

کاربرد نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات برای جذب کادمیم از محلول‌های آبی

رضا درویشی چشمه سلطانی^۱ حاتم گودینی^۲ محمدجواد قنادزاده^۳
محمدصادق رجایی^۳ مهدی صفری^۴

(دریافت ۹۲/۱۰/۹ پذیرش ۹۳/۵/۲۲)

چکیده

هدف از این پژوهش، مطالعه جذب سطحی کادمیم بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم و تعیین ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب بود. از راکتورهای جریان ناپیوسته برای بررسی تأثیر pH اولیه، زمان تماس و غلظت یون‌های فلزی بر جذب کادمیم استفاده شد. زمان تماس و pH اولیه مطلوب برای جذب سطحی کادمیم به ترتیب ۱۲۰ دقیقه و ۴ به دست آمد. با افزایش غلظت یون کادمیم از ۱۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان جذب کادمیم به ترتیب از ۵/۷۱ به ۱۰۰/۶۵ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمیر بهترین مدل برای توصیف داده‌ها است ($R^2 = ۰/۹۹۷$). حداکثر ظرفیت جذب برای جذب کادمیم بر روی جذب، ۷۲/۹۹ میلی‌گرم بر گرم تخمین زده شد. با توجه به متوسط انرژی آزاد جذب به دست آمده از ایزوترم دوبنین-رادوشویچ، جذب سطحی کادمیم بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده از مکانیسم شیمیایی پیروی می‌کند. مطالعه سینتیک نیز نشان داد که مدل شبه درجه دوم برای جذب کادمیم مناسب‌تر است ($R^2 = ۰/۹۹۹$). افزون بر این، مقادیر منفی ΔH° و ΔG° ماهیت اگزوترم و خودبه‌خودی واکنش جذب کادمیم بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده را اثبات نمود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، آلزینات، نانوپودر، کادمیم، تثبیت

Application of Immobilized Silica Nanopowder within Alginate for Cadmium Adsorption from Aqueous Solutions

R. Darvishi Cheshmeh Soltani¹ H. Godini² M.J. Ghannadzadeh³
M.S. Rajaei³ M. Safari⁴

(Received Dec. 30, 2013 Accepted Aug. 13, 2014)

Abstract

The main objective of the present study was to investigate Cd(II) adsorption by immobilized silica nanopowder within calcium alginate and to determine the isotherm, kinetics, and thermodynamics of the adsorption process. Batch flow mode reactors were used to investigate the effects of initial pH, contact time and metal ion concentration on Cd(II) adsorption. The optimal contact time and initial pH for Cd(II) adsorption were found to be 120 min and 4.0, respectively. Increasing Cd(II) ion concentration from 10 to 1000 mg/L led to increasing adsorbed Cd(II) ions from 5.71 to 100.65 mg/g. The results showed that the Langmuir isotherm model was the best model to describe the experimental data ($R^2=0.997$). The maximum adsorption capacity (q_m) for Cd(II) adsorption onto the adsorbent was estimated to be 72.99 mg/g. Based on the mean free energy of adsorption (E) obtained from Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm model, Cd(II) adsorption onto immobilized silica nanopowder follows a chemical mechanism ($E=8.451$ kJ/mol). The kinetic study indicated that the pseudo-second order model was a more suitable model than the pseudo-first order one for describing Cd(II) adsorption ($R^2=0.999$). Additionally, the negative ΔH° and ΔG° values demonstrated an exothermic and spontaneous Cd(II) adsorption onto immobilized silica nanopowder.

Keywords: Adsorption, Alginate, Nanopowder, Cadmium, Immobilization.

1. Assist. Prof. of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Arak University of Medical Sciences, Arak (Corresponding Author) (+98 86) 33662024 darvishi@arakmu.ac.ir.
2. Assoc. Prof. of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad
3. Faculty Member, Dept. of Environmental Health Engineering, Arak University of Medical Sciences, Arak
4. Faculty Member, Dept. of Environmental Health Engineering, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj

- ۱- استادیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک (نویسنده مسئول) ۳۳۶۶۲۰۲۴ (۰۸۶) darvishi@arakmu.ac.ir
- ۲- دانشیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد
- ۳- عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اراک
- ۴- عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج

۲-۱- تهیه نانوپودر سیلیکا

نانوپودر سیلیکا با استفاده از تترا اتیل اورتوسیلیکات^۱، هیدروکسید آمونیوم، اتانول و آب بدون یون تهیه شد. مواد مورد استفاده در این پژوهش درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه شدند، به استثنای تترا اتیل اورتوسیلیکات که از شرکت سیگما آلدریچ^۳ تهیه شد. ابتدا ۲/۵ گرم هیدروکسید آمونیوم و ۱/۲ میلی‌لیتر آب بدون یون، در حلال اتانول به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد، سپس برای رسیدن به مخلوطی همگن با استفاده از یک همزن اختلاط صورت گرفت. ترکیب به دست آمده آهسته و تحت اختلاط آرام به محلول اتانول حاوی ۴/۲ گرم تترا اتیل اورتوسیلیکات اضافه شد. پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا نانوپودر سیلیکا شکل بگیرد. در نهایت ترکیب به دست آمده در آن خشک و در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت تکلیس شد [۱۱]

