

حذف نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده

سید حسن زوار موسوی^۱

زهرا لطفی^۲

(دریافت ۹۱/۱۱/۸)

(پذیرش ۹۲/۹/۲۰)

چکیده

در این پژوهش از جاذب نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط خاکستر برگ زیتون برای حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی استفاده شد. تاثیر پارامترهای موثر بر فرایند حذف شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات ساختاری نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط خاکستر برگ زیتون با میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی مادون قرمز انجام شد. با بررسی ایزوترم‌های جذب، بهترین انطباق نتایج تجربی با ایزوترم لانگمیر به دست آمد. به علاوه مطالعات سینتیکی انجام شده نشان دهنده بهترین تطبیق داده‌های تجربی با سینتیک شبه درجه دوم بود. بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، فرایند از نوع گرمازا و به صورت خود به خودی بوده و مقادیر آنتالپی، منفی به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نیکل، کادمیم، نانو ذرات مغناطیسی، ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک

Removal of Nickel and Cadmium from Aqueous Solution by Modified Magnetic Nanoparticles

S. H. Zavar Mousavi¹

Z. Lotfi²

(Received Jan. 27, 2013 Accepted Dec. 11, 2013)

Abstract

Magnetic nanoparticles modified by olive leaf ash were used in this study for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. The equilibrium adsorption level was determined as a function of solution pH, temperature, contact time, initial adsorbate concentration, and adsorbent dosage. Adsorption isotherms of heavy metal ions on adsorbents were determined and correlated with common isotherm equations such as Langmuir, Freundlich, and Tempkin models. The apparent characters and physical chemistry performance of the magnetic nanoparticles modified by olive leaf ash were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and FT-IR. Results showed that the Langmuir isotherm model was fitted well with adsorption data. Kinetic studies were also carried out using various kinetic models such as Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich and Intra particle diffusion model. The Pseudo-second order kinetic model was fitted very well with the experimental data. Based on thermodynamic studies, this process was found to be both endothermic and spontaneous and the enthalpy and entropy were found to be negative.

Keywords: Nickel, Cadmium, Magnetic Nanoparticle, Isotherm, Kinetic, Thermodynamic.

1. Assoc. Prof. of Chemistry, Faculty of Sciences, Semnan University, Semnan (Corresponding Author) (+98 231) 3366194
hzmousavi@semnan.ac.ir

2. M.Sc. Student of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Semnan University, Semnan

۱- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان (نویسنده مسئول) (۳۳۶۶۱۹۴ (۰۲۳۱) hzmousavi@semnan.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

نمونه می‌توان به ضایعات حاصل از فعالیت‌های کشاورزی، پوسته برنج، پسماند ذرت، آلومینا و نانو آلومینای اصلاح شده، جاذب‌های کربنی، جاذب‌های پلیمری، خاک اره، زئولیت‌ها و خاک‌های طبیعی اشاره نمود [۲۳-۱۳].

در این مطالعه از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با یک جاذب طبیعی برای حذف و تصفیه یون‌های نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی استفاده شد. برای انجام این کار، پارامترهای مؤثر بر میزان حذف نیکل و کادمیم مانند زمان تماس، مقدار جاذب، pH و اثر دما مورد مطالعه قرار گرفت و مقدار آنها بهینه شد. همچنین مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب تعادلی از جمله لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت و ثابت‌های مربوط تعیین شدند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که مدل ایزوترم لانگمیر مطابقت خوبی با داده‌های جذبی دارد. به‌علاوه مطالعات سینتیکی با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، لویج و نفوذ درون ذره‌ای انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

نمک‌های نیترا نیکل و کادمیم تهیه شده از شرکت مرک^۲ آلمان و بدون خالص‌سازی مجدد برای تهیه محلول‌های استاندارد استفاده شد. همچنین از اسید نیتریک و سود خریداری شده از شرکت مرک آلمان برای تنظیم pH استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ مدل AIS2100C SEI و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری^۴ مدل فیلیس CM10 برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه FTIR مدل ۸۴۰۰S محصول شرکت شیمادزو^۵ برای شناسایی گروه‌های عاملی جاذب مورد نظر و از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای^۶ مدل AA680 محصول شرکت شیمادزو به‌منظور اندازه‌گیری یون‌های فلزی استفاده شد. برای تنظیم pH از دستگاه pH متر مدل Ts-Technology pH462 استفاده شد.

۲-۱- جذب ناپیوسته

به‌منظور حذف کاتیون‌های فلزی، محلول آبی با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیم تهیه و pH محلول توسط اسید نیتریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار در pH برابر ۶ تثبیت شد. مقدار ۰/۱ گرم از جاذب به

آژانس حفاظت از محیط‌زیست امریکا^۱، فلزات سنگین مانند کادمیم، جیوه، آرسنیک، نیکل، سرب و کروم را در دسته آلاینده‌های سمی محیط‌زیستی طبقه‌بندی کرده است. این عناصر توسط صنایع شیمیایی و دیگر صنایع وارد چرخه محیط‌زیست و اکولوژی آن، نظیر آب‌ها، محصولات کشاورزی و بدن انسان شده و در نهایت اثرات زیانبار خود را بر محیط‌زیست و انسان اعمال می‌نماید. از آنجایی که بسیاری از فلزات سنگین باعث بروز بیماری‌های مختلفی در انسان می‌شوند، بنابراین ورود آنها به محیط‌زیست همواره نگرانی‌هایی را به‌دنبال داشته است. لذا حذف فلزات سنگین یک ضرورت مهم در کنترل آلاینده‌های محیط‌زیستی محسوب می‌شود [۴-۱].

