

بررسی حذف تولوئن از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکیتوزان استخراج شده از پوسته میگو: ایزوترم و سینتیک جذب

- **رقیه مطلبی:** گروه تنوع زیستی و آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- **حسن رضائی*:** گروه تنوع زیستی و آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- **علی اکبر هدایتی:** گروه تولید و بهره برداری آبزیان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- **علی کردرستمی:** گروه شیمی، شرکت ملی پخش فراورده های نفتی منطقه گلستان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۸

چکیده

تولوئن با فرمول شیمیایی $C_6H_5CH_3$ یکی از ترکیبات سمی و سرطان‌زا محصولات نفتی و از مهم‌ترین عوامل آلاینده آب است. هزینه بالا و کارایی پایین برخی فرایندهای تصفیه محدودیت‌هایی را در زمینه حذف این ترکیبات به وجود آورده است. در مطالعه حاضر فرایند جذب سطحی تولوئن از محلول‌های آبی به وسیله جاذب نانوکیتوزان استخراج شده از پوسته میگو به عنوان یک جاذب طبیعی، ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست بررسی شد. نانو کیتوزان از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا تهیه شد. برای تعیین غلظت تولوئن، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل Photonix Ar ۲۰۱۵ در طول موج ۲۰۶ نانومتر استفاده شد. به منظور تعیین شرایط بهینه برای ظرفیت جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان اثر پارامترهای مختلف pH در محدوده ۳ تا ۸ و زمان تماس در محدوده ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در مقیاس آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته بررسی شد. مقادیر بهینه برای این پارامترها به ترتیب ۵ و زمان تعادل ۳۵ دقیقه به دست آمد. مدل فروندلیچ با $R^2=0.92$ مطابقت بیشتری با داده‌های تعادلی جذب تولوئن داشت. از مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم جهت بررسی سینتیک واکنش استفاده شد که نتایج بیانگر این بود که مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی $R^2=0.99$ از برازش بهتری با داده‌های تجربی برخوردار است. نتایج نشان داد که نانوکیتوزان قابلیت بسیار خوبی برای استفاده در فرایند حذف تولوئن از محلول‌های آبی دارند.

کلمات کلیدی: تولوئن، نانوکیتوزان، آلودگی نفتی، جذب سطحی



مقدمه

تولوئن با فرمول شیمیایی $C_6H_5CH_3$ یکی از هیدروکربن‌های مونو آروماتیک مهم است که در مکان‌های آلوده به ترکیبات نفتی و صنایع یافت می‌شود. این ترکیبات سمی بوده و از منابع آلوده کننده آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شوند. منابع متحرک شامل وسایل نقلیه، سوخت خودروها و جایگاه‌های سوختگیری نیز عامل انتشار تولوئن هستند (Qin و همکاران، ۲۰۱۷). حضور این ترکیبات در منابع آبی حتی در غلظت‌های پایین خطرات بسیاری را برای انسان و محیط زیست به همراه دارد. از این رو حذف این ترکیبات از محلول‌های آبی ضروری است. امروزه روش‌های گوناگونی مانند روش‌های فیزیکوشیمیایی شامل انعقاد، رسوب‌گذاری، فیلتراسیون، پرتودهی، جذب روی کربن فعال و استفاده از جاذب‌های دیگر برای حذف ترکیبات آروماتیکی مطرح شده است (Crisafulli و همکاران، ۲۰۰۸). از بین فرآیندهای مذکور جذب سطحی روش مناسب‌تری است. جذب سطحی را می‌توان تمایل مولکول‌های فاز سیال برای چسبیدن به سطح جامد تعریف کرد (Salame و Bandoz، ۲۰۰۱). فناوری‌های غشایی مانند: نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز، سرمایه‌گذاری اولیه و هزینه‌های اجرایی بالایی دارند و در برخی موارد فرآیندهای پیش تصفیه مورد نیاز است (نقی‌زاده و همکاران، ۱۳۹۲). اخیراً توجه ویژه‌ای به کاربرد جاذب‌های طبیعی در حذف آلاینده‌ها شده است، به عنوان مثال استفاده از کیتوزان که از فرآیند استیل‌زدایی بازی کیتین به دست می‌آید مورد توجه قرار گرفته است (Xie و همکاران، ۲۰۱۰). کیتوزان به دلیل مزایایی هم‌چون فراوانی، زیست تخریب‌پذیری، قابلیت تجدیدپذیری و غیرسمی بودن امروزه برای تصفیه آب و فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است (He و همکاران، ۲۰۱۴). روش جذب سطحی از جمله روش‌های موثر در حذف آلاینده‌های آلی بدون تولید محصولات جانبی ناخواسته هستند. امروزه با پیشرفت دانش فناوری، نانو موادی مانند سلولز و کیتوزان در ابعاد نانو افزایش یافته‌اند (Suman و همکاران، ۲۰۱۵). نانو مواد در مقایسه با مواد در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع‌تری هستند. به علاوه این مواد قادر به برهم‌کنش با گروه‌های شیمیایی مختلف به منظور افزایش میل ترکیبی آن‌ها با ترکیبات ویژه هستند. هم‌چنین نانو مواد می‌توانند به عنوان لیگندهای قابل بازیافت با ظرفیت و عملکرد انتخابی بسیار بالا برای یون‌های فلزی سمی به هسته‌های رایواکتیو، حلال‌های آلی و معدنی به شمار آیند. اخلاصی و همکاران (۱۳۹۲) با استفاده از سنتز نانوذرات کیتوزان به بررسی حذف سرب از محلول‌های آبی پرداختند. آن‌ها اثر پارامترهای مختلف را بر میزان جذب سرب بررسی کردند. تحت شرایط بهینه حداکثر ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۶ و مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر به دست

