

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

رساله دکتری

حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های طبیعی ارزان قیمت اصلاح

شده بوسیله نانوذرات مغناطیسی

نگارنده: ابوالقاسم صفی‌نژاد

اساتید راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان

فروردین ۹۷

شماره: ۱۷۶۵
تاریخ: ۹۷/۲/۲۳
ویرایش:

باسمه تعالی



پیوست شماره ۲

دانشگاه: شیمی
گروه:

رساله دکتری آقای ابوالقاسم صفی نژاد

عنوان: حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های طبیعی ارزان قیمت اصلاح شده بوسیله نانوذرات مغناطیسی
در تاریخ ۹۷/۰۱/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی رساله دکتری ارزیابی گردید و با درجه علمی
مورد پذیرش قرار گرفت.

اعضای	اساتید راهنما	اعضای	اساتید راهنما	اعضای	اساتید مشاور
	نام و نام خانوادگی: ناصر گودرزی		نام و نام خانوادگی: ناصر گودرزی		نام و نام خانوادگی: دکتر قنمعلی بالریان

اعضای	اعضای	اساتید داور	اعضای
	نام و نام خانوادگی: دکتر حسین لیکوفرد		نام و نام خانوادگی: دکتر بهرام بهرامیان
			نام و نام خانوادگی: دکتر فاطمه مصدراامور
			نام و نام خانوادگی: دکتر علیرضا اصغری

تقدیم اثر:

تقدیم به پدرم

کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی

تقدیم به مادرم

سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت

تقدیم به همسرم

که در سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم.

تشکر و قدردانی:

سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشید تا به هم‌نوعانش شفقت ورزد، مهربانی کند و در حل مشکلاتشان یاریشان نماید. از راحت خویش بگذرد و آسایش هم‌نوعان را مقدم دارد.

سپاس ایزد منان را که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از هیچ محبتی دریغ نکرد و در تمام مراحل زندگی مرا قوت قلب بود.

از راهنمایی استاد بزرگووارم جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی و جناب آقای دکتر ناصر گودرزی که مرا در به سرانجام رسیدن این پایان‌نامه یاری نمودند بسیار سپاسگزارم. همچنین از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان که مشاوره این پایان‌نامه را بعهده داشتند تشکر می‌کنم و برای این اساتید بزرگووارم سلامتی و توفیق روزافزون مسئلت دارم.

تعهد نامه

اینجانب ابوالقاسم صفی نژاد دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های طبیعی ارزان قیمت اصلاح شده بوسیله نانوذرات مغناطیسی تحت راهنمایی دکتر منصور عرب چم جنگلی و دکتر ناصر گودرزی متعهد می‌شوم :

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضای دانشجو

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده:

در اولین قسمت این پایان‌نامه، ضایعات درخت خرما برای حذف دو عنصر سرب و کادمیم مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا این ضایعات مورد خردایش قرار گرفت. سپس جاذب مغناطیسی با استفاده از نمک‌های دو و سه‌ظرفیتی آهن تهیه گردید. این جاذب به طور موثری فلز سرب را حذف نمود و همچنین تا حد زیادی توانست فلز کادمیم را حذف نماید، بطوریکه مقدار ظرفیت جذب برای این دو عنصر به ترتیب برابر با $35/59$ و $14/03$ میلی‌گرم بر گرم جاذب بدست آمد. در بخش دوم، ضایعات پوست میوه گردو برای تهیه جاذب مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به شکنندگی مناسب پوست میوه گردو، این ضایعات قبل از فعال‌سازی، با استفاده از آسیاب گلوله‌ای آسیاب شدند. جاذب مغناطیسی پس از فعال‌سازی با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید $1/0$ مولار بوسیله یونهای دو و سه‌ظرفیتی آهن تهیه گردید و این جاذب برای حذف فلز سنگین سرب مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت پس از بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر میزان حذف یون، ایزوترم‌ها و سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که جاذب تهیه شده قادر است جذب یونهای سرب را در مدت زمان $4/0$ دقیقه و با ماکسیمم ظرفیت جذب $27/58 \text{ mg g}^{-1}$ انجام دهد. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که سینتیک فرآیند جذب فلز از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و مقدار R^2 برای آن $0/9999$ بدست آمد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها نشان داد که افزایش مساحت سطحی ذرات با استفاده از آسیاب گلوله‌ای تاثیر زیادی بر افزایش ظرفیت جذب جاذب دارد. قابلیت بازیابی جاذب نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از بازیابی جاذب نشان داد که جاذب تهیه شده پس از 10 بار استفاده، قابلیت مغناطیسی خود را همچنان حفظ می‌کند و دارای ظرفیت جذب بالایی است. در سومین قسمت این پایان‌نامه، ضایعات شاخه درخت گردو برای استفاده بعنوان جاذب به کار برده شد. تهیه جاذب همانند تهیه جاذب مغناطیسی پوست میوه گردو انجام گرفت. این جاذب برای حذف سه فلز کادمیم، نیکل و روی در سیستم‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه‌جزئی مورد

استفاده قرار گرفت. پس از بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر روی میزان حذف فلز، ایزوترم‌های مربوطه با استفاده از ایزوترم لانگمویر و همچنین تابع *Linest* در فضای نرم افزار *Excel* بدست آمد. در نهایت بازیابی جاذب تهیه شده مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل حاکی از قابلیت بالای جاذب در حفظ خصوصیات مغناطیسی و ظرفیت جذب، پس از ۱۰ بار استفاده است.

در نهایت در آخرین قسمت این پایان‌نامه، تهیه جاذب زئولیت با استفاده از منبع طبیعی ساقه جارو انجام گرفت. در ابتدا با توجه به آنالیز XRF بر روی خاکستر حاصل از ساقه جارو مشخص شد که خاکستر حاصله حاوی حدود ۸۰ درصد سیلیس می‌باشد. لذا محتوای سیلیس خاکستر حاصل از ساقه‌های دورریز استخراج گردید. برای تهیه جاذب مغناطیسی، نانوذرات Fe_3O_4 به طور جداگانه سنتز شد. این نانوذرات به همراه سدیم آلومینات و سیلیس استخراج شده، برای سنتز زئولیت مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. برای سنتز زئولیت، شرایط تاثیرگذار بر روی سنتز ماده مورد بررسی قرار گرفت. پس از بهینه کردن شرایط سنتز، که بر اساس میزان حذف فلز و میزان جاذب بدست آمده انجام گرفت، زئولیت مغناطیسی در داخل راکتور سنتز گردید. این زئولیت برای حذف سرب و کادمیم در سیستم‌های تک جزئی و دوجزئی مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر شرایط موثر بر میزان جذب بررسی و شرایط بهینه بدست آمد. همچنین ایزوترم و سینتیک مربوط به جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که سرب در سیستم‌های تک جزئی و دوجزئی به ترتیب دارای ماکسیمم ظرفیت جذب $270/27$ و $272/76$ با $1/000 = R^2$ و همچنین کادمیم در سیستم‌های تک جزئی و دوجزئی به ترتیب دارای ماکسیمم ظرفیت جذب $112/36$ و $57/91$ با $R^2 = 0/9991$ و $R^2 = 0/9752$ می‌باشد. با توجه به این نتایج مشخص شد حضور کادمیم در سیستم تاثیر بر میزان حذف سرب ندارد، در حالیکه حضور سرب میزان جذب کادمیم را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد.

واژگان کلیدی: حذف فلزات سنگین، جاذب‌های زیستی، جاذب زئولیت مغناطیسی، سینتیک

جذب، ایزوترم جذب.

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ آلودگی آب با انواع فلزات سنگین	۳
۱-۲-۱ سرب	۳
۲-۲-۱ کادمیم	۳
۳-۲-۱ نیکل	۴
۴-۲-۱ روی	۴
۳-۱ حذف فلزات سنگین	۴
۱-۳-۱ انواع روش‌های حذف فلزات	۵
۱-۱-۳-۱ رسوبدهی	۵
۲-۱-۳-۱ تعویض یون	۵
۳-۱-۳-۱ اسمز معکوس	۵
۴-۱-۳-۱ روش‌های الکتروشیمیایی	۶
۵-۱-۳-۱ استخراج (حذف) با حلال	۷
۶-۱-۳-۱ جذب سطحی	۷
۴-۱ ایزوترم‌های جذب سطحی	۹
۱-۴-۱ ایزوترم جذب لانگمویر	۱۰
۲-۴-۱ ایزوترم فروندلیچ و سایر ایزوترم‌های جذب	۱۲
۵-۱ بررسی سینتیک جذب و مدل‌های آن	۱۳
۱-۵-۱ مدل شبه مرتبه اول	۱۴

- ۱-۵-۲ مدل شبه مرتبه دوم..... ۱۴
- ۱-۶-۶ بررسی ترمودینامیک جذب ۱۵
- ۱-۶-۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس ۱۶
- ۱-۶-۲ تغییرات آنتالپی و آنتروپی ۱۶
- ۱-۷-۷ عوامل موثر بر جذب سطحی ۱۷
- ۱-۷-۱ سرعت همزدن فاز سیال ۱۷
- ۱-۷-۲ خواص جاذب ۱۷
- ۱-۷-۳ ماهیت و غلظت ماده جذب شونده ۱۸
- ۱-۷-۴ pH محلول ۱۸
- ۱-۷-۵ مقدار جاذب ۱۸
- ۱-۷-۶ دما ۱۹
- ۱-۸-۸ جاذبها ۱۹
- ۱-۸-۱ انواع جاذب ۲۰
- ۱-۸-۱-۱ جاذبهای معدنی ۲۰
- ۱-۸-۱-۲ جاذبهای آلی ۲۱
- ۱-۸-۱-۳ بیوجاذبها ۲۲
- ۱-۸-۱-۹ فعال سازی بیوجاذبها ۲۲
- ۱-۹-۱ فعال سازی فیزیکی ۲۳
- ۱-۹-۲ فعال سازی شیمیایی ۲۳
- ۱-۱۰-۱ مروری بر کارهای انجام شده ۲۵
- ۱-۱۱-۱ اهداف تحقیق ۲۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ مواد شیمیایی ۳۰
- ۲-۲ دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده در این پروژه ۳۱
- ۳-۲ آماده سازی محلول ها ۳۳
- ۴-۲ تهیه جاذب مغناطیسی ۳۳
- ۵-۲ حذف یونهای فلزات سنگین با استفاده از جاذب تهیه شده ۳۴

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۴-۳ تهیه جاذب مغناطیسی از ضایعات دورریز درخت نخل خرما برای حذف سرب و کادمیم ۳۶
- ۱-۴-۳ نوآوری تحقیق ۳۶
- ۲-۴-۳ تهیه جاذب ۳۶
- ۱-۲-۴-۳ شستشو و فعالسازی جاذب ۳۶
- ۲-۲-۴-۳ مغناطیسی نمودن جاذب ۳۷
- ۳-۴-۳ مشخصه یابی جاذب ۳۷
- ۱-۳-۴-۳ بررسی طیف FT-IR ۳۷
- ۲-۳-۴-۳ بررسی طیف XRD ۳۸
- ۳-۳-۴-۳ بررسی تصاویر SEM ۴۰
- ۴-۳-۴-۳ بررسی خواص مغناطیسی ۴۱
- ۵-۳-۴-۳ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک ۴۲
- ۴-۴-۳ انجام آزمایش های جذب و بررسی تاثیر عوامل تاثیرگذار ۴۳

- ۴۴ بررسی تاثیر pH و pHpzc ۱-۴-۴-۳
- ۴۶ بررسی مقدار جاذب ۲-۴-۴-۳
- ۴۸ بررسی غلظت ۳-۴-۴-۳
- ۵۰ بررسی ایزوترم‌های جذب ۳-۴-۴-۳
- ۵۷ بررسی سینتیک جذب ۵-۴-۳
- ۶۱ بررسی‌های ترمودینامیکی ۶-۴-۳
- ۶۵ بررسی قابلیت بازیابی جاذب ۷-۴-۳
- ۶۶ بررسی قدرت یونی ۸-۴-۳
- ۶۷ بررسی اثر مزاحمت یونها ۹-۴-۳
- ۶۹ بررسی کارایی جاذب جهت حذف همزمان سرب و کادمیم در آب شهر ۱۰-۴-۳
- ۷۱ نتیجه‌گیری ۱۱-۴-۳
- ۷۳ آینده‌نگری ۱۲-۴-۳
- ۷۴ تهیه جاذب مغناطیسی از چوب میوه گردو برای حذف سرب ۵-۳
- ۷۴ نوآوری تحقیق ۱-۵-۳
- ۷۴ تهیه جاذب ۲-۵-۳
- ۷۴ شستشو و فعال‌سازی جاذب ۱-۲-۵-۳
- ۷۵ مغناطیسی نمودن جاذب ۲-۲-۵-۳
- ۷۵ مشخصه‌یابی جاذب ۳-۵-۳
- ۷۵ بررسی طیف XRD ۱-۳-۵-۳
- ۷۷ بررسی تصاویر FESEM ۲-۳-۵-۳
- ۸۰ بررسی طیف FT-IR ۳-۳-۵-۳
- ۸۲ بررسی اثر زمان پودر کردن و فعال‌سازی جاذب ۴-۳-۵-۳

- ۳-۵-۳ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pHpzc) جاذب ۸۴
- ۳-۵-۴ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی تاثیر عوامل تاثیرگذار ۸۵
- ۳-۵-۴-۱ بررسی تاثیر التراسونیک ۸۵
- ۳-۵-۴-۲ بررسی تاثیر pH و pH_{zpc} بر روی جذب ۸۷
- ۳-۵-۴-۳ بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز ۸۹
- ۳-۵-۴-۴ بررسی غلظت اولیه فلز سرب ۹۰
- ۳-۵-۴-۵ بررسی اثر دما ۹۲
- ۳-۵-۴-۶ بررسی ظرفیت جذب جاذب و ایزوترم‌های مربوطه ۹۳
- ۳-۵-۵-۵ بررسی سینتیک جذب ۹۷
- ۳-۵-۶-۶ بررسی ترمودینامیک جذب ۱۰۱
- ۳-۵-۷-۷ بررسی قدرت یونی ۱۰۳
- ۳-۵-۸-۸ بررسی اثر مزاحمت یون‌ها ۱۰۴
- ۳-۵-۹-۹ بررسی قابلیت بازیابی جاذب ۱۰۵
- ۳-۵-۱۰-۱۰ استفاده از جاذب برای نمونه حقیقی ۱۰۷
- ۳-۵-۱۱-۱۱ نتیجه‌گیری ۱۰۸
- ۳-۵-۱۲-۱۲ آینده‌نگری ۱۰۹
- ۳-۶-۶ تهیه جاذب مغناطیسی از چوب شاخه‌های دورریز درخت گردو برای حذف همزمان فلزات کادمیم، روی و نیکل ۱۱۰
- ۳-۶-۱ نوآوری تحقیق ۱۱۰
- ۳-۶-۲ تهیه جاذب ۱۱۰
- ۳-۶-۱-۲ شستشو و فعال‌سازی جاذب ۱۱۰
- ۳-۶-۲-۲ مغناطیسی نمودن جاذب ۱۱۱

- ۱۱۱ ۳-۶-۳ مشخصه‌یابی جاذب
- ۱۱۱ ۱-۳-۶-۳ بررسی طیف XRD
- ۱۱۳ ۲-۳-۶-۳ بررسی تصاویر FESEM
- ۱۱۵ ۳-۳-۶-۳ بررسی طیف FT-IR
- ۱۱۶ ۴-۳-۶-۳ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pHpzc) جاذب
- ۱۱۷ ۴-۶-۳ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی تاثیر عوامل تاثیرگذار
- ۱۱۸ ۱-۴-۶-۳ بررسی تاثیر pH و pHpzc بر روی جذب
- ۱۱۹ ۲-۴-۶-۳ بررسی اثر مقدار جاذب بر روی حذف همزمان فلز
- ۱۲۱ ۵-۶-۳ بررسی ظرفیت جذب
- ۱۲۱ ۱-۵-۶-۳ ظرفیت جذب فلز در سیستم یک‌جزئی
- ۱۲۳ ۲-۵-۶-۳ ظرفیت جذب فلز در سیستم دو‌جزئی
- ۱۲۵ ۳-۵-۶-۳ ظرفیت جذب فلز در سیستم سه‌جزئی
- ۱۲۷ ۶-۶-۳ بررسی اثر دما
- ۱۳۰ ۷-۶-۳ بررسی ترمودینامیک جذب
- ۱۳۸ ۸-۶-۳ بررسی سینتیک واکنش
- ۱۴۲ ۹-۶-۳ بررسی قدرت یونی
- ۱۴۴ ۱۰-۶-۳ بررسی قابلیت بازیابی جاذب
- ۱۴۵ ۱۱-۶-۳ نتیجه‌گیری
- ۱۴۶ ۱۲-۶-۳ آینده‌نگری
- ۷-۳ تهیه جاذب طبیعی زئولیت با استفاده از سیلیس استخراج شده از ساقه جارو برای حذف
- ۱۴۷ سرب و کادمیم
- ۱۴۷ ۱-۷-۳ نوآوری تحقیق

۱۴۷ تهیه جاذب ۲-۷-۳
۱۴۷ استخراج سیلیس از ساقه جارو ۱-۲-۷-۳
۱۴۸ تهیه زئولیت مغناطیسی ۲-۲-۷-۳
۱۴۹ مشخصه‌یابی جاذب ۳-۷-۳
۱۴۹ بررسی طیف XRF ۱-۳-۷-۳
۱۵۰ بررسی طیف XRD ۲-۳-۷-۳
۱۵۲ FESEM تصاویر ۳-۳-۷-۳
۱۵۴ FT-IR طیف ۴-۳-۷-۳
۱۵۵ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pH _{zpc}) جاذب ۵-۳-۷-۳
۱۵۶ انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی شرایط سنتز زئولیت مغناطیسی ۴-۷-۳
۱۵۹ بهینه‌سازی شرایط سنتز زئولیت مغناطیسی ۱-۴-۷-۳
۱۶۹ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی عوامل تاثیرگذار ۵-۷-۳
۱۶۹ بررسی تاثیر pH و pH _{zpc} بر روی جذب ۱-۵-۷-۳
۱۷۱ بررسی تاثیر مقدار جاذب ۲-۵-۷-۳
۱۷۲ بررسی ظرفیت جذب در سیستم یک‌جزئی ۳-۵-۷-۳
۱۷۳ بررسی ظرفیت جذب در سیستم دوجزئی ۴-۵-۷-۳
۱۷۵ بررسی سینتیک واکنش ۶-۷-۳
۱۷۹ بررسی‌های ترمودینامیکی ۷-۷-۳
۱۸۳ بررسی قدرت یونی ۸-۷-۳
۱۸۵ بررسی قابلیت بازیابی جاذب ۹-۷-۳
۱۸۶ نتیجه‌گیری ۱۰-۷-۳
۱۸۷ آینده‌نگری ۱۱-۷-۳
۱۸۸ پیوست

مراجع ۲۱۰

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی. ۳۰
- جدول ۲-۲) شرایط دستگاه جذب اتمی برای عناصر مورد بررسی ۳۱
- جدول ۱-۳) مقادیر مربوط به ثابت‌های ایزوترم و مقدار R^2 برای فلز سرب ۵۲
- جدول ۲-۳) مقادیر مربوط به ثابت‌های ایزوترم و مقدار R^2 برای فلز کادمیم ۵۴
- جدول ۳-۳) مقادیر بدست آمده برای R_L در غلظت‌های مختلف کادمیم ۵۵
- جدول ۴-۳) نتایج حاصل از بررسی ایزوترم حذف همزمان دو عنصر سرب و کادمیم ۵۶
- جدول ۵-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول و دوم فلز سرب ۵۹
- جدول ۶-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول و دوم فلز کادمیم ۶۰
- جدول ۷-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف ۶۱
- جدول ۸-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف ۶۲
- جدول ۹-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف ۶۳
- جدول ۱۰-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف ۶۴
- جدول ۱۱-۳) بررسی اثر مزاحمت یونها بر میزان حذف فلز سرب. شرایط: اضافه نمودن یون سرب و کادمیم (با غلظت‌های به ترتیب $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ و $50/0 \text{ mg L}^{-1}$)، مقدار جاذب $100/0$ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن $15/0$ دقیقه، دمای $25/0^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 5/3$ ۶۸
- جدول ۱۲-۳) بررسی اثر مزاحمت یونها بر میزان حذف فلز کادمیم. شرایط: اضافه نمودن یون سرب و کادمیم (با غلظت‌های به ترتیب $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ و $50/0 \text{ mg L}^{-1}$)، مقدار جاذب $100/0$ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن $15/0$ دقیقه، دمای $25/0^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 5/3$ ۶۹

جدول ۳-۱۳) داده‌های مربوط به بررسی کارآیی جاذب در میزان حذف فلز کادمیم در آب مقطر و آب شهر.....	۷۱
جدول ۳-۱۴) مقایسه جذب فلز کادمیم با استفاده از جاذب‌های طبیعی.....	۷۲
جدول ۳-۱۵) مقایسه جذب فلز سرب با استفاده از جاذب‌های طبیعی.....	۷۳
جدول ۳-۱۶) نتایج آنالیز کمی EDS مربوط به WS و MWS.....	۸۰
جدول ۳-۱۷) ارتباط بین pH محلول و گونه سرب.....	۸۸
جدول ۳-۱۸) مقادیر پارامترهای لانگمویر.....	۹۵
جدول ۳-۱۹) مقادیر بدست آمده R_L در غلظت‌های مختلف سرب.....	۹۶
جدول ۳-۲۰) مقادیر مربوط به پارامترهای ایزوترم فروندلیچ.....	۹۷
جدول ۳-۲۱) مقادیر پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و دوم جذب یونهای سرب.....	۹۸
جدول ۳-۲۲) مقایسه ظرفیت جذب ماکسیمم (q_{max}) جاذب MWS و زمان به تعادل رسیدن حذف فلز بر روی جاذب، در مقایسه با سایر بیوجاذبها.....	۱۰۰
جدول ۳-۲۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای سرب در دماهای مختلف.....	۱۰۱
جدول ۳-۲۴) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف.....	۱۰۲
جدول ۳-۲۵) بررسی اثر مزاحمت یونها بر میزان حذف فلز. شرایط: اضافه نمودن یون با غلظت $1000/0 \text{ mg L}^{-1}$ به محلول حاوی سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، $5/0$ pH = و دما $25/0 \text{ }^\circ\text{C}$	۱۰۵
جدول ۳-۲۶) مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای سه فلز در سیستم‌های تک‌جزئی.....	۱۲۲
جدول ۳-۲۷) مقادیر غلظت‌ها برای سیستم‌های دوجزئی.....	۱۲۳

- جدول ۳-۲۸) پارامترهای ایزوترم لانگمویر در سیستم‌های دوجزئی کادمیم، روی و نیکل. ۱۲۴
- جدول ۳-۲۹) مقادیر غلظت‌های اولیه در سیستم‌های سه‌جزئی..... ۱۲۵
- جدول ۳-۳۰) مقادیر مربوط به ایزوترم لانگمویر در سیستم‌های سه‌جزئی..... ۱۲۶
- جدول ۳-۳۱) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای کادمیم در دماهای مختلف..... ۱۳۱
- جدول ۳-۳۲) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف..... ۱۳۲
- جدول ۳-۳۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای روی در دماهای مختلف..... ۱۳۳
- جدول ۳-۳۴) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای روی در دماهای مختلف..... ۱۳۴
- جدول ۳-۳۵) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای نیکل در دماهای مختلف..... ۱۳۶
- جدول ۳-۳۶) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای نیکل در دماهای مختلف..... ۱۳۷
- جدول ۳-۳۷) پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای سه عنصر کادمیم، روی و نیکل..... ۱۴۱
- جدول ۳-۳۸) مقایسه ظرفیت جذب و همچنین زمان رسیدن به تعادل جاذب MWW با سایر بیوجاذب ها..... ۱۴۲
- جدول ۳-۳۹) آنالیز XRF مربوط به خاکستر حاصل از سوزاندن ساقه جارو..... ۱۴۹
- جدول ۳-۴۰) آنالیز EDS گرفته شده از نمونه زئولیت و MZ..... ۱۵۴
- جدول ۳-۴۱) بهینه‌سازی شرایط سنتز زئولیت مغناطیسی..... ۱۵۷
- جدول ۳-۴۲) تاثیر Fe_3O_4 بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز..... ۱۶۰

- جدول ۳-۴۳) تاثیر نسبت Si/Al بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز ۱۶۲
- جدول ۳-۴۴) تاثیر نسبت Na_2O/SiO_2 بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز ... ۱۶۴
- جدول ۳-۴۵) تاثیر نسبت H_2O/Na_2O بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.... ۱۶۵
- جدول ۳-۴۶) تاثیر زمان تشکیل زئولیت بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز... ۱۶۶
- جدول ۳-۴۷) تاثیر دمای تشکیل زئولیت بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز. ۱۶۹
- جدول ۳-۴۸) مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای سرب و کادمیم در سیستم‌های تک جزئی
۱۷۳
- جدول ۳-۴۹) مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای سرب و کادمیم در سیستم‌های دوجزئی
۱۷۴
- جدول ۳-۵۰) پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای دو عنصر سرب و
کادمیم ۱۷۷
- جدول ۳-۵۱) مقایسه ظرفیت جذب فلز سرب و همچنین زمان رسیدن به تعادل جاذب MZ با
سایر زئولیت‌های با منبع طبیعی ۱۷۸
- جدول ۳-۵۲) مقایسه ظرفیت جذب فلز کادمیم و همچنین زمان رسیدن به تعادل جاذب MZ
با سایر زئولیت‌های با منبع طبیعی ۱۷۹
- جدول ۳-۵۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای سرب در دماهای
مختلف ۱۸۰
- جدول ۳-۵۴) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف
..... ۱۸۱
- جدول ۳-۵۵) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای کادمیم در دماهای
مختلف ۱۸۲
- جدول ۳-۵۶) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف
..... ۱۸۳

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) نمودار تاثیر فعال‌سازی با استفاده از محلول سدیم‌هیدروکسید بر میزان حذف، الف) استفاده از جاذب بدون فعال‌سازی ((▲) کادمیم، (□) استرانسیم). ب) استفاده از جاذب فعال-سازی شده با محلول سدیم‌هیدروکسید ((Δ) کادمیم، (□) استرانسیم)..... ۲۴
- شکل (۱-۳) طیف FT-IR مربوط به جاذب حاصل از شاخ و برگ دورریز خرما، قبل و بعد از مغناطیسی شدن..... ۳۸
- شکل (۲-۳) طیف XRD مربوط به جاذب حاصل از برگ دورریز خرما، الف) قبل از مغناطیسی شدن، ب) بعد از مغناطیسی شدن و ج) Fe_3O_4 مرجع..... ۳۹
- شکل (۳-۳) تصاویر SEM مربوط به جاذب تهیه شده از برگ درخت خرما. الف) قبل از مغناطیسی شدن، ب) بعد از مغناطیسی شدن..... ۴۰
- شکل (۴-۳) آنالیز VSM جاذب مغناطیسی. الف) قبل از استفاده برای حذف یونهای سرب و کادمیم، ب) بعد از ۵ بار استفاده و شستشوی متوالی با اسید رقیق برای حذف یونها..... ۴۲
- شکل (۵-۳) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه..... ۴۳
- شکل (۶-۳) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف فلز سرب و کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی سرب و کادمیم با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی‌گرم، زمان هم‌خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C..... ۴۶
- شکل (۷-۳) بررسی تاثیر مقدار جاذب بر الف) میزان حذف فلز سرب و کادمیم، ب) مقدار ظرفیت جذب فلز سرب و کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب، pH= ۵/۳، زمان هم‌خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C..... ۴۷

شکل ۳-۸) نمودار تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز سرب و کادمیم در سیستم تک جزئی شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب و کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، زمان هم خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$ ۴۸

شکل ۳-۹) نمودار لانگمویر برای حذف فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت های مختلف سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، زمان هم خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$ ۴۹

شکل ۳-۱۰) نمودار فروندلیچ برای حذف فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت های مختلف سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، زمان هم خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$ ۵۲

شکل ۳-۱۱) نمودار ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت های مختلف کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، زمان هم خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$ ۵۳

شکل ۳-۱۲) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت های مختلف سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، زمان هم خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$ ۵۴

شکل ۳-۱۳) نمودار تغییرات مقدار حذف یونهای سرب در برابر زمان. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، دما $25^{\circ}C$ ۵۸

شکل ۳-۱۴) نمودار سینتیک شبه مرتبه اول و شبه دوم فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH = 5/3$ ، دما $25^{\circ}C$... ۵۸

شکل ۳-۱۵) نمودار تغییرات مقدار حذف یونهای کادمیم در برابر زمان. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH = ۵/۳، دما °C ۲۵ ۵۹

شکل ۳-۱۶) نمودار سینتیک شبه مرتبه اول و دوم فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH = ۵/۳، دما °C ۲۵ .. ۶۰

شکل ۳-۱۷) نمودار مقادیر lnk در برابر ۱/T برای فلز سرب. ۵۰/۰ میلی لیتر محلول حاوی یونهای سرب در سیستم تک جزئی با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH = ۵/۳ ۶۲

شکل ۳-۱۸) نمودار مقادیر lnk در برابر ۱/T برای فلز کادمیم. ۵۰/۰ میلی لیتر محلول حاوی یونهای کادمیم در سیستم تک جزئی با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH = ۵/۳ ۶۴

شکل ۳-۱۹) بررسی قابلیت بازیابی جاذب. شرایط ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب و کادمیم با غلظت ۵۰/۰ mg L⁻¹، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی گرم، زمان همزدن ۱۵/۰ دقیقه، دمای °C ۲۵/۰ و pH = ۵/۳ ۶۶

شکل ۳-۲۰) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف همزمان یونهای سرب و کادمیم. ۶۷

شکل ۳-۲۱) بررسی کارایی جاذب در میزان حذف فلز کادمیم. الف) آب مقطر، ب) آب شهر. شرایط: اضافه نمودن یون سرب و کادمیم با غلظت ۵۰/۰ mg L⁻¹، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی گرم، زمان همزدن ۳۰/۰ دقیقه، دمای °C ۲۵/۰ و pH = ۵/۳ ۷۰

شکل ۳-۲۲) الگوهای XRD مربوط به الف: WS، ب: MWS و ج: Fe₃O₄ استاندارد. ۷۷

شکل ۳-۲۳) تصاویر جداسازی جاذب از فاز مایع با استفاده از یک آهنربا (الف و ب). تصاویر FESEM برای WS: قبل از فعالسازی (ج)، بعد از فعالسازی (د) و MWS (چ). ۷۹

شکل ۳-۲۴) آنالیز EDS تهیه شده برای WS و MWS ۸۰

- شکل ۳-۲۵) طیف FT-IR مربوط به WS و MWS ۸۱
- شکل ۳-۲۶) طیف FT-IR گرفته شده از جاذب، قبل و بعد از حذف فلز سرب ۸۲
- شکل ۳-۲۷) بررسی اثر زمان خردایش آسیاب گلوله‌ای بر روی ظرفیت جذب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $1/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$ ۸۳
- شکل ۳-۲۸) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه. ۸۵
- شکل ۳-۲۹) نمودار مقایسه میزان حذف و مقدار جذب سرب در حالت استفاده از التراسونیک و بدون استفاده از التراسونیک. ۸۶
- شکل ۳-۳۰) تاثیر مقدار pH بر میزان ظرفیت جذب فلز. شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $1/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ ۸۸
- شکل ۳-۳۱) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز و ظرفیت جذب جاذب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$ ۸۹
- شکل ۳-۳۲) نمودار تغییرات میزان حذف فلز در برابر تغییر غلظت اولیه. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ ۹۰
- شکل ۳-۳۳) نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت اولیه. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$ ۹۱

شکل ۳-۳۴) نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بصورت تابعی از زمان در غلظت‌های اولیه ۲۵/۰، ۵۰/۰، ۷۵/۰، ۱۰۰/۰ و 150 mg L^{-1} فلز سرب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$ ۹۱

شکل ۳-۳۵) نمودار تاثیر دما بر ظرفیت جذب جاذب در غلظت‌های مختلف. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما و $5/3$ $\text{pH} = 92$

شکل ۳-۳۶) نمودار ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز سرب با استفاده از MWS. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ $\text{pH} = 93$

شکل ۳-۳۷) نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر اساس تغییر غلظت تعادلی. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ $\text{pH} = 94$

شکل ۳-۳۸) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز سرب با استفاده از MWW. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ $\text{pH} = 96$

شکل ۳-۳۹) نمودارهای سینتیکی جذب یونهای سرب. الف) شبه مرتبه اول، ب) شبه مرتبه دوم. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ $\text{pH} = 98$

شکل ۳-۴۰) نمودار تغییرات ظرفیت جذب در برابر تغییرات زمان. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۶/۰ دقیقه، دما 25°C و $5/3$ $\text{pH} = 99$

- شکل ۳-۴۱) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز سرب. محلول سرب با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم برلیتر، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه و pH برابر با ۵/۰ ... ۱۰۲
- شکل ۳-۴۲) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف یونهای سرب. ۱۰۴
- شکل ۳-۴۳) بررسی قابلیت بازیابی جاذب MWS. ۱۰۶
- شکل ۳-۴۴) نمودار حذف سرب از نمونه پساب کارخانه باتری‌سازی. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی-لیتر محلول حقیقی سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۱۰/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$. ۱۰۸
- شکل ۳-۴۵) الگوی XRD مربوط به نمونه جاذب، الف) بعد و ب) قبل از مغناطیسی شدن ۱۱۲
- شکل ۳-۴۶) تصاویر FESEM مربوط به الف) WW و ب) MWW. آنالیز EDS مربوط به ج) WW و د) MWW. ۱۱۴
- شکل ۳-۴۷) جدا شدن ذرات جاذب از درون محلول پس از عمل جذب، با استفاده از یک آهنربا. ۱۱۴
- شکل ۳-۴۸) طیف FT-IR مربوط به MWW (الف) و WW (ب). ۱۱۶
- شکل ۳-۴۹) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه. ۱۱۷
- شکل ۳-۵۰) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف همزمان سه فلز سنگین. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما 25°C . ۱۱۹
- شکل ۳-۵۱) بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف همزمان سه فلز سنگین. شرایط: mL ۵۰/۰ محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). $\text{pH} = 7/0$ ، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما 25°C . ۱۲۰

شکل ۳-۵۲) بررسی ایزوترم لانگمویر مربوط به حذف سه فلز سنگین در سیستم تک‌جزئی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی، $pH = 7/0$ ، مقدار جاذب mg ۲۰۰/۰، زمان هم‌زدن ۶/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$ ۱۲۲

شکل ۳-۵۳) نمودار بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MWW ۲۰۰/۰ mg، زمان هم‌زدن ۶/۰ دقیقه، $pH = 7/0$ ۱۲۸

شکل ۳-۵۴) نمودار بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MWW ۲۰۰ mg، زمان هم‌زدن ۶ دقیقه، $pH = 7/0$ ۱۲۹

شکل ۳-۵۵) نمودار بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($75/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MWW ۲۰۰/۰ mg، زمان هم‌زدن ۶ دقیقه، $pH = 7/0$ ۱۳۰

شکل ۳-۵۶) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) در سیستم‌های سه‌جزئی، mg ۲۰۰,۰ جاذب MWW، زمان هم‌خوردن ۶ دقیقه و $pH = 7/0$ ۱۳۲

شکل ۳-۵۷) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) در سیستم‌های سه‌جزئی، mg ۲۰۰,۰ جاذب MWW، زمان هم‌خوردن ۶ دقیقه و $pH = 7/0$ ۱۳۴

شکل ۳-۵۸) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز نیکل. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) در سیستم‌های سه‌جزئی، mg ۲۰۰/۰ جاذب MWW، زمان هم‌خوردن ۶ دقیقه و $pH = 7/0$ ۱۳۶

- شکل ۳-۵۹) نمودارهای سینتیکی جذب یون کادمیم. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$)، ۲۰۰/۰ mg جذب MWW، زمان هم زدن ۶ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$ ۱۳۹
- شکل ۳-۶۰) نمودارهای سینتیکی جذب یون روی. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$)، ۲۰۰ mg جذب MWW، زمان هم زدن ۶ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$ ۱۳۹
- شکل ۳-۶۱) نمودارهای سینتیکی جذب یون نیکل. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$)، ۲۰۰ mg جذب MWW، زمان هم زدن ۶ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$ ۱۴۰
- شکل ۳-۶۲) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف همزمان یونهای کادمیم، روی و نیکل ۱۴۴
- شکل ۳-۶۳) قابلیت بازیابی جذب MWW. ۱۴۵
- شکل ۳-۶۴) الگوهای XRD مربوط به الف: MZ، ب: Fe_3O_4 ، ج: زئولیت غیرمغناطیسی. د: جدایش جذب مغناطیسی از فاز آبی با استفاده از یک آهنربا. ۱۵۱
- شکل ۳-۶۵) تصاویر FESEM مربوط به زئولیت، الف: قبل و ب: بعد از مغناطیسی شدن. آنالیز EDS مربوط به ج: قبل و د: بعد از مغناطیسی شدن. ۱۵۳
- شکل ۳-۶۶) طیف FT-IR مربوط به زئولیت مغناطیسی (MZ) و زئولیت غیرمغناطیسی (Z). ۱۵۵
- شکل ۳-۶۷) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه. ۱۵۶

شکل ۳-۶۸) بررسی تاثیر درصد Fe_3O_4 بارگذاری شده بر روی جاذب زئولیت بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$.. ۱۶۰

شکل ۳-۶۹) بررسی تاثیر نسبت Si/Al بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی - گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$ ۱۶۲

شکل ۳-۷۰) بررسی تاثیر نسبت Na_2O/SiO_2 بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$ ۱۶۳

شکل ۳-۷۱) بررسی تاثیر نسبت H_2O/Na_2O بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$ ۱۶۵

شکل ۳-۷۲) بررسی تاثیر زمان تشکیل زئولیت بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$ ۱۶۷

شکل ۳-۷۳) بررسی تاثیر دمای تشکیل زئولیت بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$ ۱۶۸

شکل ۳-۷۴) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف فلز. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۱۰/۰ دقیقه. ۱۷۰

شکل ۳-۷۵) بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان هم خوردن ۱۰/۰ دقیقه و $pH = 5/4$ ۱۷۱

شکل ۳-۷۶) نمودار مربوط به ایزوترم لانگمویر برای حذف الف) سرب و ب) کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی-گرم، زمان هم خوردن ۱۰/۰ دقیقه و $pH = 5/4$ ۱۷۲

شکل ۳-۷۷) نمودارهای سینتیکی جذب یون سرب. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۱۷۵

شکل ۳-۷۸) نمودارهای سینتیکی جذب یون کادمیم. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۱۷۶

شکل ۳-۷۹) تغییرات میزان حذف سرب و کادمیم با گذشت زمان. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۱۷۸

شکل ۳-۸۰) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی گرم و pH برابر با ۵/۴ .. ۱۸۰

شکل ۳-۸۱) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی گرم و pH برابر با ۵/۴ ... ۱۸۲

شکل ۳-۸۲) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف همزمان یونهای سرب و کادمیم... ۱۸۴

شکل ۳-۸۳) بررسی قابلیت بازیابی جاذب. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۱۸۶

فصل اول:

مقدمه و تئوری

ذخیره آب امروزه به عنوان یک نیاز ضروری تضمین کننده آینده حیات بشر و کره زمین است. با رشد جمعیت و همچنین رشد علم و تکنولوژی، جهان ما در حال رسیدن به افق بالایی است، اما هزینه‌ای که بابت آن می‌پردازیم بشدت در حال افزایش است. طبق گزارش توسعه آب سازمان ملل^۱ سه بخش کشاورزی، صنعت و مصارف خانگی به ترتیب ۷۰، ۲۲ و ۸ درصد از مصرف کل آب شیرین را به خود اختصاص داده‌اند، که مقدار مصرف در این بخش‌ها بشدت در حال افزایش است. در نتیجه این مصرف زیاد و با توجه به ورود بسیاری از آلاینده‌ها به آب، مقدار زیادی پساب^۲ تولید شده که وارد چرخه محیط زیست می‌گردد. یکی از مهمترین این آلاینده‌ها که موجب آلوده شدن آب می‌گردد فلزات سنگین می‌باشند، که بر خلاف بسیاری از آلاینده‌ها، تجزیه پذیر نیستند و می‌توانند در محیط تجمع پیدا کنند و مشکلات زیادی را برای محیط زیست بوجود آورند [۱،۲].

بر اساس گزارش آژانس محافظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا^۳، در بین فلزات سنگین با توجه به میزان سمیت و مقدار استفاده در صنایع مختلف، اولویت حذف در بین فلزات سنگین مربوط به فلزات جیوه، سرب، کادمیم، روی، نیکل و مس می‌باشد [۳].

مطالعه و تحقیقات بسیاری برای غلبه بر مشکلات روزافزون زیست محیطی مربوط به فلزات سنگین به کار برده شده است، در عین حال جهت کاربردی شدن این مطالعات، در نظر گرفتن صرفه اقتصادی روش، ابزار و موادی که به کار می‌رود امری اجتناب‌ناپذیر خواهد بود.

¹ United Nations World Water Development Report UNESCO

² Wastewater

³ US Environmental Protection Agency

۲-۱ آلودگی آب با انواع فلزات سنگین

طبق تعریف ارائه شده، فلز سنگین به عنصری گفته می‌شود که وزن اتمی آن $۶۳/۵$ تا $۲۰۰/۶$ و وزن مخصوص آن بیشتر از $۵/۰ \text{ g cm}^{-3}$ باشد. بنابراین فلزات جیوه، سرب، کادمیم، روی، نیکل و مس جزو فلزات سنگین می‌باشند. وجود برخی از این فلزات مانند روی در مقادیر بسیار جزئی برای سلامت انسان مفید است، اما با زیاد شدن میزان غلظت، این عناصر می‌توانند موجب بروز مشکلات جدی برای انسان شوند. در اینجا برای هر یک از عناصری که مورد بررسی قرار خواهند گرفت، توضیحات مختصری بیان می‌شود.

۱-۲-۱ سرب

وجود این عنصر در بدن می‌تواند موجب ایجاد مشکلات عصبی گردد. همچنین می‌تواند باعث آسیب به کلیه، کبد و سیستم تولید مثل گردد و عملکرد مغز را مختل کند. علائم مربوط به مسمومیت ایجاد شده با این فلز سنگین شامل کم خونی، سردرد، سرگیجه، ضعف عضلات، توهم و ... می‌باشد. سرب برای سایر موجودات زنده هم بسیار مضر است، به عنوان مثال بسیاری از آبزیان در غلظت سرب بالای $۰/۳$ میلی‌گرم بر لیتر قادر به ادامه حیات نیستند.

۱-۲-۲ کادمیم

کادمیم عنصری بسیار سمی است. بطوریکه ۲ گرم از آن می‌تواند انسان را از پا درآورد. این عنصر به عنوان یک عامل ایجاد کننده سرطان معرفی شده است. از علایم ایجاد شده بوسیله کادمیم می‌توان به ایجاد تنگی نفس، کاهش وزن و ... اشاره نمود.

۱-۲-۳ نیکل

این عنصر نیز همانند بسیاری از فلزات سنگین می‌تواند باعث ایجاد سرطان گردد. وجود این عنصر در مقادیرهای جزئی می‌تواند علاوه بر ایجاد مشکلات کلیوی، باعث بروز مشکلات گوارشی، پوستی و ... گردد.

۱-۲-۴ روی

این عنصر می‌تواند در مقادیرهای بسیار کم برای انسان و بسیاری از گیاهان مفید باشد. زیرا در فرآیندهای بیولوژیکی و بیوشیمیایی بافت زنده نقش اساسی دارد. اما غلظت‌های بالای این عنصر باعث ایجاد مشکلات زیادی برای سلامتی انسان می‌گردد. این مشکلات شامل دل‌درد، حالت تهوع، کم‌خونی و ناراحتی‌های پوستی می‌باشد [۴].

۱-۳ حذف فلزات سنگین

وجود فلزات سنگین در منابع آبی از جمله مشکلاتی است که بسیاری از جوامع با آن روبرو بوده‌اند. این عناصر با توجه به خاصیت تجزیه‌ناپذیری که دارند می‌توانند مدت زیادی در بافتهای بدن انسان و سایر موجودات تجمع پیدا کرده و موجب بروز مشکلاتی شوند. برای حذف این عناصر از منابع آبی روشهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته است.

۱-۳-۱ انواع روش های حذف فلزات

۱-۳-۱-۱ رسوب دهی

در این روش برای حذف فلز مورد نظر از عوامل رسوب دهنده استفاده می شود، که در نهایت فلز مورد نظر تشکیل فرم های هیدروکسید، سولفید، سولفات، کربنات و ... را می دهد و یا به فرم کمپلکس قابل جداسازی از فاز مایع می باشد. از مزایای این روش می توان به سادگی آن اشاره کرد. از جمله معایب این روش این است که مقدار زیادی رسوبات بصورت لجن تولید خواهد شد که هزینه دفع آن نیز به نسبت بالا خواهد بود. بطور کلی در عمل و در مقیاس بزرگ این روش کارایی چندانی ندارد [۵].

۱-۳-۱-۲ تعویض یون

در این روش، تعویض یون، بین یک الکترولیت و الکترولیت دیگر و یا بین یک الکترولیت و یک ترکیب کمپلکسی دیگر صورت می گیرد. تعویض کننده های یون شامل رزین های مبادله گر، زئولیت ها و ... می باشند که شامل تعویض کننده های آنیونی و کاتیونی می باشند. این روش یکی از روش های پرهزینه برای استفاده در فرآیند حذف فلزات محسوب شده و بویژه زمانیکه در مقیاس های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد و همچنین در مواقعی که حذف فلزات با غلظت های پایین مد نظر باشد، کارایی بالایی ندارند.

۱-۳-۱-۳ اسمز معکوس

در این روش از غشای نیم تراوا (که تنها آب از آن عبور می کند) برای عاری ساختن فاز آبی از یون های فلزی استفاده می شود. در این فرآیند غشای مورد نظر در بین دو محلول با غلظت متفاوت از یون فلزی قرار می گیرد. در حالت عادی نفوذ آب از محلول رقیق تر به سمت غلیظ تر می باشد. اما در هنگام استفاده از این روش با اعمال فشار به محلول غلیظ تر، فشاری در جهت عکس فشار اسمزی ایجاد

می‌شود که این فرآیند باعث ایجاد اختلاف بیشتر در غلظت‌های دو طرف غشا می‌گردد. تغییر در غلظت‌ها تا برابر شدن فشار در دو سمت غشای نیم‌تراوا ادامه خواهد داشت. از مزایای این روش می‌توان به مصرف کم مواد شیمیایی و در نتیجه میزان کم مواد جامد بوجود آمده اشاره کرد. عیب عمده این روش هزینه بالای مربوط به سرمایه‌گذاری اولیه و همچنین نگهداری و تعمیرات مربوط به تجهیزات آن می‌باشد. قابل ذکر است، غشاهایی که در این روش استفاده می‌شود بسیار گران‌قیمت بوده و به شدت نسبت به آلودگی‌های شیمیایی و میکروبی حساس هستند [۵].

۱-۳-۱ روش‌های الکتروشیمیایی

الکترودیالیز به عنوان یکی از روش‌های الکتروشیمیایی کاربرد نسبتاً زیادی در حذف فلزات دارد. در این روش حذف، صفحه‌های غشایی زیادی به فواصل مشخص در کنار هم قرار داده می‌شوند و در انتهای این صفحات الکترودها قرار دارند که با استفاده از ایجاد یک میدان الکتریکی یون‌های فلزی به سمت الکترودهای با بار مخالف حرکت کرده و در حین حرکت و عبور از برخی از غشاها در یک سمت غشاهای تبادل آنیونی (غشای مثبت) تجمع می‌یابند و سپس آن‌ها را از فاز آبی جدا می‌کنند. بطور کلی در این روش مواد شیمیایی زیادی مصرف نمی‌شود و همچنین این روش می‌تواند خیلی از فلزات را بطور انتخاب‌پذیری حذف نماید. عیب عمده در این روش هزینه بالای تعویض غشاها و الکترودها می‌باشد [۵].

¹ Membrane

۱-۳-۱-۵ استخراج (حذف) با حلال

استخراج مایع-مایع یا استخراج با حلال، نتیجه توزیع غیریکنواخت یون یا مولکول در دو فاز غیرقابل امتزاج پذیر می‌باشد، که یکی از فازها معمولاً آبی است. این روش می‌تواند به صورت ساده انجام شود، که در آن با توجه به حلالیت گونه حذف شونده استخراج صورت گرفته و یا اینکه با استفاده از استخراج تسهیل شده صورت گیرد که در آن یک عامل کمپلکس‌دهنده (لیگاند) اضافه شده و باعث افزایش خاصیت چربی‌دوستی گونه مورد نظر می‌شود. جدایی ناقص فازها و نیاز به حجم احتمالاً بالای حلال آلی که ممکن است با محیط زیست نیز سازگار نباشد، می‌تواند از جمله معایب این روش باشد [۵،۶].

۱-۳-۱-۶ جذب سطحی

پدیده جذب سطحی عبارت از جذب گونه‌های مولکولی یا یونی (جذب‌شونده)^۱ بر روی سطح یک جاذب^۲ می‌باشد که این جذب عمدتاً با برهمکنش‌های فیزیکی و در برخی موارد با برهمکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهد. در جذب شیمیایی فرآیند انتقال الکترون انجام می‌گیرد و فرآیند جذب با تشکیل پیوند شیمیایی رخ می‌دهد. اما در جذب فیزیکی نیروهای ضعیف واندروالسی حاصل از اختلاف بار بین جاذب و جذب‌شونده باعث جذب گونه مولکولی یا یونی بر روی سطح جاذب می‌گردد. این فرآیند بدلیل سادگی، برگشت‌پذیری و هزینه پایین برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. با صرف‌نظر از انتقال ذره از فیلم مایعی که آن را احاطه نموده است، فرآیند جذب سطحی بصورت زیر انجام می‌گردد:

¹ Adsorbate

² Adsorbent

۱- نفوذ از لایه مرزی: در این فرآیند یون‌های فلزی از درون محلول حرکت می‌کنند و پس از عبور از لایه فیلمی که سطح جاذب را احاطه نموده، به سطح جاذب می‌رسند. در این فرآیند انتقال جرم، هم‌زدن محلول سرعت انتقال را بهبود می‌بخشد.

۲- جذب فیزیکی یا شیمیایی بر روی مکان‌های فعال جاذب: در این مرحله با تشکیل پیوند فیزیکی یا شیمیایی بین جاذب و یون‌های فلزی، فرآیند جذب انجام می‌گردد.

۳- نفوذ درون ذره‌ای: در این فرآیند، یون‌ها و یا مولکول‌ها وارد خلل و فرج جاذب شده و در آنجا گیراندازی می‌شوند. در بسیاری از موارد این مرحله به عنوان یک مرحله محدودکننده شناخته می‌شود [۷].

بطور کلی عوامل زیادی می‌توانند میزان جذب یک یون یا مولکول بر روی جاذب را تحت تاثیر قرار دهند. از جمله این عوامل می‌توان به pH محلول، دما، سرعت هم‌خوردن، اندازه ذرات جاذب (مساحت سطحی جاذب)، گروه‌های عاملی بر روی سطح جاذب، مقدار جاذب^۱ و ... اشاره نمود.

در عملیات جذب سطحی انتقال یک جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد. این فرایند کاربردهای زیادی در زمینه تصفیه بسیاری از پساب‌های صنعتی که شامل آلاینده‌های مربوط به فلزات سنگین، رنگ‌ها و ... می‌باشند، دارد. واژه‌ی جذب سطحی برای تشریح این حقیقت به کار می‌رود که غلظت مولکول‌های جذب شده در سطح تماس جامد بیشتر از فاز گاز یا محلول است. جذب روی یک سطح جامد، به علت وجود نیروی جاذبه میان اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها و سطح آن جاذب اتفاق می‌افتد. در فرآیند جذب، نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی مؤثرند و مقدار آن بستگی به طبیعت ماده جذب شده و جاذب دارد.

دو مکانیزم اصلی برای جذب سطحی وجود دارد :

¹ Adsorbent dosage

۱- جذب سطحی فیزیکی

۲- جذب شیمیایی

اختلاف این دو جذب از طبیعت نیروهایی که باعث فرآیند جذب می‌شوند، ناشی می‌شود. جذب فیزیکی در نتیجه برقرار شدن نیروهای جاذبه واندروالسی بین مولکول‌های جاذب و جذب‌شونده روی می‌دهد. جذب شیمیایی از نیروهای جاذبه شیمیایی که نسبت به نیروهای جاذبه فیزیکی قوی‌ترند، نتیجه می‌شود. در واقع در جذب شیمیایی، فرآیند جذب از پیوندهای شیمیایی مختلف میان جذب‌شونده و جاذب بوجود می‌آید. در اغلب موارد تشخیص جذب‌های فیزیکی از شیمیایی بر پایه داده‌های تجربی چندان آسان نیست، اما یقیناً جذب‌های چندلایه‌ای از نوع فیزیکی هستند. در مقابل، در جذب شیمیایی در اثر ایجاد پیوند شیمیایی، آنتالپی متناسب با یک پیوند شیمیایی بوجود می‌آید. در هر حال، واکنش‌های ناشی از جذب شیمیایی همانند واکنش‌های معمولی، ممکن است آنتالپی‌هایی در حدود صفر یا حتی یک مقدار مثبت دارا باشند، این در حالیست که یک جذب فیزیکی همیشه گرماده است [۵،۸].

۱-۴ ایزوترم‌های جذب سطحی

ارزیابی یک سیستم جذب معمولاً به دو صورت انجام می‌گیرد:

- تست‌های جذب پیمان‌های تعادلی^۱
- مطالعات مربوط به جریان پیوسته^۲

^۱ Equilibrium batch sorption tests

^۲ Dynamic continuous-flow sorption studies

مدل‌های ایزوترمی تعادلی مانند لانگمویر^۱ و فروندلیچ^۲ برای توصیف اطلاعات بدست آمده از آزمایش‌های جذب سطحی در سیستم‌های پیمانه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. به هر حال پیدا کردن ایزوترمی که بهترین سازگاری را برای بررسی جاذب نشان دهد از این لحاظ اهمیت ویژه‌ای دارد که توسعه داده‌های حاصل از آزمایشگاه و طراحی‌های مربوط به یک سیستم جذب در مقیاس صنعتی به داده‌های مربوط به بررسی ایزوترم بستگی دارد.

۱-۴-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ رایجترین ایزوترم‌های مورد قبول می‌باشند. در مقایسه با ایزوترم فروندلیچ، ایزوترم لانگمویر در گستره وسیعی از غلظت‌ها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. از طرفی، ایزوترم لانگمویر بویژه در جاذب‌های با منشأ گیاهی بعنوان محبوبترین ایزوترم، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. این ایزوترم بر اساس جذب تک‌لایه گونه مورد نظر می‌باشد که برای توصیف ارتباط مقدار ماده جذب‌شده بر روی سطح جاذب و غلظت تعادلی آن در محلول به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد و بر اساس ۳ فرضیه بنا شده است:

- سطح جاذب در تماس با محلولی است که این محلول محتوی مولکول‌ها یا یون‌های جذب‌شونده است که بطور قوی توسط جاذب جذب می‌شوند.
- سطح جاذب دارای تعدادی مکان‌های ویژه است که گونه‌های جذب‌شونده در آنجا جذب می‌شوند.
- جذب سطحی شامل تشکیل یک لایه^۳ از گونه‌های جذب‌شونده است که بر روی سطح جاذب جذب می‌شوند [۵].

¹ Langmuir

² Freundlich

³ Monolayer adsorption

معادله مربوط به این ایزوترم بصورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{Kq_{max}C_e}{1+KC_e} \quad (1-1)$$

در این معادله K ($L\ mg^{-1}$) ثابت جذب لانگمویر می‌باشد که به میزان تمایل جذب گونه مورد نظر مربوط است. q_{max} حداکثر مقدار جذب جاذب در حالتی است که تمام مکان‌های جاذب توسط گونه جذب‌شونده اشغال شده‌اند. تعیین پارامترهای ایزوترم لانگمویر، با رسم نمودار C_e/q_e در برابر C_e امکان‌پذیر می‌باشد. در واقع این معادله برای بیان ایزوترم سیستم‌هایی است که در آنها فقط یک گونه جذب‌شونده^۱ وجود دارد و از معادله کلی زیر حاصل می‌گردد:

$$q_{e,i} = q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i} \left(1 + \sum_{j=1}^n (K_{L,j}C_{e,j}) \right)^{-1} \quad (2-1)$$

برای سیستم‌هایی که در آنها بیش از یک گونه جذب‌شونده در محلول وجود دارد، معادلات مربوطه از معادله بالا حاصل می‌گردد. بنابراین برای یک سیستم دوتایی^۲ معادله مربوطه بصورت زیر در می‌آید:

$$q_{e,1} = \frac{K_1q_{max,1}C_{e,1}}{1+K_1C_{e,1}+K_2C_{e,2}} \quad (3-1)$$

که در این معادله ۱ و ۲ اشاره به دو گونه‌ای دارد که در سیستم وجود دارند. برای بدست آوردن پارامترهای مربوط به ایزوترم لانگمویر، معادله (۲-۱) بصورت زیر تبدیل به یک رابطه خطی می‌گردد:

$$\frac{C_{e,1}}{q_{e,1}} = \frac{1}{K_1q_{max,1}} + \frac{1}{q_{max,1}}C_{e,1} + \frac{K_2}{K_1q_{max,1}}C_{e,2} \quad (4-1)$$

بر اساس این معادله اگر $C_{e,1}/q_{e,1}$ بر حسب $C_{e,1}$ رسم گردد، با استفاده از شیب معادله مقدار $q_{max,1}$ بدست می‌آید. سپس با توجه به اینکه مقدار عرض از مبدا یک مقدار ثابت می‌باشد و $q_{max,1}$ هم که

¹ Single adsorption system

² Binary adsorption system

بدست آمده است می توان مقدار K_1 را بدست آورد. در نهایت با مشخص شدن K_1 و $q_{max,1}$ و با رسم منحنی $C_{e,1}/q_{e,1}$ بر حسب $C_{e,2}$ ، مقدار K_2 بدست می آید.

برای سیستم‌هایی که در آنها سه جزء در یک سیستم حضور دارند، معادله لانگمویر خطی حاصل از معادله (۲-۱) بصورت زیر بدست می آید:

$$\frac{C_{e,1}}{q_{e,1}} = \frac{1}{K_1 q_{max,1}} + \frac{1}{q_{max,1}} C_{e,1} + \frac{K_2}{K_1 q_{max,1}} C_{e,2} + \frac{K_3}{K_1 q_{max,1}} C_{e,3} \quad (۵-۱)$$

در این معادله نیز با رسم $C_{e,1}/q_{e,1}$ بر حسب $C_{e,1}$ ، مقدار $q_{max,1}$ بدست می آید. سپس با توجه به عرض از مبدا، مقدار K_1 حاصل می گردد. در مرحله بعد با رسم $C_{e,1}/q_{e,1}$ بر حسب $C_{e,2}$ مقدار K_2 حاصل شده و در نهایت با رسم $C_{e,1}/q_{e,1}$ بر حسب $C_{e,3}$ مقدار K_3 بدست می آید [۹،۱۰].

۲-۴-۱ ایزوترم فروندلیچ و سایر ایزوترم‌های جذب

معادله فروندلیچ توسط هربرت اف. فروندلیچ^۱ بیان شد. همانطور که در قسمت قبل بیان گردید یکی از رایجترین ایزوترم‌ها بوده و برای سطوح ناهمگون^۲ مورد استفاده قرار می گیرد. معادله آن در رابطه ۶-۱ آمده است:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (۶-۱)$$

که k_f و n ثابت‌های مربوط به معادله هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب بستگی دارند. در این معادله مقدار n در فرم خطی معادله (۶-۱) و با رسم نمودار $\log(q_e)$ بر حسب $\log(C_e)$ طبق معادله (۷-۱) بدست می آید [۵،۱۱].

^۱ Herbert F. Freundlich

^۲ Heterogeneous surfaces

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (7-1)$$

از جمله ایزوترم‌های دیگر که کمتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به ایزوترم تمکین^۱، فلوری-هوگینس^۲، دووین-رادسکوویچ^۳، ردلیچ-پیترسون^۴ و ... اشاره کرد. این ایزوترم‌ها معمولاً حد اشباع محدودی^۵ دارند و در گستره غلظتی زیادی نمی‌توان از آن‌ها استفاده نمود [۵].

۱-۵ بررسی سینتیک جذب و مدل‌های آن

بررسی سینتیک جذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی کمک زیادی به بررسی مکانیسم جذب می‌نماید. با استفاده از این مدل‌ها می‌توان مراحل کنترل سرعت^۶ جذب را مورد بررسی قرار داد که این مراحل شامل انتقال جرم^۷ و انجام فرآیند شیمیایی^۸ می‌باشند و همچنین پیش‌بینی سرعت جذب برای یک سیستم جذب و زمان به تعادل رسیدن واکنش جذب با استفاده از این مدل‌ها امکان‌پذیر است. چندین مدل سینتیکی برای بیان سینتیک جذب و مراحل تعیین‌کننده سرعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مدل‌ها شامل سینتیک شبه مرتبه اول^۹، سینتیک شبه مرتبه دوم^{۱۰}، سینتیک جذب وبر و موریس^{۱۱}، مدل سینتیکی الویچ^{۱۲} و ... می‌باشند. از بین این مدل‌ها، مدل سینتیک شبه مرتبه

¹ Temkin

² Flory-Huggins

³ Dubinin-Raduskevich

⁴ Redlich-Paterson

⁵ Finite saturation limit

⁶ Rate-controlling steps

⁷ Mass transport

⁸ Chemical reaction processes

⁹ Pseudo-first-order

¹⁰ Pseudo-second-order

¹¹ Weber and Morris

¹² Elvich

اول و شبه مرتبه دوم مناسبترین مدل‌ها برای بیان سینتیک فلزات سنگین بویژه در سیستم‌های جذب زیستی^۱ می‌باشند [۵].