تصفیه فلزات سنگین از آب و پساب‌های صنعتی همواره مورد توجه بسیاری از محققان در کشورهای مختلف جهان بوده است و روش‌های زیادی مانند: روش رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد الکتریکی، اسمز معکوس، روش‌های الکتروشیمیایی، استفاده از رزین‌های تعویض یونی و تثبیت پساب به‌وسیله سیمانی کردن استفاده شده است [۱۰-۵]. ولی هر کدام از این روش‌ها دارای یک سری از محدودیت‌ها و مشکلات خاص خود می‌باشند. به‌عنوان مثال روش رسوب‌دهی، کارایی و راندمان کار بالا نداشته و نیز مستلزم مراقبت دائم است. رزین‌های تعویض یونی نیز به‌علت اینکه اغلب رزین‌ها دارای طول عمر و ظرفیت محدودی هستند، اغلب واحدهای صنعتی رغبت چندانی به استفاده از آنها نشان نمی‌دهند. به‌علاوه هزینه‌های مربوط به خرید تجهیزات رزین‌ها و یا خرید تجهیزات مربوط به سیستم‌های اسمز معکوس بسیار گران قیمت است. تمامی این عوامل و نیز دلایل دیگر باعث شده است تا موضوع استفاده از روش‌های مؤثر و دارای کارایی بالا و ارزان قیمت برای تصفیه فلزات سنگین از اهمیت بالایی برخوردار باشد.

جذب سطحی یک روش مؤثر برای حذف مقادیر جزئی مواد موجود در آب است. مطالعات مربوط به حذف فلزات سنگین به‌وسیله جاذب‌های ارزان و طبیعی از دهه ۱۹۷۰ شروع شد [۱۱]. در این زمینه می‌توان به پژوهش‌های لارسن و شوب اشاره کرد. در این مطالعات از کربن فعال حاصل از سوزاندن کاه برای حذف کادمیم استفاده شده است. کربن فعال تولید شده طی فرایند کربنیزاسیون آلی به شکل گسترده به‌عنوان جاذب سطحی استفاده شده و ظرفیت بالایی برای جذب فلزات سنگین نشان داده است [۱۲]. امروزه جاذب‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های فلزی سنگین از آب و پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند که به‌عنوان

² Merck

³ Scanning Electron Microscope (SEM)

⁴ Transmission Electron Microscope (TEM)

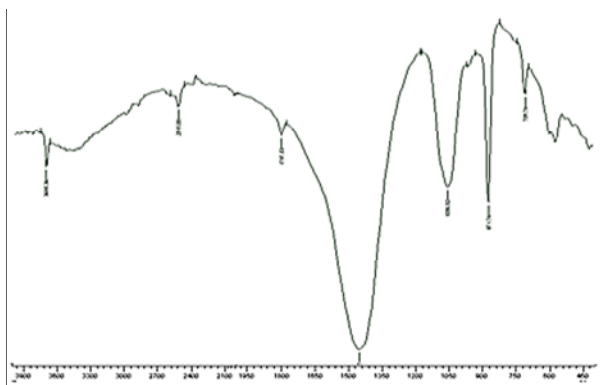
⁵ Shimadzu

⁶ Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS)

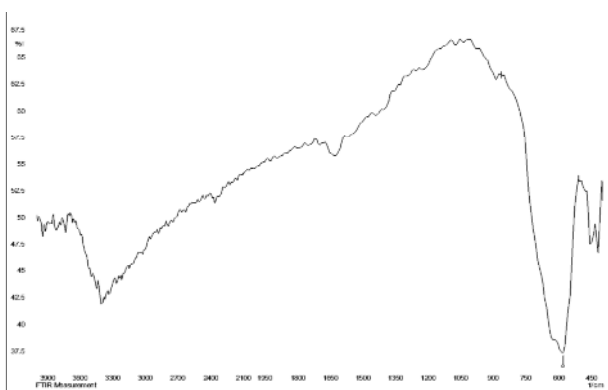
¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

۲-۴- مطالعه ساختاری نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده
به منظور بررسی خواص سطحی و ساختاری نانو ذرات مغناطیسی
اصلاح شده، آزمایش‌ها متعددی انجام شد.

۲-۴-۱- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (IR)
با بهره‌گیری از دستگاه FTIR، گروه‌های موجود در نمونه شناسایی
شدند تا از وجود پیوند Fe-O در نانو ذرات مغناطیسی اطمینان
حاصل شود. میزان جابجایی این پیک قبل و بعد از اصلاح شدن
مورد بررسی قرار گرفت (شکل‌های ۱ و ۲).



شکل ۱- طیف عبوری FTIR خاکستر برگ زیتون



شکل ۲- طیف عبوری FTIR نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده

به روش هم‌رسوبی

پیک عبوری در ۵۸۸ و ۴۳۳ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش
کششی و ارتعاش خمشی پیوند Fe-O در موقعیت‌های تتراهدرال و
اکتاهدرال است. باند مشخصه Fe-O در ۵۷۲ بر سانتی‌متر نشان
می‌دهد که نانو ذرات، بیشتر شامل Fe₃O₄ هستند. ممکن است این
دو پیک IR در نمونه مورد نظر نسبت به سایر مقالات به طول
موج‌های بالاتری شیف‌ت پیدا کند. زمانی که سایز ذرات Fe₃O₄ به
ابعاد نانو کاهش می‌یابد، ثابت نیروی پیوند افزایش می‌یابد، زیرا
تعداد زیادی از پیوندهای اتم‌های سطحی در نتیجه بازآرایی

محلول آبی یون‌های فلزی اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی
همزن مغناطیسی، در تماس با یکدیگر قرار گرفتند و همزده شدند.
بعد از اتمام زمان ۳۰ دقیقه، جاذب نانو ذرات مغناطیسی اصلاح
شده، توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول آبی جدا شده و
جذب محلول مورد نظر، به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای
خوانده شد.