۲-۲- آماده‌سازی جاذب

برای تثبیت نانوپودر سیلیکای تهیه شده، آلژینات سدیم از BDH انگلستان خریداری شد. ابتدا نانوپودر سیلیکای تهیه شده در آلژینات سدیم دو درصد با نسبت حجمی نانوپودر به آلژینات سدیم برابر با ۱ به ۲، مخلوط شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت برای رسیدن به همگنی اختلاط داده شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت در مکانی ثابت قرار داده شد تا مخلوطی همگن بدون حباب به دست آید. مخلوط همگن با استفاده از سرنگ بر روی کلرید کلسیم ۰/۵ مولار تحت اختلاط چکانده شد. در اثر چکاندن مخلوط نانوپودر سیلیکا و آلژینات سدیم بر روی کلرید کلسیم، دانه‌های آلژینات کلسیم حاوی نانوپودر سیلیکا شکل گرفت. دانه‌های شکل گرفته به مدت ۲۴ ساعت در محلول کلرید کلسیم نگه داشته شد. در نهایت دانه‌ها جداسازی شدند و در دمای اتاق نگهداری شدند تا خشک شوند و اندازه واقعی خود را به دست آورند [۱ و ۱۰].

۲-۳- سیستم آزمایشگاهی جریان ناپیوسته

فلاسک‌های ارلن مایر با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، به عنوان راکتورهای جریان ناپیوسته برای بررسی تأثیر pH اولیه، زمان تماس و غلظت ماده جذب شونده بر میزان جذب کادمیم استفاده شدند. محلول استوک کادمیم، به شکل نیترات کادمیم، با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و غلظت‌های دلخواه در فلاسک‌های ارلن مایر از این

حضور فلزات سنگین در محیط‌های آبی و خاکی یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های محیط زیستی است [۱]. در میان فلزات سنگین مختلف، حضور یون‌های فلز سنگین کادمیم باعث صدمات و بیماری‌های مختلفی در انسان می‌شود. بنابراین باید به نحوی حذف و یا از ورود آن به محیط جلوگیری شود. روش‌های متداولی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی به کار برده شده‌اند که از آن جمله می‌توان به ترسیب شیمیایی، جذب سطحی بر روی کربن فعال، تصفیه الکتروشیمیایی، فرایند غشایی، استخراج حلال و تبادل یون اشاره کرد [۲، ۳ و ۴]. جذب سطحی با انواع جاذب جامد نظیر کربن فعال، یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای آلاینده‌زدایی محیط‌های آبی بوده است [۲]. با افزایش پساب‌های صنعتی حاوی یون‌های فلزات سنگین، نیاز به توسعه جاذب‌های نوین با کارایی بالا برای حذف فلزات سنگین احساس می‌شود. در این راستا، نانومواد مختلفی با توجه به اندازه کوچک و مساحت سطح زیاد برای جذب سطحی یون‌های فلزات سنگین در محیط‌های آبی به کار برده شده‌اند [۳ و ۵]. نشان داده شده است که یون‌های فلزات سنگین می‌توانند بر روی سطح اتم‌های غیراشباع جذب شوند، بنابراین نانومواد می‌توانند انتخابگرانه یون‌های فلزات سنگین را با ظرفیت جذب نسبتاً بالا جذب و حذف کنند [۶].

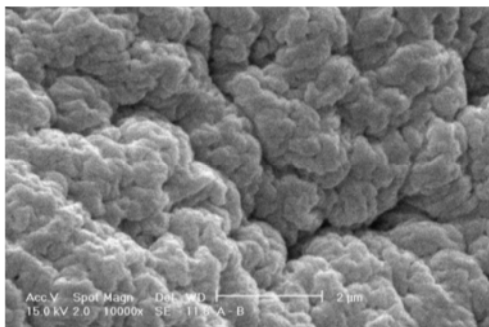
از میان نانومواد مختلف، نانوذرات سیلیکا و ماده معدنی طبیعی آن نظیر کائولینیت، به طور گسترده‌ای به عنوان جاذب سطحی برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شده‌اند [۵، ۷ و ۸]. از آنجا که حذف نانومواد به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها از پساب فاضلاب بسیار مشکل است، یکی از راهکارهای غلبه بر این مشکل می‌تواند تثبیت نانومواد با استفاده از مواد تثبیت کننده مناسب باشد [۹]. از جمله مزایای تثبیت، می‌توان به جداسازی راحت جاذب، دانسیته بالای جاذب و افزایش ماند جاذب درون راکتور اشاره کرد [۱]. درگیر کردن جاذب‌های سطحی نظیر نانومواد فاقد ساپورت درون ماتریکس‌های پلیمری یکی از روش‌های مورد استفاده برای تثبیت است. آلژینات یک پلیمر طبیعی تولید شده از جلبک قهوه‌ای است که به دلیل راحتی بهره‌برداری، آبدوستی و ظرفیت بالای جذب سطحی، برای تثبیت بسیار استفاده شده است [۱ و ۱۰]. در این مطالعه از نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلژینات کلسیم برای جذب سطحی یون‌های فلز سنگین کادمیم در محلول‌های آبی استفاده شد. تأثیر پارامترهای مختلف بهره‌برداری نظیر pH اولیه، زمان تماس و غلظت ماده جذب شونده بر روی فرایند جذب سطحی ارزیابی شد. در ادامه، ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی کادمیم نیز مطالعه و بررسی شد.

