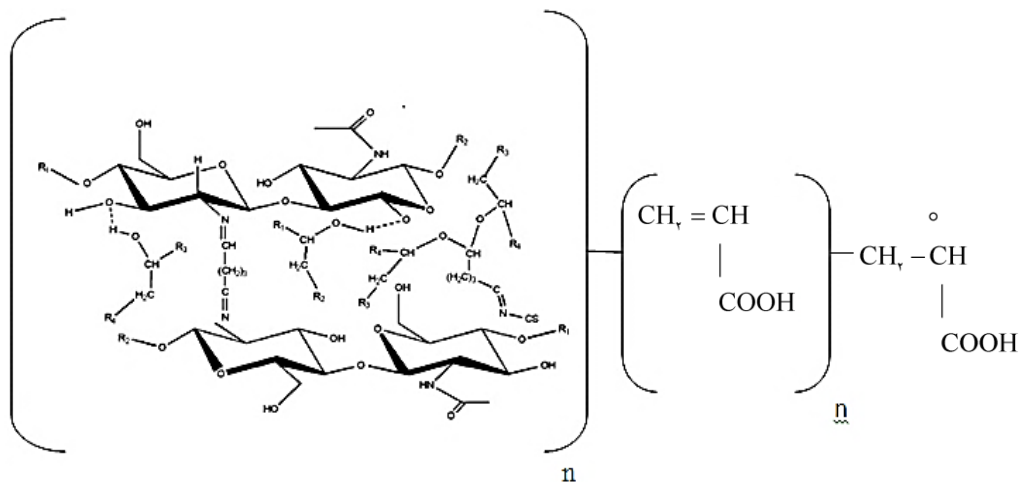
(ب)



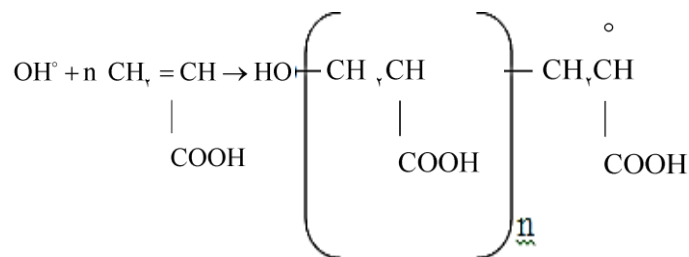
رادیکال پلیمری



(ج)



کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای و پیوند یافته با اکریلیک اسید.



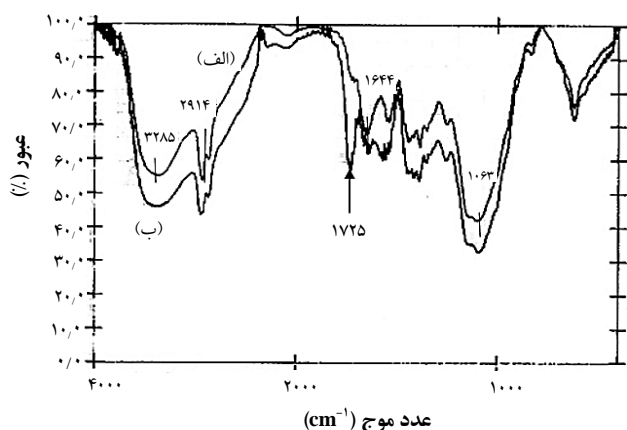
هموپلیمر اکریلیک اسید

**شکل ۱.** پرتوکافت آب (الف)، تشکیل رادیکال درون زنجیره‌ای (ب)، افزایش اکریلیک اسید به رادیکال پلیمری و پلیمریزاسیون اکریلیک اسید (ج).

و ظرفیت جذب یون نیکل به وسیله‌ی این فیلم‌ها است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش دز به افزایش درجه‌ی پیوند منجر شده به طوری که در دز ۱۲ کیلوگری درصد پیوند به ۳۱٪ رسیده است. علت این امر آن است که با افزایش مقدار دز، غلظت

در مرحله‌ی نهایی، رادیکال‌های پلیمری از طریق دو سازوکار ترکیب رادیکال‌ها و یا تسهیم نامتناسب پایان می‌یابند.