۲-۲- تهیه محلول‌ها و استانداردها

برای تهیه محلول‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتیون‌های Ni²⁺ و
Cd²⁺ به ترتیب مقادیر مناسب نمک‌های نیترات نیکل و کادمیم در
بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتری با آب مقطر یون‌زدایی شد و به حجم
رسید و در ظروف پلی‌اتیلنی نگهداری شد. سایر محلول‌های مورد
نیاز با رقیق‌سازی مکرر محلول اولیه با آب مقطر یون‌زدایی و
به صورت روزانه تهیه شد.

در کلیه آزمایش‌ها از آب دوبار یون‌زدایی شده استفاده شد.
تمامی وسایل و ظروف شیشه‌ای مورد استفاده برای مدت ۲۴ ساعت
در محلول اسید نیتریک ۱۰ درصد قرار داده شده و قبل از استفاده
با آب مقطر شسته شد.

۲-۳- تهیه جاذب

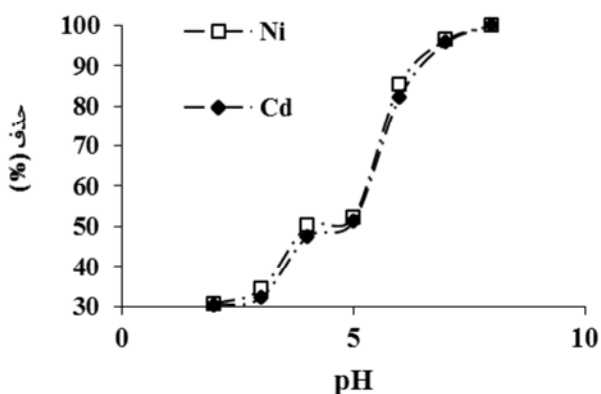
برای تهیه جاذب، ابتدا نانو ذرات مغناطیسی سنتز شد. برای تهیه
نانو ذرات مغناطیسی ۰/۰۲ مول از FeCl₃.6H₂O و ۰/۰۱ مول از
FeCl₂.4H₂O در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب حل شده، سپس ۱۰ میلی‌لیتر
NH₄OH به صورت قطره قطره در ۹۰ درجه سلسیوس و تحت
جریان نیتروژن ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با همزدن قوی به آن اضافه
شد. سپس نانو ذرات Fe₃O₄ سنتز شده به ترتیب با آب مقطر شسته
شد و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و تحت خلاء خشک شد. برای
تهیه خاکستر، برگ زیتون شسته شد و با آب مقطر آب‌کشی شد و
سپس به وسیله آون خشک شد و در کوره و در دمای ۵۰۰ درجه
سلسیوس و به مدت ۵ ساعت به خاکستر تبدیل شد. برای تهیه نانو
ذرات مغناطیسی اصلاح شده با خاکستر برگ زیتون، ابتدا خاکستر
تهیه شده با آب مقطر شسته شد تا تمام ناخالصی‌های آن حذف شود.
سپس با محلول اسید هیدروکلریک ۰/۰۰۱ مولار شسته شد تا
تمام نمک‌های رسوب کرده در حفره‌ها حذف شود. پس از آن
خاکستر دوباره با آب مقطر شسته شد تا مقادیر کم اسید حذف شود.
سپس خاکستر شسته شده در آون و در دمای ۸۵ درجه سلسیوس
برای مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا ناخالصی‌های آلی آن تبخیر
شود و بعد از آن اسید نیتریک ۱ مولار به مدت ۵ ساعت در دمای
اتاق قرار داده شده و این خاکستر اصلاح شده و نانو ذرات
مغناطیسی تهیه شده با نسبت ۱:۱ با هم مخلوط شدند.

لازم و انجام آزمایش‌های مربوطه پرداخته شد. با استفاده از نتایج به دست آمده، مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شد که نتایج در این بخش شرح داده شده است.

۳-۲- تعیین pH بهینه

به منظور بررسی اثر pH، هفت نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول‌های آبی با غلظت ۱۰ میکروگرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیم تهیه شد. سپس pH محلول‌ها توسط محلول اسید نیتریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار در pH های ۲ تا ۸ به وسیله دستگاه pH متر تنظیم شد. پس از آن، به میزان ۰/۱ گرم از جاذب به هر یک از نمونه‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول‌های آبی یون‌های فلزی در pH های مختلف در بشر اضافه شد و به مدت زمان ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی، در تماس با یکدیگر قرار گرفتند و همزده شدند. بعد از اتمام زمان معین، جاذب توسط میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شد و جذب محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای، خوانده شد.

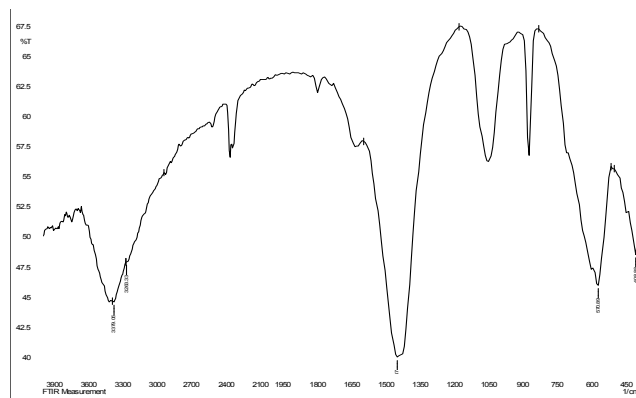
به این ترتیب مطابق شکل ۵ در pH های پایین با توجه به رقابت بین یون‌های H^+ و کاتیون‌ها، هر چه pH اسیدی‌تر شود بازیابی کمتر می‌شود، اما در محدوده pH بازی با توجه به حضور یون OH^- در محلول و با توجه به K_{sp} کاتیون‌های حذف شده، حذف به دلیل تشکیل رسوب هیدروکسید کاتیون‌های فلزی است. با توجه به مقادیر K_{sp} برای نیکل و کادمیم تا pH برابر ۸/۹۱ برای فلز کادمیم و pH برابر ۸/۲۵ برای فلز نیکل هیچ رسوب هیدروکسیدی تشکیل نمی‌شود. به این ترتیب pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. دانگ و همکاران و راتینام نیز نتایج مشابهی را به دست آورده بودند [۲۴ و ۲۵].