۱-۵-۱ مدل شبه مرتبه اول

معادله مربوط به سینتیک مرتبه اول بصورت زیر بیان می‌شود:

$$dq/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (۸-۱)$$

که در این معادله q_t (mg g^{-1}) و q_e به ترتیب مقدار یون فلزی جذب شده بر روی جاذب در زمان t و در زمان به تعادل رسیدن فرآیند جذب می‌باشند و k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله می‌باشد. این معادله را می‌توان بصورت زیر و به فرم خطی بیان نمود:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۹-۱)$$

که در این معادله اگر $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t رسم گردد شیب این خط مقدار k_1 را خواهد داد [۵].

۲-۵-۱ مدل شبه مرتبه دوم

معادله خطی مربوط به سینتیک مرتبه دوم بصورت زیر بیان می‌گردد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۱۰-۱)$$

در این رابطه q_t (mg g^{-1}) و q_e همان‌طور که در معادله مرتبه اول بیان شد، مقدار یون فلزی جذب شده بر روی جاذب به ترتیب در زمان t و در زمان به تعادل رسیدن فرآیند جذب را نشان می‌دهد و همچنین

^۱ Bioadsorbent

k_2 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله سینتیکی مرتبه دوم می‌باشد. لازم به ذکر است که هر کدام از این دو مدل سینتیکی دارای مزایا و همچنین معایبی می‌باشد. یکی از معایب مدل سینتیکی شبه مرتبه اول این است که در بسیاری از سیستم‌های جذب تنها در گستره ۳۰-۲۰ دقیقه ابتدایی فرآیند جذب قابل استفاده هستند و قادر نیستند که تمامی بازه زمانی که در آن جذب اتفاق می‌افتد را بیان کنند. از جمله مزایای سینتیک شبه مرتبه دوم این است که این مدل نسبت به خطاهای تصادفی آزمایش حساسیت بسیار کمی نشان می‌دهد. مطالعات نشان داده است که سینتیک شبه مرتبه دوم در بسیاری از سیستم‌های جذب زیستی مناسبتر از سینتیک شبه مرتبه اول می‌باشد [۵]. بطور کلی جذب یک ماده جذب شونده بر روی جاذب ممکن است شامل یک یا چند مرحله از جمله انتشار فیلمی، انتشار درون ذره‌ای، انتشار سطحی و جذب در سطح منافذ یا ترکیبی از چند مرحله باشد. اگر یک فرآیند جذب از سینتیک مرتبه اول پیروی کند نشان می‌دهد که فرآیند جذب توسط فرآیندهای فیزیکی کنترل می‌شود. همچنین اگر فرآیند جذب از سینتیک مرتبه دوم پیروی کند نشان می‌دهد که واکنش جذب توسط فرآیندهای شیمیایی کنترل می‌شود [۱۲].

۱-۶ بررسی ترمودینامیک جذب

تعیین پارامترهای ترمودینامیکی در مکانیسم‌های جذب، به منظور بررسی مطلوب بودن فرآیند جذب، ضروری می‌باشد. این پارامترها شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییر آنتالپی (ΔH°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) می‌باشند.

۱-۶-۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد گیبس معیاری برای بررسی خودبه‌خودی بودن واکنش می‌باشد. به اینصورت که اگر این مقدار منفی باشد، واکنش مورد نظر خودبه‌خودی است. مقدار این پارامتر در یک دمای خاص از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (11-1)$$

که در این رابطه R ثابت گازها، K ثابت تعادل و T دما بر حسب کلوین می‌باشد.

۱-۶-۲ تغییرات آنتالپی و آنتروپی

مقادیر منفی برای آنتالپی نشان دهنده گرماده بودن و مقادیر مثبت نشان دهنده گرماگیر بودن یک واکنش می‌باشد. همچنین برای آنتروپی مقادیر مثبت نشان دهنده این است که واکنش با افزایش بی‌نظمی همراه بوده و بنابراین تمایل برای انجام شدن وجود دارد. بطور کلی رابطه میان سه پارامتر ذکر شده بصورت رابطه (۱۲-۱) بیان می‌گردد. همچنین مقادیر ΔH° و ΔS° با رسم منحنی $\ln K$ در برابر $1/T$ (رابطه (۱۳-۱)) بدست می‌آیند. به این ترتیب که شیب این نمودار مقدار ΔH° و عرض از مبدا آن مقدار ΔS° را بدست می‌دهد.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (12-1)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (13-1)$$

۷-۱ عوامل موثر بر جذب سطحی

در فرآیند جذب سطحی، ماده حل شده در فاز آبی از این فاز خارج شده و بر روی سطح جاذب و همچنین در داخل خلل و فرج جاذب جذب می‌گردد. این فرآیند تا زمانی که تعادل بین غلظت ماده حل شده در محلول و مقدار جذب شده بر روی جاذب برقرار گردد، ادامه پیدا می‌کند. فرآیند توزیع ماده حل شده، از ابتدا تا برقرار شدن تعادل اندازه‌گیری می‌گردد. در واقع عوامل زیادی بر روی این فرآیند تاثیرگذارند که به برخی از مهمترین آنها اشاره می‌گردد [۱۳، ۱۴].

۱-۷-۱ سرعت هم‌زدن فاز سیال

نفوذ ذرات حل‌شونده به داخل فیلم اطراف جاذب و همچنین به درون حفرات جاذب، سرعت فرآیند جذب سطحی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بطوریکه هر چه سرعت هم‌زدن بیشتر گردد، با توجه به اینکه ضخامت فیلم اطراف ذرات جاذب کمتر می‌شود، لذا نفوذ ذرات جذب‌شونده با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد [۱۳، ۱۴].

۱-۷-۲ خواص جاذب

اندازه ذره جاذب و مساحت سطح آن دو فاکتور مهم تاثیرگذار بر روی ظرفیت و همچنین سرعت جذب می‌باشند. در واقع با کاهش اندازه ذرات مساحت سطحی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب ماده حل‌شونده نیز افزایش پیدا می‌کند. خاصیت دیگر جاذب اندازه خلل و فرج آن می‌باشد. ذرات ماده جذب‌شونده با توجه به اندازه‌ای که دارند می‌توانند در داخل این حفرات گیراندازی شده و مقدار ظرفیت جذب را افزایش دهند. برخی از جاذب‌ها مانند زئولیت‌ها با داشتن این خلل و فرج فراوان دارای اهمیت بالایی می‌باشند. در این نوع از پدیده جذب هرچه اندازه ذرات جذب‌شونده به اندازه خلل

و فرج‌ها نزدیکتر باشد، جذب ماده راحتتر و سریعتر انجام می‌گیرد. خاصیت مهم دیگر مربوط به گروه‌های عاملی است. تمایل ماده جذب‌شونده به گروه‌های عاملی که بر روی سطح جاذب وجود دارند می‌تواند تاثیر بسزایی بر روی جذب ماده جذب‌شونده داشته باشد [۱۳،۱۴].

۱-۷-۳ ماهیت و غلظت ماده جذب شونده

یکی از خاصیت‌های ماده جذب‌شونده که کمک زیادی به جذب آن می‌کند میزان حلالیت آن در فاز سیال می‌باشد. هر قدر این حلالیت کمتر باشد تمایل ماده جذب‌شونده به ترک این فاز بیشتر و نفوذ آن از غشا یا فیلم حلال راحتتر خواهد بود. برای یک ماده جذب‌شونده خاص، هرچه غلظت آن در فاز سیال بیشتر باشد، پتانسیلی را برای ترک این فاز و جذب شدن بر روی سطح جاذب بوجود می‌آورد [۱۳،۱۴].

۱-۷-۴ pH محلول

میزان pH محلول یکی از مهمترین عوامل تاثیرگذار بر روی میزان جذب خواهد بود. به گونه‌ایکه در بسیاری از موارد بعنوان مثال در pH های پایین، ذرات پروتون با ماده جذب شونده رقابت می‌کنند و با توجه به غلظت بالایشان میزان جذب ماده را به حداقل می‌رسانند. این پارامتر بویژه برای زمانیکه مواد حل‌شونده بصورت یونی هستند دارای اهمیت بیشتری می‌باشد [۱۳،۱۴].

۱-۷-۵ مقدار جاذب

با افزایش مقدار جاذب با توجه به اینکه مکان‌های بیشتری برای فرآیند جذب در اختیار ماده جذب‌شونده قرار می‌گیرد، بنابراین مقدار جذب بیشتر می‌گردد. اما بایستی به این نکته نیز توجه نمود

که میزان جذب به ازای واحد جرم (چگالی جذب) کاهش خواهد یافت. لذا در آزمایش‌های مربوط به جذب سطحی هدف بدست آوردن شرایطی است که در آن علاوه بر اینکه میزان حذف آلاینده زیاد می‌باشد، در عین حال بایستی ظرفیت جذب هم مقدار بالایی داشته باشد [۱۳،۱۴].

۱-۷-۶ دما

بنابر طبیعت فرآیند جذبی که اتفاق می‌افتد، این واکنش می‌تواند گرماگیر^۱ یا گرماده^۲ باشد. در جذب گرماگیر افزایش دما موجب افزایش میزان جذب گردیده که این پدیده می‌تواند در اثر فعالتر شدن مکان‌های جذب در دماهای بالاتر باشد. این در حالیست که در فرآیند جذب گرماده افزایش دما اثر معکوس دارد و موجب کاهش میزان جذب می‌گردد. همچنین تاثیر دیگری که دما بر روی یک فرآیند سینتیکی دارد این است که با افزایش دما سرعت واکنش افزایش می‌یابد. در واقع می‌توان گفت که با افزایش دما سرعت حرکت یونهای گونه جذب شونده افزایش پیدا کرده و احتمال برخورد موثر با جاذب نیز افزایش پیدا می‌کند. کاهش ویسکوزیته حلال در اثر افزایش دما نیز عامل دیگری است که می‌تواند در جهت افزایش میزان جذب عمل کند. در مجموع چگونگی تغییر میزان جذب، حاصل در نظر گرفتن همه عوامل ذکر شده می‌باشد [۵،۱۵].

۱-۸ جاذب‌ها

جامدی که بر روی سطح آن جذب اتفاق می‌افتد را جاذب یا سوبسترا می‌نامند و ماده جذب شده را جذب‌شونده می‌نامند. در یک محلول، جذب سطحی بر روی سطح مشترک جامد-مایع رخ می‌دهد. بسیاری از جامدات این خاصیت را دارند که بتوانند مقداری گاز یا ماده حل‌شده در یک حلال

^۱ Endothermic

^۲ Exothermic

را، جذب نمایند. در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات به منظور جذب و حذف انواع آلاینده‌ها، به دلیل مساحت سطح بالا و به دنبال آن افزایش قدرت جذب این ذرات، روند روبه‌رشدی از خود نشان داده است. از طرفی، جاذب‌های با منشا طبیعی، با توجه به فراوانی، در دسترس بودن و ارزان بودن، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند [۵].

۱-۸-۱ انواع جاذب

به طور کلی جاذب‌ها را می‌توان به دو دسته طبیعی و سنتزی تقسیم‌بندی کرد. تقسیم‌بندی دیگری نیز جاذب‌ها را به دو دسته جاذب‌های معدنی و آلی دسته‌بندی می‌کند، که هر دسته دارای ویژگی‌ها و خصوصیات مشخصی می‌باشد. علاوه بر این دو دسته، در اینجا بیوجاذب‌ها^۱ به عنوان دسته دیگری از جاذب‌ها بیان می‌شوند، که منشا گیاهی دارند [۵، ۱۵].

۱-۱-۸-۱ جاذب‌های معدنی

بسیاری از مواد معدنی از جمله اکسیدهای فلزی (CaO، MgO، ZnO و ...)، انواع ترکیبات سیلیکاتی از قبیل ژئولیت‌ها می‌توانند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرند.

ژئولیت‌ها به دلیل خلل و فرج زیاد و همچنین جذب سطحی بالا، توانایی زیادی در تعویض یا گیراندازی یون‌ها و مولکول‌ها دارند. از طرفی بخاطر وجود بار منفی در ساختار آنها، توانایی جذب بسیاری از کاتیون‌ها از جمله فلزات سنگین را دارا می‌باشند. از طرفی با توجه به اینکه قابلیت استفاده مجدد پس از شستشو را دارند، لذا از اهمیت بالایی برخوردارند [۱۵]. این ترکیبات عمدتاً دارای سیلیسیم، آلومینیوم و اکسیژن می‌باشند که یون‌های عناصر دیگر از گروه ۱ و ۲ جدول تناوبی مانند

^۱ Biosorbents

Li, Mg, Be, و ... نیز به مقدار کمتر در آنها وجود دارد [۱۶]. ساختار این ترکیبات به این صورت می‌باشد که تعداد بسیار زیادی از واحدهای با ساختار چهاروجهی (که از اتصال چهار اتم اکسیژن به یک اتم سیلیسیم، ترکیب SiO_4 ، یا اتصال چهار اتم اکسیژن به یک اتم آلومینیوم، AlO_4^-) به هم اتصال یافته و واحدهای چندوجهی را تشکیل می‌دهند. در نهایت با اتصال‌های مختلفی که بین این واحدهای چندوجهی رخ می‌دهد یک شبکه گسترده و معمولاً بلوری به نام زئولیت ایجاد می‌شود. در واقع زئولیت‌ها دارای ساختار آلومینوسیلیکاتی هستند که این آلومینوسیلیکات‌ها دارای حفرات و کانال‌هایی با قطر در حدود نانومتر می‌باشند که توانایی گیراندازی یون‌های فلزی را دارا می‌باشند. از کاربردهای مختلف زئولیت‌ها می‌توان به استفاده آنها به عنوان جاذب در پالایش گاز، حذف آلاینده‌ها از آب، استفاده بعنوان کاتالیزور در پالایش نفت و ... اشاره کرد.

استفاده از این ترکیبات به عنوان جاذب در سال‌های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده است. در تهیه این جاذب‌ها پارامترهای زیادی از جمله دما، زمان واکنش و ترکیب شیمیایی (نسبت آلومینا و سیلیکا و ...) می‌توانند خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زئولیت را تحت تاثیر قرار دهند [۱۷، ۱۸].

۱-۸-۱-۲ جاذب‌های آلی

این نوع از جاذب‌ها دارای ساختاری با پایه آلی بوده و می‌توانند هم به طور طبیعی وجود داشته باشند و یا اینکه طی فرآیندهای سنتزی تهیه گردند. از جمله فراوان‌ترین و پراستفاده‌ترین جاذب‌های آلی می‌توان به کربن فعال، انواع ترکیبات پلیمری مانند کوپلیمرهای پلی‌استایرن، مشتقات وینیل‌بنزن و ... اشاره نمود [۱۹].

۱-۸-۳ بیوجاذب‌ها

واژه جذب زیستی^۱ برای بیان جذب یون‌ها یا مولکول‌ها و تغلیظ آن‌ها بوسیله بیومولکول‌ها اتلاق می‌گردد [۱۹]. این مواد که منشا گیاهی دارند، با توجه به فراوانی در طبیعت به عنوان مواد ارزان قیمت^۲ و در برخی موارد به عنوان محصول جانبی^۳ صنایع مختلف به عنوان دور ریز می‌توانند از اهمیت بالایی برخوردار باشند.

به طور کلی از سه دسته جاذبی که بیان گردید، بیوجاذب‌ها به دلیل فراوانی در طبیعت و از طرفی عدم استفاده از آن‌ها به عنوان یک ماده ارزشمند، معمولاً بصورت دورریز وارد چرخه طبیعت می‌شوند، که استفاده از آن‌ها به عنوان جاذب می‌تواند باعث ارزشمندی این دسته از مواد طبیعی گردد.

۱-۹ فعال‌سازی بیوجاذب‌ها

کربن فعال برای جذب بسیاری از آلاینده‌ها از فاز گازی و مایع به کار برده می‌شود و لازم است که دارای ساختاری با خلل و فرج زیاد باشد [۲۰، ۲۱]. ظرفیت جذب بالای کربن فعال عمدتاً به ساختار دارای خلل و فرج فراوان از قبیل روزه‌های سطحی، حجم این خلل و فرج‌ها و توزیع اندازه این ساختارها وابسته است [۲۲]. به طور کلی فعال‌سازی جاذب به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود.

¹ Biosorption

² Low-cost

³ By-product

۱-۹-۱ فعال سازی فیزیکی

فعال سازی فیزیکی شامل سوزاندن، خاکستر کردن، جوشاندن و خشک کردن می باشد که در مجموع موجب تجزیه مواد آلی و افزایش مکان های جذب می گردد [۲۳]. این نوع فعال سازی معمولاً به صرف انرژی زیاد از قبیل اعمال دمای بالا نیاز دارد.

۱-۹-۲ فعال سازی شیمیایی

این نوع فعال سازی با استفاده از مواد شیمیایی صورت می گیرد و نسبت به جذب فیزیکی موثرتر می باشد [۱۸]. این فرآیند دو مزیت عمده نسبت به فعال سازی فیزیکی دارد:

۱- معمولاً فرآیند در دمای پایین و زمان کوتاهتری اتفاق می افتد.

۲- نیاز به صرف انرژی بالا از قبیل سوزاندن و تبدیل به زغال وجود ندارد.

به طور کلی میزان جذب به ساختار جاذب و شرایط فعال سازی وابسته است. به طوریکه شرایط فعال سازی می تواند موجب تغییر اندازه خلل و فرج و مساحت سطحی و در نتیجه تغییر میزان جذب گردد [۲۴].

فعال سازی شیمیایی خصوصیات ویژه ای در سطح جاذب ایجاد می کند:

۱- افزایش مساحت سطحی

۲- افزایش تعداد خلل و فرج ها

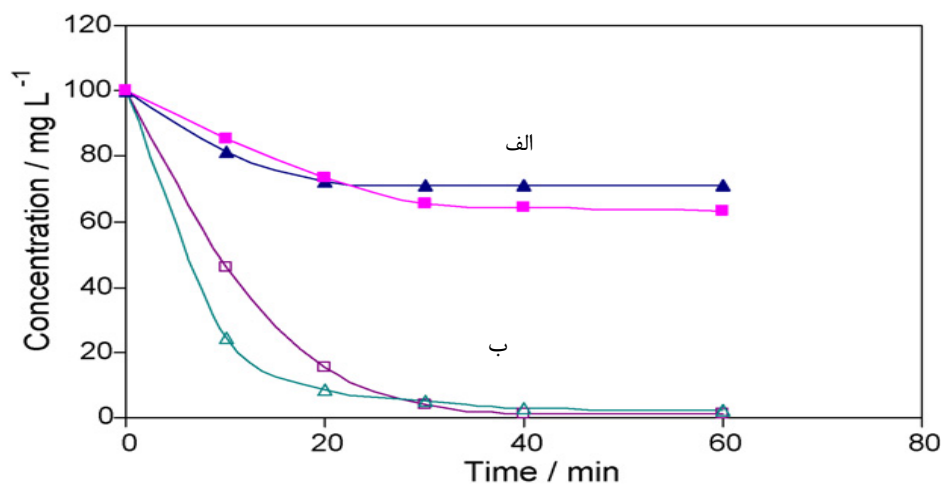
۳- هیدرولیز گروه های عاملی که بر روی سطح جاذب وجود دارند.

در موارد زیادی ثابت شده است که فعال سازی شیمیایی موجب افزایش جذب فلزات گردیده

است [۵،۲۵،۲۶].

زمانی که جاذب مورد نظر بوسیله فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در تماس قرار می‌گیرد مکان‌های بازی قوی بر روی سطح جاذب به‌وجود می‌آورد که تاثیر زیادی بر روی ظرفیت جذب خواهد داشت. به عنوان مثال قرار گرفتن جاذب‌های حاوی سلولز و همی‌سلولز در محلول سدیم‌هیدروکسید یا پتاسیم-هیدروکسید باعث هیدرولیز شدن گروه‌های عاملی شده که در نهایت ظرفیت جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۲۵].

شکل (۱-۱) تاثیر این فعال‌سازی بر میزان حذف دو یون فلزی را از محلول آبی با گذشت زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود جاذب فعال‌سازی شده جذب بسیار بالاتری نسبت به جاذبی که فعال‌سازی نشده دارد.



شکل (۱-۱) نمودار تاثیر فعال‌سازی با استفاده از محلول سدیم‌هیدروکسید بر میزان حذف، الف) استفاده از جاذب بدون فعال‌سازی (▲) کادمیم، (□) استرانسیم. ب) استفاده از جاذب فعال‌سازی شده با محلول سدیم‌هیدروکسید (△) کادمیم، (○) استرانسیم [۲۷].

نکته دیگری که در این رابطه بایستی مورد توجه قرار گیرد نوع گروه عاملی است. بدین معنی که با توجه به اینکه حذف چه نوع ترکیبی مد نظر باشد (یون فلزی، ترکیب آلی و یا ...) فرآیند فعال‌سازی و ترکیبات فعال‌کننده متفاوت خواهد بود. بنابراین خصوصیات جذب به نوع و تعداد گروه‌های عاملی بستگی خواهد داشت [۲۷، ۲۸].

۱-۱۰ مروری بر کارهای انجام شده

از جمله مهمترین مشکلات موجود در زمینه استفاده از فرآیند جذب سطحی، عدم صرفه اقتصادی و عملی نبودن مطالعات انجام گرفته در این زمینه بوده است. جذب تهیه شده در اکثر موارد به دلیل قیمت بالای مواد اولیه گرانبه‌تر بوده و استفاده از آن در مقیاس صنعتی توجیه اقتصادی ندارد. از طرف دیگر جداسازی جاذب از فاز آبی در برخی موارد به‌ویژه هنگامی که اندازه ذرات جاذب بسیار کوچک می‌شود، بسیار مشکل می‌گردد.

استفاده از جاذب‌های طبیعی ارزان قیمت تا حدودی مشکل صرفه اقتصادی را حل می‌کند، اما آیا این جاذب‌های طبیعی تاثیر کافی بر فرآیند حذف فلزات خواهند داشت؟

آیا کارهایی که تاکنون صورت گرفته قابلیت اجرایی در مقیاس صنعتی را خواهند داشت؟

تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گرفته است، از جمله حذف فلز کروم با استفاده از پوست بادام، فندق و گردو [۲۸]، حذف سرب، روی، کادمیم و مس با استفاده از پوسته میوه بادام، پسته و گردو [۲۹]، استفاده از پوسته اصلاح شده میوه درخت گردو برای حذف فلز سرب [۳۰]، حذف سرب با استفاده از پوست میوه درخت گردو، حذف فلز کروم با استفاده از پوست میوه گردو [۳۱] اما مقادیری که برای حداکثر ظرفیت جذب گزارش شده است، مقادیر نسبتاً کمی است، به عنوان مثال برای فلز سرب مقدار ظرفیت جذب برابر با $9/34 \text{ mg g}^{-1}$ گزارش شده است [۳۲].

در کارهای انجام شده عمدتاً بیوجاذب‌ها با اندازه‌های در حد میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفته است. در اندازه‌های خیلی ریزتر، مشکلی که بوجود می‌آید این است که جداسازی جاذب از فاز مایع پس از عمل حذف فلز، نیاز به سانتریفیوژ دارد، که در مقیاس صنعتی کار را دشوار می‌نماید. از طرفی نیز اندازه ذرات بزرگتر، ظرفیت جذب کمتری را به دنبال خواهد داشت، بنابراین برای دستیابی به جاذب با ظرفیت جذب بالاتر، کوچک کردن اندازه ذرات امری منطقی است، به شرط اینکه برای غلبه بر مشکل استفاده از سانتریفیوژ به طریقی راه حل مناسبی ارائه گردد. یکی از مناسبترین راه‌کارها برای غلبه بر

این مشکل، مغناطیسی کردن سطح جاذب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی است. بنابراین در بخشی از این پایان نامه، مغناطیسی نمودن جاذب زیستی، به روش مغناطیسی نمودن نانوکامپوزیت تهیه شده برای تهیه الکتروود به کار رفته در حسگر شیمیایی، انجام شد [۳۳].

سالیانه به مقدار زیادی چوب شاخه و برگ درخت گردو دور ریخته می‌شود. این ضایعات نخستین بار در سال ۲۰۱۶ توسط قانیدی و همکارانش برای حذف رنگ متیلن بلو و سرب مورد استفاده قرار گرفت [۳۴]. این مواد دورریز در این پایان نامه نیز برای تهیه جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

ماده دیگری که جهت تهیه جاذب مورد استفاده قرار گرفت ساقه دورریز جارو^۱ بود که به عنوان یک ماده بی‌ارزش و طبیعی استفاده چندانی ندارد. از این ماده به عنوان تامین کننده سیلیکا در تهیه الکتروکاتالیست در فرآیند اکسیداسیون متانول استفاده شده است [۳۵]. با توجه به میزان زیاد سیلیس در ساقه جارو، سیلیس استخراج شده می‌تواند برای تهیه جاذب زئولیت مورد استفاده قرار گیرد.

طبیعت منبع سیلیکا، تاثیر بسیار زیادی بر فرآیند کریستاله شدن زئولیت خواهد داشت. از منابع سیلیکاتی مختلفی برای سنتز زئولیت استفاده شده است. از جمله منابعی که بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به سدیم سیلیکات [۳۶]، سیلیکای کلئیدی [۳۷] و سیلیکای فوم شده^۲ [۳۸] اشاره کرد. همان طور که قبلاً اشاره شد، زئولیت‌ها به خاطر ظرفیت جذب بالا و توانایی زیاد در تعویض یا گیراندازی یون‌ها در حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۹]. اخیراً در برخی از کارها از منابع طبیعی برای سنتز زئولیت‌ها استفاده شده است. برخی از این زئولیت‌ها به عنوان یک جاذب برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۰]. برای سنتز این زئولیت‌ها روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

¹ Stem sweep

² Fumed silica

روش دپلیمریزاسیون-سازمان‌دهی مجدد^۱ به‌عنوان یک روش ساده و دوست‌دار محیط زیست برای سنتز زئولیت ZSM-5 از منبع کائولن استفاده شده است [۴۱]. چاندر^۲ و همکارانش با استفاده از سیلیکای استخراج شده از تفاله نیشکر زئولیت Na-X و Na-Y را سنتز کردند. در این روش هیدروترمال آنها نسبت Si/Al و همچنین شرایط هیدروترمال شامل دما و زمان سنتز را مورد بررسی قرار دادند [۴۲]. در سال ۲۰۱۶ زئولیت نوع بتا^۳ با خواص بلوری و خلوص بالا با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد [۴۳]. هیروکی^۴ و همکارانش سیلیس موجود در پوسته برنج را که در حدود ۲۵ درصد از محتوای آن را تشکیل می‌داد استخراج کردند و آن را برای تهیه زئولیت نوع Na-A و Na-X به‌کار بردند. در این تحقیق برای سنتز زئولیت از روش هیدروترمال استفاده شده است [۴۴]. به‌طور کلی روش هیدروترمال روش ساده و مرسوم است که بیشتر از آن استفاده می‌شود [۴۵، ۱۸]. در سال ۲۰۱۴ حذف یون سرب با استفاده از زئولیت تهیه شده از کائولن انجام گرفت [۴۶]. همچنین در سال ۲۰۱۳ هیبو^۵ و همکارانش حذف فلزات مس و سرب را با استفاده از زئولیت طبیعی Na-A انجام دادند [۱۸].

۱-۱۱ اهداف تحقیق

هدف پروژه حاضر تهیه جاذب‌های ارزان‌قیمت است که استفاده از آنها در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم، نیکل و روی مقرون‌به‌صرفه باشد. استفاده از بیوجاذب‌ها گزینه مناسبی برای این هدف می‌باشد. با توجه به اینکه بیوجاذب‌ها عمدتاً ظرفیت جذب پایین‌تری نسبت به سایر جاذب‌ها دارند، در قسمت دوم و سوم پروژه با استفاده از آسیاب گلوله‌ای اندازه ذرات جاذب را به‌طور قابل توجهی کاهش داده شد، که این امر منجر به افزایش قابل توجهی در ظرفیت جذب جاذب می‌گردد. از طرفی با کاهش

¹ Depolymerization-reorganization

² Chandra

³ Beta zeolite

⁴ Hiroaki Katsuki

⁵ Liu, Haibo

اندازه ذرات جاذب، جدا نمودن آنها از فاز آبی پس از عمل جذب، کار سختی خواهد بود. لذا تصمیم گرفته شد که با استفاده از نانوذرات اکسید آهن، جاذبی تهیه گردد که به راحتی قابلیت جدا شدن از فاز آبی را داشته باشد. همچنین با توجه به وجود معمولاً بیش از یک آلاینده در پسابها، حذف همزمان فلزات سنگین در سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی در قسمت سوم و چهارم پروژه انجام پذیرفت، که در قسمت چهارم این پروژه از ضایعات دورریز ساقه جارو به منظور تهیه زئولیت مغناطیسی استفاده شد.

فصل دوم:

بخش تجربی

۱-۲ مواد شیمیایی

مشخصات مربوط به مواد شیمیایی مورد استفاده جهت انجام کارهای آزمایشگاهی مرتبط با موضوع این رساله در جدول (۱-۲) ارائه شده است. در این رساله، جاذب‌های طبیعی با استفاده از مواد دورریز گیاهی تهیه گردیده و برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول (۱-۲): مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی.

نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
سرب نیترات	$Pb(NO_3)_2$	مرک ^۱
آهن(III) نیترات. نه آب	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	مرک
آهن(II) سولفات. هفت آب	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	مرک
آهن(III) کلرید. شش آب	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	مرک
روی سولفات. هفت آب	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	مرک
نیکل کلرید. شش آب	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	مرک
کادمیم نیترات. چهار آب	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
محلول آمونیاک	NH ₃ 25%	مرک
سدیم آلومینات	NaAlO ₂	آلدریچ ^۲

¹ Merck

² Aldrich

۲-۲ دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده در این پروژه

جداسازی جاذبها از محلول حاوی فلزات سنگین در این پروژه با استفاده از یک مگنت (۱/۲) (تسلا) و به روش کالیبراسیون مستقیم انجام شد. اندازه گیری غلظت فلزات در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو مدل AA-670 ساخت کشور ژاپن با شعله هوا-استیلن انجام شد. شرایط دستگاه جذب اتمی برای هر یک از عناصر مطابق جدول (۲-۲) می باشد.

جدول (۲-۲) شرایط دستگاه جذب اتمی برای عناصر مورد بررسی.

عنصر	سرب	کادمیم	روی	نیکل
طول موج (nm)	۲۱۷/۰	۲۲۸/۸	۲۱۳/۹	۲۳۲/۰
جریان لامپ (mA)	۷	۴	۴	۴
پهنای شکاف (nm)	۰/۳	۰/۳	۰/۵	۰/۱۵
سرعت جریان استیلن ($L \min^{-1}$)	۱/۸	۱/۸	۲	۱/۷
سرعت جریان هوا ($L \min^{-1}$)	۸	۸	۸	۸
ارتفاع شعله (mm)	۶	۶	۶	۶
طول مشعل (cm)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰

حمام آب فرا صوت مدل باندل^۱ ساخت کشور آلمان و یک دستگاه سانتریفیوژ مدل هتیج^۲ ساخت کشور آلمان در این مطالعات مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری pH محلول نمونه با استفاده از pH متر متراهم^۳ ۷۸۰ مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه‌ای-کالومل (۳/۰ مولار پتاسیم کلرید) انجام شد.

^۱ BANDELIN DT510H

^۲ 20 Hettich EBA

^۳ Metrohm

برای تنظیم دمای واکنش جذب از حمام آب گرم مدل NB-301^۱ ساخت شرکت فراز تجهیز طب کشور ایران استفاده شد.

برای وزن کردن جرم معینی از مواد شیمیایی از ترازوی تجزیه‌ای سارتوریوس^۲ با دقت ۰/۱ میلی‌گرم ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای برداشتن حجم معینی از محلول حاوی فلز سنگین از پیپت‌های ۱/۰، ۲/۰، ۵/۰، ۱۰/۰ و ۲۵/۰ و همچنین میکروپیپت ۱۰۰۰/۰ میکرولیتری با حجم قابل تنظیم ساخت شرکت اپندورف^۳ کشور آلمان استفاده شد.

جهت آسیاب نمودن نمونه بیوجاذب از آسیاب گلوله‌ای مدل BM100^۴ ساخت شرکت نانوشتات کشور ایران استفاده گردید.

برای کلسینه نمودن خاکستر بدست آمده از ساقه جارو از کوره الکتریکی مدل ریپا^۵ ساخت کشور اسپانیا استفاده شد.

طیف FTIR نمونه‌های جاذب با استفاده از دستگاه اسپکترومتر مادون قرمز پرکین المر مدل اسپکتروم ۱۰۰^۶ ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. میزان سطح مخصوص و خلل و فرج مربوط به جاذب با استفاده از دستگاه BET^۷ مدل BELSORP^۸ ساخت کشور ژاپن بدست آمد. همچنین جهت تعیین مورفولوژی سطح جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی میدانی مدل Mira 3-TESCAN ساخت کشور چک استفاده شد و طیف پراش پرتو ایکس مربوط به جاذب تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل XMD 300^۹ ساخت کشور آلمان ثبت گردید.

^۱ Heidolph

^۲ Sartorius A200S

^۳ Eppendorf, Research 100

^۴ Ball mill, BM100

^۵ Raypa HM-9

^۶ Perkin Elmer, spectrum 100

^۷ Brunauer-Emmett-Teller

^۸ Bel, BELSORP MINI II

^۹ XMD 300

۲-۳ آماده‌سازی محلول‌ها

برای تهیه محلول فلزات سنگین، بعد از انجام محاسبات مربوطه مقدار نمک مربوط به فلز سنگین با ترازوی دیجیتالی وزن گردید. به این ترتیب برای تهیه ۱۰۰۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از یونهای سرب، روی، کادمیم و نیکل به ترتیب مقدار ۱/۶۱۴۶ گرم سرب نیترات، ۴/۴۱۹۴ گرم روی سولفات هفت آبه، ۲/۷۵۷۹ گرم کادمیم نیترات چهار آبه و ۴/۰۹۱۰ گرم نیکل کلرید شش آبه وزن شد. این نمک‌ها پس از حل شدن در داخل بالن حجمی ۱۰۰۰/۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. در حین آزمایش‌های مربوطه محلول مورد نظر با غلظت کمتر، از این محلول‌های با غلظت ۱۰۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید.

محلول سدیم‌هیدروکسید ۴/۰ مولار پس از وزن کردن مقدار ۱۶/۰۰۰ گرم سدیم‌هیدروکسید جامد خشک، با استفاده از آب مقطر در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی‌لیتر تهیه گردید. محلول‌های ۰/۱ و ۱/۰ مولار با رقیق کردن محلول ۴/۰ مولار حاصل شد.

برای تهیه ۱۰۰/۰ mL محلول هیدروکلریک اسید با غلظت ۱/۰ مولار، ۸/۳ mL از محلول غلیظ ۳۷٪ در داخل بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری ریخته شد و با استفاده از آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول رقیق‌تر با رقیق نمودن محلول ۱/۰ مولار با آب مقطر و در بالن حجمی تهیه گردید.

۲-۴ آماده‌سازی جاذب مغناطیسی

جاذب مغناطیسی با استفاده از مواد اولیه زیستی تهیه گردید. برای این منظور جهت تهیه جاذب مغناطیسی از ضایعات دورریز درخت خرما و گردو، ابتدا فعال‌سازی این مواد با استفاده از محلول سود ۱/۰ مولار انجام شد. در مرحله بعد جاذب مغناطیسی با استفاده از نمک‌های دو و سه ظرفیتی آهن تهیه گردید. همچنین برای تهیه جاذب مغناطیسی زئولیت، در ابتدا سیلیس موجود در ساقه جارو

استخراج شد. در مرحله بعد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به طور جداگانه تهیه گردید. در نهایت زئولیت مغناطیسی پس از بهینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار بر تهیه زئولیت، با استفاده از سدیم آلومینات، سیلیس و نانوذرات اکسید آهن تهیه گردید. جاذب‌های مغناطیسی تهیه شده جهت حذف یونهای فلزات سنگین سرب، کادمیم، روی و نیکل مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۵ حذف یونهای فلزات سنگین با استفاده از جاذب تهیه شده

به منظور بررسی پارامترهای موثر بر جذب یونهای سرب و کادمیم، بررسی‌ها به روش یک متغیر در زمان در یک ارلن مایر انجام شد. به این ترتیب که میزان حذف فلز در ۵۰٪ میلی لیتر محلول حاوی یونهای فلزات سنگین با استفاده از مقادیر مختلف از جاذب در دمای ۲۵/۰ سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت و pH محلول با استفاده از ۰/۱ M NaOH و ۰/۱ M HCl تنظیم گردید. مقدار حذف یونهای سرب، کادمیم، روی و نیکل در سیستم‌های یک جزئی، دوجزئی و سه جزئی با استفاده از معادله (۱-۲) مورد بررسی قرار گرفت.

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1-2)$$

که در این رابطه C_0 غلظت اولیه فلز و C_e غلظت تعادلی فلز پس از عمل جذب می‌باشد. در نهایت ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک مربوط به حذف فلزات با جاذب مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت.

فصل سوم:

نتایج و بحث

۳-۴ تهیه جاذب مغناطیسی از ضایعات دورریز درخت نخل خرما برای حذف سرب و

کادمیم

۳-۴-۱ نوآوری تحقیق

سالانه مقدار زیادی ضایعات از برگ‌های درخت نخل خرما دور ریخته می‌شود که کاربرد چندانی ندارند. در این پروژه برای نخستین بار ضایعات درخت نخل خرما با استفاده از ذرات مغناطیسی اکسید آهن مغناطیسی شدند و جاذب تهیه شده برای حذف دو عنصر سرب و کادمیم از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴-۲ تهیه جاذب

۳-۴-۲-۱ شستشو و فعال‌سازی جاذب

برگ درخت خرما به عنوان ضایعات جمع‌آوری گردید. این مواد دورریز در آزمایشگاه با استفاده از هاون تا اندازه میلی‌متر مورد خردایش قرار گرفتند و پس از شستشو با آب مقطر در آون خشک گردید. برای تهیه جاذب مورد نظر، این مواد خشک شده به مدت ۱۸ ساعت در درون بشر محتوی سدیم‌هیدروکسید ۱/۰ مولار به هم زده شد تا برخی مواد آلی موجود در بافت جاذب کاملاً خارج شده و فعال‌سازی بطور کامل انجام گیرد [۳۰]. پس از ته‌نشینی مایع قهوه‌ای رنگ بدست آمده سرریز گردیده و مواد جامد باقیمانده مورد شستشو قرار گرفت. شستشو تا حنثی شدن pH آب اضافه شده برای شستشو، ادامه یافت. در نهایت جاذب بدست آمده در دمای $70/0^{\circ}\text{C}$ بمدت ۴ ساعت در آون خشک شد تا در مرحله بعد مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۲-۴-۲ مغناطیسی نمودن جاذب

مغناطیسی نمودن جاذب با استفاده از روش هم‌رسوبی^۱ انجام شد [۳۳]. بدین ترتیب که حدود ۸/۰ گرم از ضایعات پودر شده بدست آمده از مرحله قبل به یک بالن ته‌گرد ۲۰۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد. به این بالن تا نیمه آب مقطر اضافه گردید و بالن بر روی هیتر قرار داده شد تا به دمای ۶۰ درجه سانتیگراد برسد. سپس ۳/۶۹ گرم آهن (III) کلراید به بالن اضافه گردید و اجازه داده شد تا محتوای بالن به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن و در دمای ۶۰ درجه هم بخورد. پس از آن، مقدار ۱/۹ گرم آهن (II) سولفات ۷ آبه اضافه گردید و مخلوط حاصل ۳۰ دقیقه دیگر هم زده شد. در نهایت حدود ۴۰ میلی لیتر محلول آمونیاک (NH₃ 25%) بصورت قطره‌قطره و در طی مدت زمان ۶۰ دقیقه به مخلوط اضافه گردید و اجازه داده شد تا مخلوط ۳۰ دقیقه دیگر نیز به هم زده شود. ماده جامد قهوه‌ای رنگ حاصل با استفاده از آهن‌با از فاز مایع جدا گردید و پس از چندین بار شستشو به منظور خنثی‌سازی، در آن قرار داده شد و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک گردید. جاذب به دست آمده از این مرحله برای حذف فلز مورد استفاده قرار گرفت.

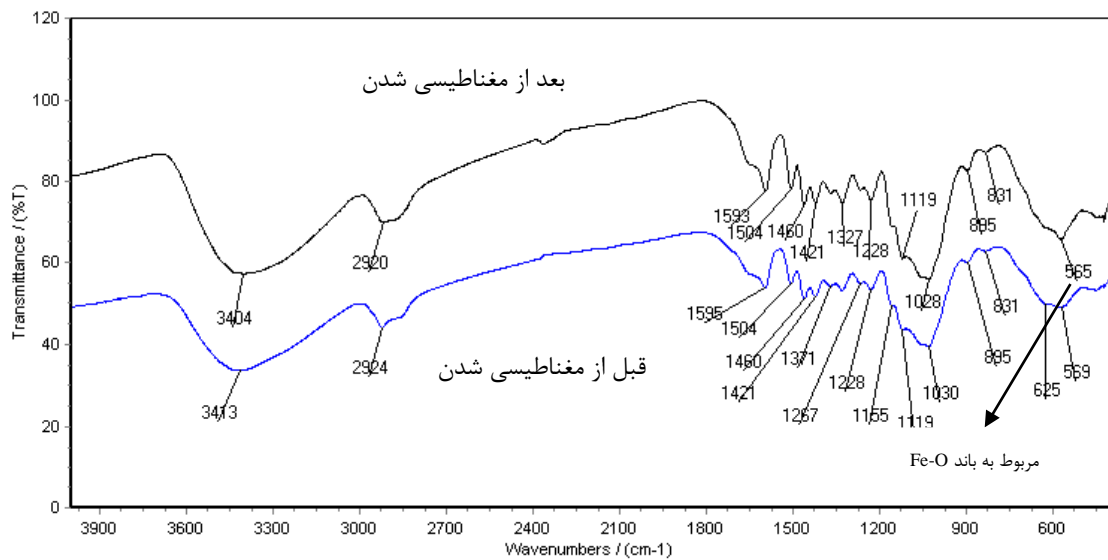
۳-۴-۳ مشخصه‌یابی جاذب

۳-۴-۳-۱ بررسی طیف FT-IR

طیف FT-IR جاذب، قبل و بعد از مغناطیسی شدن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. با مشاهده شکل (۳-۱) می‌توان فهمید که این جاذب حاوی گروه‌های عاملی مختلفی می‌باشد. پیک پهن در ناحیه حدود 3400 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل است که در سلولز، همی-سلولز و لیگنین موجود در ضایعات درخت خرما حضور دارند [۴۷، ۴۸]. این گروه‌های عاملی می‌توانند

¹ Co-precipitation method

نقش فعالی در جذب فلزات سنگین و همچنین ایجاد پیوند با ترکیب Fe_3O_4 داشته باشد. با مقایسه دو طیف جاذب مربوط به قبل و بعد از مغناطیسی شدن، مشاهده می‌گردد که برای جاذب مغناطیسی یک پیک در ناحیه 569 cm^{-1} ظاهر شده است. با توجه به اینکه پیک اختصاصی مربوط به پیوند Fe-O نیز در این ناحیه ظاهر می‌گردد، در نتیجه این پیک مربوط به ذرات Fe_3O_4 می‌باشد که به جاذب چسبیده‌اند [۴۷،۴۸].



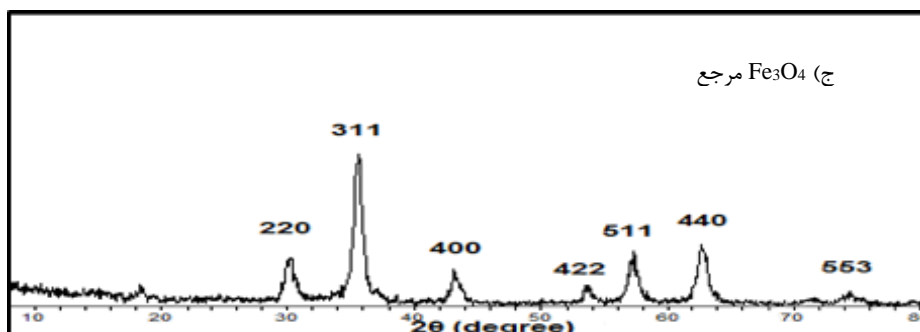
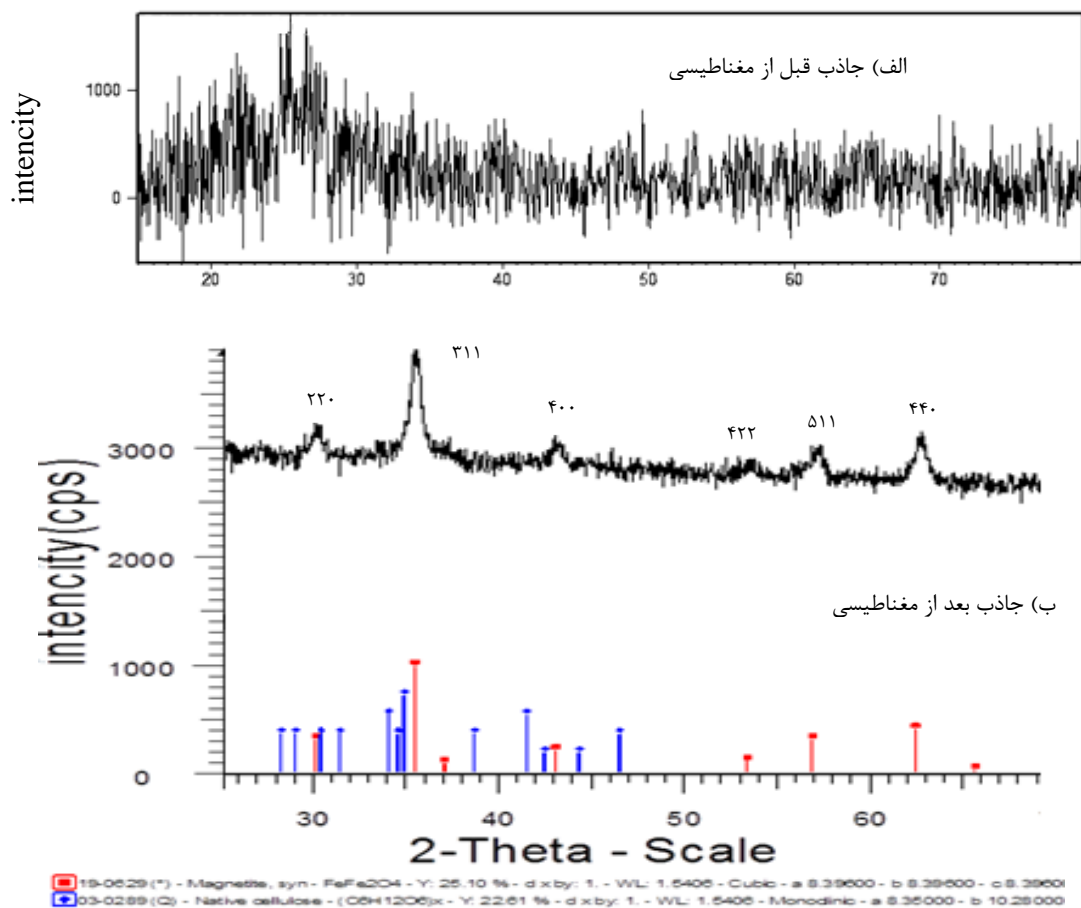
شکل (۱-۳) طیف FT-IR مربوط به جاذب حاصل از شاخ و برگ دورریز خرما، قبل و بعد از مغناطیسی شدن.

۳-۴-۲ بررسی طیف XRD

الگوهای طیف XRD مربوط به جاذب پوشش داده شده با ذرات اکسید آهن، جاذب بدون پوشش و ذرات اکسید آهن در شکل (۲-۳) قابل مشاهده است. در شکل (۲-۳) ب) الگوی XRD مربوط به جاذب مغناطیسی شده مشاهده می‌گردد. در این شکل پیک‌های اختصاصی مربوط به Fe_3O_4 در ناحیه‌های $2\theta = 30/4, 35/5, 43/5, 53/4, 57/5, 62/2$ مشاهده می‌شود. طیف XRD مربوط به نمونه جاذب مغناطیسی شده (شکل ۲-۳ ب) با الگوی پراش XRD استاندارد Fe_3O_4 موجود^۱

^۱ Joint committee on powder diffraction standards (JCPDS No)

(JCPDS No. ۱۹-۰۶۲۹)، که الگوی مربوط به آن در شکل (۳-۲) ج [۴۷،۴۹] نشان داده شده است
 مطابقت دارد. با توجه به پیک‌های مربوطه در شکل (۳-۲) ب) ذرات اکسید آهن موجود بر روی جاذب
 ساختار مکعبی دارند [۴۹،۵۰].

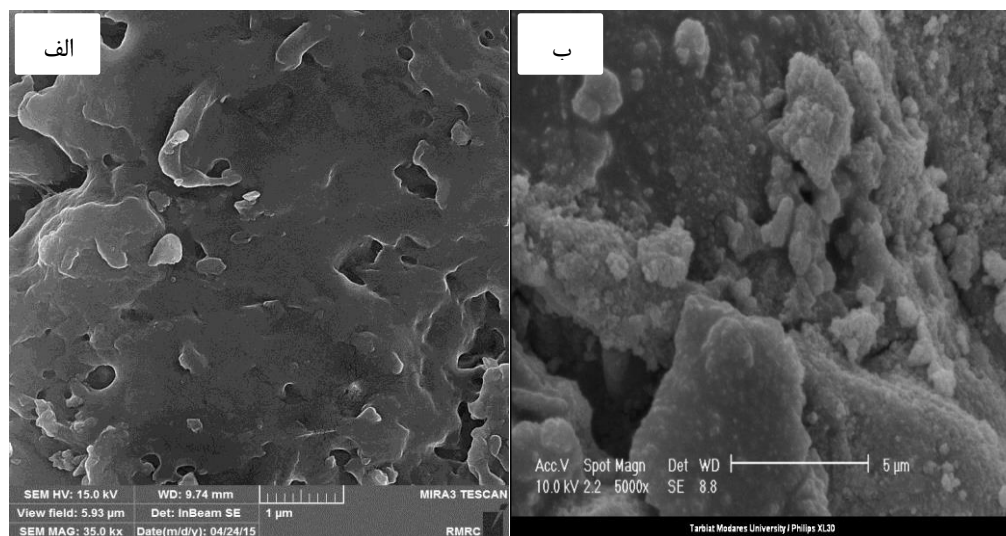


شکل (۳-۲) طیف XRD مربوط به جاذب حاصل از برگ دورریز خرما، الف) قبل از مغناطیسی شدن، ب) بعد از
 مغناطیسی شدن و ج) Fe₃O₄ مرجع [۴۹].

متوسط اندازه ذرات اکسید آهن پوشش داده شده بر روی جاذب با استفاده از معادله شرر^۱ در حدود ۱۵ نانومتر بدست آمد. همچنین با توجه به شکل (۳-۲) مشاهده می‌شود که نمونه اکسید آن سنتز شده بر روی جاذب، عاری از ناخالصی است.

۳-۳-۴-۳ بررسی تصاویر SEM

مورفولوژی سطح جاذب قبل و بعد از مغناطیسی شدن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار خلل و فرج دار برگ درخت خرما قبل از مغناطیسی شدن در شکل (۳-۲) قابل مشاهده است. شکل (۳-۳) جاذب مغناطیسی شده را نشان می‌دهد، که ذرات اکسید آهن بر روی آن پوشش داده شده‌اند. وجود خاصیت مغناطیسی جاذب به دلیل حضور این ذرات بر روی سطح جاذب می‌باشد.



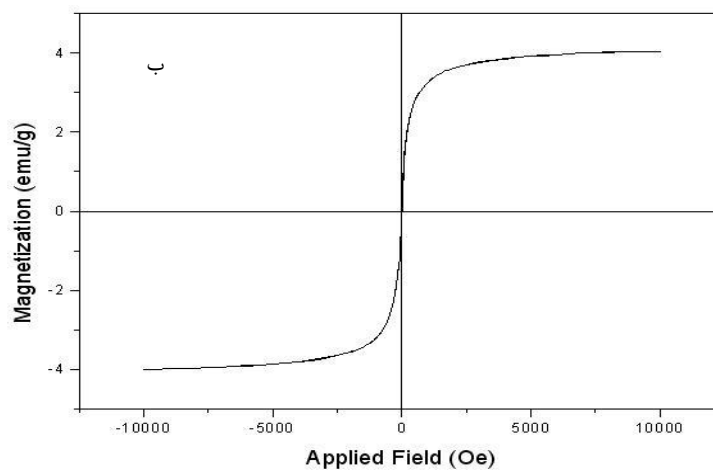
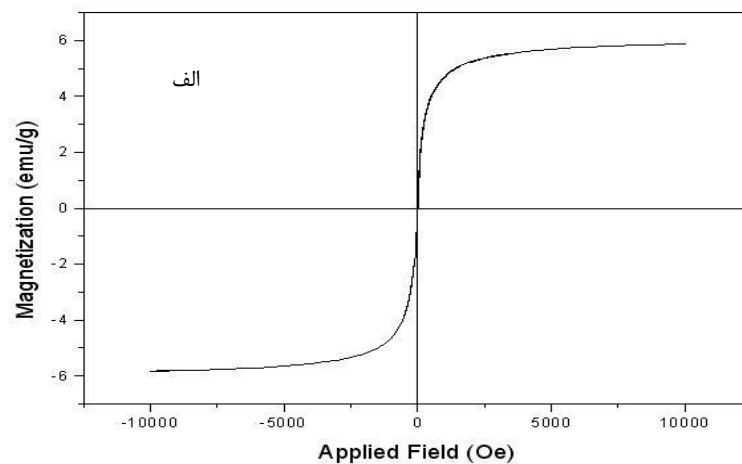
شکل (۳-۳) تصاویر SEM مربوط به جاذب تهیه شده از برگ درخت خرما. الف) قبل از مغناطیسی شدن، ب) بعد از مغناطیسی شدن.

¹ Scherrer equation

۴-۳-۴-۳ بررسی خواص مغناطیسی

خواص مغناطیسی جاذب تهیه شده با استفاده از دستگاه مغناطش سنج نمونه ارتعاشی (VSM)^۱ مورد بررسی قرار گرفت. پس از اینکه جاذب مغناطیسی برای حذف فلز در محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد، برای استفاده مجدد نیاز به شستشو با اسید دارد. با توجه به اینکه احتمال داده می‌شد که ذرات مغناطیسی اکسید آهن در اسید حل شوند، بنابراین خواص مغناطیسی جاذب قبل و بعد از ۵ بار استفاده مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۴-۳) نتایج آنالیز VSM را برای جاذب مغناطیسی قبل از استفاده برای حذف یونهای سرب و کادمیم و همچنین بعد از ۵ مرتبه استفاده متوالی نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۴-۳) مقدار مغناطش اشباع برای جاذب $5/8 \text{ emu g}^{-1}$ بدست آمد. برای جاذب بعد از ۵ مرتبه استفاده متوالی مقدار مغناطش اشباع به حدود 4 emu g^{-1} رسیده است. این موضوع نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده پس از ۵ بار استفاده برای حذف یونهای سرب و کادمیم و شستشو با هیدروکلریک اسید $0/1 \text{ M}$ حدود ۳۰ درصد از خواص مغناطیسی خود را از دست داده است. اما با این حال همچنان قادر به جدا شدن سریع از محلول با استفاده از آهنربا در مدت زمان کمتر از ۱۰ ثانیه می‌باشد.

¹ Vibrating Sample Magnetometer



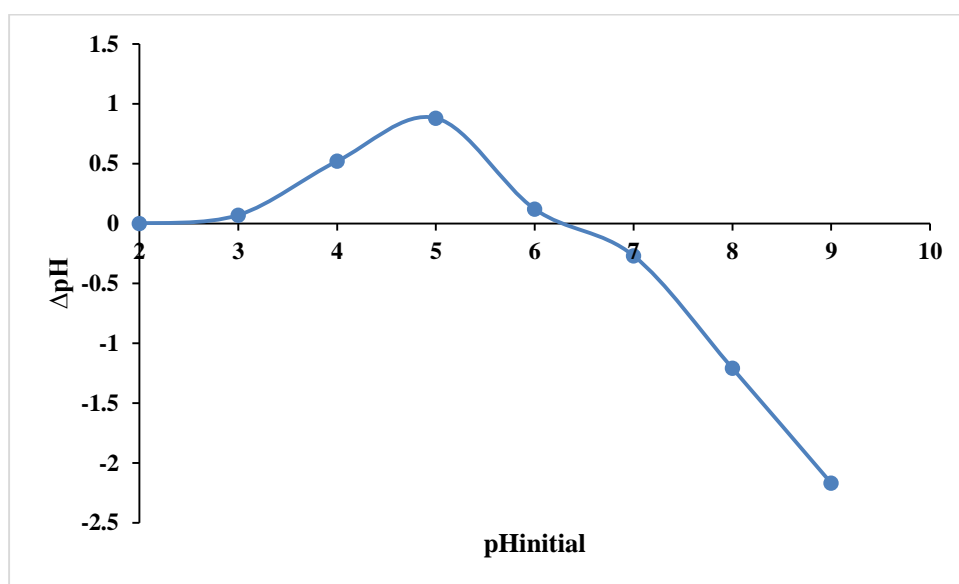
شکل (۳-۴) آنالیز VSM جاذب مغناطیسی. الف) قبل از استفاده برای حذف یونهای سرب و کادمیم، ب) بعد از ۵ بار استفاده و شستشوی متوالی با اسید رقیق برای حذف یونها.

۳-۴-۳-۵ تعیین نقطه ایزوالکتریک^۱ (pHzpc)

برای تعیین نقطه ایزوالکتریک مشابه روش خرمایی و همکارانش [۵۱] عمل شد. به این صورت که ابتدا ۸ بالن ته‌گرد ۱۰۰/۰ mL انتخاب شد. مقدار ۵۰/۰ mL از محلول سدیم کلرید (۰/۰۵ M) در

^۱ pH point of zero charge

هر یک از این بالن‌ها ریخته شد. مقدار اولیه pH محلول‌ها با استفاده از محلول سدیم‌هیدروکسید (M) ۰/۱ و ۰/۱ (NaOH ۰/۰۱) و هیدروکلریک‌اسید (۰/۱ M HCl، ۰/۱ و ۰/۰۱) در محدوده ۲/۰-۸/۰ تنظیم شد. سپس به هر کدام از محلول‌ها مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب مغناطیسی اضافه گردید و بمدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در نهایت پس از ۲۴ ساعت مقدار pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج مربوط به این آزمایش در شکل (۵-۳) آورده شده است. با توجه به شکل (۵-۳) pH_{pzc} برابر با ۶/۳ به دست آمد.



شکل (۵-۳) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه.

۳-۴-۴ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی اثر عوامل تاثیرگذار

بمنظور بررسی پارامترهای موثر بر جذب یونهای سرب و کادمیم، بررسی‌ها به روش یک متغیر در زمان در یک ارلن مایر انجام شد. به این ترتیب که ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۵۰/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از یونهای سرب و کادمیم با استفاده از ۱۰۰/۰ میلی‌گرم جاذب در دمای ۲۵/۰ سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت و pH محلول با استفاده از ۰/۱ M NaOH و ۰/۱ M HCl تنظیم گردید.

