



## حذف فسفات از منابع آبی با استفاده از نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم

سمیرا صالحی<sup>۱</sup>، مجتبی حسینی فرد<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه محیط زیست، پژوهشگاه نیرو، تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

**چکیده** جاذب زیست‌دوست نانوکیتوسان، از طریق ژل شدن یونی، سنتز و جهت بهبود کارایی و عملکرد، با لانتانیم، اصلاح گردید. برای شناسایی جاذب‌های سنتز شده، از روش‌های طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی رویی (SEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و جذب-وا جذب نیتروژن، استفاده و پس از تأیید، جاذب نانوساختار، به عنوان جاذبی مناسب برای حذف فسفات، استفاده گردید. به منظور تصحیح نتایج حاصل از فرآیند جذب، مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد جذب فسفات روی جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، از ایزوترم لانگمویر، پیروی می‌کند. بیشینه ظرفیت جذب، ۱۴۴/۹۲ میلی‌گرم بر گرم است. همچنین، زمان تعادل فرآیند جذب نیز روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، بررسی شد و داده‌های آزمایشی، نشان داد که زمان لازم برای رسیدن به تعادل، ۳۰ دقیقه است. اطلاعات سینتیکی بدست آمده، مورد ارزیابی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای، قرار گرفت. بررسی سه مدل سینتیکی، نشان داد که فرآیند جذب با ضریب همبستگی ۰/۹۹۶۷، تطابق خوبی با مدل شبه درجه دوم دارد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۰۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۰۷

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۷/۰۷

کلیدواژه‌ها:

کیتوسان

لانتانیم

فسفات

جذب

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 9-18

## Removal of Phosphate from Aqueous Media by Lanthanum Modified Nanochitosan

Samira Salehi<sup>1</sup>, Mojtaba Hosseinifard<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Environment Research Department, Energy and Environment Research Center, Niroo Research Institute, Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, MeshkinDasht, Alborz, Iran

### Paper History:

Received: 2019-10-24

Revised in revised form: 2020-07-28

Accepted: 2020-09-28

### Keywords:

Chitosan,

Lanthanum

Phosphate

Adsorption

### Abstract

The biosorbent nanochitosan was synthesized by the ionic gelation and modified with lanthanum to improve efficiency and performance. The features of synthesized adsorbents were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (EDX) and nitrogen adsorption-desorption isotherms and after confirming the nanostructure adsorbent, used as a suitable adsorbent for phosphate removal. In order to correct the results of the adsorption process, Langmuir and Freundlich adsorption models were used. The results showed that the adsorption of phosphate on lanthanum-modified nanochitosan adsorbent follows the Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity is 144.92 mg/g. The equilibrium time of adsorption process was also studied on lanthanum modified nanochitosan and experimental data showed that the time required to reach equilibrium was 30 min. The kinetic studies of the adsorption process will also be performed on lanthanum modified nanochitosan and the kinetic information obtained will be evaluated by pseudo-first, -second order and intra-particle diffusion kinetic models. Investigation of three kinetic models showed that the adsorption process with a 0.9967 correlation coefficient is in good agreement with pseudo-first kinetic model.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: m.hosseini@merc.ac.ir

## ۱- مقدمه

فسفر، برای تمامی موجودات زنده، نقش به‌سزایی دارد. این عنصر، در تولیدات کشاورزی و مواد غذایی، کاربرد گسترده‌ای داشته و کودهای حاوی فسفر، به مقدار قابل توجهی، برای تولید مواد غذایی، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. از طرفی دیگر، فسفر، یکی از آلوده‌کننده‌های منابع آبی است و به‌طور عمده، فاضلاب‌های شهری و زه‌آب‌های کشاورزی، عامل این آلودگی هستند [۲]. براساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست، حد مجاز فسفات در آب آشامیدنی، مقدار کمتر از ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر است.

برای حذف فسفات از محلول آبی، روش‌های متفاوتی وجود دارد. از مهم‌ترین روش‌هایی که برای حذف و جداسازی یون فسفات از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند، می‌توان به انعقاد و لخته‌سازی، تعویض یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، الکتروشیمیایی، فرآیندهای غشایی، حذف زیستی و جذب اشاره کرد [۳]. روش جذب، به دلیل عملکرد بالا، قیمت مناسب و انتخاب جاذب‌های مختلف، بیشتر مورد توجه است.

حسینی و همکارانش در سال ۲۰۲۰، تحقیقی در مورد حذف فسفات از محلول آبی، با استفاده از کامپوزیت کیتوسان اصلاح شده با زئولیت ZSM-5، انجام دادند. مقدار pH اولیه محلول فسفات، زمان تماس، قدرت یونی، غلظت اولیه و مقدار جاذب، مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب و سینتیک نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که داده‌ها، متناسب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بوده است. اطلاعات آزمایشگاهی، با مدل لانگمویر تطبیق داده شد. بیشینه ظرفیت جذب برای فسفر، ۱۵۱/۵۱ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد [۴].

در سال ۲۰۲۰، جذب فسفات روی کیتوسان اصلاح شده با گرافن اکساید، انجام شد. بیشینه ظرفیت جذب در pH=۵ و زمان ۲۰ دقیقه، ۱۷۲/۴۱ میلی‌گرم بر گرم، گزارش شد. نتایج نشان داد که می‌توان از کیتوسان اصلاح شده با گرافن اکساید، به‌عنوان جاذبی نسبتاً کارآمد و ارزان‌قیمت، برای جذب فسفات، استفاده نمود [۵].

