

## حذف یون فلزی کروم از محیط‌های آبی با رزین‌های بر پایه پلی‌استایرن-کومالیک انیدرید اصلاح شده

ناصر صمدی<sup>1\*</sup>، فرهاد اخگری و ایقان<sup>2</sup>، مهرداد اخگری و ایقان<sup>1</sup>، و مسعود علی اکبرلو<sup>1</sup>

<sup>1</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

<sup>2</sup>دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ دریافت: 1397/9/6 تاریخ پذیرش: 1398/11/22)

امروزه به‌کارگیری رزین‌های تعویض یون به عنوان یکی از ابزارهای حذف یون‌های فلزی از منابع آبی در حال گسترش می‌باشد. در این مطالعه جذب سطحی یون فلزی کروم به‌وسیله پلی‌استایرن-کومالیک انیدرید) اصلاح شده با 2-آمینو پیریدین و شبکه‌های شده با 2،1-دی‌آمینواتان (CSMA-AP) تحت تابش امواج فراصوت به عنوان یک رزین تعویض یون، در محلول‌های آبی بررسی شد. رفتار جذب سطحی یون فلزی کروم توسط رزین ساخته شده با پارامترهایی از قبیل pH، زمان تماس، غلظت اولیه یون فلزی و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که درصد جذب سطحی با افزایش مدت زمان تماس، دما و غلظت رزین افزایش پیدا کرد. با افزایش pH، میزان جذب سطحی یون‌های کروم توسط جاذب افزایش می‌یابد و تقریباً در pH حدود 5 به یک حالت ثابت و ایستا می‌رسد. بیشترین میزان جذب در نمای 25 درجه سانتی‌گراد، زمان تماس 90 دقیقه و 10 میلی‌گرم بر لیتر جاذب بدست آمد. مدل‌های همدامی دو پارامتری از قبیل لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف تعادل جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از این همدماها، مقدار ظرفیت جذب سطحی بیشینه برابر با 20/619 میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد که نشان دهنده توان بالای این رزین‌های تعویض یون برای فرآیند جذب سطحی و حذف یون کروم می‌باشد.

**کلید واژه:** همدما، جذب سطحی، رزین، حذف یون فلزی سمی، کروم

### مقدمه

رزین‌های تعویض یونی کی‌لیت‌کننده سنتزی، به دلیل کاربردشان در زمینه‌های مختلف از قبیل حذف فلزات سنگین، کاتالیز ناهمگن، الکترولیز جامد، غشاهای تعویض یونی، الکترودهای انتخابگر یون و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی توجه شایانی را به خود جلب کرده‌اند. از اینرو توجه زیادی به سنتز رزین‌های کی‌لیت دهنده و تحقیق بر روی رفتارهای جذب سطحی آنها برای یون‌های فلزی سنگین از ماتریس‌های مختلف شده است [16]. رزین‌های تعویض یون کی‌لیت‌کننده که به عنوان رزین‌های کمپلکس دهنده نیز شناخته شده‌اند، برای رسیدن به قابلیت اختصاصی بالا به یک یون یا گروهی از یون‌ها طراحی شده‌اند. این نوع از رزین‌های تعویض یون، یون فلزی را با ترکیب برهمکنش‌های یونی و کنوردیناسیونی به جای برهمکنش‌های الکترواستاتیک ساده در تعویض آنیونی یا کاتیونی معمولی، جذب سطحی می‌کنند. در نتیجه، رزین‌های کی‌لیت‌دهنده، گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به رزین‌های معمولی از خود نشان می‌دهند [17].

در این مطالعه رزین‌های مبتنی بر پلی‌استایرن-کومالیک انیدرید) اصلاح شده به عنوان جاذب یون کروم استفاده گردید. در ادامه عوامل موثر در میزان جذب سطحی یون کروم توسط این رزین‌ها بررسی شد. این رزین‌ها علاوه بر سادگی تهیه و هزینه ساخت پایین، کارایی بالایی در حذف یون‌های سمی کروم از خود نشان دادند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

برای تهیه محلول‌های استاندارد کروم، از نمک کروم نیترات نه آبه،  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری و استفاده گردید. پلی‌استایرن-کومالیک انیدرید) از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شد. در همه مراحل آزمایش، جهت تهیه استانداردها و محلول‌های مورد نظر، از آب بدون یون استفاده گردید.

برای تعیین مقدار یون‌های فلزی کروم، از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای

افزایش بیش از حد استفاده از فلزات سنگین در طی چند دهه اخیر باعث گسترش سریع مواد فلزی و انباشت آنها در محیط زیست شده است. بنابراین، بررسی راه‌های مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی قبل از تخلیه و جداسازی آنها برای بازیابی و استفاده مجدد حائز اهمیت می‌باشد [1]. وجود فلزات سنگین در غلظت‌های بیش از حد استاندارد در آب آشامیدنی باعث بروز عوارض مختلفی از قبیل مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی، عقب‌ماندگی ذهنی، فراموشی، پارکینسون، سنگ کلیه، نرمی استخوان و انواع سرطان می‌گردد [2]. وجود مقادیر بالا از یون فلزی کروم در محیط‌های آبی می‌تواند باعث بروز عوارضی مثل خارش پوست [3]، ناراحتی و زخم معده [4]، مشکلات تنفسی [5]، تضعیف سیستم ایمنی [6]، سردرد و سرگیجه [7]، جهش ژنتیکی [8] و سرطان ریه [9] گردد. از طرف دیگر اغلب فلزات سنگین مانند کروم قابل تجزیه نیستند و در نتیجه در محیط باقی می‌مانند. از این‌رو حذف یون‌های فلزی سمی کروم بسیار ضروری می‌باشد [10-12].

چندین روش برای حذف یون‌های فلزی کروم از قبیل رسوبدهی، تعویض یونی، کاهش، تصفیه الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، استخراج محلول، صاف‌کردن غشایی و غیره بکار رفته است [13]. اغلب اوقات این روش‌ها دارای هزینه بالا بوده و همچنین باعث تولید آلاینده‌های ثانویه می‌شوند. از میان روش‌های مختلف، جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های کم هزینه یک روش زیست محیطی و مؤثر برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی می‌باشد [14]. یکی از موثرترین روش‌ها برای حذف کاتیون‌های فلزی، جذب سطحی آنها روی مواد آلی حاوی گروه‌های عاملی کی‌لیت دهنده است. این پلیمر‌های با گروه‌های عاملی مناسب می‌توانند کارایی بالایی را در حذف یون‌های فلزی داشته باشند [15].

