

# بررسی سینتیک و ایزوترم جذب کادمیم از محلولهای آبی توسط نانورس ها

محمد امیری<sup>۴</sup>

نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد<sup>۲</sup>

هادی معاضد<sup>۲</sup>

فرزانه معتمدی<sup>۱</sup>

پذیرش ۹۱/۱۱/۲۶

(دریافت ۹۱/۶/۲۷)

## چکیده

در این پژوهش به بررسی استفاده از نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> حذف Cd(II) از محلولهای آبی پرداخته شد. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته و تحت شرایط محیطی مختلف از جمله تغییرات pH، زمان تماس، مقدار نانورس و غلظت کادمیم در محلول پرداخته شده است. سینتیکهای جذب کادمیم بر روی جاذب نانورس بر اساس مدل های هو و همکاران و لاگرگرن بررسی شد و ضرایب ایزوترمهای جذب لانگمیر و فروندلیچ بر مبنای شرایط بهینه محاسبه گردید. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۲ تا ۸ کارایی جذب افزایش می یابد. افزایش زمان تماس باعث افزایش کارایی جذب شد و با افزایش مقدار جاذب کارایی افزایش یافت. همچنین داده های به دست آمده در این تحقیق برای جاذب نشان می دهد جذب کادمیم از مدل سینتیک هو و همکاران و لاگرگرن و همچنین از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می کند. بر اساس یافته های به دست آمده از این پژوهش می توان نتیجه گرفت که نانورس جاذب بسیار خوبی برای حذف کادمیم از محیط های آبی، حتی در غلظتهای بالا است.

واژه های کلیدی: نانورس، کادمیم، حذف، سینتیک، ایزوترم

## Investigation of Kinetics and Isotherms of Adsorption of Cd(II) Ions on Nano clay from Aqueous Solution

F. Motamedi<sup>1</sup>  
N. Jafarzade Haghighi Fard<sup>2</sup>

H. Moazed<sup>2</sup>  
M. Amiri<sup>4</sup>

(Received Sep. 17, 2012 Accepted Feb. 14, 2013)

### Abstract

In the present work, adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution was studied by using nano clay (Cloisite Na<sup>+</sup>). This study was implemented under laboratory conditions in single batch system by adsorption under various environmental conditions such as pH, contact time, adsorbent dose and adsorbate concentration. The kinetics of Cadmium adsorption was determined based on Ho *et al* & Lagergren. Then Langmuir and Freundlich coefficient were determined based on optimum conditions. The Result of this study was showed with increasing of pH from 2 to 8; the adsorption efficiency will be increased. With increasing contact time adsorption efficiency increased. It was also fundwith increasing amount of nano clay adsorbent, efficiency increased. The results revealed that the results of this research for nano clay adsorbent is closed to fit Ho *et al* and Lagergren kinetic and Freundlich isotherm Based on data obtained in this study it can be concluded that adsorption by nano clay is an efficient and reliable method for cadmium removal from liquid solutions.

**Keywords:** Nano clay, Cadmium, Adsorption, Kinetic, Isotherm.

1. M.Sc. Student of Civil and Environmental Eng., Faculty of Water Sciences, Shahid Chamran University, Ahwaz (Corresponding Author) 09361374057 motamedi.farzane@gmail.com
2. Assoc. Prof of Civil and Environmental Eng., Faculty of Water Sciences, Shahid Chamran University, Ahwaz
3. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng. and Member of Environmental Tech. Research Center, Faculty of Public Health, Jondishapour University, Ahwaz
4. Ph.D. Student of Civil Eng., Faculty of Eng., Bu Ali Sina University, Hamedan

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران- محیط زیست، دانشکده علوم آب، دانشگاه شهید چمران، اهواز (نویسنده مسئول) ۰۹۳۶۱۳۷۴۰۵۷ motamedi.farzane@gmail.com
- ۲- دانشیار گروه مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده علوم آب، دانشگاه شهید چمران، اهواز
- ۳- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز
- ۴- دانشجوی دکتری عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

## ۱- مقدمه

آب به عنوان یکی از عناصر اصلی در طبیعت در معرض آلودگی های بسیاری قرار دارد. از بین این آلاینده ها، آلاینده های فلزی شامل کاتیون های فلزات سنگین مانند  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  زیست تجزیه پذیر نیستند و تمایل به انباشته شدن در بدن موجودات زنده دارند و باعث اختلال در آنها می شوند [۱]. فلزات سنگین در نتیجه برخی فعالیت های بشر و همچنین برخی پدیده های طبیعی وارد محیط زیست می شوند [۲، ۳ و ۴]. مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مقدار مجاز کادمیم را در آب آشامیدنی شبکه ۰/۰۳ میلی گرم در لیتر اعلام کرده است [۵]. جذب سطحی یکی از مؤثرترین و اقتصادی ترین روش های استفاده شده برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از آب و فاضلاب است [۶ و ۷]. جذب سطحی، آلاینده های جدا شده از فاز مایع را بی حرکت می کند و جاذب بعد از جذب آلاینده را می توان بدون خطر خاصی برای محیط زیست دفع کرد و یا می توان با استفاده از عمل واجذب مجدداً آلاینده و جاذب را بازیافت نمود [۶].