شکل ۵- اثر pH بر حذف نیکل و کادمیم

شرایط: ۱۰۰ mL محلول 10 mg L^{-1} یون‌های Ni^{2+} و Cd^{2+} ، فاز جامد، 1 g / 0.1 g نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده؛ زمان تماس: ۳۰ دقیقه

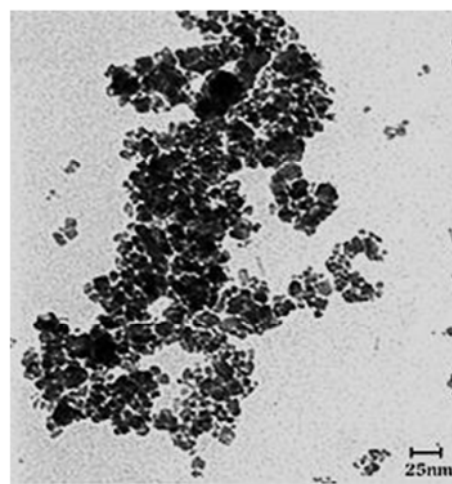
الکترون‌های غیر مستقر موجود در سطح ذرات شکسته می‌شوند. در نتیجه طیف FTIR نانو ذرات Fe_3O_4 می‌تواند یک جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر را نشان دهد و باند جذبی مشخصه پیوند Fe-O به سمت طول موج‌های بلندتر حدود ۵۸۸ بر سانتی‌متر منتقل شود. همچنین پیک عبوری در ۶۲۹ بر سانتی‌متر در محدوده مگنتیت قرار دارد (شکل ۳).



شکل ۳- طیف عبوری FTIR نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده

۲-۴-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل ۴ تصویر TEM نمونه سنتز و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود ذرات، دارای قطری کمتر از ۱۰ نانومتر هستند و توزیع اندازه ذرات از توزیع نرمال تبعیت می‌کند.



شکل ۴- تصویر TEM نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده

۳- نتایج و بحث

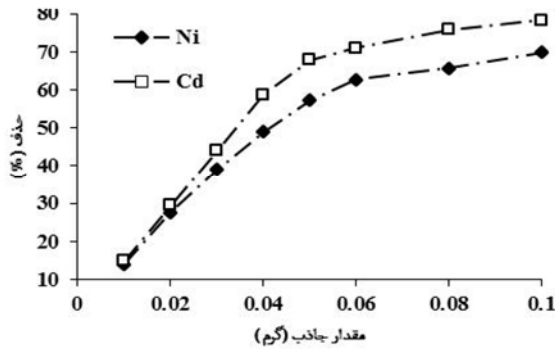
۳-۱- بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف

در این بخش به بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما از طریق ساخت محلول‌های

۳-۳- اثر زمان تماس

به منظور به دست آوردن زمان تماس بهینه و بررسی های سینتیکی، هفت محلول آبی با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیم تهیه شد. سپس pH محلول ها در حالت بهینه (pH=۶) تنظیم شد. در ادامه هر یک از نمونه ها در یکی از زمان های مختلف ۰.۱، ۰.۲، ۰.۳، ۰.۴، ۰.۵، ۰.۶ و ۱۰ دقیقه در یک ارلن حاوی ۰/۱ گرم جاذب، قرار داده شده روی همزن مغناطیسی، در دمای آزمایشگاه همزده شد. بعد از اتمام زمان معین، جاذب توسط میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شد و جذب محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای خوانده شد. با توجه به نتایج به دست آمده، زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد (شکل ۶).

توجه به شکل ۷، تقریباً در مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب، درصد جذب به مقدار بیشینه رسیده و تغییرات درصد جذب با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ گرم به ۰/۰۶ گرم، کاهش یافته است و تفاوت زیادی بین این مقادیر وجود ندارد. در نتیجه مقدار ۰/۰۵ گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.

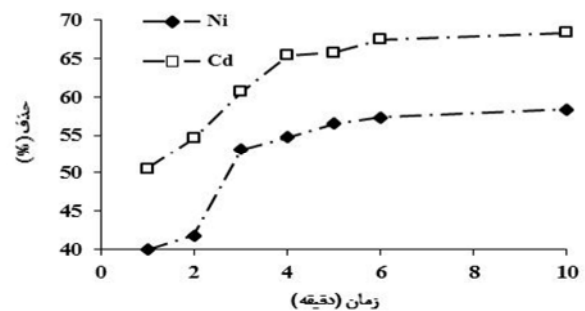


شکل ۷- اثر مقدار جاذب بر درصد حذف یون های نیکل و کادمیم
شرایط: ۱۰۰ mL محلول 10 mg L^{-1} یون های Ni^{2+} و Cd^{2+} ; فاز جامد،
مقادیر مختلف نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده؛
زمان تماس: ۵ دقیقه و pH=۶

۳-۵- تعیین دمای بهینه

دما نشان دهنده گرماگیر و یا گرمازا بودن فرایند است. اگر ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش پیدا کند، جذب یک فرایند گرماگیر است. این ممکن است به علت افزایش تحرک مولکول های آنالیت و یا افزایش تعداد مکان های فعال بر روی جاذب با افزایش دما باشد. این اثر به طور کلی مربوط به تحریک مولکول های آنالیت است. کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان دهنده یک فرایند گرمازا است. افزایش دما ممکن است نیروهای جذبی بین گونه های آنالیت و مکان های فعال روی سطح جاذب را کاهش داده و سبب کاهش ظرفیت جذب شود.