صافی با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازمگیری شد.

### بررسی تاثیر مدت زمان تماس

برای بررسی این متغیر و تعیین مدت زمان تماس بهینه، محلول‌هایی از کروم با غلظت ثابت 10 میلی‌گرم بر لیتر در حضور 10 میلی‌گرم از رزین CSMA-AP در  $\text{pH} = 5$  و دمای محیط در مدت زمان‌های مختلف 10 الی 180 دقیقه با سرعت همزدن 150 دور بر دقیقه مخلوط و نتایج جذب سطحی به صورت شکل (6) مورد مقایسه قرار گرفت.

### تأثیر غلظت اولیه کروم بر میزان جذب سطحی

برای بررسی تاثیر غلظت اولیه یون فلزی کروم بر میزان جذب سطحی، محلول‌هایی با غلظت 1، 5، 10، 15، 20، 25، 30، 35 و 40 میلی‌گرم بر لیتر از کروم تهیه و با مقدار ثابت 10 میلی‌گرم از جاذب در  $\text{pH} = 5$  و در دمای محیط (23 درجه سانتی‌گراد) مخلوط شد و عمل جذب سطحی در مدت زمان 90 دقیقه و با سرعت همزدن 150 دور بر دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت.

### تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب سطحی یون‌های فلزی

در این بررسی محلول‌هایی از کروم با غلظت ثابت 10 میلی‌گرم بر لیتر در حضور مقدار متغیر از رزین CSMA-AP در  $\text{pH} = 5$  و دمای محیط در مدت زمان 90 دقیقه با سرعت همزدن 150 دور بر دقیقه مخلوط شد و نتایج جذب سطحی به صورت شکل 6 مورد مقایسه قرار گرفت.

### تأثیر دما بر میزان جذب سطحی یون‌های فلزی

برای بررسی تاثیر دما بر میزان جذب سطحی یون‌های کروم، محلول‌هایی با غلظت ثابت 10 میلی‌گرم بر لیتر در دماهای مختلف (10-45 درجه سانتی‌گراد) در حضور 10 میلی‌گرم از رزین CSMA-AP در  $\text{pH} = 5$  و در مدت زمان 90 دقیقه با سرعت همزدن 150 دور بر دقیقه مخلوط شد و نتایج جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت.

### مطالعات تعادلی

برای بررسی همدماهای جذب سطحی، 10 میلی‌گرم از پلیمر CSMA-AP با محلول حاوی غلظت‌های مختلف یون فلزی (50-5 میلی‌گرم بر لیتر) به مدت 90 دقیقه در  $\text{pH}$  برابر 5 همزده شد. بعد از صاف کردن، غلظت یون‌های فلزی در محلول زیر صافی با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد استفاده قرار گرفت.

### نتایج و بحث

#### مطالعه سطح رزین با میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به رزین سنتز شده قبل (A) و بعد از جذب سطحی یون فلزی (B) در شکل 1 آورده شده است. با مقایسه این دو تصویر می‌توان گفت که بعد از عمل جذب، ریخت سطح تاحدودی دچار تغییر شده است.

مدل Analytic jena nova 400 ساخت کشور آلمان با یک تصحیح کننده جذب سطحی زمینه دوتریوم با طول موج 357/9 نانومتر و پهنای خط 0/5 نانومتر استفاده شد. از لامپ‌های کاتد توخالی مدل Analytic jena به عنوان منبع نشر نور با طول موج مشخص (خطوط رزونانسی) که بیشترین شدت را دارد، استفاده گردید. همچنین از شعله حاوی گازهای هوا-استیلن برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی استفاده شد.