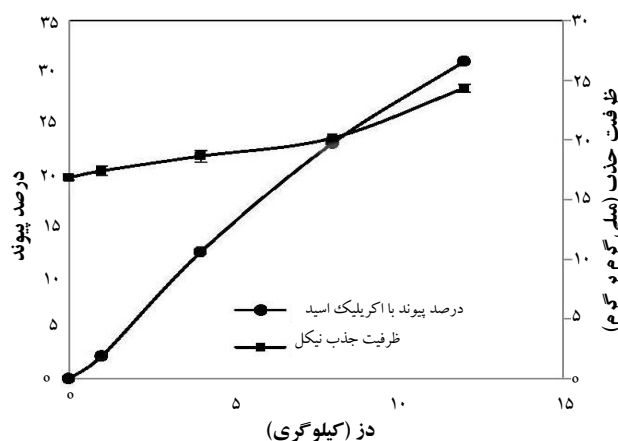
شکل ۲ نشان‌دهنده‌ی اثر دز تابشی بر درصد پیوند مونومر اکریلیک اسید روی فیلم‌های شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل،



**شکل ۳.** طیف زیر قرمز کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای (الف)، کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای پیوندی با اکریلیک اسید (ب)، (غلظت محلول مونومر: ۶۰٪، نمک موهر: ۳،۵g و دز تابشی: ۱۲ kGy).

پیش گفته، قله‌ی پُرشدتی در  $1725 \text{ cm}^{-1}$  آشکار شده است که به گروه  $\text{C}=\text{O}$  در  $\text{COOH}$ -اکریلیک اسید مربوط است. این قله، پیوند اکریلیک اسید با کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای را تأیید می‌کند.

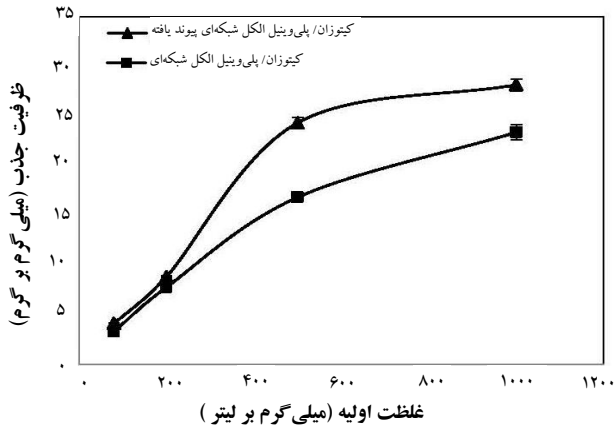
شکل ۴ تغییرات ظرفیت جذب جاذب کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای و نوع پیوندی آن (با اکریلیک اسید) برای جذب یون نیکل در pHهای مختلف محلول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ظرفیت جذب با افزایش pH محلول افزایش یافته است. احتمالاً دلیل این امر آن است که در مقادیر پایین pH، تعداد یون‌های هیدروژن بالا بوده و یون‌های هیدروژن برای پیوستن به جای گاه‌های پیوندی فعال موجود بر روی جاذب با یون‌های فلزی رقابت می‌کنند؛ همان‌طور که مشاهده می‌شود فیلم پیوندی (با اکریلیک اسید) وابستگی بیش‌تری به تغییر pH نشان می‌دهد. این می‌تواند به دلیل حضور گروه‌های عاملی کربوکسیل مربوط به اکریلیک اسید باشد. زیرا همان‌طور که pH افزایش می‌یابد گروه‌های عاملی بیش‌تری تجزیه شده و برای اتصال با یون نیکل در دسترس قرار می‌گیرند هم‌چنین از غلظت یون‌های هیدروژن کاسته شده در نتیجه، یون‌های فلزی بیش‌تری می‌توانند با جای گاه‌های فعال پیوندی موجود اتصال برقرار کنند و در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد؛ به طوری که در pH برابر با ۷ میزان جذب نیکل بر روی فیلم‌های کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای و نوع پیوندی آن (با اکریلیک اسید)، به ترتیب، برابر با ۱۶،۸۷ و ۲۴،۳۲ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد.



**شکل ۴.** اثر دز تابشی بر روی درصد پیوند مونومر اکریلیک اسید بر کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای و ظرفیت جذب نیکل از محلول آبی (غلظت اولیه محلول یون فلزی: ۵۰۰ ppm و pH محلول: ۷).