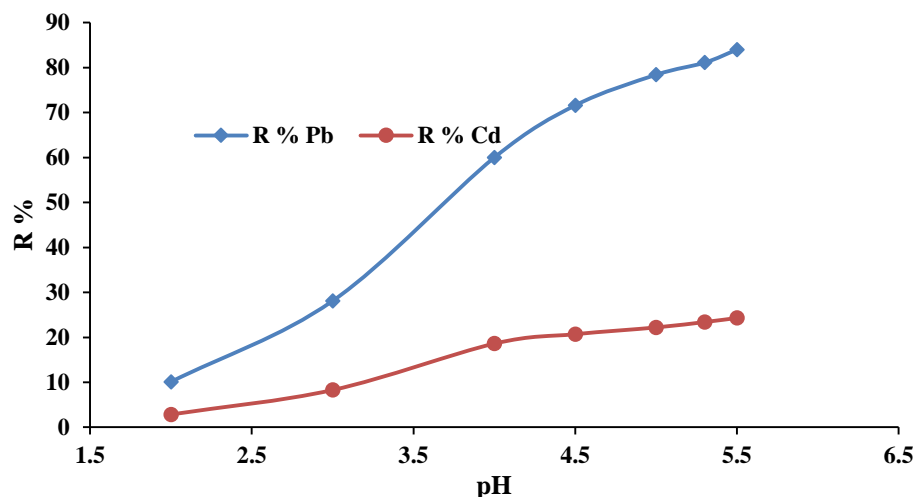
۳-۴-۱ بررسی تاثیر pH و pHPzc

pH واکنش یکی از مهمترین پارامترهایی است که بر روی میزان جذب اغلب فلزات در یک فاز آبی تاثیر می‌گذارد [۵۲-۵۴]. در واقع pH محلول، تاثیر مستقیم بر روی برخی از خواص جاذب مانند حالت یونی گروه‌های عاملی و همچنین خواص فلز جذب شونده مانند حالت یونی گونه فلزی در محلول می‌گذارد [۵۵]. بررسی تاثیر pH بر میزان حذف دو فلز کادمیم و سرب در سیستم دوجزئی در محدوده ۲/۰ تا ۵/۵ انجام گرفت. به این ترتیب که ۱۰۰/۰ میلی‌گرم جاذب به ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی یونهای سرب و کادمیم با غلظت 50 mg L^{-1} اضافه شد و در دمای $25/0^\circ \text{C}$ بمدت ۱۵/۰ دقیقه هم زده شد. در نهایت پس از جداسازی جاذب از فاز آبی با استفاده از آهنربا، غلظت یون فلزی باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد و مقدار حذف فلز با استفاده از رابطه (۱-۲) محاسبه گردید. نتایج حاصل از این بررسی در شکل (۳-۶) و جدول (۳-۱-پیوست) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۳-۶) در pHهای پایین میزان جذب یونهای سرب و کادمیم بسیار پایین است. دلیل این امر را می‌توان به غلظت بالای پروتونها با بار مثبت عنوان کرد که برای جذب شدن بر روی سطح جاذب با یونهای فلزی رقابت می‌کنند و با توجه به اینکه مقدار آنها بسیار بیشتر از یونهای فلزی است بنابراین در رقابت جذب موفق‌ترند. با افزایش pH و بنابراین کاهش پروتون‌ها این رقابت کمتر خواهد شد و همان‌طور که در شکل (۳-۶) مشاهده می‌گردد یونهای فلزی فرصت پیدا می‌کنند تا بر روی سطح جاذب جذب شوند. بنابراین با افزایش pH شاهد افزایش جذب یونهای فلزی خواهیم بود. این بررسی‌ها تا pH برابر با ۵/۵ انجام شد. pHهای بالاتر بدلیل تشکیل رسوب سرب هیدروکسید مورد بررسی قرار نگرفت (مقادیر مربوط به ثابت‌های تشکیل رسوب هیدروکسید فلزات مختلف در جدول (۳-۲-پیوست) آورده شده است). با توجه به داده‌های بدست آمده از بررسی pH و جهت اطمینان از عدم تشکیل رسوب سرب هیدروکسید، نقطه pH برابر با ۵/۳ بعنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

برخی از خواص جاذب مانند بار سطحی و خصوصیات مربوط به جذب سطحی کاملاً وابسته به

pH محلول می‌باشند. pH ای که در آن بار سطحی کل^۱ جاذب صفر می‌باشد نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود [۵۶]. در مقادیر کمتر از pH نقطه ایزوالکتریک، سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد، در حالیکه در مقادیر بیشتر از این مقدار سطح جاذب دارای بار منفی است [۵۷]. با توجه به توضیحات ارائه شده در مورد نقطه ایزوالکتریک، افزایش pH محلول موجب کاهش بار مثبت روی سطح جاذب می‌گردد که این پدیده خود منجر به کاهش دافعه بین سطح جاذب و یون‌های مثبت فلز می‌گردد. از طرف دیگر نیز با افزایش pH، مقدار یونهای پروتون کاهش می‌یابد، بنابراین رقابت آنها با یونهای مثبت فلزی کاهش می‌یابد [۵۸]. قابل ذکر است که سطح جاذب حاوی گروه‌های عاملی مختلف اکسیژن‌دار است که این گروه‌های عاملی می‌توانند با یونهای کاتیون برهمکنش داشته باشند. این نوع برهمکنش نیز با افزایش pH و کاهش بار مثبت سطح افزایش پیدا می‌کند و با توجه به تمایل بیشتر یونهای سرب به این نوع برهمکنش، مشاهده می‌شود که مقدار حذف برای یونهای سرب از یونهای کادمیم بیشتر است. عامل دیگری که می‌تواند در جذب یونهای سرب و کادمیم نقش داشته باشد، وجود یونهای Ca^{2+} ، Mg^{2+} و K^{+} در سطح جاذب می‌باشد، که این یونها می‌توانند با یونهای سرب و کادمیم جایگزین گردند [۵۹]. در نتیجه با توجه به شکل (۳-۶) مشاهده می‌گردد که با افزایش pH مقدار حذف یون برای هر دو عنصر سرب و کادمیم افزایش پیدا می‌کند. البته میزان جذب برای کادمیم در همه pH ها کمتر از سرب می‌باشد. دلیل این موضوع را می‌توان به الکترون‌گاتیویته و شعاع یونی بیشتر سرب و همچنین توانایی بیشتر سرب در تشکیل کمپلکس با گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب نسبت داد [۶۰]. لذا با توجه به این توضیحات می‌توان نتیجه گرفت که برهم‌کنش بین یونهای فلزی و سطح جاذب از نوع برهم‌کنش الکتروستاتیک می‌باشد.

¹ Net total surface charge



شکل (۳-۶) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف فلز سرب و کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول حاوی سرب و کادمیم با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی گرم، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C.

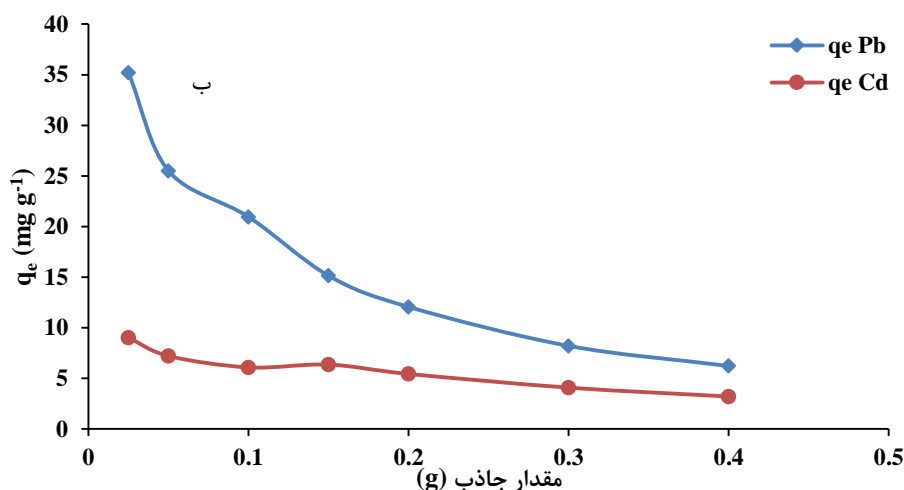
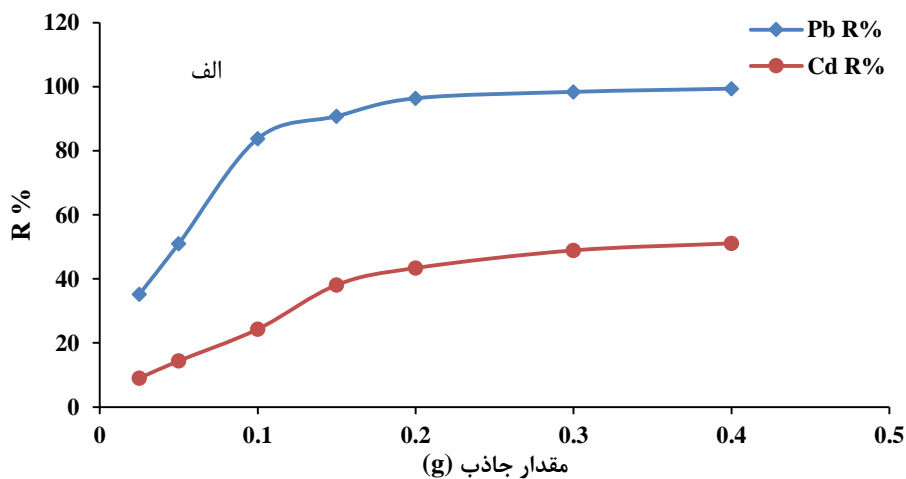
۳-۴-۲ بررسی مقدار جاذب

مقدار جاذب استفاده شده در فرآیند جذب سطحی، پارامتر مهمی است، زیرا مقدار جاذب استفاده شده، می‌تواند تعیین کننده غلظت تعادلی یون فلزی باشد. بطوریکه با افزایش مقدار جاذب جذب یون بیشتر انجام می‌شود و در نتیجه غلظت تعادلی یون فلزی کاهش خواهد یافت. از طرفی، افزایش مقدار جاذب معمولاً با کاهش ظرفیت جذب همراه است. بنابراین انتخاب مقدار بهینه این پارامتر اهمیت فراوانی دارد. در کار حاضر بررسی این پارامتر در محدوده مقدار جاذب ۰/۴ - ۰/۲۵ گرم انجام شد. شکل (۳-۷) تاثیر تغییرات میزان جاذب را بر مقدار ظرفیت جذب و میزان حذف یونهای سرب و کادمیم نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) پیوست آورده شده است. با توجه به این نتایج و شکل (۳-۷)، برای هر دو عنصر مشاهده می‌گردد که با افزایش میزان جاذب میزان حذف فلز افزایش پیدا می‌کند. این در حالیست که مقدار ظرفیت جذب فلز که با رابطه (۳-۱) نشان داده شده، با افزایش مقدار جاذب کاهش پیدا می‌کند.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (۳-۱)$$

که در این رابطه q مقدار ظرفیت جاذب بر حسب میلی گرم آلاینده بر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه آلاینده، C_e غلظت آلاینده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M مقدار جاذب بر حسب گرم می باشد.

برای تعیین مقدار جاذب بهینه بایستی مقداری از جاذب انتخاب شود که در عین حالی که ظرفیت جذب بالایی داشته باشد، میزان حذف آلاینده نیز بالا باشد. بنابراین با توجه به شکل های مربوط به میزان حذف و ظرفیت جاذب، مقدار جاذب 0.100 گرم به عنوان مقدار بهینه برای آزمایش های بعدی انتخاب گردید.

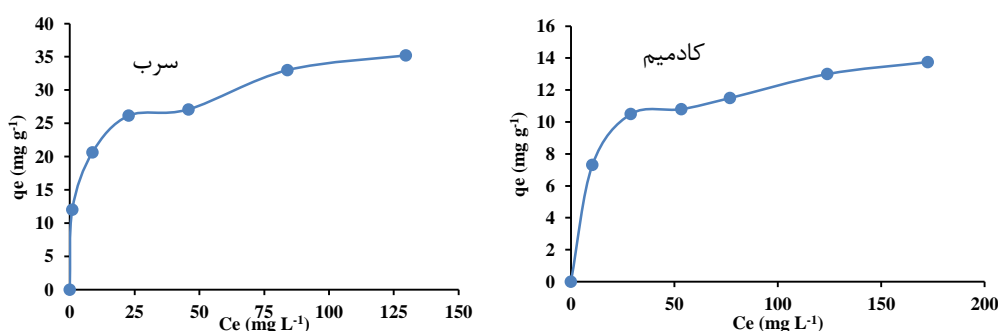


شکل (۳-۷) بررسی تاثیر مقدار جاذب بر الف) میزان حذف فلز سرب و کادمیم، ب) مقدار ظرفیت جذب فلز سرب و کادمیم.

شرایط: $50/0$ میلی لیتر محلول با غلظت $50/0$ میلی گرم بر لیتر سرب، $pH=5/3$ ، زمان هم زدند $15/0$ دقیقه، دما $25^\circ C$.

۳-۴-۴-۳ بررسی غلظت فلز

غلظت فلز نیز پارامتر مهمی است که بر میزان حذف فلز تاثیر می‌گذارد. اختلاف غلظت یون فلزی در محلول و سطح جاذب عامل مهمی در جذب یونها به سمت سطح جاذب می‌باشد و هر چه غلظت اولیه فلز بیشتر باشد، پتانسیل بیشتری برای جذب یونهای فلز بوجود می‌آید. در هر صورت جذب یونها بر روی سطح جاذب تا اشباع شدن کامل سطح ادامه می‌یابد و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت می‌شود. در اینجا نیز برای بررسی تاثیر غلظت یونهای سرب و کادمیم بر میزان جذب، تغییرات غلظت برای دو عنصر در محدوده $200/0 - 25/0 \text{ mg L}^{-1}$ در سیستم‌های تک‌جزئی و دوجزئی اعمال شد. نتایج حاصل از این بررسی برای سیستم تک‌جزئی سرب و کادمیم در شکل (۸-۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۸-۳) و همچنین نتایج مربوط به این داده‌ها که در جدول‌های (۴-۳) و (۵-۳) پیوست آورده شده است، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت تعادلی، مقدار ظرفیت جذب جاذب نیز افزایش می‌یابد. این افزایش ادامه پیدا می‌کند و برای هر دو عنصر فلزی از غلظت $20/0 \text{ mg L}^{-1}$ به بعد به مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. این موضوع در رابطه با میزان حذف فلز نیز صادق می‌باشد، که نتایج مربوطه در جدول (۴-۳) پیوست و جدول (۵-۳) پیوست آورده شده است.

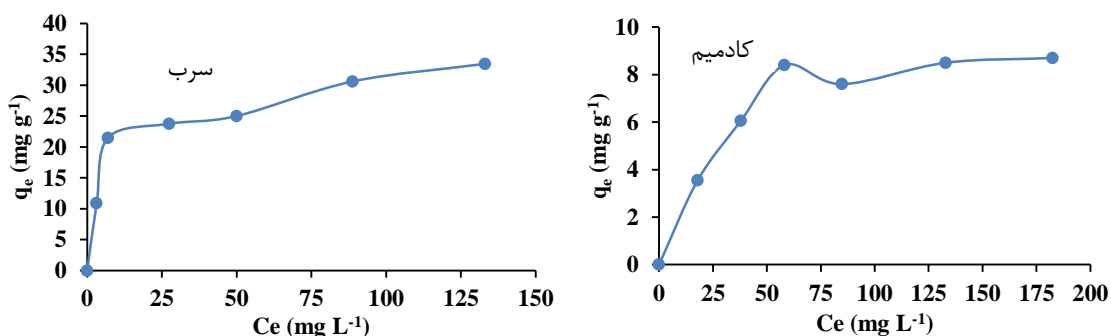


شکل (۸-۳) نمودار تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز سرب و کادمیم در سیستم تک‌جزئی.

شرایط: $50/0$ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های مختلف سرب و کادمیم، مقدار جاذب $0/100$ گرم، $\text{pH}=5/3$ ، زمان هم‌خوردن $15/0$

دقیقه، دما 25°C .

بررسی‌های انجام شده برای فلز سرب و کادمیم در سیستم‌های دوجزئی نیز انجام شد. شکل (۳-۹) نتایج حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. مقادیر غلظت و ظرفیت جذب تعادلی سیستم‌های دوجزئی سرب و کادمیم در جدول‌های (۳-۶-پیوست) و (۳-۷-پیوست) نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل (۳-۹)، با افزایش غلظت تعادلی، مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند و مشابه سیستم تک‌جزئی در ادامه به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. با مقایسه مقادیر جذب برای سیستم‌های دوجزئی (شکل (۳-۹)) با مقادیر مشابه در سیستم‌های تک‌جزئی (شکل (۳-۸)) مشاهده می‌گردد که برای فلز سرب تغییر چندانی در مقدار ظرفیت جذب و همچنین روند نمودار جذب در برابر غلظت تعادلی مشاهده نمی‌گردد. اما برای فلز کادمیم مشاهده می‌شود که مقدار ظرفیت جذب در سیستم دوجزئی نسبت به سیستم تک‌جزئی کاهش پیدا کرده است و حضور عنصر سرب در سیستم حتی روند نمودار ظرفیت جذب در برابر غلظت تعادلی را تغییر داده است. این موضوع بیانگر این است که جذب یون‌های سرب در یک سیستم دوجزئی سرب و کادمیم تحت تاثیر یون‌های کادمیم قرار نمی‌گیرد. این درحالیست که جذب یون‌های کادمیم توسط یون‌های سرب کاملاً تحت تاثیر قرار می‌گیرد. بطوریکه مقدار ظرفیت جذب تعادلی برای فلز کادمیم از $13/8 \text{ mg g}^{-1}$ در سیستم تک‌جزئی به $8/7 \text{ mg g}^{-1}$ در سیستم دوجزئی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بین یون‌های سرب و کادمیم برای جذب شدن بر روی سطح جاذب رقابت وجود دارد، که در این رقابت عمدتاً یون‌های سرب بر یون‌های کادمیم غلبه می‌کنند.



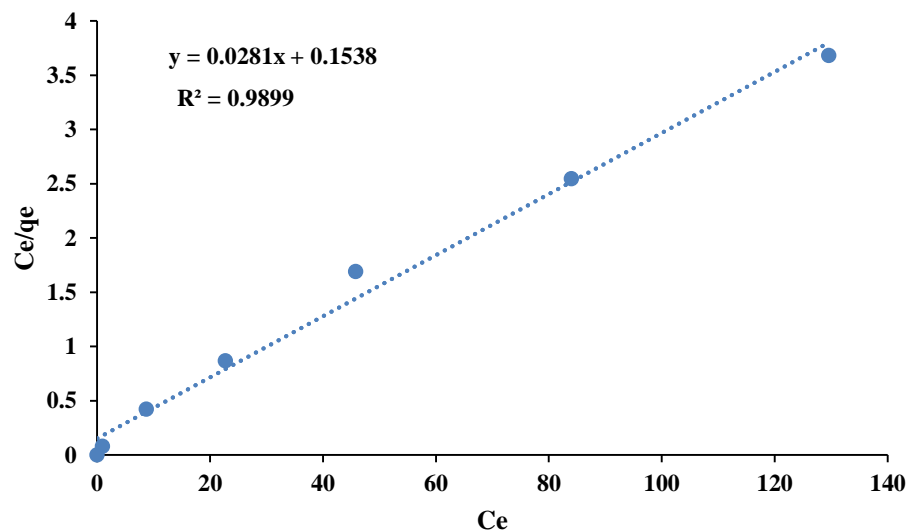
شکل (۳-۹) نمودار تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز سرب و کادمیم در سیستم دوجزئی.

شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های مختلف سرب و کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، زمان هم‌زدن ۱۵/۰

دقیقه، دما ۲۵ °C.

۳-۴-۴-۴ بررسی ایزوترم‌های جذب

با بررسی تغییرات غلظت آلاینده می‌توان به ایزوترم مربوط به جذب آلاینده دست یافت. ایزوترم جذب نیز می‌تواند چگونگی برهمکنش میان جاذب و جسم جذب‌شونده را توصیف کند و مقدار ظرفیت جذب ماکزیمم را تعیین کند. از طرفی ظرفیت جذب، به غلظت تعادلی پس از انجام فرآیند جذب بستگی دارد [۱۰]. ارتباط میان این دو پارامتر در معادله لانگمویر (۱-۱) بیان شده است. با توجه به این معادله و با رسم منحنی C_e/q_e در برابر C_e می‌توان مقدار ثابت K و همچنین q_{max} را بدست آورد. همانطور که قبلاً نیز بیان شد، C_e و q_e به ترتیب غلظت تعادلی و ظرفیت جذب تعادلی هستند. این نمودار برای فلز سرب در محدوده غلظتی $۰-۲۰۰/۰-۲۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$ در شکل (۳-۹) نشان داده شده است. همچنین پارامترهای مربوطه در جدول (۳-۱) آورده شده است.



شکل (۳-۹) نمودار لانگمویر برای حذف فلز سرب. شرایط: $۵۰/۰$ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های مختلف سرب، مقدار

جذب $۰/۱۰۰$ گرم، $pH=۵/۳$ ، زمان هم‌خوردن $۱۵/۰$ دقیقه، دما $۲۵^\circ C$.

بررسی ایزوترم فروندلیچ برای فلز سرب انجام گرفت. نمودار مربوط به این ایزوترم در شکل (۳-۱۰)

(۱۰) نمایش داده شده و نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ رسم گردیده است. در این نمودار با توجه به

عرض از مبدا، مقدار ثابت K_f و با توجه به شیب خط مقدار ثابت n محاسبه گردید. داده‌های حاصل از بررسی دو ایزوترم در جدول (۳-۱) آورده شده است. در این جدول مقدار R^2 ، برای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب $0/9899$ و $0/9881$ بدست آمد. با توجه به نزدیکی این دو پارامتر مقدار ریشه کمترین مربعات خط^۱ و χ^2 محاسبه گردید. مقدار پارامتر RMSE با توجه به رابطه زیر حاصل می‌شود:

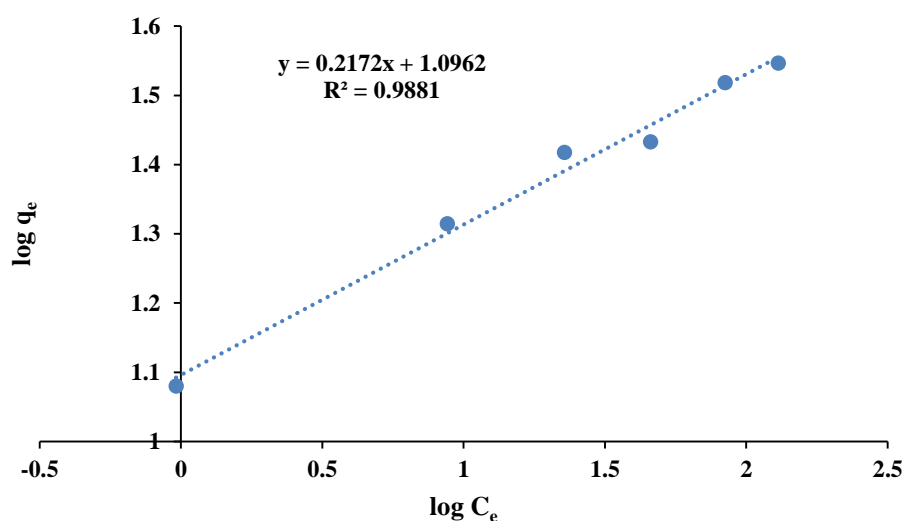
$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{N}} \quad (2-3)$$

که در این رابطه $q_{e,exp}$ ظرفیت جذب در زمان تعادل، $q_{e,cal}$ ظرفیت جذب در زمان تعادل که با استفاده از رابطه مربوط به ایزوترم بدست می‌آید و N تعداد غلظت‌های مورد بررسی می‌باشد. همچنین مقدار χ^2 از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \quad (3-3)$$

مقادیر RMSE و χ^2 برای ایزوترم لانگمویر به ترتیب $3/558$ و $4/9137$ و برای ایزوترم فروندلیچ این مقادیر به ترتیب $0/9945$ و $0/2289$ بدست آمد. از مقایسه این مقادیر می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی فلز سرب بر روی جاذب تهیه شده از ضایعات دورریز درخت خرما از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. بنابراین جذب یونهای سرب بر روی جاذب تهیه شده به صورت چندلایه انجام می‌گیرد.

¹ Root Mean Square Error (RMSE)



شکل (۳-۱۰) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های مختلف سرب، مقدار جذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، زمان هم‌خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C.

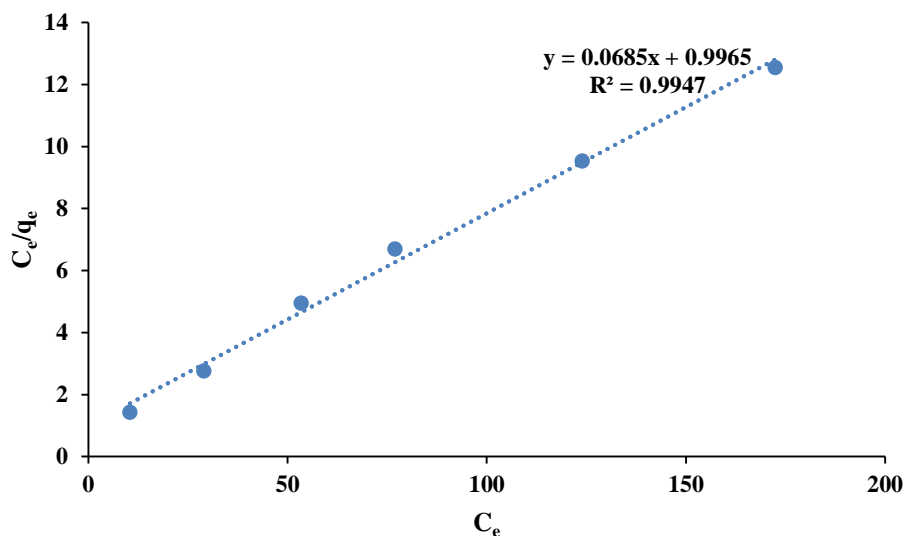
جدول (۳-۱) مقادیر مربوط به ثابت‌های ایزوترم و مقدار R^2 برای فلز سرب.

پارامتر	مقدار	RMSE	χ^2	R^2
q_m (mg g ⁻¹) ایزوترم لانگمویر	۳۵/۵۹	۳/۵۵۸	۴/۹۱۳۷	۰/۹۸۹۹
K (L mg ⁻¹)	۰/۱۸۲۷			-
K (L mg ⁻¹) ایزوترم فروندلیچ	۱۲/۴۸	۰/۹۹۴۵	۰/۲۲۸۹	۰/۹۸۸۱
n	۴/۶۰			

همچنین تمامی بررسی‌های ایزوترم انجام شده برای فلز سرب، بر روی فلز کادمیم نیز انجام شد و ایزوترم‌های مربوطه در محدوده غلظتی ۲۵/۰-۲۰۰/۰ mg L⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ایزوترم لانگمویر نمودار منحنی C_e/q_e در برابر C_e رسم گردید (شکل ۳-۱۱). با توجه به این نمودار مقادیر K و همچنین q_{max} محاسبه شد که نتایج حاصل از آن در جدول (۳-۲) نشان داده شده

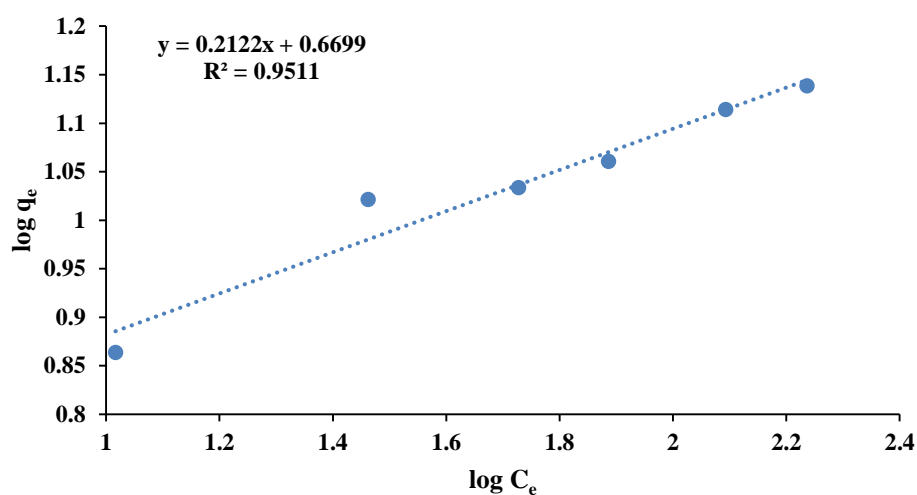
است.

برای فلز کادمیم ایزوترم فروندلیچ نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۱۲). مقادیر مربوط به پارامترهای بدست آمده، در جدول (۳-۲) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول (۳-۲)، مقدار RMSE بدست آمده برای هر دو ایزوترم کمتر از یک بوده و مقدار مطلوب است. اما با توجه به اینکه مقدار R^2 مربوط به ایزوترم لانگمویر (۰/۹۹۴۷) با اختلاف معنادار بزرگتر از مقدار مربوط به ایزوترم فروندلیچ (۰/۹۵۱۱) می‌باشد، بنابراین فرآیند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس ایزوترم لانگمویر فرآیند جذب سطحی برای یونهای کادمیم بصورت تک لایه اتفاق می‌افتد.



شکل (۳-۱۱) نمودار ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های مختلف کادمیم، مقدار

جاذب ۰/۱۰۰ گرم، $pH=5/3$ ، زمان هم‌خوردن ۱۵/۰ دقیقه، دما $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



شکل (۳-۱۲) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز کادمیوم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های مختلف کادمیوم، مقدار

جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C.

جدول (۳-۲) مقادیر مربوط به ثابت‌های ایزوترم و مقدار R^2 برای فلز کادمیوم.

پارامتر	مقدار	RMSE	R^2
لامتور q_m (mg g ⁻¹) ایزوترم	۱۴/۶	۰/۷۳۶	۰/۹۹۰۷ $y = 0.0685x + 0.9965$
K (L mg ⁻¹)	۰/۰۶۸۷		-
فروندلیچ K (L mg ⁻¹) ایزوترم	۴/۶۷۶۳	۰/۴۳۸	۰/۹۵۱۱ $y = 0.2122x + 0.6699$
n	۴/۷۱		

پارامتر دیگری که می‌تواند میزان مناسب یا نامناسب بودن ایزوترم^۱ را پیش‌بینی کند R_L

^۱ unfavourable or favourable.

می‌باشد، که اثر شکل ایزوترم^۱ را توصیف می‌کند و مقدار آن طبق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$R_L = \frac{1}{(1 + KC_0)} \quad (۴-۳)$$

که در این رابطه R_L یک ثابت بدون بعد است و به فاکتور جداسازی اشاره دارد. مقدار K از معادله لانگمویر بدست می‌آید و C_0 نیز مقدار غلظت اولیه فلز می‌باشد. در این معادله اگر $R_L=0$ باشد، نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی برگشت‌ناپذیر است. اگر $0 < R_L < 1$ باشد، جذب مناسب است و اگر $R_L=1$ نشان می‌دهد جذب بصورت خطی است. همچنین در مواقعی که $R_L > 1$ باشد، جذب نامناسب اتفاق می‌افتد [۶۱]. مقدار R_L برای فرآیند جذب سطحی محاسبه گردید، که نتایج حاصل از آن در جدول (۳-۳) نشان داده شده است. با توجه به این نتایج مقادیر R_L برای فلز کادمیم در محدوده $0 < R_L < 1$ قرار دارد. بنابراین، فرآیند جذب سطحی برای فلز کادمیم مطلوب می‌باشد. این مقادیر نشان دهنده آن می‌باشد که فرآیند جذب مطلوب می‌باشد. با توجه به جدول (۳-۳) با افزایش غلظت جذب مناسبتر می‌شود، زیرا مقادیر R_L به سمت صفر نزدیک می‌شوند [۶۱].

جدول (۳-۳) مقادیر بدست آمده برای R_L در غلظت‌های مختلف کادمیم.

غلظت کادمیم (C_0 mg L ⁻¹)	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰
R_L	۰/۳۶۸	۰/۲۲۵۴	۰/۱۶۲۵	۰/۱۲۷۱	۰/۰۸۸۵	۰/۰۶۷۸

بررسی ایزوترم لانگمویر برای حذف همزمان دو عنصر بر اساس داده‌های حاصل از بررسی غلظت‌های دو عنصر در سیستم‌های دوجزئی انجام شد. داده‌های مربوط به این بررسی در جدول‌های (۳-۶ پیوست) و (۳-۷ پیوست) آورده شده است. آنالیز این داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار اکسل و تابع

^۱ The effect of isotherm shape

LINEST انجام شد. جدول (۴-۳) نتایج حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد، در سیستم دوجزئی Pb(II)-Cd(II) مقدار غلظت یونهای کادمیم ثابت بوده و با تغییر غلظت یونهای سرب و بدست آوردن غلظت‌های تعادلی، پارامترهای ایزوترم لانگمویر بدست می‌آید، که در ستون سمت چپ جدول (۴-۳) نشان داده شده است. عکس این موضوع نیز برای یونهای کادمیم صادق می‌باشد، که در ستون سمت راست جدول (۴-۳) قابل مشاهده می‌باشد.

جدول (۴-۳) نتایج حاصل از بررسی ایزوترم حذف همزمان دو عنصر سرب و کادمیم.

Pb(II)-Cd(II)	Cd(II)-Pb(II)
Pb(II):	Cd(II):
$q_{m-Pb(II)} = 38/26$	$q_{m-Cd(II)} = 7/80$
$K_{1-Pb(II)} = -31/43$	$K_{1-Cd(II)} = 23/1$
$K_{2-Cd(II)} = -0/0.348$	$K_{2-Pb(II)} = -0/0.712$
$R^2 = 0/9959$	$R^2 = 0/9936$
$RSS = 1/262$	$RSS = 0/0441$

با توجه به مقادیر R^2 و RSS (مجموع توان دوم مربعات)^۱ در جدول (۴-۳) می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم سیستم دوجزئی سرب و کادمیم از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. همچنین مقدار ظرفیت جذب ماکسیمم برای فلز سرب و کادمیم در سیستم دوجزئی با سیستم تک‌جزئی مقایسه گردید. مقادیر مربوطه برای سرب در سیستم دوجزئی و تک‌جزئی به ترتیب برابر با $38/26 \text{ mg g}^{-1}$ و $35/59$ می‌باشد. این مقادیر نشان می‌دهد مقدار ظرفیت جذب سرب در سیستم دوجزئی نسبت به سیستم تک‌جزئی افزایش اندکی را نشان می‌دهد. این مقادیر برای فلز کادمیم در سیستم‌های دو جزئی و تک‌جزئی به ترتیب برابر با $7/80 \text{ mg g}^{-1}$ و $14/60$ می‌باشد. کاهش مقدار جذب کادمیم در سیستم دوجزئی که سرب در آن حضور دارد بدلیل رقابت آن با یونهای سرب می‌باشد. بطوریکه در این رقابت یونهای سرب

¹ The residual sum of squares

بر یونهای کادمیم غلبه می کنند. دلیل این غلبه را می توان به الکترون گاتیویته بیشتر یونهای سرب نسبت به یونهای کادمیم نسبت داد.

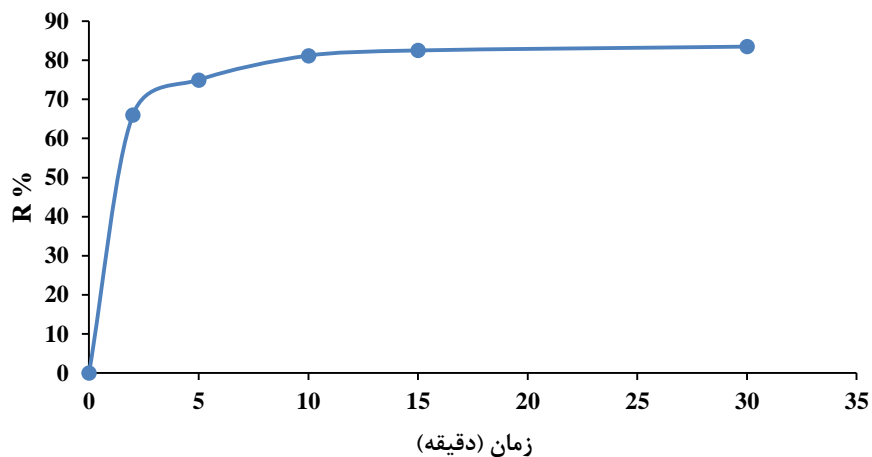
۳-۴-۵ بررسی سینتیک جذب

برای بررسی مکانیسم جذب و تطابق داده های تجربی بدست آمده برای جذب سطحی آلاینده ها بر روی جاذب، ثابت های سرعت با استفاده از مدل های سینتیکی جذب بدست می آیند. در اینجا مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند.

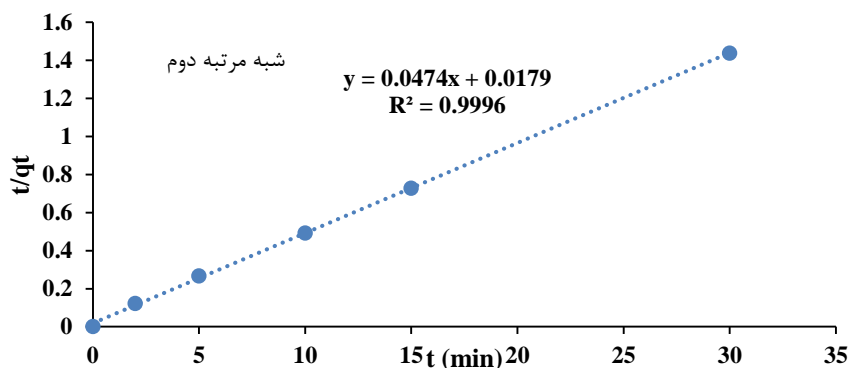
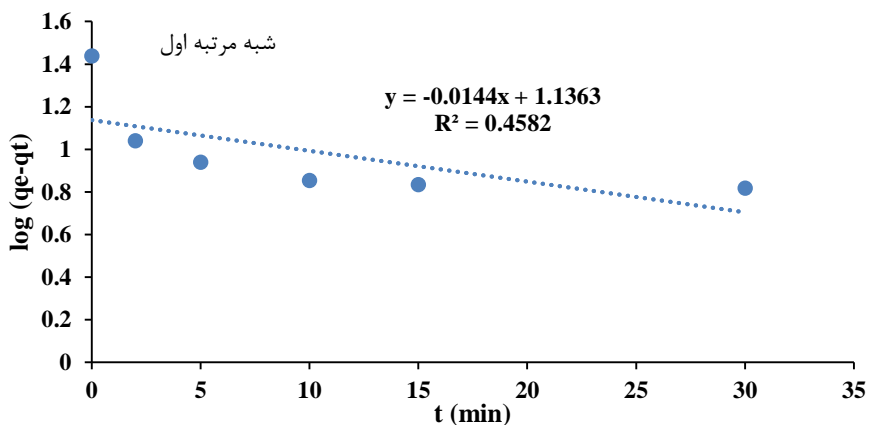
بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه اول اگر $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t رسم گردد (معادله ۱-۹) شیب این خط مقدار k_1 را خواهد داد و همچنین با استفاده از عرض از مبدا می توان مقدار q_e را محاسبه نمود. قابل ذکر است که مقادیر q_e و q_t به ترتیب مقدار ظرفیت جذب را در زمان t و در زمان تعادل نشان می دهند. همچنین، بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، با رسم منحنی t/q_t بر حسب زمان مقدار q_e محاسبه خواهد شد (معادله ۱-۱۰)، که در صورت تبعیت واکنش از این مدل، مقدار q_e بدست آمده بایستی با مقدار بدست آمده از آزمایش های تجربی همخوانی داشته باشد.

نمودار تغییرات میزان حذف بر حسب زمان برای فلز سرب و کادمیم به ترتیب در شکل های (۳-۱۳) و (۳-۱۵) آورده شده است. شکل های (۳-۱۴) و (۳-۱۶) نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای سرب و کادمیم را نشان می دهد. مقادیر مربوطه در جدول های (۳-۸) تا (۳-۱۱) پیوست آورده شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول های (۳-۵) و (۳-۶)، مقدار R^2 در سینتیک شبه مرتبه دوم برای فلز سرب و کادمیم از سینتیک شبه مرتبه اول بیشتر بوده و به ترتیب ۰/۹۹۹۶ و ۰/۹۹۸۱ بدست آمد، که نشان می دهد فرآیند جذب دو فلز توسط جاذب مورد بررسی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. همان طور که جدول پارامترهای بدست آمده نشان می دهد براساس سینتیک شبه مرتبه دوم مقدار محاسبه شده از این معادله ($q_{e,cal}$) با مقدار تجربی ($q_{e,exp}$)

تفاوت چندانی ندارد (جدول ۳-۵). همچنین با توجه به این مدل سینتیکی، مرحله جذب شیمیایی کنترل کننده فرآیند جذب می باشد.



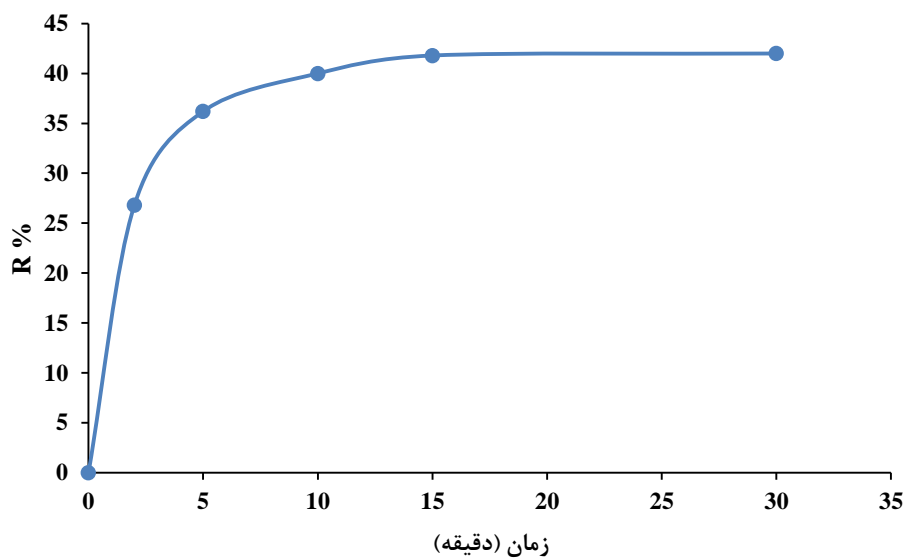
شکل (۳-۱۳) نمودار تغییرات مقدار حذف یونهای سرب در برابر زمان. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۱۴) نمودار سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما ۲۵ °C.

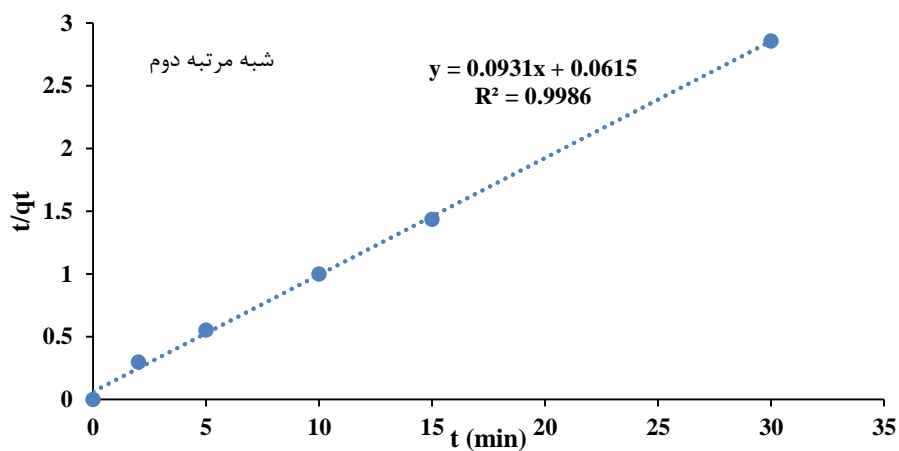
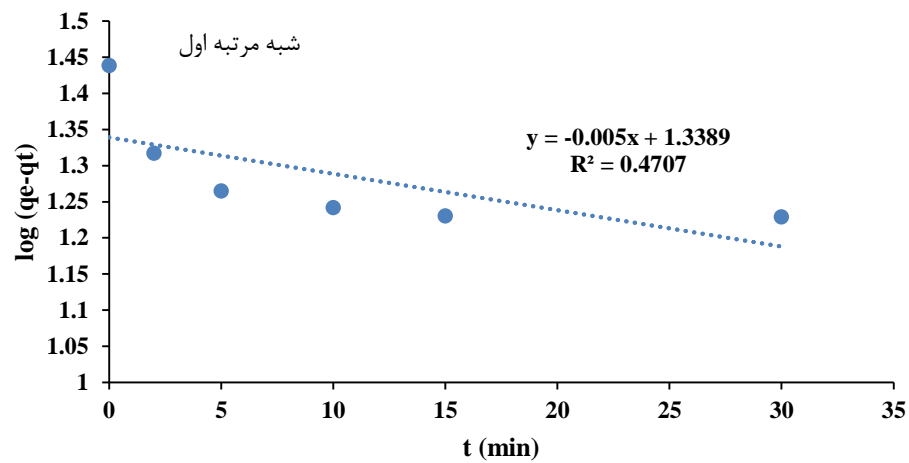
جدول (۳-۵) مقادیر مربوط به پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم فلز سرب.

مدل سینتیکی	پارامتر	مقدار
شبه مرتبه اول	$q_{e,cal} (mg g^{-1})$	۱۳/۶۹
	$k_1 (min^{-1})$	۰/۰۳۳۲
	R^2 $y = -0.0144x + 1.1363$	۰/۴۵۸۲
شبه مرتبه دوم	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	۰/۱۲۵۵
	$q_{e,cal} (mg g^{-1})$	۲۱/۱۰
	$q_{e,exp} (mg g^{-1})$	۲۰/۸۷۵
	R^2 $y = 0.0474x + 0.0179$	۰/۹۹۹۶



شکل (۳-۱۵) نمودار تغییرات میزان حذف یونهای کادمیم در برابر زمان. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰ میلی -

گرم بر لیتر کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۱۶) نمودار سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۵۰/۰

میلی گرم بر لیتر کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما ۲۵ °C.

جدول (۳-۶) مقادیر مربوط به پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم فلز کادمیم.

مدل سینتیکی	پارامتر	مقدار
شبه مرتبه اول	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	۲۱/۸۲
	k_1 (min^{-1})	۰/۰۱۱۵
	R^2	۰/۴۷۰۷
	$y = -0.005x + 1.3389$	
شبه مرتبه دوم	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	۰/۱۴۰۹
	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	۱۰/۷۴
	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	۱۰/۵
	R^2	۰/۹۹۸۶
	$y = 0.0931x + 0.0615$	

۳-۴-۶ بررسی‌های ترمودینامیکی

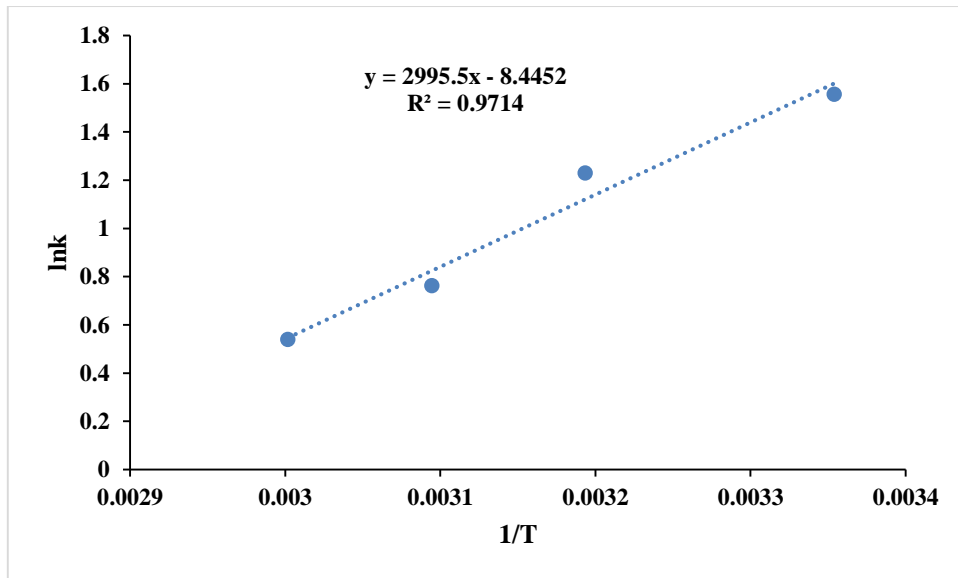
بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی برای بررسی خودبخودی بودن فرآیند ضروری می‌باشد. با بدست آوردن مقدار ΔG° و علامت آن در مورد خودبخودی بودن فرآیند می‌توان اظهار نظر نمود. بطور کلی اگر مقدار ΔG° بین ۰ تا ۲۰- کیلوژول بر مول باشد، فرآیند جذب فیزیکی است. اگر این مقدار ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول باشد، می‌توان نتیجه گرفت که جذب شیمیایی رخ داده است [۶۲]. در کار حاضر برای بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی، مقادیر حذف در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که میزان حذف یونهای سرب و کادمیم در سیستم تک‌جزئی با غلظت‌های ۵۰/۰ و ۲۵/۰ میلی‌گرم برلیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم با استفاده از ۱۰۰/۰ میلی‌گرم جاذب و pH برابر با ۵/۳ در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۷-۳) تغییرات مقادیر غلظت تعادلی و غلظت اولیه یونهای سرب را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر غلظت تعادلی C_e و غلظت اولیه C_0 ، مقادیر ثابت تعادل k در دماهای مختلف طبق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$k = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (۵-۳)$$

جدول (۷-۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای سرب در دماهای مختلف.

T(K)	$C_e(\text{mg L}^{-1})$	$C_0(\text{mg L}^{-1})$	k	1/T	lnk
۲۹۸/۱۵	۸/۷	۵۰/۰	۴/۷۵	۰/۰۰۳۳۵	۱/۵۶
۳۱۳/۱۵	۱۱/۳	۵۰/۰	۳/۴۲	۰/۰۰۳۱۹	۱/۲۳
۳۲۳/۱۵	۱۵/۹	۵۰/۰	۲/۱۴	۰/۰۰۳۰۹	۰/۷۶
۳۳۳/۱۵	۱۸/۴	۵۰/۰	۱/۷۲	۰/۰۰۳۰۰	۰/۵۴

با توجه به رابطه (۱۳-۱) برای بدست آوردن مقادیر ΔS° و ΔH° می توان $\ln k$ را بر حسب $1/T$ بر اساس داده های جدول (۷-۳) رسم نمود (شکل (۳-۱۷)). که با توجه به عرض از مبدا مقدار ΔS° و با توجه به شیب نمودار مقدار ΔH° بدست می آید.



شکل (۳-۱۷) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز سرب. ۵۰/۰ میلی لیتر محلول حاوی یونهای سرب در سیستم تک جزئی با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی گرم و pH برابر با ۵/۳.

با توجه به شکل (۳-۱۷) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردیده که در جدول (۳-۸) آورده شده است.

جدول (۳-۸) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف.

T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)
۲۹۸/۱۵	-۳/۹۷	-۷۰/۲۱	-۲۴۹۰۴/۶
۳۱۳/۱۵	-۲/۹۲		
۳۲۳/۱۵	-۲/۲۲		
۳۳۳/۱۵	-۱/۵۲		

مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب بطور خودبه‌خودی اتفاق می‌افتد. بطوریکه در جدول (۳-۸) مشاهده می‌گردد، افزایش دما تاثیر اندکی بر مقدار ΔG° می‌گذارد بطوریکه مقدار ΔG° از $-3/97 \text{ kJ mol}^{-1}$ در 25°C به $-1/52 \text{ kJ mol}^{-1}$ در دمای 60°C تغییر پیدا کرده است و به سمت مقادیر منفی کوچکتر متمایل شده است. این موضوع بیانگر آنست که افزایش دما عامل مطلوبی برای افزایش میزان جذب یونهای سرب نمی‌باشد. همچنین با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین 0 تا 20 kJ mol^{-1} قرار دارند. همچنین مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماده بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همراستا می‌باشد. زیرا بر اساس نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونها کاهش می‌یابد. مقدار آنتروپی نیز با افزایش دما اندکی کاهش یافته است. این مشاهده نشان می‌دهد که مرتبه واکنش^۱ در طول فرآیند جذب افزایش یافته است و بی‌نظمی^۲ کاهش یافته است [۶۲،۶۳].

بررسی‌های ترمودینامیکی برای عنصر کادمیم در سیستم تک‌جزئی با غلظت $25/0$ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از $100/0$ میلی‌گرم جاذب و pH برابر با $5/3$ در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۳-۹) تغییرات مقادیر غلظت تعادلی و ظرفیت جذب یونها را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

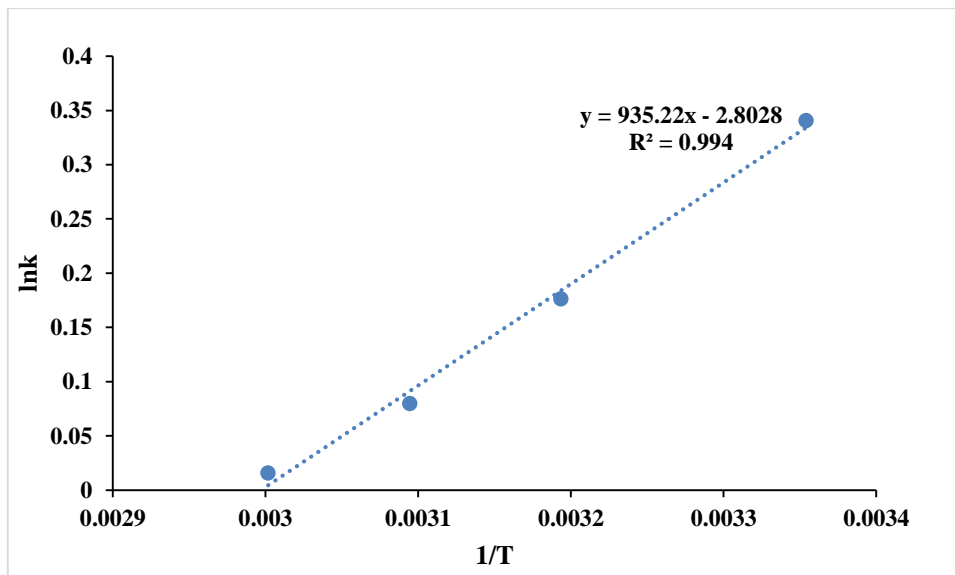
جدول (۳-۹) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای کادمیم در دماهای مختلف.

T(K)	$C_e(\text{mg L}^{-1})$	$C_0(\text{mg L}^{-1})$	k	1/T	lnk
298/15	10/4	25/0	1/41	0/00335	0/341
313/15	11/4	25/0	1/19	0/00319	0/176
323/15	12/0	25/0	1/8	0/00309	0/080
333/15	12/4	25/0	1/2	0/00300	0/016

¹ Order degree

² Randomness

با توجه به داده‌های بدست آمده از جدول (۹-۳) نمودار $\ln k$ در برابر $1/T$ رسم گردید که این نمودار در شکل (۱۸-۳) قابل مشاهده است.



شکل (۱۸-۳) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز کادمیم. ۵۰/۰ میلی لیتر محلول حاوی یونهای کادمیم در سیستم تک جزئی با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی گرم و pH برابر با ۵/۳.

با توجه به شیب و عرض از مبدا نمودار شکل (۱۸-۳) مقادیر آنتالپی و آنتروپی مربوط به بررسی ترمودینامیکی یونهای کادمیم بدست آمد که در جدول (۱۰-۳) آورده شده است.

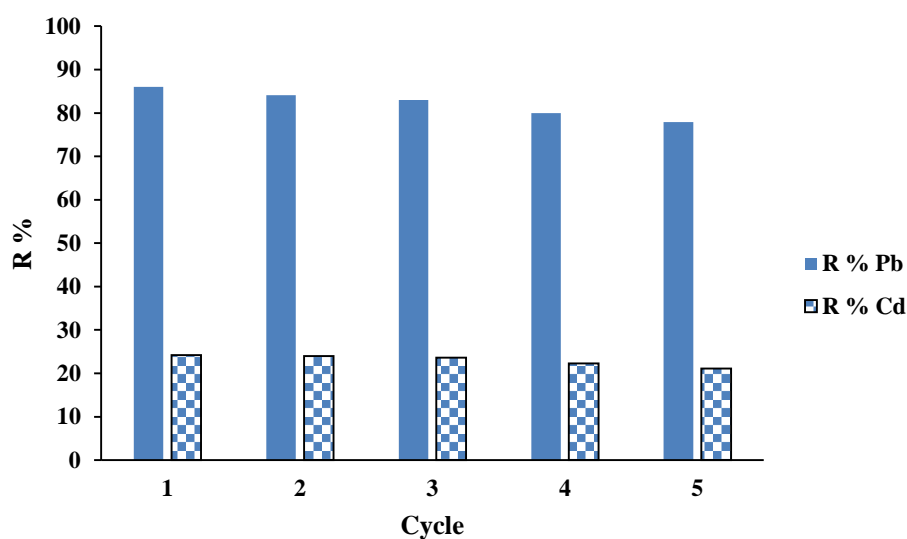
جدول (۱۰-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف.

T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)
۲۹۸/۱۵	-۰/۸۲۹	-۲۳/۳۰	-۷۷۷۵/۴۲
۳۱۳/۱۵	-۰/۴۷۹		
۳۲۳/۱۵	-۰/۲۴۶		
۳۳۳/۱۵	-۰/۰۱۳		

مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب سطحی یونهای کادمیم خودبخودی است. بطوریکه در جدول (۳-۱۰) مشاهده می‌گردد، افزایش دما بر مقدار ΔG° تاثیر بسیار اندکی می‌گذارد، بطوریکه مقدار ΔG° از $-0.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ در 25°C به -0.1 kJ mol^{-1} در دمای 60°C تغییر پیدا کرده است. همچنین با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین 0 تا 20 kJ mol^{-1} قرار دارند. مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماده بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همراستا می‌باشد. زیرا بر اساس نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونها کاهش می‌یابد. مقدار آنتروپی نیز با افزایش دما کاهش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که مرتبه واکنش در طول فرآیند جذب افزایش یافته است و بی‌نظمی کاهش یافته است [۶۲،۶۳].

۳-۴-۷ بررسی قابلیت بازیابی جاذب

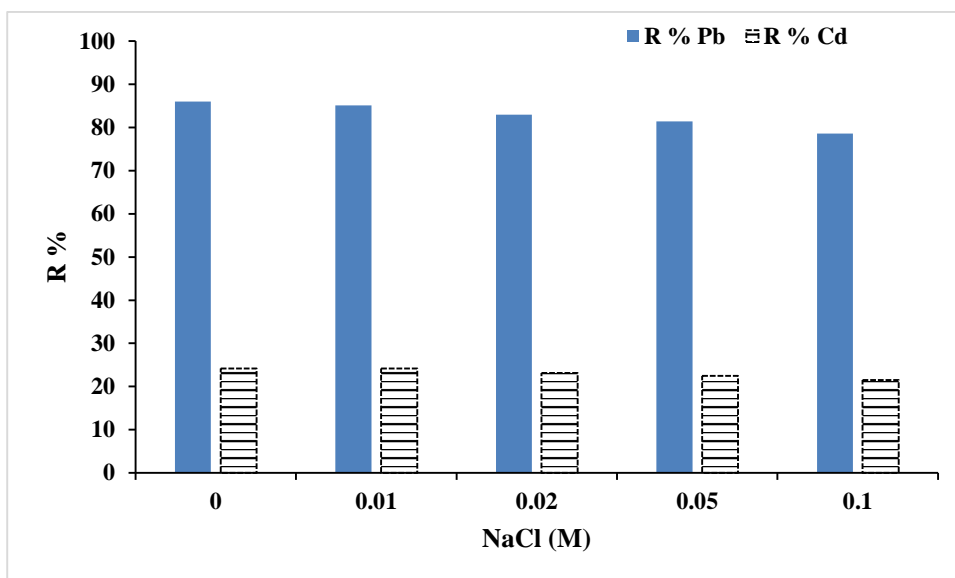
قابلیت بازیابی جاذب تهیه شده با انجام فرآیند جذب/واجذب بر روی جاذب بصورت ۵ مرتبه متوالی انجام گرفت. از محلول هیدروکلریدریک اسید (0.1 M HCl) بعنوان محلول شستشو استفاده شد [۵]. در هر مرتبه از $50/0 \text{ mL}$ محلول مورد آزمایش حاوی یونهای سرب و کادمیم با غلظت mg L^{-1} (۵۰/۰) استفاده گردید. سایر شرایط آزمایش شامل مقدار جاذب $100/0$ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن $15/0$ دقیقه، دمای $25/0^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 5/3$ بود. مقدار جذبی که در هر چرخه برای هر یک از دو عنصر سرب و کادمیم صورت گرفت اندازه‌گیری شد. شکل (۳-۱۹) نمودار مربوط به مقدار جذب در هر مرتبه را برای جذب همزمان دو عنصر نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که جاذب پس از ۵ مرتبه استفاده پی‌درپی همچنان خصوصیات جذبی و مغناطیسی خود را حفظ کرده و پس از عمل جذب، براحتی با آهنربا از داخل محلول جدا می‌شود.



شکل (۳-۱۹) بررسی قابلیت بازیابی جاذب. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یون‌های سرب و کادمیم با غلظت mg $50/0 L^{-1}$ ، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دمای $25/0^{\circ}C$ و $pH = 5/3$.

۳-۴-۸ بررسی قدرت یونی

با توجه به اینکه پساب خروجی بسیاری از کارخانه‌ها اغلب حاوی مقدار زیادی از نمک‌های معدنی می‌باشند، لذا وجود این نمک‌ها می‌تواند مقدار ظرفیت جذب جاذب را تحت تاثیر قرار دهد [۶۴]. در کار حاضر بررسی اثر قدرت یونی با اضافه نمودن نمک سدیم کلرید در محدوده غلظتی $0/1 M$ - به محلول حاوی یون‌های سرب و کادمیم با غلظت $50/0 mg L^{-1}$ ، مقدار جاذب ۱۰۰/۰ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دمای $25/0^{\circ}C$ و $pH = 5/3$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل (۳-۲۰) نمایش داده شده است. همان طور که در شکل (۳-۲۰) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نمک در محلول و در نتیجه افزایش قدرت یونی در محلول میزان حذف هر دو فلز سرب و کادمیم کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد همانند یونهای H^{+} ، یونهای سدیم نیز می‌توانند با یونهای سرب و کادمیم در جذب شدن بر روی سطح جاذب رقابت نمایند و موجب کاهش حذف یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} گردند.



شکل (۳-۲۰) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف همزمان یونهای سرب و کادمیم.

۳-۴-۹ بررسی اثر مزاحمت یونها

آب‌های آلوده به فلزات سنگین اغلب حاوی یونهای معدنی دیگر نیز می‌باشند که این یونها با توجه به میزان تمایل آنها به جذب شدن، می‌توانند برای جذب شدن بر روی سطح جاذب با فلزات سنگین رقابت کنند. علاوه بر این برخی از آنیونها می‌توانند کمپلکس‌های محلول یا غیرقابل حل در آب ایجاد کنند و باعث شوند که یونهای فلزات سنگین به سختی بر روی سطح جاذب جذب شوند [۶۵].

بنابراین لازم است که اثر مزاحمت این یونها مورد بررسی قرار گیرد. بررسی این اثر در محدوده $\pm 3S$ مقدار انحراف استاندارد برای ۵ بار آزمایش مقدار حذف فلز سرب می‌باشد) انجام شد. به این ترتیب محلول با غلظت $1000/0 \text{ mg L}^{-1}$ از یون‌های مورد نظر به محلول مورد آزمایش اضافه شد و بررسی میزان حذف در شرایط بهینه انجام گرفت. محلول آزمایش یک سیستم دوجزئی حاوی یونهای سرب و کادمیم با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، با استفاده از $100/0$ میلی گرم جاذب، زمان هم‌زدن $15/0$ دقیقه، دمای $25/0^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 5/3$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

جدول (۱۱-۳) بررسی اثر مزاحمت یونها بر میزان حذف فلز سرب. شرایط: اضافه نمودن یون سرب و کادمیم با غلظت

$$50/0 \text{ mg L}^{-1}, \text{ مقدار جاذب } 100/0 \text{ میلی گرم، زمان هم‌زدن } 15/0 \text{ دقیقه، دمای } 25/0 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ و } \text{pH} = 5/3$$

بدون حضور یون	CN ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	یون مزاحم
زمان (دقیقه)								
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۲/۰	۵۳/۱	۵۰/۱	۵۲/۱	۵۱/۰	۵۰/۵	۵۳/۳	۵۳/۰	۲/۰
۵/۰	۶۲/۰	۵۹/۷	۶۱/۵	۶۰/۲	۶۰/۴	۶۲/۰	۶۲/۱	۵/۰
۱۰/۰	۷۷/۱	۷۴/۱	۷۶/۳	۷۵/۰	۷۴/۹	۷۷/۴	۷۸/۰	۱۰/۰
۱۵/۰	۸۴/۳	۸۱/۶	۸۴/۰	۸۲/۱	۸۱/۸	۸۴/۴	۸۴/۶	۱۵/۰
۳۰/۰	۸۴/۱	۸۱/۹	۸۴/۰	۸۲/۳	۸۲/۰	۸۵/۰	۸۴/۹	۳۰/۰

با توجه به جدول (۱۱-۳) مشاهده می‌گردد که یونهای Fe^{3+} ، Mg^{2+} و Ca^{2+} تاثیر منفی بر میزان جذب یونهای سرب گذاشته و مقدار حذف یونهای سرب را کاهش می‌دهند. این پدیده بدلیل بار مثبت یونهای Fe^{3+} ، Mg^{2+} و Ca^{2+} می‌باشد، بطوریکه یونهای Fe^{3+} که بار بیشتری دارد، تاثیر بیشتری بر مقدار حذف گذاشته است. همچنین در جدول (۱۱-۳) مشاهده می‌گردد که سایر یونها اثر مزاحمتی بر حذف یونهای سرب ندارند.