### روش تهیه محلول‌ها و جاذب

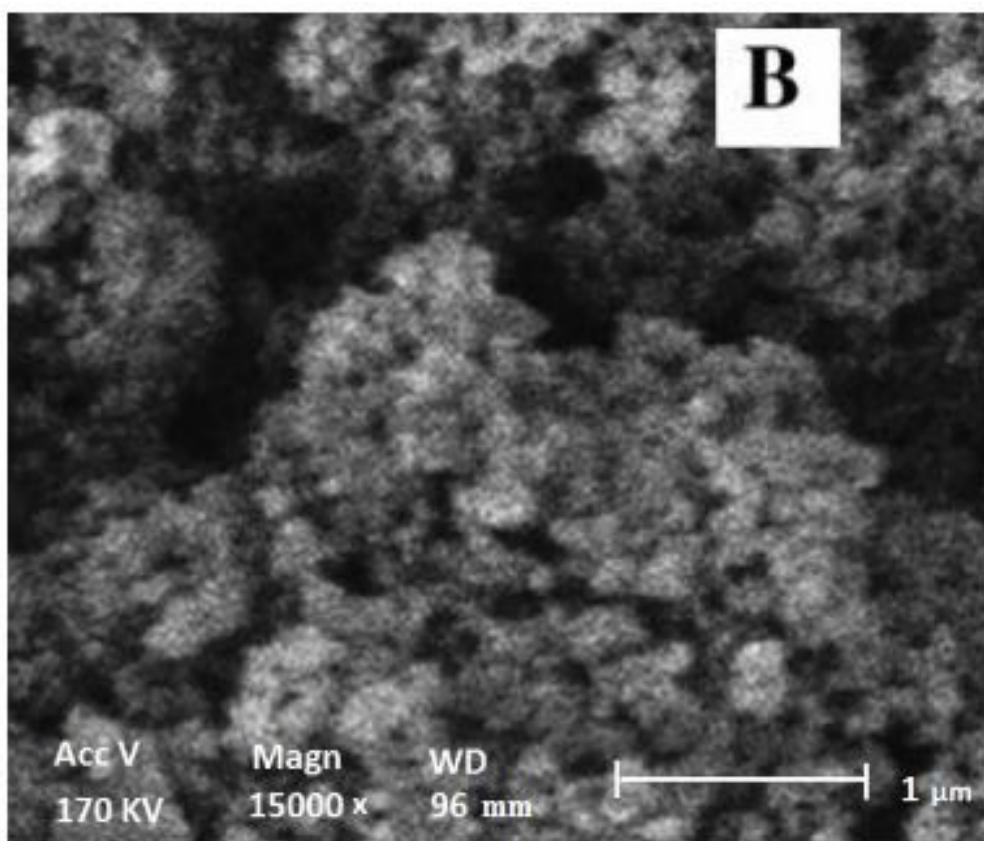
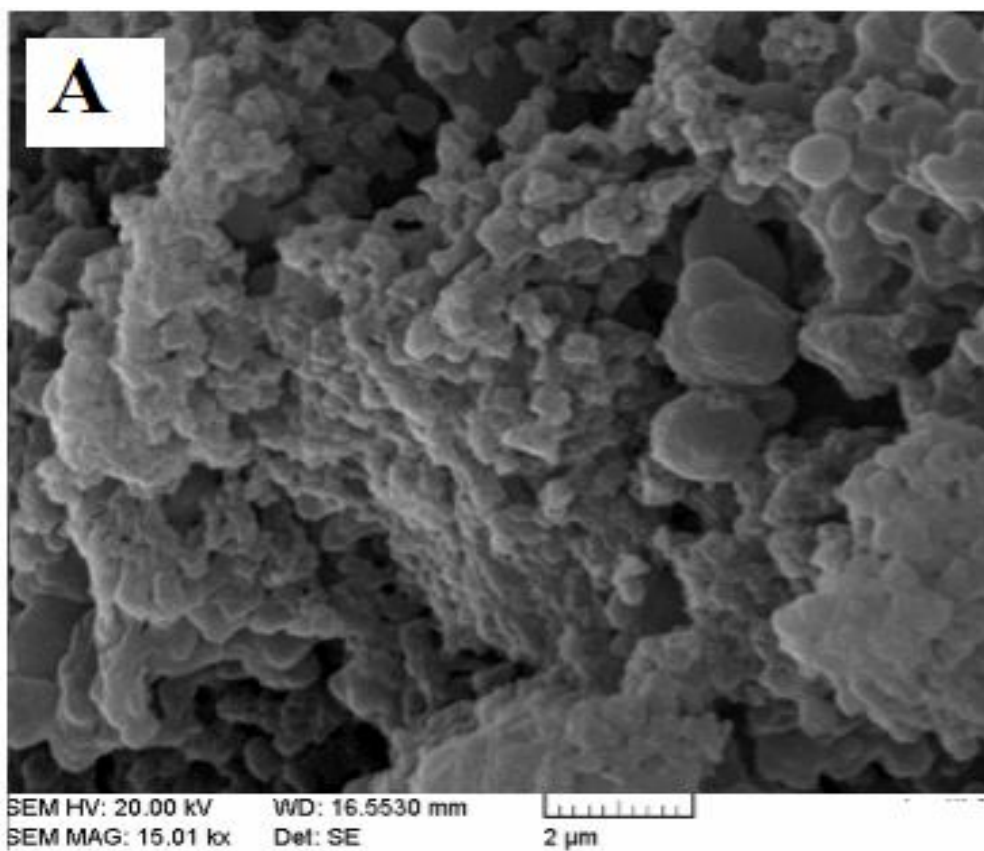
قبل از استفاده، تمامی ظروف شیشه‌ای با محلول سولفوریک و سپس با آب مقطر و بدون یون، شستشو داده شدند. برای تهیه محلول استاندارد اولیه با غلظت 500 میلی‌گرم بر لیتر، مقدار 0/982 گرم نمک کروم نیترات نه آبه در یک بالن ژوژه 250 میلی‌لیتری محتوی مقداری آب بدون یون حل و بعد از افزودن چند قطره نیتریک اسید غلیظ، با آب بدون یون به حجم رسانده شد.

پلی(استایرن-کومالنیک انیدرید) اصلاح شده با 2-آمینوپیریدین و شبکه‌ای شده با 1،2-دی‌آمینواتان (CSMA-AP) مشابه کار نجفی و همکاران با کمی بهینه‌سازی تهیه گردید [18]. کوپلیمر پلی(استایرن-کو-مالنیک انیدرید)، CSMA، از طریق ترکیب مالنیک اسید و استایرن در دمای 70 درجه سانتی‌گراد در حضور بنزوئیل پراکساید به عنوان آغازگر و اکشن تهیه شد. برای تهیه CSMA-AP، از ترکیب کوپلیمر پلی(استایرن-کومالنیک انیدرید)، 2-آمینوپیریدین و 1،2-دی‌آمینواتان به ترتیب با نسبت های مولی 1 : 0/5 : 0/25 استفاده گردید. مقدار 3 گرم (0/15 مول) از کوپلیمر پلی(استایرن-کومالنیک انیدرید)، 0/698 گرم (0/007 مول) 2-آمینوپیریدین و 2/25 گرم (0/038 مول) 1،2-دی-آمینواتان به بالن سه دهانه منتقل گردید. در ادامه 0/5 میلی‌لیتر تری‌اتیل-آمین به عنوان کاتالیست و 50 میلی‌لیتر تترا‌هیدروفوران به عنوان حلال به بالن اضافه شد. مخلوط حاصله به مدت 3 ساعت تحت گاز خنثی با کمک همزن مغناطیسی همزده شد. رسوب گذاری با افزایش هگزان نرمال کامل و رسوب پلیمری بدست آمده در دمای 60 درجه سانتی‌گراد و با استفاده از آن تحت خلاء خشک گردید.

### روش انجام آزمایش

آزمایش‌های جذب سطحی با مخلوط کردن 10 میلی‌گرم از رزین CSMA-AP با 10 میلی‌لیتر از محلول کروم در ارلن‌های 100 میلی‌لیتری انجام شد. محلول‌های موردنظر از کروم با رقیق کردن محلول استاندارد تهیه شدند. سیستم با سرعت 150 دور بر دقیقه و در دمای اتاق با استفاده از همزن سکوی افقی همزده شد. زمانی که آزمایش جذب سطحی کامل شد، مخلوط صاف و غلظت یون کروم به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

برای بررسی تاثیر  $\text{pH}$  در نتایج آزمایش، محلول‌هایی از کروم با غلظت ثابت 10 میلی‌گرم بر لیتر با  $\text{pH}$ ‌های مختلف از 2 تا 7 تهیه گردید.  $\text{pH}$  محلول‌های یون فلزی با استفاده از بافر استات و با محلول‌های 0/01 نرمال هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم گردید. غلظت نهایی بافر در محلول‌ها 10 میلی مولار تنظیم گردید. در ادامه محلول‌های تهیه شده با افزایش 10 میلی‌گرم از رزین CSMA-AP در دمای محیط و به مدت 90 دقیقه با سرعت 150 دور بر دقیقه توسط همزن مخلوط و سپس با کاغذ صافی صاف گردید. در ادامه غلظت یون کروم در محلول‌های زیر



شکل 1. تصاویر SEM رزین سنتز شده (A) قبل از جذب سطحی [18] و (B) بعد از جذب سطحی یون فلزی.