به منظور بهینه کردن دمای فرایند حذف و مطالعه اثر دما روی فرایند حذف، ۵ محلول آبی با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیم تهیه شد. سپس pH محلول ها در حالت بهینه (pH=۶) تنظیم شد. هر یک از محلول ها بر روی یک همزن مغناطیسی - دستگاه گرم کن، در ارلن به مدت زمان تعادل (۵ دقیقه) به همراه ۰/۰۵ گرم از جاذب در یکی از دماهای ۲۷۸، ۲۸۸، ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ درجه کلون همزده شد. هر نمونه در زمان بهینه ۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی به هم زده شد و سپس جاذب توسط میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شده و جذب محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای خوانده شد. نتایج نشان داد که درصد حذف فلزات با افزایش دما کاهش یافته که این مطلب نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب است (شکل ۸).



شکل ۶- اثر زمان تماس بر درصد حذف یون های نیکل و کادمیم
شرایط: ۱۰۰ mL محلول 10 mg L^{-1} یون های Ni^{2+} و Cd^{2+} ; فاز جامد،
۱/۰ نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده؛ pH=۶

۳-۴- تعیین مقدار بهینه جاذب

در این بررسی، ۱۰ محلول آبی با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیم تهیه شد. pH محلول ها در حالت بهینه تنظیم شد. سپس هر یک از محلول ها در یک ارلن ریخته شد و به هر محلول یکی از مقادیر مختلف از جاذب، شامل ۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۶ و ۰/۱ گرم افزوده شد. هر نمونه در زمان بهینه ۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی به هم زده شد و سپس جاذب توسط میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شد و جذب محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای خوانده شد.

نتایج نشان داد که مقدار یون های فلزی جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش می یابد. روشن است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه های جذب قابل دسترس افزایش می یابد، لذا کارایی جذب، افزایش خواهد یافت اما چگالی جذب، یعنی مقدار جذب شده به ازای واحد جرم کاهش می یابد. کاهش چگالی جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه ها در واکنش های جذبی است. با

فرم عمومی معادله فروندلیچ به شکل رابطه ۳ است

$$q_e = k_F C_e^n \quad (3)$$

که در این رابطه

q_e مقدار جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و k_F ثابت فروندلیچ است.

فرم خطی ایزوترم تمکین به صورت زیر قابل کاربرد است

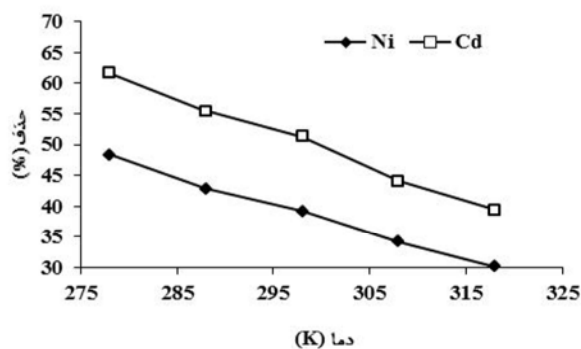
$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4)$$

که در این معادله نیز A و B ثابت‌های رابطه تمکین هستند.

به منظور بررسی مکانیسم جذب و به دست آوردن معادله ایزوترم، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از یون‌های مورد مطالعه ساخته شد و در حضور جاذب با مقدار معین، عمل جذب صورت گرفت و نتایج با مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ تطبیق داده شد. با توجه به معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب سطحی، نمودارهای مربوطه ترسیم و با کمک شیب و عرض از مبدأ، بهترین خط راست ترسیم شده بین نقاط، ثابت‌های مربوط به هر یک از ایزوترم‌ها محاسبه شد که در جدول ۱ نشان داده شده است. در شکل ۹ نمودار $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ حاصل از ایزوترم لانگمیر رسم شده است. همچنین بررسی نتایج مندرج در جدول ۱ نشان می‌دهد که ضریب همبستگی معادله لانگمیر در حد بالایی قرار دارد. بنابراین می‌توان گفت که جذب کاتیون‌های مورد مطالعه از معادله لانگمیر تبعیت می‌کند. همچنین مقدار عددی RL در جدول ۱ نشان می‌دهد که در این مطالعه جذب مطلوبی صورت گرفته است.

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های ایزوترمی مختلف

یون فلزات		ثابت‌ها	ایزوترم
Ni ²⁺	Cd ²⁺		
۰/۹۹۷	۰/۹۹۸	R ²	لانگمیر
۱۶/۵۱	۱۳/۴۲	q _{max}	
۰/۰۲۸	۰/۲۷	K _L	
۰/۷۸	۰/۳۰	R _L	
۰/۹۷	۰/۶۶	R ²	فروندلیچ
۰/۳۰	۰/۰۸	1/n	
۳/۶۴	۱۰/۵۱	K _F	
۰/۹۸	۰/۶۶	R ²	تمکین
۰/۴۴	۰/۶۰	A _T	
۳/۹۲	۱/۱۴	B _T	



شکل ۸- اثر دما بر درصد حذف یون‌های نیکل و کادمیم شرایط: ۱۰۰mL محلول ۱۰mg L⁻¹ یون‌های Ni²⁺ و Cd²⁺; فاز جامد، ۰/۰۵g نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده؛ زمان تماس، ۵ دقیقه و pH=۶

۳-۶- ایزوترم‌های جذبی و تجزیه و تحلیل داده‌های ایزوترمی

تعادل جذب معمولاً با یک معادله ایزوترم توصیف می‌شود که پارامترها خواص سطح و کشش جاذب را بیان می‌کنند. ایزوترم‌های جذب می‌توانند به وسیله مدل‌های نظری که مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ پرکاربردترین آن‌ها هستند، ایجاد شوند. با استفاده از داده‌های حاصل از منحنی‌های جذبی، ارتباط بین مقدار آنالیت جذب شده توسط جاذب و مقدار باقیمانده در محلول در زمان تعادل، می‌توان اطلاعات مفیدی در مورد مکانیسم و ویژگی‌های سطحی و تمایل جاذب به جذب شونده به دست آورد.