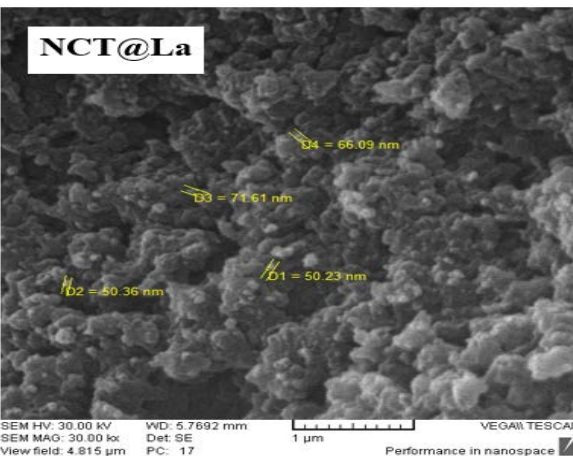
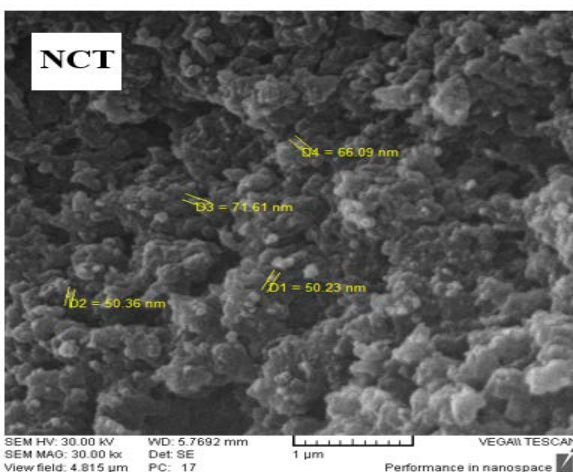
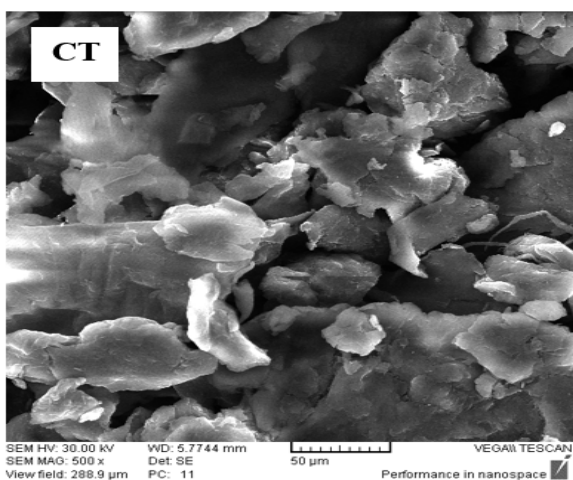
کیتوسان، پلیمری آب‌دوست، غیرسمی، زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است که از کیتین، مشتق شده است و به‌طور گسترده، در صنایع مختلف، به‌کار برده می‌شود. کیتین،

پلی‌ساکاریدی است که بخش اصلی بدن سخت‌پوستان، مانند میگو و خرچنگ را تشکیل می‌دهد و بعد از سلولز، فراوان‌ترین پلی‌ساکارید و زیست‌پلیمر، در طبیعت است [۶ و ۷]. کیتوسان، به وسیله واکنش استیل‌زدایی از کیتین، در محیط‌های قلیایی، به‌دست می‌آید. بیش از ۳۰۰ منبع مختلف از انواع گیاهان دریایی، بی‌مهرگان، باکتری‌ها، نرم‌تنان، دپاتومه‌ها، مخمرها، حشرات، قارچ‌ها و غیره، برای استخراج این مواد، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

جاذب‌های کیتوسانی، هم از لحاظ صرفه اقتصادی و هم راندمان بالا، برای حذف فسفات، بسیار مناسب هستند [۸-۱۰]. کشور ما، ظرفیت بالایی در تولید و پرورش سخت‌پوستان دریایی دارد و حجم بالایی از تولیدات، به‌صورت ضایعات، دور ریخته می‌شود. استفاده از ضایعات صنایع عمل‌آوری و بسته‌بندی سخت‌پوستان، برای تولید کیتوسان، راه کارآمد اقتصادی و سودآور و گامی در جهت کاهش آلودگی‌های زیستی ناشی از فساد ضایعات است. کشور ایران، دارای موقعیت دریایی عظیم (خلیج فارس و دریای ارومیه) است و منابع اصلی و فراوان تولید خرچنگ و میگو دارد و سالانه، مقدار زیادی ضایعات حاصل از کارخانه‌های شیلات و فرآورده‌های دریایی، وارد محیط‌زیست می‌شود که باعث تولید و انتشار آلودگی در طبیعت می‌گردد. ما می‌توانیم با فرآیند بازیافت، این ضایعات را به ماده‌ای با ارزش افزوده، تبدیل کرده و در مصرف انرژی، جهت تولید محصولات نو، صرفه‌جویی کنیم.

در این تحقیق، ابتدا نانوکیتوسان، سنتز و سپس، به منظور افزایش ظرفیت جذب و بالا بردن گزینش‌پذیری این نانوترکیب برای حذف یون فسفات، عامل‌دار کردن جاذب با لانتانیم، مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح سطح جاذب، به دلیل افزایش تعداد برهم‌کنش‌های جاذب با گونه جذب‌شونده، منجر به بهبود کارایی جاذب می‌شود. تعادل‌های جذبی، با استفاده از ایزوترم‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ، برای بررسی عوامل تأثیرگذار در جذب و یافتن شرایط بهینه، انجام گرفت. سینتیک واکنش، با استفاده از معادله‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، بررسی شد.

تغییری در مورفولوژی نانوکیتوسان، ایجاد نکرده و مورفولوژی خود را به طور کامل، بعد از اصلاح، حفظ کرده است.



شکل ۱. تصاویر SEM جاذب‌های سنتز شده

### ۳-۱-۲- پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور تعیین ترکیب عنصری ترکیبات سنتز شده، آنالیز EDX، انجام شد. همان‌طورکه در تصاویر (شکل ۲)

## ۲- فعالیت تجربی

### ۲-۱- سنتز نانوکیتوسان

برای تهیه نانوکیتوسان (NCT)، از روش ژل شدن یونی، استفاده شد [۸ و ۹]. برای این منظور، ۰/۸ گرم کیتوسان (CT)، در ۵۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۲٪ (حجمی - حجمی)، حل شد و سپس، با استفاده از دکانتور، به صورت قطره‌قطره، به محلول سدیم‌تری‌پلی‌فسفات  $(\frac{W}{V})$  ۳/۶۷٪ (وزنی - حجمی)، در حالی - که محلول در حال هم‌خوردن است، اضافه شد. هم‌زدن، باید برای حدود ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کند تا محلول، یکنواخت شود. سپس، با استفاده از سانتریفیوژ، محلول کیتوسان و سدیم‌تری - پلی‌فسفات واکنش نداده، جدا گردید. رسوب به دست آمده، بعد از شستشو با آب مقطر، درون یخچال، در دمای چهار درجه سلسیوس، قرار گرفت و سپس، به وسیله دستگاه خشک - کن انجمادی، خشک گردید.