بررسی اثر این مزاحمت‌ها برای یونهای کادمیم نیز انجام شد. همان‌طور که در جدول (۱۲-۳) مشاهده می‌گردد، یونهای Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Mg^{2+} و Ca^{2+} در جذب یونهای کادمیم ایجاد مزاحمت کرده و جذب آن را کاهش می‌دهند. یونهای Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Mg^{2+} و Ca^{2+} با توجه به بار مثبتی که دارند می‌توانند جایگزین یونهای کادمیم بر روی سطح جاذب شوند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که یونهای Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Mg^{2+} و Ca^{2+} می‌توانند برای جذب شدن بر روی سطح جاذب با یونهای کادمیم رقابت کنند. از طرفی، یونهای

NO_3^- ، Cl^- و CN^- تاثیر چندانی بر میزان جذب ندارند و ایجاد مزاحمت نمی‌کنند.

جدول (۳-۱۲) بررسی اثر مزاحمت یونها بر میزان حذف فلز کادمیم. شرایط: اضافه نمودن یون سرب و کادمیم با

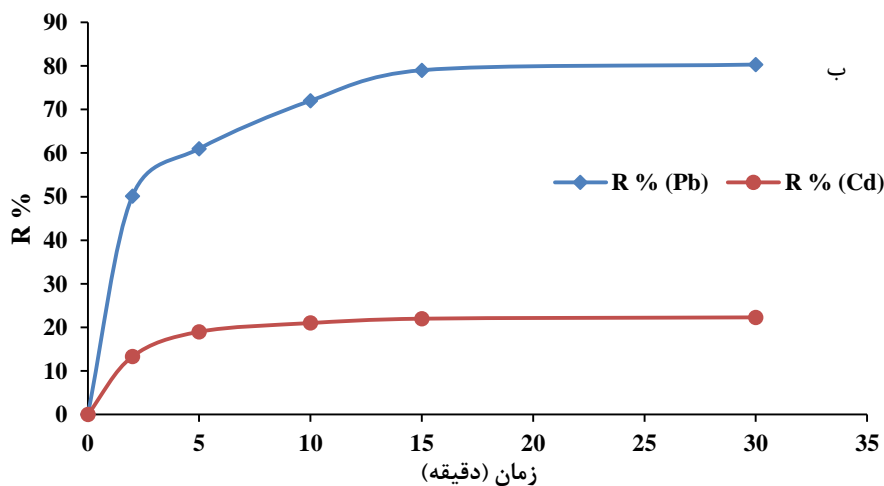
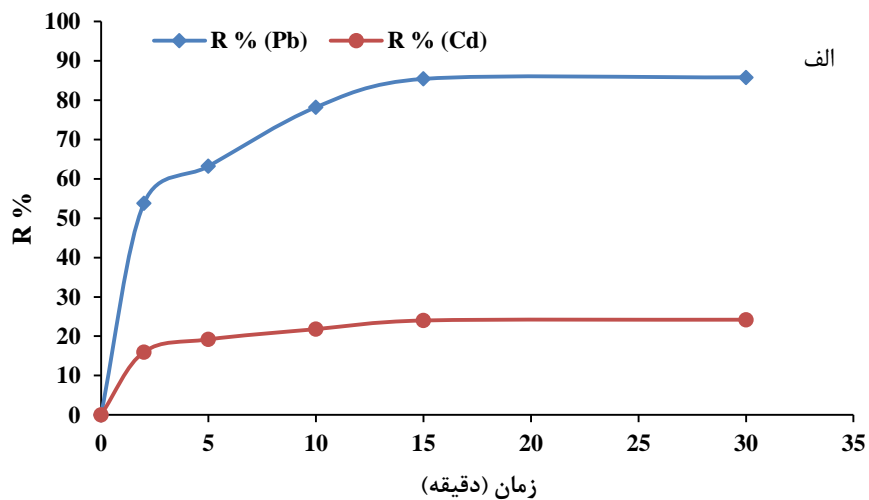
غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $100/0$ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن $15/0$ دقیقه، دمای $25/0^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 5/3$.

یون مزاحم زمان (دقیقه)	NO_3^-	Cl^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	CN^-	بدون حضور یون
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۲/۰	۱۶/۰	۱۶/۵	۱۳/۴	۱۲/۸	۱۳/۲	۱۲/۸	۱۶/۳	۱۶/۰
۵/۰	۱۹/۰	۱۹/۲	۱۶/۷	۱۶/۴	۱۶/۲	۱۶/۰	۱۹/۰	۱۹/۲
۱۰/۰	۲۱/۷	۲۱/۴	۱۸/۴	۱۸/۲	۱۸/۸	۱۸/۱	۲۱/۴	۲۱/۸
۱۵/۰	۲۳/۶	۲۴/۲	۲۱/۶	۲۱/۱	۲۱/۳	۲۰/۹	۲۴/۱	۲۴/۰
۳۰/۰	۲۴/۰	۲۴/۲	۲۱/۸	۲۱/۲	۲۱/۳	۲۱/۰	۲۴/۳	۲۴/۲

۳-۴-۱۰ بررسی کارایی جاذب جهت حذف همزمان سرب و کادمیم در آب شهر

پس از بررسی اثر مزاحمت برخی از یونهای رایج در آب و پساب و با توجه به اینکه اکثر این یونها در آب شهر باهم حضور دارند، در اینجا بررسی کارایی جذب در آب شهر به عنوان یک محیط حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور $50/0$ میلی‌لیتر آب شهر حاوی یونهای سرب و کادمیم با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، در دمای $25/0^\circ \text{C}$ قرار داده شد. پس از تنظیم pH در $5/3$ مقدار $100/0$ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه شد و سپس برای انجام فرآیند جذب محلول با همزن الکتریکی هم زده شد. از محلول مورد آزمایش در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری شد و مقدار حذف یونهای سرب و کادمیم اندازه‌گیری شد. شکل (۳-۲۱) تغییرات میزان حذف دو فلز در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همچنین در شکل (۳-۲۱) حذف یونهای سرب و کادمیم در آب مقطر نیز نشان داده شده است (۳-۲۱ الف). با مقایسه دو نمودار مربوط به حذف همزمان یونهای سرب و کادمیم در آب مقطر و آب شهر در شکل (۳-۲۱ ب) مشاهده می‌شود که مقدار حذف یونها در آب شهر نسبت به آب مقطر مقداری کاهش

نشان می‌دهد. بطوریکه مقدار حذف یونهای سرب در زمان ۱۵/۰ دقیقه از حدود ۸۶ درصد در آب مقطر به حدود ۸۰ درصد در آب شهر رسیده است (جدول ۳-۱۳)). همچنین مقدار حذف یونهای کادمیم در زمان ۱۵/۰ دقیقه از حدود ۲۴ درصد در آب مقطر به حدود ۲۲ درصد در آب شهر رسیده است. در واقع حضور یونها در یک نمونه حقیقی میزان حذف یونهای سرب و کادمیم را مقدار اندکی کاهش داده است. اما جاذب تهیه شده همچنان قابلیت استفاده برای حذف دو یون سرب و کادمیم را دارد.



شکل (۳-۲۱) بررسی کارایی جاذب در میزان حذف فلز کادمیم. الف) آب مقطر، ب) آب شهر. شرایط: اضافه نمودن یون سرب و کادمیم با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $100/0$ میلی گرم، زمان هم‌زدن $30/0$ دقیقه، دمای $^{\circ}\text{C}$ $\text{pH} = 5/3$ و $25/0$.

جدول (۳-۱۳) داده‌های مربوط به بررسی کارایی جاذب در میزان حذف فلز کادمیم در آب مقطر و آب شهر.

زمان (دقیقه)	میزان حذف یونها در آب مقطر		میزان حذف یونها در آب شهر	
	R % (Pb)	R % (Cd)	R % (Pb)	R % (Cd)
۰	۰	۰	۰	۰
۲/۰	۵۳/۸	۱۶/۰	۵۰/۱	۱۳/۳
۵/۰	۶۳/۲	۱۹/۲	۶۱/۰	۱۹/۰
۱۰/۰	۷۸/۲	۲۱/۸	۷۲/۰	۲۱/۰
۱۵/۰	۸۵/۴	۲۴/۰	۷۹/۰	۲۲/۰
۳۰/۰	۸۵/۸	۲۴/۲	۸۰/۳	۲۲/۳

۳-۴-۱۱ نتیجه‌گیری

با توجه به وجود مقدار زیاد ضایعات درخت نخل خرما که بایستی هر سال از اطراف درخت‌های نخل خرما دور ریخته شود، تهیه جاذب از این ضایعات اقدام مناسبی در جهت استفاده از آنها می‌باشد. با توجه به جدول‌های (۳-۱۴) و (۳-۱۵) جاذب تهیه شده ظرفیت جذب بالایی نسبت به سایر جاذب‌های طبیعی دارد، که این مقدار برای فلز سرب بسیار بیشتر از فلز کادمیم می‌باشد. بطوریکه با مقایسه مقادیر q_{max} برای دو فلز کادمیم و سرب مشاهده شد این مقدار برای فلز سرب حدود ۲/۵ برابر فلز کادمیم می‌باشد. بنابراین جاذب تهیه شده فلز سرب را بیشتر جذب می‌کند. ویژگی دیگر این جاذب که باعث می‌شود از این جاذب به عنوان یک جاذب مناسب یاد کرد این است که سرعت جذب آلاینده در آن بالاست. بطوریکه فرآیند جذب سطحی فلز پس از حدود ۱۵/۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. از طرفی با مغناطیسی نمودن جاذب امکان جدا نمودن آن از فاز مایع پس از عمل جذب آلاینده بسیار آسان بوده و با استفاده از یک آهنربا این کار انجام می‌گردد. بنابراین با استفاده از ضایعات دورریز درخت خرما جاذبی ارزان قیمت و کارا با قابلیت مغناطیسی قابل تهیه است.

جدول (۳-۱۴) مقایسه جذب فلز کادمیم با استفاده از جاذب‌های طبیعی.

مرجع	زمان رسیدن به تعادل (دقیقه)	Q _{max} (mg/g)	pH نهایی پس از جذب	عنصر آلاینده	فرآیند تهیه جاذب	جاذب
[۶۶]	۶۰	۶۸/۹۲	۵	کادمیم	خشک کردن	پوست انبه ^۱
[۶۷]	۳۰۰	۵۹/۵۸	۵	کادمیم	فعال‌سازی با کلسیم-کربنات	جلبک دریایی ^۲
[۶۸]	۵	۳۱/۷۵	۶	کادمیم	فعال‌سازی با اتانول	Waste baker's yeast
[۶۹]	۳۰	۱۹۶/۰	۵-۶	کادمیم	فعال‌سازی با سوکسینیک انیدرید	تفاله نیشکر ^۳
[۷۰]	۶۰۰ ۱۲۰ ۲۴۰ ۶۰	۸/۵۸ ۱۱/۱۲ ۲۰/۲۴ ۱۶/۱۸	۶/۶-۶/۸	کادمیم	بدون فعال‌سازی فعال‌سازی با اپی-کلروهیدرین فعال‌سازی با سدیم-هیدروکسید فعال‌سازی با سدیم-بیکربنات	پوسته برنج ^۴
[۷۱]	۹۰	۱۸/۰۵	۶	کادمیم	بدون فعال‌سازی	ساقه ذرت ^۵
[۷۲]	۱۲۰	۱۵/۶۵	۷	کادمیم	بدون فعال‌سازی	ضایعات قهوه ^۶
[۷۳]	۶۰	۱/۵	۶/۵	کادمیم	حرارت‌دهی تا دمای °C ۵۵۰	خاکستر کاه ^۷
کار حاضر	۱۵/۰	۱۴/۰۳	۵/۳	کادمیم	فعال‌سازی با سدیم-هیدروکسید	جاذب مغناطیسی تهیه شده از برگ درخت نخل خرما

^۱ Mango peel waste

^۲ Marine alga

^۳ Sugarcane baggase

^۴ Rice husk

^۵ Maize stalk

^۶ Coffee ground

^۷ Barley straw ash

جدول (۳-۱۵) مقایسه جذب فلز سرب با استفاده از جاذب‌های طبیعی.

مرجع	زمان رسیدن به تعادل (دقیقه)	q _{max} (mg/g)	pH نهایی پس از جذب	عنصر آلاینده	فرآیند تهیه جاذب	جاذب
[۶۶]	۶۰	۹۹/۰۵	۵	سرب	خشک کردن	پوست انبه
[۷۴]	۱۲۰	۳۸/۹۱	۵/۵	سرب	مش‌بندی زیر ۵۰ میکرون	پوست بادام زمینی ^۱
[۶۸]	۵	۳۱/۷۵	۶	سرب	فعال‌سازی با اتانول	Waste baker's yeast
[۷۵]	۶۰	۲۰	۵	سرب	فعال‌سازی با سدیم- هیدروکسید ۰/۱ نرمال و استیک اسید	Soda lignin
کار حاضر	۱۵/۰	۳۵/۵۹	۵/۳	سرب	فعال‌سازی با سدیم- هیدروکسید	جاذب مغناطیسی تهیه شده از برگ درخت نخل خرما

۳-۴-۱۲ آاینده‌نگری

با توجه به گروه‌های عاملی که بر روی این جاذب تهیه شده وجود دارد، این امکان وجود دارد که این جاذب بتواند بسیاری دیگر از آلاینده‌ها از جمله سایر فلزات سنگین که حذف آنها دارای اهمیت است مانند جیوه، روی، نیکل و ... را جذب نماید. لذا می‌توان از این جاذب در حذف سایر آلاینده‌ها استفاده نمود. همچنین وجود گروه‌های عاملی مختلف در سطح جاذب، جایگزینی این گروه‌ها با سایر گروه‌های دلخواه را ممکن می‌سازد [۷۶].

^۱ Peanut shells

۳-۵ تهیه جاذب مغناطیسی از پوست میوه گردو^۱ برای حذف سرب

۳-۵-۱ نوآوری تحقیق

هدف از انجام کار تهیه یک جاذب ارزان قیمت با قابلیت مغناطیسی بود که براحتی بتواند از فاز مایع جدا گردد. پوست میوه گردو^۲ به عنوان یکی از ضایعات کشاورزی که به فراوانی در طبیعت یافت می شود، انتخاب مناسبی برای این کار است. این ضایعات دورریز با توجه به خاصیت شکنندگی که دارند، می توانند تا حد زیادی مورد خردایش قرار گرفته و به اندازه های بسیار ریز تبدیل شوند. بنابراین در این کار ابتدا پوست میوه درخت گردو با آسیاب گلوله ای^۳ تا حد چند صد نانومتر خرد شد. سپس با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید مورد فعال سازی قرار گرفت و در نهایت جاذب مغناطیسی با استفاده از نمک های دو و سه ظرفیتی آهن تهیه گردید. این جاذب جدید برای حذف فلز سرب مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۵-۲ تهیه جاذب

۳-۵-۲-۱ شستشو و فعال سازی جاذب

در ابتدا پوست میوه گردو با استفاده از یک آسیاب گلوله ای بمدت یک ساعت مورد خردایش قرار گرفت. برای فعال سازی جاذب و خارج ساختن مواد آلی از درون آن ۱۲ گرم از پودر بدست آمده با آب مقطر شستشو داده شد و ۲۰۰/۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۱/۰ نرمال به آن اضافه گردید. سپس اجازه داده شد تا این مخلوط بمدت ۲۰/۰ ساعت هم بخورد. سپس محلول سرریز شده و جاذب با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت. این کار چندین بار ادامه پیدا کرد تا اینکه pH آب مقطر شستشو به

¹ Magnetic Walnut Shell (MWS)

² Walnut Shell (WS)

³ Ball mill

حدود ۷ رسید. جاذب بدست آمده بمدت ۴/۰ ساعت در دمای ۷/۰ درجه سانتیگراد در داخل آون خشک شد و این مواد خشک شده برای مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۵-۳ مغناطیسی نمودن جاذب

برای بدست آوردن جاذب مغناطیسی از روش هم‌رسوبی^۱ استفاده شد [۳۳]. ۱۲/۰ گرم از جاذب بدست آمده در مرحله قبل به داخل یک بالن ته‌گرد ۲ لیتری منتقل شد و در حدود ۱/۶ لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. سوسپانسیون بدست آمده بر روی هیتر در دمای ۶۰ °C بمدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۸/۲۸ گرم آهن(III)نیترات ۹ آبه به بالن اضافه گردید و اجازه داده شد تا محتوای بالن بمدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن (برای جلوگیری از اکسید شدن) [۴۹] و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم بخورد. پس از آن، مقدار ۲/۸۵ گرم آهن(II)سولفات ۷ آبه اضافه گردید و مخلوط حاصل ۳۰ دقیقه دیگر هم خورد. در نهایت حدود ۶۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک (NH₃ 25%) بصورت قطره‌قطره و در طی مدت زمان ۶۰ دقیقه به مخلوط اضافه گردید و اجازه داده شد تا مخلوط ۲/۰ ساعت دیگر نیز هم بخورد. ذرات مغناطیسی درون مخلوط حاصل با استفاده از یک آهن‌ریا از فاز مایع جدا گردید و پس از چندین بار شستشو در آون قرار داده شد و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد بمدت ۸ ساعت خشک گردید. جاذب بدست آمده از این مرحله برای حذف فلز سرب مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۵-۳ مشخصه‌یابی جاذب

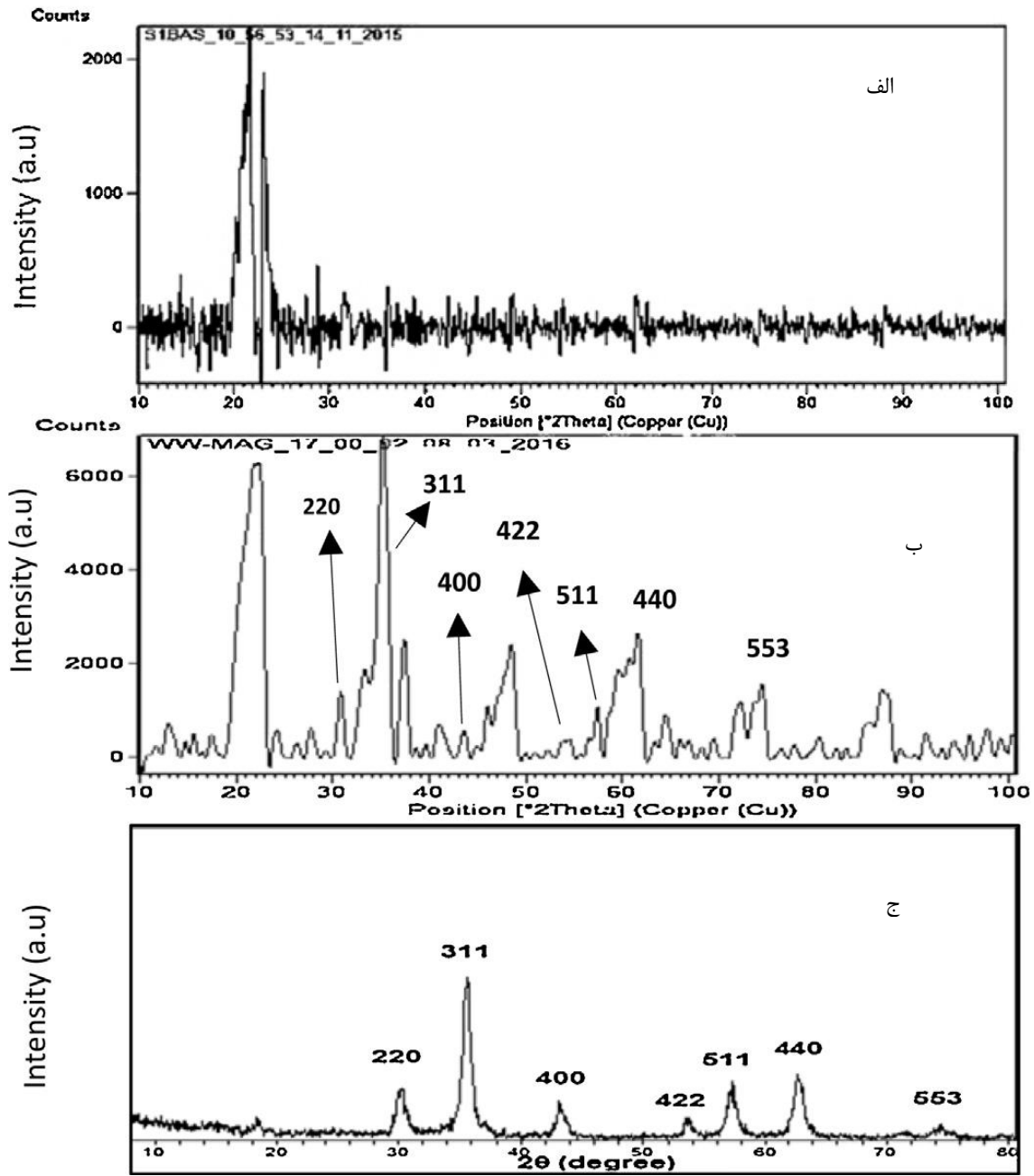
۱-۳-۵-۳ بررسی طیف XRD

الگوهای طیف XRD مربوط به جاذب پوشش داده شده با ذرات اکسید آهن، جاذب بدون

¹ Co-precipitation method

پوشش و همچنین ذرات اکسید آهن در شکل (۳-۲۲) قابل مشاهده است. با توجه به این شکل، ۷ پیک اختصاصی مربوط به Fe_3O_4 در ناحیه‌های $2\theta = 30/4, 35/5, 43/5, 53/4, 57/5, 61/9, 74/3$ با اعداد (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۵۳) نمایش داده شده‌اند. شکل (۳-۲۲ ب) با الگوی پراش XRD استاندارد موجود (JCPDS No. ۱۹-۶۲۹) مطابقت دارد، که الگوی مربوط به آن در شکل (۳-۲۲ ج) [۴۷، ۴۹] نشان داده شده است. با توجه به پیک‌های مربوطه در شکل (۳-۲۲ ب) ذرات اکسید آهن موجود بر روی جاذب ساختار مکعبی دارند [۴۹، ۵۰]. متوسط اندازه ذرات اکسید آهن پوشش داده شده بر روی جاذب با استفاده از معادله شرر^۱ در حدود ۳۰ نانومتر بدست آمد.

¹ Scherrer equation



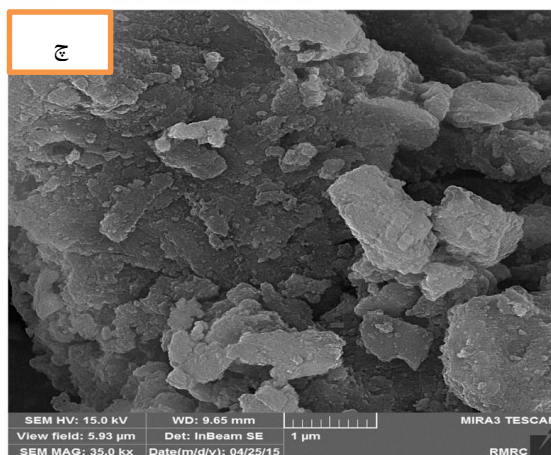
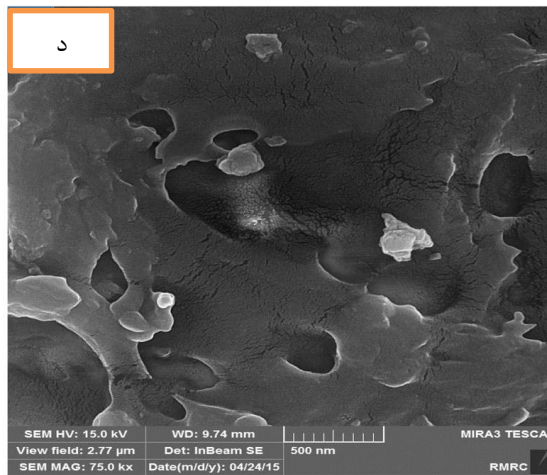
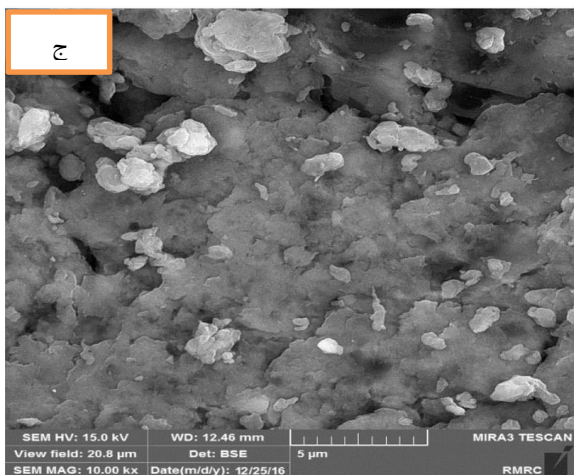
شکل (۲۲-۳) الگوهای XRD مربوط به الف: WS، ب: MWS و ج: Fe_3O_4 استاندارد [۴۹].

۲-۳-۵-۳ بررسی تصاویر FESEM

مورفولوژی سطح جاذب قبل و بعد از فعال سازی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل (۲۳-۳) مشاهده می شود، پوست میوه گردو بعد از فعال سازی

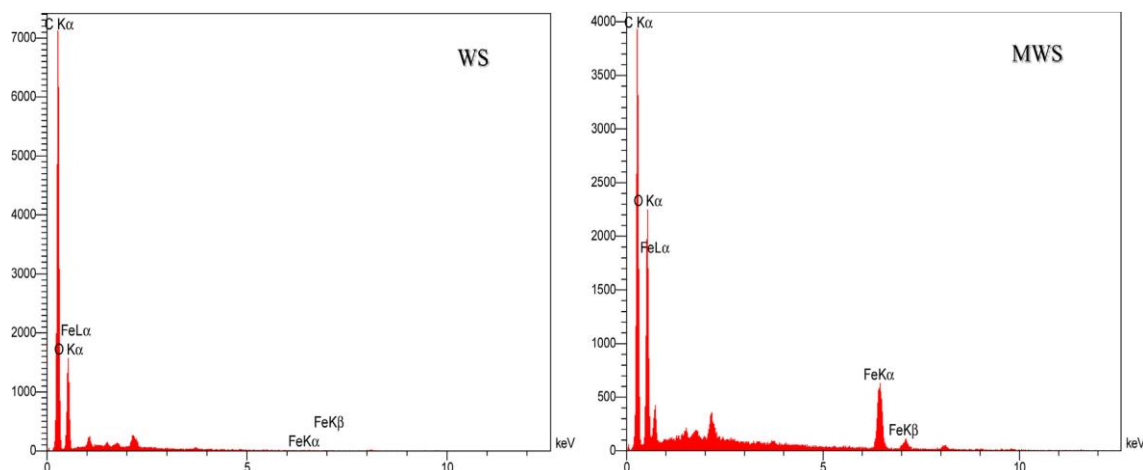
با سدیم هیدروکسید (شکل ۳-۲۳ د) در مقایسه با حالتی که هیچگونه فعال‌سازی انجام نشده (شکل ۳-۲۳ ج) دارای منافذ بیشتری می‌باشد. همچنین با مشاهده شکل (۳-۲۳ چ) می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات اکسید آهن بطور یکنواخت بر روی سطح جاذب چسبیده‌اند و خاصیت مغناطیسی به آن بخشیده‌اند. در نتیجه، این جاذب پس از فرآیند جذب در محلول، با استفاده از یک آهنربا، با سرعت زیاد از فاز مایع جدا می‌گردد (شکل ۳-۲۳ الف و ب).

آنالیز EDS در حین تصویربرداری الکترونی از جاذب، قبل و بعد از مغناطیسی شدن تهیه گردید (شکل ۳-۲۴). نتایج کمی حاصل از این آنالیز در جدول (۳-۱۶) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که بعد از مغناطیسی کردن جاذب حدود ۱۲٪ آهن بر روی آن اضافه شده که این آهن مربوط به ذرات Fe_3O_4 موجود بر روی جاذب می‌باشد.



شکل (۳-۲۳) تصاویر جداسازی جاذب مغناطیسی (MWS) از فاز مایع با استفاده از یک آهنربا (الف و ب). تصاویر

FESEM برای WS: قبل از فعال سازی (ج)، بعد از فعال سازی (د) و MWS (چ).



شکل (۳-۲۴) آنالیز EDS تهیه شده برای WS و MWS.

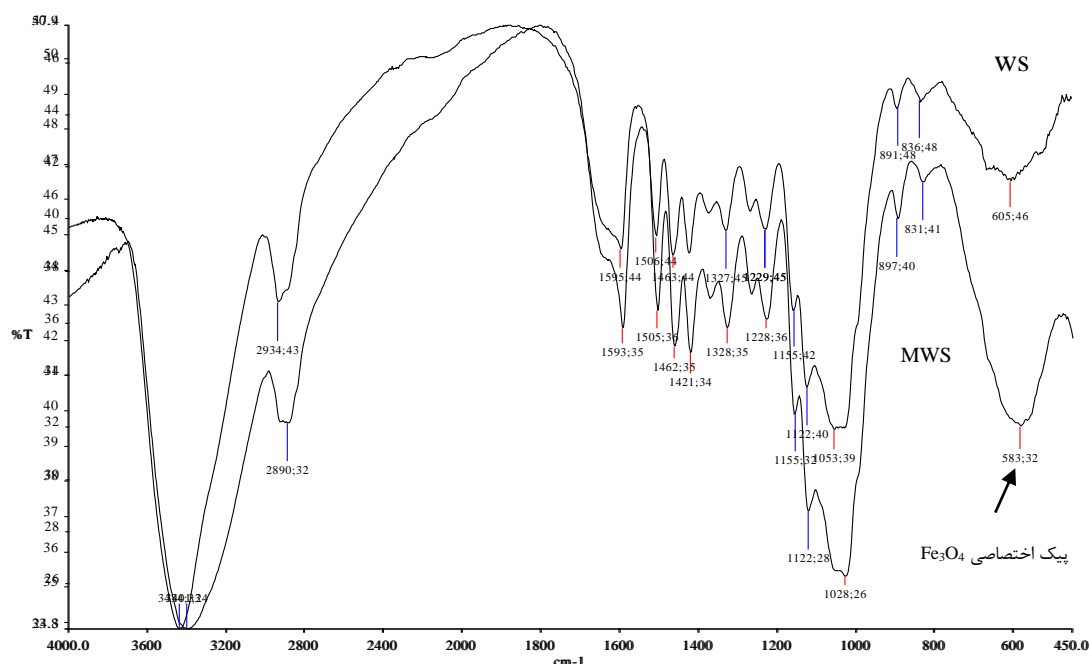
جدول (۳-۱۶) نتایج آنالیز کمی EDS مربوط به WS و MWS.

عنصر	WS(%)	MWS(%)
C	۶۶/۷۳	۴۹/۸۹
O	۳۳/۲۴	۳۸/۱۵
Fe	۰/۰۳	۱۱/۹۶

۳-۳-۵-۳ بررسی طیف FT-IR

در شکل (۳-۲۵) طیف FT-IR مربوط به جاذب، قبل و بعد از مغناطیسی شدن نشان داده شده است. در این شکل می توان گروه های عاملی مختلفی از جمله گروه های عاملی هیدروکسیل را مشاهده نمود. پیک پهنا در ناحیه 3408 cm^{-1} ناشی از ارتعاش این گروه های عاملی است که در سلولز، همی-سلولز و لیگنین حضور دارند. همانگونه که قبلا نیز اشاره شد این گروه های عاملی می توانند نقش فعالی را در جذب فلزات سنگین و همچنین ایجاد پیوند با ترکیب Fe_3O_4 جهت ایجاد جاذب مغناطیسی داشته باشند. با مقایسه طیف های FT-IR مربوط به WS و MWS در شکل (۳-۲۵)، به جز در ناحیه cm^{-1} ۵۸۳ که طیف مربوط به MWS دارای یک پیک می باشد، تفاوت چندانی مشاهده نمی گردد. این پیک

که در WS مشاهده نمی‌گردد در واقع پیک اختصاصی مربوط به Fe_3O_4 می‌باشد [۴۷،۴۸]. بنابراین با توجه به بررسی طیف FT-IR جاذب، قبل و بعد از مغناطیسی نمودن می‌توان نتیجه گرفت که جاذب تهیه شده حاوی ذرات مغناطیسی اکسید آهن می‌باشد.



شکل (۳-۲۵) طیف FT-IR مربوط به WS و MWS.

همچنین برای بررسی مکانیسم جذب فلز سرب بر روی جاذب، طیف FT-IR جاذب، قبل و بعد از عمل جذب فلز، گرفته شد. با توجه به این دو طیف گرفته شده (شکل ۳-۲۶)، مشاهده می‌گردد که هیچ اختلافی بین آنها وجود ندارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پس از جذب فلز سرب بر روی سطح جاذب هیچگونه برهمکنش شیمیایی^۱ بین جاذب و فلز سرب رخ نمی‌دهد و پیوندی تشکیل و یا شکسته نمی‌شود. پس در نتیجه جذب فلز سنگین بصورت برهمکنش جذب سطحی^۲ اتفاق می‌افتد.

¹ Chemisorption

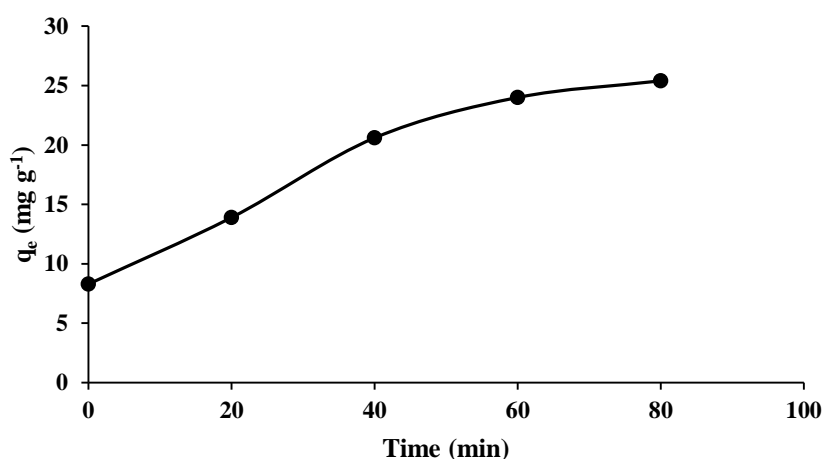
² Physisorption



شکل (۳-۲۶) طیف FT-IR گرفته شده از جاذب، قبل و بعد از حذف فلز سرب.

۳-۵-۳ بررسی اثر زمان پودر کردن و فعال‌سازی جاذب

یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر میزان ظرفیت جذب جاذب، اندازه ذرات جاذب می‌باشد. زیرا با کاهش اندازه ذرات مساحت سطحی افزایش پیدا کرده و بنابراین مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند [۳۰]. برای بررسی این موضوع پس از اینکه پوست میوه گردو در داخل آسیاب گلوله‌ای ریخته شد، اجازه داده شد تا عمل خردایش انجام گیرد. با گذشت زمان و با انجام فرآیند خردایش، اندازه ذرات کوچکتر شده و بنابراین میزان سطح در دسترس جاذب به ازای مقدار معینی از جاذب افزایش می‌یابد. در نتیجه مقدار جذب جاذب بدست آمده نیز افزایش پیدا می‌کند. شکل (۳-۲۷) تغییرات مقدار ظرفیت جذب در برابر زمان خردایش را نشان می‌دهد. همانگونه که از این شکل پیداست با افزایش زمان خردایش، میزان کارایی جاذب در حذف فلز افزایش می‌یابد، تا جاییکه پس از مدت زمان خردایش حدود ۱ ساعت این اثر تقریباً ثابت می‌گردد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۲) پیوست آورده شده است.



شکل (۳-۲۷) بررسی اثر زمان خردایش آسیاب گلوله‌ای بر روی ظرفیت جذب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $1/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$.

تعیین میزان مساحت سطحی برای جاذب پودر شده در زمان‌های ۲۰ دقیقه و ۱ ساعت با استفاده از آنالیز BET و در دمای ۷۷ K با استفاده از گاز نیتروژن انجام شد، که به ترتیب مقادیر $263/12$ و $398/22$ مترمربع بر گرم بدست آمد. این مقادیر در مقایسه با برخی کارهای انجام شده که مساحت سطحی پوست میوه گردو را اندازه‌گیری کرده‌اند مقداری بیشتر است، که این تفاوت به اندازه بسیار کوچک ذرات مربوط می‌باشد [۳۰]. با توجه به این مقادیر می‌توان نتیجه گرفت که افزایش زمان خردایش تاثیر بسزایی در افزایش مساحت سطحی دارد و همچنین، افزایش مقدار جذب فلز نیز ناشی از این افزایش مساحت سطحی می‌باشد.

جهت تاثیر فعال‌سازی، اندازه‌گیری مساحت سطحی نمونه، قبل و بعد از فعال‌سازی با استفاده از سدیم‌هیدروکسید با استفاده از روش BET مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که مقادیر مساحت سطحی برای جاذب قبل و بعد از فعال‌سازی به ترتیب برابر با $237/19$ و $398/22$ مترمربع بر گرم می‌باشد که به ترتیب دارای میزان خلل و فرج جاذب $0/0659$ و $0/0984$ سانتی-

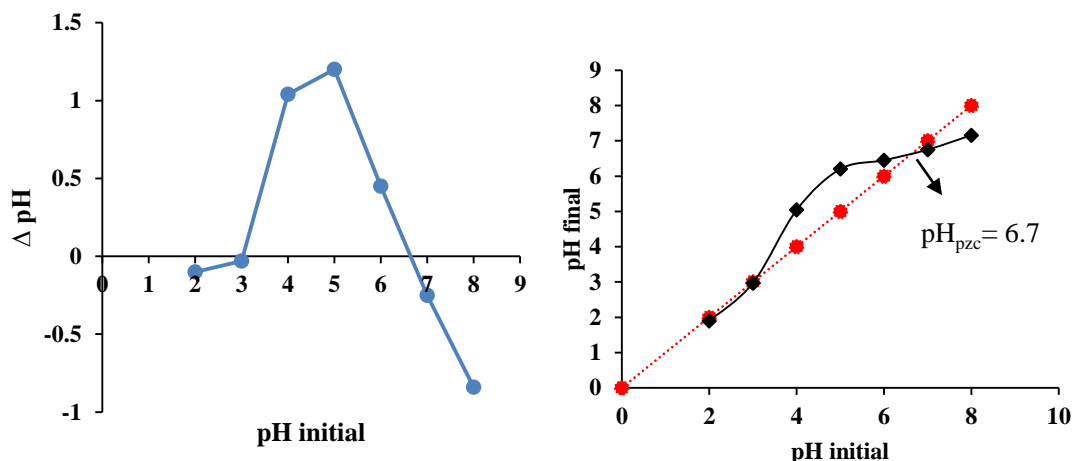
¹ Adsorbent porosity

مترمکعب بر گرم می‌باشد. با توجه به این داده‌ها مشخص شد که فعال‌سازی جاذب با استفاده از سدیم-هیدروکسید تاثیر بسیار زیادی بر روی افزایش مساحت سطحی دارد که این افزایش، تاثیر مستقیمی بر روی میزان جذب فلز دارد [۲۷]. اگرچه فعال‌سازی با سدیم‌هیدروکسید با افزایش خلل و فرج جاذب تاثیر بسزایی در افزایش کارایی جاذب دارد، همچنین بایستی به این نکته نیز توجه نمود که در حین فعال‌سازی با سدیم‌هیدروکسید، رها شدن گروه‌های عاملی مانند گروه هیدروکسیل از برهمکنش با سایر گروه‌های عاملی ترکیبات آلی موجود در بافت نمونه مانند سلولز، همی سلولز و لیگنین^۱ و همچنین استخراج برخی از ترکیبات آلی از بافت نمونه هم تاثیر فراوانی بر افزایش کارایی جاذب در جذب فلز سنگین دارد [۵].

۳-۵-۳ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pHzpc) جاذب

تعیین نقطه ایزوالکتریک مشابه روشی که قبلا توسط خرمایی و همکارانش [۵۱] بیان شده بود انجام شد. به این ترتیب ابتدا ۸ بالن ته‌گرد ۱۰۰/۰ mL انتخاب شد. ۵۰/۰ mL محلول سدیم کلرید (M) ۰/۰۵) در هر یک از این بالن‌ها ریخته شد. مقدار اولیه pH محلول‌ها با استفاده از محلول سدیم-هیدروکسید (M ۰/۱ و ۰/۰۱ NaOH) و هیدروکلریک‌اسید (M ۱/۰، ۰/۱ و ۰/۰۱ HCl) در محدوده ۸/۰-۲/۰ تنظیم شد. سپس به هر کدام از محلول‌ها مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب مغناطیسی اضافه گردید و محتوی بالن‌ها بمدت ۲۴ ساعت هم زده شدند. پس از ۲۴ ساعت مقدار pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج مربوط به این آزمایش در شکل (۳-۲۸) آورده شده است.

¹ Cellulose, hemicellulose and lignin



شکل (۲۸-۳) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه.

۳-۵-۴ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی تاثیر عوامل تاثیرگذار

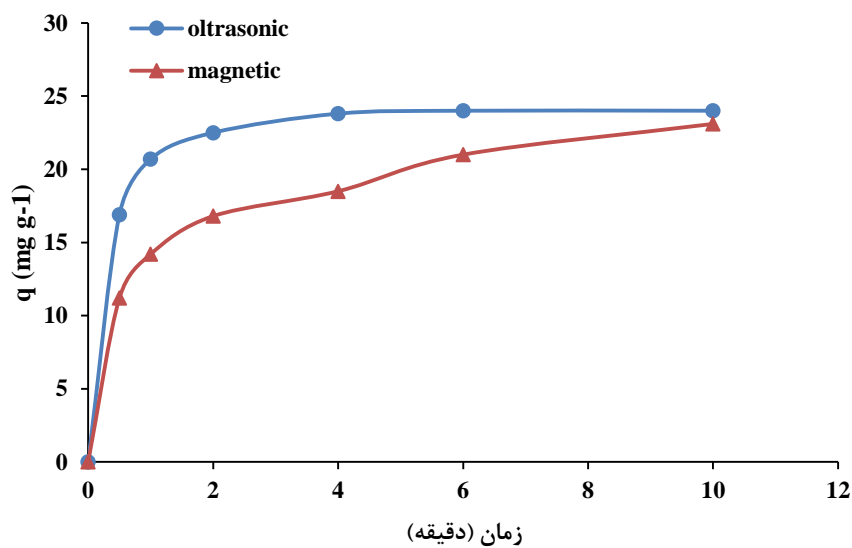
در این قسمت با انجام آزمایش‌های مختلف تاثیر پارامترهای تاثیرگذار بر روی میزان جذب فلز سرب مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که در حین بررسی هر پارامتر، سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد و بررسی پارامترها بصورت یک متغیر در زمان انجام شد. بنابراین، تنظیم pH ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ با استفاده از محلول NaOH و $0/1 \text{ M}$ HCl انجام شد و سپس محلول با مقدار جاذب $1/0 \text{ g L}^{-1}$ در زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، در دمای 25°C هم خورد.

۳-۵-۴-۱ بررسی تاثیر التراسونیک

استفاده از امواج التراسونیک در محلول موجب ایجاد حفره صوتی^۱ می‌شود که این حفره‌ها در اثر انتشار امواج صوتی در داخل مایع بوجود می‌آیند [۷۷]. انتقال سریع جرم نیز می‌تواند از طریق

¹ Acoustic cavitation

جریان‌های آشفته‌ای که بوجود می‌آید و همچنین امواجی که بصورت میکروجت^۱ انتشار می‌یابند انجام شود [۷۸]. بنابراین استفاده از امواج التراسونیک بمنظور بهبود بخشیدن به سرعت واکنش مورد بررسی قرار گرفت. برای این هدف میزان حذف سرب در ۵۰٪ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت 50 mg L^{-1} ، در pH برابر ۵/۰ و مقدار جاذب 1 g L^{-1} در دمای $25 \text{ }^\circ\text{C}$ به دو روش همزدن با همزن الکتریکی و همچنین به روش التراسونیک مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳-۲۹) نتیجه حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌گردد که با استفاده از روش التراسونیک در مدت زمان حدود ۴ دقیقه واکنش جذب به تعادل می‌رسد. این در حالیست که در حالت همزدن با استفاده از همزن الکتریکی این فرآیند تا حدود ۱۰ دقیقه طول می‌کشد. بنابراین استفاده از روش التراسونیک بمنظور سرعت بخشی به فرآیند جذب یونهای سرب برای آزمایش‌های بعدی انجام شد.

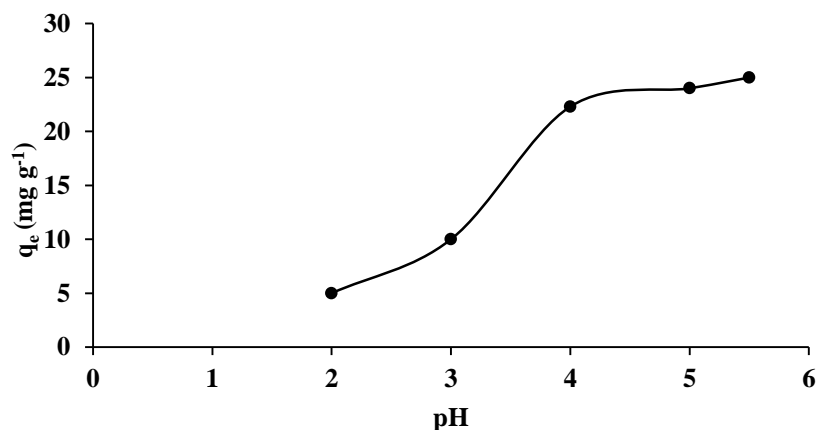


شکل (۳-۲۹) نمودار مقایسه میزان حذف و مقدار جذب سرب در حالت استفاده از التراسونیک و بدون استفاده از التراسونیک.

¹ Microjet

۳-۵-۴-۱ بررسی تاثیر pH بر مقدار جذب

pH واکنش یکی از مهمترین پارامترهایی است که بر روی میزان جذب اغلب فلزات در یک فاز آبی تاثیر می‌گذارد [۵۲-۵۸]. در واقع pH محلول، تاثیر مستقیم در برخی از خواص جاذب مانند حالت یونی بودن گروه‌های عاملی جاذب و همچنین خواص فلز جذب شونده مانند حالت یونی گونه فلزی در محلول می‌گذارد [۵۵]. برخی از خواص جاذب مانند بار سطحی و خصوصیات مربوط به جذب سطحی کاملا وابسته به pH محلول می‌باشند. پارامتر مهمی که در بررسی pH بایستی مورد توجه قرار گیرد pH_{pzc} می‌باشد. همانگونه که قبلا نیز اشاره شد در مقادیر کمتر از pH_{pzc} ، سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد، در حالیکه در مقادیر بیشتر از این مقدار سطح جاذب دارای بار منفی است [۵۷]. شکل (۳-۳۰) تغییرات ظرفیت جذب فلز با افزایش مقدار pH را نشان می‌دهد. با توجه به توضیحات ارائه شده در مورد نقطه ایزوالکتریک، این افزایش pH موجب کاهش بار مثبت روی سطح جاذب می‌گردد که این پدیده خود منجر به کاهش دافعه بین سطح جاذب و یون‌های مثبت فلز می‌گردد. از طرف دیگر نیز با افزایش pH، مقدار یونهای پروتون کاهش می‌یابد، بنابراین رقابت آنها با یونهای مثبت فلزی کاهش می‌یابد [۵۸]. در نتیجه با توجه به شکل (۳-۳۰) مشاهده می‌گردد که با افزایش pH مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند. لذا با توجه به این توضیحات می‌توان نتیجه گرفت که برهم‌کنش بین یونهای فلزی و سطح جاذب از نوع برهم‌کنش الکتروستاتیک می‌باشد. همچنین واجذب شدن سریع و آسان یونهای جذب شده در محیط اسیدی نسبتا ضعیف تایید کننده این موضوع است که هیچگونه برهم‌کنش شیمیایی بین جاذب و ماده جذب شونده رخ نداده و برهم‌کنش‌ها از نوع الکتروستاتیک می‌باشد.



شکل (۳-۳) تاثیر مقدار pH بر میزان ظرفیت جذب فلز. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $mg L^{-1}$

۵۰/۰، مقدار جاذب $g L^{-1}$ ۱/۰، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما $25^{\circ}C$.

با توجه به شکل (۳-۳) مقدار ظرفیت جذب با افزایش مقدار pH در محدوده ۵/۰-۲/۰ ($2/0-5/0$ ،

۳/۰، ۴/۰، ۵/۰ و ۵/۵) افزایش می یابد. مقادیر pH بیشتر از ۵/۵ با توجه به اینکه یون های سرب در آن

شروع به رسوب می کنند مورد بررسی قرار نگرفت. در نهایت با توجه به شکل (۳-۳) و همچنین

اطمینان از تشکیل نشدن رسوب هیدروکسید فلز سرب، pH برابر ۵/۰ بعنوان مقدار بهینه برای آزمایش-

های بعدی در نظر گرفته شد. گونه های سرب در pH های مختلف توسط هونگ و همکارانش^۱ مورد

بررسی قرار گرفت، که در جدول (۳-۱۷) آورده شده است [۷۹].

جدول (۳-۱۷) ارتباط بین pH محلول و گونه سرب [۷۹].

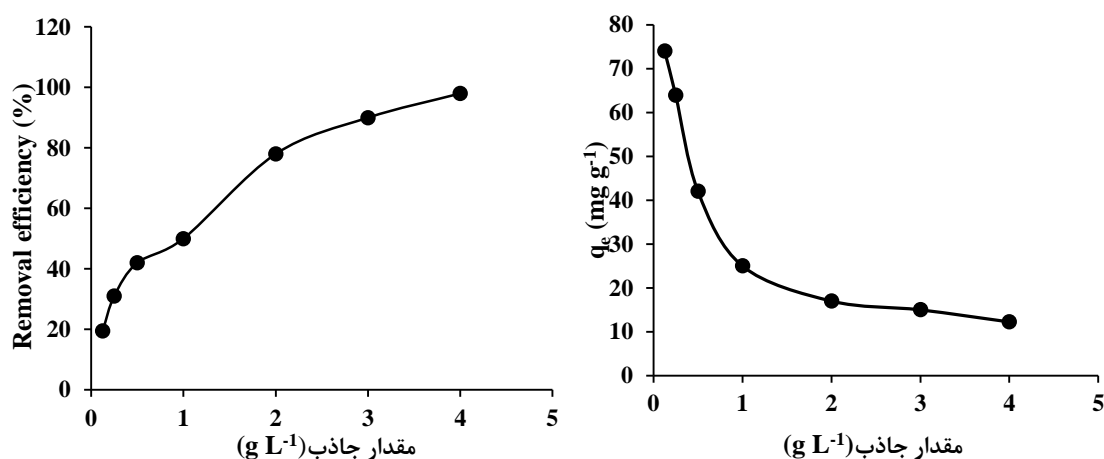
فرم یون سرب	pH محلول
Pb^{2+}	$pH < 6/0$
$Pb^{2+}, PbOH^{+}$	$6/0 < pH < 7/5$
$Pb^{2+}, PbOH^{+}, Pb(OH)_2$	$7/5 < pH < 8/0$
$PbOH^{+}, Pb(OH)_2$	$8/0 < pH$

¹ Huang et al.

۳-۵-۴ بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز

مقدار جاذب مورد استفاده برای حذف فلز در محدوده $4/0 - 0/25$ g L⁻¹ مورد بررسی قرار

گرفت. تاثیر این پارامتر در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است. همچنین نتایج مربوطه در جدول (۳-۱۳) پیوست آورده شده است.



شکل (۳-۳۱) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز و ظرفیت جذب جاذب. شرایط جذب: $50/0$ میلی لیتر محلول

سرب با غلظت $50/0$ mg L⁻¹، زمان التراسونیک $4/0$ دقیقه، دما 25 °C و $pH= 5/0$

همان طور که در شکل (۳-۳۱) مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب (q_e) میزان حذف فلز

افزایش می یابد اما مقدار ظرفیت جذب کاهش می یابد. با افزایش مقدار جاذب میزان مساحت سطحی

که در دسترس یون های فلزی قرار می گیرد بیشتر می شود. لذا بدلیل افزایش اختلاف غلظت فلز درون

محلول و روی سطح جاذب^۱، میزان جذب فلز بر روی سطح جاذب افزایش پیدا می کند [۵،۸۰]. علیرغم

اینکه افزایش در مقدار جاذب موجب افزایش میزان حذف شده اما از طرف دیگر مقدار ظرفیت جذب

جاذب کاهش می یابد، لذا بایستی مقداری از جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردد تا در عین حال

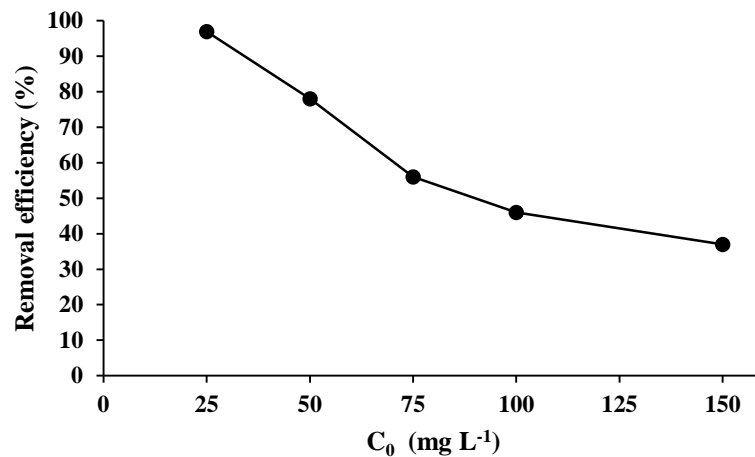
که میزان حذف جاذب بالا باشد، ظرفیت جذب جاذب هم بالا باشد. با توجه به رابطه عکس بین این دو

پارامتر، مقدار $2/0$ g L⁻¹ جاذب بعنوان مقدار بهینه برای آزمایش های بعد انتخاب گردید.

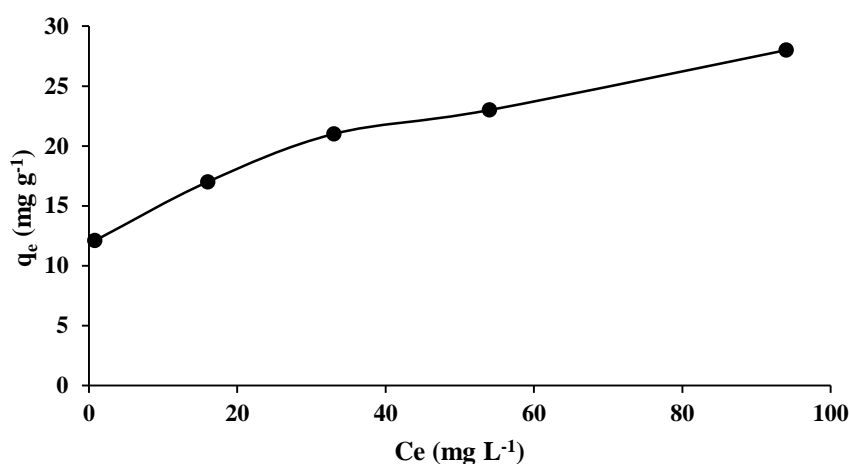
¹ Driving force

۳-۴-۵-۳ بررسی غلظت اولیه فلز سرب

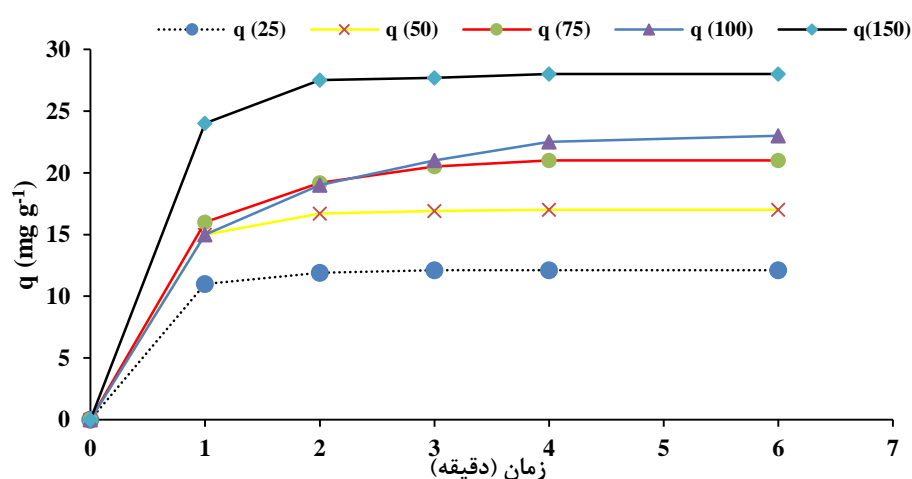
بررسی اثر غلظت فلز سرب بر میزان حذف فلز و همچنین ظرفیت جذب جاذب در محدوده غلظتی $۱۵۰/۰ - ۲۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین با انجام آزمایش‌های مربوطه طبق شرایط ذکر شده در شکل (۳۲-۳) اندازه‌گیری غلظت باقیمانده فلز در محلول پس از جداسازی جاذب با آهنربا از محلول انجام شد. تغییرات مربوط به میزان حذف فلز و ظرفیت جذب جاذب در شکل‌های (۳۲-۳) و (۳۳-۳) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از این قسمت، ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفت، که در قسمت ۳-۴-۵-۳ آورده شده است.



شکل (۳۲-۳) نمودار تغییرات میزان حذف فلز در برابر تغییر غلظت اولیه. شرایط جذب: $۵۰/۰$ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $۲۵/۰$ تا $۱۵۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $۲/۰ \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک $۴/۰$ دقیقه، دما ۲۵°C و $\text{pH} = ۵/۰$



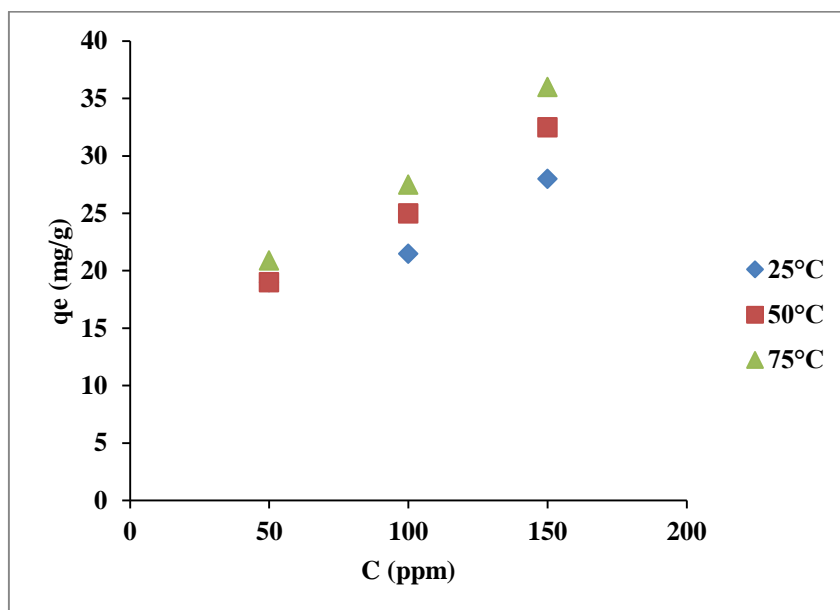
شکل (۳-۳۳) نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۲۵/۰ تا ۱۵۰/۰ mg L⁻¹، مقدار جاذب ۲/۰ g L⁻¹، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و pH= ۵/۰ قابل ذکر است که تغییرات ظرفیت جذب جاذب برای غلظت‌های مختلف در زمان‌های مختلف نیز اندازه‌گیری شد. نمودارهای مربوطه برای غلظت‌های ذکر شده در شکل (۳-۳۴) نشان داده شده است. در شکل (۳-۳۴) ظرفیت جذب فلز سرب برای غلظت‌های مختلف در زمان‌های مختلف (۶-۰ دقیقه) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود جذب یون‌های سرب در غلظت‌های مختلف در برابر زمان الگوهای تقریباً یکسانی دارد و در تمامی غلظت‌ها پس از ۴/۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۴-پیوست) آورده شده است.



شکل (۳-۳۴) نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بصورت تابعی از زمان التراسونیک در غلظت‌های اولیه ۲۵/۰، ۵۰/۰، ۷۵/۰، ۱۰۰/۰ و ۱۵۰/۰ mg L⁻¹ فلز سرب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، مقدار جاذب ۲/۰ g L⁻¹، دما ۲۵ °C و pH= ۵/۰.

۳-۵-۴ بررسی اثر دما

بررسی پارامتر دما بر روی ظرفیت جذب جاذب در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ °C در شرایط بهینه (۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و $\text{pH}= 5/0$) بدست آمده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که در غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ با تغییر دما تغییر چندانی در میزان حذف فلز مشاهده نگردید. آزمایش‌های مربوطه در غلظت‌های بالاتر فلز سرب نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلز تغییرات دما بر ظرفیت جذب جاذب تاثیر می‌گذارد و مقدار آن را افزایش می‌دهد. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب یون‌های سرب بر روی جاذب MWS گرماگیر می‌باشد، که البته در غلظت‌های پایین خیلی قابل تشخیص نیست، اما با افزایش غلظت کاملاً مشخص می‌گردد [۸۱] (شکل ۳-۳۵). نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵-پیوست) آورده شده است.