رابطه لانگمیر را می‌توان به صورت رابطه خطی زیر مرتب کرد

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

که در این رابطه

q_e مقدار جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و K_L ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم در دمای ثابت است. همچنین یکی از پارامترهای معادله لانگمیر، R_L است که یک ثابت بدون بعد بوده و از رابطه زیر قابل محاسبه است

$$R_L = 1/1 + bC_0 \quad (2)$$

که در این رابطه

C_0 غلظت اولیه جذب شونده و b نیز ثابت رابطه لانگمیر است. اگر میزان R_L برابر صفر شود بیانگر ایزوترم غیر قابل برگشت، اگر $0 < R_L < 1$ نشانه ایزوترم مطلوب و اگر R_L بزرگ‌تر از یک شود، بیانگر ایزوترم نامطلوب است.

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی مختلف

یون‌های فلزی		ثابت‌ها	مدل سینتیکی
Ni ²⁺	Cd ²⁺		
۰/۱۱	۰/۰۸	K ₁	شبه مرتبه اول
۵۸/۹۶	۸۰/۵۵	q _e	
۰/۸۸	۰/۹۵	R ²	
۰/۰۰۸	۰/۰۱	K ₂	شبه مرتبه دوم
۱۴۲/۸۵	۱۶۶/۶۶	q _e	
۰/۹۸۵	۰/۹۹۶	R ²	
۳۰/۲۹	۲۶/۹۷	K _{diff}	نفوذ درون ذره‌ای
۴۶/۷۴	۷۳/۵۳	C	
۰/۸۶	۰/۹۶	R ²	
۰/۰۴	۰/۰۴	β	
۳/۱۳×۱۰ ^{۳۱}	۶/۰۵	α	الوویج
۰/۸۳	۰/۹۵	R ²	

رابطه شبه درجه دوم بر اساس ظرفیت جذب تعادلی استوار است و می‌تواند به صورت زیر بیان شود

$$\frac{t}{gt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{g_e}\right)t \quad (۶)$$

مدل سینتیکی الوویج، یک رابطه سرعتی دیگر است که بر اساس ظرفیت جذب بنا شده است

$$dq_t = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (۷)$$

که در این روابط

α سرعت جذب اولیه برحسب میلی‌گرم بر گرم دقیقه و β ثابت واجذب در طول هر آزمایش بر حسب گرم بر میلی‌گرم است.

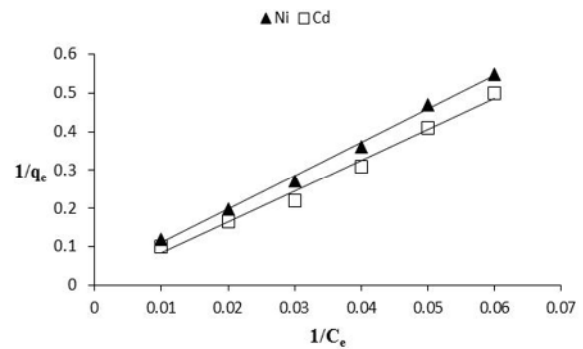
اگر فرض شود t >> α/β و با استفاده از شرایط مرزی q_t = ۰ در t = ۰ و q_t = q_t در t = t می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (۸)$$

انتشار درون ذره‌ای معمولاً توسط رابطه زیر بیان می‌شود

$$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C \quad (۹)$$

با توجه به اطلاعات به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و بررسی ضرایب همبستگی این مدل‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که جذب بر روی نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌نماید.



شکل ۹- نمودار ایزوترم لانگمیر برای یون‌های نیکل و کادمیم شرایط: ۱۰۰ mL محلول با غلظت‌های مختلف از یون‌های مورد مطالعه، ۰/۰۵ گرم نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده؛ زمان تماس، ۵ دقیقه و pH=۶

۳-۷- مطالعات سینتیکی

جذب یک فرایند چند مرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی است. همواره تلاش محققان این است که جاذب‌های ارزان و با قابلیت تهیه آسان طراحی کنند تا بتوان به طور کارا و با دقت و صحت بالا در حداقل مدت زمان ممکن، فرایند جذب را انجام داد. برای رسیدن به این هدف، انجام مطالعات سینتیکی لازم و ضروری است.

چندین مرحله برای برآورد دینامیک جذب سطحی کنترل‌کننده فرایند جذب مانند واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ و انتقال جرم، با پیش‌بینی مرحله محدود کننده سرعت در فرایند جذب سطحی استفاده می‌شود. با پیش‌بینی مرحله تعیین کننده سرعت در فرایند جذب سطحی، مکانیسم مرتبط با پدیده قابل درک است. برای مطالعات سینتیکی، مقادیر جذب به دست آمده بر روی ۰/۰۵ گرم نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیم به طور ناپیوسته در زمان‌های مختلف در مجاورت جاذب در شرایط بهینه سایر متغیرها بررسی شد. از مدل‌های سینتیکی مختلف بر روی داده‌های تجربی در جهت بررسی سرعت فرایند جذب و پتانسیل مرحله تعیین کننده سرعت استفاده شد. در این راستا برای بررسی سرعت جذب و محاسبه ثابت‌های مربوطه، از مدل‌های سینتیکی درجه اول، درجه دوم و مدل‌های نفوذ درون ذره‌ای و الوویج استفاده شد. پارامترهای تجربی این مدل‌ها در جدول ۲ براساس معادلات مربوطه آورده شده است.