که مقدار جذب سطحی یون فلزی با افزایش مدت زمان تماس افزایش می‌یابد، اما زنجیرهای پلیمر با گذشت زمان شروع به جمع شدن می‌کنند و تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب سطحی کاهش می‌یابد، شرح داده شود. از اینرو نفوذ یون‌های فلزی به سوی مکان‌های جذب سطحی سخت می‌شود و فرآیند جذب سطحی به تعادل می‌رسد.

### تأثیر غلظت اولیه کروم بر میزان جذب سطحی

همانطور که در شکل 6 مشاهده می‌شود، با افزایش میزان غلظت اولیه کروم، درصد حذف کاهش می‌یابد. این کاهش در غلظت‌های بالاتر، به دلیل ثابت بودن سطح جذب و در نتیجه ثابت بودن مکان‌های فعال موجود در سطح جذب می‌باشد که باعث اشباع مکان‌های فعال رزین CSMA-AP با یون‌های فلزی کروم می‌شود.

### تأثیر مقدار جذب بر میزان جذب سطحی یون‌های فلزی

اثر مقدار جذب روی درصد حذف یون‌های کروم از محلول‌های آبی یک پارامتر مهم است، زیرا ظرفیت یک جذب برای غلظت اولیه داده شده را تعیین می‌کند. برای بررسی این متغیر، توانایی جذب سطحی یون‌های کروم به عنوان تابعی از میزان جذب مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به شکل 7، نتایج تجربی مشخص کرد که کارایی جذب سطحی یون‌های کروم با افزایش مقدار جذب، به تدریج افزایش می‌یابد. این امر ممکن است نشان دهنده این حقیقت باشد که افزایش میزان جذب، مساحت سطحی بزرگتر یا مکان‌های جذب سطحی بیشتری را برای یون‌های فلزی فراهم می‌آورد. افزایش میزان جذب برای حذف یون‌های کروم از 5 تا 20 میلی‌گرم باعث افزایش درصد حذف از 54/67% تا 98/89% می‌شود و در ادامه میزان جذب با افزایش مقدار جذب تقریباً ثابت می‌باشد.

### تأثیر دما بر میزان جذب سطحی یون‌های فلزی

برای بررسی تأثیر دما بر میزان جذب سطحی یون‌های کروم، محلول‌هایی با غلظت ثابت 10 میلی‌گرم بر لیتر در دماهای مختلف (45-10 درجه سانتی‌گراد) در حضور 10 میلی‌گرم از رزین CSMA-AP در pH = 5 و در مدت زمان 90 دقیقه با سرعت هم‌زدن 150 دور بر دقیقه مخلوط شد که نتایج جذب سطحی به صورت شکل (8) می‌باشد. همان‌گونه که از شکل (8) مشخص است، با افزایش دما میزان جذب سطحی کروم افزایش می‌یابد.

### بررسی هم‌دماهای جذب سطحی کروم

تعادل جذب سطحی معمولاً با معادله همدمایی توصیف می‌شود که پارامترهای آن، ویژگی‌های سطح و میزان تمایل جذب را بیان می‌کنند. برای تعیین کارایی یک جذب مهم است که یک رابطه تعادلی دقیق بین غلظت‌های یون فلزی در فاز جامد و مایع وجود داشته باشد [19]. چندین مدل ریاضی برای توصیف داده‌های تجربی، هم‌دماهای جذب سطحی می‌توانند استفاده شوند. داده‌های تجربی با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادشکوویچ بررسی می‌شوند که در این کار تحقیقاتی به بررسی مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ پرداخته شده است. به عبارتی با انجام این پژوهش، هدف این است که مدل مناسبی پیدا شود که بتواند نتایج تجربی را به درستی توصیف نماید و همچنین پارامترهایی را بدست آورد که قابل اندازه‌گیری بوده و گویای عوامل تعیین کننده فرآیند جذب سطحی

### مطالعات جذب سطحی

برای محاسبه درصد حذف یون کروم از معادله (1) استفاده شد که در زیر نشان داده است:

$$\text{درصد حذف یون فلزی} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

که در اینجا  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون کروم برحسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند. علاوه بر دستگاه جذب اتمی (به صورت کمی)، از دستگاه SEM نیز جهت تأیید عمل جذب سطحی به صورت کیفی استفاده شد. روش نقشه‌برداری در این دستگاه، همان‌طور که در شکل 2 مشاهده می‌شود، وجود عناصر را نشان می‌دهد. هر تصویر به صورت جداگانه به صورت نقطه به نقطه بوده که مربوط به یک عنصر است. در تصویر نهایی، تمام عناصر به صورت مخلوط کنار یکدیگر آورده شده‌اند که در نتیجه این تصاویر، انجام عمل جذب سطحی به صورت کیفی به خوبی تأیید می‌شود.