رادیکال‌های آزاد تشکیل شده در پلیمر زیر لایه و نیز در مونومر اکریلیک اسید افزایش یافته، در نتیجه درصد پیوند افزایش می‌یابد. هم‌چنین از نتایج پیدا است که با افزایش دز، ظرفیت جاذب برای جذب یون فلزی افزایش یافته است. ظرفیت جذب فیلم شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل غیر پیوندی،  $16.83 \text{ mg/g}$  بود که پس از پیوند با اکریلیک اسید به میزان ۳۱٪ به  $24.32 \text{ mg/g}$  افزایش یافت. علاوه بر درصد پیوند، عامل‌هایی چون انعطاف‌پذیری و طول زنجیره‌های پیوند و در نتیجه تعداد گروه‌های عاملی روی آن‌ها نیز بر ظرفیت جذب یون فلزی مؤثرند.

طیف‌های زیر قرمز کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای غیر پیوندی و کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای پیوند زده شده با اکریلیک اسید در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. کلیه‌ی قله‌های مشخصه‌ی پلی‌وینیل الکل و کیتوزان در این طیف‌ها مشاهده می‌شوند. برخی قله‌های اصلی عبارت‌اند از: قله‌ی پهن در حدود  $3285 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای O-H و N-H کیتوزان و نیز O-H پلی‌وینیل الکل که هم‌پوشانی دارند. قله‌ی ناحیه‌ی  $2914 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H، قله در  $1644 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کربونیل گروه آمیدی که از واکنش بین گروه آمینی کیتوزان و گروه آلدئیدی گلوئالدهید حاصل شده است. یک قله‌ی پهن در  $1063 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه‌های اتر و استال ایجاد شده طی واکنش پلی‌وینیل الکل با گلوئالدهید است. در شکل ۳. ب که نشان‌دهنده‌ی طیف فیلم پیوند زده شده است علاوه بر قله‌های



شکل ۵. اثر غلظت اولیه‌ی محلول یون‌های فلزی نیکل بر میزان جذب (pH محلول یون فلزی: ۷).

هر اندازه مقدار خطای کل پایین‌تر و ضریب رگرسیون به ۱ نزدیک‌تر باشد، برازش داده‌های تجربی با مدل به همان اندازه بهتر است.

در مدل لانگمویر [۲۴، ۲۳] فرض بر این است که جذب بیشینه، زمانی اتفاق می‌افتد که یک تک لایه‌ی اشباعی از یون‌های فلزی موجود در محلول، سطح جاذب را پوشانده باشد؛ انرژی جذب ثابت بوده و بین گونه‌های جذب شده هیچ برهم‌کنشی وجود ندارد. بیان ریاضی این مدل این است

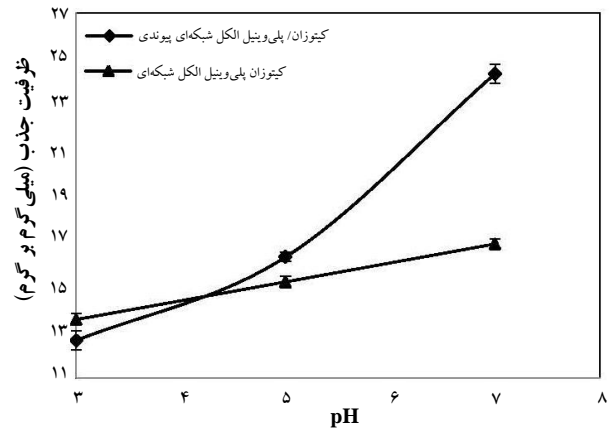
$$q = \frac{bq_{\max}C_f}{1 + bC_f} \quad (4)$$

که در آن  $q$  ظرفیت جذب تعادلی یون فلزی در فاز جامد  $(\text{mg/g})$ ،  $C_f$  غلظت تعادلی یون فلزی در فاز مایع  $(\text{mg/l})$ ،  $q_{\max}$  ظرفیت جذب بیشینه  $(\text{mg/g})$  و  $b$  ثابت جذب لانگمویر  $(\text{l/mg})$  است.

شکل خطی هم‌دمای لانگمویر که از آن ثابت‌های مدل به دست می‌آید، این است

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}C_f} \quad (5)$$

شکل ۶ رابطه بین معکوس  $C_f$  و معکوس  $q$  را برای هر دو جاذب نشان می‌دهد. از روی شیب و عرض از مبدأ، مقادیر عددی ثابت‌های لانگمویر به دست آمد که برای جاذب شبکه‌ای کیتوزان/پلی وینیل الکل و نوع پیوندی آن (با اکریلیک اسید)  $q_{\max}$  برحسب میلی‌گرم بر گرم، به ترتیب، برابر با ۵۲٫۶۳ و ۶۶٫۶۷ و  $b$  برحسب لیتر بر میلی‌گرم، به ترتیب، برابر با ۰٫۰۰۱۰۴ و ۰٫۰۰۱۰۷ است.