آمد. خیرخواه رحیم‌آباد (۱۳۹۲)، به بررسی کارایی نانوبیوپلی الکترولیت کیتوزان در حذف توام میکرو ارگانیک‌ها و لکه‌های نفتی از محیط‌های آبی پرداخت. آزمایش‌ها در $pH=8/7$ ، زمان تماس ۱۰ تا ۴۵ دقیقه، سرعت اختلاط ۱۲۰ rpm در ۶۰ ثانیه ابتدایی و سپس با سرعت ۴۰ rpm در مدت زمان باقی‌مانده انجام شد. نتایج نشان داد کیتوزان در راستای حذف کدورت، فلزات محلول، PCBs، PAHs، فسفر و دیگر مواد آلی و روغنی از محلول‌های آبی موثر است. آن‌ها بیان کردند از کیتوزان به همراه مواد طبیعی دیگر و منعقدکننده‌ها می‌توان جهت حذف لکه‌های نفتی ایجاد شده در آب‌ها استفاده کرد. در این مطالعه استفاده از نانوکیتوزان به عنوان جاذب طبیعی و سازگار با محیط زیست برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی بررسی شد. آلاینده‌های نفتی در اثر نشت و تراوش در حین ذخیره‌سازی، انتقال، بارگیری و استخراج، منابع آب را آلوده ساخته، وارد چرخه‌های غذایی شده و باعث آلودگی خاک، گیاهان، جانوران و انسان می‌شوند. از این رو نتایج این پژوهش می‌تواند در راستای پاک‌سازی آب‌های آلوده به ترکیبات نفتی مفید واقع گردد.

مواد و روش‌ها

تولوئن ($C_6H_5CH_3$) از شرکت مرک آلمان اسید کلریدریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مرک آلمان (Merk Germany) خریداری شدند. هم‌چنین کیتوزان استخراج شده از پوسته میگو با کد شناسایی ۱۰۴۵۶۴ از شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا (Sigma-Aldrich) تهیه شد.

تولید نانوذرات کیتوزان: برای تهیه نانوکیتوزان مقدار ۵۰۰ میلی گرم از کیتوزان در ۵۰ میلی لیتر محلول استیک اسید ۱٪ حل شد و به مدت ۲۵ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm در دمای محیط هم‌زده شد تا محلول کاملاً شفاف شود. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در التراسونیک قرار گرفت و پس از آن pH محلول با استفاده از محلول‌های رقیق NaOH و HCl روی عدد ۵ تنظیم شد و سپس از فیلتر ۰/۲ میکرون عبور داده شد. برای جداسازی نانوکیتوزان از سانتریفیوژ مدل (Z300 HERMLE) با دور ۴۰۰۰ rpm و برای خشک کردن آن از فریز درایر مدل (Alpha 1-2 LdPluse, Germaney) در دمای ۵۰- درجه سانتی گراد استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده تا زمان استفاده در فریزر با دمای ۸۰- درجه سانتی گراد در ظروف غیرقابل نفوذ به هوا و رطوبت نگهداری شدند.

تهیه محلول‌های تولوئن: برای تهیه محلول مادری تولوئن به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر، مقدار ۱/۱۵ میلی لیتر از تولوئن را در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی لیتر ریخته و با آب مقطر دیونیزه به حجم

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{رابطه ۲:}$$

q_e = مقدار تولوئن جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، q_0 = حداکثر ظرفیت جذب سطحی برحسب میلی گرم بر گرم، C_e = غلظت تعادلی تولوئن در محلول برحسب میلی گرم بر گرم، b = ثابت تعادل لانگمویر

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بی بعدی به نام پارامتر تعادل R_L است که توسط رابطه (۳) زیر تعریف می گردد:

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad \text{رابطه ۳:}$$

b و C به ترتیب انرژی جذب سطحی در معادله لانگمویر و غلظت اولیه تولوئن برحسب میلی گرم/لیتر می باشد. R_L بیانگر نوع ایزوترم است که چنانچه $R_L = 0$ باشد برگشتناپذیر، $0 < R_L < 1$ مطلوب، $R_L = 1$ خطی و اگر $R_L > 1$ باشد نامطلوب است. ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می آید و می توان آن را توسط معادله ۴ زیر بیان نمود:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{رابطه ۴:}$$

q_e = مقدار تولوئن جذب شده تعادلی برحسب میلی گرم بر گرم، C_e = غلظت تعادلی تولوئن در محلول برحسب میلی گرم بر گرم، k_F = ثابت فروندلیچ که نشان دهنده ظرفیت جذب است. n = فروندلیچ که نشان دهنده شدت جذب است (Freundlich, ۱۹۰۶).