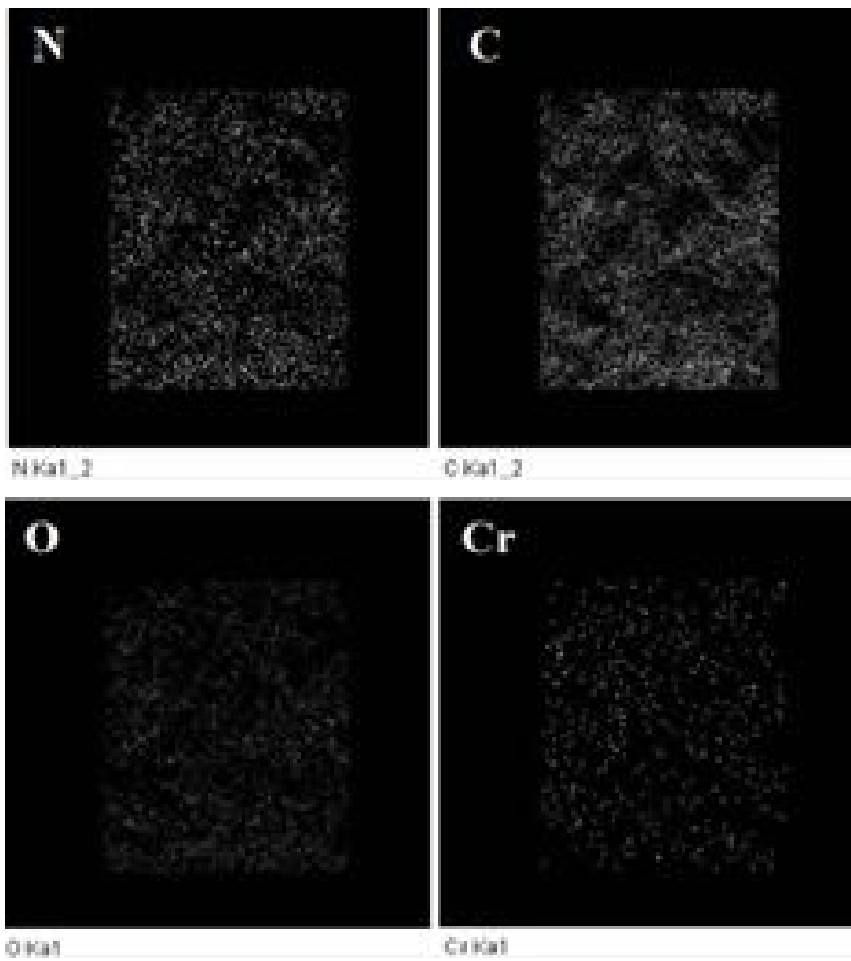
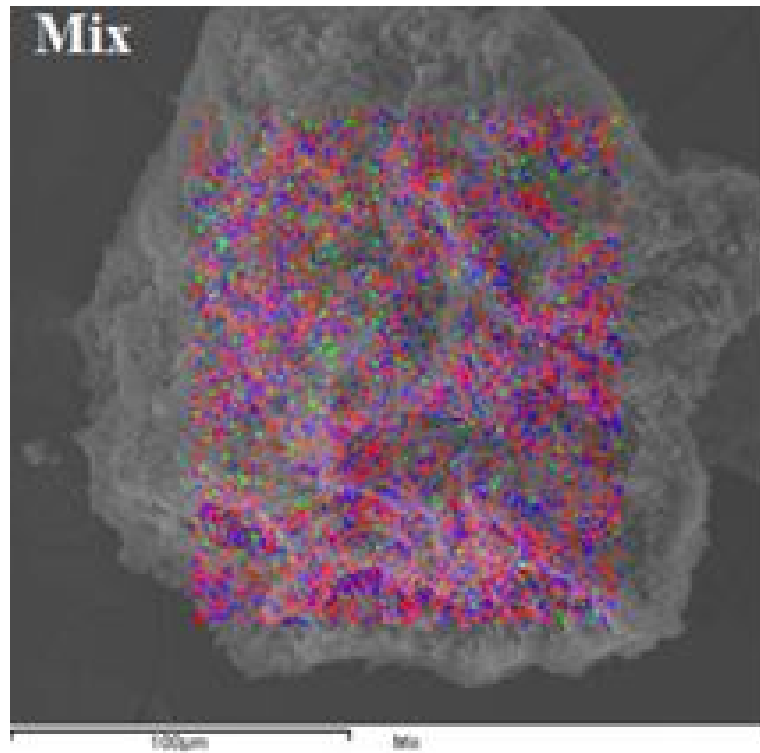
### بررسی تأثیر pH بر میزان جذب سطحی

همان‌گونه که در شکل 3 مشاهده می‌شود، با افزایش pH میزان جذب سطحی یون‌های کروم توسط جاذب افزایش می‌یابد و تقریباً در pH حدود 5 به یک حالت ثابت و ایستا می‌رسد. لذا، برای جلوگیری از تشکیل هیدروکسیدهای کروم و مزاحمت‌های احتمالی، pH = 5 به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در pH پایین پلیمر در حالت پروتونه کامل است، بنابراین اتم‌های نیتروژن دارای بار مثبت شده و نمی‌توانند دانسیته الکترونی را به کاتیون‌های فلزی بدهند. علاوه بر این گروه‌های کربوکسیلیک اسید نیز پروتونه شده و قدرت دهندگی موثر کمتری خواهند داشت. به عبارت دیگر، در مقادیر pH پایین، غلظت بالای  $H^+$  می‌تواند با یون‌های کربوکسیلات ( $COO^-$ ) و گروه‌های آمین (NH) برای تشکیل فرم پروتونه واکنش بدهند. گروه‌های کربوکسیل رزین‌های تهیه شده، خصلت اسیدی ضعیفی داشته و درجه پروتون‌دار شدن آن در pH اسیدی بر توانایی پیوند رزین با کاتیون‌های فلزی تأثیرگذار است. شکل (4) حالت‌های پیشنهادی رزین‌های دارای اتصالات عرضی در pH مختلف را نشان می‌دهد. علت افزایش جذب سطحی در pH‌های بازی را می‌توان به کاهش غلظت یون‌های هیدروژن در آن محدود نسبت داد که این امر باعث کاهش رقابت این یون‌ها با کاتیون‌های فلزی برای اتصال به جایگاه‌های فعال جذب شده و در نتیجه امکان جذب سطحی بیشتر این کاتیون‌ها توسط رزین فراهم می‌گردد [19].