شکل ۴. اثر pH محلول یون فلزی بر میزان جذب نیکل به وسیله‌ی جاذب (غلظت اولیه‌ی محلول حاوی یون فلزی: ۵۰۰ ppm).

شکل ۵ اثر غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی بر ظرفیت جذب جاذب‌های کیتوزان/پلی وینیل الکل شبکه‌ای و نوع پیوند زده شده‌ی آن با اکریلیک اسید را در شرایط pH بهینه (برابر با ۷) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول، تعداد یون‌های فلزی موجود در محلول افزایش یافته و جای‌گاه‌های پیوندی بیش‌تری از جاذب به وسیله‌ی این یونها اشغال می‌شوند. همچنین دیده می‌شود که با اضافه شدن گروه کربوکسیل (مربوط به اکریلیک اسید پیوندی) ظرفیت جذب جاذب برای یون فلزی نیکل در تمامی غلظت‌ها افزایش داشته است. به طوری که با افزایش غلظت اولیه از ۸۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدارهای مربوط به ظرفیت جذب جاذب شبکه‌ای و نوع پیوندی برای یون نیکل، به ترتیب، از ۳٫۳ و ۴٫۱۲ به ۲۳٫۳ و ۲۸٫۱۴ mg/g رسیده است.

بر اساس نتیجه‌هایی که از آزمایش‌های بررسی اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب به دست آمد، مدل‌سازی فرایند جذب با استفاده از هم‌دمای لانگمویر و دوینین-رادشکوویچ انجام شد. هم‌دمای جذب مقدار ماده‌ی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب را، به عنوان تابعی از غلظت تعادلی یون فلزی در محلول در دمای ثابت نشان می‌دهند. در این مدل‌ها برای پیش‌بینی و تعیین عملکرد جاذب، داده‌های تعادلی باید با هم‌دمای جذب تطابق خوبی داشته باشند. از آن‌جا که ضریب‌های رگرسیون نزدیک به ۱ به تنهایی تضمین‌کننده‌ی تطابق خوب با داده‌ها نیست، لذا خطای میانگین کل نیز محاسبه شد [۲۳]

$$\% \text{Error} = \frac{\sum_{i=1}^n |q_{(\text{Exper})} - q_{(\text{Calc.})}|}{\sum_{i=1}^n q_{(\text{Exper})}} \quad (3)$$



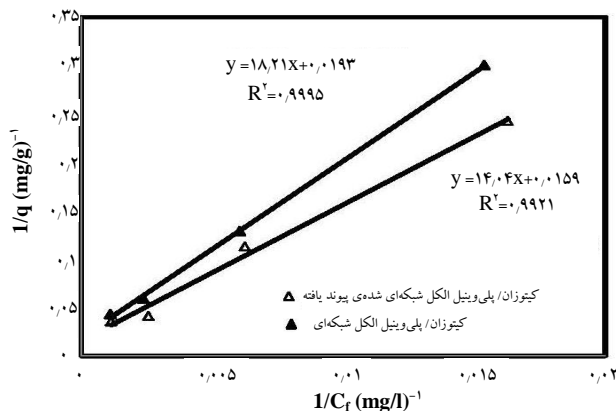


با مقایسه‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی به دست آمده برای جاذب‌های تهیه شده در این پژوهش برای جذب نیکل با مقدارهای جذب بیشینه‌ی دیگر پژوهش‌ها (جدول ۲) مشاهده می‌شود که جاذب شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل پیوند زده شده با اکریلیک اسید، قابلیت حذف یون نیکل از محیط‌های آبی آلوده را دارا است [۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱].

شاخص مناسب جذب در رابطه‌ی لانگمویر می‌تواند به وسیله‌ی ضریب بدون بعد  $R_1$ ، ارایه شود

$$R_1 = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6)$$

که در آن  $b$  ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) و  $C_0$  غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی (میلی‌گرم بر لیتر) است.  $R_1$  پارامتری است که از روی آن می‌توان به مناسب بودن ( $0 < R_1 < 1$ ) یا نبودن ( $R_1 > 1$ ) سیستم جذب پی برد [۲۳، ۲۴]. با توجه به جدول ۳، در پژوهش حاضر مقدار  $R_1$  کم‌تر از ۱ به دست آمد که حاکی از جذب خوب کاتیون‌ها با هر دو جاذب است.