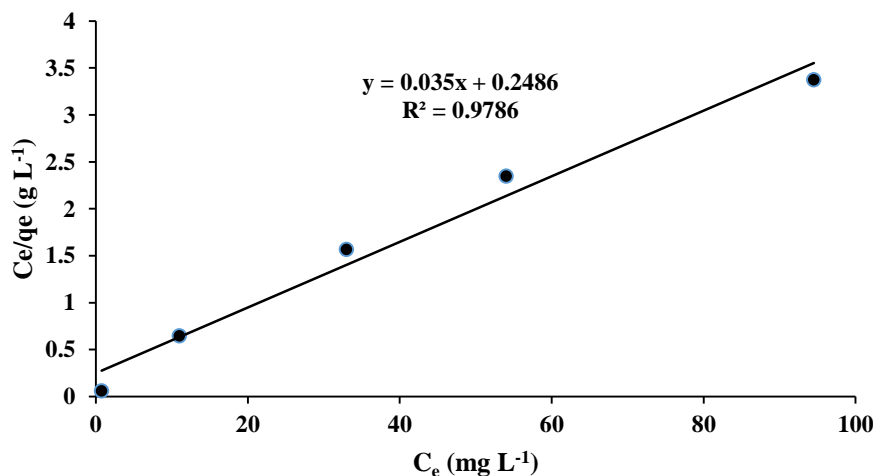


شکل (۳-۳۵) نمودار تاثیر دما بر ظرفیت جذب جاذب در غلظت‌های مختلف. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول

سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه و $\text{pH}= 5/3$.

۳-۵-۴-۵ بررسی ظرفیت جذب جاذب و ایزوترم‌های مربوطه

همان‌طور که در بخش ۳-۴-۵-۳ اشاره شد، بررسی ظرفیت جذب فلز با افزایش غلظت اولیه آن انجام شد. در اینجا ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای فلز سرب مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در قسمت ۲-۱-۱ نیز اشاره شد فرآیند جذب سطحی و ظرفیت جذب یون‌های فلزی بر اساس فرضیه‌های فیزیکی^۱ بنا شده است [۵،۲۶]. بر این اساس ظرفیت جذب به غلظت نهایی فلز پس از عمل جذب و در نقطه تعادل (C_e) بستگی دارد، که این ارتباط در رابطه ۱-۱ بیان شده است. طبق این رابطه برای بدست آوردن پارامترهای لانگمویر، نمودار C_e/q_e در برابر C_e بایستی رسم گردد. شکل (۳-۳۶) نمودار ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز سرب را نشان می‌دهد. داده‌های مربوط به رسم این نمودار در جدول (۳-۱۶-پیوست) آورده شده است. همچنین پارامترهای بدست آمده از نمودار شکل (۳-۳۶) در جدول (۳-۱۸) آورده شده است.



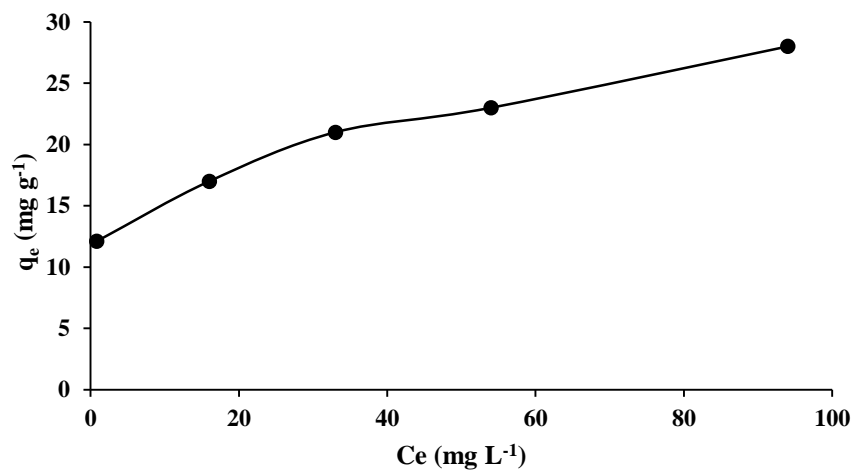
شکل (۳-۳۶) نمودار ایزوترم لانگمویر برای حذف فلز سرب با استفاده از MWS. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول

سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/0$

با رسم منحنی q_e بر حسب C_e با استفاده از داده‌های جدول (۳-۱۶-پیوست)، نموداری بدست

^۱ Physical hypothesis

می‌آید که تغییرات مقدار ظرفیت جذب را در غلظت‌های تعادلی مختلف نشان می‌دهد (شکل ۳-۳۷). همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار C_e مقدار ظرفیت جذب تعادلی نیز افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر شیب این نمودار کمتر می‌شود و به سمت مسطح شدن پیش می‌رود. دلیل این کاهش شیب و مسطح شدن نمودار در واقع اشباع شدن بسیاری از مکان‌های سطحی جذب کننده یون‌های فلزی در غلظت‌های بالا می‌باشد. بنابراین راندمان حذف (ظرفیت جذب) در این غلظت‌ها کاهش می‌یابد.



شکل (۳-۳۷) نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر اساس تغییر غلظت تعادلی. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/0$.

بر اساس اطلاعات بدست آمده از این قسمت (همپوشانی مناسب داده‌های بدست آمده با ایزوترم لانگمویر) و بر اساس فرضیه لانگمویر که بر پایه جذب تک‌لایه مولکول و یا یونهای جذب شونده بر روی سطح یک جامد استوار است [۱۰]، می‌توان نتیجه گرفت که جذب یونهای سرب بر روی سطح جاذب بصورت تک‌لایه^۱ اتفاق می‌افتد.

جدول (۳-۱۸) پارامترهای بدست آمده از ایزوترم لانگمویر را نشان می‌دهد.

¹ Monolayer

جدول (۳-۱۸) مقادیر پارامترهای لانگمویر.

پارامتر	مقدار	R^2
		$y = 0.035x + 0.2486$
ظرفیت جذب ماکسیمم (q_m)	۲۷/۵۸	۰/۹۷۸۶
ثابت K	۰/۱۴۰۸	

تاثیر ایزوترم می‌تواند بوسیله پارامتر تعادلی R_L بیان گردد، که این پارامتر می‌تواند تعیین کند که سیستم جذب سطحی مطلوب^۲ است یا اینکه غیرمطلوب^۳ است. این پارامتر همان‌طور که قبلاً بیان شد طبق رابطه ۳-۴ بیان می‌گردد. با جایگزینی مقدار K بدست آمده از ایزوترم لانگمویر در این رابطه، مقادیر R_L برای غلظت‌های مختلف سرب بدست می‌آید. مقادیر بدست آمده برای این پارامتر در جدول (۳-۱۹) آورده شده است. با توجه به توضیحاتی که قبلاً بیان شد، اگر $R_L=0$ باشد، نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی برگشت‌ناپذیر است. اگر $0 < R_L < 1$ باشد، جذب مناسب است و اگر $R_L=1$ نشان می‌دهد جذب بصورت خطی است و $R_L > 1$ نشان دهنده این است که جذب نامناسب اتفاق می‌افتد. مطابق جدول (۳-۱۹) مقادیر بدست آمده R_L برای غلظت‌های $mg L^{-1}$ ۱۵۰/۰-۲۵/۰ بین ۰/۲۲۱۲ تا ۰/۴۵۲ قرار دارد. این مقادیر نشان دهنده آن است که فرآیند جذب بصورت مطلوب اتفاق می‌افتد و با توجه به جدول (۳-۱۹) با افزایش غلظت، به سمت مقادیر مناسب‌تر نزدیک می‌شود، زیرا مقادیر R_L بسمت صفر نزدیک می‌شوند و هرچه نزدیکتر شوند به این معنی است که جذب مطلوب‌تر اتفاق می‌افتد.

[۶۱].

¹ Equilibrium parameter

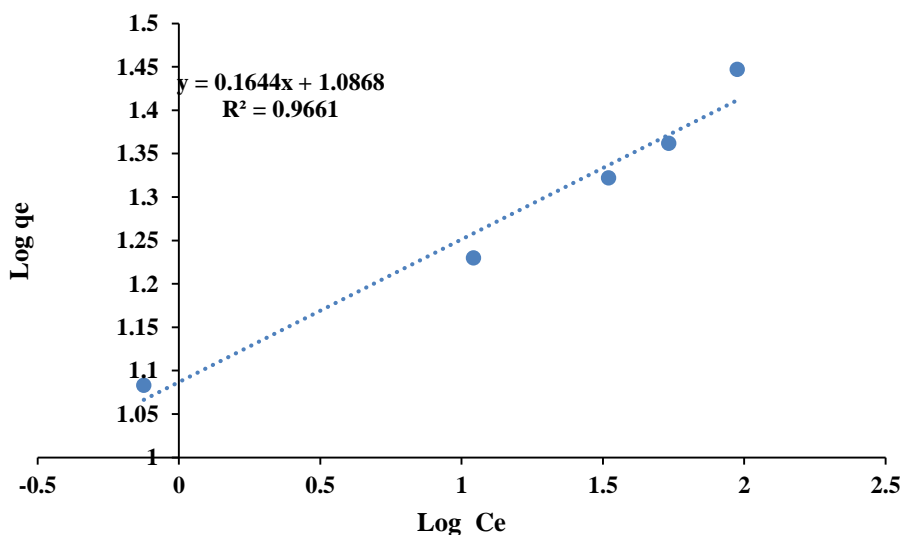
² favorable

³ Unfavourable

جدول (۳-۱۹) مقادیر بدست آمده R_L در غلظت‌های مختلف سرب.

غلظت سرب (mg L^{-1}) C_0	۲۵/۰	۵۰/۰	۷۵/۰	۱۰۰/۰	۱۵۰/۰
R_L	۰/۲۲۱۲	۰/۱۲۴۴	۰/۰۸۶۵	۰/۰۶۶۳	۰/۰۴۵۲

همچنین بررسی ایزوترم فروندلیچ برای فلز سرب انجام گرفت. نمودار تغییرات $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ رسم گردید. این نمودار در شکل (۳-۳۸) نمایش داده شده است. در این نمودار مقدار K_f با توجه به عرض از مبدا، و مقدار n با توجه به شیب خط محاسبه گردید. داده‌های حاصل از این ایزوترم در جدول (۳-۲۰) آورده شده است. از مقایسه جدول‌های (۳-۱۸) و (۳-۲۰) مشاهده می‌گردد که مقدار R^2 برای ایزوترم لانگمویر (۰/۹۷۸۶) از مقدار آن برای ایزوترم فروندلیچ (۰/۹۶۶۱) بزرگتر می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی فلز سرب بر روی جاذب تهیه شده از پوست میوه گردو از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. لذا می‌توان نتیجه گرفت که جذب یونهای سرب بر روی سطح جاذب تهیه شده بصورت تک‌لایه اتفاق می‌افتد.



شکل (۳-۳۸) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای حذف فلز سرب با استفاده از MWW. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر

محلول سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/0$

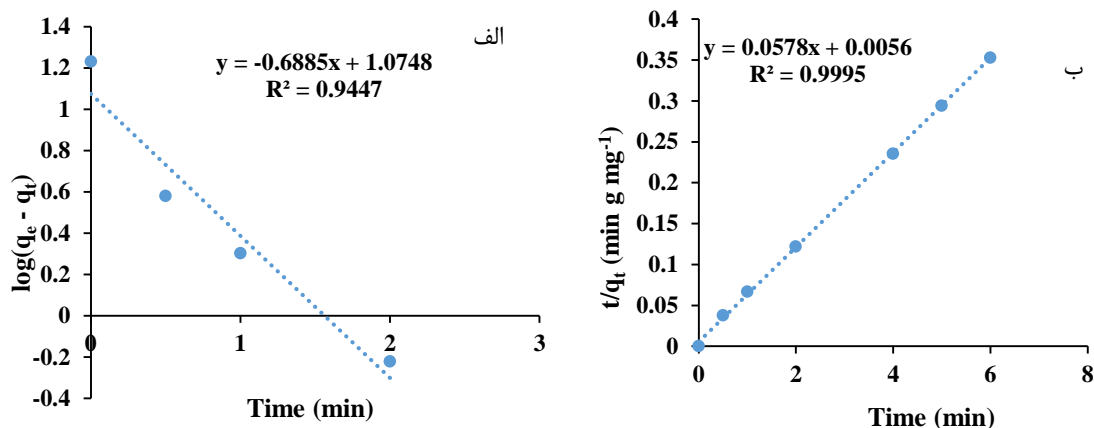
جدول (۳-۲۰) مقادیر مربوط به پارامترهای ایزوترم فروندلیچ.

پارامتر	مقدار	R^2 $y = 0.1644x + 1.0868$
$K (L g^{-1})$	۱۲/۲۱	۰/۹۶۶۱
n	۶/۰۸۲۷	

۳-۵-۵ بررسی سینتیک جذب

همان طور که قبلا هم اشاره شد بررسی سینتیک جذب با استفاده از مدل های سینتیکی می تواند به تعیین مکانیسم فرآیند جذب کمک کند. در کار حاضر برای بررسی سینتیک واکنش، مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند.

در قسمت قبل نیز بیان گردید که بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، اگر $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t رسم گردد شیب این خط مقدار k_1 را خواهد داد و همچنین با استفاده از عرض از مبدا می توان مقدار q_e را محاسبه نمود. همچنین بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، با رسم منحنی t/q_t بر حسب زمان مقدار q_e محاسبه خواهد شد، که در صورت تبعیت واکنش از این مدل، مقدار q_e بدست آمده بایستی تقریبا برابر با مقدار بدست آمده تجربی باشد. نمودارهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در شکل های (۳-۳۹ الف) و (۳-۳۹ ب) قابل مشاهده می باشد. پارامترهای سینتیکی مربوطه، از این نمودارها استخراج شده و در جدول (۳-۲۱) آورده شده است. با توجه به مقایسه مقادیر R^2 بدست آمده، این مقادیر برای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب ۰/۹۴۴۷ و ۰/۹۹۹۹ بدست آمد که نشان می دهد سینتیک فرآیند جذب فلز سرب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. همچنین در جدول (۳-۲۱) مشاهده می شود که مقدار $q_{e,exp}$ با مقدار محاسبه شده از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم ($q_{e,cal}$) تفاوت چندانی ندارد. بنابراین داده های تجربی بدست آمده برازش بسیار خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارند.

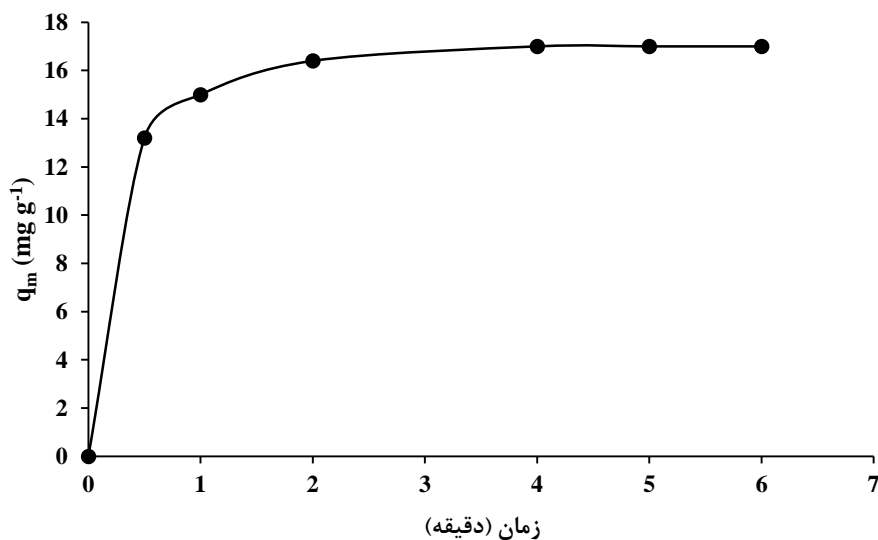


شکل (۳-۳۹) نمودارهای سینتیکی جذب یون‌های سرب. الف) شبه مرتبه اول، ب) شبه مرتبه دوم. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک $4/0$ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/0$.

جدول (۳-۲۱) مقادیر پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب یون‌های سرب.

مقدار	پارامتر	مدل سینتیکی
۱۱/۸۷۹۶	$q_{e, \text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	شبه مرتبه اول
۱/۵۸۵۶	$k_1 (\text{min}^{-1})$	
۰/۹۴۴۷	R^2 $y = -0.6885x + 1.0748$	
۰/۳۷۴۸	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	شبه مرتبه دوم
۱۷/۵۱	$q_{e, \text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	
۱۷/۰	$q_{e, \text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۹۹۹	R^2 $y = 0.0578x + 0.0056$	

همچنین نمودار مربوط به تغییرات ظرفیت جذب در برابر تغییرات زمان در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-۴۰) و جدول (۳-۱۷-پیوست) مشاهده می‌گردد پس از ۴/۰ دقیقه مقدار جذب به مقدار ماکسیمم خود می‌رسد و پس از آن تغییر خاصی مشاهده نمی‌گردد. البته قابل ذکر است که این عدم تغییر تا مدت زمان حدود یک ساعت نیز بررسی گردید. با توجه به سرعت بالای فرآیند جذب در رسیدن به تعادل می‌توان نتیجه گرفت که جاذب تهیه شده سرعت بسیار بالایی در جذب یون‌های سرب از محلول دارد. این در حالیست که دو نوع جاذب استاندارد نانولوله کربنی که برای حذف یون‌های سرب مورد استفاده قرار گرفتند، دارای زمان‌های تعادل ۳۰ و ۴۰ دقیقه می‌باشند [۸۲،۸۳]. این موضوع نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده سرعت جذب بسیار بالایی در جذب یون‌های سرب دارد.



شکل (۳-۴۰) نمودار تغییرات ظرفیت جذب در برابر تغییرات زمان. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با

غلظت ۵۰/۰ mg L⁻¹، مقدار جاذب ۲/۰ g L⁻¹، زمان التراسونیک ۶/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و pH= ۵/۰

جهت نشان دادن اهمیت سرعت جذب بالای جاذب، مقایسه جاذب با سایر جاذب‌های طبیعی که برای حذف فلز سرب مورد استفاده قرار گرفته‌اند در جدول (۳-۲۲) آورده شده است. بطوریکه در جدول (۳-۳)

(۲۲) مشاهده می‌گردد، جاذب تهیه شده از پوست میوه گردو در مقایسه با سایر جاذب‌های طبیعی از ظرفیت جذب بالایی برخوردار می‌باشد و همچنین سرعت بسیار بالای جاذب جذب یونهای سرب از محلول آبی جاذب را از سایر جاذب‌های موجود در جدول (۳-۲۲) متمایز می‌کند.

جدول (۳-۲۲) مقایسه ظرفیت جذب ماکسیمم (q_{max}) جاذب MWS و زمان به تعادل رسیدن حذف فلز بر روی جاذب، در مقایسه با سایر بیوجاذبها.

بیوجاذب	نحوه آماده‌سازی جاذب	pH جذب	ظرفیت جذب ماکسیمم (q_{max})	زمان به تعادل رسیدن جاذب (دقیقه)	رفرنس
پوست میوه گردو مغناطیسی شده	فعال‌سازی با سدیم-هیدروکسید و مغناطیسی نمودن با Fe_3O_4	۵/۰	۲۸/۵۷	۴/۰	پروژه حاضر
پوسته بادام زمینی ^۱	رساندن مش به محدوده ۱۰۰ تا ۵۰ میکرون	۵/۵	۳۸/۹۱	۱۲۰	[۶۷]
هسته زیتون ^۲	بدون فعال‌سازی فعال‌سازی با H_2SO_4 فعال‌سازی با HNO_3 فعال‌سازی با NaOH	۵	۴/۵۶۷ ۱۴/۱۰۹ ۱۵/۳۳۱ ۱۶/۲۴۷	۹۰	[۸۴]
پوسته برنج ^۳	فعال‌سازی با محلول قلیایی ۱/۵٪	۶	۵۸/۱۰	۱۲۰	[۸۵]
Asplenium nidus	فعال‌سازی با HNO_3	۵/۰	۱۲/۲۴	۷۵	[۸۶]
Soda lignin	فعال‌سازی با سدیم-هیدروکسید و استیک‌اسید	۵/۰	۲۰	۶۰	[۷۵]
تفاله انگور ^۴	فعال‌سازی به روش کربونیزه کردن و فرآیند حرارتی	$۵/۵ \pm ۰/۲$	۷۵/۶۱	۴۰	[۸۷]
Sargassum ilicifolium	خردایش نمونه تا اندازه mm ۰/۳۵۵ - ۰/۵	۳/۷	۱۹۵	۱۲۰	[۸۸]
S. cerevisiae	فعال‌سازی با محلول اشباع $Ca(OH)_2$	۷/۰	۱۱۶/۶۹	۱۲۰	[۸۹]

^۱ Peanut shell

^۲ Olive stone

^۳ Rice husk

^۴ Grape pomace

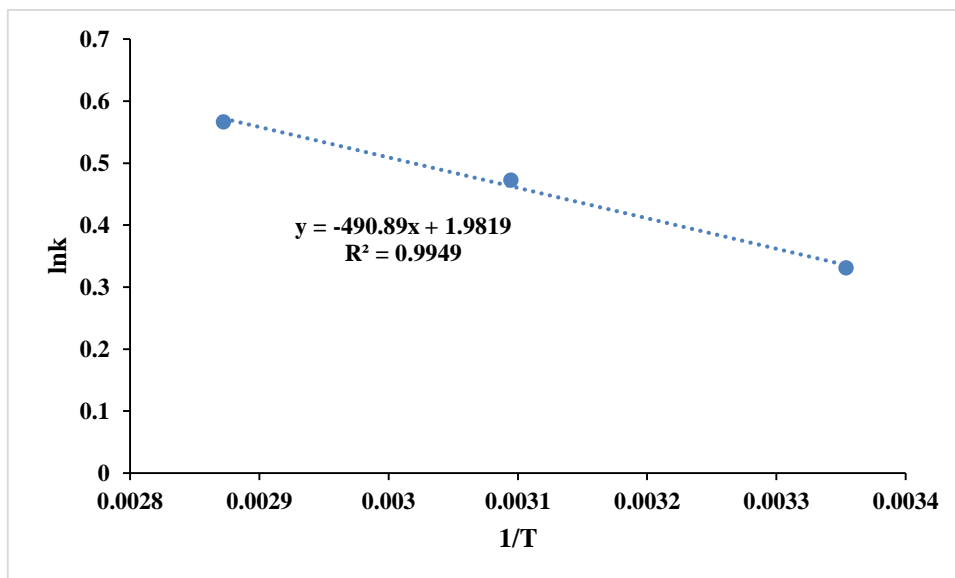
۳-۵-۶ بررسی ترمودینامیک جذب

بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی برای تعیین خودبخودی بودن واکنش انجام می‌شود. بنابراین با بدست آوردن مقدار ΔG° و با توجه به منفی یا مثبت بودن آن در مورد خودبخودی بودن فرآیند اظهار نظر می‌شود. در کار حاضر برای بدست آوردن این پارامترها، مقادیر حذف در دماهای مختلف بررسی شد. به این ترتیب که میزان حذف یونهای سرب با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم برلیتر سرب با استفاده از مقدار جذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ و pH برابر با ۵/۰ در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۳-۲۳) تغییرات مقادیر غلظت تعادلی و ظرفیت جذب یونها را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر C_e و q_e که غلظت تعادلی و ظرفیت جذب تعادلی می‌باشند مقادیر ثابت تعادل k در دماهای مختلف طبق رابطه (۳-۵) محاسبه گردید.

جدول (۳-۲۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای سرب در دماهای مختلف.

T	C_e	q_e	k	1/T	lnk
۲۹۸/۱۵	۵۷/۰	۲۱/۵	۰/۳۷۷	۰/۰۰۳۳۵	۰/۳۳۱
۳۲۳/۱۵	۵۰/۰	۲۵/۰	۰/۵۰۰	۰/۰۰۳۰۹	۰/۴۷۳
۳۴۸/۱۵	۴۵/۰	۲۷/۵	۰/۶۱۱	۰/۰۰۲۸۷	۰/۵۶۷

با توجه به رابطه (۱۳-۱) برای بدست آوردن مقادیر ΔS° و ΔH° می‌توان lnk را بر حسب $1/T$ رسم نمود. که با توجه به عرض از مبدا مقدار ΔS° و با توجه به شیب نمودار مقدار ΔH° بدست می‌آید. شکل (۳-۴۱) نمودار مربوطه را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۴۱) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز سرب. محلول سرب با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه و pH برابر با ۵/۰.

با توجه به شکل (۳-۴۱) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردیده و در جدول (۳-۲۴) آورده شده است.

جدول (۳-۲۴) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف.

T(K)	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{J mol}^{-1})$
۲۹۸/۱۵	-۰/۸۳۳	۱۶/۴۸	۴۰۸۱/۲۶
۳۲۳/۱۵	-۱/۲۴		
۳۴۸/۱۵	-۱/۶۶		

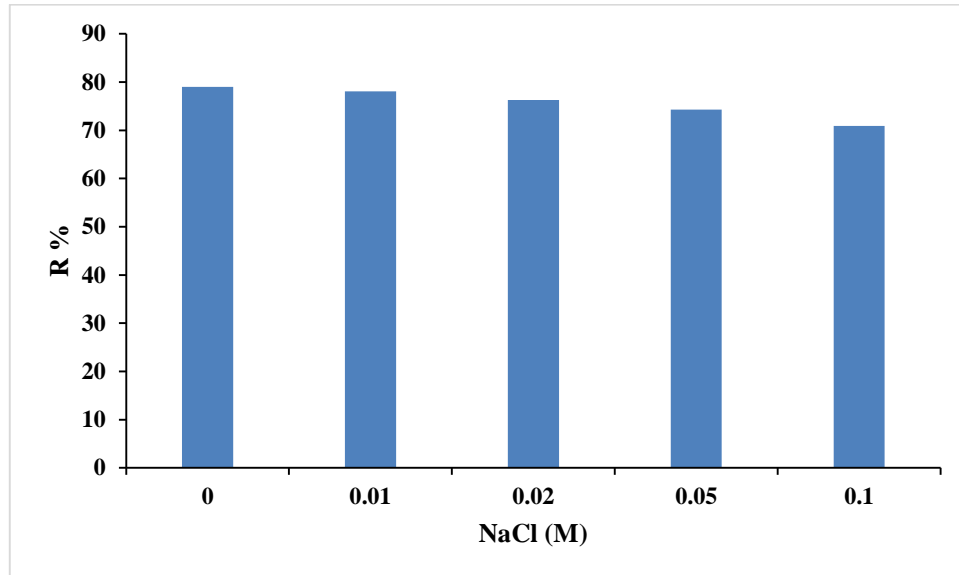
مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب بطور خودبخودی اتفاق می‌افتد. بطوریکه در جدول (۳-۲۴) مشاهده می‌گردد، افزایش دما بر مقدار ΔG° تاثیر گذاشته و موجب شده که به سمت مقادیر منفی بزرگتر تمایل پیدا کند. بطوریکه مقدار ΔG° از $-0/833 \text{ kJ mol}^{-1}$ در 25°C به $-1/66 \text{ kJ mol}^{-1}$ در دمای 75°C افزایش پیدا کرده است. این موضوع نشان می‌دهد که افزایش

دما باعث افزایش مقدار انرژی آزاد گیبس شده و بنابراین نشان دهنده افزایش تمایل واکنش به انجام خودبه‌خودی است. همچنین با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین ۰ تا 20 kJ mol^{-1} قرار دارند. مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همخوانی دارد. زیرا با توجه به نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونهای سرب افزایش می‌یابد. مقدار مثبت آنتروپی نیز نشان می‌دهد که با جذب یونهای فلز بر روی سطح جاذب، بی‌نظمی آنها نسبت به زمانی که در فاز محلول حضور داشتند افزایش یافته است.

۷-۵-۳ بررسی قدرت یونی

با توجه به اینکه پساب خروجی بسیاری از کارخانه‌ها اغلب حاوی مقدار زیادی از نمک‌های معدنی می‌باشند، لذا وجود این نمک‌ها می‌تواند مقدار ظرفیت جذب جاذب را تحت تاثیر قرار دهد [۶۴]. در کار حاضر بررسی اثر قدرت یونی با اضافه نمودن نمک سدیم کلرید در محدوده غلظتی 0.1 M - 0.01 به محلول حاوی یون‌های سرب (با غلظت 50.0 mg L^{-1})، مقدار جذب 100% میلی‌گرم، زمان التراسونیک $6/0$ دقیقه، دمای 25°C و $\text{pH} = 5/0$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل (۳-۴۲) نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-۴۲) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نمک در محلول و در نتیجه افزایش قدرت یونی در محلول میزان حذف فلز سرب کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد همانند یونهای H^+ ، یونهای سدیم نیز می‌توانند با یونهای سرب در جذب شدن بر روی سطح جاذب رقابت نمایند. همچنین با افزایش حضور سایر یونها در محلول ضریب فعالیت یونهای سرب کاهش پیدا می‌کند که این پدیده نیز در کاهش جذب این یونها موثر خواهد بود [۶۵]. بنابراین همانگونه که در شکل (۳-۴۲) هم مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت یونهای سدیم تا مقدار 0.1 M تغییر چندانی در میزان حذف یونهای سرب مشاهده نمی‌گردد. اما افزایش بیشتر غلظت یونهای سدیم

کلرید در محلول موجب کاهش حذف یونهای Pb^{2+} می‌گردد. بنابراین در غلظت‌های بیشتر از $0.1 M$ سدیم کلرید مقدار حذف بدلیل تاثیر قدرت یونی کاهش می‌یابد.



شکل (۳-۴۲) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف یونهای سرب.

۳-۵-۸ بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

از آنجاییکه در پساب‌های حاوی فلزات سنگین، بسیاری از یون‌های معدنی دیگر نیز حضور دارند و حضور این یون‌ها می‌تواند تاثیر منفی یا مثبت بر میزان جذب فلز داشته باشد، بنابراین در این قسمت تاثیر حضور این گونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی این اثر در محدوده $\pm 3S$ مقدار انحراف استاندارد برای ۵ بار آزمایش مقدار حذف فلز سرب می‌باشد) انجام شد. برای بررسی این اثر محلول با غلظت $1000/0 \text{ mg L}^{-1}$ از یون‌های مورد نظر به محلول مورد آزمایش اضافه شد و بررسی میزان حذف در شرایط بهینه انجام گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۲۵) آورده شده است.

جدول (۳-۲۵) بررسی اثر مزاحمت یونها بر میزان حذف فلز. شرایط: اضافه نمودن یون با غلظت $1000/0 \text{ mg L}^{-1}$ به

محلول حاوی سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب 2 g L^{-1} ، $\text{pH} = 5/0$ و دما $25/0 \text{ }^\circ\text{C}$.

یون مزاحم زمان (دقیقه)	NO_3^-	Cl^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	CN^-	بدون حضور یون
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۵۸/۰	۵۷/۲	۵۵/۸	۵۶/۰	۵۷/۳	۵۲/۱	۵۷/۸	۶۰/۰
۱/۰	۶۴/۰	۶۲/۹	۶۲/۰	۶۲/۳	۶۲/۸	۶۱/۳	۶۳/۹	۶۶/۰
۲/۰	۷۰/۰	۶۹/۱	۶۸/۱	۶۸/۴	۶۸/۴	۶۵/۴	۶۹/۶	۷۱/۵
۳/۰	۷۷/۵	۷۶/۵	۷۶/۳	۷۶/۸	۷۶/۶	۷۶/۸	۷۷/۱	۷۸/۰
۴/۰	۷۷/۷	۷۷/۰	۷۶/۶	۷۷/۰	۷۷/۰	۷۵/۵	۷۷/۶	۷۸/۸
۶/۰	۷۷/۹	۷۷/۰	۷۶/۹	۷۷/۱	۷۷/۲	۷۵/۵	۷۷/۶	۷۹/۰

با توجه به جدول (۳-۲۵) مشاهده می‌شود که به جز یون Fe^{3+} سایر یونها با غلظت mg L^{-1}

$1000/0$ اثر مزاحمتی بر مقدار جذب فلز سرب ندارند. تاثیر مزاحمت یون Fe^{3+} را می‌توان به مقدار بار

یونی بیشتر آن نسبت به سایر یونها ربط داد. بطوریکه با توجه به بار بیشتری که نسبت به سایر یونها

دارد، جاذبه بیشتری نسبت به سطح جاذب نشان می‌دهد. بنابراین با اشغال برخی از مکان‌های فعال

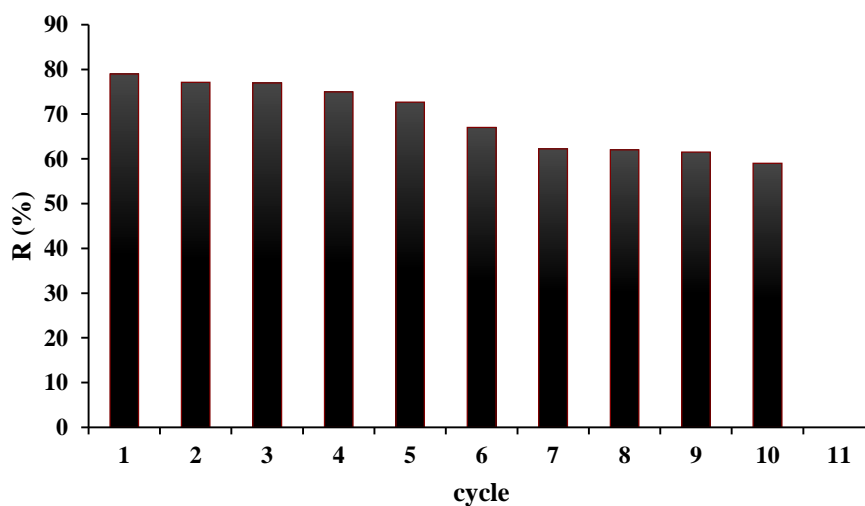
سطح جاذب، جذب یونهای سرب را کاهش می‌دهد.

۳-۵-۹ قابلیت بازیابی جاذب

قابلیت بازیابی جاذب با انجام ۱۰ مرتبه واکنش جذب/واحد بر روی جاذب تهیه شده با

استفاده از محلول (HCl ۰/۱ M) انجام شد. برای این کار $50/0$ میلی‌لیتر محلول mg L^{-1} $50/0$ سرب

با ۰/۱۰۰ گرم جاذب در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد و pH برابر ۵/۰ به کار برده شد. پس از هر بار عمل جذب، جاذب با استفاده از ۵/۰ میلی لیتر محلول شستشو مورد شستشو قرار گرفت و پس از شستشو با آب مقطر مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مربوطه در شکل (۳-۴۳) نمایش داده شده است. مشخص شد که پس از ۱۰ مرتبه استفاده مکرر از این جاذب قابلیت جذب آن تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشته است. بطوریکه پس از ۱۰ مرتبه استفاده هنوز به اندازه ۷۵ درصد مقدار اولین مرتبه استفاده، جذب دارد و خصلت مغناطیسی خود را همچنان حفظ کرده است. همچنین با توجه به احتمال واجذب شدن آهن موجود بر روی سطح جاذب، مقدار آهن از دست رفته^۱ از سطح جاذب به درون محلول اسید شستشو مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که در اولین مرتبه شستشو، مقدار آهن موجود در اسید شستشو حدود $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ بود. در مرتبه‌های بعدی هیچ مقداری از آهن مشاهده نگردید. بنابراین با این آزمایش هم مشخص گردید که ذرات اکسید آهن بخوبی بر روی سطح جاذب چسبیده‌اند و حتی در محیط اسیدی هم براحتی از سطح آن جدا نمی‌شوند.

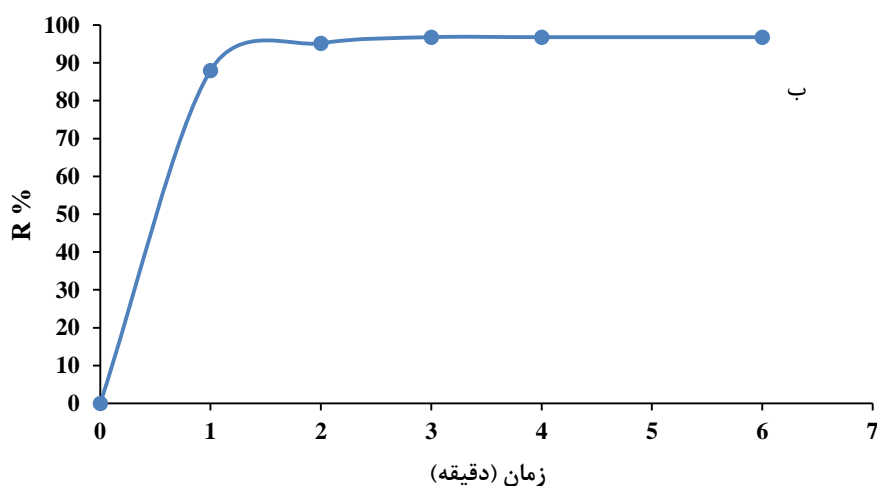
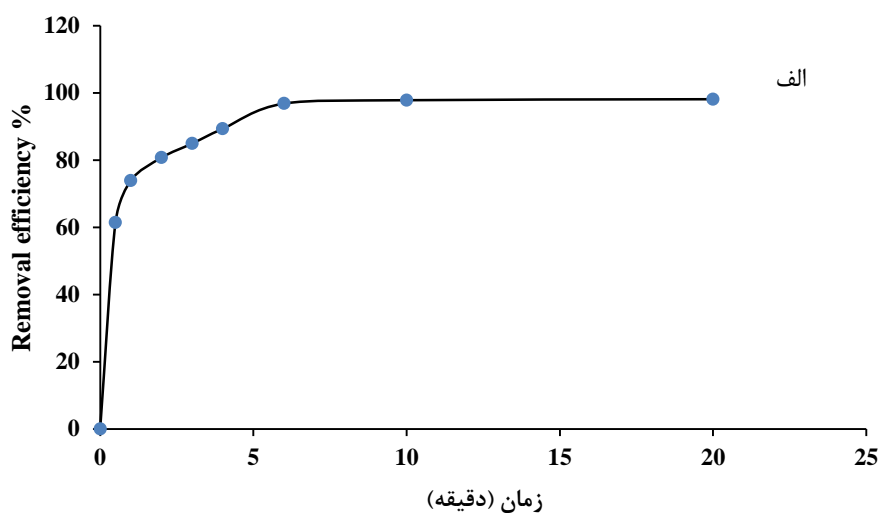


شکل (۳-۴۳) بررسی قابلیت بازیابی جاذب MWS.

¹ Leached iron

۳-۵-۱۰ استفاده از جاذب برای نمونه حقیقی

نمونه حقیقی از پساب کارخانه باتری‌سازی شرکت پاسارگاد (شهرک صنعتی گرمسار) تهیه گردید. پس از اندازه‌گیری مقدار سرب موجود در نمونه به روش کالیبراسیون مستقیم مشخص شد که نمونه حاوی $23/0 \text{ mg L}^{-1}$ سرب می‌باشد. بنابراین برای آزمایش حذف سرب، $50/0 \text{ mL}$ از نمونه انتخاب گردید و با اعمال شرایط بهینه، مطابق توضیح شکل (۳-۴۴)، آزمایش حذف انجام شد. شکل (۳-۴۴ الف) نمودار حذف سرب در نمونه حقیقی با گذشت زمان را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود جاذب تهیه شده بخوبی و بطور موثری می‌تواند فلز سرب را از نمونه حقیقی حذف نماید. در شکل (۳-۴۴ ب) حذف سرب در شرایط مشابه حاوی $23/0 \text{ mg L}^{-1}$ اما در آب مقطر نشان داده شده است. با مقایسه بین دو نمودار در شکل (۳-۴۵ الف) و شکل (۳-۴۵ ب) مشاهده می‌شود که زمان رسیدن به تعادل در نمونه حقیقی نسبت به نمونه استاندارد اندکی بیشتر است که این پدیده بدلیل حضور یونهای مختلف در داخل محلول می‌باشد. این در حالیست که در زمان تعادل میزان حذف با نمونه استاندارد تفاوت چندانی ندارد. با توجه به نتایج بدست آمده حدود ۹۸ درصد از سرب در نمونه حقیقی در طی مدت زمان $10/0$ دقیقه حذف شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جاذب مورد استفاده قابلیت بکارگیری در نمونه‌های حقیقی مانند پساب باتری‌سازی را دارا می‌باشد.



شکل (۳-۴۵) الف) نمودار حذف سرب از نمونه پساب کارخانه باتری سازی. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول حقیقی سرب، مقدار جاذب $2/0 \text{ g L}^{-1}$ ، دما 25°C و $\text{pH} = 5/0$ (ب) نمودار حذف سرب در شرایط مشابه و در آب مقطر.

۳-۵-۱۱ نتیجه گیری

جاذب طبیعی و مغناطیسی MWS از پوست میوه گردو که یک ماده دورریز می باشد تهیه گردید. بنابراین جاذب تهیه شده یک جاذب ارزان قیمت می باشد و تنها هزینه ای که برای آن می شود شامل خریدایش، فعال سازی و مغناطیسی نمودن آن می باشد. همچنین با توجه به خرد شدن جاذب به اندازه های در حد ۵۰۰ نانومتر، مساحت سطحی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب نیز در مقایسه با

کار مشابه بسیار بالاتر بود [۳۲]. این اندازه بسیار ریز همین‌طور عامل بسیار مهمی در سرعت بالای جذب فلز می‌باشد. زیرا در هر لحظه هم سطح کافی برای عمل جذب وجود دارد و هم گروه‌های عاملی زیادی که بر روی سطح جاذب قرار دارند به اندازه کافی در دسترس می‌باشند. بنابراین جاذبی ارزان قیمت برای حذف سرب (بیش از ۹۸/۰ درصد) تهیه شد که با خاصیت مغناطیسی که دارد براحتی می‌تواند پس از عمل جذب از داخل محلول خارج شود. همچنین این جاذب قابلیت بازیابی بالایی داشته، بطوریکه پس از ۱۰ بار استفاده تغییر چشم‌گیری در میزان کارایی جاذب مشاهده نگردید.

۳-۵-۱۲ آینده‌نگری

با توجه به خاصیت مغناطیسی و همچنین قابلیت بازیابی جاذب تهیه شده، امکان استفاده از جاذب در یک سیستم جذب پیوسته وجود دارد. به این ترتیب که ابتدا ظرف واکنش دارای چند ورودی برای محلول حاوی یونهای سرب، محلول شستشو و آب مقطر و چند خروجی برای پساب تصفیه شده و محلول شستشو تهیه شود. سپس آهنربای الکتریکی در بدنه ظرف تعبیه شود. با ورود پساب حاوی سرب و اضافه نمودن جاذب اجازه داده شود تا محلول هم بخورد. سپس بعد از انجام فرآیند جذب، آهنربای الکتریکی روشن گردد، تا جاذب جذب شود و پساب تصفیه شده خارج گردد و جاذب با استفاده از محلول شستشو مورد بازیابی قرار گیرد. در ادامه نیز چرخه تصفیه پساب نسبت به یونهای سرب ادامه پیدا کند.

۳-۶ تهیه جاذب مغناطیسی از چوب شاخه‌های دورریز^۱ (MWW) درخت گردو برای حذف

همزمان فلزات کادمیم، روی و نیکل

۳-۶-۱ نوآوری تحقیق

ضایعات دورریز شاخه‌های درخت گردو^۲ (WW) برای نخستین بار برای حذف همزمان سه فلز سمی کادمیم، روی و نیکل مورد استفاده قرار گرفت. برای بالابردن کارایی جاذب و افزایش سطح آن، خردایش جاذب بوسیله آسیاب گلوله‌ای انجام شد. برای سهولت در جدا شدن جاذب از درون محلول، جاذب مغناطیسی از ضایعات پودر شده تهیه گردید. در نهایت فرآیند جذب در سیستم‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه‌جزئی^۳ انجام گرفت و ایزوترم‌های هر سیستم مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۶-۲ تهیه جاذب

۳-۶-۲-۱ شستشو و فعال‌سازی جاذب

شاخه‌های اضافی درخت گردو پس از جمع‌آوری، در آزمایشگاه خشک گردید و به اندازه‌های بسیار ریز خرد شد. این تکه‌های خرد شده در داخل آسیاب گلوله‌ای (بال‌میل) بمدت ۱ ساعت آسیاب گردید تا به اندازه‌های بسیار ریز تبدیل شود. در مرحله بعد جهت فعال‌سازی و خارج کردن مواد آلی^۴ اضافی موجود در ترکیب، ۱۲/۰ گرم از پودر بدست آمده با آب مقطر شسته شد و به داخل ۲۰۰/۰ mL محلول سدیم‌هیدروکسید (۱/۰ M) منتقل شد و بمدت ۲۰ ساعت در دمای °C ۲۵ هم زده شد. سپس عمل صاف کردن بر روی کاغذ صافی انجام شد و فاز آبی که کاملاً قهوه‌ای رنگ بود، دور ریخته شد. مواد جامد بدست آمده چندین بار با آب مقطر شسته شد تا pH آب شستشو به پایین‌تر از ۸ برسد.

¹ Magnetic Walnut Wood (MWW)

² Walnut wood (WW)

³ Single, binary and ternary systems

⁴ Organic compounds

جاذب بدست آمده در دمای ۶۰/۰ درجه سانتیگراد در داخل آون خشک شد و برای تهیه جاذب مغناطیسی در مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۶-۲ مغناطیسی نمودن جاذب

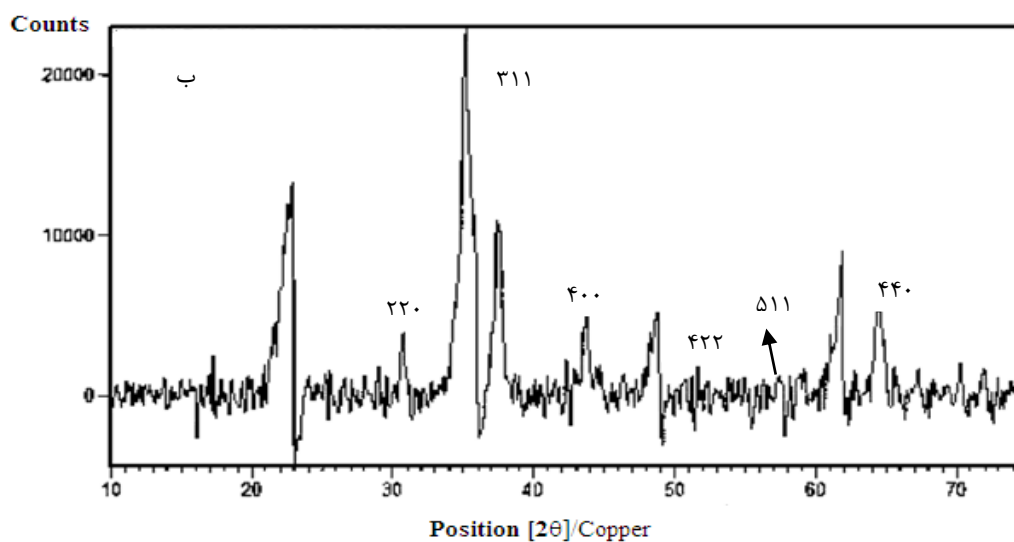
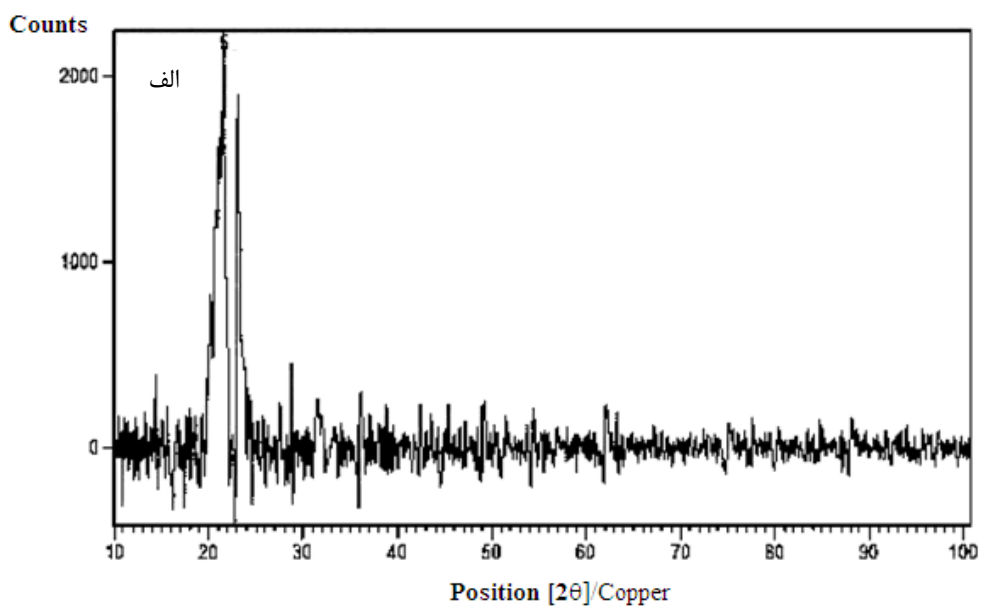
مقدار ۱۲ گرم از پودر خشک شده در مرحله قبل، به درون بالن ۲/۰ لیتری منتقل شد و حجم آن با آب مقطر به حدود ۱/۸ لیتر رسید و با اعمال دمای ۶۰ °C بمدت ۳۰ دقیقه هم خورد. در مرحله بعد برای بدست آوردن جاذب مغناطیسی از روش هم‌رسوبی [۳۳] استفاده گردید. به این ترتیب که ۵/۵۳ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ به محتویات بالن اضافه گردید و تحت اتمسفر نیتروژن، مخلوط بمدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن ۲/۸۵ گرم $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ به بالن اضافه گردید و اجازه داده شد تا مخلوط بمدت ۳۰ دقیقه دیگر هم بخورد. در نهایت ۶۰/۰ mL محلول آمونیاک غلیظ (۲۵٪) بصورت قطره‌قطره در طول مدت یک ساعت اضافه شد و برای انجام کامل واکنش، مخلوط تحت اتمسفر نیتروژن بمدت دو ساعت هم خورد. جاذب مغناطیسی بدست آمده با آهن‌ربا از درون فاز آبی جدا شد و مورد شستشو قرار گرفت تا خنثی شود. سپس در داخل آون و در دمای ۵۰ °C خشک شد و این محصول به‌عنوان جاذب (MWW) در آزمایش‌های حذف فلز مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۶-۳ مشخصه‌یابی جاذب

۳-۶-۳-۱ بررسی طیف XRD

طیف XRD از نمونه قبل و بعد از مغناطیسی شدن تهیه گردید (شکل ۳-۴۵). همان‌طور که از این شکل بر می‌آید تفاوت‌هایی در دو الگوی XRD مشاهده می‌گردد که این تفاوت‌ها مربوط به وجود ذرات اکسید آهن موجود بر سطح جاذب می‌باشد. طیف XRD مربوط به MWW با الگوی استاندارد

JCPDS: ۶۵-۳۱۰۷ کاملاً همخوانی دارد. این ذرات دارای ساختار اسپینل مکعبی^۱ می‌باشند [۹۰]. با توجه به شکل (۳-۴۵) طیف XRD مربوط به جاذب MWW دارای ۶ پیک اختصاصی مربوط به Fe_3O_4 می‌باشد، که در ناحیه‌های $2\theta = 30/17, 35/46, 43/38, 53/69, 57/23, 62/77$ ظاهر شده‌اند.



شکل (۳-۴۵) الگوی XRD مربوط به نمونه جاذب، الف) قبل و ب) بعد از مغناطیسی شدن.

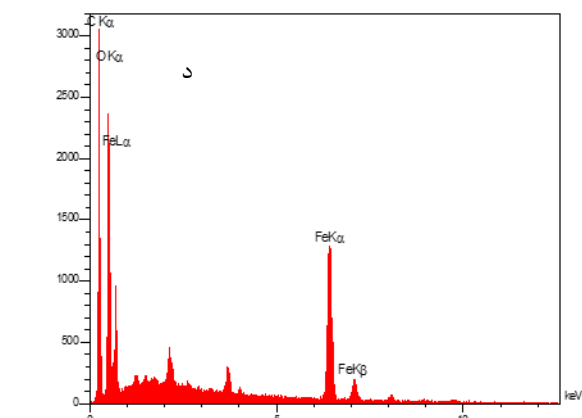
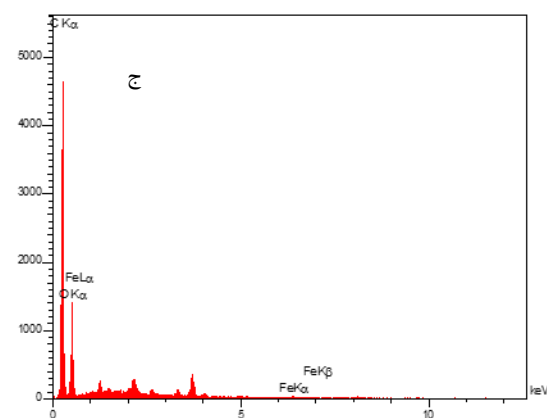
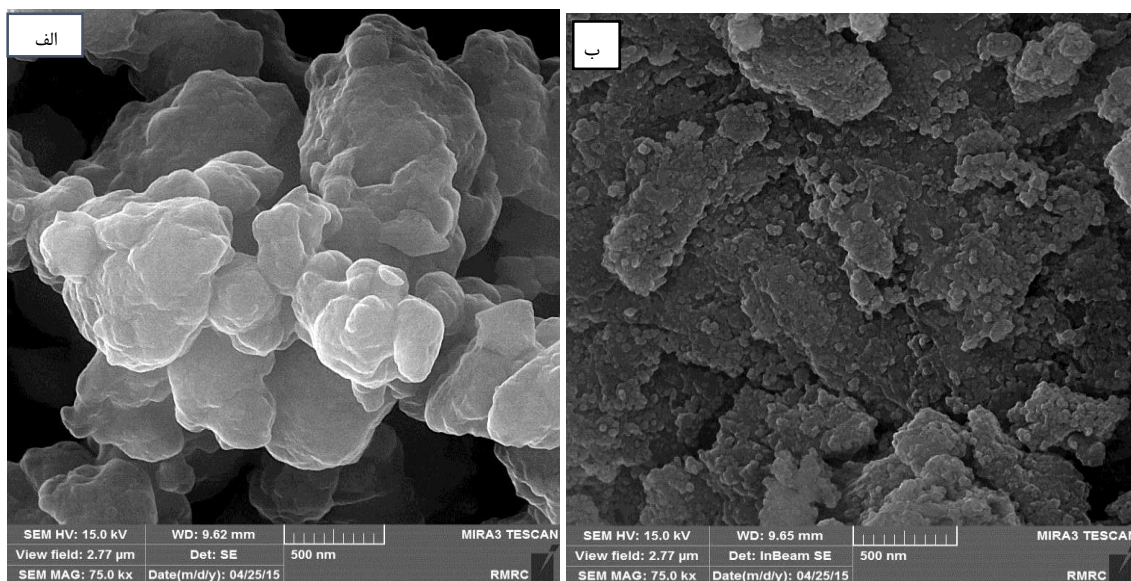
¹ Cubic spinel structure

۳-۶-۳-۲ بررسی تصاویر FESEM

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، مورفولوژی سطح جاذب قبل و بعد از فعال-سازی مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۳-۴۶ الف) مشاهده می‌شود، خردایش ذرات جاذب با استفاده از آسیاب گلوله‌ای در مدت زمان یک ساعت توانسته است اندازه ذرات را تا حدود ۵۰۰ نانومتر کاهش دهد، که این عمل موجب شده است تا مساحت سطحی بطور چشمگیری افزایش پیدا کند و در نتیجه این عمل همان‌طور که در قسمت ۳-۵-۳-۴ نیز مشاهده شد کارایی جاذب افزایش خواهد یافت. در شکل (۳-۴۶ ب) مشاهده می‌شود که نانوذرات اکسید آهن با اندازه ذرات در حدود ۴۰ نانومتر بطور یکنواخت سطح جاذب را پوشانده‌اند و در اثر حضور این نانوذرات است که خاصیت مغناطیسی جاذب ایجاد می‌گردد. همچنین آنالیز EDS^۱ جاذب قبل و بعد از مغناطیسی شدن در شکل (۳-۴۶) نشان داده شده است. بر اساس این آنالیز پس از فرآیند مغناطیسی شدن، در حدود ۲۱٪ آهن بر روی سطح جاذب مشاهده می‌گردد.

با وجود اندازه کوچک ذرات جاذب مغناطیسی شده، این ذرات براحتی و در مدت زمان کمتر از ۲۰ ثانیه از درون محلول جدا می‌شوند. در شکل (۳-۴۷) این جدایش پس از عمل جذب فلز سنگین از محلول نشان داده شده است.

^۱ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy



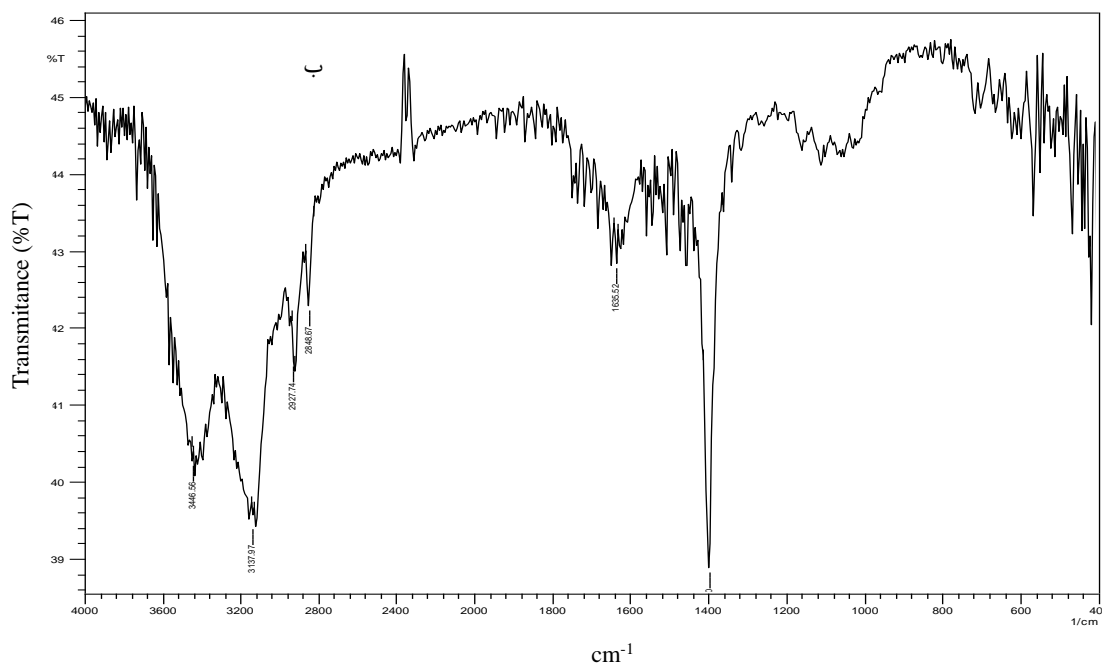
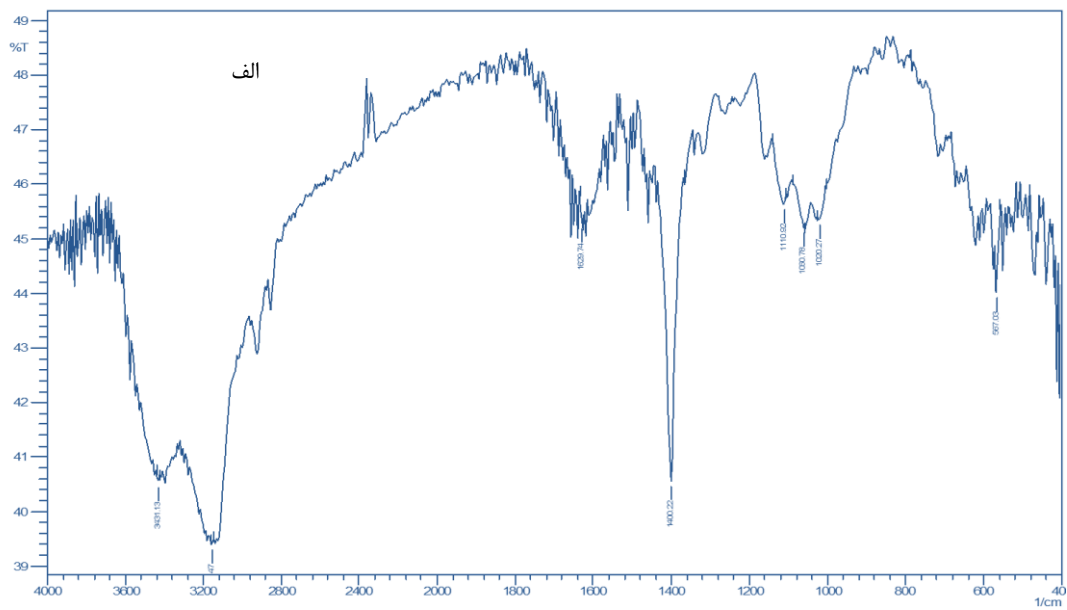
شکل (۳-۴۶) تصاویر FESEM مربوط به الف) و ب) WW و م. آنالیز EDS مربوط به ج) و د) WW. م.



شکل (۳-۴۷) جدا شدن ذرات جاذب از درون محلول پس از عمل جذب، با استفاده از یک آهنربا.

۳-۳-۶-۳ بررسی طیف FT-IR

طیف FT-IR جاذب تهیه شده در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ قبل و بعد از مغناطیسی شدن، در شکل (۳-۴۸) نشان داده شده است. همانگونه که از شکل مشخص است گروه‌های عاملی مختلفی در این طیف مشاهده می‌گردد. پیک پهن در ناحیه 3408 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های عاملی هیدروکسیل می‌باشد، که این گروه‌های عاملی در سلولز، همی‌سلولز و لیگنین حضور دارند. همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد این گروه‌های عاملی می‌توانند نقش فعالی را در جذب فلزات سنگین و همچنین ایجاد پیوند با ترکیب Fe_3O_4 جهت ایجاد جاذب مغناطیسی داشته باشد. مقایسه این دو طیف ((۳-۴۸ الف) و (۳-۴۸ ب) نشان می‌دهد که دو طیف گرفته شده تقریباً یکسان هستند. اما در ناحیه 579 cm^{-1} پیک اضافه بر روی طیف مربوط به MWW مشاهده می‌گردد. این پیک در واقع پیک اختصاصی مربوط به Fe_3O_4 می‌باشد [۴۷،۴۸]. بنابراین با توجه به بررسی طیف FT-IR جاذب، قبل و بعد از مغناطیسی نمودن می‌توان نتیجه گرفت که جاذب تهیه شده حاوی ذرات مغناطیسی اکسید آهن می‌باشد.