### ۲-۲- سنتز نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم

لانتانیم نیترات شش‌آبه (یک مولار)، قطره‌قطره، به محلول کیتوسان و سدیم‌تری‌پلی‌فسفات تهیه شده در بخش ۲-۱ اضافه شد و در دمای محیط، به مدت دو ساعت، هم‌زده شد. رسوب به دست آمده، بعد از شستشو با آب مقطر، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، در آن، خشک گردید. جاذب به دست آمده، NCT@La بود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

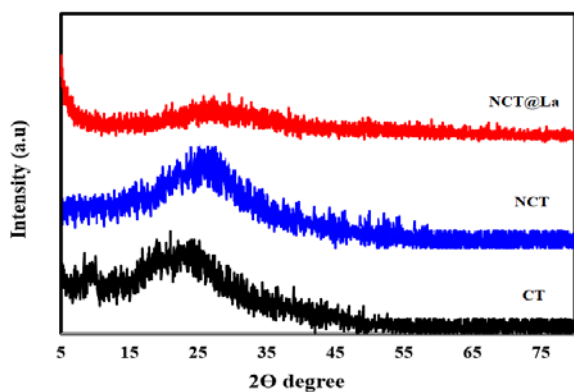
#### ۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM کیتوسان و نانوکیتوسان در شکل ۱ نشان داده شده است.

نانوکیتوسان، دارای ساختار تقریباً کروی، با توزیع ذرات یکنواخت و اندازه ذرات متوسط ۵۰-۱۰۰ نانومتر است. تصاویر SEM نانوکیتوسان، تأییدی بر محدوده نانو بودن ذرات کیتوسان است. علاوه بر این، از تصویر مربوط به تجمع نانوذرات کیتوسان، می‌توان به قدرت چسبندگی بالای این نانو - ذرات، پی برد. تصاویر، نشان می‌دهد که اصلاح نانوکیتوسان،

همچنین، به دلیل عدم حضور پیک در  $2\theta = 10^\circ$ ، داده‌های حاصل از الگوی XRD، تأییدی بر بلوری‌تر بودن ترکیب نانوکیتوسان است.

مطابقت الگوی به‌دست آمده با الگوی پراش نانوکیتوسان موجود در مراجع، سنتز شدن این ترکیب را تأیید می‌کند [۱۰]. الگوی XRD مربوط به نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، نشان می‌دهد که ساختار ترکیب اولیه نانوکیتوسان، پس از اصلاح، حفظ شده و فقط شدت پیک‌ها، به مقدار اندکی، کاهش یافته که این امر نشان‌دهنده حضور لانتانیوم در ساختار نانوکیتوسان اصلاح شده است.



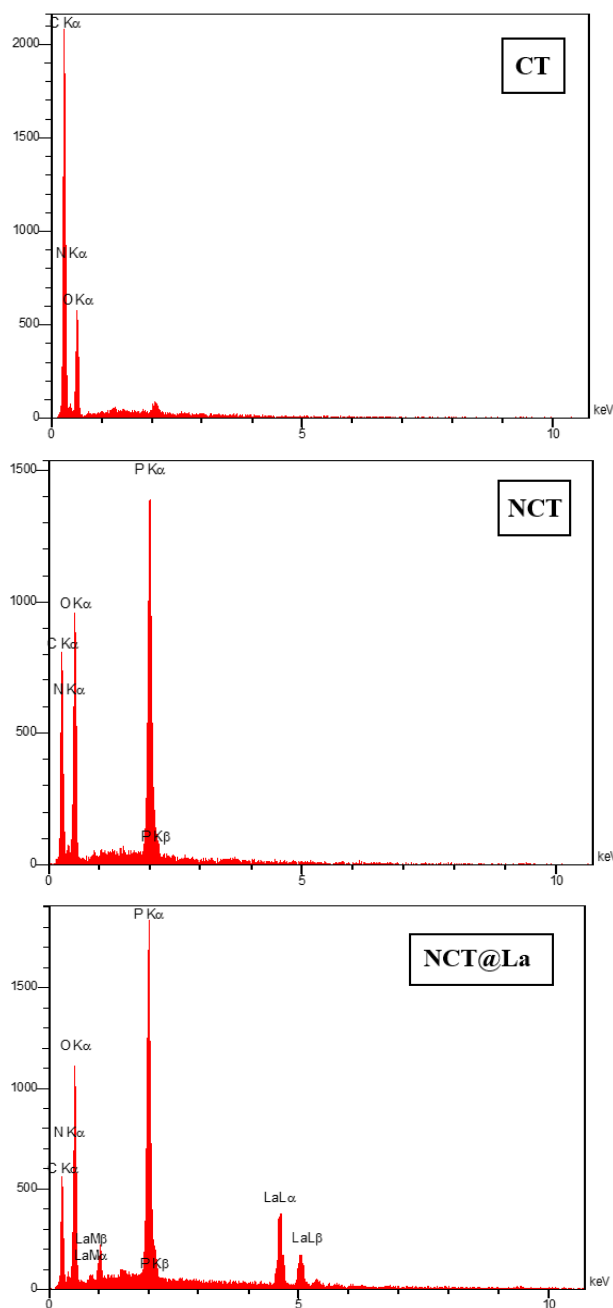
شکل ۳. الگوی XRD جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیوم

### ۳-۱-۴- طیف سنجی FT-IR

شکل ۴، طیف IR کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان اصلاح شده را نشان می‌دهد. پیک‌های مشخصه کیتوسان، در  $3450\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی OH و  $\text{NH}_2$ )،  $2869\text{ cm}^{-1}$  و  $2715\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی -CH)،  $1649\text{ cm}^{-1}$  و  $1595\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش خمشی  $\text{-NH}_2$ )،  $1460\text{ cm}^{-1}$  و  $1425\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی C-O)،  $1379\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی C-N)، مشاهده می‌شوند. ارتعاشات C-O-C مربوط به زمینه کیتوسان، در  $1257\text{ cm}^{-1}$ ،  $1116\text{ cm}^{-1}$  و  $1024\text{ cm}^{-1}$ ، ظاهر می‌شوند. در ضمن، داده‌های حاصله، تطابق بسیار خوبی، با نمونه‌های قبلی گزارش شده، نشان می‌دهد [۱۱].