شکل ۶. هم‌دمای جذب لانگمویر خطی شده برای حذف نیکل از محلول‌های آبی.

بود. این ثابت‌ها همراه با ضریب‌های رگرسیون و متوسط خطاهای کل برای هر دو جاذب در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. در این جا نیز از مقایسه‌ی  $q_{max}$ ها نتیجه‌گیری شد که پیوندزنی جاذب با اکریلیک اسید ظرفیت جذب را تا حدود ۱۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش داده است. از متوسط خطای کل و ضریب‌های رگرسیون برای هر دو جاذب نتیجه‌گیری شد که داده‌های آزمایشگاهی با این مدل به خوبی برازش می‌شود.

جدول ۱. ثابت‌های مدل لانگمویر و دوینین-رادشکوچ

دوینین-رادشکوچ			لانگمویر				جاذب	
$\epsilon\%$	$R^2$	$E$ (J/mol)	$q_s$ (mg/g)	$\epsilon\%$	$R^2$	$b$ (l/mg)		$q_{max}$ (mg/g)
۲۶٪	۰.۸۳۳	۲۰.۷	۱۶.۴۹	۵٪	۰.۹۹۹	۰.۰۰۱۰۴	۵۲.۶۳	کیتوزان/پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای
۳۰٪	۰.۷۹۳	۲۱.۷۵	۲۰.۷۲	۱۴٪	۰.۹۹۲	۰.۰۰۱۰۷	۶۶.۶۷	کیتوزان/پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای پیوندی (با اکریلیک اسید)

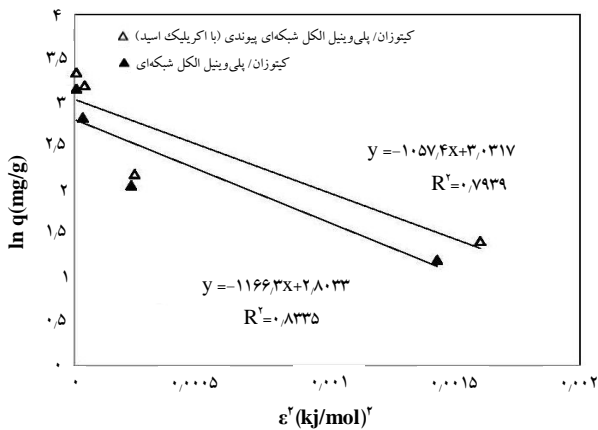
جدول ۲. مقایسه‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی تعدادی از جاذب‌های پایه کیتوزان با نتایج پژوهش حاضر برای جذب نیکل

مرجع	ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب برای جذب نیکل (mg/g)	جاذب
[۲۵]	۵۴.۴۷	کیتوزان پیوندی (با پلی‌اکریلیک اسید)
[۲۶]	۲.۲۴	کیتوزان بر روی دانه‌های شیشه‌ای متخلخل
[۲۷]	۶.۰۱	کیتوزان تثبیت شده روی بنتونیت
[۲۸]	۴۲.۱۹	کیتوزان
[۲۹]	۶.۴۰	ترکیب کیتوزان اپیکلروهیدرین / کلی شبکه‌ای
[۳۰]	۷.۶۳	الیاف کتانی کیتوزان
[۳۱]	۵۲.۵۵	کیتوزان و ذرات مغناطیسی
[پژوهش حاضر]	۵۲.۶۳	کیتوزان/پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای
[پژوهش حاضر]	۶۶.۶۷	کیتوزان/پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای پیوندی (با اکریلیک اسید)



**جدول ۳.** ضریب بدون بعد  $R_L$  لانگمویر برای جذب نیکل بر روی جاذب کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای و نوع پیوندی آن (با اکریلیک اسید)

مقدار $R_L$	غلظت اولیه یون فلزی نیکل (میلی‌گرم بر لیتر)	کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای	کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای پیوندی (با اکریلیک اسید)
۰,۹۲۳۱۹۱	۸۰	کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای	۰,۹۲۱۱۵
۰,۸۲۷۸۱۵	۲۰۰	کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای	۰,۸۲۳۷۲۳
۰,۶۵۷۸۹۵	۵۰۰	کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای	۰,۶۵۱۴۶۶
۰,۴۹۰۱۹۶	۱۰۰۰	کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل شبکه‌ای	۰,۴۸۳۰۹۲