سطح مخصوص بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه ای، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و خاصیت اسیدیته لوئیس و برونشته و باعث شده تا رس ها به عنوان یک ماده مناسب برای جذب شناخته شوند [۸]. کانی های رسی در طبیعت نقش یک تنظیف کننده طبیعی را دارند که با تصفیه آلاینده ها از آب توسط دو فرایند تبادل کاتیونی و جذب سطحی ایفای نقش می کنند [۵]. نانورس کلوزایت  $Na^+$  مونت موریلونیت طبیعی است. یک کانی سیلیکا آلومینوم آبدار که از یک ورقه هشت وجهی آلومینا و دو ورقه چهاروجهی سیلیکا تشکیل شده است و دارای بار منفی خالص روی سطوح لایه لایه است [۹].

گوپتا و باتاچاریا در سال ۲۰۰۸ جذب کادمیم، نیکل و سرب را توسط مونت موریلونیت و کائولینیت مورد ارزیابی قرار دادند. pH و زمان تماس بهینه برای حذف کادمیم توسط این جاذب ها به ترتیب برابر با ۵/۵ و ۲۴۰ دقیقه به دست آمد. مدل های سینتیکی متفاوتی برای اندرکنش فلز و رس برازش داده شدند و ثابت شد که مدل سینتیک هو و همکاران از برازش بهتری نسبت به بقیه مدل ها برخوردار است [۶ و ۱۰]. اوحدی و امیری در سال ۲۰۰۷ به بررسی اندرکنش نمونه های رسی بنتونیت و کائولینیت و نانورس های صنعتی با آلاینده های فلزی سنگین سرب و مس و نقش کربنات در میزان نگهداشت آلاینده پرداختند. نتایج حاکی از

تأثیر مثبت کربنات نانورس در نگهداری آلاینده مس و سرب بود [۱۱ و ۱۲].

باتوجه به اینکه اثر متغیرهای مختلف در فرایند نگهداری نانورس بررسی نشده است، در این پژوهش به بررسی استفاده از نانورس کلوزایت  $Na^+$  برای حذف کادمیم از محلول های آبی در سیستم ناپیوسته و تحت شرایط محیطی مختلف از جمله تغییرات pH، غلظت کادمیم در محلول، مقدار نانورس و زمان تماس پرداخته شد.

## ۲- مواد و روشها

این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی است و در مقیاس آزمایشگاهی، به صورت ناپیوسته در سال ۱۳۹۰ در دانشکده علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد.

### ۲-۱- ویژگی های جاذب

در این پژوهش، از نانورس صنعتی استفاده شد. هدف از این انتخاب تعیین قابلیت جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیم توسط نانوذرات رسی است. به این منظور از نانو ماده رسی اصلاح شده با نام تجاری کلوزایت  $Na^+$  از شرکت "تولید رس جنوب امریکا" استفاده شد. برای تعیین ویژگی های ساختاری نانورس از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس<sup>۳</sup> مدل pw 1840 Xpert ساخت شرکت فیلیپس و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> مدل Tescan-510 SEM-01 استفاده شد. مقدار pH خاک، در نسبت خاک و آب ۱ به ۱۰ بود و برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شد [۱۲]. اندازه گیری سطح مخصوص خاک (SSA) با استفاده از محلول EGME انجام شد [۱۳]. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول استات سدیم استفاده شد و نقطه بار صفر ( $pH_{zpc}$ ) با استفاده از روش لاتایه و همکاران به دست آمد [۱۴].

### ۲-۲- آزمایش های جذب

برای ساخت محلول استاندارد کادمیم از نیترات کادمیم ( $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) استفاده شد که محصول شرکت مرک است. از آب مقطر یک بار تقطیر در آزمایش ها و رقیق سازی ها استفاده شد. تمام محلول های آزمایش به طور مصنوعی با استفاده از نمک نیترات کادمیم و آب دیونیزه تهیه شدند. pH اولیه محلول های مصنوعی با استفاده از HCl و NaOH ۰/۰۱ مولار و به وسیله یک pH متر در

<sup>3</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>4</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>1</sup> Cloisite@Na<sup>+</sup>

<sup>2</sup> Lamellar

روی دستگاه لرزاننده گذاشته شد.

برای محاسبه بازده جذب نانورس از رابطه ۱ و ظرفیت جذب تعادلی آن از رابطه ۲ استفاده شد

$$E_a = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

که در آن

$E_a$  بازده جذب،  $q_e$  مقدار یون جذب شده،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و  $C_e$  غلظت تعادلی یون فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم و  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر است.

### ۲-۲-۵- تعیین مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب

برای تعیین مدل‌های سینتیک جذب از مدل‌های سینتیک لاگرگرن و هو و همکاران و برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب کادمیم از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. در جدول ۱ مدل‌ها و معادلات غیرخطی استفاده شده در این مطالعه و در جدول ۲ پارامترهای مدل‌ها قابل مشاهده است.