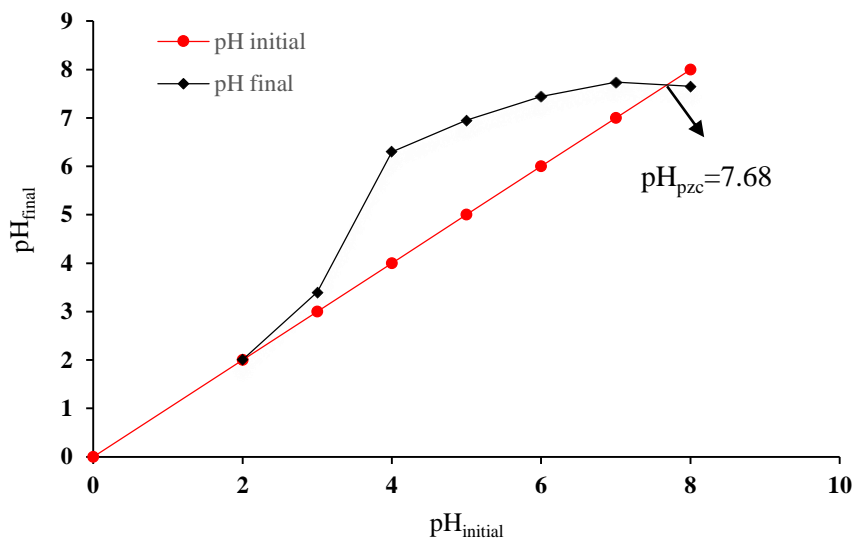


شکل (۳-۴) طیف FT-IR مربوط به MWW (الف) و WW (ب).

۳-۶-۳ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pHzpc) جاذب

برای تعیین نقطه ایزوالکتریک مشابه روشی که توسط خرمایی و همکارانش [۵۱] بیان شده

بود عمل شد. به این ترتیب ابتدا ۸ بالن ۱۰۰ mL انتخاب شد. مقدار ۵۰/۰ mL از محلول سدیم کلرید (۰/۰۵ M) در هر یک از این بالن‌ها ریخته شد. مقدار اولیه pH محلول‌ها با استفاده از محلول سدیم-هیدروکسید و هیدروکلریک اسید (۱/۰ M، ۰/۱ و ۰/۰۱) در محدوده ۲/۰-۸/۰ تنظیم شد. سپس به هر کدام از محلول‌ها مقدار ۰/۰۵۰ گرم از جاذب MWW اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول‌ها بمدت ۲۴ ساعت هم بخورند. پس از ۲۴ ساعت مقدار pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج مربوط به این آزمایش در شکل (۳-۴۹) آورده شده است.



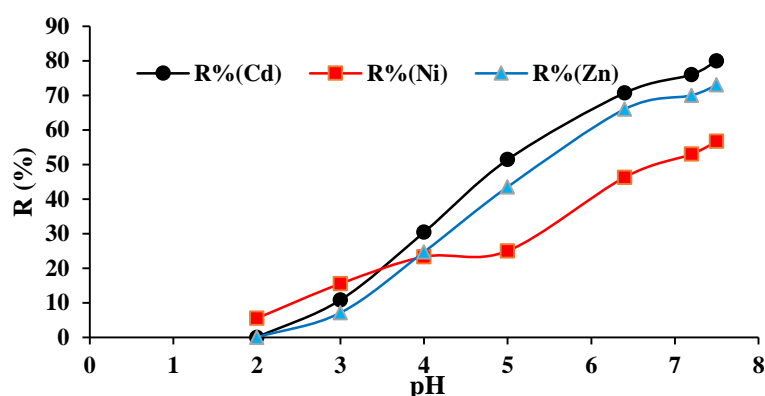
شکل (۳-۴۹) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه.

۳-۶-۴ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی تاثیر عوامل تاثیرگذار

در این قسمت با انجام آزمایش‌های مختلف برای سیستم‌های سه‌جزئی از فلزات سنگین، شرایط pH و مقدار جاذب مورد استفاده، بررسی و بهینه شد. سپس تغییرات مقدار حذف فلز با تغییر مقادیر مربوط به غلظت‌ها در سیستم‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه‌جزئی مورد بررسی قرار گرفت و ایزوترم‌های مربوط به هر یک از سیستم‌ها بررسی شد.

۳-۶-۴-۱ بررسی تاثیر pH و pH_{pzc} بر روی جذب

همانطور که در بخش‌های قبل هم بیان شد pH محلول پارامتر بسیار مهمی در حذف آلاینده‌ها به‌ویژه فلزات سنگین می‌باشد. بنابراین در این قسمت نیز این پارامتر برای سه فلز مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در محدوده pH ۷/۵ - ۲/۵ انجام شد. به این ترتیب ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) با استفاده از ۲۰۰/۰ mg جذب، در مدت زمان ۶/۰ دقیقه و در دمای ۲۵ °C در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه این بررسی در شکل (۳-۵۰) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌گردد در pH پایین میزان حذف هر سه فلز بسیار اندک می‌باشد که این ناشی از رقابت یونهای پروتون با یونهای فلزی است که غلظت این یونهای فلزی در برابر غلظت پروتون‌ها بسیار ناچیز است. با افزایش مقدار pH و با کاهش مقدار یونهای پروتون، یونهای فلزی فرصت پیدا می‌کنند تا بر روی سطح جاذب جذب شوند، بطوریکه پس از $\text{pH} = 3/0$ نمودار حذف برای هر سه فلز با شیب تندی افزایش می‌یابد و تا $\text{pH} = 6/0$ ادامه دارد. پس از $\text{pH} = 6/0$ مقدار این شیب کاهش پیدا می‌کند و روند افزایش جذب کند می‌شود. بررسی این پارامتر تا $\text{pH} = 7/5$ انجام گرفت. با توجه به اینکه از حدود $\text{pH} = 7/5$ به بعد رسوبدهی فلزات شروع می‌شود (جدول ۳-۲-پیوست) بنابراین برای اطمینان از عدم تشکیل رسوب برای هر سه فلز، $\text{pH} = 7/0$ بعنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در این pH مقدار حذف برای سه فلز کادمیم، روی و نیکل به ترتیب برابر با ۷۳، ۶۸ و ۵۳ درصد می‌باشد. نتایج مربوط به این بررسی در جدول (۳-۱۸-پیوست) آورده شده است.



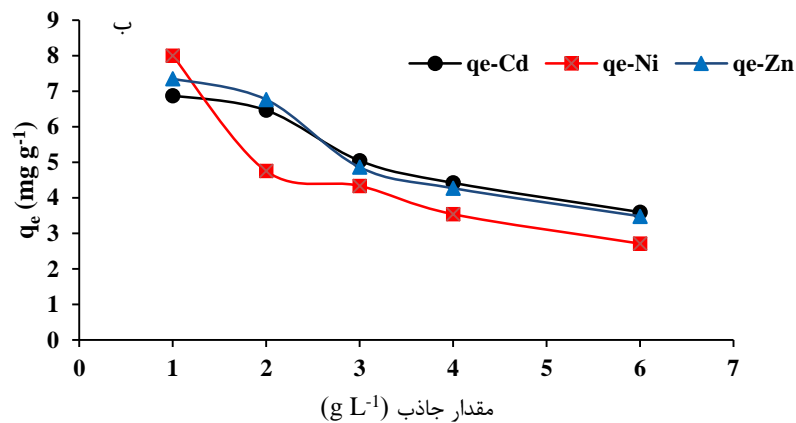
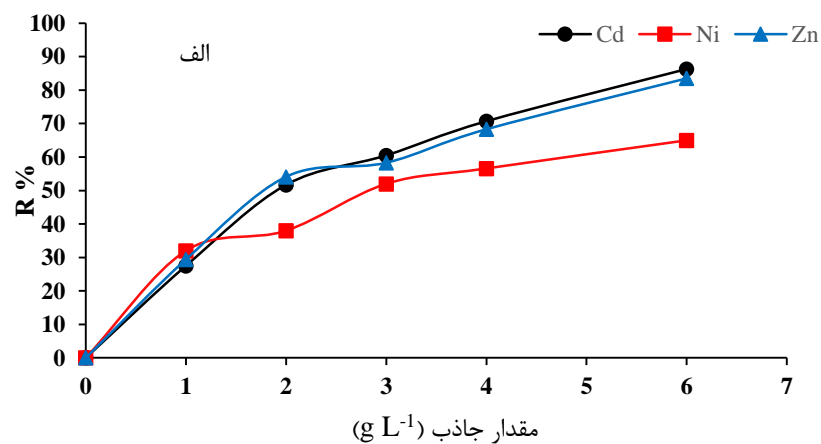
شکل (۳-۵) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف همزمان سه فلز سنگین. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما 25°C .

همچنین با توجه به تعیین مقدار pH_{pzc} برای جاذب که طبق شکل (۳-۴) برابر با ۷/۶۸ می باشد، می توان فهمید که قبل از این pH، سطح جاذب دارای بار مثبت است. با افزایش مقدار pH، مقدار بار مثبت بر روی سطح جاذب با سرعت رو به کاهش گذاشته و در نتیجه میزان دافعه بار سطحی مثبت روی سطح جاذب با یونهای مثبت فلزی کاهش پیدا می کند و در نتیجه یونهای فلزی راحتتر می توانند بر روی سطح جاذب جذب شوند. این پدیده بیانگر این مطلب است که برهمکنش های بین سطح جاذب و یونهای فلزی از نوع برهمکنش الکتروستاتیک می باشد [۵۸].

۳-۶-۲ بررسی اثر مقدار جاذب بر روی حذف همزمان فلز

در این قسمت تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف همزمان سه فلز سنگین مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات این پارامتر در محدوده $1/0 - 6/0 \text{ g L}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳-۵۱) تغییرات میزان حذف در برابر تغییر مقدار جاذب را نشان می دهد. با افزایش مقدار جاذب با توجه به اینکه مقدار سطح جاذب در دسترس برای یونهای فلزی افزایش پیدا می کند، بنابراین مقدار حذف فلز نیز زیاد می شود. مطابق شکل (۳-۵۱) این افزایش در محدوده $1/0 - 4/0 \text{ g L}^{-1}$ با شیب زیادی افزایش می یابد.

پس از $4/0 \text{ g L}^{-1}$ ، مقدار حذف تغییر زیادی نمی کند اما با توجه به زیاد شدن مقدار جاذب مقدار ظرفیت جذب کاهش پیدا می کند (شکل ۳-۵۱ ب). نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۹-پیوست) نیز آورده شده است. بنابراین با توجه به داده های جدول (۳-۱۹-پیوست) و شکل (۳-۵۱) برای آزمایش های بعدی مقدار $4/0 \text{ g L}^{-1}$ بعنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



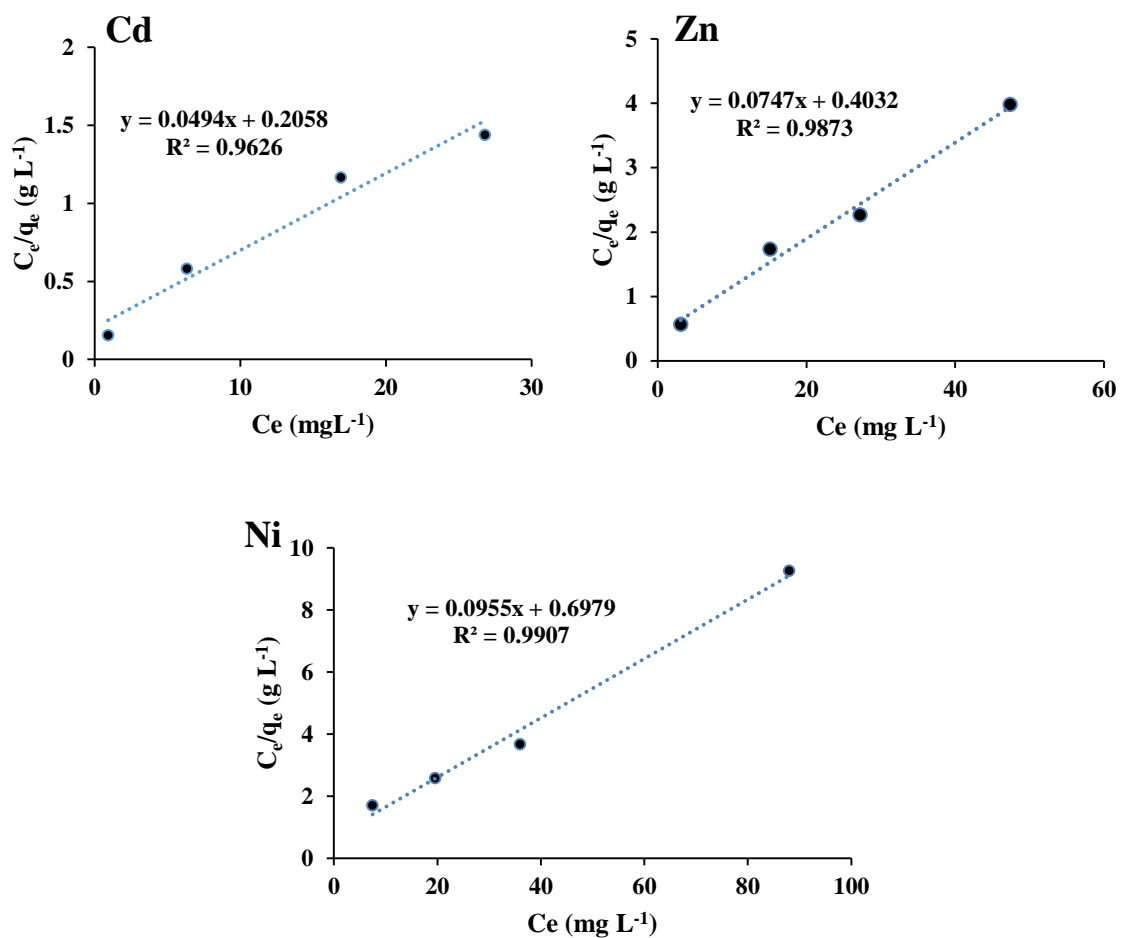
شکل (۳-۵۱) بررسی تاثیر مقدار جاذب بر الف) میزان حذف همزمان سه فلز سنگین، ب) ظرفیت جذب. شرایط: $50/0 \text{ mL}$ محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). $\text{pH} = 7/0$ ، زمان هم زدن $6/0$ دقیقه، دما $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

۳-۶-۵ بررسی ظرفیت جذب

مدل جذب لانگمویر رایجترین و محبوبترین مدل برای بررسی سیستم‌های چندجزئی است که در آنها جاذب با منبع مواد زیستی مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. در این کار نیز با توجه به استفاده از جاذب با منشا گیاهی، این مدل مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین برای آنالیز داده‌ها از تابع Linest در فضای نرم افزار Excel استفاده شد [۹].

۳-۶-۵-۱ ظرفیت جذب فلز در سیستم یک جزئی

بمنظور بدست آوردن ایزوترم‌ها در سیستم تک‌جزئی، ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های ۲۵/۰ تا ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از هر یک از یونها در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۷/۰ با ۰/۲۰۰ گرم جاذب مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۰-پیوست) آورده شده است. توصیف داده‌های تجربی بر اساس معادله (۱-۱) صورت گرفت. ایزوترم مربوط به این سیستم‌ها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۵۲) که داده‌های حاصل از این ایزوترم در جدول (۳-۲۶) آورده شده است. پس از بررسی ایزوترم‌های مربوطه با استفاده از این داده‌ها، مقادیر ظرفیت جذب ماکسیمم برای فلزات کادمیم، روی و نیکل به ترتیب برابر با ۲۰/۲۴، ۱۳/۳۹ و ۱۰/۴۷ بدست آمد که مقدار R^2 مربوط به این ایزوترم‌ها به ترتیب برابر با ۰/۹۶۲۶، ۰/۹۸۷۳ و ۰/۹۹۰۷ می‌باشد. این مقادیر R^2 نشان می‌دهد که مدل ایزوترم لانگمویر به‌خوبی داده‌های تجربی بدست آمده را توصیف می‌کند. بر اساس مقادیر ظرفیت جذب ماکسیمم، در یک سیستم تک‌جزئی، کادمیم بیشترین و نیکل کمترین مقدار را دارا می‌باشند. این موضوع می‌تواند بدلیل تفاوت الکترونگاتیویته و شعاع یونی یونهای فلزی باشد [۹۱، ۹۲] (شعاع یونی سه فلز کادمیم، روی و نیکل به ترتیب برابر با ۹۵، ۷۴ و ۶۹ پیکومتر می‌باشد).



شکل (۳-۵۲) بررسی ایزوترم لانگمویر مربوط به حذف سه فلز سنگین در سیستم تک جزئی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی، pH = ۷/۰، مقدار جاذب ۲۰۰/۰ mg، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C.

جدول (۳-۲۶) مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای سه فلز در سیستم‌های تک جزئی.

فلز سنگین			پارامتر	مدل ایزوترم لانگمویر
نیکل	روی	کادمیم		
۱۰/۴۷	۱۳/۳۹	۲۰/۲۴	q_m (mg g ⁻¹)	$q_e = \frac{Kq_{max}C_e}{1 + KC_e}$
۰/۱۳۶۸	۰/۱۸۵۳	۰/۲۴۰۰	K	
۰/۹۹۰۷	۰/۹۸۷۳	۰/۹۶۲۶	R ²	

۳-۶-۵-۲ ظرفیت جذب فلز در سیستم دوجزئی

در سیستم‌های دوجزئی، سه نوع سیستم کادمیم-روی، کادمیم-نیکل و روی-نیکل با غلظت‌های اولیه متفاوت از این فلزات مطابق جدول (۳-۲۷) مورد بررسی قرار گرفتند. بر این اساس در هر سیستم دوجزئی دو عنصر با غلظت‌های در محدوده $90-10 \text{ mg L}^{-1}$ بطور همزمان وجود دارند و غلظت مجموع دو عنصر در تمامی سیستم‌ها ثابت و برابر با ۱۰۰ می‌باشد.

جدول (۳-۲۷) مقادیر غلظت‌ها برای سیستم‌های دوجزئی.

سیستم دوجزئی	غلظت کادمیم در سیستم دوجزئی (mg L^{-1})	غلظت روی در سیستم دوجزئی (mg L^{-1})	غلظت نیکل در سیستم دوجزئی (mg L^{-1})
کادمیم-روی	۹۰/۰	۱۰/۰	۰
	۷۵/۰	۲۵/۰	۰
	۵۰/۰	۵۰/۰	۰
	۲۵/۰	۷۵/۰	۰
	۱۰/۰	۹۰/۰	۰
کادمیم-نیکل	۹۰/۰	۰	۱۰/۰
	۷۵/۰	۰	۲۵/۰
	۵۰/۰	۰	۵۰/۰
	۲۵/۰	۰	۷۵/۰
	۱۰/۰	۰	۹۰/۰
روی-نیکل	۰	۹۰/۰	۱۰/۰
	۰	۷۵/۰	۲۵/۰
	۰	۵۰/۰	۵۰/۰
	۰	۲۵/۰	۷۵/۰
	۰	۱۰/۰	۹۰/۰

نتایج حاصل از بررسی غلظت‌ها در سیستم‌های دوجزئی در جدول (۳-۲۱-پیوست) آورده شده است. بررسی این داده‌ها نشان داد که در سیستم‌های دوجزئی حضور یک یون فلزی، مقدار جذب فلز دیگر را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مقدار این تاثیر بسته به نوع فلز سنگین می‌تواند متفاوت باشد. نتایج مربوط به ایزوترم‌های دوجزئی در جدول (۳-۲۸) آورده شده است. از مقایسه مقادیر ظرفیت جذب در

جدول (۳-۲۸) با جدول (۳-۲۶) می‌توان دریافت که در سیستم‌های دوجزئی مقادیر ظرفیت جذب در مقایسه با سیستم‌های تک‌جزئی بطور قابل توجهی کاهش پیدا کرده و تقریباً به نصف رسیده است. این پدیده بدلیل وجود رقابت بین دو جزء موجود در محلول می‌باشد و به‌نظر می‌رسد زمانیکه گونه دوم وارد محلول می‌شود، مقداری از ظرفیتی که قبلاً به گونه اول اختصاص داده شده بود اکنون به گونه دوم اختصاص پیدا می‌کند و بنابراین جذب گونه اول کاهش پیدا می‌کند. برای گونه دوم هم این موضوع صادق می‌باشد. یعنی با توجه به اینکه گونه اول در محلول مقداری از ظرفیت جذب گونه دوم را اشغال کرده، بنابراین جذب گونه دوم نیز در مقایسه با حالتی که به تنهایی در محلول حضور دارد کاهش می‌یابد. همان‌طور که در جدول (۳-۲۸) مشاهده می‌شود بیشترین مقدار ظرفیت جذب همانند سیستم-های تک‌جزئی مربوط به عنصر کادمیم می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که کادمیم بیشترین تمایل را به جذب توسط جاذب دارد که دلیل این پدیده می‌تواند بخاطر الکترونگاتیویته، شعاع یونی و بار موثر هسته بیشتر فلز کادمیم باشد.

جدول (۳-۲۸) پارامترهای ایزوترم لانگمویر در سیستم‌های دوجزئی کادمیم، روی و نیکل.

سیستم Cd(II)-Zn(II)	سیستم Cd(II)-Ni(II)	سیستم Zn(II)-Ni(II)
پارامترهای مربوط به Cd(II):	پارامترهای مربوط به Cd(II):	پارامترهای مربوط به Zn(II):
$q_{m-Cd(II)} = 12/0 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $K_1 - Cd(II) = -0/1189$ $K_2 - Zn(II) = -0/1122$ $R^2 = 0/9654$	$q_{m-Cd(II)} = 9/68 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $K_1 - Cd(II) = -0/0950$ $K_2 - Ni(II) = -0/0457$ $R^2 = 0/9263$	$q_{m-Zn(II)} = 4/62 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $K_1 - Zn(II) = -0/0324$ $K_2 - Ni(II) = -0/0239$ $R^2 = 0/9815$
پارامترهای مربوط به Zn(II):	پارامترهای مربوط به Ni(II):	پارامترهای مربوط به Ni(II):
$q_{m-Zn(II)} = 4/27 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $K_1 - Zn(II) = -0/0299$ $K_2 - Cd(II) = -0/0349$ $R^2 = 0/9833$	$q_{m-Ni(II)} = 4/91 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $K_1 - Ni(II) = -0/0426$ $K_2 - Cd(II) = -0/0426$ $R^2 = 0/9623$	$q_{m-Ni(II)} = 2/4 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $K_1 - Ni(II) = -0/0253$ $K_2 - Zn(II) = -0/0253$ $R^2 = 0/9567$

۳-۶-۵-۳ ظرفیت جذب فلز در سیستم سه جزئی

برای بررسی ایزوترم سیستم‌های سه جزئی تغییرات غلظت سه عنصر بر اساس جدول (۳-۲۹) انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول‌های (۳-۲۲-پیوست، ۳-۲۳-پیوست و ۳-۲۴-پیوست) آورده شده است.

جدول (۳-۲۹) مقادیر غلظت‌های اولیه در سیستم‌های سه جزئی.

شماره آزمایش	غلظت اولیه فلز		
	Cd(II)	Zn(II)	Ni(II)
۱	۲۵/۰	۲۵/۰	۲۵/۰
۲	۵۰/۰	۵۰/۰	۵۰/۰
۳	۷۵/۰	۷۵/۰	۷۵/۰
۴	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰
۵	۵۰/۰	۲۵/۰	۲۵/۰
۶	۲۵/۰	۵۰/۰	۲۵/۰
۷	۲۵/۰	۲۵/۰	۵۰/۰

نتایج مربوط به ایزوترم‌های سه جزئی در جدول (۳-۳۰) آورده شده است. مطابق جدول (۳-۳۰) تقریباً تمام مقادیر ظرفیت جذب بدست آمده برای سیستم‌های سه جزئی، از سیستم‌های دوجزئی و تک جزئی (به ترتیب در جدول‌های ۳-۲۸ و ۳-۲۶) کمتر می‌باشد. البته این موضوع برای فلز روی در سیستم سه جزئی در مقایسه با سیستم دوجزئی افزایش نشان می‌دهد که دلیل آن مشخص نمی‌باشد. بطور کلی مشاهده می‌گردد که با اضافه شدن عناصر دیگر به محلول، ظرفیت جذب برای عنصر هدف

کاهش می‌یابد که این بدلیل وجود رقابت در بین عناصر موجود در محلول می‌باشد.

جدول (۳-۳) مقادیر مربوط به ایزوترم لانگمویر در سیستم‌های سه‌جزئی.

Cd(II)	Zn(II)	Ni(II)
$q_m - \text{Cd(II)} = 5/73$	$q_m - \text{Zn(II)} = 9/52$	$q_m - \text{Ni(II)} = 3/78$
$K_1 - \text{Cd(II)} = -0/1889$	$K_1 - \text{Zn(II)} = 0/0652$	$K_1 - \text{Ni(II)} = -0/3231$
$K_2 - \text{Zn(II)} = -0/0639$	$K_2 - \text{Cd(II)} = -0/0036$	$K_2 - \text{Cd(II)} = 0/0683$
$K_3 - \text{Ni(II)} = -0/0170$	$K_3 - \text{Ni(II)} = 0/0150$	$K_3 - \text{Zn(II)} = -0/2371$
$R^2 = 0/9612$	$R^2 = 0/9331$	$R^2 = 0/9711$

بطور کلی با مقایسه مقادیر R^2 در سیستم‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه‌جزئی مشاهده می‌گردد که در تمامی این سیستم‌ها این مقدار به ۱ نزدیک می‌باشد. که این نشان می‌دهد که نتایج بدست آمده بخوبی با ایزوترم جذب لانگمویر قابل توصیف هستند و مطابقت دارند. بر اساس این مطابقت و همچنین بر اساس فرضیه لانگمویر [۱۰] می‌توان نتیجه گرفت که جذب عناصر فلزی کادمیم، نیکل و روی بصورت یک تک‌لایه بر روی سطح جاذب اتفاق می‌افتد.

نسبت ظرفیت جذب یک عنصر در سیستم چندجزئی^۱ بصورت $R_{q,i}$ و بر اساس معادله ۳-۶

مورد محاسبه قرار گرفت:

$$R_{q,i} = \frac{q_{e,i}}{q_{0,i}} \quad (6-3)$$

¹ The ratio of multi-component adsorption capacities

که بر اساس این معادله $q_{e,i}$ مقدار ظرفیت جذب برای عنصر i در یک سیستم دوجزئی و یا سه جزئی است و $q_{0,i}$ مقدار ظرفیت جذب همان عنصر در سیستم تک جزئی می باشد. بر اساس این معادله اگر مقدار $R_{q,i}$ از یک بزرگتر باشد نشان دهنده این است که حضور یک عنصر به جذب عنصر هدف کمک می کند و اصطلاحاً جذب هم افزایی^۱ اتفاق می افتد. اما اگر مقدار $R_{q,i}$ از یک کوچکتر باشد، نشان می دهد که حضور یک عنصر مقدار جذب عنصر هدف را تحت تاثیر قرار داده و آن را کاهش می دهد و در اصطلاح یک جذب آنتاگونیستیک^۲ اتفاق می افتد [۹۳، ۹۴]. با مقایسه مقادیر $R_{q,i}$ بر اساس جدول های (۳-۲۶، ۳-۲۸ و ۳-۳۰) مشاهده می گردد که تقریباً در همه موارد به جز فلز روی در سیستم سه جزئی نسبت به دوجزئی، این مقدار از یک کمتر می باشد. بنابراین نتیجه می گیریم که پدیده جذب سطحی برای هر سه عنصر کادمیم، روی و نیکل بصورت آنتاگونیستیک اتفاق می افتد، به عبارت دیگر حضور یک یون اثر کاهشی بر میزان حذف یون دیگر دارد.

۳-۶-۶ بررسی اثر دما

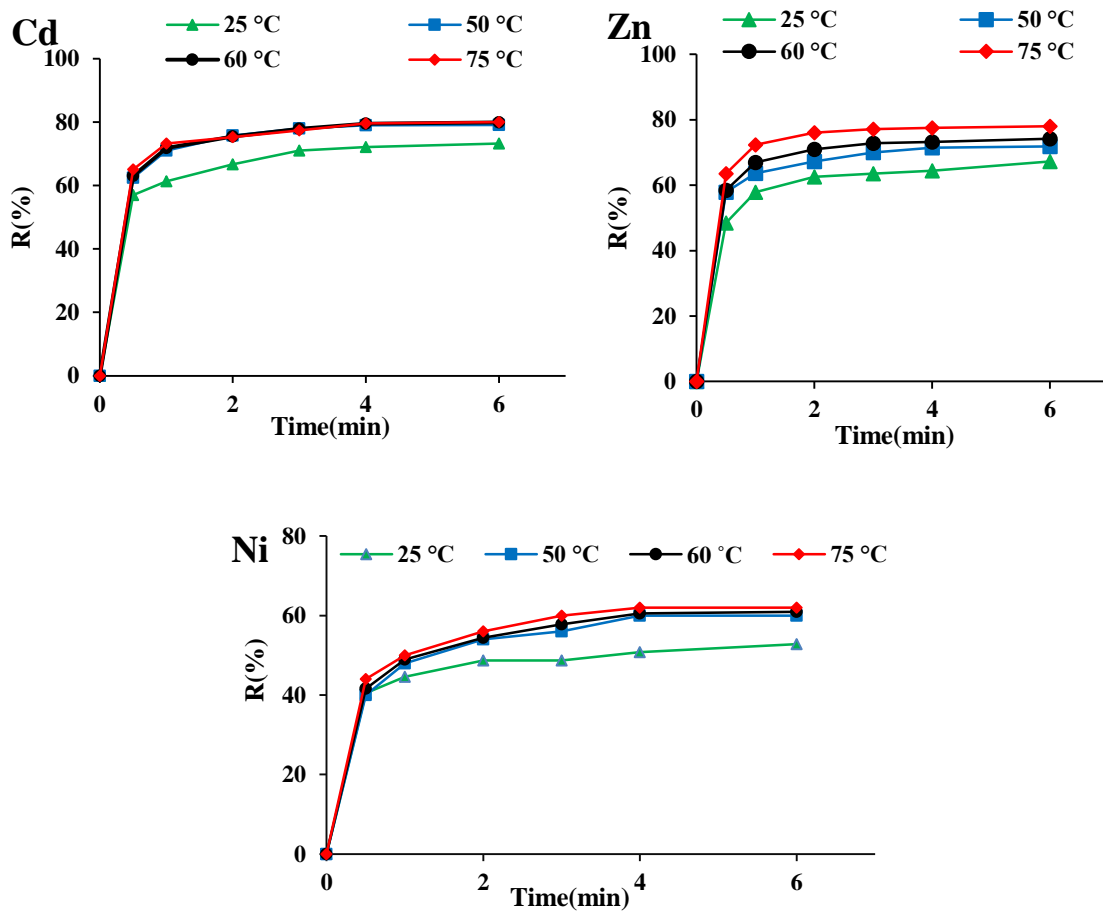
دمای محلول می تواند بر میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب های با منشا زیستی تاثیر بگذارد. در واقع دما می تواند میزان حلالیت و میزان نفوذ یونهای فلزی را تحت تاثیر قرار دهد [۹۵]. بر این اساس میزان این تاثیر می تواند مثبت باشد، به این معنی که با افزایش دما مقدار جذب افزایش پیدا کند، که در این صورت فرآیند جذب گرماگیر است. همچنین اثر دما می تواند منفی باشد، یعنی با افزایش دما مقدار جذب کاهش پیدا کند، که در این صورت فرآیند جذب گرمازا می باشد [۹۶، ۹۷].

در کار حاضر اثر دما در سیستم های سه جزئی حاوی سه عنصر کادمیم، روی و نیکل با غلظت های $25/0 \text{ mg L}^{-1}$ از هر یون در دماهای مختلف (۲۵، ۵۰، ۶۰ و 75°C) مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Synergistic

² Antagonistic

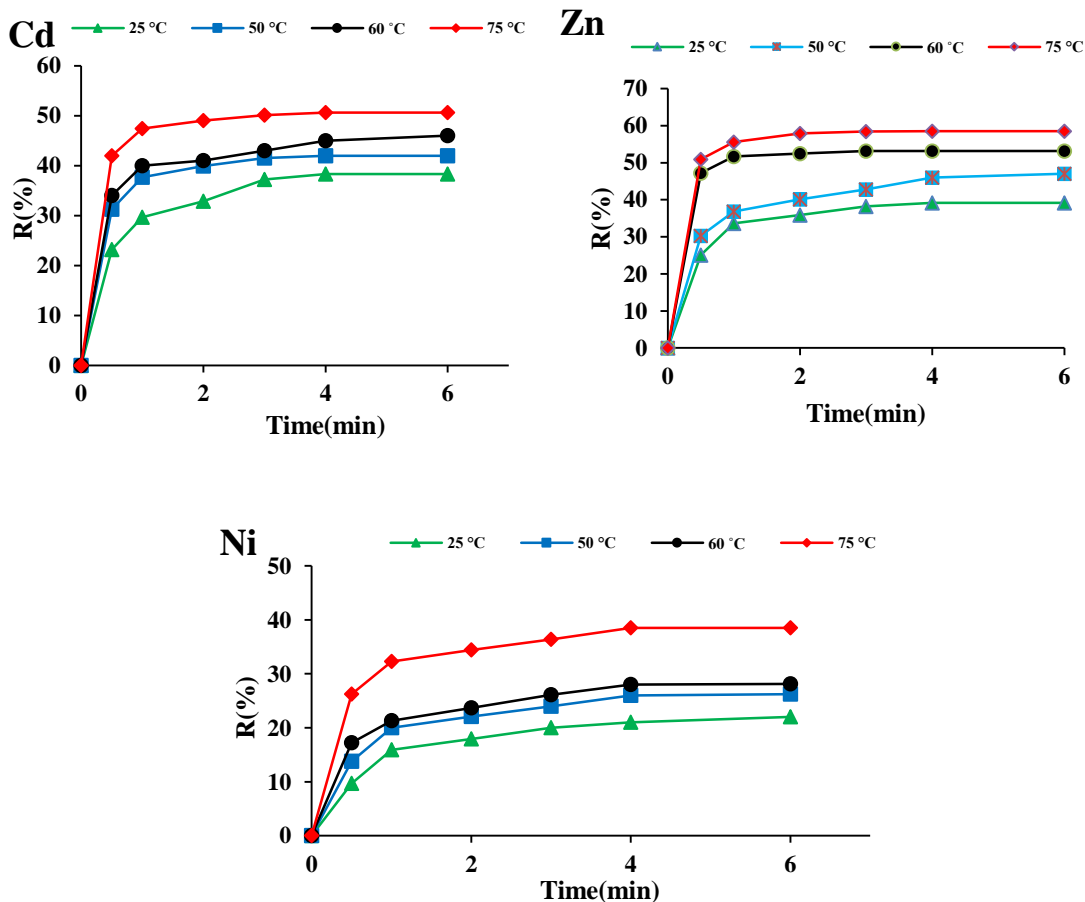
بطوریکه در شکل (۳-۵۳) مشاهده می‌شود دما تاثیر اندکی بر میزان جذب فلزات در غلظت mg L^{-1} ۲۵/۰ دارد و مشاهده می‌گردد با افزایش دما مقدار حذف هر سه عنصر اندکی افزایش یافته است. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در جدول‌های (۳-۲۵-پیوست)، (۳-۲۶-پیوست) و (۳-۲۷-پیوست) آورده شده است.



شکل (۳-۵۳) نمودار بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف. شرایط: $50/0 \text{ mL}$ محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW، $\text{pH} = 7/0$.

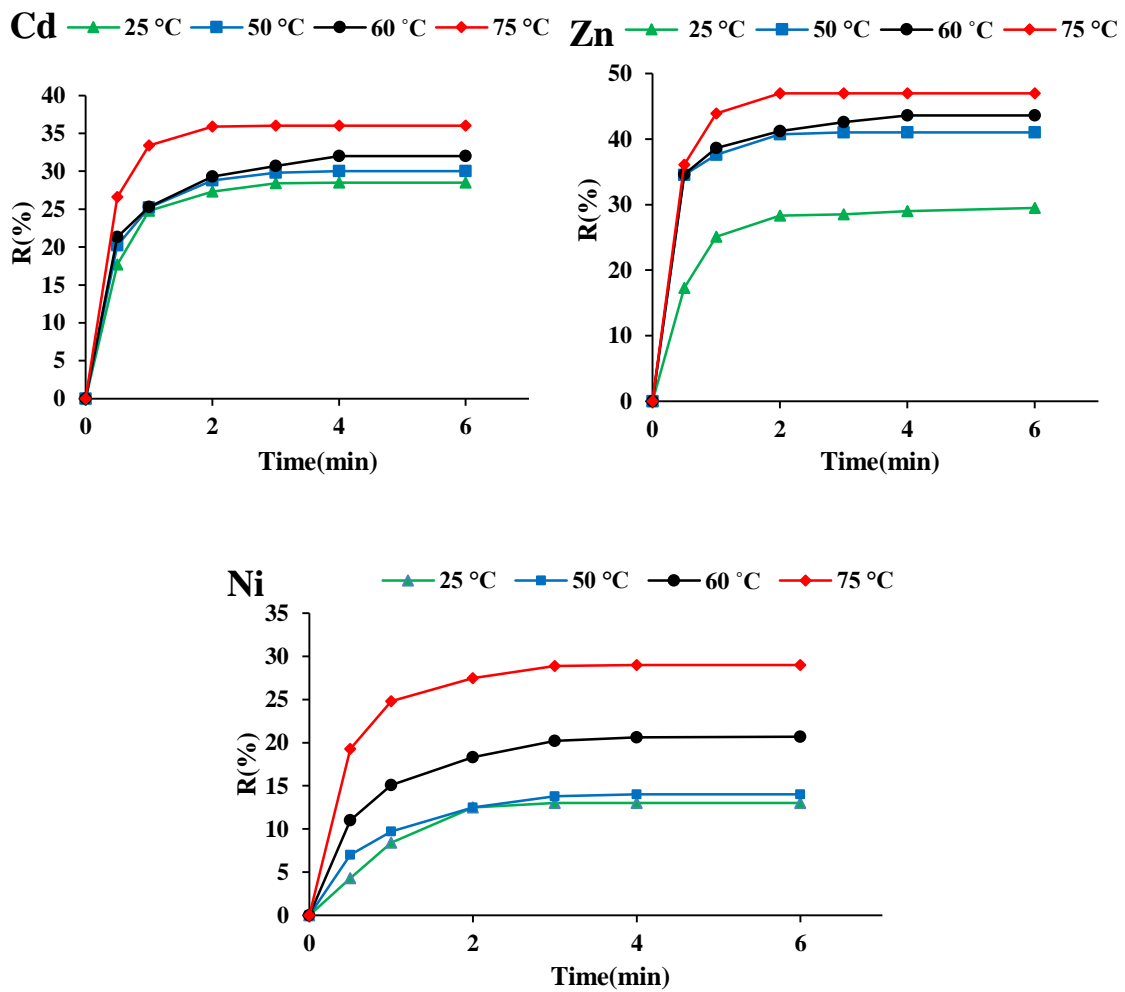
با توجه به اینکه در غلظت عناصر $25/0 \text{ mg L}^{-1}$ تغییرات دما تاثیر اندکی بر میزان حذف فلز داشت، بنابراین بررسی اثر دما در غلظت‌های بالاتر نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی بصورت نمودار در شکل‌های (۳-۵۴) و (۳-۵۵) آورده شده است. داده‌های مربوط به غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ در جدول‌های (۳-۲۸-پیوست، ۳-۲۹-پیوست و ۳-۳۰-پیوست) و همچنین داده‌های مربوط به غلظت mg

در جدول‌های (۳-۳۱-پیوست، ۳-۳۲-پیوست و ۳-۳۳-پیوست) نشان داده شده‌اند. با توجه به این داده‌ها و شکل‌های (۳-۵۴) و (۳-۵۵) مشاهده می‌شود که در غلظت‌های ۵۰/۰ و ۷۵/۰ mg L⁻¹ تغییرات دما بر میزان حذف تاثیر بیشتری نسبت به غلظت ۲۵/۰ mg L⁻¹ گذاشته و در نتیجه مقدار حذف برای هر سه عنصر افزایش پیدا کرده است. بنابراین با توجه به تاثیر مثبت دما بر حذف این سه عنصر می‌توان گفت که فرآیند حذف این سه عنصر بصورت گرماگیر رخ می‌دهد. البته بایستی به این نکته نیز توجه داشت که با توجه به اینکه در دماهای بالا معمولاً بالا بودن دما موجب آسیب به جاذب می‌شود، بنابراین فرآیند جذب سطحی را اغلب در همان دمای محیط انجام می‌دهند [۹۵].



شکل (۳-۵۴) نمودار بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف در زمان‌های مختلف. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی

یونهای کادمیم، نیکل و روی (هر یک با غلظت ۵۰/۰ mg L⁻¹). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW، pH = ۷/۰.



شکل (۳-۵۵) نمودار بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف در زمان‌های مختلف. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (هر یک با غلظت $75/0 \text{ mg L}^{-1}$). $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW و $\text{pH} = 7/0$.

۳-۶-۷ بررسی ترمودینامیک جذب

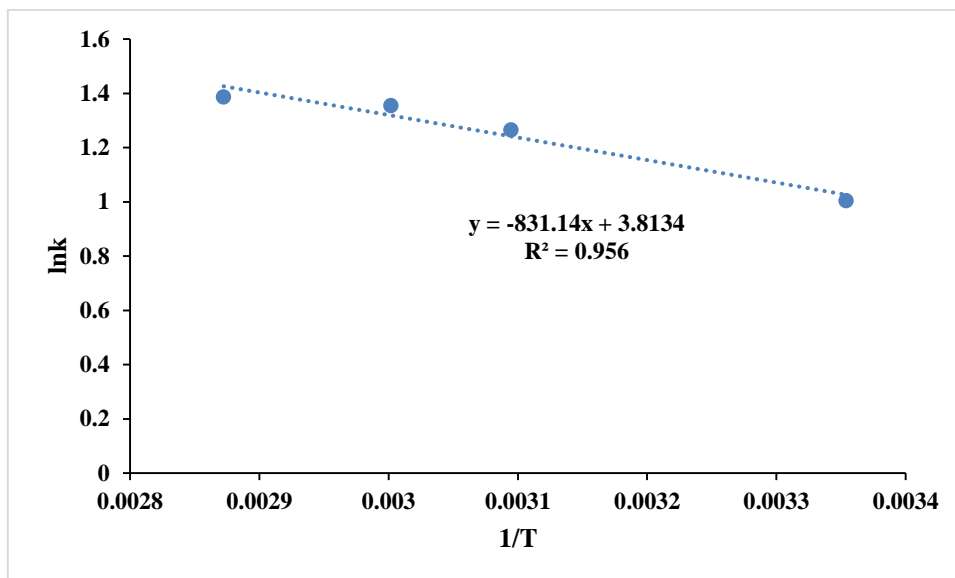
بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی برای تعیین خودبخودی بودن واکنش انجام می‌شود. بنابراین با محاسبه مقدار ΔG° و با توجه به منفی یا مثبت بودن آن در مورد خودبخودی بودن فرآیند اظهار نظر می‌شود. در کار حاضر برای بدست آوردن این پارامترها، مقادیر حذف در دماهای مختلف بررسی شد. به این ترتیب که میزان حذف یونهای کادمیم، نیکل و روی در ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم،

نیکل و روی (هر یک با غلظت $25/0 \text{ mg L}^{-1}$) در سیستم‌های سه‌جزئی با استفاده از $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW در زمان $6/0$ دقیقه و $\text{pH} = 7/0$ هم زده شد. جدول (۳-۳۱) تغییرات مقادیر غلظت تعادلی و ظرفیت جذب یونهای کادمیم را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر C_0 و C_e که غلظت تعادلی و غلظت اولیه یون می‌باشند مقادیر ثابت تعادل k در دماهای مختلف طبق رابطه (۳-۵) محاسبه گردید.

جدول (۳-۳۱) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای کادمیم در دماهای مختلف.

T(K)	$C_e(\text{mg L}^{-1})$	$C_0(\text{mg L}^{-1})$	k	1/T	lnk
۲۹۸/۱۵	۶/۷	۲۵/۰	۲/۷	۰/۰۰۳۳۵	۱/۰۰
۳۲۳/۱۵	۵/۵	۲۵/۰	۳/۵	۰/۰۰۳۰۹	۱/۲۷
۳۳۳/۱۵	۵/۱	۲۵/۰	۳/۹	۰/۰۰۳۰۰	۱/۳۶
۳۴۸/۱۵	۵/۰	۲۵/۰	۴/۰	۰/۰۰۲۸۷	۱/۳۹

با توجه به رابطه (۱-۱۳) برای بدست آوردن مقادیر ΔS° و ΔH° می‌توان $\ln k$ را بر حسب $1/T$ رسم نمود. که با توجه به عرض از مبدا مقدار ΔS° و با توجه به شیب نمودار مقدار ΔH° بدست می‌آید. شکل (۳-۵۶) نمودار مربوطه را نشان می‌دهد.



شکل (۵۶-۳) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) در سیستم‌های سه جزئی، $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW، زمان هم‌زدن ۶/۰ دقیقه و $\text{pH} = 7/0$ با توجه به شکل (۵۶-۳) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید که در جدول (۳۲-۳) آورده شده است.

جدول (۳۲-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف.

T(K)	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{J mol}^{-1})$
۲۹۸/۱۵	-۲/۵۴	۳۱/۷۰	۶۹۱۰/۱
۳۲۳/۱۵	-۳/۳۳		
۳۳۳/۱۵	-۳/۶۵		
۳۴۸/۱۵	-۴/۱۳		

مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب بطور خودبخودی اتفاق می‌افتد، زیرا مقدار آن برای تمامی دماها منفی می‌باشد. با افزایش دما این مقادیر منفی افزایش می‌یابد

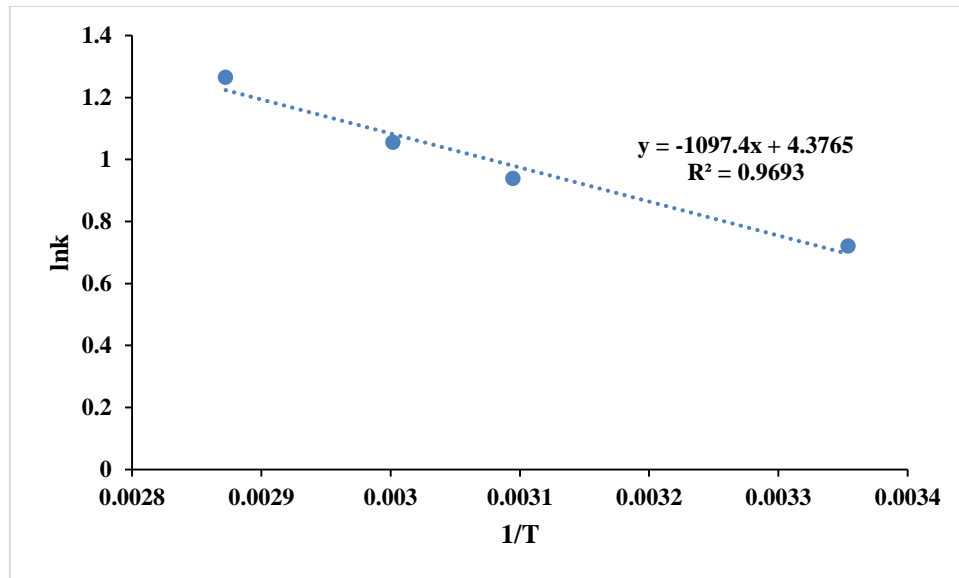
بطوریکه مقدار ΔG° از $-2/45 \text{ kJ mol}^{-1}$ در 25°C به $-4/31 \text{ kJ mol}^{-1}$ در دمای 75°C افزایش پیدا کرده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش دما عامل مطلوبی در انجام خودبخودی واکنش می باشد. همچنین با توجه به توضیحات داده شده نیز می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می شود، زیرا مقادیر ΔG° بین 0 تا 20 kJ mol^{-1} قرار دارند. همچنین مقدار ΔH° نشان می دهد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همراستا می باشد. زیرا با توجه به نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونهای کادمیم افزایش می یابد. مقدار مثبت آنتروپی نیز نشان می دهد که بی نظمی یونهای کادمیم پس از جذب شدن بر روی سطح جاذب افزایش یافته است.

بررسی ترمودینامیکی برای یونهای روی در شرایط مشابه کادمیم انجام شد. بنابراین $50/0 \text{ mL}$ محلول حاوی یونهای روی، کادمیم و نیکل ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) با استفاده از $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW در زمان $6/0$ دقیقه و $\text{pH} = 7/0$ هم زده شد. مقادیر غلظت تعادلی و ظرفیت جذب یونها در برابر تغییرات دما در جدول (۳-۳۳) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر C_0 و C_e که غلظت تعادلی و غلظت اولیه یونهای روی می باشند مقادیر ثابت تعادل k در جدول (۳-۳۳) در دماهای مختلف طبق رابطه (۳-۵) محاسبه گردید.

جدول (۳-۳۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت های تعادلی یونهای روی در دماهای مختلف.

T(K)	$C_e(\text{mg L}^{-1})$	$C_0(\text{mg L}^{-1})$	k	1/T	lnk
298/15	8/2	25/0	2/06	0/00335	0/722
323/15	7/0	25/0	2/56	0/00309	0/940
333/15	6/4	25/0	2/88	0/00300	1/056
348/15	5/5	25/0	3/55	0/00287	1/266

با توجه به رابطه (۱۳-۱) برای بدست آوردن مقادیر ΔS° و ΔH° می توان $\ln k$ را بر حسب $1/T$ رسم نمود. که با توجه به عرض از مبدا مقدار ΔS° و با توجه به شیب نمودار مقدار ΔH° بدست می آید. شکل (۵۷-۳) نمودار مربوطه را نشان می دهد.



شکل (۵۷-۳) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) در سیستمهای سه جزئی، ۲۰/۰ mg جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه و $\text{pH} = 7/0$. با توجه به شکل (۵۷-۳) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید که در جدول (۳۴-۳) آورده شده است.

جدول (۳۴-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای روی در دماهای مختلف.

T(K)	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{J mol}^{-1})$
۲۹۸/۱۵	-۱/۷۴	۴۷/۵۳	۱۲۴۱۸/۶۲
۳۲۳/۱۵	-۲/۴۶		
۳۳۳/۱۵	-۲/۹۳		
۳۴۸/۱۵	-۳/۴۱		

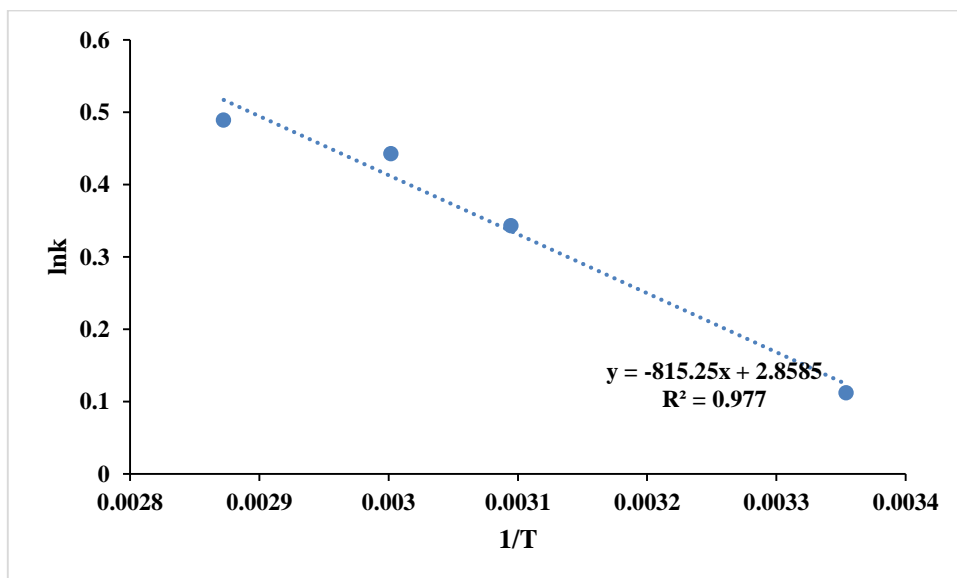
مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که انجام واکنش جذب بطور خودبخودی امکانپذیر می‌باشد. بطوریکه در جدول (۳-۳۴) مشاهده می‌گردد، افزایش دما بر مقدار ΔG° تاثیر می‌گذارد، بطوریکه مقدار ΔG° از $-1/74 \text{ kJ mol}^{-1}$ در 25°C به $-3/40 \text{ kJ mol}^{-1}$ در دمای 75°C افزایش پیدا کرده است. با توجه به اینکه مقدار ΔG° یک مقدار منفی بوده و با افزایش دما نیز این مقدار بیشتر شده است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما احتمال خودبه‌خودی بودن واکنش بیشتر می‌شود. همچنین با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین 0 تا 20 kJ mol^{-1} قرار دارند. مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همخوانی دارد. زیرا با توجه به نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونهای روی افزایش می‌یابد. افزایش مقدار آنتروپی در فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد که بی‌نظمی یونهای روی پس از جذب شدن بر روی سطح جاذب افزایش یافته است.

بررسی ترمودینامیکی برای یونهای نیکل در شرایط مشابه کادمیم و روی انجام شد. بنابراین $50/0 \text{ mL}$ محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$) با استفاده از $200/0 \text{ mg}$ جاذب MWW در زمان $6/0$ دقیقه و $\text{pH} = 7/0$ هم زده شد. مقادیر غلظت تعادلی، دما و ثابت k در جدول (۳-۳۵) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر C_0 و C_e که غلظت تعادلی و غلظت اولیه یونهای نیکل می‌باشند مقادیر ثابت تعادل k در جدول (۳-۳۵) در دماهای مختلف طبق رابطه (۳-۵) محاسبه گردید.

جدول (۳-۳۵) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای نیکل در دماهای مختلف.

T(K)	C _e (mg L ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	k	1/T	lnk
۲۹۸/۱۵	۱۱/۸	۲۵/۰	۱/۱۲	۰/۰۰۳۳۵	۰/۱۱۲
۳۲۳/۱۵	۱۰/۴	۲۵/۰	۱/۴۱	۰/۰۰۳۰۹	۰/۳۴۳
۳۲۳/۱۵	۹/۸	۲۵/۰	۱/۵۶	۰/۰۰۳۰۰	۰/۴۴۳
۳۴۸/۱۵	۹/۵	۲۵/۰	۱/۶۳	۰/۰۰۲۸۷	۰/۴۹۰

با توجه به رابطه (۱-۱۳) برای بدست آوردن مقادیر ΔS° و ΔH° می‌توان lnk را بر حسب 1/T رسم نمود. که با توجه به عرض از مبدا مقدار ΔS° و با توجه به شیب نمودار مقدار ΔH° بدست می‌آید. شکل (۳-۵۸) نمودار مربوطه را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۵۸) نمودار مقادیر lnk در برابر 1/T برای فلز نیکل. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (۲۵/۰ mg L⁻¹) در سیستم‌های سه‌جزئی، ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW، زمان هم‌زدن ۶/۰ دقیقه و pH = ۷/۰.

با توجه به شکل (۳-۵۸) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید که در جدول (۳-۳۶) آورده شده است.

جدول (۳-۳۶) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای نیکل در دماهای مختلف.

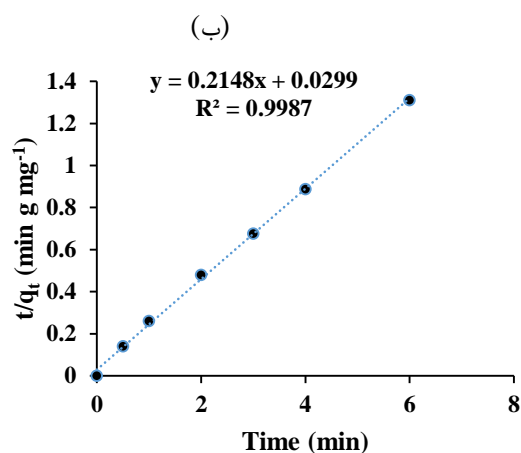
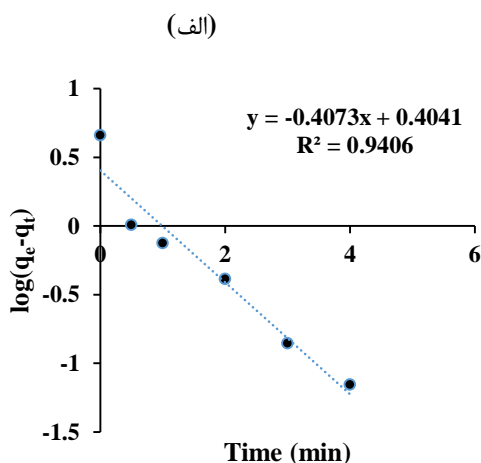
T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)
۲۹۸/۱۵	-۰/۳۲	۲۳/۸	۶۷۷۷/۹۹
۳۲۳/۱۵	-۰/۹۲		
۳۳۳/۱۵	-۱/۱۵		
۳۴۸/۱۵	-۱/۵۱		

مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب بطور خودبخودی اتفاق می‌افتد. بطوریکه در جدول (۳-۳۶) مشاهده می‌گردد، افزایش دما بر مقدار ΔG° تاثیر می‌گذارد بطوریکه مقدار ΔG° از $-۰/۳۲$ kJ mol⁻¹ در ۲۵°C به $-۱/۵۱$ kJ mol⁻¹ در دمای ۷۵°C افزایش پیدا کرده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش دما مقادیر ΔG° به سمت مقادیر منفی بزرگتر تمایل پیدا می‌کند. در واقع می‌توان گفت که احتمال خودبه‌خودی بودن واکنش در دماهای بالاتر بیشتر است. با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین ۰ تا ۲۰ kJ mol⁻¹ قرار دارند. مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همراستا می‌باشد. زیرا با توجه به نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونهای نیکل افزایش می‌یابد. مقدار آنتروپی نیز با افزایش دما مقدار اندکی افزایش یافته است که نشان می‌دهد بی‌نظمی یونهای نیکل پس از جذب شدن بر روی سطح جاذب، مقدار اندکی افزایش یافته است.

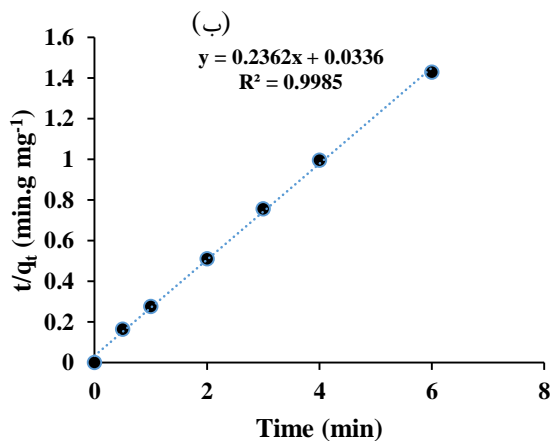
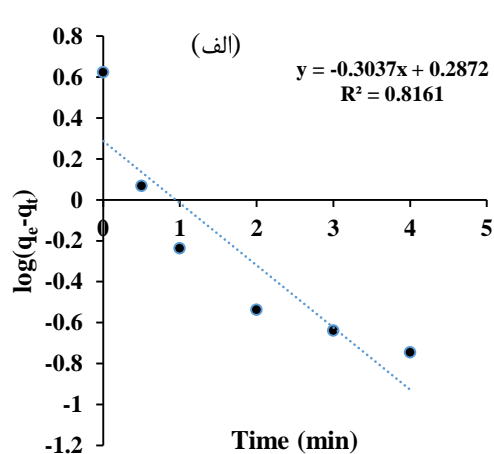
۳-۶-۸ بررسی سینتیک واکنش

برای مطالعه سینتیک واکنش، بررسی تغییرات جذب سه عنصر فلزی بطور همزمان در طی زمان مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا سینتیک واکنش جذب سطحی با استفاده از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

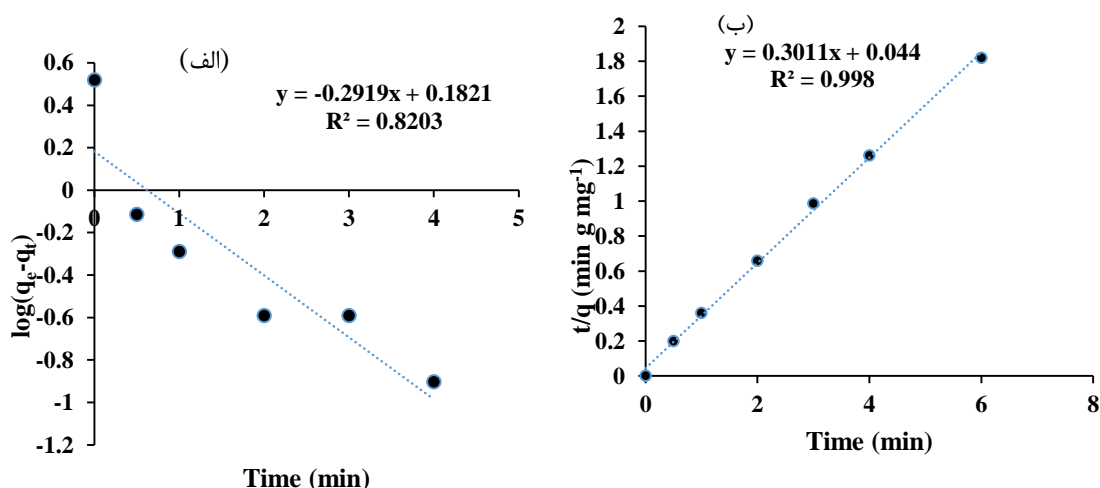
بدین منظور بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با رسم منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t و با بدست آوردن شیب این خط مقدار ثابت k_1 بدست آمد و سپس با استفاده از عرض از مبدا مقدار q_e محاسبه گردید. نمودارهای سینتیکی مربوط به سه عنصر کادمیم، روی و نیکل به ترتیب در شکل‌های (۳-۵۹ الف)، (۳-۶۰ الف) و (۳-۶۱ الف) نشان داده شده است و داده‌های مربوط به این نمودارها نیز در جدول‌های (۳-۳۴ پیوست)، (۳-۳۵ پیوست) و (۳-۳۶ پیوست) آورده شده است. همچنین بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، با رسم منحنی t/q_t بر حسب زمان مقدار q_e محاسبه خواهد شد، که در صورت تبعیت واکنش از این مدل مقدار q_e بدست آمده بایستی با مقدار بدست آمده از آزمایش‌های تجربی همخوانی داشته باشد. نمودارهای مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فلزهای کادمیم، روی و نیکل به ترتیب در شکل‌های (۳-۵۹ ب)، (۳-۶۰ ب) و (۳-۶۱ ب) نشان داده شده است و داده‌های مربوط به این نمودارها در جدول‌های (۳-۳۷ پیوست)، (۳-۳۸ پیوست) و (۳-۳۹ پیوست) بیان شده است.