آنالیز FTIR ترکیب نانوکیتوسان، کاهش شدت پیک در عدد موجی  $3450\text{ cm}^{-1}$  را که دلیل بر وجود گروه‌های عاملی OH و NH در ساختار کیتوسان است، نشان می‌دهد. علاوه بر این، کاهش نوارهای  $1649\text{ cm}^{-1}$  و  $1595\text{ cm}^{-1}$  در طیف-FT

مشاهده می‌شود، طیف EDX حاصله از نانوکیتوسان اصلاح شده، نشان‌دهنده وجود لانتانیوم است.



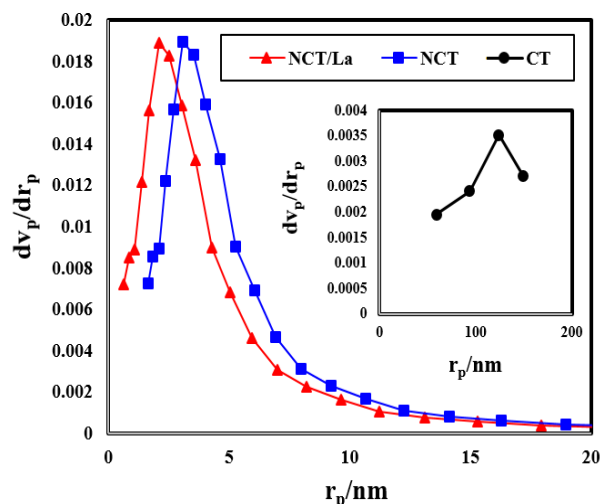
شکل ۲. تصاویر EDX جاذب‌های سنتز شده

### ۳-۱-۳- پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی XRD کیتوسان، دو پیک انعکاسی پهن، در  $10^\circ$  و  $2\theta = 22^\circ$ ، نشان می‌دهد که نمایانگر ساختار آمورف کیتوسان است (شکل ۳). در الگوی XRD نانوکیتوسان، یک پیک انعکاسی، در  $2\theta = 24^\circ$  دیده می‌شود که شدت این پیک، نسبت به پیک کیتوسان در  $2\theta = 22^\circ$ ، افزایش یافته است. این امر، نشان‌دهنده میزان بلوری‌تر شدن ترکیب نانوکیتوسان است.

در این ترکیب است. توزیع اندازه حفرات، با روش بارت-جوینز-هالند، به دست آمد (شکل ۶).

ایزوترم جذب گاز، برای جاذب‌های سنتز شده، از نوع IV است که با طبقه‌بندی آیوپاک، مبنی بر نوع IV بودن ایزوترم جذب مواد مزومتخلخل، هم‌خوانی دارد [۱۲ و ۱۳].



شکل ۶. توزیع اندازه حفرات جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیم

جدول ۱، خصوصیات حاصل از آزمایشات جذب و واجذب نیتروژن برای کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم را نشان می‌دهد. مساحت سطح BET و حجم تخلخل، در نانوکیتوسان اصلاح شده، نسبت به نانوکیتوسان اصلاح نشده، کاهش یافته است. این کاهش مساحت، نتیجه پر شدن بخشی از تخلخل‌های نانوکیتوسان، در اثر قرار گرفتن لانتانیم، روی بستر این ترکیب است.

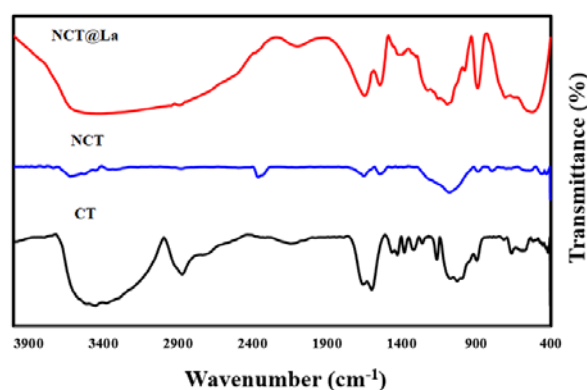
جدول ۱. خصوصیات حاصل از آزمایشات جذب-واجذب نیتروژن

جاذب‌ها	$A_{BJH}$ (nm)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
CT	۰٫۹۷	۰٫۰۱	۹۲٫۰۳
NCT	۵۰٫۲۲	۰٫۵۱	۴٫۰۲
NCT/La	۴۵٫۱۸	۰٫۴۸	۴٫۰۰

### ۳-۲- کارایی جاذب‌های سنتز شده

به منظور بررسی میزان کارایی اصلاح جاذب، جذب گونه جذب‌شونده در شرایط یکسان، روی جاذب اصلاح نشده و جاذب‌های اصلاح شده، برای یون فسفات، مورد مطالعه قرار

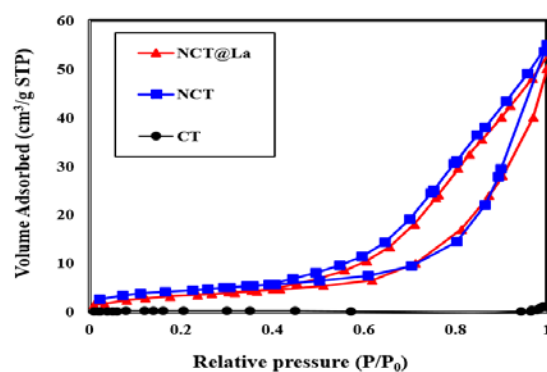
IR نانوکیتوسان که مربوط به گروه عاملی آمید در ساختار مولکولی کیتوسان است، نیز دیده می‌شود. تغییر در شدت این نوارها، بیانگر برهم‌کنش کیتوسان، با سدیم تری‌پلی‌فسفات، به منظور تشکیل نانوذرات کیتوسان است. پیک  $1076 \text{ cm}^{-1}$ ، دلیل بر وجود P=O در ساختار مولکولی نانوذرات کیتوسان است که به دلیل برقراری اتصال یونی، بین یون‌های فسفریک و آمونیوم است. در ترکیب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، نوار پهنی در عدد موجی کمتر از ۹۰۰ ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده حضور لانتانیم در ساختار نانوکیتوسان است.