### تأثیر مدت زمان تماس بر میزان جذب سطحی یون‌های فلزی

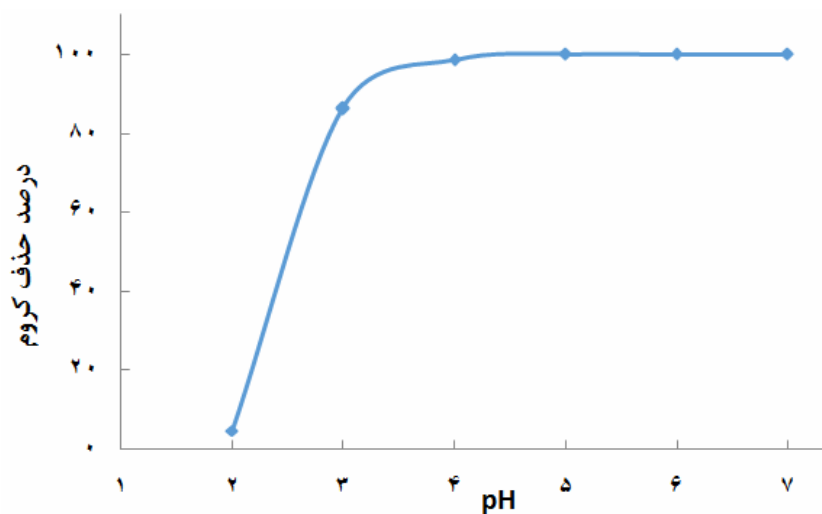
مدت زمان تماس نقش مهمی در جذب سطحی یون فلزی روی سطح جامد بازی می‌کند. واضح است که درصد حذف تا زمان رسیدن به تعادل وابسته به مدت زمان تماس و بعد از تعادل مستقل از زمان است، زیرا سرعت جذب و واجد سطحی بعد از تعادل یکسان است.

با توجه به شکل 5، اثر مدت زمان تماس بر حذف یون‌های کروم با رزین CSMA-AP، نشان دهنده جذب سطحی سریع در دقایق آغازین است و پس از آن، سرعت جذب سطحی به تدریج کاهش می‌یابد و در حدود 90 دقیقه به تعادل می‌رسد. این مشاهدات ممکن است با این واقعیت

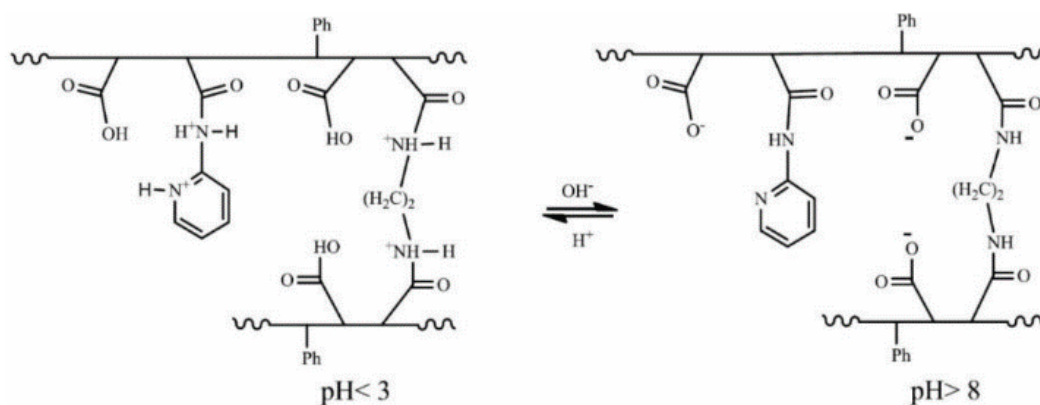


شکل 2. تصاویر EDX- عناصر موجود در سطح محدود با استفاده از روش نقشه برداری به صورت جداگانه و مخلوط.

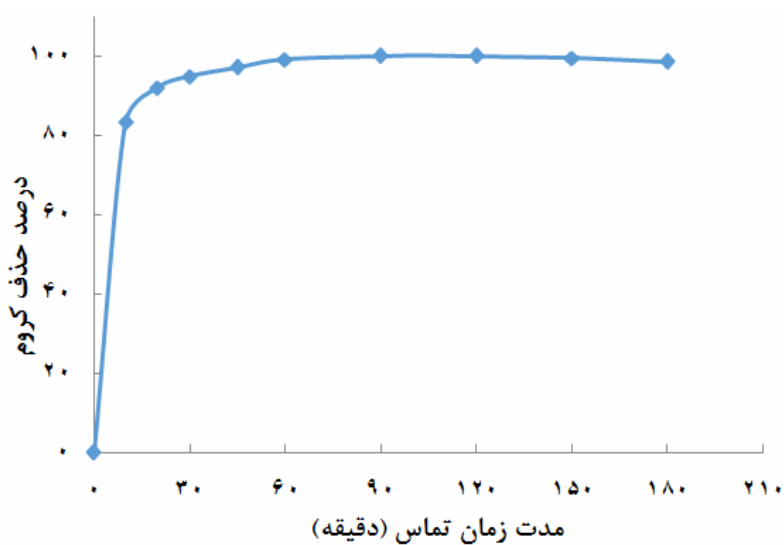




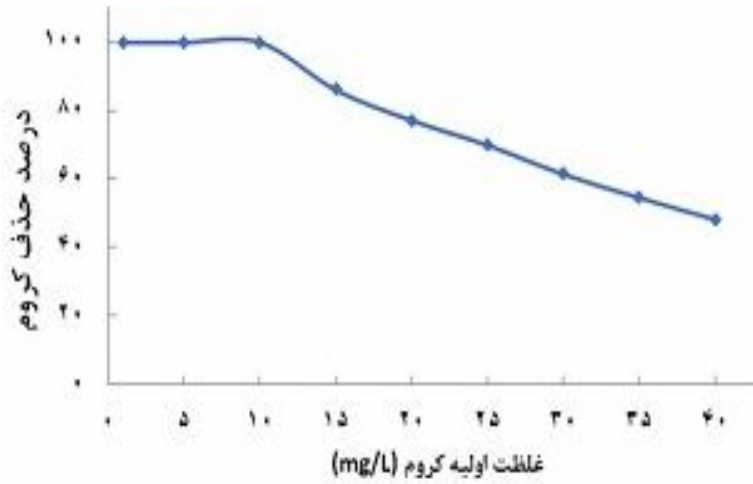
شکل 3. اثر pH بر روی میزان حذف یون کروم توسط CSMA-AP.