¹ Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)

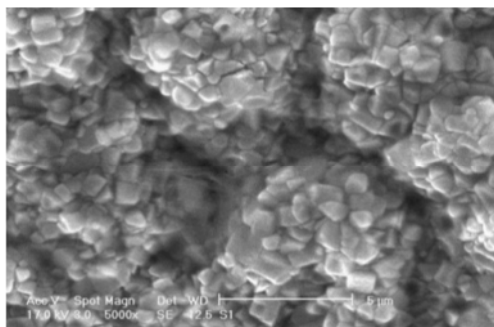
² Merck

³ Sigma Aldrich

از ۱۱/۰۹ به ۲۷/۱۱ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. pH اولیه یکی از تعیین کننده ترین متغیرها طی فرایند جذب سطحی است، زیرا بر روی بار سطحی جاذب تأثیرگذار است. در مقادیر pH پایین که به مقدار بیشتری یون هیدروژن تولید می شود، در نتیجه رقابت یون های هیدروژن با کاتیون های فلز کادمیم بر سر جذب بر روی جایگاه های فعال سطح جاذب، میزان جذب کاهش می یابد، در حالی که با افزایش pH، بار سطحی جاذب منفی می شود و جذب کاتیون های فلز کادمیم افزایش می یابد [۴].

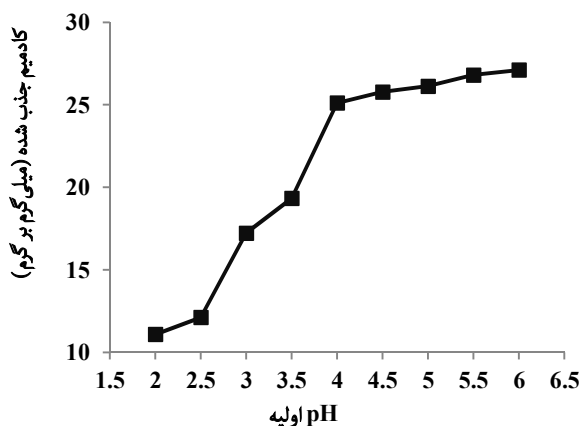


(الف)



(ب)

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی الف- آلزینات کلسیم خالص و ب- نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم



شکل ۲- تأثیر pH اولیه بر جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم

محلول استوک آماده شد. pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار در ابتدای آزمایش ها تنظیم شد. به منظور تعیین جذب کادمیم در غیاب جاذب، یک فلاسک کنترل بدون جاذب نیز به کار برده شد. برای کنترل دقت نتایج، تمامی آزمایش ها دو بار تکرار شدند و میانگین به دست آمده در گزارش نهایی ثبت شد. برای اندازه گیری کادمیم باقیمانده در راکتورهای جریان ناپیوسته، نمونه ها از فلاسک ها برداشته و با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند. اندازه گیری یون های کادمیم موجود در محلول، با استفاده از دستگاه طیف سنج جذب اتمی GBC 932 Plus، ساخت کشور استرالیا صورت گرفت. با توجه به رابطه ۱، میزان کادمیم جذب شده بر روی جاذب محاسبه شد

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (1)$$

که در این رابطه

q میزان کادمیم جذب شده بر روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C₀ غلظت اولیه کادمیم و C غلظت نهایی کادمیم در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M وزن جاذب بر حسب گرم است [۲].

خصوصیات ساختاری نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ فیلیپس^۲ ساخت کشور هلند، تحلیل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده از آلزینات کلسیم و نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم با بزرگنمایی مشابه ۱۰۰۰۰X در شکل ۱ نشان داده شده است. حضور نانوپودر سیلیکا در کنار آلزینات کلسیم به عنوان عامل تثبیت کننده، در شکل ۱- ب مشهود است. مشاهده ساختار سطحی ترکیب نانوپودر سیلیکا و آلزینات کلسیم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی بیانگر تثبیت مناسب نانوپودر سیلیکا در آلزینات کلسیم است.

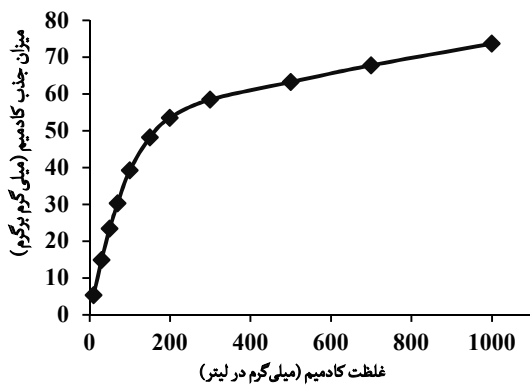
۳-۲- تأثیر pH اولیه محلول

تأثیر pH اولیه بر میزان جذب کادمیم بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که با افزایش pH از ۲ به ۶، میزان کادمیم جذب شده بر روی جاذب

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² PhilipsXL30

می توان به افزایش نیروی رانش برای جذب بیشتر با افزایش غلظت یون های فلزی نسبت داد [۱۲].