**شکل ۷.** هم‌دمای دوپینین- رادشکوویچ برای حذف نیکل از محلول آبی.

از مقادیر خطای متوسط تعیین شده در جدول ۱ نتیجه‌گیری می‌شود که مقدار خطا بالاتر از مقدار مربوط به هم‌دمای لانگمویر است. لذا، داده‌های آزمایشگاهی از میزان برازش کم‌تری با این مدل برخوردارند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

جاذب شبکه‌ای کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل و نوع پیوندی آن (با اکریلیک اسید) تهیه و رفتار جذبی فلز نیکل از محلول‌های آبی به وسیله‌ی این دو جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش pH و غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی افزایش می‌یابد. pH بهینه‌ی محلول فلزی برای جذب بیشینه‌ی یون بر روی هر دو جاذب برابر با ۷ به دست آمد. افزایش دز پرتو باعث افزایش درصد پیوند و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب جاذب برای یون فلزی نیکل شد. داده‌های آزمایشگاهی برازش بهتری با مدل لانگمویر نسبت به مدل دوپینین- رادشکوویچ داشت. در نهایت میزان جذب جاذب کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل پیوندی (با اکریلیک اسید) بیش‌تر از نوع غیر پیوندی آن بود که این امر بهبود میزان جذب با استفاده از پیوند اکریلیک اسید به جاذب شبکه‌ای پلی‌وینیل الکل/ کیتوزان را تأیید نمود.

دیگر هم‌دمای استفاده شده در این پژوهش هم‌دمای دوپینین- رادشکوویچ است، این هم‌دما در سال‌های اخیر در فرایندهای جذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۳، ۲۴]. بیان ریاضی آن این است

$$q = q_s \exp(-b\varepsilon^2) \quad (7)$$

که در آن  $q_s$  ظرفیت جذب تک لایه‌ای دوپینین- رادشکوویچ و یک ثابت مربوط به انرژی جذب بوده و  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی مربوط به غلظت تعادلی است

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

شکل خطی رابطه‌ی (۷) این است

$$\ln q = \ln q_s - b\varepsilon^2 \quad (9)$$

نتایج به کارگیری شکل خطی هم‌دمای دوپینین- رادشکوویچ برای هر دو سیستم جذب یون‌های فلزی نیکل در شکل ۷ نشان داده شده است.

انرژی آزاد متوسط جذب برای این فرایند چنین محاسبه می‌شود

$$E = 1/\sqrt{2b} \quad (10)$$

در جدول ۱ ثابت‌های مربوط به این هم‌دما ( $q_s$  و  $E$ ) نشان داده شده است. هر چه مقدار  $q_s$  بالاتر رود ظرفیت جذب بیش‌تر می‌شود. بنابراین، جاذب کیتوزان/ پلی‌وینیل الکل پیوندی (با اکریلیک اسید) با مقدار  $q_s$  بیش‌تر، از ظرفیت جذب بالاتر برخوردار بوده است.