جدول ۱- مدل‌ها و معادلات استفاده شده در این مطالعه

مدل	معادله خطی
لاگرگرن [سینتیک]	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$
هوهکاران [سینتیک]	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$
فروندلیچ [ایزوترم]	$q_e = k C_e^{1/n}$
لانگمیر [ایزوترم]	$q_e = \frac{b q_m C_e}{(1 + b C_e)}$
ضریب تأخیر	$R_L = \frac{1}{(1 + b C_0)}$

برای ارزیابی مدل‌های مورد استفاده در این تحقیق، از معیارهای ضریب تعیین ( $R^2$ ) و  $\sqrt{RMSE}$  استفاده شد. هر چه مقدار  $RMSE$  کمتر باشد، برازش صورت گرفته توسط مدل با دقت بهتری انجام شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_c)^2}{n}} \quad (3)$$

<sup>3</sup> Root Mean Square Error

مقادیر دلخواه تنظیم شد. آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته، در دمای  $20 \pm 2$  درجه سلسیوس و در ظروف پلی‌پروپیلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به‌عنوان ظرف واکنش و اضافه کردن ۵۰ میلی‌لیتر از محلول یون فلزی انجام شد و اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر مدل اینولب<sup>۱</sup> انجام گرفت. در طول زمان واکنش، ظرف بر دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت و پس از اتمام زمان واکنش، جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۹۰۰۰ از محلول جدا گردید. سپس فاز مایع رویی ظرف برداشته شد و غلظت باقیمانده یون فلز کادمیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل واریان<sup>۲</sup> ساخت کشور استرالیا اندازه‌گیری شد. تأثیر فاکتورهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت محلول کادمیم بر کارایی حذف و ظرفیت جذب نانورس مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۲-۱- تأثیر پارامتر pH

به‌منظور دستیابی به pH بهینه جذب، مقدار ۱ گرم جاذب در ظروف پلی‌پروپیلن حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلزی با غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد، سپس pH آن‌ها در دامنه ۲ تا ۸ تنظیم شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده قرار گرفت.

### ۲-۲-۲- تأثیر زمان تماس و سینتیک جذب

برای مطالعه اثر زمان تماس محلول فلزی با جاذب بر راندمان جذب کادمیم، مقدار ۱ گرم به ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلزی با غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد. pH محلولها بر روی ۵/۵ تنظیم و برای مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده گذاشته شد.

### ۲-۲-۳- تأثیر مقدار جاذب

به‌منظور مطالعه اثر مقدار جاذب بر راندمان جذب کادمیم مقدار ۱/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد. pH محلولها بر روی مقدار بهینه تنظیم و برای مدت زمان بهینه بر روی دستگاه لرزاننده گذاشته شد.

### ۲-۲-۴- تأثیر غلظت ماده جذب شونده و ایزوترم جذب

به‌منظور مطالعه اثر غلظت فلز سنگین بر راندمان جذب کادمیم، مقدار ۱ گرم جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۲۵۰ و ۴۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد. pH محلولها بر روی مقدار بهینه تنظیم و برای مدت زمان بهینه بر

<sup>1</sup> Inolab

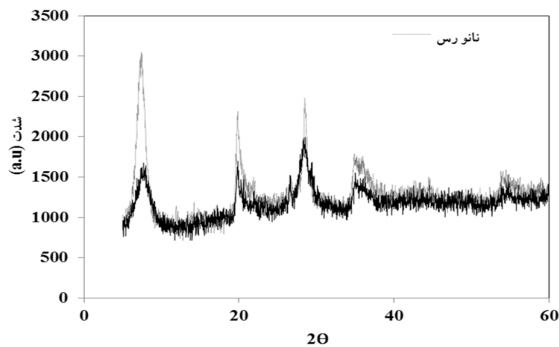
<sup>2</sup> Varian SpectraAA 220

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر

ضرایب	تعریف
Ce	غلظت تعادلی (mg/l)
q <sub>e</sub>	مقدار یون جذب شده در لحظه تعادل (mg/g)
q <sub>m</sub>	ماکزیم ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)
b	ثابت لانگمیر (L/mg)
R <sub>L</sub>	ضریب تأخیر
C <sub>0</sub>	غلظت اولیه کادمیموم (mg/l)
K	شدت جذب جذب
n	ظرفیت جذب
K <sub>1</sub>	ثابت جذب لاگ‌گرن (1/min)
K <sub>2</sub>	ثابت شدت جذب (g/mg.min)
qt	مقدار یون فلزی جذب شده در لحظه t (mg/g)

همچنین مشاهده می‌شود که ضخامت ورقه‌های سیلیکاتی نمونه نانورس در ابعاد نانو است. سطح مخصوص نانورس برابر با ۵۲۵ مترمربع بر گرم و ظرفیت تبادل کاتیونی آن ۸۵ cmol / kg soil است. نتایج حاصل از pH<sub>pzc</sub> نشان داد سطح نانورس مورد مطالعه از pH برابر ۲ تا ۸، همواره منفی است و تمایل به جذب کاتیون دارد. در واقع pH<sub>pzc</sub> < ۲ است. پراش اشعه ایکس از نانورس یک پیک (مونت موریلونیت) در (۲θ = ۷/۴) را نشان می‌دهد که در آن Å d-spacing = ۱۱/۹۷ است (شکل ۲). همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در پراش اشعه ایکس نانورس بعد از اندرکنش با کادمیم پهنای پیک از حالت تیز<sup>۲</sup> خارج شده و پهن‌تر<sup>۳</sup> شده و همچنین شدت پیک‌ها کاهش یافته است.