شکل (۳-۵۹) نمودارهای سینتیکی جذب یون کادمیم، الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (هر یک با غلظت ۲۵/۰ mg L⁻¹). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و pH = ۷/۰.



شکل (۳-۶۰) نمودارهای سینتیکی جذب یون روی، الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (هر یک با غلظت ۲۵/۰ mg L⁻¹). ۲۰۰ mg جاذب MWW، زمان هم زدن ۶ دقیقه، دما ۲۵ °C و pH = ۷/۰.



شکل (۳-۶۱) نمودارهای سینتیکی جذب یون نیکل. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL، محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (هر یک با غلظت ۲۵/۰ mg L⁻¹). ۲۰۰/۰ mg جذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و pH = ۷/۰.

جدول (۳-۳۷) پارامترهای سینتیکی استخراج شده از نمودارهای شکل‌های (۳-۵۹)، (۳-۶۰) و (۳-۶۱) را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر R² برای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، مشاهده می‌گردد که جذب هر سه عنصر از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند و مقدار R² برای عناصر کادمیم، روی و نیکل به ترتیب برابر با ۰/۹۹۸۷، ۰/۹۹۸۵ و ۰/۹۹۸۰ می‌باشد. همچنین در جدول (۳-۳۷) مشاهده می‌شود که مقدار q_{e,exp} با مقدار محاسبه شده از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم (q_{e,cal}) برای هر سه عنصر تفاوت چندانی ندارد. بنابراین داده‌های تجربی بدست آمده برازش بسیار خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارند.

جدول (۳-۳۷) پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای سه عنصر کادمیم، روی و نیکل.

مدل سینتیکی	پارامتر	مقدار
معادله شبه مرتبه اول Cd(II)	$q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $k_1 (min^{-1})$ R^2	۲/۵۴ ۰/۹۳۸۰ ۰/۹۴۰۶
معادله شبه مرتبه اول Zn(II)	$q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $k_1 (min^{-1})$ R^2	۱/۹۴ ۰/۶۹۹۴ ۰/۸۱۶۱
معادله شبه مرتبه اول Ni(II)	$q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $k_1 (min^{-1})$ R^2	۱/۵۲ ۰/۶۷۲۲ ۰/۸۲۰۳
معادله شبه مرتبه دوم Cd(II)	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ $q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $q_{e, exp} (mg g^{-1})$ R^2	۱/۵۴ ۴/۶۶ ۴/۵۸ ۰/۹۹۸۷
معادله شبه مرتبه دوم Zn(II)	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ $q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $q_{e, exp} (mg g^{-1})$ R^2	۰/۱۹۴۶ ۴/۲۳ ۴/۲۰ ۰/۹۹۸۵
معادله شبه مرتبه دوم Ni(II)	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ $q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $q_{e, exp} (mg g^{-1})$ R^2	۰/۳۸۳۸ ۳/۳۲ ۳/۳۰ ۰/۹۹۸

همان طور که قبلا نیز نشان داده شد (شکل (۳-۵۴)) حذف همزمان سه عنصر فلزی با گذشت زمان خیلی سریع انجام می‌شود و بعد از ۴/۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. در جدول (۳-۳۸) برخی پارامترهای مهم از جمله زمان رسیدن به تعادل و همچنین ظرفیت جذب جاذب در مقایسه با سایر بیوجاذب‌ها در سیستم‌های سه‌جزئی مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌گردد، جاذب تهیه شده قادر است با سرعت بالاتری نسبت به جاذب‌های دیگر فرآیند جذب فلز را انجام دهد.

جدول (۳-۳۸) مقایسه ظرفیت جذب و همچنین زمان رسیدن به تعادل جاذب MWW با سایر بیوجاذب ها.

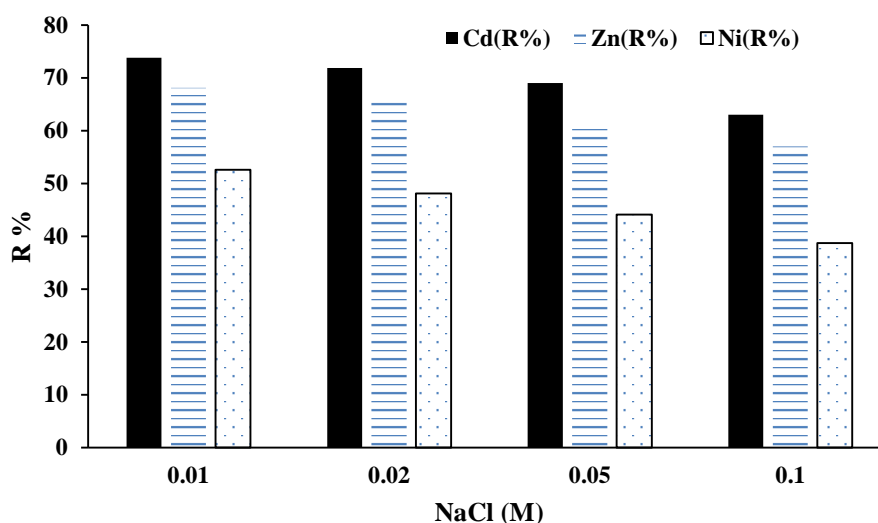
جاذب	زمان تعادل (دقیقه)	$q_{max} (mg g^{-1})^*$	pH	فلز	ماده مورد استفاده برای فعالسازی جاذب	رفرنس
Eukakiptus lignin	۲۸۸۰	SS: ۸۷/۰۶ BS _{Cd-Cu} : ۲۵/۷۱ BS _{Cd-Zn} : ۳۶/۹۳ TS _{Cd-Zn-Cu} : ۱۶/۱۲	۴/۵	Cd	HCl	[۹۴]
چوب مغناطیسی شده شاخه گردو	۴/۰	SS: ۲۰/۲۴ BS _{Cd-Zn} : ۱۲ BS _{Cd-Ni} : ۹/۴۲ TS _{Cd-Zn-Ni} : ۵/۷۳	۷/۰	Cd	NaOH و Fe ₃ O ₄	کار حاضر
پوست هندوانه	۶۰-۱۲۰	TS _{Zn-Cu-Pb} : ۶/۸۴	۶/۸	Zn	-----	[۹۸]
Scenedesmus quadricauda	۹۰	SS: ۵۵/۲ TS _{Zn-Ni-Cu} : ۵/۲۳	۵/۰	Zn	CaCl ₂	[۴۴]
چوب مغناطیسی شده شاخه گردو	۴/۰	SS: ۱۳/۳۹ BS _{Zn-Cd} : ۴/۲۶ BS _{Zn-Ni} : ۴/۵ TS _{Zn-Cd-Ni} : ۹/۵۲	۷/۰	Zn	NaOH و Fe ₃ O ₄	کار حاضر
Scenedesmus quadricauda	۹۰	SS: ۳۰/۴ TS _{Ni-Zn-Cu} : ۴/۷	۵/۰	Ni	CaCl ₂	[۴۴]
چوب مغناطیسی شده شاخه گردو	۴/۰	SS: ۱۰/۴۷ BS _{Ni-Cd} : ۷/۶ BS _{Ni-Zn} : ۲/۷ SS _{Ni-Cd-Zn} : ۳/۷۸	۷/۰	Ni	NaOH و Fe ₃ O ₄	کار حاضر

*SS: مقدار ظرفیت جذب در سیستم تک جزئی، BS: سیستم دو جزئی، TS: سیستم سه جزئی،

۳-۶-۹ بررسی قدرت یونی

با توجه به اینکه پساب خروجی بسیاری از کارخانه‌ها و آب‌های آلوده به فلزات سنگین اغلب حاوی مقدار زیادی از نمک‌های معدنی می‌باشند، لذا وجود این نمک‌ها می‌تواند میزان حذف فلزات سنگین را تحت تاثیر قرار دهد [۶۴]. در کار حاضر بررسی اثر قدرت یونی با اضافه نمودن نمک سدیم کلرید در محدوده

غلظتی $0.1 - 0.01$ M به محلول حاوی یون‌های کادمیم، روی و نیکل (با غلظت‌های به ترتیب mg L^{-1} $25/0$)¹، مقدار جذب $200/0$ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن $6/0$ دقیقه، دمای $25/0$ °C و pH برابر با $7/0$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل (۳-۶۲) نمایش داده شده است. بررسی این اثر در محدوده $\pm 3S$ مقدار انحراف استاندارد برای ۵ بار آزمایش مقدار حذف فلز سرب می‌باشد) انجام شد. همان طور که در شکل (۳-۶۲) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نمک در محلول و در نتیجه افزایش قدرت یونی در محلول میزان حذف یونهای فلزات سنگین کاهش می‌یابد. در غلظت 0.01 M NaCl مقدار حذف یونهای کادمیم و روی از مقدار $\pm 3S$ تجاوز نمی‌کند اما برای نیکل مقدار حذف از $\pm 3S$ بیشتر شده است. بنابراین قدرت یونی حاصل از یونهای سدیم کلرید با این غلظت میزان حذف یونهای نیکل را کاهش داده است اما بر میزان حذف یونهای کادمیم و روی تاثیر محسوسی نداشته است. بطوریکه از شکل (۳-۶۲) مشاهده می‌شود در غلظت‌های بالاتر از 0.01 M NaCl غلظت یونهای نمک باعث کاهش میزان حذف هر سه یون فلز سنگین شده و اثر منفی قدرت یونی بر میزان حذف یونهای Cd^{2+} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} مشاهده می‌گردد. به نظر می‌رسد همانند یونهای H^{+} ، یونهای سدیم نیز می‌توانند با یونهای سرب و کادمیم در جذب شدن بر روی سطح جاذب رقابت نمایند. دلیل دیگری که می‌تواند باعث کاهش جذب یونها در قدرت یونی بالاتر گردد، کاهش ضریب فعالیت یونهای کادمیم، نیکل و روی در حضور یونهای سدیم و کلر با غلظت بالا می‌باشد. همچنین اثر تجمع ذرات در قدرت‌های یونی بالا با تاثیر بر روی برهمکنش‌های الکتروستاتیکی میزان جذب یونها را کاهش می‌دهد [۶۵].

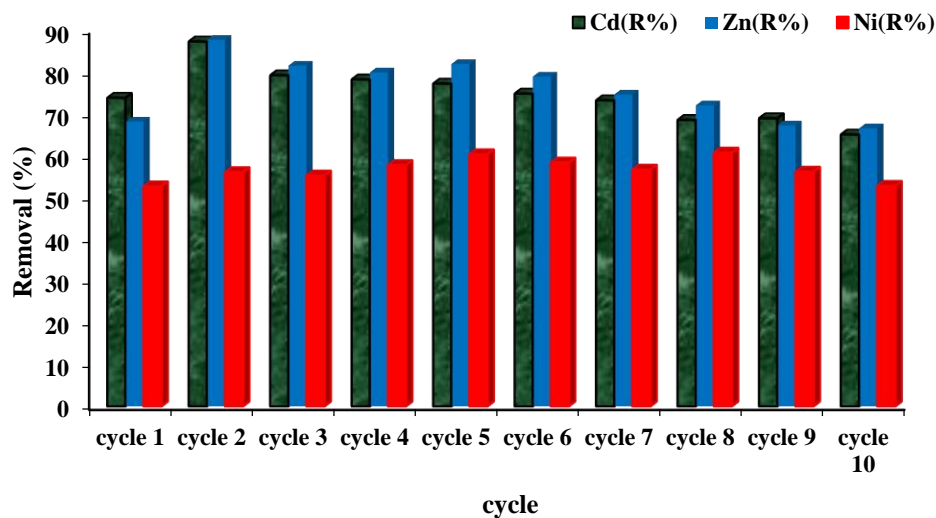


شکل (۳-۶۲) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف همزمان یونهای کادمیم، روی و نیکل.

۳-۶-۱۰ قابلیت بازیابی جاذب

بررسی قابلیت بازیابی جاذب MWW با انجام فرآیند جذب/اجذب همزمان فلزات سنگین با استفاده از ۵/۰ میلی لیتر محلول شوینده اسید (HCl ۰/۱ M) و شستشو با آب مقطر، ۱۰ مرتبه متوالی انجام شد. انتخاب کلریدریک اسید بعنوان اسید شوینده به علت قیمت مناسب و خاصیت واجدبی مناسب آن می باشد [۵]. مطابق شکل (۳-۶۳) پس از اولین مرتبه انجام جذب و واجذب بر روی جاذب، مقدار حذف هر سه فلز افزایش می یابد. این پدیده می تواند ناشی از فعال سازی سطح جاذب توسط اسید باشد که موجب جذب پروتون بر روی سطح جاذب می شود. این پروتون ها هنگام عمل جذب فلز، می توانند توسط یون های فلزی جایگزین گردند. بنابراین در سیکل اول مقدار حذف فلز افزایش می یابد. سپس در چرخه های بعدی رو به کاهش می گذارد. در نهایت در آخرین چرخه مقدار حذف فلزات نسبت به اولین چرخه برای فلزهای کادمیم، روی و نیکل به ترتیب برابر با ۸۹/۰، ۹۰/۶ و ۱۰۰/۲ می باشد. مشاهده می شود که پس از ۱۰ بار استفاده از این جاذب خواص مغناطیسی و حذف فلز آن همچنان پایدار است. بنابراین

جاذب MWW بعنوان یک جاذب پایدار می‌تواند بارها مورد استفاده قرار گیرد، بدون اینکه تغییر محسوسی در خواص آن ایجاد شود.



شکل (۳-۶) قابلیت بازیابی جاذب MWW در حذف فلزات کادمیم، روی و نیکل.

۳-۶-۱۱ نتیجه‌گیری

در کار حاضر جاذب مغناطیسی از شاخه‌های دورریز درخت گردو تهیه گردید و خصوصیات آن مورد بررسی قرار گرفت. سپس این جاذب برای حذف فلزات در سیستم‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه‌جزئی مورد استفاده قرار گرفت. با بررسی ایزوترم‌های جذب و همچنین سینتیک جذب مشخص شد که فرآیند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و جاذب تهیه شده در مقایسه با سایر جاذب‌های زیستی (جدول ۳-۳۸) در مدت زمان بسیار کوتاهی (۴/۰ دقیقه) یونهای فلزی را جذب می‌کند و سیستم به تعادل می‌رسد. این پدیده احتمالاً به علت اندازه بسیار کوچک ذرات جاذب با مساحت سطحی بالا و نیز حضور گروه‌های عاملی زیاد از جمله هیدروکسیل می‌باشد. همچنین بررسی ظرفیت‌های جذب در سیستم‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه‌جزئی نشان داد که این مقدار در سیستم‌های تک‌جزئی بیشتر از دوجزئی و در سیستم‌های دوجزئی بیشتر از سه‌جزئی است. در واقع

حضور یون‌های دیگر باعث ایجاد رقابت در محلول برای جذب بر روی سطح جاذب می‌شود. بطور کلی در سیستم‌های تک‌جزئی و دوجزئی مقدار تمایل سه یون فلزی به جذب شدن به ترتیب زیر می‌باشد: $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. اما در سیستم‌های سه‌جزئی فلز روی نسبت به سیستم دوجزئی ظرفیت جذب بالاتری نشان می‌دهد و ترتیب تمایل جذب یونها بر روی سطح جاذب بصورت زیر می‌باشد: $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. بررسی قابلیت بازیابی جاذب نیز نشان داد که این جاذب پس از چندین بار استفاده مکرر همچنان خصوصیات مغناطیسی و جذب خود را حفظ می‌کند.

۳-۶-۱۲ آینده‌نگری

با توجه به حضور گروه‌های عاملی فراوان بر روی جاذب و پایداری آن حتی در pH اسیدی، می‌توان از آن برای حذف برخی از آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها و فلزات سنگین دیگر استفاده کرد. از جمله عواملی که باعث افزایش میزان جذب و همچنین انتخاب‌پذیری جاذب در جذب عناصر می‌شود، عامل دار کردن جاذب با استفاده از گروه‌های عاملی است. یکی از روش‌های اصلاح سطح جاذب سولفونه کردن آن می‌باشد. این کار با استفاده از اسید سولفوریک و سپس دی‌متیل فرم‌آمید برای ترکیبات سلولزی قابل انجام است. جاذب سنتز شده از این طریق تمایل زیادی به جذب یونهای سرب دارد [۹۹]. بنابراین پیشنهاد می‌شود جاذب سولفونه شده با استفاده از چوب شاخه گردو تهیه و برای حذف فلز سرب مورد استفاده قرار گیرد.

۷-۳ تهیه جاذب طبیعی زئولیت با استفاده از سیلیس استخراج شده از ساقه جارو برای حذف

سرب و کادمیم

۱-۷-۳ نوآوری تحقیق

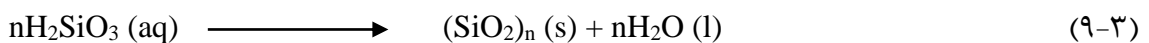
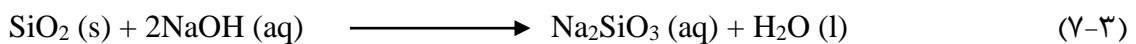
زئولیت‌ها بدلیل ساختار منحصر به فردی که دارا می‌باشند، جایگاه ویژه‌ای در میان کاتالیست‌ها و همچنین جاذب‌ها دارند. با توجه به قیمت نسبتاً زیاد مواد اولیه‌ای که برای سنتز این مواد استفاده می‌شود، بهای تمام شده برای یک زئولیت نیز معمولاً زیاد می‌شود. در این پروژه برای نخستین بار جاذب زئولیت با استفاده از سیلیس استخراج شده از ساقه جارو تهیه گردید. برای کاربرد آسان این جاذب در محلول، جاذب مورد نظر با استفاده از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی شد. روشی که برای مغناطیسی نمودن آن به کار برده شد، برای نخستین بار مورد استفاده قرار گرفت. جاذب بدست آمده دارای ابعاد در حد نانومتر می‌باشد که قادر است دو عنصر آلاینده سرب و کادمیم را بطور همزمان حذف نماید.

۲-۷-۳ تهیه جاذب

۱-۲-۷-۳ استخراج سیلیس از ساقه جارو

استخراج سیلیس از ساقه دورریز جارو با استفاده از روش عزیزی و همکارانش [۳۵] انجام شد. به این صورت که در ابتدا ساقه‌های دورریز جارو در مجاورت هوای کافی سوزانده شد. خاکستر سفید رنگ حاصل از آن در کوره الکتریکی و در دمای 600°C کلسینه شد. خاکستر حاصل از این مرحله، با آب مقطر شستشو داده شد و ۸۰٪ گرم از این ماده به داخل یک بالن تقطیر حاوی ۵۰٪ میلی‌لیتر محلول سدیم‌هیدروکسید (۱٪ M NaOH) منتقل شد. محتویات بالن رفلاکس بمدت ۳/۰ ساعت در دمای 100°C هم زده شد. سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد. محلول شفاف بدست آمده از این مرحله با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید (۱٪ M HCl) خنثی شد. رنگ محلول پس از خنثی

شدن شروع به شیری رنگ شدن نمود. این پدیده حاکی از این بود که متاسیلیسیک اسید^۱ در حال تشکیل شدن است. اجازه داده شد تا سوسپانسیون بدست آمده به مدت ۱۸/۰ ساعت به حال خود باقی بماند تا فرآیند پلی کاندنس شدن^۲ متاسالیسیک اسید بطور کامل انجام شود. ژل بدست آمده با کاغذ صافی فیلتر شد و پس از شستشو در آون و در دمای °C ۷۰/۰ قرار داده شد تا خشک شود. فرآیند شیمیایی مربوطه با استفاده از واکنش‌های زیر بیان می‌شود:



کریستال‌های بدست آمده با هاون کاملاً پودر شده و برای تهیه زئولیت در مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲-۷-۲ تهیه زئولیت مغناطیسی

در ابتدا نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) با استفاده از روش هیدروترمال^۳ سنتز شد [۱۰۰]. روش جدیدی برای نخستین بار برای سنتز زئولیت مغناطیسی به کار برده شد. به این ترتیب که ابتدا ۴/۵ گرم از سیلیس استخراج شده در مرحله قبل در ۲۴/۰ mL محلول سدیم هیدروکسید M ۴/۰ حل شد. در داخل یک بشر جداگانه ۱/۶ گرم NaAlO_2 در ۱۶۲/۰ mL آب مقطر حل گردید و در حالیکه این محلول در حمام التراسونیک هم می‌خورد ۱/۱۵ گرم نانوذرات Fe_3O_4 به آن اضافه و به مدت

¹ Metasilicic acid

² Polycondensation

³ Solvent thermal

۱۰ دقیقه دیگر هم زده شد. در ادامه سوسپانسیونی از نانوذرات پخش شده در محلول آلومینا بدست آمد، که این سوسپانسیون بصورت قطره‌قطره و تحت التراسونیک به محلول سیلیس اضافه شد. عمل هم‌زدن تحت التراسونیک بمدت ۲۰ دقیقه ادامه یافت. در نهایت برای کامل شدن تشکیل زئولیت، مخلوط حاصل به داخل راکتور استیل با پوشش داخلی تفلون^۱ ریخته شد و در دمای °C ۱۱۰ درون آون بمدت ۲۰ ساعت قرار داده شد. زئولیت مغناطیسی بدست آمده با استفاده از آهن‌ربا از درون فاز آبی بیرون کشیده شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا اینکه pH به نزدیکی خنثی شدن رسید. پس از شستشو، در دمای °C ۷۵ بمدت ۸ ساعت خشک گردید و این جاذب برای فرآیند حذف دو فلز سرب و کادمیم مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۷-۳ مشخصه‌یابی جاذب زئولیت مغناطیسی (MZ)^۲

۱-۳-۷-۳ بررسی طیف XRF

در ابتدا برای بررسی میزان SiO₂ در خاکستر حاصل از ساقه جارو آنالیز XRF انجام شد. نتایج حاصل از بررسی XRF در جدول (۳-۳۹) نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌گردد خاکستر حاصل از ساقه جارو حاوی حدود ۸۰ درصد SiO₂ می‌باشد. بنابراین منبع مناسبی برای استخراج سیلیس محسوب می‌شود.

جدول (۳-۳۹) آنالیز XRF مربوط به خاکستر حاصل از سوزاندن ساقه جارو.

ترکیب	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
درصد	۷۹/۸۰	۲/۵۰	۰/۶۳	۲/۷۸	۰/۷۷	۲/۳۳	۷/۸۸	۰/۵۲

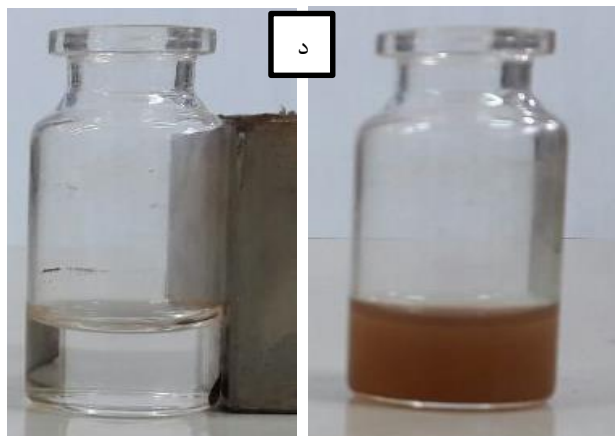
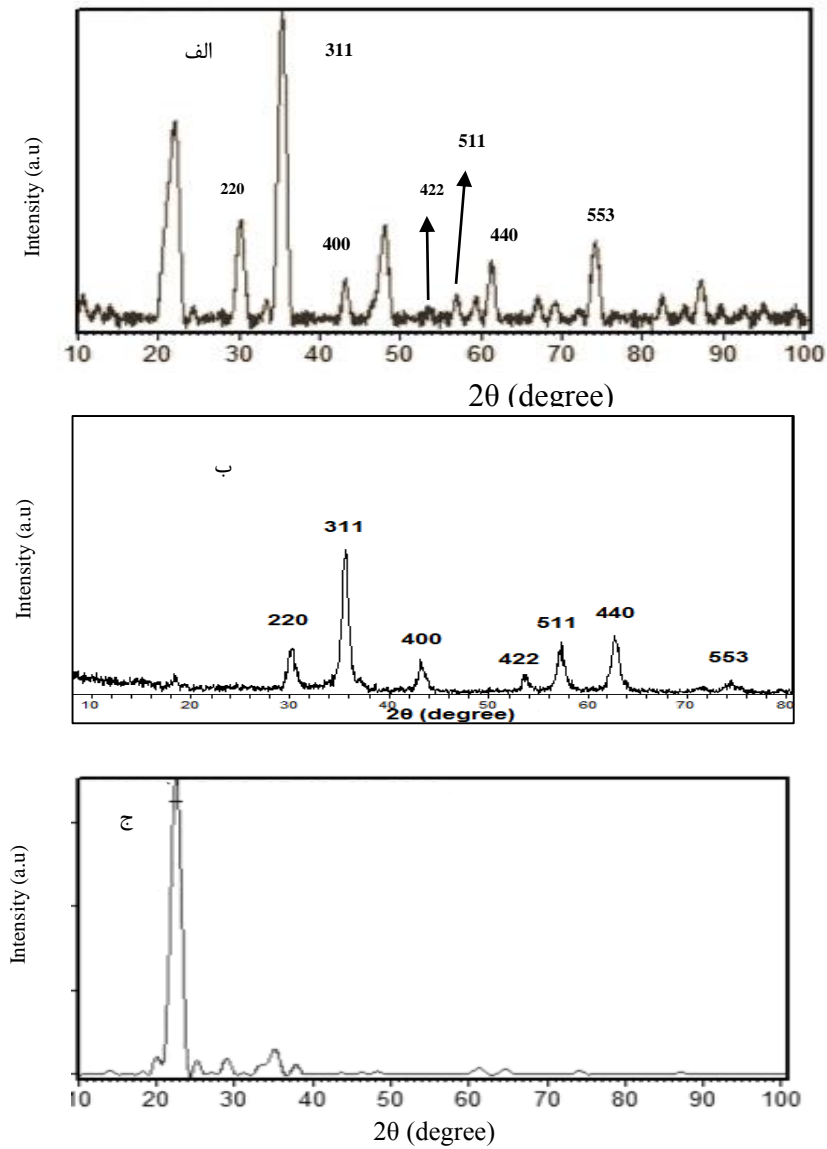
^۱ PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene)

^۲ Magnetic Zeolite

۲-۳-۷-۳ بررسی طیف XRD

الگوی XRD مربوط به زئولیت مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن به همراه زئولیت غیرمغناطیسی سنتز شده در شکل (۳-۶۴) نشان داده شده است. از مشاهده سه الگوی XRD مربوط به این سه ترکیب، اختلافاتی بین آنها مشاهده می‌گردد. شکل (۳-۶۴ ج)، مربوط به زئولیت می‌باشد که دارای پیک‌هایی در ناحیه‌های $30/8$ ، $33/5$ ، $37/2$ و $61/8$ می‌باشد که این ساختار با ساختار مربوط به زئولیت مکعبی با مشخصات ICSD No. of $01-085-2064$ مطابقت دارد [۱۰۱]. در شکل (۳-۶۴ الف)، که نمونه زئولیت، دارای Fe_3O_4 نیز می‌باشد، پیک‌های مربوط به Fe_3O_4 در ناحیه‌های 2θ برابر با $30/40$ ، 422 ، 511 ، 440 و 553 می‌باشد. از مقایسه این شکل با شکل (۳-۶۴ ب)، که مربوط به الگوی مرجع Fe_3O_4 (JCPDS file No. 19-629) [۴۷،۴۹] می‌باشد، می‌توان دریافت که سطح نمونه زئولیت با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده است. با توجه به همپوشانی که بین پیک‌های مربوط به زئولیت با Fe_3O_4 وجود دارد، همه پیک‌های مربوط به زئولیت کاملاً واضح نیستند.

در شکل (۳-۶۴ د)، جدایش آسان جاذب از فاز آبی نشان داده شده است. واضح است که وجود خصلت مغناطیسی جاذب این امکان را به آن داده است که می‌تواند به کمک یک آهنربا در زمان کمتر از ۱۰ ثانیه از فاز آبی جدا شود.



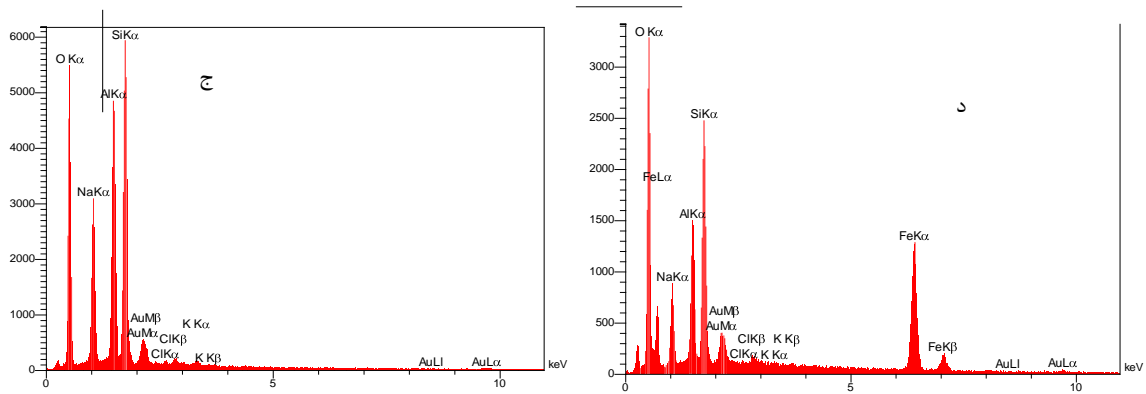
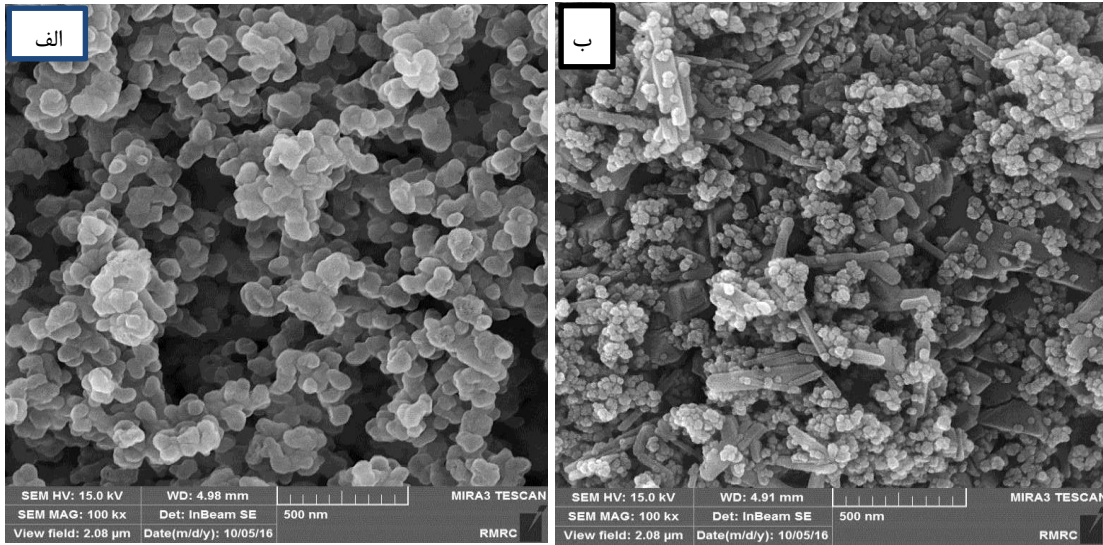
شکل (۳-۶۴) الگوهای XRD مربوط به الف: MZ، ب: Fe_3O_4 [۴۹]، ج: زئولیت غیرمغناطیسی. د: جدایش

جاذب مغناطیسی از فاز آبی با استفاده از یک آهنربا.

۳-۷-۳-۳ بررسی تصاویر FESEM

تصاویر FESEM مربوط به زئولیت قبل و بعد از مغناطیسی شدن در شکل (۳-۶۵) نشان داده شده است. با مقایسه این تصاویر درمی یابیم که نانوذرات Fe_3O_4 سطح زئولیت را به خوبی پوشش داده اند و ترکیبی با خلل و فرج فراوان به وجود آورده اند. همچنین با مشاهده این تصاویر ملاحظه می شود که اندازه ذرات زئولیت تفاوت چندانی باهم ندارند و اندازه آنها کاملاً یکنواخت می باشد و دارای شکل کروی می باشند. میانگین اندازه این ذرات در حدود ۶۰ نانومتر برآورد شد. در حین مشاهدات انجام شده با استفاده از FESEM آنالیز عنصری جاذب نیز انجام گرفت. نتایج حاصل از این آنالیز در جدول (۳-۴۰) آورده شده است. وجود عنصر آهن در این جدول ناشی از آهن موجود در نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن می باشد. مقایسه نسبت Si/Al نشان می دهد که این نسبت تقریباً برابر با ۱/۵ است. بنابراین زئولیت سنتز شده می تواند از نوع زئولیت NA-X یا Na-A باشد.

نکته قابل توجهی که در مورد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن قابل بیان است این است که حضور این نانوذرات تغییر محسوسی بر روی خصوصیات جذبی زئولیت ایجاد نمی کند. این موضوع در آزمایش های حذف فلز کاملاً واضح بود. اندازه گیری مساحت سطحی، اندازه حجم حفرات و میانگین قطر حفرات جاذب نشان داد که این مقادیر به ترتیب برابر با $30/902 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، $0/1791 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و nm ۱۸/۲۳ می باشند. مقادیر مربوط به این پارامترها نشان می دهد که جاذب MZ تهیه شده دارای خصوصیات مناسبی برای استفاده بعنوان جاذب و همچنین برای استفاده های دیگر نظیر استفاده های کاتالیستی می باشد.



شکل (۳-۶۵) تصاویر FESEM مربوط به زئولیت، الف: قبل و ب: بعد از مغناطیسی شدن. آنالیز EDX

مربوط به ج: قبل و د: بعد از مغناطیسی شدن.

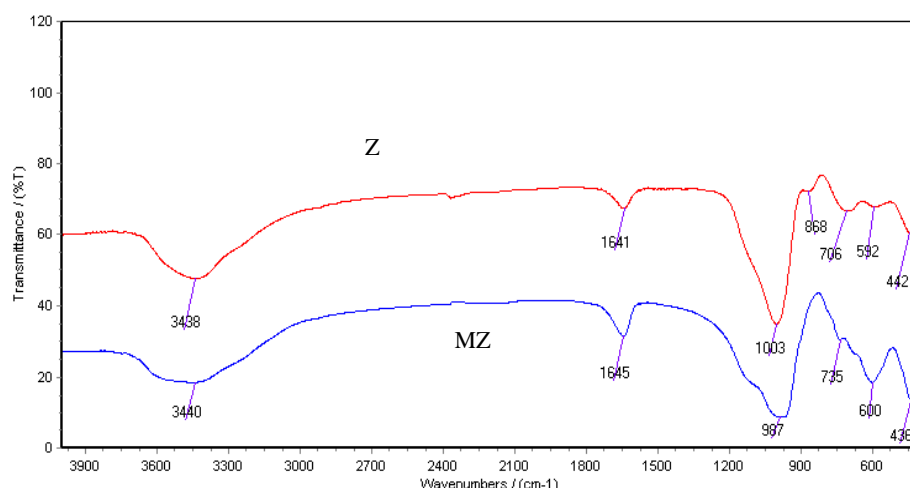
جدول (۳-۴۰) آنالیز EDS گرفته شده از نمونه زئولیت و MZ.

		بعد از مغناطیسی شدن			قبل از مغناطیسی شدن		
Elt	Line	Error	W%	A%	Error	W%	A%
O	Ka	۳/۲۱۰	۷۳/۹۲	۶۲/۵۲	۲۵/۰۰۰	۴۸/۵۹	۶۵/۲۴
Na	Ka	۳/۲۱۰	۵/۳۰	۶/۰۸	۱۳/۴۶۹	۱۰/۸۷	۱۰/۱۵
Al	Ka	۳/۴۹۱	۶/۱۹	۶/۰۵	۱۴/۹۸۰	۱۳/۰۴	۱۰/۳۸
Si	Ka	۳/۴۹۱	۹/۶۳	۹/۰۴	۱۴/۹۸۰	۱۶/۲۷	۱۲/۴۴
Cl	Ka	۳/۴۹۱	۰/۱۳	۰/۰۹	۱۴/۹۸۰	۰/۴۹	۰/۳۰
K	Ka	۲/۱۶۵	۰/۲۴	۰/۱۶	۴/۳۳۷	۰/۷۱	۰/۳۹
Fe	Ka	۰/۷۵۶	۳۱/۴۰	۱۴/۸۳	۰/۳۸۸	.	.
Au	La	۰/۳۰۲	۹/۲۰	۱/۲۳		۱۰/۰۳	۱/۰۹
			۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰		۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰

۳-۷-۳-۴ بررسی طیف FT-IR

شکل (۳-۶۶) طیف FT-IR زئولیت را قبل و بعد از مغناطیسی شدن در محدوده 4000 cm^{-1} نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل قابل مشاهده است در ناحیه 3440 cm^{-1} یک پیک پهن مشاهده می‌گردد. این پیک پهن مربوط به گروه‌های سیلانول (Si-OH) و همچنین مولکول‌های آب جذب سطحی شده می‌باشد. تعداد زیادی از این گروه‌های عاملی در ساختار ترکیب وجود دارند و می‌توانند در جذب فلز سنگین و همچنین تشکیل پیوند با ذرات Fe_3O_4 شرکت کنند. ارتعاش خمشی مربوط به TO_4 (Al یا Si) می‌تواند در ناحیه $512-430 \text{ cm}^{-1}$ اتفاق بیفتد [۵۱]. بنابراین برای

هر دو طیف، پیک مربوطه در این ناحیه مشاهده می‌گردد. پیک مشاهده شده در نزدیکی 1642 cm^{-1} مربوط به آب هیدراتاسیون در زئولیت می‌باشد که در هر دو طیف قابل مشاهده است [۳۵،۱۰۲]. همچنین پیکی که در ناحیه 1003 cm^{-1} مشاهده می‌گردد مربوط به ارتعاش کششی غیرمتقارن T-O- می‌باشد. در واقع دو طیف گرفته شده به جز در ناحیه $620-580\text{ cm}^{-1}$ کاملاً مشابه هستند. وجود پیک در این ناحیه برای طیف MZ مربوط به باند ارتعاشی کششی Fe-O می‌باشد، که این پیک در طیف مربوط به زئولیت (Z) وجود ندارد. در واقع این پیک ناشی از وجود نانوذرات اکسید آهن در زئولیت مغناطیسی است [۱۷،۳۵،۱۰۲].

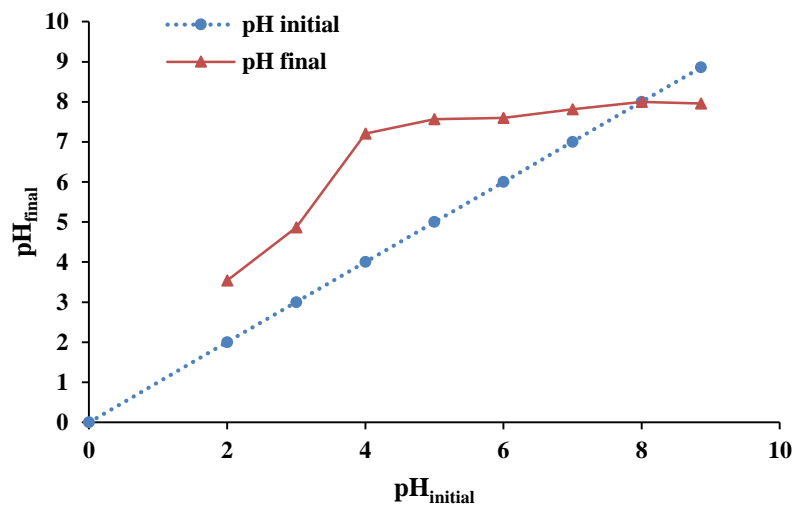


شکل (۳-۶۶) طیف FT-IR مربوط به زئولیت مغناطیسی (MZ) و زئولیت غیرمغناطیسی (Z).

۳-۷-۳-۵ تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pHzpc) جاذب

تعیین نقطه ایزوالکتریک جاذب بر اساس روشی که توسط خرمایی و همکارانش [۵۱] بیان شده بود انجام شد. به این ترتیب ابتدا ۸ بالن ته‌گرد ۱۰۰ mL انتخاب شد. مقدار ۵۰/۰ mL از محلول سدیم کلرید (۰/۰۵ M) در هر یک از این بالن‌ها ریخته شد. مقدار اولیه pH محلول‌ها با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید (۰/۱-۱/۰ M) در محدوده ۲/۰-۸/۰ تعیین شد. سپس

به هر کدام از محلول‌ها مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب MZ اضافه گردید و محلول‌ها به مدت ۲۴ ساعت هم زده شدند. پس از ۲۴ ساعت مقدار pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج مربوط به این آزمایش در شکل (۳-۶۷) آورده شده است. با توجه به این نتایج $pH_{zpc} = ۸/۰$ بدست آمد.



شکل (۳-۶۷) تعیین نقطه ایزوالکتریک با استفاده از نمودار تغییرات pH پایانی در برابر pH اولیه.

۳-۷-۴ انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی شرایط سنتز زئولیت مغناطیسی

برخی از پارامترهای تاثیرگذار بر روی سنتز زئولیت شامل درصد Fe_3O_4 بارگذاری شده بر روی جاذب زئولیت، نسبت Si/Al ، نسبت Na_2O/SiO_2 ، نسبت H_2O/Na_2O ، زمان تشکیل زئولیت و دمای تشکیل زئولیت [۱۸] مورد بررسی قرار گرفتند. فرآیند بهینه‌سازی بر اساس دستیابی به بیشترین مقدار حذف فلز و همچنین دستیابی به بیشترین مقدار جاذب با روش یک متغیر در زمان انجام گرفت. نتایج حاصل از این بهینه‌سازی در جدول (۳-۴۱) آورده شده است.

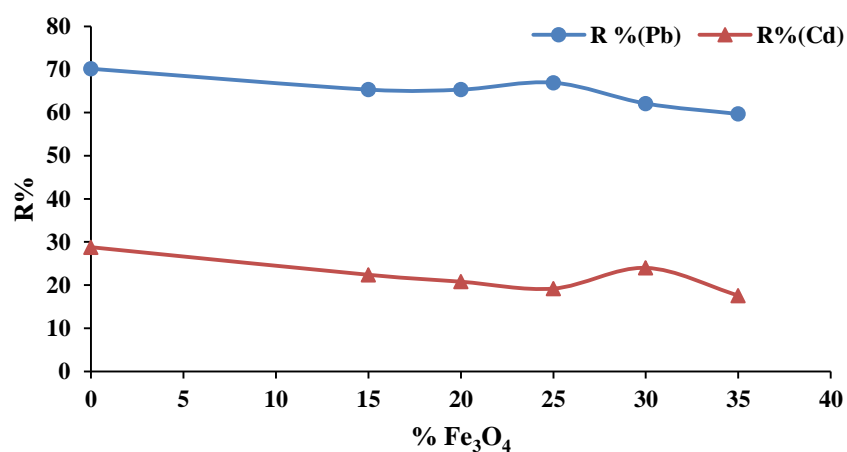
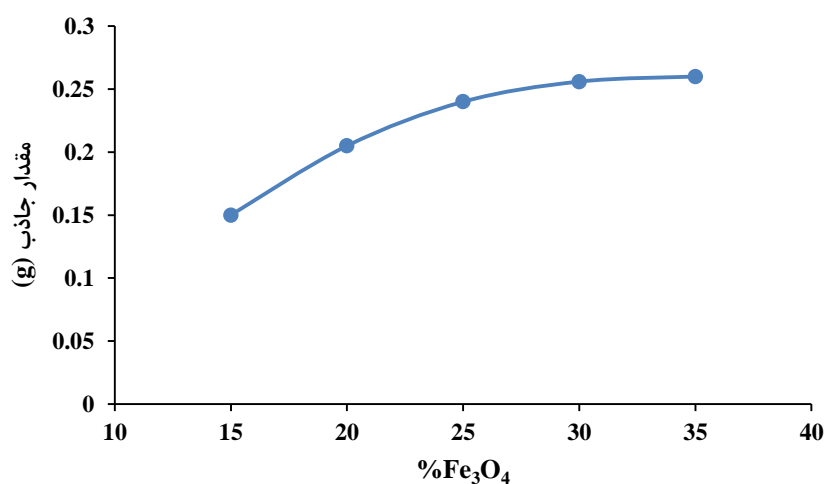
جدول (۳-۴۱) بهینه‌سازی شرایط سنتز زئولیت مغناطیسی.

%Fe ₃ O ₄ (A)	Si/Al (B)	Na ₂ O/SiO ₂ (C)	H ₂ O/Na ₂ O (D)	زمان تشکیل زئولیت (ساعت) (E)	دمای تشکیل زئولیت (°C) (F)
A					
۱۵	۱	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۰	۱	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۳۰	۱	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
B					
۲۵	۰/۲۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۰/۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۰/۷۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۲۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۲	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۲/۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
C					
۲۵	۱/۵	۱	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۱/۷۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲/۲۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲/۵	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۳	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۴	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۷	۵۵/۵	۲۰	۹۵
D					
۲۵	۱/۵	۲	۴۰	۲۰	۹۵

۲۵	۱/۵	۲	۵۵/۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۱۰۰	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۱۲۵	۲۰	۹۵
E					
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۵	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۷/۵	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۱۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۱۲/۵	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۱۵	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۱۷/۵	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۵	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۳۰	۹۵
F					
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۸۰
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۹۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۱۱۰
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۱۱۷/۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۱۲۵
۲۵	۱/۵	۲	۷۵	۲۰	۱۴۰

۳-۷-۴-۱ بهینه‌سازی شرایط سنتز زئولیت مغناطیسی

از میان شش پارامتر شامل درصد Fe_3O_4 بارگذاری شده بر روی جاذب زئولیت، نسبت Si/Al ، نسبت Na_2O/SiO_2 ، نسبت H_2O/Na_2O ، زمان تشکیل زئولیت و دمای تشکیل زئولیت که برای سنتز جاذب مورد مطالعه قرار گرفت، برخی از پارامترها بسیار مهم‌اند. بنابراین بهینه‌سازی این پارامترها بر اساس مقدار حذف فلزات و همچنین مقدار جاذب بدست آمده انجام گرفت. اولین پارامتری که مورد بررسی قرار گرفت، درصد Fe_3O_4 بارگذاری شده بر روی جاذب بود. تغییرات بررسی شده در محدوده ۱۵ تا ۳۵ درصد انجام گرفت. بطوریکه در شکل (۳-۶۸) مشاهده می‌گردد درصد Fe_3O_4 بارگذاری شده تاثیر اندکی بر روی مقدار جذب دارد و با افزایش این درصد مقدار حذف با شیب اندک کاهش پیدا می‌کند. اما مقدار جاذبی که بدست می‌آید بشدت به درصد Fe_3O_4 وابسته است. بطوریکه با افزایش این درصد از ۱۵ به ۲۵، مقدار جاذب مغناطیسی بدست آمده از ۰/۱۵ گرم به ۰/۲۴ گرم (جدول ۳-۴۲) افزایش می‌یابد. بعد از این مقدار، با توجه به شکل (۳-۶۸) شیب نمودار بسیار کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه در مقدارهای بیشتر از ۲۵ درصد، مقدار حذف فلز کاهش محسوس‌تری پیدا می‌کند، لذا مقدار ۲۵٪ بعنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.



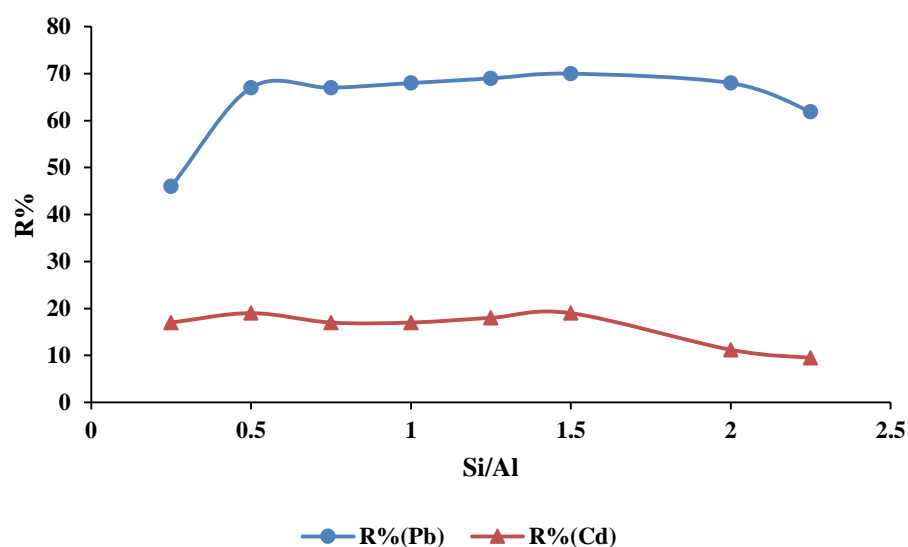
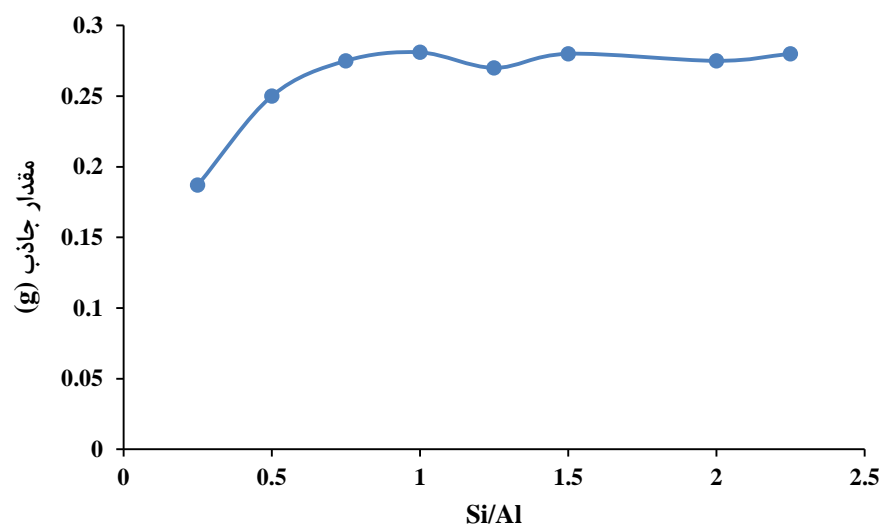
شکل (۶۸-۳) بررسی تاثیر درصد Fe_3O_4 بارگذاری شده بر روی جاذب زئولیت بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی-گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = ۵/۴$.

جدول (۴۲-۳) تاثیر Fe_3O_4 بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.

%Fe ₃ O ₄	۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	۳۵
مقدار جاذب (g)	-	۰/۱۵	۰/۲۰۵	۰/۲۴	۰/۲۵۶	۰/۲۶
R(%) Pb	۷۰/۰	۶۶/۰	۶۵/۰	۶۷/۰	۶۲/۰	۶۰/۰
R(%) Cd	۱۸/۰	۲۲/۴	۲۰/۸	۱۹/۰	۲۰/۰	۱۷/۶

پارامتر بسیار مهمی که تشکیل زئولیت و همچنین مقدار حذف فلز را تحت تاثیر قرار می دهد نسبت Si/Al می باشد. بر اساس این نسبت سه نوع زئولیت وجود دارد. اگر این نسبت $1-0.5$ باشد، زئولیت نوع X خواهد بود، اگر $2-1$ باشد، امکان تشکیل هر دو نوع زئولیت $Na-X$ و $Na-A$ وجود دارد، اما برای تشکیل زئولیت $Na-A$ خالص این نسبت بایستی بالاتر از ۲ باشد [۱۷، ۱۰۳]. بررسی ها برای بهینه کردن این پارامتر در محدوده مقادیر $0.25-0.5$ انجام شد. همان طور که در شکل (۳-۶۹) مشاهده می شود با افزایش نسبت Si/Al از 0.25 تا 0.5 مقدار جاذب و همچنین مقدار حذف فلز به شدت افزایش می یابد. مقدار جاذب بدست آمده تا نسبت Si/Al برابر 0.75 همچنان افزایش می یابد، اما مقدار حذف فلز با شیب خیلی کم افزایش پیدا می کند. این مشاهده قبلا نیز توسط چاویکارن^۱ و همکارانش انجام شد [۱۷]. با افزایش بیشتر این نسبت، مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف به مقدار جزئی تغییر می کند. در مجموع در نسبت $Si/Al = 1/5$ بیشترین مقدار جاذب و همچنین بیشترین میزان حذف بدست می آید (جدول ۳-۴۳). بنابراین نسبت $1/5$ بعنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

¹ Chawikarn

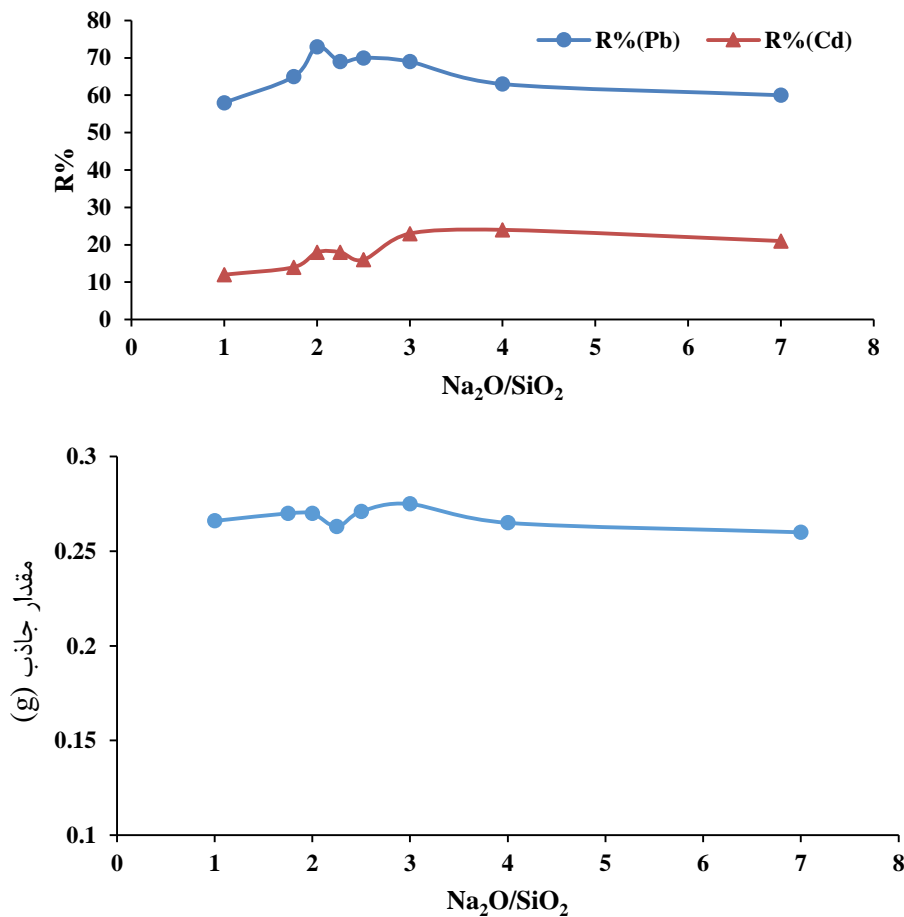


شکل (۳-۶۹) بررسی تاثیر نسبت Si/Al بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و pH = ۵/۴.

جدول (۳-۴۳) تاثیر نسبت Si/Al بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.

Si/Al	۰/۲۵	۰/۵	۰/۷۵	۱/۰	۱/۲۵	۱/۵	۲/۰	۲/۵
مقدار جاذب (g)	۰/۱۸۷	۰/۲۵۰	۰/۲۷۵	۰/۲۸۱	۰/۲۷۰	۰/۲۸۰	۰/۲۷۵	۰/۲۸
R(%) Pb	۴۶/۰	۶۷/۰	۶۷/۰	۶۸/۰	۶۹/۰	۷۰/۰	۶۸/۰	۶۱/۹
R(%) Cd	۱۷/۰	۱۹/۰	۱۷/۰	۱۷/۰	۱۸/۰	۱۹/۰	۱۱/۲	۹/۵

نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ پارامتر دیگری بود که مورد بررسی قرار گرفت. بالا بردن این نسبت می‌تواند به افزایش انحلال سیلیس منجر شود. افزایش انحلال سیلیس در ادامه منجر به بالا رفتن سرعت پلیمریزاسیون تشکیل زئولیت شود [۱۰۴]. نتایج حاصل از این بررسی در شکل (۳-۷۰) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، پارامتر مورد بررسی تغییر محسوسی بر روی مقدار جاذب ندارد، اما در مقدار ۲/۰ یک مقدار ماکسیمم برای حذف سرب مشاهده می‌گردد. مقادیر عددی مربوطه نیز در جدول (۳-۴۴) نشان داده شده است. با توجه به این مقادیر نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ برابر ۲/۰ بعنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.



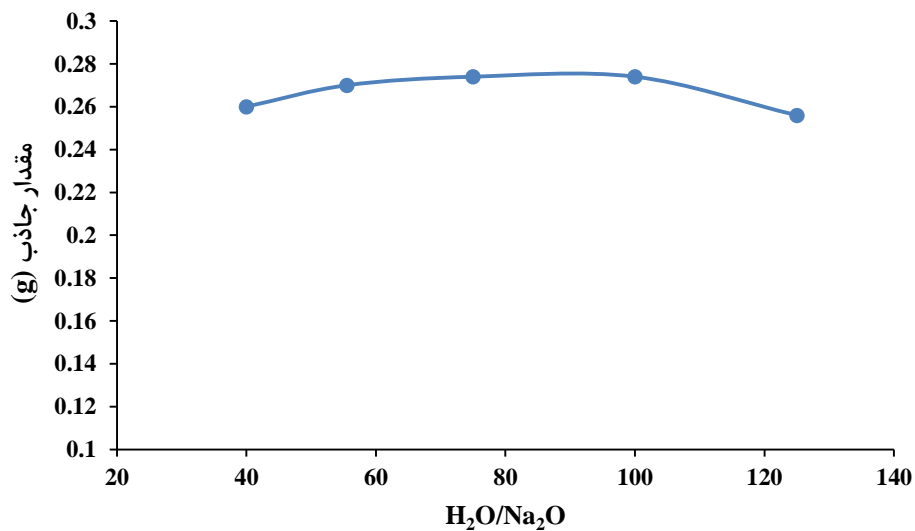
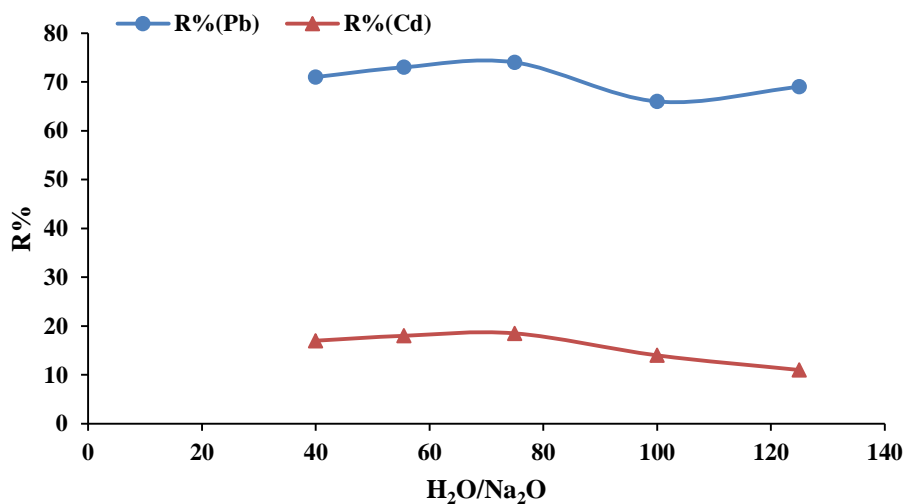
شکل (۳-۷۰) بررسی تاثیر نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و ۵/۴

pH =

جدول (۳-۴) تاثیر نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۱/۰	۱/۷۵	۲/۰	۲/۲۵	۲/۵	۳/۰	۴/۰	۷/۰
مقدار جاذب (g)	۰/۲۶۶	۰/۲۷۰	۰/۲۷۰	۰/۲۶۳	۰/۲۷۱	۰/۲۷۵	۰/۲۶۵	۰/۲۶۰
R(%) Pb	۵۸/۰	۶۵/۰	۷۳/۰	۶۹/۰	۷۰/۰	۶۹/۰	۶۳/۰	۶۰/۰
R(%) Cd	۱۲/۰	۱۴/۰	۱۸/۰	۱۸/۰	۱۹/۰	۲۳/۰	۲۴/۰	۲۱/۰

پارامتر دیگری که مورد بررسی قرار گرفت نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ بود. مقدار این پارامتر تا حدودی مقدار جاذب را تحت تاثیر قرار می دهد. این پدیده می تواند به علت رقیق شدن محلول اولیه که واکنش تشکیل زئولیت در آن رخ می دهد باشد [۱۸]. مطابق جدول (۳-۴) با توجه به مقدار جاذب بدست آمده و همچنین مقدار حذف فلز (شکل ۳-۷۱)، نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ برابر با ۷۵/۰ برای ادامه فرآیند بهینه سازی انتخاب شد.