شکل لگاریتمی معادله فروندلیچ به صورت رابطه ۵ خواهد بود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{رابطه ۵:}$$

سینتیک جذب: به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می باشد. دو مدل سینتیکی که به طور گسترده برای فرایندهای جذب به کار می روند شامل مدل های سینتیک مرتبه اول و دوم هستند (Ho و McKay, ۱۹۹۹). وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می افتد، در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه اول پیروی می نماید. سینتیک مرتبه دوم نشان می دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می کند. این مدل های سینتیکی برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم های نفوذ استفاده می گردند. ضرایب مدل های سینتیکی می توانند توسط روش های خطی سازی مناسبی به دست آیند (خرم فر و همکاران، ۱۳۸۸).

مدل شبه درجه اول: وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل

یک لایه اتفاق می افتد، در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه اول پیروی می کند. مدل سینتیکی درجه اول به صورت رابطه ۶ می باشد:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) (K_1 \times t) \quad \text{رابطه ۶:}$$

رسانده شد. به منظور حل کردن کامل تولوئن در آب، محلول مادری به مدت ۶۰ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی قرار گرفت. برای تنظیم pH در محدوده (۳-۸) از محلول های NaOH و HCl یک نرمال با استفاده از دستگاه pH متر مدل AZ86P3 ساخت کشور تایوان استفاده گردید (Wibowo و همکاران، ۲۰۰۷). انتخاب محدوده pH و زمان تماس براساس مرور منابع و مطالعات پیشین صورت گرفت.

روش اندازه گیری تولوئن: برای اندازه گیری غلظت تولوئن ابتدا

نمونه ها با غلظت مورد نظر از محلول مادری تهیه و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. pH نمونه ها بین ۳ تا ۸ تنظیم و مقدار مشخصی از جاذب به آن ها اضافه گردید. سپس به مدت ۶۰ دقیقه درون شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. غلظت تولوئن با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis Array مدل Photonix Ar 2015 در طول موج ۲۰۶ نانومتر قرائت گردید (Wibowo و همکاران، ۲۰۰۷). از آب مقطر دیونیزه به عنوان شاهد استفاده شد.

رسم منحنی کالیبراسیون: برای رسم منحنی کالیبراسیون

محلول های استاندارد تولوئن در محدوده ۴۵-۱۰ میلی گرم بر لیتر از محلول مادری تهیه شد. ابتدا از نمونه شاهد تهیه شده برای صفر کردن دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شد. سپس میزان جذب محلول های تهیه شده از رقیق به غلیظ با استفاده از سل های کوارتز در طول موج ۲۰۶ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت گردید.

آنالیز داده های جذب تولوئن در سیستم ناپیوسته: در آنالیزهای

جذب ناپیوسته ظرفیت جذب تعادل، از جمله پارامترهای مهمی است که جهت بررسی عملکرد جاذب در میزان جذب ترکیب مورد نظر استفاده می شود. ظرفیت جذب تعادل را می توان با استفاده از رابطه ۱ به دست آورد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{رابطه ۱: (Lin و همکاران، ۲۰۰۹)}$$

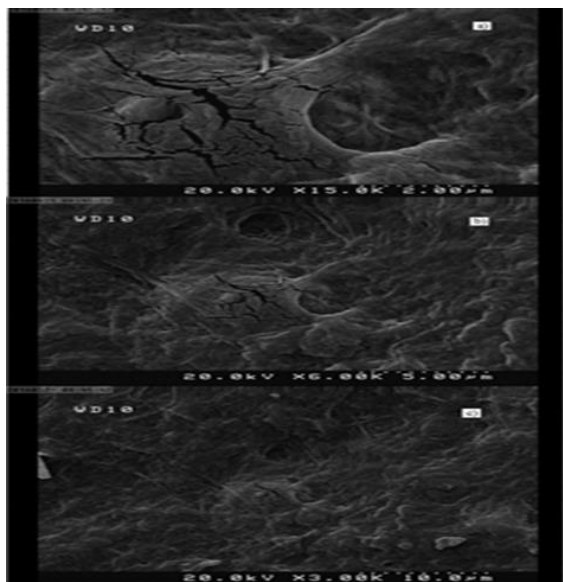
q_e = مقدار تولوئن جدا شده به ازای واحد جرم جاذب برحسب میلی گرم بر گرم، C_0 = غلظت اولیه تولوئن در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_e = غلظت تعادلی تولوئن در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر، V = حجم محلول برحسب لیتر، m = جرم جاذب برحسب گرم

ایزوترم های جذب: یکی از مهم ترین اهداف مطالعات جذب در

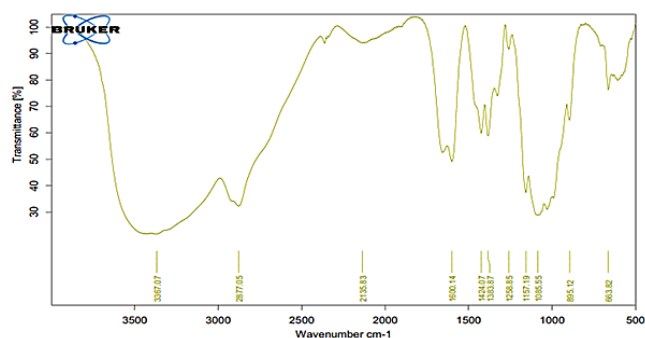
محلول های آبی، تعیین حداکثر ظرفیت جذب است (شامحمدی، ۱۳۹۵). مدل های مختلفی برای توصیف داده های حاصل از آزمایش های جذب وجود دارد که مهم ترین آن ها ایزوترم های جذب است. در تئوری لانگمویر، فرض اساسی این است که جذب در یک سری مکان های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می افتد و همه مکان های جذب انرژی برابر دارند (Langmuir, ۱۹۱۶). فرم خطی این معادله به صورت رابطه ۲ می باشد:



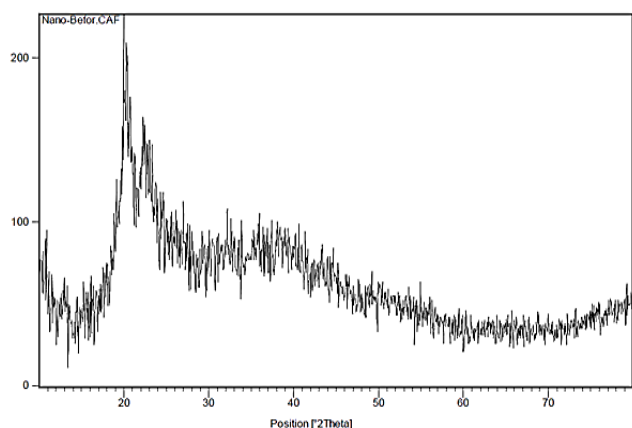
بلوری کیتوزان بوده که نشانه درجه بلورینگی زیاد نانوکیتوزان به علت پیوندهای هیدروژنی درونی و بین مولکولی است. شکل ۳، تصویر XRD نانوکیتوزان را نشان می‌دهد.



شکل ۱: تصاویر FE-SEM نانوکیتوزان



شکل ۲: طیف سنجی FTIR از نانو ذرات کیتوزان



شکل ۳: آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکیتوزان

q_e مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در حالت تعادل برحسب میلی گرم بر گرم است. q_t مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در زمان t است و K_1 ثابت نرخ جذب (min^{-1}) است. بنابراین، ثابت K_1 (min^{-1}) از شیب پلات $\log(q_e/q_e - q)$ بر زمان t به دست می‌آید.

مدل شبه درجه دوم: سینتیک مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. مدل سینتیکی درجه دوم نیز به صورت رابطه ۷ می‌باشد:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{رابطه ۷:}$$

K_2 ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم (گرم/میلی گرم دقیقه)، q_e و q ، میزان تولوئن جذب شده در زمان موازنه (گرم/میلی گرم) و t زمان (دقیقه) است. از شیب بین t/q بر t و مقدار ثابت K_2 (گرم/میلی گرم ساعت) و همچنین q_e (میلی گرم/گرم) محاسبه می‌گردد (Vadivelan و همکاران، ۲۰۰۵). برای رسم نمودارها و تطابق داده‌ها با معادلات، نرم افزار اکسل استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS انجام شد.

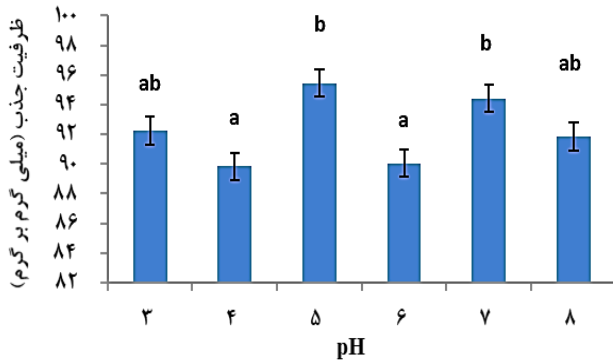
نتایج

مشخصات نانوکیتوزان تولید شده

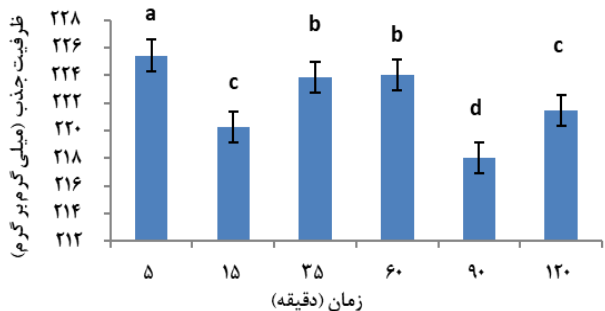
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM): در این تحقیق برای بررسی ریخت‌شناسی، شکل ظاهری، تعیین شکل ذره، تخلخل و توزیع اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱ (تصاویر a, b, c) نشان می‌دهد که نانوکیتوزان دارای ساختار نسبتاً خلل و فرج‌داری می‌باشد.

طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR): برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های سطحی نانوکیتوزان از طیف FTIR استفاده شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. مطالعات FTIR نشان می‌دهد که سطح جاذب دارای گروه‌های عاملی متفاوت مانند آمین و هیدروکسیل می‌باشد که تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرند. **آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD):** در این تکنیک که براساس روش تفرق پراش اشعه X کار می‌کند، اطلاعاتی را در مورد تعیین فازها و ساختار مواد کریستالی می‌دهد. با استفاده از دستگاه پراش اشعه X از نمونه‌ای که انتظار می‌رفت کیتوزان باشد طیف XRD گرفته شد و پیک‌هایی در محدوده ۲۰ برابر 2θ برابر $20/1954^\circ$ ، $22/3803^\circ$ نشان داد. این پیک‌ها نشان‌دهنده نامنظم بودن پلیمر کیتوزان می‌باشد و بیان می‌کند مواد حاصل تنها مربوط به کیتوزان بوده و هیچ گونه ناخالصی دیگری مشاهده نشده است. علاوه بر این پیک در $20/1954^\circ$ مربوط به ساختار

انجام شده تا زمان ۳۵ دقیقه جایگاه‌های فعال سطح جاذب به‌طور کامل اشغال نشده و در دسترس هستند. سپس از زمان ۳۵ دقیقه تا زمان ۶۰ دقیقه میزان جذب ثابت بوده و به حالت تعادل رسیده است.