قابل توجه است که در پراش اشعه ایکس نانورس، بعد از جذب آلاینده، تغییر در موقعیت پیک‌ها ایجاد نشده است.



شکل ۲- پراش اشعه ایکس از نانورس قبل و بعد از جذب کادمیم

ارزیابی طیف اشعه ایکس به‌عنوان یک معیار در تعیین ریزساختار خاکها شناخته شده است. به‌طوری که طیف اشعه ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار پراکنده، دارای شدت بیشتری در مقایسه با پیک طیف اشعه ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار درهم است. به‌منظور بررسی تأثیر آلاینده کادمیم بر ریزساختار نمونه‌های مورد مطالعه، طیف اشعه ایکس از نمونه مورد مطالعه قبل و بعد از اندرکنش با کادمیم گرفته شد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ با افزایش غلظت آلاینده کادمیم، شدت پیک اصلی (مونت موریلونیت) کاهش یافته است. همچنین پیک دوم و سوم دچار تغییر محسوسی شده‌اند. این موضوع مؤید این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه شده است که در نتیجه آن، شدت پیک اصلی و دوم کاهش یافته است که این نتیجه با نتیجه دیگر پژوهشگران، همخوانی دارد [۱۱]. همچنین پهن‌تر شدن پیک احتمالاً نشان دهنده این است که کادمیم

که در آن

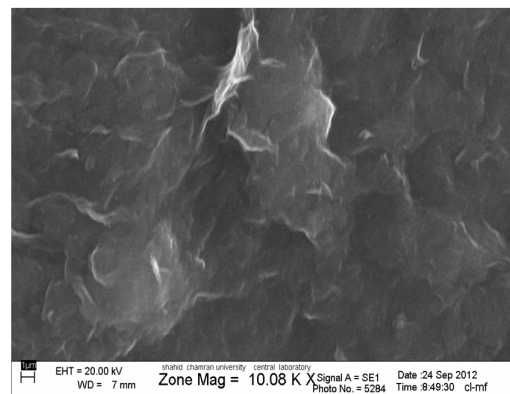
q<sub>e</sub> مقدار به‌دست آمده از برازش مدل، q<sub>e</sub> مقدار به‌دست آمده از آزمایش و n تعداد مؤلفه‌های آزمایش است.

مدل‌های مورد نظر با استفاده از نرم افزار متلب<sup>۱</sup> بر داده‌ها برازش داده شدند و تصاویر مربوط به مدل‌ها خروجی برنامه متلب است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات نانورس

شکل ۱ تصویر نانورس مورد استفاده در این تحقیق را توسط دستگاه SEM نشان می‌دهد. همان‌طور که بر اساس ریخت‌شناسی نمونه رسی قابل مشاهده است، نمونه رسی دارای ساختار لایه‌ای است. از نکات قابل توجه که در تصاویر SEM به‌وضوح قابل رویت است، خلوص قابل توجه و همگنی مناسب در نمونه نانورس مورد مطالعه است؛ بر اساس تصویر ارائه شده می‌توان سطح مخصوص بالایی نمونه رسی را مشاهده کرد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانورس Cloisite®Na<sup>+</sup> با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر

<sup>۲</sup> Sharp

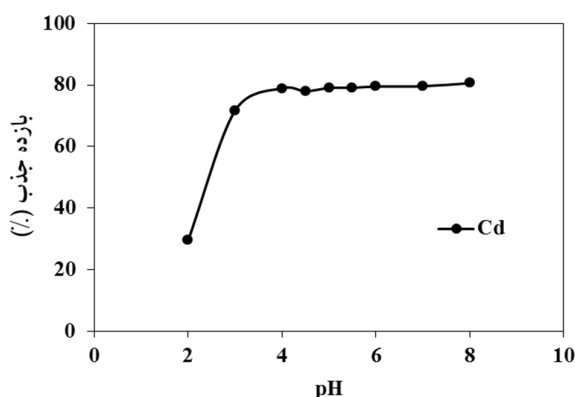
<sup>۳</sup> Broad Shoulder

<sup>۱</sup> Matlab

هیدراته شده و جذب سطح سیلیکات می‌شود و یا از طریق نفوذ در دالان‌های رس احتمالاً در گسترش فاصله لایه‌های آن نقش داشته است که این نتیجه نیز با نظر دیگر پژوهشها، مطابقت دارد [۱۵].

### ۲-۳- اثر pH بر جذب کادمیم

در شکل ۳ نمودار pH اولیه محلول در برابر راندمان جذب رسم شده است. جذب کادمیم بر روی نانورس، افزایش پیوسته و تدریجی pH را از ۲ تا ۸ نشان می‌دهد. قابل توجه است که هیچ نشانی از رسوب هیدروکسید در محدوده pH آزمایش دیده نشد. نمونه‌های شاهد آزمایش تأییدی بر این نتیجه است.