فرم خطی رابطه سینتیکی شبه درجه اول به صورت زیر است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۵)$$

۳-۸- پارامترهای ترمودینامیکی

اگر در یک بررسی ترمودینامیکی مقدار ΔG^0 واکنش منفی باشد، بیانگر این است که واکنش جذب خودبخودی است. اگر مقدار ΔG^0 با افزایش دما کاهش یابد، نشان دهنده این است که فرایند جذب در دمای بالاتر، مطلوب تر است. از روی مثبت بودن آنتالپی می توان به گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش پی برد. همچنین مقدار ΔH^0 بیانگر میزان تمایل جاذب به جذب شونده است. تغییرات انرژی آزاد استاندارد ΔG^0 را می توان بر اساس رابطه زیر محاسبه نمود

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (10)$$

$$K_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (11)$$

که در روابط بالا R ثابت جهانی گازها، برابر 8.314 J/mol K ، q_e مقدار فلز جذب شده بر واحد جرم جاذب برحسب میلی گرم در گرم، C_e غلظت تعادلی یون های فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در گرم و T دما بر حسب درجه کلوین است. میانگین تغییرات آنتالپی ΔH^0 از رابطه وانت هوف^۱ به دست می آید

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (12)$$

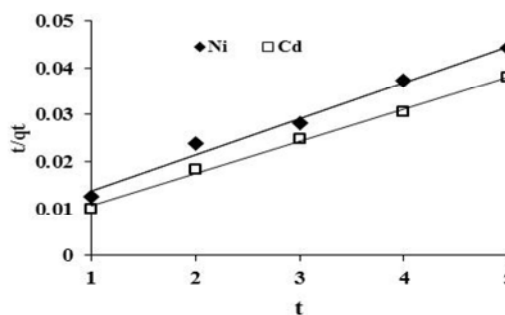
که K_c ثابت تعادل است.

ΔH^0 و ΔS^0 از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ به دست می آیند.

محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۳ ارائه شده است.

همان طور که محاسبات نشان می دهد جذب بر سطح نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده گرمازا بوده و مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان می دهد که فرایند واکنش جذب به طور خود به خودی انجام می شود.

با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما در یک غلظت ثابت از محلول یون های مورد نظر و در شرایط بهینه سایر متغیرها، می توان راجع به ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرمازا بودن) اظهار نظر کرد (شکل ۱۰). دما یک فاکتور مهم است که بر جذب یون های فلزی بر روی جاذب اثر می گذارد. از روی بررسی تأثیرات دما، می توان دمای بهینه و لازم را برای رسیدن به حداکثر جذب و بازیابی به دست آورد و سپس ثابت های جذب و ثابت های تعادل را از روی شیب منحنی ها در غلظت های مختلف محاسبه کرد. همچنین می توان به این نتیجه رسید که جذب فیزیکی بر روی بستر جامد با یک پیوند شیمیایی یا فیزیکی صورت می گیرد. اگر با افزایش دما میزان جذب کاهش یابد، بیانگر این است که جذب فیزیکی است و اگر با افزایش دما میزان جذب افزایش یابد بیانگر این است که جذب آنالیت بر روی بستر جامد با پیوند شیمیایی صورت می گیرد. هر چه فرایند جذب در دمای کمتری اتفاق بیفتد، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر است.



شکل ۱۰- نمودار سینتیک شبه درجه دوم نیکل و کادمیم شرایط: ۱۰۰ mL محلول 10 mg L^{-1} یون های Ni^{2+} و Cd^{2+} در $\text{pH}=6$ ، غاز جامد، ۰/۰۵ نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده در زمان های مختلف

¹ Vant Hoff

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی یون های نیکل و کادمیم

پارامترهای ترمودینامیکی				یون های فلزی
$\Delta S(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Delta G(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{KJ mol}^{-1})$	T(K)	
-۰/۰۲	-۰/۱	-۹/۰	۲۷۸	Ni^{2+}
-۰/۰۲	-۰/۶	-۹/۰	۲۸۸	
-۰/۰۲	-۱/۰	-۹/۰	۲۹۸	
-۰/۰۲	-۱/۶	-۹/۰	۳۰۸	
-۰/۰۲	-۲/۲	-۹/۰	۳۱۸	
-۰/۰۵	-۱/۱	-۱۷/۵	۲۷۸	Cd^{2+}
-۰/۰۵	-۰/۵	-۱۷/۵	۲۸۸	
-۰/۰۵	-۰/۱	-۱۷/۵	۲۹۸	
-۰/۰۵	-۰/۶	-۱۷/۵	۳۰۸	
-۰/۰۵	-۱/۱	-۱۷/۵	۳۱۸	

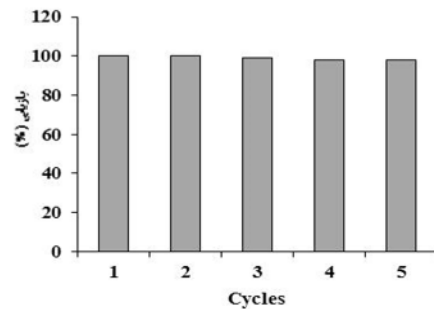
۹-۳- بررسی تکرارپذیری استفاده از جاذب

بود. نتیجه عمل واجذب مشخص می‌کند که جاذب مورد مطالعه می‌تواند به‌عنوان یک جاذب قابل بازیافت برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر به‌منظور بررسی فرایند حذف فلزات سنگین از جاذب نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده استفاده شد. تأثیر پارامترهای مختلف بر فرایند مطالعه شد. زمان تماس بهینه برابر با ۵ دقیقه بود که نشان دهنده کوتاه بودن زمان آنالیز است. بررسی اثر دما و مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرایند حذف توسط این جاذب به‌صورت خودبه‌خودی و گرمازا انجام شد. مطالعه ایزوترم‌های جذب نشان دهنده بهترین انطباق داده‌های تجربی با مدل ایزوترم لانگمیر بود. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند حذف با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌خوبی منطبق است. در ضمن جاذب مورد مطالعه قابل بازیافت بوده و می‌تواند به کرات مورد استفاده قرار گیرد.