1. M. Athar, S. Vohora, Heavy metals and environment, New Delhi, New Age International, (1995).
2. A.M. Uçurum, Study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings), Fuel, 88 (2009) 1460-1465.
3. R. Rostamian, M. Najafi, A.A. Rafati, Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: kinetics, isotherms and error analysis, Chemical Engineering Journal, 171 (2011) 1004-1011.
4. A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 112 (2004) 183-190.
5. K. Gotoh, K. Matsushima, K.I. Kikuchi, Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, Chemosphere, 55 (2004) 57-64.
6. B.S. Inbaraj, J.S. Wang, J.F. Lu, F.Y. Siao, B.H. Chen, Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly( $\gamma$ -glutamic acid), Bioresource Technology, 100 (2009) 200-207.
7. V.T.P. Vinod, R.B. Sashidhar, A.A. Sukumar, Competitive adsorption of toxic heavy metal contaminants by gumkondagogu (Cochlospermumgossypium): A natural hydrocolloid, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 75 (2010) 490-495.
8. R. Vieira, B. Volesky, Biosorption: a solution to pollution, International Microbiol, 3 (2000) 17-24.
9. B. Kannamba, K.L. Reddy, B.V. Apparao, Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan, Journal of Hazardous Materials, 175 (2010) 939-948.
10. K.Z. Elwakeel, Removal of Cr(VI) from alkaline aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins, Desalination, 250 (2010) 105-112.
11. J. Cao, Y.B. Tan, Y.J. Che, H.P. Xin, Novel complex gel beads composed of hydrolyzed polyacrylamide and chitosan: an effective adsorbent for the removal of heavy metal from aqueous solution, Bioresource Technol, 101 (2010) 2558-2561.
12. H.A. Shawky, Synthesis of ion-imprinting chitosan/PVA crosslinked membrane for selective removal of Ag(I), J Appl Polym Sci, 114 (2009) 2608-2615.
13. A. Sionkowska, current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials, Progress in polymer science, 36 (2011) 1254-1257.
14. N. Sheikh, Sh. Kianfar, Crosslinked polymeric adsorbents efficiency for heavy metals removal from water by adsorption isotherm studies, Journal of water & Wastewater (In press).
15. K. Mahendra, P.T. Bijay, K.S. Vinod, Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater, Journal of Hazardous Materials, 172 (2009) 1041-1048.
16. Y. Li, H. Yu, B. Liang, Y. Fang, Study of radiation induced graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in acetic acid aqueous solution, Journal of Applied Polymer Science, 90 (2003) 2855-2860.
17. H. Hosseini, J. Simiari, B. Farhadpour, Chemical and Electrochemical Grafting of Polyaniline onto Chitosan, Iranian Polymer Journal, 18 (1) (2009) 3-13.
18. M.H. Casimiro, M.L. Botelho, J.P. Leal, M.H. Gil, Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan, Radiation Physics and Chemistry, 72 (2005) 731-735.
19. A. Shanmugapriya, R. Ramya, S. Ramasubramaniam, P.N. Sudha, Studies on removal of Cr(VI) and Cu(II) ions using Chitosangrafted- polyacrylonitrile, Archives of Applied Science Research, 3 (3) (2011) 424-435.



- 20.A. Shanmugapriya, A. Srividhya, R. Ramya, P.N. Sudha, Graft copolymerization of Chitosan with acrylic acid used in waste water treatment, *International Journal of Environmental Sciences*, 1 (2011) 2086-2095.
- 21.Q.H. Nguyen, V.P. Dang, N.D. Nguyen, Th.H. Ha, Radiation grafting of acrylic acid onto partially deacetylated chitin for metal ion adsorbent, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236 (2005) 606-610.
- 22.N. Sheikh, Sh. Kianfar, Preparation of polyvinyl alcohol absorbent films: comparison of radiation and chemical crosslinked films, *J of Nuclear Sci. and Tech*, 50 (2010) 14-20.
- 23.M. Al-Meshragi, H.G. Ibrahim, M.M. Aboabboud, Equilibrium and Kinetics of Chromium Adsorption on Cement Kiln Dust, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, WCECS*, October 22-24, San Francisco, USA (2008).
- 24.S.M. Venkata, Y. Vijaya, A.R. Subba, G. Yuvaraja, A. Krishnaiah, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto *Trametesversicolor* biomass, *Desalination*, 276 (2011) 310-316.
- 25.Z. Yian, H. Dajian, W. Ai Qin, Chitosan g-poly (acrylic acid) hydrogel with crosslinked polymeric networks for Ni<sup>2+</sup> recovery, *Analytica Chimica Acta*, 687 (2011) 193-200.
- 26.Sh. Chun, W. Yujun, X. Jianhong, L. Guangsheng, Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery, *Chemical Engineering Journal*, 229 (2013) 217-224.
- 27.M.F. Cybelle, T. Wan-Chi, L. Shiow-Shyung, L.D. Maria, W. Meng-Wei, Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system, *Sustain. Environ. Res*, 22(6) (2012) 345-355.
- 28.K. Serkan, Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers, MS. thesis. Izmir University, Turkey (2007).
- 29.V.N. Tirtom, A. Dincer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Celik, Comparative Adsorption of Ni(II) and Cd(II) Ions on Epichlorohydrin Crosslinked Chitosan-clay Composite Beads in Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, 197 (2012) 379-386.
- 30.G.Y. Zhang, R.J. Qu, C.M. Sun, C.N. Ji, H. Chen, C.H. Wang, Adsorption for metal ions of chitosan coated cotton fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (2008) 2321-2327.
- 31.H.V. Tran, L.D. Tran, T.N. Nguyen, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, *Material Science and Engineering C*, 30 (2010) 304-310.