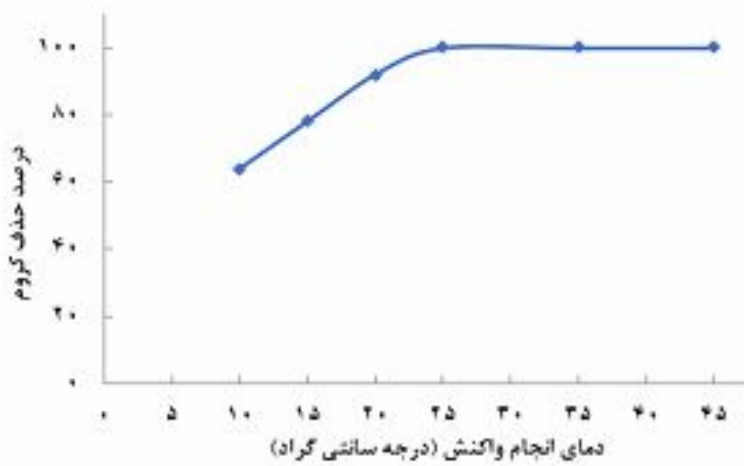
شکل 4: حالت‌های پیشنهادی رزین کی‌لایت کننده در pH های اسیدی و قلیایی [19 و 20].



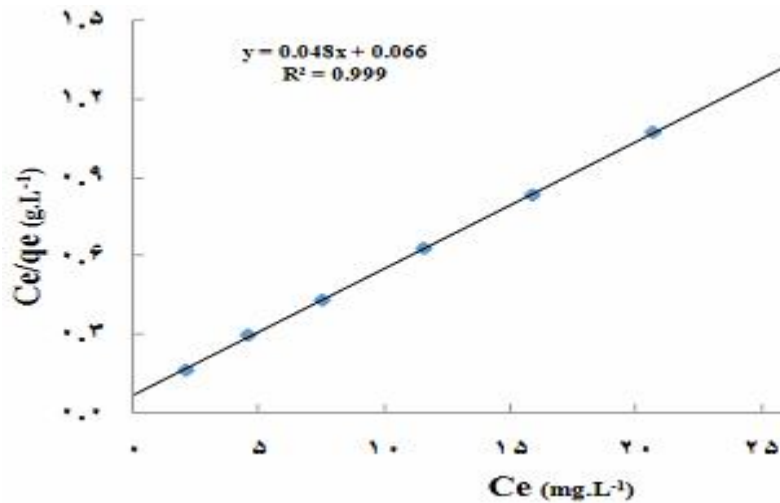
شکل 5. اثر مدت زمان تماس بر میزان جذب سطحی کروم.



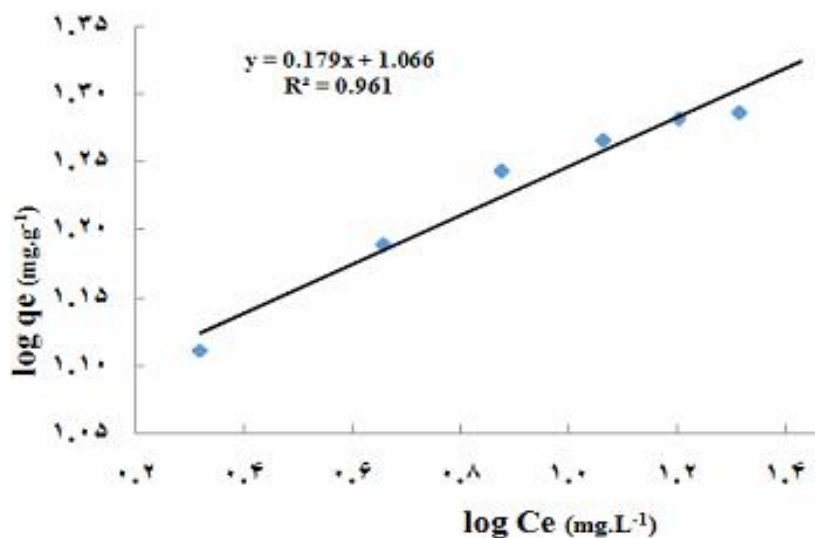
شکل 7- تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب سطحی کروم.



شکل 8- تأثیر دما بر میزان جذب سطحی کروم.



شکل 9. نمودار همدمای لانگمویر برای کروم.



شکل 10. نمودار همدمای فروندلیچ برای کروم.

جدول 1. ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ برای کروم

ایزوترم لانگمویر	$q_m$	$K_L$	$R^2$
	20/619	0/734	0/9998
ایزوترم فروندلیچ	$K_F$	n	$R^2$
	11/652	5/562	0/961

می‌باشد که از رابطه (4) به دست می‌آید:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (4)$$

در رابطه (4)،  $C_0$  غلظت اولیه فلز در محلول و  $C_e$  غلظت نهایی فلز در محلول بعد از تعادل بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم است. در معادله لانگمویر،  $q_m$  و  $K_L$  ثابت‌های لانگمویر هستند که به انرژی و ظرفیت جذب سطحی بستگی دارند [22 و 23]. برای به دست آوردن ثابت‌های لانگمویر، از رسم نمودار  $C_e$  بر حسب  $C_e/q_e$  با استفاده از معادله (3) و با به‌کارگیری داده‌های مربوط به آزمایش تأثیر غلظت اولیه کروم، استفاده شد (شکل 9). ضریب همبستگی ( $R^2$ ) به دست آمده در مدل لانگمویر برای فلز کروم، بیش از 0/999 می‌باشد که نشان می‌دهد جذب سطحی کروم با رزین CSMA-AP، از معادله جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند.

#### مدل تعادلی همدمای فروندلیچ

معادله (5)،  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های تجربی معادله فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب نسبی جاذب و شدت جذب سطحی می‌باشند بزرگی توان  $n$  نشانه‌ای از یک جذب مساعد است. به طور کلی توضیح

باشد.

#### مدل تعادلی همدمای لانگمویر

در این مدل فرض بر این است که یک سطح شامل تعداد مشخصی از مکان‌های هم‌ارز می‌باشد که گونه‌های قابل جذب سطحی می‌تواند به طور شیمیایی یا فیزیکی به آن مکان متصل گردد. جذب سطحی فیزیکی شامل برخوردهای اندروالسی و جذب سطحی شیمیایی شامل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین جاذب و ماده جذب سطحی شده می‌باشد [21]. معادله همدمای لانگمویر به صورت معادله (2) می‌باشد:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

معادله (2) را می‌توان به صورت معادله (3) که به عنوان معادله خطی همدمای لانگمویر شناخته می‌شود، نواری کرد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