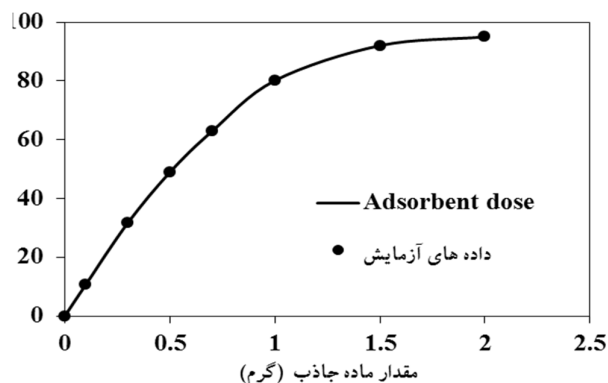


شکل ۳- تغییر بازده جذب کادمیم با pH (غلظت محلول فلزی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، جاذب ۱ گرم)

می‌شوند. بنابراین با کاهش pH کاهش تعویض یونی فلز انتظار می‌رود. حال با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب فلز می‌شود. از سوی دیگر نانورس ماهیت اسیدی ضعیفی دارد و مبادله کننده‌های سدیمی آن خاصیت انتخابی برای یون‌های هیدروژن دارند، لذا این امر سبب افزایش pH بعد از تبادل می‌شود و به دنبال آن سبب تولید محلول الکترولیت رقیق می‌شود که این امر امکان رسوب هیدروکسید فلزی را سبب می‌شود، لذا این شرایط نیز باعث پیشرفت واکنش می‌شود. نتایج این بخش از پژوهش با نتایج گوپتا و باتاچاریا مطابقت دارد [۶ و ۱۰]. در تحقیقی که زوار موسوی و همکاران در سال ۱۳۹۰ بر روی حذف کادمیم از محلولهای آبی توسط ۷-آلومینای نانوساختار انجام دادند، نتایج نشان داده که مقدار جذب یون کادمیم در pH های کمتر از ۴/۵ پایین است که این نتیجه با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد [۱۶]. در تحقیق حیدری و همکاران در سال ۱۳۸۸ نیز که حذف کادمیم با استفاده از جاذب نانوحفره MCM-41، اصلاح شده بود، با افزایش pH از ۱/۵ تا ۵ درصد حذف یون‌های کادمیم افزایش یافت به طوری که در pH برابر با ۱/۵ کمترین و در ۵ بیشترین میزان جذب مشاهده شد [۱۷]. همچنین در تحقیق قربانی و یونسی در سال ۱۳۸۷ که بر روی جذب زیستی یون‌های کادمیم با استفاده از بیومس بود pH بهینه برابر با ۵ به دست آمد [۱۸].

### ۳-۳- اثر مقدار جاذب

همانطور که در شکل ۴ مشخص شده است با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۱/۵ گرم، بازده جذب از ۱۰/۷ تا ۹۲ درصد و از ۱/۵ تا ۲ گرم، بازده جذب از ۹۲ تا ۹۵ درصد افزایش یافت. با افزایش میزان جاذب از ۱/۵ تا ۲ گرم تغییر چندانی در بازده جذب کادمیم مشاهده نشد.



شکل ۴- تأثیر مقدار جاذب بر جذب کادمیم (غلظت اولیه محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH= ۵/۵)

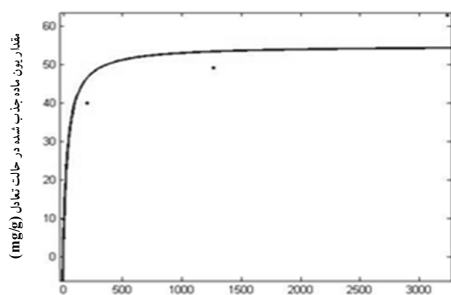
یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرایند جذب، pH محیط مایع است. زیرا از یک سو یون‌های هیدروژن به شدت با یون‌های فلزی برای سایت‌های جذب رقابت می‌کنند و از سوی دیگر تعیین کننده حالت یونی فلز و شارژ سطح جاذب است که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. لذا در خصوص نانورس مشاهده شد که راندمان جذب در pH اسیدی پایین تر است. در واقع نانورس ترجیحاً یون‌های هیدروژن را در مقایسه با یون‌های فلز از محلول جذب می‌کند؛ بنابراین در شرایط اسیدی و با کاهش pH این خاصیت بیشتر می‌شود. در pH پایین مقدار یون‌های هیدروژن افزایش یافته و به عنوان یک رقیب با یون‌های کادمیم عمل می‌کند و توسط نانورس جذب می‌شود و سایت‌های موجود را اشغال می‌کند و مانع اتصال کاتیون‌های فلزی به نانورس می‌شود. ضمناً با توجه به کوچک بودن یون‌های هیدروژن و تحرک بالای آنها، این یون‌ها به آسانی وارد حفره‌های نانورس شده و با یون‌های قابل تعویض داخلی نانورس جایگزین