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه کادمیم بر میزان جذب آن بر روی نانوسیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم

۳-۵- مطالعه ایزوترم جذب

مدل های ایزوترم جذب فروندلیچ، لانگمیر و دوبنین-رادوشویچ^۱ برای توصیف فرایند جذب کادمیم بر روی نانوسیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم استفاده شدند. فرم خطی ایزوترم فروندلیچ به صورت زیر است

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که در این رابطه

q_e میزان یون های فلزی جذب شده بر روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت یون های فلزی باقیمانده در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر و n و K_F ثابت های فروندلیچ و به ترتیب مرتبط با شدت جذب و ظرفیت جذب جاذب هستند.

شکل خطی رابطه ایزوترم لانگمیر نیز به شکل زیر است

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

که در این رابطه

q_m حداکثر ظرفیت جذب جاذب بر حسب میلی گرم در لیتر و K نیروی کشش مکان های جذبی برای جذب ماده جذب شونده، بر حسب لیتر بر میلی گرم است [۱]. در ارتباط با ایزوترم لانگمیر، فاکتور جداسازی (R_L) مطرح است که با رابطه زیر تعیین می شود [۳]

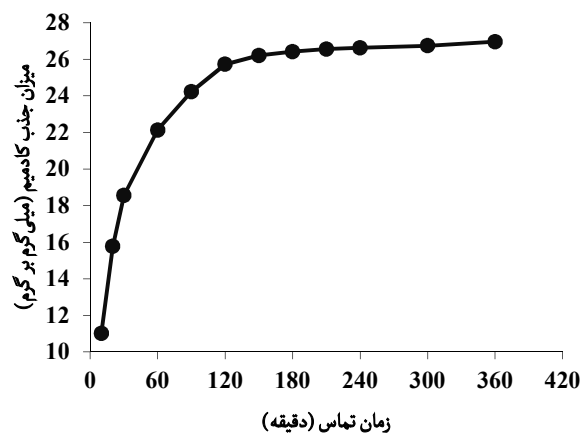
$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K} \quad (4)$$

¹ Dubinin-Radushkevich (D-R)

حیدری و همکاران در سال ۲۰۰۹، نشان دادند در محدوده اسیدی با افزایش pH، میزان جذب کادمیم بر روی نانوسیلیکای بانددهی شده با گروه های آمین، افزایش می یابد [۳]. در ادامه آزمایش ها، با توجه به عدم تغییرات مشهود میزان جذب و نیز جلوگیری از تداخل عملکرد یون های هیدروکسیل تولیدی با فرایند جذب، راکتورهای جریان ناپیوسته با pH اولیه ۴ بهره برداری شد.

۳-۳- تأثیر زمان واکنش

شکل ۳ نشان می دهد که با افزایش زمان واکنش، میزان جذب کادمیم بر روی جاذب مورد مطالعه، افزایش می یابد. با افزایش زمان واکنش از ۱۰ به ۳۶۰ دقیقه، میزان کادمیم جذب شده از ۱۱/۰۱ به ۲۶/۹۶ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. نمودار گویای این است که با افزایش زمان واکنش به بیش از ۱۲۰ دقیقه، میزان جذب کادمیم افزایش قابل ملاحظه ای نمی یابد، بنابراین زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان واکنش انتخابی در ادامه آزمایش ها به کار برده شد.

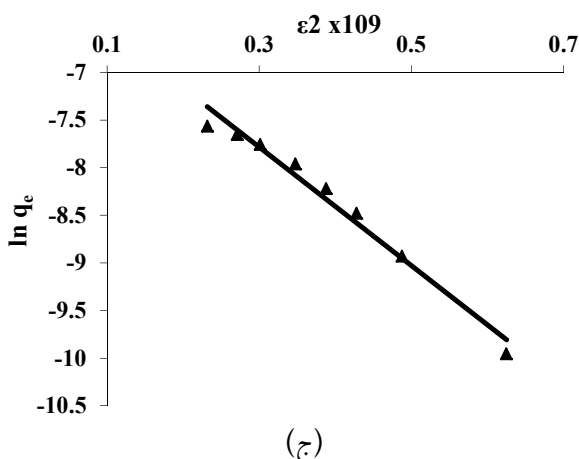
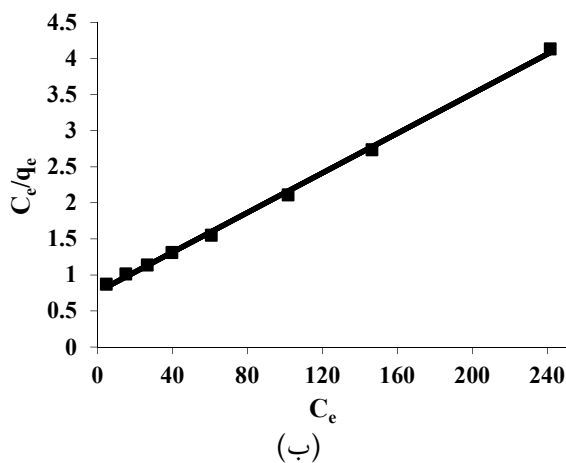
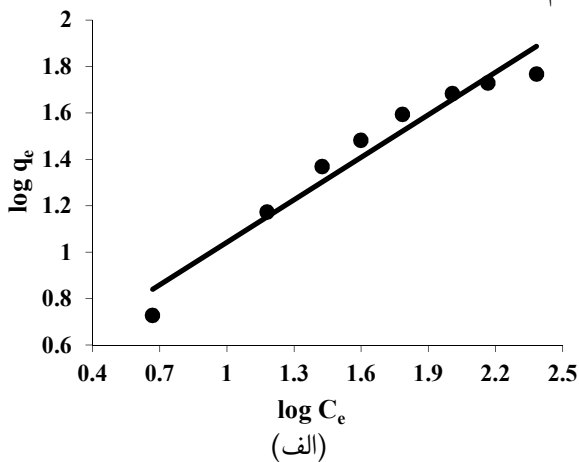