برای بررسی میزان تکرارپذیری استفاده از جاذب بعد از انجام آزمایش جذب، نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شد. سپس جاذب با محلول اسید هیدروکلریک یک ۱/۰ مولار و آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت. این فرایند باعث شکستن پیوند یون فلزی جاذب می‌شود. نتایج مربوط به راندمان جذب در برابر تکرار عمل شستن در شکل ۱۱ آمده است. بعد از ۵ بار شستن جاذب، بازده جذب بالای ۹۸ درصد



شکل ۱۱- مقایسه نتایج حاصل از تکرارپذیری و واجذب نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده

۵- مراجع

1. Volesky, B. (2001). "Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century." *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
2. Yadanaparthi, S.K. R., Graybill, D., and Wandruszka, R. V. (2009). "Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters." *J. Hazard. Mater.*, 171, 1-15.
3. Ngomsik, A. R., Bee, A., Siaugue, J. M., Talbot, D., Cabuil, V., and Cote, G. (2009). "Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272." *J. Hazard. Mater.*, 166, 1043-1049.
4. Egila, J.N., and Okorie, E. O. (2002). Influence of pH on the adsorption of trace metals on ecological and agricultural adsorbents." *J. Chem. Soc. Niger.*, 27, 95-98.
5. Eccles, H. (1995). "Removal of heavy metals from effluent streams-why select a biological process?" *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 35, 5-16.
6. Asadi Habib, M., Alavi Moghaddam, S.M.R., Arami, M., and Hashemi, S.H. (2012). "Optimization of the electrocoagulation process for removal of Cr(VI) using taguchi method." *J. of Water and Wastewater*, 80, 2-8 (In Persian)
7. Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Zaman, W., Anwar, S., and Anzano, J. (2009). "Removal of chromium (III) by using coal as adsorbent." *J. Hazard. Mater.*, 171, 797-801.
8. Afkhami, A., and Conway, B.E. (2002). "Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carboncloth." *J. Colloid Interface, Sci.*, 251, 248-255.
9. Korngold, E., Belfer, S., and Urtizborea, C. (1996). "Removal of heavy metals from tap water by a cation exchanger." *Desalination*, 104, 197-201.
10. Lacour, S., Bollinger, J. C., Serpaud, B., Chantron, P., and Arcos, R. (2001). "Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles." *Anal. Chim. Acta*, 428, 121-132.

11. Uzun, I., and Guzel, F. (2000). "Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents." *Turk. J. Chem.*, 24, 291-297.
12. Shamohammadi, Z. (2010). "Lead removal from aqueous solution using low-cost adsorbent." *J. of Water and Wastewater*, 75, 45-50. (In Persian)
13. Larson, V. J., and Schierup, H. H. (1981) "The use of straw for removal of metals from wastewater." *J. Environ. Qual.*, 10, 188-193.
14. Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi, O., and Bayat, J. (2009). "Removal of dissolved cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal : Comparison with granular activated carbon (GAC)." *J. of Water and Wastewater*, 70, 16-22. (In Persian)
15. Ajmal, M. (2003). "Adsorption studies on rice husk: Removal and recovery of Cd(II) from wastewater." *Bioresour. Technol.*, 86, 147-149.
16. Vaughan, T., Seo, C. W., and Marshall, W. E. (2001). "Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs." *Bioresour. Technol.*, 78, 133-139.
17. Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., and Bagheri, H. (2010). "Simultaneous removal of heavy metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4- dinitrophenylhydrazine." *J. Hazard. Mater*, 181, 836-844.
18. Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., and Das, S. K., (2009). "Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina." *J. Colloid Interface Sci.*, 333, 14-26.
19. El-Shafey, E., Cox, M., Pichugin, A. A., and Appleton, Q. (2002). "Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution." *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 77, 429-436.
20. Pan, B.C., Zhang, Q. R., Zhang, W. M., Pana, P. J., Dua, W., Lv, L., Zhanga, Q. J., Xua, Z. W., and Zhang, Q. X. (2007). "Highly effective removal of heavy metals by polymer-based Zirconiumphosphate: A case study of lead ion." *J. Colloid Interface Sci.* 310, 99-105.
21. Shamohammadi, Sh. (2012). "Study of kinetics of copper in aqueous by sawdust adsorbent." *J. of Water and Wastewater*, 82, 127-133. (In Persian)
22. Zou, X., Zhu, G., Guo, H., Jing, X., Xu, D., and Qiu, S. (2009) "Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane." *Microporous and Mesoporous Materials*, 124, 70-75.
23. Pitcher, S. K., Sladea, R. C. T., and Ward, N. I. (2004) "Heavy metal removal from motorway storm water using zeolites." *Sci. Total Environ*, 335, 161-166.
24. Wang, J. Y., Huang, X. J., Kao, J. C. M., and Stabnikova, O. (2006). "Removal of heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology." *J. Hazard. Mater.*, 136, 532-541.
25. Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., and Zhao, J. (2010). "Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin." *J. Environ. Sci.*, 22 (2), 225-229.
26. Rathinam, A., Maharshi, B., Janardhanan, S.K., Jonnalagadda, R.R., and Nair, B.U. (2010). "Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypneavalentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study." *Bioresource Technol.*, 101 (5), 1466-1470.