شکل ۵: اثر pH بر ظرفیت جذب تولوئن. غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم نانوکیتوزان، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه

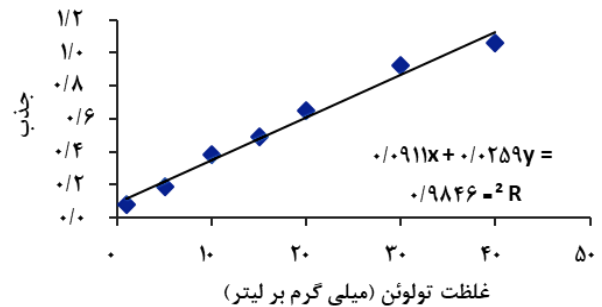


شکل ۶: اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب تولوئن. pH=۵، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، نانوکیتوزان ۰/۱ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

مطالعات ایزوترم جذب تولوئن: در این مطالعه از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جهت تحلیل جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان استفاده گردید. با توجه به شکل‌های ۴ و ۵ و پارامترهای محاسبه شده در جدول ۱ نتایج نشان داد داده‌های تعادلی جذب تنها با مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۲ مطابقت دارند.

مطالعات سینتیک جذب تولوئن: شکل‌های ۷ و ۸، نمودارهای مربوط به مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج بررسی معادلات سینتیکی نشان داد که داده‌های جذب تولوئن بر روی نانوکیتوزان تولید شده با مدل شبه درجه دوم مطابقت دارد زیرا میزان R^2 آن ۰/۹۹۹ به دست آمد. سایر پارامترهای سینتیکی به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است.

بهینه‌سازی عوامل موثر بر جذب تولوئن: به‌منظور تعیین غلظت تولوئن در اسپکتروفتومتری منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر برای تولوئن در شکل ۴، رسم گردید.



شکل ۴: منحنی کالیبراسیون تولوئن. اثر غلظت تولوئن بر میزان جذب

اثر pH محلول: اثر pHهای مختلف (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸) روی میزان جذب تولوئن تحت تاثیر غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، میزان ۰/۱ گرم نانوکیتوزان، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه بررسی شد. با توجه به شکل ۵، pH=۵ بیش‌ترین ظرفیت جذب را نسبت به سایر pHها داشته است (۹۵/۴۴). نتایج آزمون آماری دانکن نیز نشان داد بین pHهای ۳ و ۸، pHهای ۴ و ۶ و pHهای ۵ تفاوت معنی‌داری وجود ندارد. در نهایت براساس نتایج به دست آمده pH=۵ به‌عنوان pH مناسب در نظر گرفته شد.

اثر زمان تماس: اثر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب تولوئن در محدوده ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در pH=۵، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، میزان نانوکیتوزان ۰/۱ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بررسی شد. بررسی آماری نتایج زمان‌های مختلف بر ظرفیت جذب نشان داد که زمان‌های مختلف اثر معنی‌داری بر ظرفیت جذب دارند ($p < 0.05$). در شکل ۶، نمودار اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب نیز نشان داد با افزایش زمان تماس میزان ظرفیت جذب تولوئن کاهش یافته است. بیش‌ترین ظرفیت جذب تولوئن در زمان ۵ دقیقه اول (۲۲۵/۴۴ میلی گرم بر گرم) و کم‌ترین ظرفیت جذب در زمان ۹۰ دقیقه (۲۱۸/۰۴ میلی گرم بر گرم) بوده است. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با آزمون ANOVA یک‌طرفه نشان داد که تاثیر زمان تماس بر میزان جذب تولوئن معنی‌دار است ($P < 0.05$). اما بین زمان تماس‌های ۳۵ و ۶۰ دقیقه و زمان‌های ۵ و ۱۲۰ دقیقه اختلاف معنی‌داری وجود ندارد. براساس نتایج به دست آمده زمان ۵ دقیقه را به‌عنوان زمان بهینه انتخاب می‌کنیم. در تحقیق

جدول ۱: پارامترهای مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ تولوئن

مدل	R^2	b (لیتر/میلی گرم)	q_m (میلی گرم/گرم)	K_f (لیتر/میلی گرم)	N	R_L
لانگمویر	۰/۱۷۶	۰/۱۲۷	۱۱۱۱/۱۱	****	****	۰/۵۲
فروندلیچ	۰/۹۲	****	****	۱۵/۶۷	۱/۱۱۵	****