شکل ۳- جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده تحت تأثیر زمان واکنش

۳-۴- تأثیر غلظت ماده جذب شونده

در شکل ۴ افزایش میزان جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم با افزایش غلظت کادمیم مشهود است. با افزایش غلظت کادمیم از ۱۰ به ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان کادمیم جذب شده از ۵/۳۴ به ۷۳/۶۵ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. به نظر می رسد با افزایش غلظت کادمیم به بیش از ۳۰۰ میلی گرم در لیتر، نمودار به دست آمده به تدریج به موازات محور افقی در آمده است، به نحوی که غلظت کادمیم ۳۰۰ میلی گرم در لیتر را می توان غلظت تعادلی برای مطالعه ایزوترم در نظر گرفت. افزایش میزان کادمیم جذب شده با افزایش غلظت اولیه را

بر روی جاذب مورد مطالعه، بیشترین تطابق را ارائه می‌دهد ($R^2 = 0.999$). با توجه به جدول ۱، حداکثر ظرفیت جذب نانوپودر سیلیکای تثبیت شده برای جذب کادمیم $72/99$ میلی‌گرم بر گرم است.



شکل ۵- الف- ایزوترم های فروندلیچ، ب- لانگمیر و پ- دوبنین- رادوشویچ، برای جذب کادمیم بر روی نانوسیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم

که در این رابطه

C_0 غلظت اولیه ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و K ، ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است.

مقادیر فاکتور جداسازی با سه بازه تحلیل می‌شود: اگر R_L برابر صفر باشد، یعنی واکنش جذب برگشت پذیر است، اگر R_L بین صفر و یک باشد، یعنی واکنش مطلوب است و در صورتی که بزرگ‌تر از یک باشد، فرایند جذب مطلوب نخواهد بود.

مدل ایزوترم دوبنین- رادوشویچ نیز برای تعیین ماهیت شیمیایی و یا فیزیکی فرایند جذب، به‌طور گسترده‌ای استفاده شده است. شکل خطی این ایزوترم در رابطه زیر نشان داده شده است

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (5)$$

که در این رابطه

Q میزان آلاینده جذب شده بر روی جاذب بر حسب مول بر گرم، Q_m ظرفیت جذب جاذب بر حسب مول بر گرم و k ثابت مرتبط با انرژی جذب بر حسب مجذور مول بر مجذور ژول است. همچنین ε پتانسیل پلانی^۱ بر حسب مجذور ژول بر مجذور مول است. که با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود [۱۳]

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

که در این رابطه

R ثابت جهانی گازها برابر $8/314$ ژول بر مول در درجه کلوین و T دما بر حسب کلوین است. انرژی آزاد متوسط جذب کادمیم (E) با استفاده از مقدار متغیر k ، به‌دست آمده از راه رابطه ۵ و بر اساس رابطه زیر تعیین می‌شود

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}} \quad (7)$$

با استفاده از مقدار E می‌توان به مکانیسم جذب پی برد. اگر مقدار E بین ۸ و ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، ماهیت جذب شیمیایی است و در صورتی که کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، مکانیسم جذب فیزیکی خواهد بود [۱۳]. در ارتباط با نتایج مطالعه ایزوترم، در شکل ۵، رگرسیون خطی ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر و دوبنین- رادوشویچ نشان داده شده است. برای تحلیل ایزوترم‌های مختلف جذب، pH اولیه، دز جاذب و زمان واکنش به‌ترتیب در مقادیر ۴ و ۱ گرم در لیتر و ۱۲۰ دقیقه تنظیم شدند. با توجه به جدول ۱، مقادیر ضرایب تعیین به‌دست آمده برای ایزوترم‌های مختلف نشان می‌دهد که ایزوترم جذب لانگمیر برای جذب کادمیم

¹ Polanyi Potential

جدول ۱- متغیرهای ایزوترم های مختلف برای جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلژینات کلسیم