شکل ۴. طیف FT-IR جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیم

### ۳-۱-۵- جذب-واجذب نیتروژن

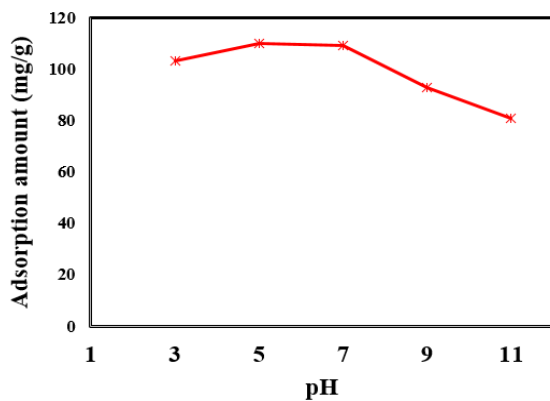
مساحت سطح ویژه، قطر حفره و حجم حفرات، با استفاده از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن، اندازه‌گیری شد (شکل ۵).



شکل ۵. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیم

در ترکیب نانوکیتوسان، میزان گاز N<sub>2</sub> جذب شده، افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش قابل توجه مساحت سطح

جاذب، دارای بار مثبت است و بین گونه‌های یونیزه‌شده‌ی فسفات و سطح باردار مثبت، برهم‌کنش الکترواستاتیکی، ایجاد می‌گردد که منجر به افزایش کارایی جذب می‌شود. در pHهای بازی، OH<sup>-</sup>، برای جذب روی مکان‌های فعال جاذب، با یون‌های فسفات، به رقابت می‌پردازد و همین موضوع، باعث کاهش جذب یون فسفات، روی جاذب می‌شود. علاوه بر این، در pHهای بازی، مکان‌های باردار منفی، بیشتر از مکان‌های باردار مثبت است و در نتیجه، دفع الکترواستاتیکی بین مکان‌های باردار منفی سطح جاذب، با گونه‌های یونیزه‌شده‌ی یون‌های فسفات، ایجاد می‌شود و این، باعث کاهش ظرفیت جذب یون‌های فسفات، در pHهای بازی می‌گردد.



شکل ۸. تأثیر pH محلول بر جذب یون فسفات روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم

### ۳-۴- تأثیر غلظت اولیه در جذب و بررسی ایزوترم‌های جذب

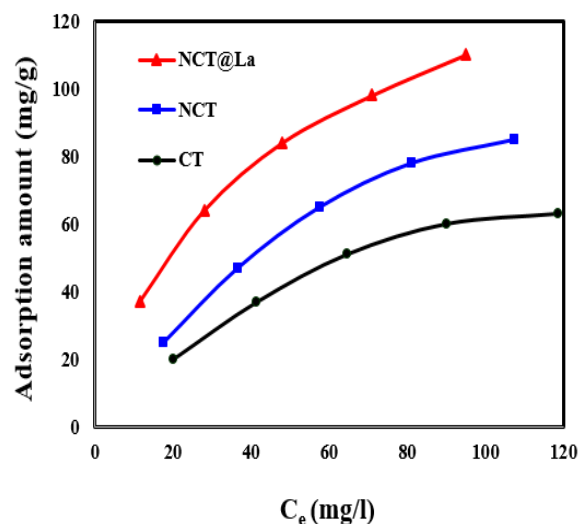
برای بررسی تأثیرات غلظت اولیه در جذب یون فسفات، غلظت‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۷، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب، افزایش پیدا می‌کند. دلیل این امر، غلبه بر نیروی مقاومت، در برابر انتقال‌های جرم است. برای بررسی فرآیند جذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ که متداول‌ترین معادلات برای نشان دادن اطلاعات تعادل جذب در بررسی جذب فسفات هستند، استفاده شد.

در ایزوترم لانگمویر، پدیده جذب گونه، روی جاذب، به صورت همگن، اتفاق می‌افتد. معادله زیر، نشانگر ایزوترم لانگمویر است [۱۴]:

گرفت. نتایج این بررسی، در شکل ۷، نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب فسفات جاذب‌ها، در شرایط جذبی یکسان، به این ترتیب است: کیتوسان > نانوکیتوسان > نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم.

نانوکیتوسان، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به کیتوسان است. با کاهش اندازه ذرات کیتوسان تا ابعاد نانو، می‌توان خواص بهتری، نظیر افزایش سطح تماس و در نتیجه، قدرت بارگذاری بالاتری، در مقایسه با اندازه میکرو، به دست آورد. جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، بیشترین میزان ظرفیت جذب را به دلیل تشکیل کمپلکس بین لانتانیم و فسفات، نشان می‌دهد. مطالعات بعدی، به دلیل داشتن بیشترین کارایی جذب، روی جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، انجام می‌شود.

به‌منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، عمل جذب و واجذب فسفات، در سه مرحله، با محلول سود، با غلظت یک مولار، انجام گرفت. کارایی جاذب، طی سه مرحله جذب و واجذب، تغییر قابل‌توجهی نداشته است.