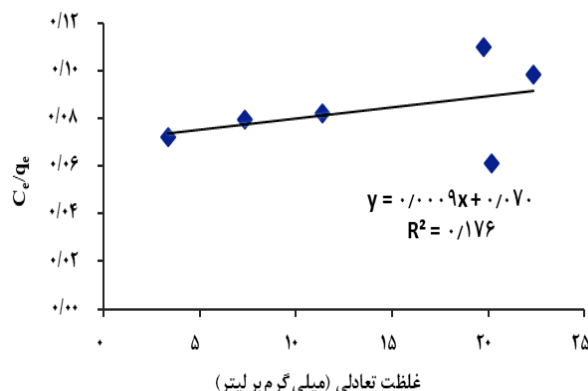
جدول ۲: پارامترهای سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم تولوئن

مدل سینتیکی	پارامترها	داده‌ها
مدل شبه درجه اول	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۰۳۳
	q_{exp} (میلی گرم/گرم)	۲۲۳/۹۴
	q_{theor} (میلی گرم/گرم)	۱/۱۴
	R^2	۰/۰۲۲
مدل شبه درجه دوم	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	۰/۰۱۸
	q_{exp} (میلی گرم/گرم)	۲۲۳/۹۴
	q_{theor} (میلی گرم/گرم)	۲۲۲/۲۲
	R^2	۰/۹۹۹

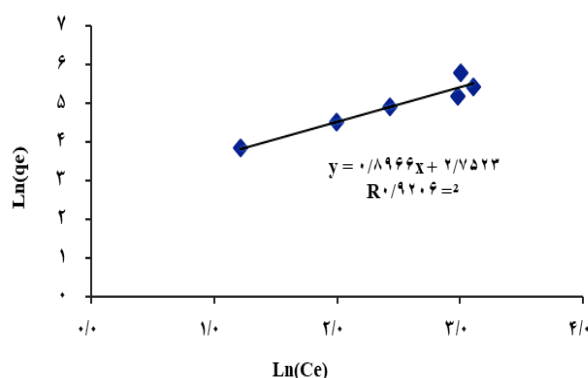
بحث

اثر pH: براساس نتایج به دست آمده، در pH برابر ۵ بیش‌ترین درصد حذف تولوئن صورت گرفته است. میزان pH محیط جذب یکی از عوامل کلیدی و تاثیرگذار در راندمان جذب سطحی آلاندها توسط جاذب‌ها است و بر بار سطحی جاذب، یونیزاسیون مواد و تفکیک گروه‌های عاملی بر روی مکان‌های فعال سطح جاذب تاثیر دارد (Jabbar و همکاران، ۲۰۱۴). کیتوزان پلیمری است که در یک محیط اسیدی بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد (Corami و همکاران، ۲۰۰۸). در pHهای پایین بار جاذب مثبت بوده و یک تبادل الکترن در بین جاذب و حلقه آروماتیکی بنزن رخ می‌دهد و سبب افزایش نیروی جذب بین جاذب و جذب شونده می‌گردد. شاکری و همکاران (۱۳۹۵) اثر pH را در محدوده بین ۲ تا ۱۲ بر روی حذف ترکیبات BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن) در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر با استفاده از بیوسورفاکتانت بررسی کردند. نتایج نشان داد با افزایش pH از ۷ به ۱۲ درصد حذف از ۳۷ به ۴۴ برای بنزن و از ۶۳ گرفته شد. شاکری و همکاران (۱۳۹۵) دلیل کاهش ظرفیت جذب BTEX در pHهای اسیدی را از هم‌پاشیدگی جاذب در pHهای اسیدی دانستند. نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج حاصل از مطالعه حاضر مغایرت داشت. Soni و همکاران (۲۰۱۷) تاثیر پارامتر pH را بر روی حذف فنل با استفاده از ذرات نانو کامپوزیتی کیتوزان و کربن فعال بررسی کردند. محدوده pH در این مطالعه بین ۲ تا ۸ در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد با افزایش pH میزان جذب فنل کاهش یافته است. بیش‌ترین درصد حذف فنل برابر با ۷۸ درصد در pH برابر با ۴ بوده است. نتایج این مطالعه با مطالعه حاضر مطابقت داشت.

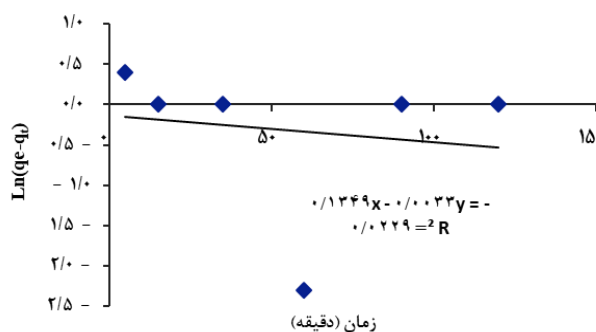
بررسی اثر مدت زمان تماس و سینتیک جذب: زمان برقراری تعادل در مطالعات جذب یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که باید



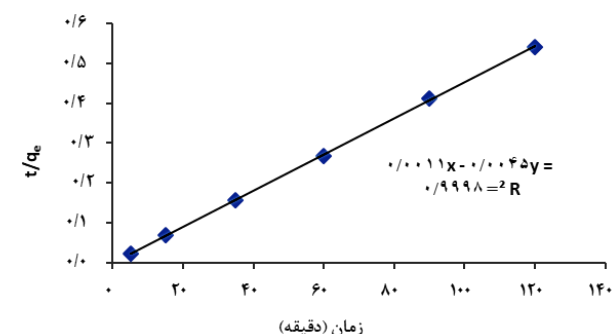
شکل ۷: مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان



شکل ۸: مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان



شکل ۹: مدل سینتیک شبه درجه اول برای جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان



شکل ۱۰: مدل سینتیک شبه درجه دوم برای جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان



به ترکیبات نفتی به وجود آمده‌اند، انجام پذیرد. در این مطالعه کاربرد نانوذرات کیتوزان برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. این ترکیب از نوع مونوآروماتیک بوده و جزء اصلی ترکیبات نفتی به‌شمار می‌روند. نتایج نشان داد که در pH برابر ۵ بیش‌ترین درصد حذف تولوئن اتفاق افتاد. فرایند جذب تولوئن روی نانو کیتوزان در همان دقایق ابتدایی با سرعت بسیاری انجام می‌گیرد به‌طوری‌که بعد از ۵ دقیقه میزان کارایی جذب تولوئن ۹۰/۱۷ درصد می‌رسد و بعد از آن در زمان ۳۵ دقیقه سیستم به حالت تعادل رسیده ولی پس از آن به دلیل واجذب میزان جذب کاهش یافته است. در مورد ایزوترم‌های تعادلی و سینتیکی، مدل فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم به ترتیب با ضریب همبستگی ۰/۹۲ و ۰/۹۹ برای تولوئن دارای تطابق بیش‌تری با داده‌های آزمایش بودند و برازش مطلوب‌تری را ارائه دادند. بررسی کلی نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات کیتوزان برای حذف فنل، بنزن و تولوئن روش مناسبی است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از پایان‌نامه تحت عنوان حذف فنل، تولوئن و تولوئن از محلول‌های آبی آلوده به ترکیبات نفتی با استفاده از نانو کیتوزان مصوب دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان است و با حمایت شرکت ملی پالایش و پخش فراورده‌های نفتی اجرا شده است.

منابع

۱. اخلاصی، ل.؛ یونسی، ح.ا.؛ مهربان، ز. و بهرامی‌فر، ن.، ۱۳۹۲. سنتز نانوذرات کیتوزان و کاربرد آن در جذب یون‌های فلزی سرب از محلول‌های آبی. دو ماهنامه آب و فاضلاب. دوره ۲۴، شماره ۱، صفحات ۱۰ تا ۱۸.
۲. شامحمدی، ش.، ۱۳۹۵. نقدی بر تئوری مدل ایزوترم جذب لانگمویر در محیط‌های آبی. مجله پژوهش آب ایران. دوره ۱۰، شماره ۲۳، صفحات ۴۵ تا ۵۲.
۳. Ahmed, M.J.; Theydan, S.K. and Mohammed, A.H.A., 2012. Adsorption of Phenol and P-Nitro Phenol onto Date Stones: Equilibrium Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Studies. Journal of Engineering. Vol. 18, No. 6, pp: 743-761.
۴. Behnamfard, A. and Salarirad, M.M., 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. Journal of hazardous materials. Vol. 170, No. 1, pp: 127-133.
۵. Chen, L.; Si, Y.; Zhu, H.; Jiang, T. and Guo, Z., 2016. A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions. Journal of Membrane Science. Vol. 520, pp: 760-768.
۶. Corami, A.; Mignardi, S. and Ferrini, V., 2008. Cadmium removal from single-and multi-metal (Cd+ Pb+ Zn+ Cu)

تعیین شود (Wang و همکاران، ۲۰۱۰). سرعت جذب بالا در مراحل اولیه جذب می‌تواند به دلیل نیروی محرکه بالا و انتقال سریع مولکول‌های تولوئن و سطح جذب باشد. هم‌چنین در زمان شروع جذب مکان‌های فعال جذب بر روی سطح جذب اشغال نشده و در دسترس هستند (Mohammed و همکاران، ۲۰۱۵). پس از زمان ۶۰ دقیقه میزان جذب تا حدی کاهش می‌یابد. علت این امر می‌تواند جدا شدن مقداری از تولوئن طی مرحله واجذب از جذب و کاهش جایگاه‌های فعال در دسترس باشد (Taffarel و همکاران، ۲۰۱۰). بررسی مقادیر پارامترهای معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم فرایند جذب تولوئن توسط نانوکیتوزان نشان داد که بر مبنای مقادیر ضریب همبستگی، داده‌های حاصل از آزمایش جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیش‌تری نسبت به شبه درجه اول دارند. هم‌چنین نتایج نشان داد ضریب همبستگی سینتیک شبه درجه دوم بسیار بالا بوده و مقدار Q_{exp} به مقدار Q_{theor} نزدیک است. بنابراین فرایند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند که نشان دهنده تعامل شیمیایی بین جذب‌شونده و جاذب است (بهنام‌فرد و سالاری‌راد، ۱۳۸۸). Ahmad و همکاران (۲۰۰۵)، با استفاده از پودر و ورقه‌های کیتوزان به جذب سطحی روغن منتشرشده از کارخانه روغن نخل از محلول‌های آبی پرداختند. آن‌ها اثر مدت زمان تماس را بر روی حذف روغن توسط هر دو نوع جاذب پودر و ورقه‌های کیتوزان بررسی کردند. میزان دوز جاذب برای پودر و ورقه‌های کیتوزان به مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد در زمان ۳۰ دقیقه درصد حذف روغن توسط پودر کیتوزان ۹۹ درصد است. درحالی‌که درصد حذف روغن توسط ورقه‌های کیتوزان تنها ۶۵ درصد بوده است. نتایج نشان داد ورقه‌های کیتوزان به زمان بیش‌تری نسبت به پودر کیتوزان برای حذف روغن لازم دارند. در این رابطه اندازه‌گیری سطوح موثر و متخلل جاذب‌ها (روش Brunauer Emmett Teller یا BET) نشان داد پودر کیتوزان از سطوح جذبی بالاتری نسبت به ورقه‌های کیتوزان برخوردار است. هم‌چنین نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش زمان تماس از ۴۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب مشاهده نشد. در زمان‌های پایین‌تر از ۳۰ دقیقه میزان جذب به علت تماس کم‌تر مولکول‌های روغن و کیتوزان نیز کم‌تر بوده است. هم‌چنین با گذشت زمان بیش‌تر مولکول‌های روغن به قطرات کوچک‌تر تبدیل شده و جذب آن توسط سطح جذب افزایش می‌یابد. از این‌رو زمان تماس بین آلاینده و جاذب بسیار مهم است. در این پژوهش، کاربرد نانوکیتوزان برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته بررسی شد. پیشنهاد می‌شود آزمایش‌های جذب پیوسته و ناپیوسته با استفاده از آب‌های آلوده به ترکیبات نفتی واقعی که مستقیماً از پساب صنایع و یا استفاده از آب‌های سطحی و دریایی آلوده شده