نوع ایزوترم	متغیر	مقدار
ایزوترم فروندلیج	K_f	۲/۷۰۸
	n	۱/۶۳۹
	R^2	۰/۹۴۹
ایزوترم لانگمیر	q_m (mg/g)	۷۲/۹۹
	K (L/mg)	۰/۰۱۷۹
	R_L	۰/۱۵۷-۰/۵۲۷
	R^2	۰/۹۹۹
ایزوترم دوینین-رادوشویچ	k (mol ² /J ²)	6×10^{-9}
	Q_0 (mol/g)	۰/۰۰۲۷
	E (kJ/mol)	۹/۱۲۹
	R^2	۰/۹۷۷

۳-۶- مطالعه سینتیک جذب

مطالعه سینتیک جذب برای پیش بینی نرخ و سرعت جذب و در راستای مدل سازی و طراحی فرایند بسیار مهم است. مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم، به عنوان پرکاربردترین مدل ها، برای ارزیابی مکانیسم جذب به کار برده شدند. رابطه زیر مبین شکل خطی مدل شبه درجه اول است

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (8)$$

که در این رابطه

q میزان ماده جذب شده بر روی جاذب در زمان t برحسب میلی گرم بر گرم و $k_{1,ad}$ ثابت سرعت جذب برحسب عکس دقیقه است. خط راست حاصل از نمودار $\log(q_e - q)$ در برابر t ، بیانگر این است که مدل شبه درجه اول، توصیف مطلوبی از جذب ارائه می دهد. شکل خطی مدل شبه درجه دوم نیز در زیر آمده است

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

که در این رابطه

$k_{2,ad}$ ، ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم برحسب گرم بر میلی گرم در دقیقه است.

خط راست حاصل از نمودار t/q در برابر t بیانگر این است که مدل شبه درجه اول توصیف مطلوبی از جذب ارائه می دهد [۱۴]. در شکل ۶ رگرسیون خطی مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم قابل مشاهده است. برای تحلیل سینتیک جذب کادمیم، pH اولیه، غلظت اولیه کادمیم، دز جاذب و زمان تماس به ترتیب ۴، ۵۰ میلی گرم در لیتر، ۱ گرم در لیتر و ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. متغیرهای مدل های سینتیکی مورد مطالعه در جدول ۳ نشان داده شده اند. مقایسه ضرایب تعیین اکتسابی نشان دهنده این است که مدل سینتیکی شبه درجه دوم، تطبیق بیشتری داشته و برای توصیف جذب کادمیم مناسب تر از مدل شبه درجه اول است ($R^2 = 0/999$). در ارتباط با تبعیت جذب کادمیم از مدل های سینتیکی، در صورتی که فرایند جذب ماده جذب شونده بر روی جاذب به صورت یک فرایند برگشت پذیر با نفوذ از میان لایه مرزی^۱ جاذب محدود شود، فرایند از مدل سینتیکی شبه درجه اول پیروی می کند. با این حال در فرایند جذب، مکانیسم های مختلفی دخیل اند که از جمله آنها می توان به برهمکنش های الکترواستاتیک و شیمیایی بین مکان های فعال برای جذب و یون های فلزی اشاره کرد، بنابراین مدل شبه درجه دوم بهترین تطبیق را برای جذب سطحی یون های فلزی بر روی جاذب خواهد داشت [۱ و ۴].

در جدول ۲، حداکثر ظرفیت جذب نانوپودر سیلیکای تثبیت شده برای جذب کادمیم با جاذب های دیگر مقایسه شده است. داده های جدول ۲ حاکی از آن است که حداکثر ظرفیت جذب نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلژینات کلسیم قابل مقایسه و یا بیشتر از سایر جاذب ها است. داده های جدول ۱ نشان می دهد که R_L بین ۰/۱۹۷ و ۰/۵۹۵ است، بنابراین فرایند جذب کادمیم بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده مطلوب است. برای تعیین مکانیسم جذب، داده های آزمایشگاهی با ایزوترم دوینین-رادوشویچ تطبیق داده شد. مقادیر Q^0 و k به ترتیب با استفاده از عرض از مبدأ و شیب نمودار $\ln Q$ در برابر t^2 به دست آمده و در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱، مقدار انرژی آزاد متوسط جذب کادمیم، بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده در آلژینات کلسیم ۹/۱۲۹ کیلوژول بر مول به دست آمد که بیانگر ماهیت شیمیایی جذب کادمیم بر روی نانوپودر سیلیکای تثبیت شده است.