شکل ۷. جذب یون فسفات روی جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیم

### ۳-۳- اثر pH

بررسی اثر pH بر مقدار یون فسفات، روی جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، در شکل ۸، نشان داده شده است. در pH=۵، فسفات، به‌صورت آنیونی است و سطح

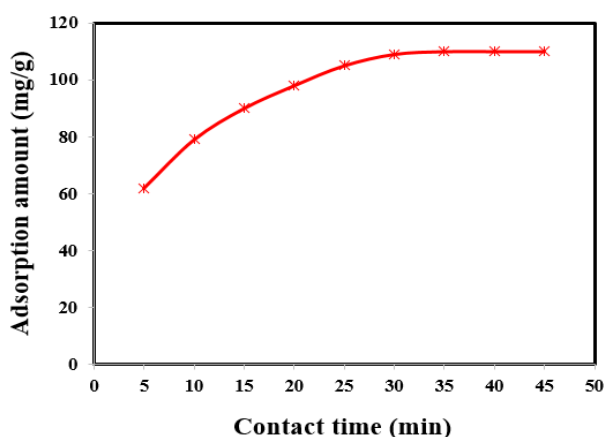


جذبی است، می‌توان گفت سازوکار جذب فسفات، روی نانوکیتوسان اصلاح شده، از ایزوترم لانگمویر، پیروی می‌کند. ایزوترم لانگمویر، فرآیندهای جذبی را توصیف می‌کند که در آن‌ها، مکان‌های فعال، به‌صورت یکنواخت، روی سطح هستند؛ بنابراین، گونه، به‌صورت تک‌لایه، روی سطح، جذب می‌شود و به بیان دیگر، هر مکان، تنها به‌وسیله یک مولکول آلاینده، اشغال می‌شود.

### ۳-۵- محاسبه زمان تعادل در جذب و بررسی سینتیک

#### واکنش

به منظور دستیابی به زمان تعادل در جذب یون فسفات، مقدار جذب، به‌عنوان تابعی از زمان، بیان و در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌کنید، زمان لازم برای رسیدن به تعادل، ۳۰ دقیقه است.



شکل ۹. تأثیر زمان روی جذب یون فسفات روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم

لذا در تمام مطالعات بعدی، به منظور حصول اطمینان از رسیدن به زمان تعادل، ۳۰ دقیقه زمان تماس، در نظر گرفته شده است. اما بعد از سپری شدن ۳۰ دقیقه، افزایش مدت زمان تماس گونه و جذب، تأثیری در افزایش میزان جذب ندارد و این نشان‌دهنده به تعادل رسیدن واکنش است. فرآیند جذب، می‌تواند با استفاده از معادله شبه درجه اول، معادله شبه درجه دوم و معادله نفوذ درون‌ذره‌ای، توضیح داده شود. به‌طور کلی، سینتیک شبه درجه اول، معمولاً مراحل اولیه فرآیند جذب را توضیح می‌دهد. یکی از معادله‌هایی که معمولاً برای معادله سینتیک شبه درجه اول استفاده می‌گردد، معادله سرعت

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

$K_L$  و  $q_m$  ثابت‌های لانگمویر هستند که به ترتیب، به مقدار تئوری بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه و سرعت جذب، وابسته هستند و از رسم منحنی  $C_e/q_e$  برحسب  $C_e$ ، این مقادیر قابل محاسبه است. ویژگی اصلی مدل لانگمویر را می‌توان با متغیر تعادل که به شکل زیر تعریف می‌شود، نشان داد.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

متغیر تعادل ( $R_L$ )، شکل ایزوترم را مشخص می‌نماید [۱۵]. در این پژوهش، مقادیر ثابت  $R_L$ ، بین صفر و یک، واقع شده‌اند که این مطلب، بیانگر مطلوب بودن ایزوترم است. ایزوترم فروندلیچ نیز، یک روش تجربی است که حالتی را توصیف می‌کند که در آن، گونه، به‌صورت ناهمگن، روی سطح، جذب شده باشد و به‌صورت زیر، بیان می‌گردد [۱۶]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3)$$

ثابت‌های  $K_F$  و  $n$  مدل فروندلیچ، به ترتیب، نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب هستند که از عرض از مبدأ و شیب نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$ ، بدست آمده‌اند. ثابت‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ، با استفاده از معادلات محاسبه و در جدول ۲، گزارش شده است. مقدار  $R^2$  در ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ، به ترتیب، ۰/۹۹۷۸ و ۰/۹۹۰۲ است.

### جدول ۲. ثابت‌های به‌دست آمده از ایزوترم‌های لانگمویر و

#### فروندلیچ

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ	
$K_L$	$q_m$	$R_L$	$K_F$	$n$
(L/mg)	(mg/g)		(L/g)	
۰/۰۲۸۰	۱۴۴/۹۲	۰/۱۹۲۳	۱۰/۸۹	۱/۹۳

با توجه به مقدار  $R^2$  که نشان‌دهنده میزان خطی بودن و هم‌بستگی منحنی حاصل از رسم دیاگرام‌های ایزوترم‌های

روی ترکیب سنتز شده، از سینتیک شبه درجه دوم، تبعیت می-کند. در مدل شبه درجه دوم، فرض بر آن است که جذب شیمیایی، فرآیند محدودکننده سرعت واکنش است.

### ۳-۶- مقایسه با جاذب‌های دیگر

مطالعات زیادی برای حذف فسفات، توسط جاذب‌ها گزارش شده است. تاکنون، تحقیقات، روی متغیرهای سیستم، شامل زمان تماس، غلظت اولیه یون فسفات و بیشینه ظرفیت جذب جاذب‌ها تمرکز داشتند. بیشینه ظرفیت جذب انواع جاذب‌های استفاده شده جهت جداسازی فسفات، در جدول ۴، آورده شده است.