- efficient removal of phenols from aqueous solutions. *Journal of water process engineering*. Vol. 16, pp: 56-63.
۲۳. **Suman, K.A.; Gera, M. and Jain, V.K., 2015.** A novel reusable nanocomposite for complete removal of dyes, heavy metals and microbial load from water based on nanocellulose and silver nano-embedded pebbles. *Environmental technology*. Vol. 36, No. 6, pp: 706-714.
 ۲۴. **Vadivelan, V. and Kumar, K.V., 2005.** Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 286, No. 1, pp: 90-100.
 ۲۵. **Wibowo, N.; Setyadhi, L.; Wibowo, D.; Setiawan, J. and Ismadji, S., 2007.** Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 146, No. 1, pp: 237-242.
 ۲۶. **Xie, Y.; Li, S.; Wang, F. and Liu, G., 2010.** Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross linked chitosan. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 156, No. 1, pp: 56-63.
 ۷. **Crisafulli, R.; Milhome, M.A.L.; Cavalcante, R.M.; Silveira, E.R.; De Keukeleire, D. and Nascimento, R.F., 2008.** Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource technology*. Vol. 99, No. 10, pp: 4515-4519.
 ۸. **El-Sayed, Y. and Bandoz, T.J., 2004.** Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 273, No. 1, pp: 64-72.
 ۹. **Freundlich, H.M.F., 1906.** Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Vol. 57, pp: 385-470.
 ۱۰. **Jabbar, Z.; Angham, A. and Sami, G.H.F., 2014.** Removal of azo dye from aqueous solutions using chitosan. *Oriental journal of chemistry*. Vol. 30, No. 2, pp: 571-575.
 ۱۱. **Hameed, B.H.; Ahmad, A.A. and Aziz, N., 2007.** Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 133, No. 1-3, pp: 195-203.
 ۱۲. **He, J.; Lu, Y. and Luo, G., 2014.** Ca (II) imprinted chitosan microspheres: an effective and green adsorbent for the removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 244, pp: 202-208.
 ۱۳. **Ho, Y.S. and McKay, G., 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. Vol. 34, No. 5, pp: 451-465.
 ۱۴. **Langmuir, I., 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*. Vol. 38, No. 11, pp: 2221-2290.
 ۱۵. **Lin, K.; Pan, J.; Chen, Y.; Cheng, R. and Xu, X., 2009.** Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 161, No. 1, pp: 231-240.
 ۱۶. **Mohammed, J.; Nasri, N.S.; Zaini, M.A.A.; Hamza, U.D. and Ani, F.N., 2015.** Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. *International Biodeterioration and Biodegradation*. Vol. 102, pp: 245-255.
 ۱۷. **Naghizadeh, A.; Nasser, S.; Rashidi, A.M.; Rezaei Kalantary, R.; Nabizadeh, R. and Mahvi, A.H., 2013.** Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Technology: Water Supply*. Vol. 13, No. 2, pp: 273-280.
 ۱۸. **Ong, S.T.; Lee, C.K. and Zainal, Z., 2007.** Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource technology*. Vol. 98, No. 15, pp: 2792-2799.
 ۱۹. **Qin, C.; Huang, X.; Zhao, J.; Huang, J.; Kang, Z. and Dang, X., 2017.** Removal of toluene by sequential adsorption-plasma oxidation: Mixed support and catalyst deactivation. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 334, pp: 29-38.
 ۲۰. **Rezaei, H., 2016.** Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. 9, No. 6, pp: 846-853.
 ۲۱. **Salame, I.I. and Bandoz, T.J., 2001.** Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 240, No. 1, pp: 252-258.
 ۲۲. **Soni, U.; Bajpai, J.; Singh, S.K. and Bajpai, A.K., 2017.** Evaluation of chitosan-carbon based biocomposite for solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 317, No. 2, pp: 402-408.