جدول ۲- حداکثر ظرفیت جذب جاذب های مختلف برای جذب کادمیم در محیط های آبی در مقایسه با جاذب مورد مطالعه

نوع جاذب	حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	منبع
Amino-functionalized nano mesoporous silica	۱۸/۲۵	[۳]
Amino-functionalized silica nano hollow sphere	۴۰/۷۳	[۱۴]
Amino-functionalized silica gel	۳۱/۸۹	[۱۴]
Magnetic p(AMPS) hydrogel composite	۱۴۰/۸۵	[۱۵]
Nano-iron oxide supported with treated municipal sewage sludge	۱۴/۷	[۱۶]
Nano-hydrated ferric oxide supported with polyacrylamide	۱۴۷/۲	[۱۶]
Calcium alginate	۳۰/۹۱	[۱۰]
Immobilized Fucus vesiculosus within alginate	۶۵/۰۸	[۱۰]
Immobilized silica nanopowders within alginate	۷۲/۹۹	مطالعه حاضر

¹ Boundary Layer

جدول ۳- نتایج مطالعه سینتیک جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم

مقدار	متغیر	نوع مدل سینتیکی
۰/۹۹۲	R^2	
۰/۰۲۶	$k_{1,ad}$ (1/min)	مدل شبه درجه اول
۱۶/۹۳۶	q_e (mg/g)	
۰/۹۹۹	R^2	
۰/۰۵۸	$K_{2,ad}$ (g/mg.min)	مدل شبه درجه دوم
۲۹/۱۵	q_e (mg/g)	

کیلوژول بر مول، تغییر آنتالپی^۲ (ΔH°) بر حسب کیلوژول بر مول و تغییر انتروپی^۳ (ΔS°) بر حسب کیلوژول بر مول در کلون، برای جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده با استفاده از روابط زیر محاسبه شد

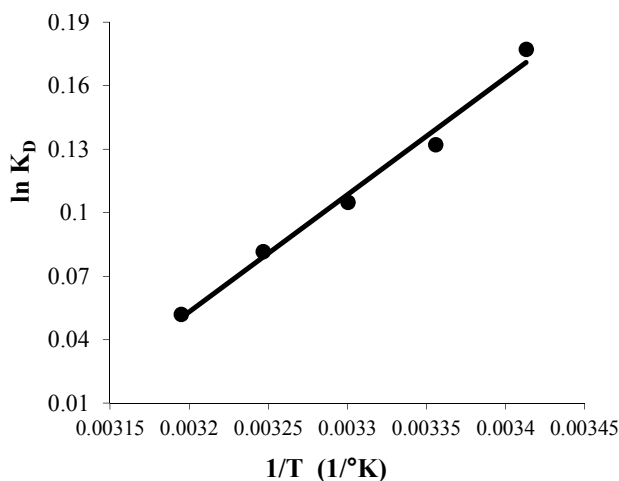
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (10)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

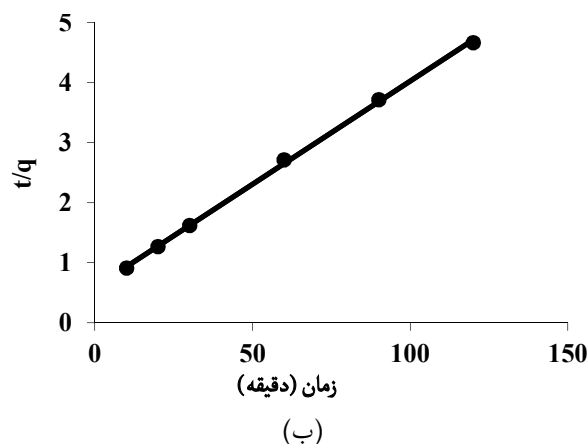
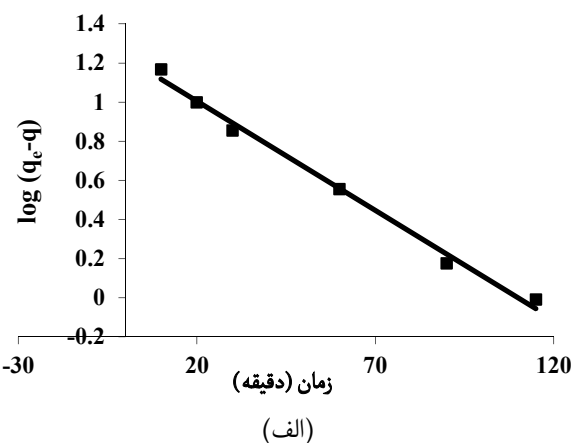
که در این روابط

R ثابت گازها، T دما بر حسب کلون و K_D ضریب توزیع است [۱۷].

با استفاده از شیب ($-\Delta H^\circ/R$) و عرض از مبدأ ($\Delta S^\circ/R$) نمودار $\ln K_D$ در برابر $1/T$ ، به ترتیب آنتالپی و انتروپی جذب تخمین زده شد (شکل ۷). مقادیر این متغیرها در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. نگاهی بر جدول ۴ نشان می‌دهد که مقادیر ΔG° به دست آمده از مطالعه ترمودینامیک، منفی است و بیانگر این است که ماهیت جذب کادمیم بر روی نانو سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم، به صورت خودبه خودی است. مقادیر منفی ΔH° نیز نشان دهنده این است که فرایند جذب کادمیم آگزوترم است. افزون بر این، منفی بودن متغیر ΔS° گویای کاهش درجه آزادی یون‌های کادمیم جذب شده بر روی مکان‌های جذبی جاذب است [۱۸].