### جدول ۴. مقایسه نانوکیتوسان اصلاح شده با جاذب‌های دیگر

مراجع	$q_m$ (mg/g)	جاذب‌ها
[۲۰]	۳۲۶,۶۲	Ca-Mg loaded biochar
[۲۱]	۱۳۲,۸۰	Biochar/layered double oxide
[۲۲]	۸۱,۸۳	Mg/Al-LDHs biochar
[۲۳]	۸۰,۵۷	Zinc-aluminium-LDH
[۲۴]	۱۰۲,۰۴	TEPA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NMPs
[۲۵]	۱۳۲,۳۹	Laminaria japonica-biochar
[۲۶]	۱۰۹,۶۳	HPAL-LaOH
[۲۷]	۶۸,۰۰	Fe loaded skin split waste
[۲۸]	۵۷,۱۰	Coal fly ash treated with NaOH
[۲۹]	۲۶,۵۰	Modified bentonite Bephos
[۳۰]	۱۲۸,۵۳	La-CS-MMT
[۳۱]	۲۶,۱۰	Fe-ICF
[۳۱]	۲۸,۵۰	Zr-ICF
[۳۲]	۲۴,۶۰	La(III)-modified zeolite
[۳۳]	۹۳,۰۰	LIG
[۳۴]	۴۴,۰۰	Calcined Mg-Al-LDHs
[۳۵]	۳۶,۰۰	Fe-Mn binary oxide
[۳۶]	۴۶,۲۰	Polyvinyl alcohol/chitosan
در این مطالعه	۱۴۴,۹۲	NCT@La

لانگرگن است [۱۷]. منحنی  $\ln(q_e - q_t)$  برحسب  $t$  رسم می‌گردد و براساس آن، ثابت سرعت در معادله شبه درجه اول، به‌دست می‌آید.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (۴)$$

معادله سینتیک شبه درجه دوم، می‌تواند به‌صورت معادله زیر بیان شود [۱۸]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (۵)$$

منحنی  $t/q_t$  برحسب  $t$ ، براساس سینتیک شبه درجه دوم به‌دست می‌آید و می‌توان ثابت سرعت را برای این معادله، محاسبه کرد. سینتیک شبه درجه دوم، مبنی بر ظرفیت جذب است که معمولاً توضیح خوبی در مورد کل فرآیند جذب، ارائه می‌دهد.

از دیگر مدل‌های متداول برای ارزیابی سینتیک یک فرآیند جذبی، مدل نفوذ درون‌ذره‌ای است. مدل نفوذ درون‌ذره‌ای، با رابطه زیر بیان می‌شود [۱۹]:

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (۶)$$

در این معادله،  $K_{int}$ ، ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای و  $C$ ، عرض از مبدأ است که ایده‌ای در مورد ضخامت لایه مرزی می‌دهد. ثابت‌های سرعت، با استفاده از معادلات محاسبه شده و در جدول ۳، گزارش شده است.

### جدول ۳. متغیرهای سینتیکی جذب یون فسفات، روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم

سینتیک شبه مرتبه اول		سینتیک شبه مرتبه دوم		نفوذ درون‌ذره‌ای
$K_1$	$q_e$	$K_2$	$q_e$	$K_{int}$
۰,۱۰۹۵	۹۱,۸۳	۰,۰۰۱۳	۱۲۸,۲۰	۱۵/۴۸

مقدار  $R^2$  در معادله شبه درجه اول، معادله شبه درجه دوم و معادله نفوذ درون‌ذره‌ای، به‌ترتیب، ۰,۹۷۴۵، ۰,۹۹۶۷ و ۰,۹۹۴۳ است.  $R^2$  نشان می‌دهد که جذب یون‌های فسفات،



## ۴- نتیجه گیری

سنتز جاذب نانوکیتوسان، با استفاده از عامل اتصال-دهنده، به منظور تشکیل ترکیب نانوساختار، با روش ژل شدن یونی ارائه شد. ماده مورد استفاده جهت سنتز نانوکیتوسان، سدیم تری پلی فسفات است که در ادامه، با افزودن لاتانیوم به ساختار نانوکیتوسان، خواص سطحی جاذب نانوکیتوسان، برای حذف یون فسفات، بهبود می یابد. جاذب های اصلاح نشده و اصلاح شده، با روش های ایزوترم های جذب- واجذب نیتروژن، XRD، EDX، SEM و FT-IR، بررسی گردید که در ادامه، به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف فسفات از محیط های آبی، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج، نشان داد جذب یون فسفات، روی جاذب های سنتز شده، در pH های اسیدی، بیشتر است. در pH های اسیدی، سطح جاذب، دارای بار مثبت است؛ به همین دلیل، برهم کنش الکترواستاتیکی، بین گونه های یونیزه شده و سطح باردار مثبت، ایجاد می شود و جذب، افزایش می یابد. برای تعیین خصوصیات جذبی، ایزوترم های جذبی لانگمویر و فروندلیچ، مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج آزمایشات برای نانوکیتوسان اصلاح شده با لاتانیوم، تطابق خوبی با ایزوترم جذبی لانگمویر، از خود نشان دادند و بیشینه ظرفیت جذب جاذب، ۱۴۴/۹۲ میلی گرم بر گرم است. سینتیک جذب یون های فسفات، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، پیروی نمود. نتایج به دست آمده، نشان داد که زمان لازم برای رسیدن به تعادل، ۳۰ دقیقه است.

## ۵- سپاسگزاری

این طرح تحقیقاتی، با استفاده از اعتبار ویژه پژوهشی (گرنه شماره ۹۹۱۱۹۴۰) پژوهشگاه مواد و انرژی، انجام شده است.