<sup>1</sup> Galleries

<sup>2</sup> Lamellar

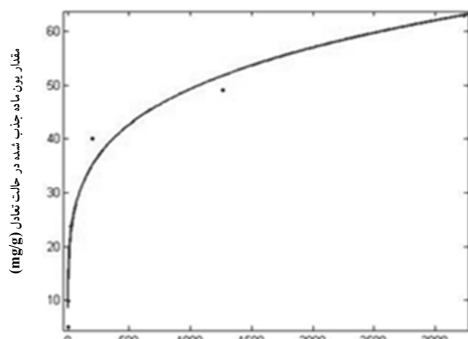
داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند. شاخص ( $R_L$ ) برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمیر به کار برده می‌شود، اگر  $R_L > 1$  باشد، این مدل برای فرایند جذب غیر قابل قبول؛ اگر  $R_L = 1$ ، مدل جذب خطی؛ اگر  $0 < R_L < 1$ ، جذب قابل قبول و اگر  $R_L = 0$ ، جذب برگشت‌ناپذیر است. در این تحقیق،  $R_L$  برای نانورس در بازه غلظت ۱۰۰ تا ۴۵۰ میلی‌گرم بر گرم، بین بازه  $0.008 < R_L < 0.26$  است که نشان می‌دهد مدل لانگمیر از برازش خوبی برخوردار است و جذب قابل قبول است. در ایزوترم فروندلیچ به‌طور کلی با افزایش  $k$ ، ظرفیت جذب جاذب برای ماده جذب‌شده افزایش می‌یابد. همچنین مقدار  $1/n$  شاخصی از مطلوب بودن جذب است. زمانی که  $n > 1$  است، نشان دهنده قابل قبول بودن جذب است.

(الف)



غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز محلول (mg/L)

(ب)



غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز محلول (mg/L)

شکل ۶- برازش مدل‌های ایزوترم جذب کادمیم، توسط نانورس، (الف) ایزوترم لانگمیر، (ب) ایزوترم فروندلیچ.

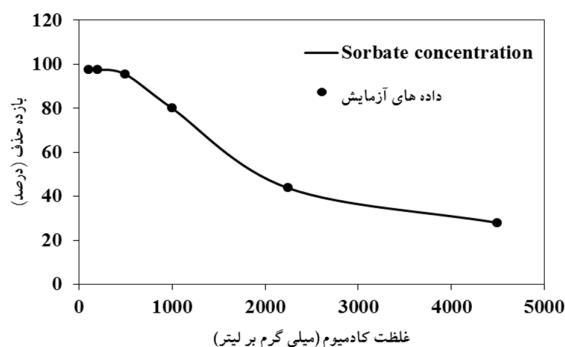
جدول ۳- پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ جذب کادمیم بر روی نانورس

مدل لانگمیر	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	RMSE
	۰/۰۲۷۶	۵۴/۹۹	۰/۹۱	۷/۵۶۶
مدل فروندلیچ	K	n	$R^2$	RMSE
	۱۱/۶۱	۴/۷۷۵	۰/۹۸	۳/۵۴۳

با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ گرم به ۲ گرم احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های فلزی افزایش یافته و سبب افزایش جذب آلاینده می‌شود. افزایش بازده حذف کادمیم با افزایش دز جاذب به دلیل بیشتر شدن و در دسترس بودن سایت‌های تبادل و سطح مخصوص، در غلظتهای بالای دز جاذب می‌باشد.

### ۳-۴- اثر غلظت اولیه کادمیم

با توجه به شکل ۵ با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۱۰۰ تا ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده جذب از ۹۸ درصد به ۲۸ درصد کاهش یافت.



شکل ۵- تأثیر تغییر غلظت کادمیم بر بازده جذب

(مقدار جاذب = ۱ گرم، pH=۵/۵)

در غلظت پایین کادمیم سطح ویژه و سایت‌های تبادل جاذب بیشتر بوده و یون‌های کادمیم قادراند با موقعیتهای جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته باشند و لذا بازده جذب بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه، هر چند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است، به دلیل اشباع بودن سایت‌های تبادل توسط ماده جذب‌شونده، در غلظتهای بالا، بازده جذب کاهش یافته است. این امر به دلیل این است که در ابتدا سایت‌های تبادل زیاد است و باعث افزایش در جذب کادمیم می‌شود و با کاهش یافتن سایت‌های تبادل در جاذب، بازده جذب کاهش می‌یابد.

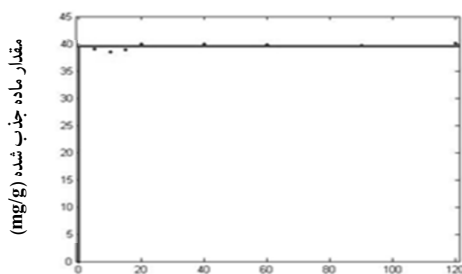
### ۳-۵- مطالعات ایزوترم جذب

شکل ۶ و جدول ۳ به ترتیب برازش مدل‌های ایزوترم جذب کادمیم (مدل لانگمیر و فروندلیچ) و پارامترهای این دو مدل را توسط نانورس نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، هر دو مدل