که در آن  $q_e$  مقدار فلز جذب سطحی شده به ازای واحد وزن جاذب



- 3) G.E. Corbett, B.L. Finley, D.J. Paustenbach, B.D. Kerger, J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 7 (1997) 179.
- 4) S. Wilbur, H. Abadin, M. Fay, D. Yu, B. Tencza, L. Ingerman, Toxicological Profile for Chromium, Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA, 2012.
- 5) Y. Suzuki, K. Homma, M. Minami, H. Yoshikawa, Toxicol. Ind. Health 22 (1984) 261.
- 6) P. Boscolo, M. Di Gioacchino, P. Bavazzano, M. White, E. Sabbioni, Life Sci. 60 (1997) 1319.
- 7) K.P. Lee, C.E. Ulrich, R.G. Geil, H.J. Trochimowicz, Sci. Total Environ. 86 (1989) 83.
- 8) M. Gao, L.S. Levy, S.P. Faux, T.C. Aw, R.A. Braithwaite, S.S. Brown, Occup. Environ. Med. 51 (1994) 663.
- 9) A.M. Baetjer, J.F. Lowney, H. Steffee, V. Budacz, Arch. Ind. Health 20 (1959) 124.
- 10) I. Tadesse, S.A. Isoaho, F.B. Green, J.A. Puhakka, Bioresour. Technol. 97 (2006) 529.
- 11) V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh, Water Res. 45 (2011) 2207.
- 12) US EPA, Groundwater and Drinking Water, Current Drinking Water Standards, EPA, 2011.
- 13) M.E. Mahmoud, M.M. Osman, O.F. Hafez, A.H. Hegazi, Elmelegy E., Desalination 251 (2010) 123.
- 14) F. Ma, R. Qu, C. Sun, C. Wang, C. Ji, Y. Zhang, P. Yin, J. Hazard Mater. 172 (2009) 792.
- 15) A. Baraka, P.J. Hall, M. Heslop, React. Func. Polym. 67 (2007) 585.
- 16) E. Pehlivan, T. Altun, J. Hazard Mater. 134 (2006) 149.
- 17) C.E. Harland, Ion Exchange: Theory and Practice (2nd Ed.), Royal Society of Chemistry. London, 1994.
- 18) R. Hasanzadeh, P.N. Moghadam, N. Samadi, S. Asri-Rezaei, J. Appl. Polym. Sci. 127 (2013) 2875.
- 19) N. Samadi, R. Ansari, B. Khodavirdilo, Sci. Tech. Publishing 3 (2017) 1.
- 20) P.N. Moghadam, R. Hasanzadeh, F. Fathi, N. Nasr, J. Macromol. Sci. A 50 (2013) 1167.
- 21) Y. Zhang, Y. Li, L.Q. Yang, X.J. Ma, L.Y. Wang, Z.F. Ye, J. Hazard Mater. 178 (2010) 1046.
- 22) F. Gimbert, N.M. Crini, F. Renault, P.M. Badot, G. Crini, J. Hazard Mater. 157 (2008) 34.
- 23) M.A.K.M. Hanafiah, W.S.W. Ngah, Clean-Soil, Air, Water 37 (2009) 696.

داده شده است که اگر مقادیر  $n$  در دامنه 10-2 باشد، نشان دهنده جذب سطحی مساعد است و دامنه 2-1 جذب سطحی نسبتاً سخت و کمتر از 1 جذب سطحی ضعیف را نشان می‌دهد [26و25].

$$q_e = K_F C_e^{1/2} \quad (5)$$

معادله فروندلیچ یک معادله نمایی است و یعنی همچنان که غلظت ماده جذب سطحی شونده در محلول افزایش می‌یابد، غلظت آن در فاز جامد (سطح جاذب) نیز افزایش می‌یابد [26و25]. برای تعیین ثابت‌های  $K_F$  و  $n$  معادله فروندلیچ به صورت معادله (6) نوآرایی می‌گردد:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (6)$$

با رسم منحنی  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  خط راستی به دست می‌آید که می‌توان از روی شیب و عرض از مبدأ آن، ثابت‌های معادله فروندلیچ را محاسبه نمود [26] (شکل 10). ثابت‌های محاسبه شده برای همدماهای لانگمویر و فروندلیچ برای کروم از روی نمودارهای مربوطه، در جدول (1) نوشته شده است.

### نتیجه گیری

با توجه به مطالعات صورت گرفته در این کار، مشخص گردید که جذب سطحی یون‌های کروم در محدوده pHهای 4 تا 7 با رزین CSMA-AP مؤثر است. میزان حذف یون‌های کروم با افزایش مقدار رزین از 5 تا 20 میلی‌گرم بر لیتر باعث افزایش میزان حذف از 54/67% تا 98/89% شد و در ادامه میزان جذب با افزایش مقدار جاذب تقریباً ثابت بود. مطالعه زمان تماس در جذب سطحی یون‌های کروم نشان داد که میزان حذف تا حدود 60 دقیقه اول افزایش یافت و بعد از این زمان ثابت ماند. با افزایش غلظت اولیه یون فلزی کروم تا حدود 10 میلی‌گرم بر لیتر، میزان جذب سطحی ثابت و بعد از آن کاهش یافت. داده‌های تعادلی با همدماهای لانگمویر و فروندلیچ تحلیل شدند. پارامترهای ویژه هر همدما و ضرایب همبستگی مربوطه با استفاده از شکل خطی این همدماها اندازه‌گیری شدند. داده‌های تجربی بر اساس ضرایب همبستگی همدماهای جذب سطحی، نشان داد که جذب سطحی کروم با استفاده از رزین CSMA-AP، از معادله جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند ( $R^2 > 0/999$ ). نتایج به دست آمده، توانایی بالای این رزین‌ها در حذف یون کروم از محیط‌های آبی را نشان می‌دهند.

### مراجع

- 1) A. Kortenkamp, M. Casadevall, S.P. Faux, A. Jenner, R.O.J. Shayer, N. Woodbrige, P. O'Brien, Arch. Biochem. Biophys. 199 (1996) 329.
- 2) A. Khaled, A.N. Mohamed, S. Abd-El-Ghany, S.E. Saad, J. Appl. Poly. Sci. 131 (2014) 21.



- Polym. Sci. 132 (2015) 41642.
- 26) G. Zhao, X. Huang, Z. Tang, Q. Huang, F. Niu, X. Wang, *polym.chem.* 9 (2018) 3562.
- 24) R.E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, Third Edition, McGraw-Hill Education, New York, 1980.
- 25) N. Samadi, R. Hasanzadeh, *Rasad M. J. Appl.*