## مراجع

- Journal of Cleaner Production, Vol. 221, (2019), 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.251>
- Thangavelu, K. P., Kerry, J. P., Tiwari, B., McDonnell, C. K., "Systematic review of novel processing technologies and ingredients for the reduction of phosphate additives in processed meat", *Trends in Food Science & Technology*, (2019), 10-11. <http://hdl.handle.net/11019/2129>
- Salehi, S., Hosseinfard, M., "Highly efficient removal of phosphate by lanthanum modified nanochitosan-hierarchical ZSM-5 zeolite nanocomposite: Characteristics and mechanism", *Cellulose*, Vol. 27, (2020), 4637-4664. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03094-w>
- Salehi, S., Hosseinfard, M., "Optimized removal of phosphate and nitrate from aqueous media using zirconium functionalized nanochitosan-graphene oxide composite", *Cellulose*, (2020), 1-25. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03382-5>
- Yazdi, F., Anbia, M., Salehi, S., "Characterization of functionalized chitosan-clinoptilolite nanocomposites for nitrate removal from aqueous media", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 130, (2019), 545-555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.127>
- Salehi, S., Anbia, M., "Performance comparison of chitosan-clinoptilolite nanocomposites as adsorbents for vanadium in aqueous media", *Cellulose*, Vol. 26, No. 9, (2019), 5321-5345. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02450-9>
- Vijayalakshmi, K., Devi, B. M., Latha, S., Gomathi, T., Sudha, P., Venkatesan, J., Anil, S., "Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 104, (2017), 1483-1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.120>
- Kunjachan, S., Jose, S., Lammers, T., "Understanding the mechanism of ionic gelation for synthesis of chitosan nanoparticles using qualitative techniques", *Asian Journal of Pharmaceutics (AJP): Free full text articles from Asian Journal of Pharmaceutics*, Vol. 4, No. 2, (2014). <http://dx.doi.org/10.22377/ajp.v4i2.220>
- Barbosa, G. P., Debone, H. S., Severino, P., Souto, E. B., da Silva, C. F., "Design and characterization of chitosan/zeolite composite films: Effect of zeolite type and zeolite dose on the film properties", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 60, (2016), 246-254. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.034>
- Yan, B., Zeng, C., Yu, L., Wang, C., Zhang, L., "Preparation of hollow zeolite NaA/chitosan composite microspheres via in situ hydrolysis-gelation-hydrothermal synthesis of TEOS", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 257, (2018), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.053>
- Salehi, S., Anbia, M., "Highly efficient CO<sub>2</sub> capture with a metal-organic framework-derived porous carbon impregnated with polyethyleneimine", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 32, No. 7, (2018), e4390. <https://doi.org/10.1002/aoc.4390>
- Salehi, S., Mandegarzar, S., Anbia, M., "Preparation and characterization of metal organic framework-derived nanoporous carbons for highly efficient removal of vanadium from aqueous solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 812, (2020), 152051. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152051>
- Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, No. 9, (1918), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Depci, T., Kul, A. R., Önal, Y., "Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single-and multi-solute systems", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 200, (2012), 224-236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.077>
- Freundlich, H., "Über die adsorption in lösungen", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 57, No. 1, (1907), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Ho, Y., Ng, J., McKay, G., "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents", *Separation and Purification Methods*, Vol. 29, No. 2, (2000), 189-232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- Ho, Y. S., McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, (1999), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Lee, S. Y., Choi, J. -W., Song, K. G., Choi, K., Lee, Y. J., Jung, K. -W., "Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 176, (2019), 107209. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107209>
- Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Zeng, H., Feng, B., Zhong, H., Luo, W., Hu, Y., Guo, Z., He, G., Fu, W., "Utilization of a new Gemini surfactant as the collector for the reverse froth flotation of phosphate ore in sustainable production of phosphate fertilizer",

- Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, (2009), 1261-1265. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.045>
28. Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Chularuengoaksorn, P., "Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution", *Fuel*, Vol. 87, (2008), 2469-2476. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.013>
  29. Zamparas, M., Drosos, M., Georgiou, Y., Deligiannakis, Y., Zacharias, I., "A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 225, (2013), 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.064>
  30. Banu, H. T., Karthikeyan, P., Meenakshi, S., "Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 112, (2018), 284-293. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.138>
  31. Liao, X. -P., Ding, Y., Wang, B., Shi, B., "Adsorption behavior of phosphate on metal-ions-loaded collagen fiber", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 11, (2006), 3896-3901. <https://doi.org/10.1021/ie051076c>
  32. Ping, N., Hans-Jörg, B., Bing, L., Xiwu, L., Zhang, Y., "Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 20, (2008), 670-674. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62111-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62111-7)
  33. Wang, S. -L., Cheng, C. -Y., Tzou, Y. -M., Liaw, R. -B., Chang, T. -W., Chen, J. -H., "Phosphate removal from water using lithium intercalated gibbsite", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, (2007), 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.067>
  34. Das, J., Patra, B., Baliarsingh, N., Parida, K., "Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions", *Applied Clay Science*, Vol. 32, (2006), 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005>
  35. Rodrigues, L. A., da Silva, M. L. C. P., "Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method", *Desalination*, Vol. 263, (2010), 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.030>
  36. Rajeswari, A., Amalraj, A., Pius, A., "Removal of phosphate using chitosan-polymer composites", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, (2015), 2331-2341. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.022>
  19. Anirudhan, T. S., Suchithra, P., "Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite", *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, Vol. 17, (2010), 247-259. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/9995>
  20. Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R., Wu, S., Nie, H., Wang, Y., "Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 29, (2015), 106-114. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.08.019>
  21. Zhang, Z., Yan, L., Yu, H., Yan, T., Li, X., "Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies", *Bioresource Technology*, Vol. 284, (2019), 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.113>
  22. Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L. A., Lahori, A. H., Mahar, A., "Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios", *Science of the Total Environment*, Vol. 559, (2016), 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>
  23. Iftekhar, S., Küçük, M. E., Srivastava, V., Repo, E., Sillanpää, M., "Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic", *Chemosphere*, Vol. 209, (2018), 470-479. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.115>
  24. Shen, H., Wang, Z., Zhou, A., Chen, J., Hu, M., Dong, X., Xia, Q., "Adsorption of phosphate onto amine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: Mechanism and magnetic effects", *RSC Advances*, Vol. 5, (2015), 22080-22090. <https://doi.org/10.1039/C4RA14630A>
  25. Jung, K. -W., Jeong, T. -U., Kang, H. -J., Ahn, K. -H., "Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution", *Bioresource Technology*, Vol. 211, (2016), 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.066>
  26. Kong, L., Tian, Y., Li, N., Liu, Y., Zhang, J., Zhang, J., Zuo, W., "Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide", *Applied Clay Science*, Vol. 162, (2018), 507-517. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.005>
  27. Huang, X., Liao, X., Shi, B., "Adsorption removal of phosphate in industrial wastewater by using metal-loaded skin split waste",