جدول ۴- پارامترهای سینتیک لاگرگرن و هو و همکاران جذب کادمیم بر روی نانورس

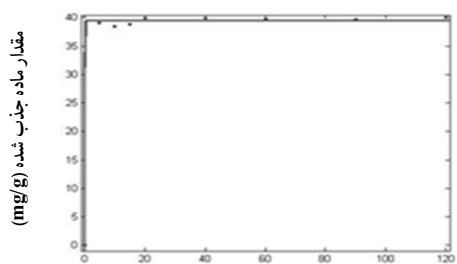
مدل لاگرگرن	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	RMSE
	۳۹/۴۹	۰/۹۹۸	۰/۶
مدل هو و همکاران	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	RMSE
	۳۹/۴۹	۰/۹۹۸	۰/۶

(الف)



زمان (دقیقه)

(ب)



زمان (دقیقه)

شکل ۸- برازش مدل‌های سینتیک جذب کادمیم توسط نانورس، (الف) سینتیک هو و همکاران، (ب) سینتیک لاگرگرن

در تحقیق زوار موسوی و همکاران در سال ۱۳۹۰، بر روی حذف کادمیم از محلولهای آبی توسط ۷-آلومینای نانوساختار، بهترین مدل، سینتیک و ایزوترم تطبیق یافته با داده‌های آزمایش مدل ایزوترم لانگمیر و سینتیک هو و همکاران بود. در تحقیق لی و همکاران در سال ۲۰۱۲ نیز نتایج حاکی از برازش خوب مدل هو و همکاران بر فرایند جذب بود [۱۹]. همچنین در پژوهش ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ که بر روی حذف توسط بنتونیت انجام شد، مدل هو و همکاران و لاگرگرن از برازش خوبی برخوردار بودند هر چند مدل هو و همکاران برازش بهتری داشت به طوری که  $R^2$  آن تقریباً برابر با ۱ بود [۲۱].

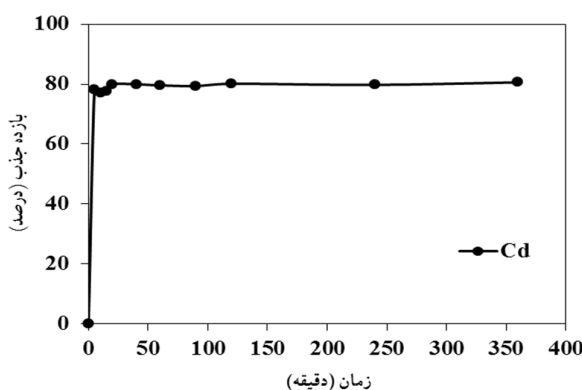
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با افزایش pH، راندمان جذب بالا رفت. همچنین تأثیر زمان تماس بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج

در تحقیق لی و همکاران در سال ۲۰۱۲ که بر روی جذب و اجذب کادمیم توسط کلسیم مونت موریلونیت انجام شد، پارامتر k در مدل لانگمیر برابر با ۰/۰۳۶ لیتر بر میلی‌گرم گزارش شد [۱۹].

#### ۳-۶- تأثیر زمان تماس و سینتیک جذب

در شکل ۷ اثر زمان بر بازده جذب کادمیم توسط نانورس، نشان داده شده است. یون‌های کادمیم با نانورس، سریع وارد واکنش شدند به طوری که تقریباً در ۵ دقیقه اول، بیشینه حذف مشاهده شد؛ بعد از این مدت اندرکنش کاهش پیدا کرده و فرایند جذب در ۲۰ دقیقه بعد از شروع واکنش به تعادل رسید. زمان تعادل تحت تأثیر چند فاکتور از قبیل خصوصیت جاذب، خصوصیت ماده جذب شونده و اندرکنش بین آن‌ها است [۲۰]. در تحقیق قربانی و یونسی در سال ۱۳۸۷ و همچنین حیدری و همکاران در سال ۱۳۸۸ زمان بهینه تماس ۳۰ دقیقه به دست آمد که این نشان دهنده کارایی خوب نانورس در جذب کادمیم است [۱۷ و ۱۸]. در تحقیق لی و همکاران در سال ۲۰۱۲ که بر روی جذب و اجذب کادمیم توسط کلسیم مونت موریلونیت انجام شد، واکنش بعد از ۲۰ دقیقه به تعادل رسید [۱۹]. شکل ۸، برازش مدل‌های لاگرگرن و هو و همکاران را بر داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک کادمیم و جدول ۴ نتایج حاصل از برازش مدل‌های سینتیک را نشان می‌دهد.



شکل ۷- تأثیر زمان تماس بر جذب کادمیم (مقدار جاذب ۱ گرم، غلظت اولیه محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH=۵/۵)

نشان داد برای جاذب نانورس، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب بالا می‌رود و در ۲۰ دقیقه به حداکثر خود می‌رسد و افزایش زمان تماس بعد از این زمان تأثیری بر راندمان جذب ندارد. پارامتر b در مدل ایزوترم لانگمیر برای جاذب، نشان داد که سرعت و ظرفیت جذب کادمیم توسط جاذب نانومتری، بالا است و این ناشی از اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری زیاد نانو ذرات است. نتایج به دست آمده از این پژوهش، حاکی از آن است که نانورس Cloisite Na<sup>+</sup> در pH برابر ۵/۵ و در مدت زمان ۲۰ دقیقه، کادمیم را به طور مؤثری از آب حذف می‌نماید و با افزایش غلظت کادمیم در محلول و کاهش میزان جاذب، درصد حذف کادمیم کاهش می‌یابد. همچنین داده‌های به دست آمده برای جاذب، نشان می‌دهند جذب کادمیم از مدل سینتیک هو و همکاران و لاگرگرن و همچنین از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. بر اساس یافته‌های به دست آمده از این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که نانورس جاذب بسیار خوبی برای حذف کادمیم از محیط‌های آبی، حتی در غلظتهای بالا است. نقاط قوت این تحقیق شامل استفاده از فناوری‌های جدید مانند فناوری نانو در فرایند جذب، بررسی حذف فلز کادمیم به عنوان یک