شکل ۷- نمودار ترمودینامیک جذب کادمیم بر روی نانو سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم



شکل ۶- نمودار سینتیک الف- شبه درجه اول و ب- شبه درجه دوم کاذب، برای جذب کادمیم بر روی نانو سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم

۳-۷- مطالعه ترمودینامیک جذب

مطالعه ترمودینامیک با تغییر دمای راکتورهای جریان ناپیوسته بین ۲۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس برابر با ۲۹۳ تا ۳۱۳ درجه کلون، انجام شد. تغییر انرژی آزاد یا انرژی آزاد گیبس^۱ (ΔG°) بر حسب

² Enthalpy Change

³ Entropy Change

¹ Gibbs Free Energy

جدول ۴- نتایج به دست آمده از مطالعه ترمودینامیک جذب کادمیم بر

روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)	دما (K)
		- ۰/۴۳۱۸	۲۹۳
		- ۰/۳۲۷۵	۲۹۸
- ۴/۵۹۹	- ۰/۰۱۴۳	- ۰/۲۶۴۲	۳۰۳
		- ۰/۲۰۹۱	۳۰۸
		- ۰/۱۳۵۳	۳۱۳

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، جذب سطحی یون های فلز سنگین کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH اولیه محلول در محدوده اسیدی، میزان جذب کادمیم بر روی جاذب افزایش می یابد. همچنین، با توجه به زمان واکنش کوتاه برای رسیدن به تعادل جذب (۱۲۰ دقیقه)،

۶- منابع

1. Khorramabadi, G.S., Soltani, R.D.C., Rezaee, A., Khataee, A.R., and Jonidi Jafari, A. (2012). "Utilisation of immobilised activated sludge for the biosorption of chromium (VI)." *The Canadian J. of Chemical Engineering*, 90, 1539-1546.
2. Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., and Zhao, J. (2010). "Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin." *J. of Environmental Sciences*, 22, 225-229.
3. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica." *Chemical Engineering Journal*, 153, 70-79.
4. Soltani, R.D.C., Rezaee, A., Khorramabadi, G.S., and Yaghmaeian, K. (2011). "Optimization of lead (II) biosorption in an aqueous solution using chemically modified aerobic digested sludge." *J. of Water Science and Technology*, 63, 129-135.
5. Rostamian, R., Najafi, M., and Rafati, A.A. (2011). "Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis." *Chemical Engineering Journal*, 171, 1004-1011.
6. Huang, S-H., and Chen, D-H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163, 174-179.
7. Anbia, M., and Lashgari, M. (2009). "Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media." *Chemical Engineering Journal*, 150, 555-560.
8. Gude, K., Gun'ko, V.M., and Blitz, J.P. (2008). "Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325, 17-20.
9. Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S., and Zhang, Q. (2011). "Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review." *Chemical Engineering Journal*, 170, 381-394.

بهره برداری فرایند به صورت مقیاس کامل با راکتوری با حجم کمتر میسر خواهد بود. مدل ایزوترم لانگمیر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم، بهترین توصیف را از جذب کادمیم بر روی نانو پودر سیلیکای تثبیت شده ارائه دادند. همچنین نتایج مطالعه ترمودینامیک جذب، بیانگر ماهیت آگزوترم و خودبه خودی فرایند جذب کادمیم بر روی جاذب تثبیت شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این مطالعه، می توان گفت که نانو پودر سیلیکای تثبیت شده در آلزینات کلسیم می تواند جاذبی کارآمد و آینده دار برای حذف کاتیون های فلزات سنگین در محیط های آبی باشد.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله، از حمایت دانشگاه علوم پزشکی اراک و دانشگاه علوم پزشکی لرستان برای پیشبرد این پژوهش تشکر و قدردانی می کنند.

10. Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., and Muñoz, J.A. (2009). "Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*." *J. of Hazardous Materials*, 163, 555-562.
11. Lipski, A.M., Pino, C.J., Haselton, F.R., Chen, I.W., and Shastri, V.P. (2008). "The effect of silica nanoparticle-modified surfaces on cell morphology, cytoskeletal organization and function." *J. of Biomaterials*, 29, 3836-3846.
12. Akar, T., Kaynak, Z., Ulusoy, S., Yuvaci, D., Ozsari, G., and Akar, S.T. (2009). "Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode." *J. of Hazardous Materials*, 163, 1134-1141.
13. Nadavala, S.K., Swayampakula, K., Boddu, V.M., and Abburi, K. (2009). "Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads." *J. of Hazardous Materials*, 162, 482-489.
14. Najafi, M., Yousefi, Y., and Rafati, A.A. (2012). "Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on Amino-Functionalized Silica Nano Hollow Sphere and Silica Gel." *J. of Separation and Purification Technology*, 85, 193-205.
15. Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., and Sahiner, N. (2009). "Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels." *J. of Water Research*, 43, 4403-4411.
16. Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., and Zhang, Q. (2012) "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review." *J. of Hazardous Materials*, 211/212, 317-331.
17. Sari, A., and Tuzen, M. (2008). "Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *J. of Hazardous Materials*, 160, 349-355.
18. Rahmani, A., Zavvar, Mousavi, H., and Fazli, M. (2010). "Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals." *J. of Desalination*, 253, 94-100.