آلاینده فلزی مهم و فراوان موجود در محیط زیست و مخصوصاً در کلانشهر اهواز (فاضلاب صنایع فولاد خوزستان و ...) است؛ علاوه بر آن بررسی جاذب رس به عنوان یک جاذب معدنی که بعد از فرایند جذب تهدیدی برای محیط زیست به شمار نمی‌آید و در ایران فراوان است از نقاط قوت طرح به حساب می‌آید. قابل ذکر است در ایران پتانسیل تولید نانورس در سطح صنعتی نیز وجود دارد و باید تلاش کرد تا نیاز به استفاده از نانورس وارداتی نباشد. اما نقاط ضعف این است که اثر دما، اثر یون‌های رقیب و اثر محیط‌های الکترولیت (مانند اسید نیتریک به جای آب مقطر) بر فرایند جذب بررسی نشده است و پیشنهاد می‌شود که در ادامه تحقیقات مورد بررسی قرار گیرد.

### ۵- قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از امور آزمایشگاههای منابع آب و خاک و رسوب سازمان آب و برق خوزستان و خصوصاً جناب آقای مهندس نادر حسینی زارع و جناب آقای مهندس قدرت اله روشنفکر برای فراهم کردن بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر و قدردانی نمایند.

### ۶- مراجع

1. Bedeleian, H., Maicaneanu, A., Burca, S., and Stanca, M. (2009). "Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays." *J. of Clay Minerals*, 44, 487- 495.
2. Rifaqat, A. Kh. R., and Kashifuddin, M. (2012). "Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays." *Arabian Journal of Chemistry*, (In Press).
3. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., and Mentasti, E. (2003). "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances." *J. of Water Res.*, 37, 1619-1627.
4. Gupta, S.S., and Bhattacharyya, K.G. (2006). "Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly [oxo zirconium] and tetrabutyl ammonium derivatives." *J. of Hazardous Materials*, 128, 247-257.
5. Iran National Standard. (2009). *Drinking water physical & chemical specifications*, No. 1053. (In Persian)
6. Gupta, S.S., and Bhattacharyya, K.G. (2008). "Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium." *J. of Environmental Management*, 87, 46-58
7. ATSDR. (1999). "Toxicological profile for cadmium." US Department of Health and Human Services, Public Health Services (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Atlanta, GA.
8. Bhattacharyya, K.G., and Gupta, S.S. (2006). "Adsorption of chromium (VI) from water by clays." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7232-7240.
9. Mallakpoura, Sh., and Moslemia, S. (2012). "Dispersion of chiral amino acid organomodified Cloisite Na<sup>+</sup> in poly (vinyl alcohol) matrix for designing of novel bionanocomposite films." *J. Progress in Organic Coatings*, 74, 8-13.
10. Ouhadi, V.R., and Amiri, M. (2011). "Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant." *Amirkabir Journal of Civil Engineering*, 42(3), 29-36. (In Persian)



11. Ouhadi, V.R., and Amiri, M. (2012). "Capability of nanoclays for environmental contaminant adsorption with specific attention to the heavy metal retention." 9<sup>th</sup> International Congress on Civil Eng., Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. (In Persian)
12. Eltantawy, I.M., and Arnold, P.W. (1973). "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays." *Soil Sci.*, 24(2), 232-238.
13. Lataye, D.H., Mishra, I.M., and Mall, I.D., (2006). "Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on bagasse fly ash." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3934-3943.
14. Pandey, S., and Mishra, Sh.B. (2011). "Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionano - composites for hexavalent chromium uptake." *J. of Colloid and Interface Science*, 361, 509-520
15. Zavvar Mousavi, S.H., Fazli, M., and Rahmani, A. (2011). "Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured  $\gamma$ -Alumina." *J. of Water and Wastewater*, 80, 9-20. (In Persian)
16. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41." *J. of Water and Wastewater*, 73, 25-33. (In Persian)
17. Ghorbani, F., and Younesi, H. (2008). "Biosorption of cadmium(II) ions by *Saccharomyces Cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
18. Kadirvelu, A., and Namasivayam, C. (2003). "Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution." *Advances in Environmental Research*, 7, 471-478.
19. Li, Y., Wang, J., Wang, X., and Wang, J. (2012). "Adsorption-desorption of Cd(II) and Pb(II) on Ca-montmorillonite." *J. of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 6520-6528.
20. Gupta, S.S., and Bhattacharyya, K.G. (2011). "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review." *J. of Advances in Colloid and Interface Science*, 162, 39-58.
21. Zhang, H., Tong, Zh., Wei, T., and Tang, Y. (2011). Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite." *Desalination*, 276, 103-108.