شکل (۳-۷۱) بررسی تاثیر نسبت H_2O/Na_2O بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و ۵/۴ pH =

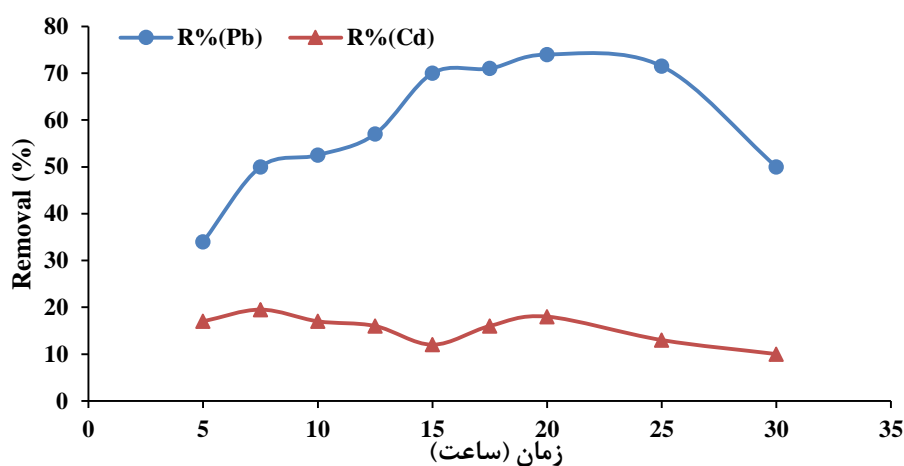
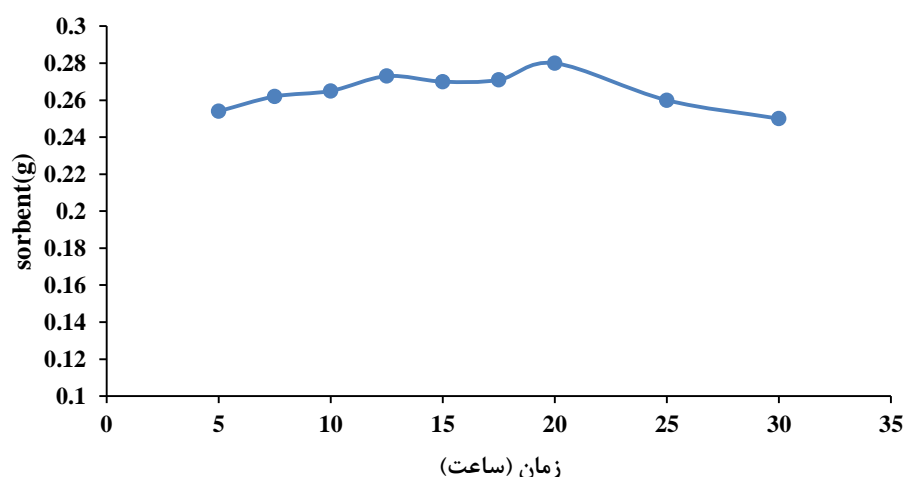
جدول (۳-۴۵) تاثیر نسبت H_2O/Na_2O بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.

H_2O/Na_2O	۴۰/۰	۵۵/۵	۷۵/۰	۱۰۰/۰	۱۲۵/۰
مقدار جاذب (g)	۰/۲۶۰	۰/۲۷۰	۰/۲۷۴	۰/۲۷۴	۰/۲۵۶
R(%) Pb	۷۱/۰	۷۳/۰	۷۴/۰	۶۶/۰	۶۹/۰
R(%) Cd	۱۷/۰	۱۸/۰	۱۸/۵	۱۴/۰	۱۱/۰

زمان تشکیل زئولیت پارامتر دیگری بود که مورد مطالعه قرار گرفت. لزوم بهینه‌سازی این پارامتر به این علت است که برای جلوگیری از هدررفت زمان و انرژی بایستی کمترین زمان ممکن را لحاظ کرد. از طرفی بایستی به این موضوع نیز توجه نمود که جهت کامل شدن فرآیند تشکیل زئولیت، به حداقل زمانی مورد نیاز است. بنابراین کمترین زمانی که بتوان حداکثر مقدار جاذب را تهیه کرد و بیشترین مقدار حذف فلز را بدست آورد هدف بهینه‌سازی این پارامتر می‌باشد. شکل (۳-۷۲) نتیجه حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. با مشاهده شکل مربوط به حذف فلز و مقدار جاذب، مشخص می‌شود که این پارامتر، پارامتر بسیار مهمی در سنتز زئولیت می‌باشد. بطوریکه با افزایش زمان تشکیل زئولیت ۵/۰ تا ۲۰/۰ ساعت، مقدار جاذب بدست آمده و همچنین حذف فلز سرب به ترتیب از ۰/۲۵۴ گرم و ۳۴/۰ درصد به ۰/۲۸ و ۷۴/۰ درصد می‌رسد. این تفاوت بسیار زیاد حکایت از این موضوع دارد که پس از مدت ۵/۰ ساعت تشکیل زئولیت شروع شده اما این فرآیند همچنان تا مدت زمان ۲۰/۰ ساعت ادامه دارد. پس از این مدت زمان، مقدار جاذب و همچنین حذف فلز هر دو شروع به کاهش می‌کنند. بنظر می‌رسد که ماندن زئولیت در مدت زمان بیش از ۲۰/۰ ساعت مشکلاتی را برای آن بوجود می‌آورد. عامل مهمی که می‌تواند باعث ایجاد مشکل گردد تشکیل سودالیت است که تشکیل زئولیت را تحت تاثیر قرار می‌دهد. لازم به ذکر است که سودالیت یکی از کانی‌های آلومینوسیلیکاتی است که در دماهای بالا و با گذشت زمان در محیط قلیایی می‌تواند تشکیل گردد [۱۸، ۱۰۵]. در هر صورت مطابق جدول (۳-۴۶) مدت زمان ۲۰/۰ ساعت مدت زمان مناسبی است که بعنوان مدت زمان بهینه انتخاب گردید.

جدول (۳-۴۶) تاثیر زمان تشکیل زئولیت بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.

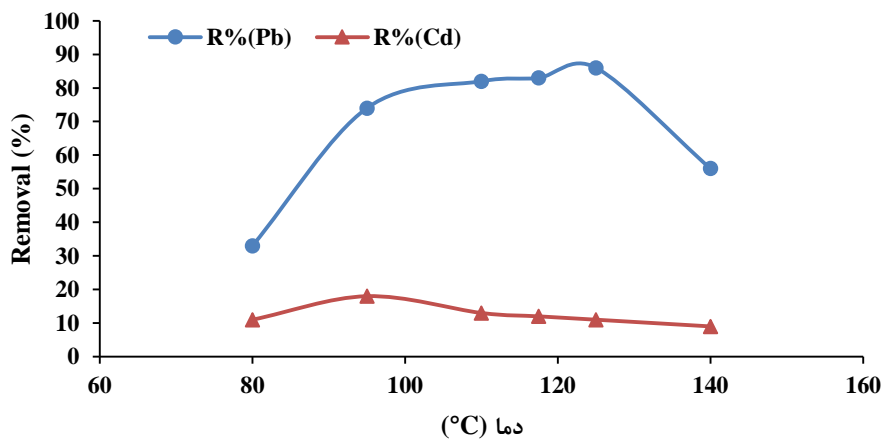
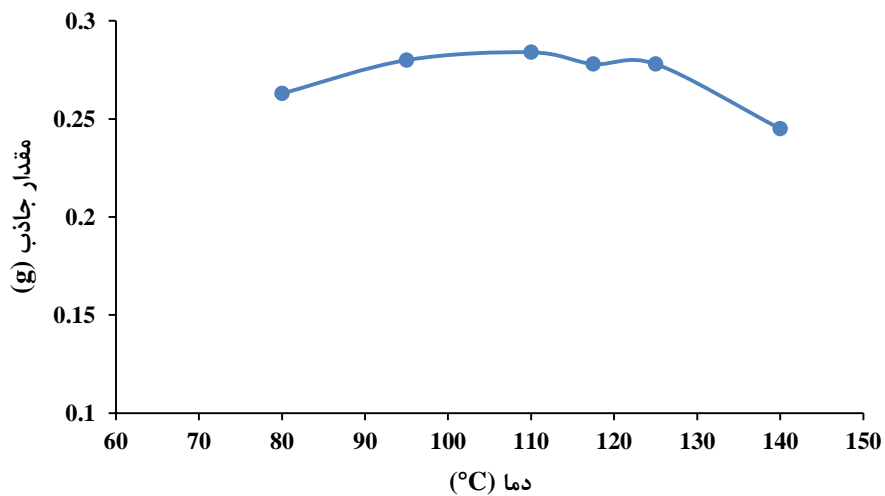
زمان (h)	۵/۰	۷/۵	۱۰/۰	۱۲/۵	۱۵/۰	۱۷/۵	۲۰/۰	۲۵/۰	۳۰/۰
مقدار جاذب (g)	۰/۲۵۴	۰/۲۶۲	۰/۲۶۵	۰/۲۷۳	۰/۲۷۰	۰/۲۷۱	۰/۲۸۰	۰/۲۶۰	۰/۲۵۰
R(%) Pb	۳۴/۰	۵۰/۰	۵۲/۵	۵۷/۰	۷۰/۰	۷۱/۰	۷۴/۰	۷۱/۵	۵۰/۰
R(%) Cd	۱۷/۰	۱۹/۵	۱۷/۰	۱۶/۰	۱۲/۰	۱۶/۰	۱۸/۰	۱۳/۰	۱۰/۰



شکل (۳-۷۲) بررسی تاثیر زمان تشکیل زئولیت بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: ۵۰/۰ میلی-لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۵/۰ دقیقه و $pH = 5/4$

بررسی تاثیر دمای سنتز زئولیت بعنوان آخرین پارامتر انجام گرفت. این بررسی در گستره دمایی $140/0^{\circ}C - 80/0^{\circ}C$ صورت پذیرفت. همانند پارامتر زمان تشکیل زئولیت، برای انجام سنتز زئولیت حداقل دمایی مورد نیاز می باشد. با توجه به شکل (۳-۷۳) واضح است که با افزایش دما از $80/0^{\circ}C$ مقدار جاذب بدست آمده و همچنین مقدار حذف نیز افزایش می یابد، که نشان می دهد تشکیل زئولیت مورد نظر کاملاً به دما وابسته است و تا دمای $110/0^{\circ}C$ با افزایش آن افزایش می یابد. پس از این دما مقدار

جاذب و مقدار حذف فلز کاهش می‌یابد (شکل ۳-۷۳). بر اساس مشاهدات عینی رنگ زئولیت تهیه شده نیز در دماهای بالاتر از 110°C کاملاً تغییر پیدا کرد و از رنگ قهوه‌ای پررنگ به رنگ آجری متمایل شد. احتمال می‌رود که در این دماها زئولیت دچار تخریب گشته و بنابراین هم مقدار زئولیت بدست آمده و هم خصوصیات جذبی آن دچار نقصان می‌گردد. بنابراین مطابق داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۴۷) دمای 110°C بعنوان دمای بهینه برای سنتز زئولیت مغناطیسی انتخاب گردید.



شکل (۳-۷۳) بررسی تاثیر دمای تشکیل زئولیت بر میزان حذف فلز و مقدار جاذب بدست آمده. شرایط: $50/0$ میلی-لیتر محلول سرب $200/0$ و کادمیم $50/0$ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب $25/0$ میلی گرم، زمان هم‌خوردن $5/0$ دقیقه و $\text{pH} = 5/4$.

جدول (۳-۴۷) تاثیر دمای تشکیل زئولیت بر مقدار جاذب بدست آمده و میزان حذف فلز.

دما (°C)	۸۰/۰	۹۵/۰	۱۱۰/۰	۱۱۷/۵	۱۲۵/۰	۱۴۰/۰
مقدار جاذب (g)	۰/۲۶۳	۰/۲۸۰	۰/۲۸۴	۰/۲۷۸	۰/۲۷۸	۰/۲۴۵
R(%) Pb	۳۳/۰	۷۴/۰	۷۶/۰	۸۳/۰	۸۶/۰	۵۶/۰
R(%) Cd	۱۱/۰	۱۸/۰	۱۳/۰	۱۲/۰	۱۱/۰	۹/۰

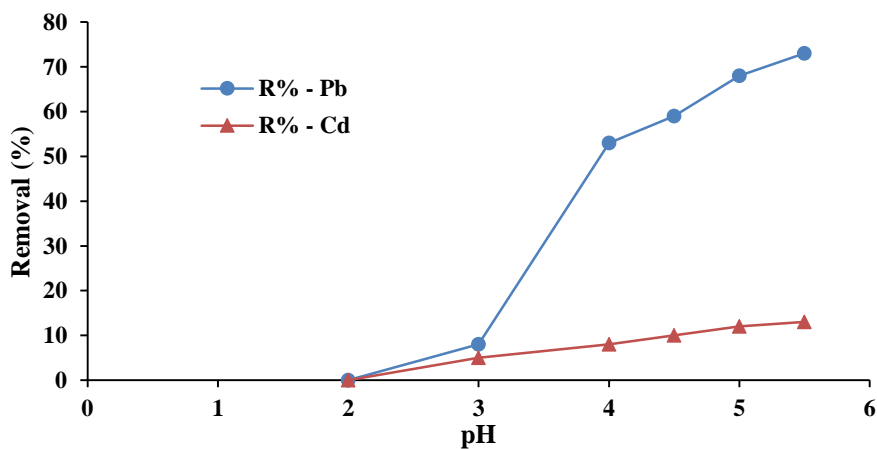
۳-۷-۵ انجام آزمایش‌های جذب و بررسی عوامل تاثیرگذار

حذف فلزات سنگین سرب و کادمیم در محلول آبی با استفاده از جاذب MZ انجام گرفت. تاثیر برخی از عوامل تاثیرگذار بر میزان حذف مانند pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه فلز و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۵۰/۰ mL از محلول حاوی غلظت مشخصی از فلزات آلاینده در محدوده $۱۵۰/۰-۴۰۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$ و $۵۰/۰-۱۵۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$ به ترتیب برای سرب و کادمیم با مقدار متفاوت جاذب ($۰/۴-۱/۰ \text{ g L}^{-1}$) در زمان‌های مختلف تماس جاذب با محلول (۰/۰-۶/۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم pH محلول‌های مورد مطالعه با استفاده از محلول سدیم‌هیدروکسید (۰/۱ M NaOH) و هیدروکلریک‌اسید (۰/۱ M HCl) انجام شد. اندازه‌گیری باقیمانده عناصر مورد آزمایش با نمونه‌برداری ۵/۰ mL از محلول مورد بررسی در زمان‌های مختلف انجام شد. جاذب موجود در نمونه برداشته شده بلافاصله با آهن‌ربا جدا شده و نمونه‌برداری (کمتر از ۱/۰ mL) برای آنالیز با دستگاه جذب اتمی انجام شد. همچنین، رقیق‌سازی نمونه هر جا که لازم بود با استفاده از آب مقطر انجام شد. باقیمانده نمونه نیز بلافاصله به داخل ظرف اصلی بازگردانده شد.

۳-۷-۱-۵ بررسی تاثیر pH و pH_{ZPC} بر روی جذب

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، pH محلول یکی از مهمترین عوامل تاثیرگذار بر روی میزان

حذف فلز می‌باشد. بررسی تاثیر pH بر حذف همزمان دو فلز سرب و کادمیم در محدوده ۵/۵-۲/۰ انجام گرفت. با توجه به اینکه در pH نزدیک به ۶/۰ یونهای سرب شروع به رسوب کردن به فرم‌های هیدروکسید و ... می‌کنند [۵۳]، بنابراین این بررسی تا pH ۵/۵ انجام گرفت. شکل (۳-۷۴) نتیجه این بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳-۷۴) و همچنین داده‌های جدول (۳-۴۰-پیوست)، با توجه به رقابت شدید یونهای فلزی با مقدار زیاد پروتون‌ها در pH های پایین، مقدار جذب فلز بسیار اندک می‌باشد. با افزایش pH بعلت کم شدن این رقابت، مقدار جذب نیز افزایش پیدا می‌کند و این افزایش تا pH = ۵/۵ ادامه دارد. البته مقدار این افزایش برای یونهای سرب بیشتر از کادمیم می‌باشد. این پدیده بعلت تمایل بیشتر یونهای سرب به جذب شدن توسط جاذب مربوط می‌شود که در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت. با توجه به تعیین pH_{pzc} (pH_{pzc} = ۸/۰) نیز مشخص گردید که در pH کمتر از این مقدار سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد (شکل ۳-۶۷). با افزایش pH و نزدیک‌تر شدن به pH_{pzc} مقدار بار مثبت سطح جاذب کاهش می‌یابد و مقدار دافعه بین یونهای فلزی و سطح جاذب کمتر می‌شود. بنابراین این پدیده نیز به جذب سطحی بیشتر یونهای فلزی کمک می‌کند. در هر حال pH = ۵/۴ بعنوان pH ای که در آن بیشترین جذب سرب و کادمیم اتفاق می‌افتد و در عین حال بالاترین pH ای که در آن هیچگونه رسوبی از سرب و کادمیم مشاهده نگردید، انتخاب شد.

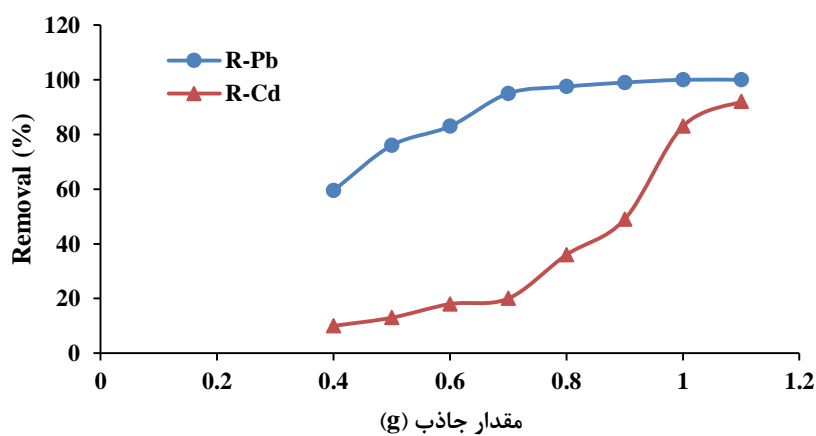


شکل (۳-۷۴) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف فلز. شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر و

کادمیم ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی‌گرم، زمان هم‌خوردن ۱۰/۰ دقیقه.

۲-۵-۷-۳ بررسی تاثیر مقدار جاذب

بررسی تاثیر مقدار جاذب MZ بر روی میزان حذف همزمان دو یون سرب و کادمیم در محدوده $0.400-1.000 \text{ g L}^{-1}$ انجام شد. با افزایش مقدار جاذب با توجه به اینکه سطح بیشتری در اختیار گونه‌های جذب شونده قرار می‌گیرد، بنابراین مقدار جذب یونهای فلزی افزایش می‌یابد. روند افزایش حذف فلز برای دو فلز سرب و کادمیم با یکدیگر تفاوت دارد. همان‌طور که در شکل (۳-۷۵) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از 0.400 g L^{-1} تا 0.700 g L^{-1} میزان حذف فلز سرب افزایش پیدا می‌کند و پس از این مقدار، مقدار حذف تقریباً ثابت می‌گردد. اما برای فلز کادمیم این روند مقدراری متفاوت است. با توجه به نمودار مربوط به حذف کادمیم مشاهده می‌گردد که تا مقدار 0.700 g L^{-1} مقدار حذف فلز با شیب کم افزایش می‌یابد، که این شیب کم نسبت به سرب بیانگر وجود رقابت بین کادمیم با سرب است که سرب در این رقابت پیروز می‌شود. پس از این مقدار، افزایش ناگهانی در شیب جذب مشاهده می‌گردد. این پدیده حاکی از آن است که پس از مقدار 0.700 g L^{-1} ، یونهای سرب تقریباً بطور کامل جذب شده‌اند و در نتیجه رقابت میان یونهای کادمیم و سرب وجود ندارد. بنابراین یونهای کادمیم براحتی می‌توانند جذب گردند. این افزایش تا مقدار 1.000 g L^{-1} ادامه دارد و پس از آن شیب نمودار بسیار کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار جاذب 1.000 g L^{-1} به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

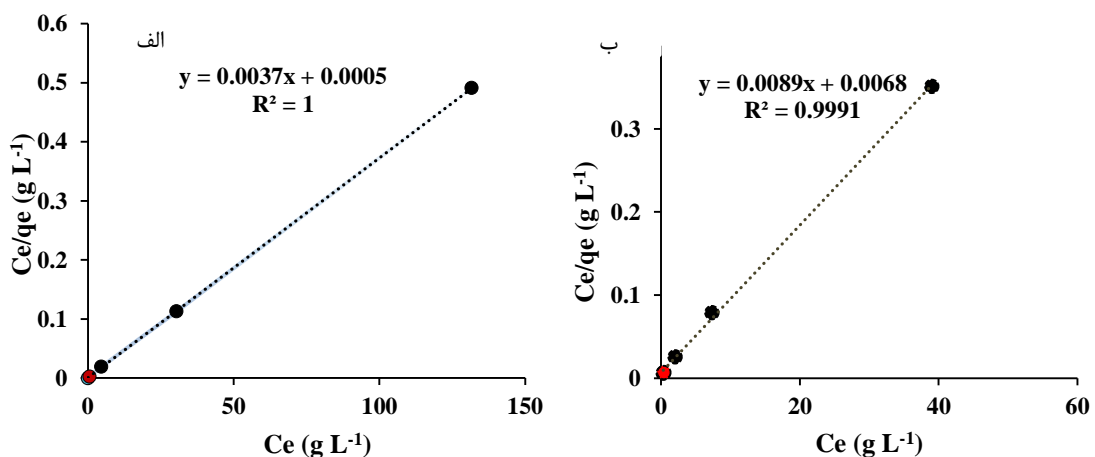


شکل (۳-۷۵) بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز. شرایط: $50/0$ میلی لیتر محلول سرب $200/0$ میلی گرم بر

لیتر و کادمیم $50/0$ میلی گرم بر لیتر، زمان هم خوردن $10/0$ دقیقه و $\text{pH} = 5/4$.

۳-۵-۷-۳ بررسی ظرفیت جذب در سیستم یک جزئی

بررسی ایزوترم لانگمویر برای سیستم‌های یک جزئی که در آن تنها یکی از عناصر سرب یا کادمیم وجود داشت مورد بررسی قرار گرفت. در این سیستم‌ها تغییر غلظت برای عناصر سرب و کادمیم به ترتیب در گستره $۱۵۰/۰-۴۰۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$ و $۵۰/۰-۱۵۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$ انجام گرفت. توصیف داده‌های تجربی بر اساس معادله (۱-۱) صورت گرفت. مقادیر ظرفیت جذب ماکسیمم برای فلزات سرب و کادمیم به ترتیب برابر با $۲۷۰/۲۷$ و $۱۱۲/۳۶$ بدست آمد که مقدار R^2 مربوط به ایزوترم آنها به ترتیب برابر با $۱/۰۰۰$ و $۰/۹۹۹۱$ می‌باشد. این مقادیر R^2 نشان می‌دهد که مدل ایزوترم لانگمویر همخوانی بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد. مقادیر مربوط به ظرفیت جذب دو فلز نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده سرب را بسیار بیشتر از کادمیم جذب می‌کند. این موضوع احتمالاً بدلیل تفاوت الکترونگاتیویته و شعاع یونی یونهای فلزی باشد [۹، ۹۱، ۹۲] (شعاع یونی برای یونهای سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۱۱۹ و ۹۵ پیکومتر می‌باشد). شکل (۳-۷۶) نمودار مربوطه را نشان می‌دهد. تعداد نقاط برای هر نمودار ۵ عدد می‌باشد که دو عدد از این نقاط بدلیل نزدیکی به یکدیگر، روی هم افتاده‌اند.



شکل (۳-۷۶) نمودار مربوط به ایزوترم لانگمویر برای حذف الف) سرب و ب) کادمیم. شرایط: $۵۰/۰$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت‌های مختلف و کادمیم با غلظت‌های مختلف، مقدار جاذب $۵۰/۰$ میلی گرم، زمان هم‌خوردن $۱۰/۰$ دقیقه و $\text{pH} = ۵/۴$.

جدول (۳-۴۸) نتایج حاصل از بررسی ایزوترم لانگمویر برای سیستم‌های تک‌جزئی سرب و

کادمیم را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۴۸) مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای سرب و کادمیم در سیستم‌های تک‌جزئی.

مدل ایزوترم لانگمویر	پارامتر	Pb(II)	Cd(II)
$q_e = \frac{Kq_{max}C_e}{1 + KC_e}$	q_{max} (mg/g)	۲۷۰/۲۷	۱۱۲/۳۶
	K	۷/۴	۱/۳۱
	R^2	۱/۰۰۰	۰/۹۹۹۱

۳-۷-۵-۴ بررسی ظرفیت جذب در سیستم دوجزئی

همان‌طور که در بخش‌های قبل نیز بیان شد مدل جذب لانگمویر بعنوان رایجترین و محبوبترین مدل برای بررسی سیستم‌های چند جزئی است که در آنها جاذب با منبع زیستی مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. بنابراین در این قسمت نیز برای بیان ایزوترم سیستم دوجزئی از این ایزوترم استفاده می‌شود. همچنین برای بررسی آنالیز داده‌ها از تابع Linest در فضای نرم افزار Excel استفاده شده است [۹].

بررسی تغییرات غلظت بر اساس ثابت نگه داشتن غلظت یک عنصر و تغییر غلظت عنصر دیگر در سیستم‌های دو جزئی انجام شد. به اینصورت که در یک سیستم سرب-کادمیم درحالی‌که غلظت کادمیم ثابت بود، تغییر غلظت سرب در گستره $150/0-400/0 \text{ mg L}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت و همچنین در سیستم کادمیم - سرب درحالی‌که غلظت سرب ثابت بود، تغییر غلظت کادمیم در گستره $50/0-150/0 \text{ mg L}^{-1}$ بررسی شد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در جدول‌های (۳-۴۱-پیوست و ۳-۴۲-پیوست) آورده شده است. با استفاده از داده‌های جدول‌های (۳-۴۱-پیوست و ۳-۴۲-پیوست) با

استفاده از تابع LINEST در فضای نرم افزار EXCEL پارامترهای ایزوترم لانگمویر بدست آمد که در جدول (۳-۴۹) نشان داده شده است.

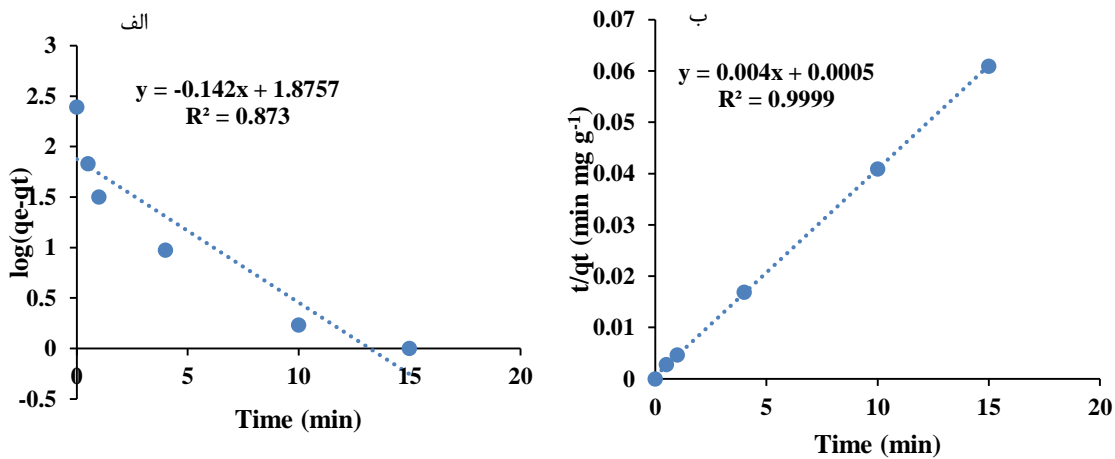
جدول (۳-۴۹) مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای سرب و کادمیم در سیستم‌های دوجزئی.

Pb(II)-Cd(II)	Cd(II)-Pb(II)
Pb(II):	Cd(II):
$Q_{m-Pb(II)} = 272/76$	$Q_{m-Cd(II)} = 57/91$
$K_{1-Pb(II)} = -9/38$	$K_{1-Cd(II)} = 0/2298$
$K_{2-Cd(II)} = 0/1654$	$K_{2-Pb(II)} = 1/49$
$R^2 = 0/9999$	$R^2 = 0/9752$

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (۳-۴۹) مقادیر ظرفیت جذب برای سرب و کادمیم به ترتیب برابر با $272/76$ و $57/91$ می‌باشد. مقایسه این مقادیر با مقادیر مربوطه در سیستم تک‌جزئی نشان می‌دهد که مقدار ظرفیت جذب برای سرب نسبت به سیستم دوجزئی تغییر محسوسی نداشته است، اما این مقدار برای کادمیم کاهش بسیار زیادی داشته و تقریباً نصف شده است. با توجه به توضیحات بخش ۳-۵-۶-۳ فرآیند جذب برای کادمیم بصورت آنتاگونیستیک می‌باشد. این پدیده نشان می‌دهد که در سیستم‌های دوجزئی سرب و کادمیم، جاذب MZ نسبت به سرب تمایل بیشتری دارد و آن را بیشتر جذب می‌نماید. همچنین مقادیر R^2 برای دو عنصر فلزی در سیستم‌های دوجزئی ($0/9999$ و $0/9752$ به ترتیب برای سرب و کادمیم) در جدول نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمویر برازش خوبی نسبت به داده‌های تجربی دارد.

۶-۷-۳ بررسی سینتیک واکنش

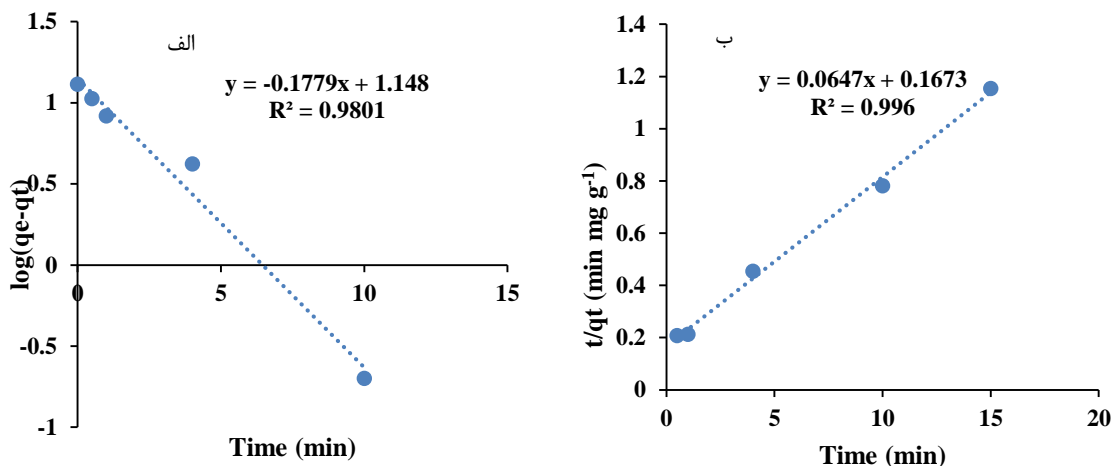
مطالعه سینتیک واکنش جذب سطحی همزمان یونهای سرب و کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک این واکنش با استفاده از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با رسم منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t و با بدست آوردن شیب این خط مقدار k_1 بدست آمد و سپس با استفاده از عرض از مبدا مقدار q_{max} محاسبه گردید. نمودارهای مربوطه در شکل‌های (۳-۷۷ الف) و (۳-۷۸ الف) نشان داده شده است. از طرفی بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، با رسم منحنی t/q_t بر حسب زمان، مقدار q_e محاسبه خواهد شد، که در صورت تبعیت واکنش از این مدل، مقدار q_e بدست آمده بایستی با مقدار بدست آمده از داده‌های تجربی همخوانی داشته باشد. نمودارهای مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فلزهای سرب و کادمیم به ترتیب در شکل‌های (۳-۷۷ ب) و (۳-۷۸ ب) نشان داده شده است.



شکل (۳-۷۷) نمودارهای سینتیکی جذب یون سرب، الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL

محلول حاوی یونهای سرب ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). $50/0 \text{ mg}$ جاذب MZ، زمان هم‌زدن ۱۵/۰

دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/4$



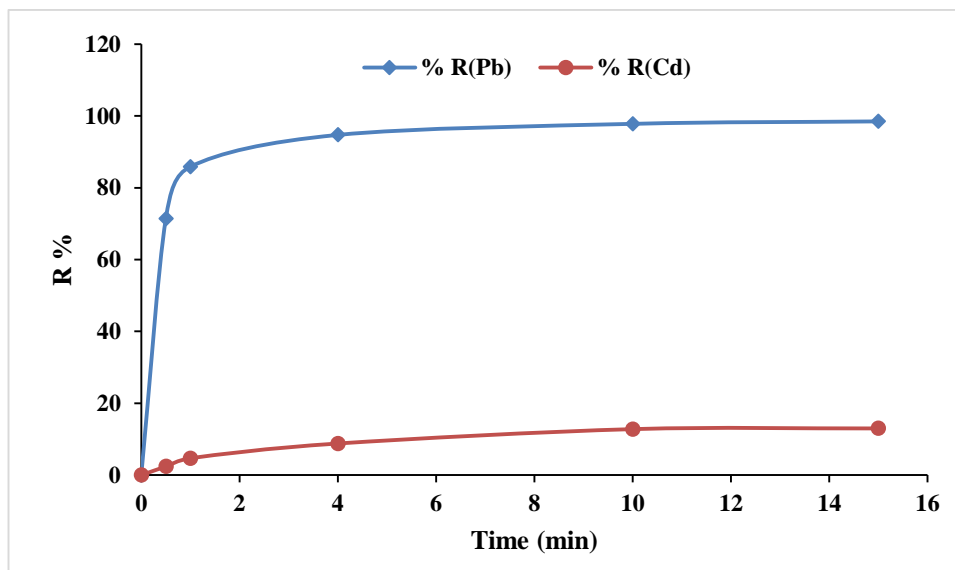
شکل (۳-۷۸) نمودارهای سینتیکی جذب یون کادمیم. الف) شبه مرتبه اول ب) شبه مرتبه دوم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MZ، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/4$.

پارامترهای سینتیکی بدست آمده از شکل‌های (۳-۷۷) و (۳-۷۸) در جدول (۳-۵۰) آورده شده است. مقایسه مقادیر R^2 برای سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، نشان می‌دهد که هر دو عنصر از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند و مقدار R^2 برای عناصر سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۰/۹۹۹۹ و ۰/۹۹۶ می‌باشد. همچنین در جدول (۳-۵۰) مشاهده می‌شود که براساس سینتیک مرتبه دوم مقدار $q_{e,exp}$ با مقدار محاسبه شده از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم ($q_{e,cal}$) برای هر دو عنصر تفاوت چندانی ندارد. بنابراین داده‌های تجربی بدست آمده برازش بسیار خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارند.

جدول (۳-۵۰) پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای دو عنصر سرب و کادمیم.

مدل سینتیکی	پارامتر	مقدار
معادله شبه مرتبه اول Pb(II)	$q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $k_1 (min^{-1})$ R^2	۷۵/۱۱ ۰/۳۲۷۰ ۰/۸۷۳
معادله شبه مرتبه اول Cd(II)	$q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $k_1 (min^{-1})$ R^2	۱۴/۰۶ ۰/۴۰۹۷ ۰/۹۸۰۱
معادله شبه مرتبه دوم Pb(II)	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ $q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $q_{e, exp} (mg g^{-1})$ R^2	۰/۰۳۲ ۲۵۰/۰ ۲۴۶/۲ ۰/۹۹۹۹
معادله شبه مرتبه دوم Cd(II)	$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$ $q_{e, cal} (mg g^{-1})$ $q_{e, exp} (mg g^{-1})$ R^2	۰/۰۲۵۰ ۱۵/۴۶ ۱۳/۰ ۰/۹۹۶

شکل (۳-۷۹) حذف همزمان یون‌های سرب و کادمیم با گذشت زمان را نشان می‌دهد. در جدول‌های (۳-۵۱ و ۳-۵۲) برخی پارامترهای مهم از جمله زمان رسیدن به تعادل و همچنین ظرفیت جذب جاذب در مقایسه با سایر زئولیت‌های با منشأ طبیعی در سیستم‌های دوجزئی مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌گردد، جاذب تهیه شده دارای ظرفیت جذب بالایی بوده و همچنین قادر است با سرعت بالاتری نسبت به جاذب‌های دیگر فرآیند جذب فلز را انجام دهد. وجود گروه‌های عاملی سیلانول و حفره‌های نانومتری و همچنین اندازه بسیار کوچک ذرات زئولیت در این پدیده کاملاً موثر است.



شکل (۳-۷۹) تغییرات میزان حذف سرب و کادمیم با گذشت زمان. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب و کادمیم (۲۵۰/۰ mg L⁻¹) و کادمیم (۵۰/۰ mg L⁻¹). زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و ۵/۴ = pH.

جدول (۳-۵۱) مقایسه ظرفیت جذب فلز سرب و همچنین زمان رسیدن به تعادل جاذب MZ با سایر زئولیت‌های با منبع طبیعی.

جاذب	روش سنتز	pH نهایی جذب	q _{max} (mg g ⁻¹)	سینتیک (دقیقه)	رفرنس
Na-Y	هیدروترمال	تنظیم نشده	۳۱۰/۴	۱۲۰	[۴۵]
Na-X	خریداری شده از Central Drug House (CDH), India	۶/۰	۱۴/۲۲	۱۲۰	[۱۰۶]
Silica nano-zeolite X	هیدروترمال	۵/۰	۹۰۹/۰۹	۱۰۰	[۱۰۷]
Na-X Na-A	هیدروترمال	-	۲۱۳/۴۲ ۱۸۲/۳۴	۳۰	[۱۰۸]
Fe(III)-zeolite	زئولیت طبیعی اصلاح شده با Fe(III)	۴/۲	۱۳۳	۱۰	[۱۰۹]
Natural zeolite	اصلاح نشده	۴/۲	۶۶	۱۰	[۱۰۹]
Zeolite-kaolin-bentonite	هیدروترمال		۱۴۰/۹	۲۴۰	[۱۱۰]
کار حاضر	هیدروترمال و اصلاح با Fe ₃ O ₄	۵/۵	۲۷۰/۲۷ تک‌جزئی ۲۷۲/۷۶ برای سیستم دو-جزئی	۱۰/۰	-

جدول (۳-۵۲) مقایسه ظرفیت جذب فلز کادمیم و همچنین زمان رسیدن به تعادل جاذب MZ با سایر زئولیت‌های با منبع طبیعی.

جاذب	روش سنتز	pH نهایی جذب	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	سینتیک (دقیقه)	رفرنس
Na-A Na-X	هیدروترمال	۷/۰	۷۳۶/۳۸ ۶۴۸/۴۶	۷۲۰	[۱۷]
Na-X Na-A	هیدروترمال	-	۹۲/۶۳ ۷۱/۳۸	۳۰	[۱۰۸]
کار حاضر	هیدروترمال و اصلاح با Fe_3O_4	۵/۵	۱۱۲/۳۶ برای سیستم تک‌جزئی ۵۷/۹۱ برای سیستم دو-جزئی	۱۰/۰	-

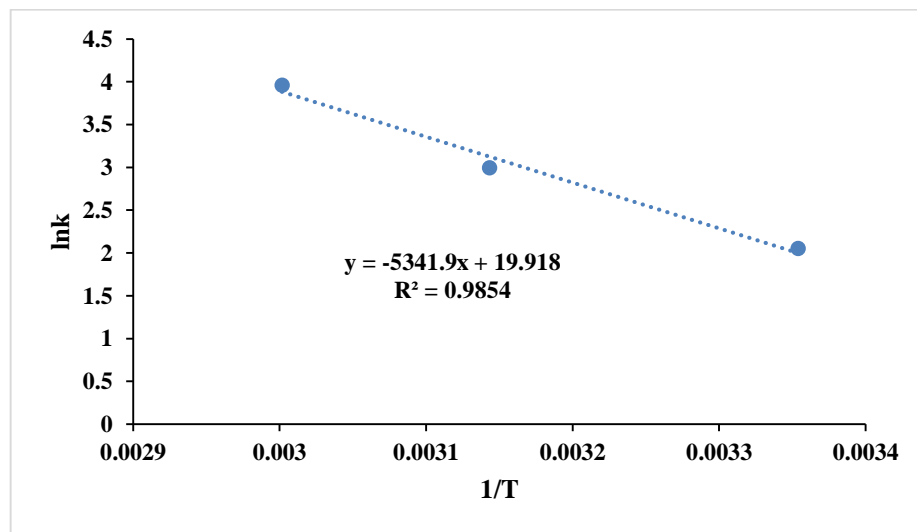
۷-۷-۳ بررسی‌های ترمودینامیکی

بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی برای تعیین اینکه آیا یک واکنش بطور خودبخودی انجام می‌شود یا خیر ضروری می‌باشند. بدین صورت که با بدست آوردن مقدار ΔG° و منفی یا مثبت بودن آن در مورد خودبخودی بودن فرآیند اظهار نظر نمود. بطور کلی اگر مقدار ΔG° بین ۰ تا ۲۰- کیلوژول بر مول باشد، فرآیند جذب فیزیکی است. اگر این مقدار ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول باشد، می‌توان نتیجه گرفت که جذب شیمیایی رخ داده است [۶۲]. در کار حاضر برای بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی، مقادیر حذف در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که میزان حذف یونهای سرب و کادمیم در سیستم تک‌جزئی با غلظت ۳۰۰/۰ و ۵۰/۰ میلی‌گرم برلیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم با استفاده از ۵۰/۰ میلی‌گرم جاذب و pH برابر با ۵/۴ در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مقادیر C_e و q_e که غلظت تعادلی و ظرفیت جذب تعادلی می‌باشند مقادیر ثابت تعادل k در دماهای مختلف طبق رابطه (۳-۵) محاسبه گردید. نتایج مربوطه در جدول (۳-۵۳) آورده شده است.

جدول (۵۳-۳) مقادیر مربوط به ظرفیت جذب و غلظت‌های تعادلی یونهای سرب در دماهای مختلف.

T (K)	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	k	1/T	lnk
۲۹۸/۱۵	۳۰۰/۰	۳۴/۱	۷/۸۰	۰/۰۰۳۳۵	۲/۰۵
۳۱۸/۱۵	۳۰۰/۰	۱۴/۳	۱۹/۹۸	۰/۰۰۳۱۴	۲/۹۹
۳۳۳/۱۵	۳۰۰/۰	۵/۶	۵۲/۵۷	۰/۰۰۳۰۰	۳/۹۶

با توجه به رابطه (۱۳-۱) برای بدست آوردن مقادیر ΔS° و ΔH° می‌توان $\ln k$ را بر حسب $1/T$ رسم نمود. که با توجه به عرض از مبدا مقدار ΔS و با توجه به شیب نمودار مقدار ΔH° بدست می‌آید. شکل (۸۰-۳) نمودار مربوطه را نشان می‌دهد.



شکل (۸۰-۳) نمودار مقادیر $\ln k$ در برابر $1/T$ برای فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۳۰۰/۰

میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی‌گرم و pH برابر با ۵/۴.

با توجه به شکل (۸۰-۳) مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید که در جدول (۵۴-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۵۴) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای سرب در دماهای مختلف.

T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)
۲۹۸/۱۵	-۵/۰۸	۱۶۵/۶۰	۴۴۴۱۲/۵۶
۳۱۸/۱۵	-۸/۴۰		
۳۳۳/۱۵	-۱۰/۸۹		

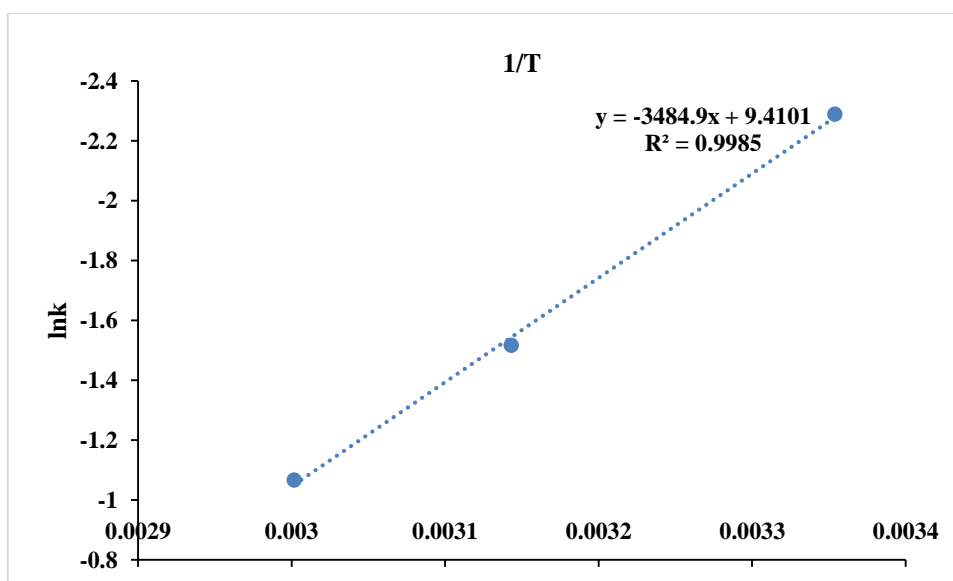
مقادیر ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب مقدار منفی دارد و این به این معنی است که واکنش جذب بطور خودبخودی انجام می‌شود. در جدول (۳-۵۴) مشاهده می‌گردد که با افزایش دما مقدار ΔG° اعداد منفی بزرگتری می‌گیرد بطوریکه مقدار ΔG° از $-۵,۰۸۰ \text{ kJ mol}^{-1}$ در ۲۵°C به $-۱۰,۸۹۰ \text{ kJ mol}^{-1}$ در دمای ۶۰°C افزایش پیدا کرده است. با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین ۰ تا ۲۰ kJ mol^{-1} قرار دارند. همچنین مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همراستا می‌باشد. زیرا بر اساس نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونها افزایش می‌یابد. مقدار بدست آمده برای آنتروپی مثبت می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش دما مقدار آنتروپی افزایش یافته است و در نتیجه بی‌نظمی یونهای سرب جذب شده بر روی سطح جاذب افزایش پیدا کرده است [۶۲،۶۳].

بررسی‌های ترمودینامیکی برای عنصر کادمیم در سیستم تک‌جزئی با غلظت اولیه $۱۵۰/۰$ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم با استفاده از $۵۰/۰$ میلی‌گرم جاذب و pH برابر با $۵/۴$ در دماهای مختلف انجام شد. جدول (۳-۵۵) نتایج حاصل از این بررسی‌ها را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

جدول (۵۵-۳) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف.

T (K)	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	k	1/T	lnk
۲۹۸/۱۵	۱۵۰/۰	۳۹/۰	۰/۱۰	۰/۰۰۳۳۵	-۲/۲۸۹
۳۱۸/۱۵	۱۵۰/۰	۳۱/۰	۰/۲۲	۰/۰۰۳۱۴	-۱/۵۱۶
۳۳۳/۱۵	۱۵۰/۰	۲۷/۷	۰/۳۴	۰/۰۰۳۰۰	-۱/۰۶۷

با توجه به داده‌های بدست آمده از جدول (۵۵-۳) نمودار lnk در برابر 1/T رسم گردید که این نمودار در شکل (۸۱-۳) قابل مشاهده است.



شکل (۸۱-۳) نمودار مقادیر lnk در برابر 1/T برای فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰

میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی گرم و pH برابر با ۵/۴.

با توجه به شیب و عرض از مبدا نمودار شکل (۸۱-۳) مقادیر آنتالپی و آنتروپی مربوط به بررسی

ترمودینامیکی یونهای کادمیم بدست آمد که در جدول (۵۶-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۵۶) مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی یونهای کادمیم در دماهای مختلف.

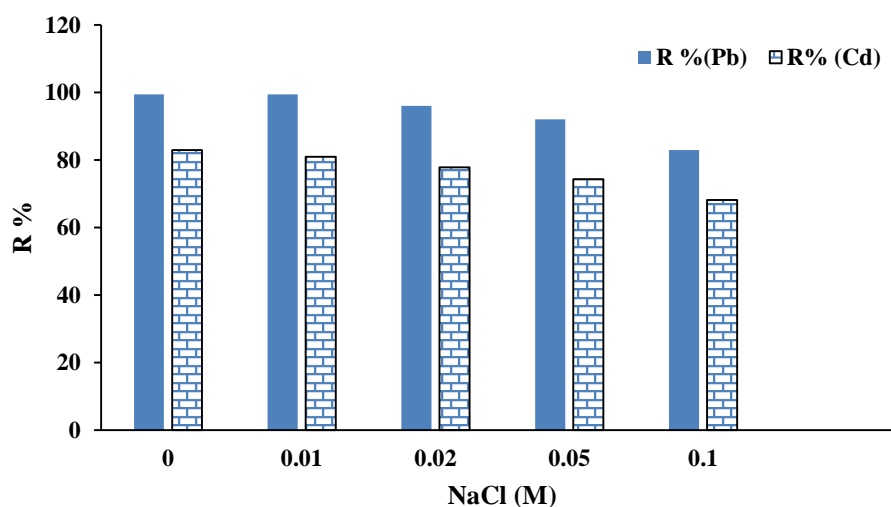
T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)
۲۹۸/۱۵	۵/۶۵	۷۸/۲۳	۲۸۹۷۳/۴۶
۳۱۸/۱۵	۴/۰۹		
۳۳۳/۱۵	۲/۹۲		

مقادیر مثبت ΔG° بدست آمده برای واکنش جذب نشان می‌دهد که واکنش جذب سطحی یونهای کادمیم خودبخودی نمی‌باشد. به همین دلیل جذب یونهای کادمیم بر روی سطح جاذب به سختی اتفاق می‌افتد. بطوریکه در جدول (۳-۵۶) مشاهده می‌گردد، افزایش دما بر مقدار ΔG° تاثیر می‌گذارد، بطوریکه مقدار ΔG° از $۵/۶۵ \text{ kJ mol}^{-1}$ در ۲۵°C به $۲/۹۲ \text{ kJ mol}^{-1}$ در دمای ۶۰°C کاهش پیدا کرده است. بنابراین افزایش دما موجب کاهش مقدار مثبت انرژی آزاد گیبس شده است، پس در نتیجه تمایل غیر خودبه‌خودی بودن واکنش جذب کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به توضیحات داده شده نیز می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب انجام شده بصورت فیزیکی انجام می‌شود، زیرا مقادیر ΔG° بین ۰ تا kJ mol^{-1} قرار دارند. مقدار ΔH° نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده نیز همراستا می‌باشد. زیرا بر اساس نتایج تجربی بدست آمده با افزایش دما مقدار جذب یونها نیز افزایش می‌یابد. مقدار آنتروپی نیز با افزایش دما افزایش یافته است. بنابراین بی‌نظمی یونهای کادمیم با جذب شدن بر روی سطح جاذب افزایش یافته است [۶۲،۶۳].

۳-۷-۸ بررسی قدرت یونی

با توجه به اینکه پساب خروجی بسیاری از کارخانه‌ها اغلب حاوی مقدار زیادی از نمک‌های

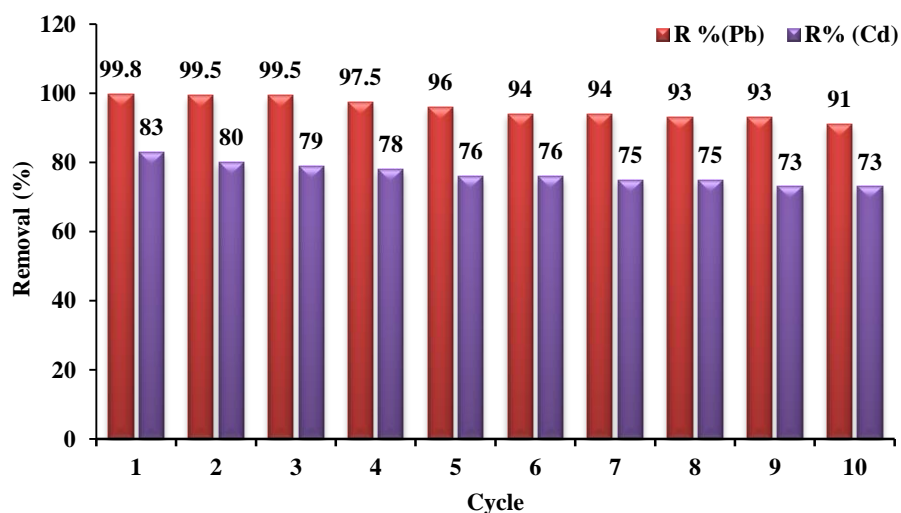
معدنی می‌باشند، لذا وجود این نمک‌ها می‌تواند مقدار ظرفیت جذب جاذب را تحت تاثیر قرار دهد [۶۴]. در کار حاضر بررسی اثر قدرت یونی نمک سدیم کلرید در محدوده غلظتی ۰/۱ - ۰/۰۱ M به ۵۰/۰ mL محلول حاوی یون‌های سرب و کادمیم با غلظت به ترتیب 250 mg L^{-1} و 50 mg L^{-1} و مقدار جاذب 50 mg اضافه شد و محلول به مدت ۱۵/۰ دقیقه در دمای 25°C و pH برابر با ۵/۴ هم زده شد. نتایج بدست آمده از میزان حذف یونهای سرب و کادمیم در غلظت‌های مختلف سدیم کلرید در شکل (۳-۸۲) نمایش داده شده است. همان گونه که در شکل (۳-۸۲) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نمک در محلول و در نتیجه افزایش قدرت یونی در محلول میزان حذف هر دو فلز سرب و کادمیم کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد همانند یونهای H^+ ، یونهای سدیم نیز می‌توانند با یونهای سرب و کادمیم در جذب شدن بر روی سطح جاذب رقابت نمایند. بنابراین همانگونه که در شکل (۳-۸۲) هم مشاهده می‌گردد، افزایش یونهای سدیم در محلول موجب کاهش حذف یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} می‌گردد.



شکل (۳-۸۲) بررسی تاثیر قدرت یونی بر میزان حذف همزمان یونهای سرب و کادمیم.

۳-۷-۹ قابلیت بازیابی جاذب

قابلیت بازیابی جاذب با انجام فرآیند جذب/وا جذب بر روی جاذب بصورت ۱۰ چرخه متوالی انجام گرفت. برای این کار از محلول هیدروکلریک اسید (HCl ۰/۱ M) بعنوان محلول شستشو استفاده شد [۵]. محلول مورد آزمایش در هر بار ۵۰/۰ mL محلول حاوی یون‌های سرب و کادمیم (با غلظت‌های به ترتیب $۲۵۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$ و $۵۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$) بود. سایر شرایط آزمایش شامل مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی‌گرم، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دمای $۲۵/۰ \text{ }^\circ\text{C}$ و $\text{pH} = ۵/۴$ بود. با توجه به اینکه محلول شستشو شرایط اسیدی داشت بنابراین جهت بررسی آزاد شدن آهن موجود در جاذب مغناطیسی، مقدار آهن موجود در محلول شستشو در هر چرخه و جذب نیز اندازه‌گیری شد. مقدار آهن در چرخه اول و دوم برابر با ۴/۲ و $۱/۰ \text{ mg L}^{-1}$ بود. اما در چرخه‌های بعدی هیچ مقداری شناسایی نشد. این مشاهده ثابت می‌کند که نانوذرات اکسید آهن بطور مناسبی بر روی جاذب جذب شده‌اند و براحتی از آن جدا نمی‌شوند. مقدار جذبی که در هر چرخه برای هر یک از دو عنصر سرب و کادمیم صورت گرفت اندازه‌گیری شد. شکل (۳-۸۳) نمودار مربوط به مقدار جذب در هر چرخه را برای جذب هم‌زمان دو عنصر نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که جاذب MZ پس از ۱۰ بار استفاده پی‌درپی همچنان خصوصیات جذبی و مغناطیسی خود را حفظ کرده و پس از عمل جذب براحتی با آهن‌ربا از داخل محلول جدا می‌شود.



شکل (۳-۸۳) بررسی قابلیت بازیابی جاذب. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای سرب ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MZ، زمان هم‌زدن ۱۵/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/4$.

۳-۷-۱۰ نتیجه‌گیری

در این پروژه زئولیت مغناطیسی با موفقیت سنتز شد. زئولیت سنتز شده با روش‌های تجزیه‌ای مختلف مورد بررسی قرار گرفت اندازه‌گیری اندازه ذرات، مساحت سطحی، حجم حفرات، خاصیت مغناطیسی و ... نشان داد که جاذب تهیه شده دارای خصوصیات مناسبی برای استفاده بعنوان یک جاذب مغناطیسی می‌باشد. بنابراین برای حذف هم‌زمان دو فلز آلاینده سرب و کادمیم مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که جاذب تهیه شده قادر به حذف موثر و هم‌زمان دو عنصر آلاینده می‌باشد. این در حالیست که مقدار جذب برای فلز سرب بسیار بیشتر از مقدار کادمیم است. بطوریکه مقدار ظرفیت جذب برای فلز سرب و کادمیم در یک سیستم حذف تک‌جزئی به ترتیب برابر با $270/27$ و $112/36 \text{ mg g}^{-1}$ و در سیستم جذب دوجزئی برابر با $272/76$ و $57/91$ می‌باشد. این مشاهده نشان داد که انتخاب‌پذیری جاذب MZ نسبت به یونهای سرب بسیار بیشتر از یونهای کادمیم می‌باشد. همچنین قابلیت بازیابی جاذب تا ۱۰ چرخه متوالی مورد بررسی قرار گرفت که مشاهدات بدست آمده

نشان داد جاذب تهیه شده قابلیت بازیابی بالایی داشته، بطوریکه پس از ۱۰ بار استفاده، همچنان خصوصیات جذبی و مغناطیسی خود را حفظ نموده است.

۳-۷-۱۱ آینده‌نگری

با توجه به خصوصیات مناسب جاذب مانند اندازه ذرات در حد نانومتر، مساحت سطحی بالا (بیش از $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)، حجم حفرات بالا، یکنواختی اندازه ذرات، پایداری بالای آن که در دما و فشار بالا سنتز شد، می‌توان قابلیت آن را در استفاده‌های دیگر نظیر کاتالیزور مورد بررسی قرار داد. همچنین پیشنهاد می‌گردد قابلیت تهیه صنعتی جاذب MZ و استفاده آن در صنعت مورد بررسی قرار گیرد.

پیوست

جدول (۱-۳ پیوست) بررسی تاثیر pH بر میزان حذف سرب و کادمیم

pH	R % Pb	R % Cd
۲/۰	۱۰/۱	۲/۸
۳/۰	۲۸/۱	۸/۳
۴/۰	۶۰/۰	۱۸/۶
۴/۵	۷۱/۶	۲۰/۷
۵/۰	۷۸/۴	۲۲/۲
۵/۳	۸۱/۱	۲۳/۴
۵/۵	۸۴/۰	۲۴/۳

جدول (۲-۳) مقادیر ثابت‌های تشکیل رسوب هیدروکسید فلزات در دمای $25/0^{\circ}\text{C}$.

ترکیب	فرمول	ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری
سرب هیدروکسید	Pb(OH)_2	$10^{-20} * 1/43$
کادمیم هیدروکسید	Cd(OH)_2	$10^{-15} * 5/43$
روی هیدروکسید	Zn(OH)_2	$10^{-17} * 1/2$
نیکل هیدروکسید	Ni(OH)_2	$10^{-16} * 5/48$

جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی تغییرات مقدار حذف فلز و مقدار ظرفیت جاذب با تغییر مقدار جاذب.

مقدار جاذب (گرم)	R% (Pb)	R% (Cd)	q_e (Pb)	q_e (Cd)
۰/۰۲۵	۳۵/۲	۹/۰	۳۵/۲	۹/۰
۰/۰۵۰	۵۱/۰	۱۴/۴	۲۵/۵	۷/۲
۰/۱۰۰	۸۳/۸	۲۴/۳	۲۰/۹	۶/۱
۰/۱۵۰	۹۰/۸	۳۸/۱	۱۵/۱	۶/۴
۰/۲۰۰	۹۶/۴	۴۳/۴	۱۲/۱	۵/۴
۰/۳۰۰	۹۸/۴	۴۸/۹	۸/۲	۴/۱
۰/۴۰۰	۹۹/۴	۵۱/۱	۶/۲	۳/۲

جدول (۳-۴) پیوست) تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز سرب در سیستم تک جزئی.

C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e	R
۰	۰	۰	۰
۲۵/۰	۱/۰	۱۲/۰	۹۶/۰
۵۰/۰	۸/۷	۲۰/۶	۸۲/۶
۷۵/۰	۲۲/۷	۲۶/۲	۶۹/۷
۱۰۰/۰	۴۵/۸	۲۷/۱	۵۴/۲
۱۵۰/۰	۸۴/۰	۳۳/۰	۴۴/۰
۲۰۰/۰	۱۲۹/۶	۳۵/۲	۳۵/۲

جدول (۳-۵) پیوست) تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز کادمیم در سیستم تک جزئی.

C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R
۰	۰	۰	۰
۲۵/۰	۱۰/۴	۷/۳	۵۸/۴
۵۰/۰	۲۹/۰	۱۰/۵	۴۲/۰
۷۵/۰	۵۳/۴	۱۰/۸	۲۸/۸
۱۰۰/۰	۷۷/۰	۱۱/۵	۲۳/۰
۱۵۰/۰	۱۲۴/۰	۱۳/۰	۱۷/۳
۲۰۰/۰	۱۷۲/۵	۱۳/۸	۸/۸

جدول (۳-۶ پیوست) تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز سرب در سیستم

دوجزئی.

C_{0-Pb} (mg L ⁻¹)	C_{e-Pb} (mg L ⁻¹)	q_{e-Pb} (mg L ⁻¹)	C_{e-Cd} (mg L ⁻¹)
۰	۰	۰	-
۲۵/۰	۳/۲	۱۰/۹	۳۳/۱
۵۰/۰	۷/۰	۲۱/۵	۳۷/۹
۷۵/۰	۲۷/۵	۲۳/۸	۴۶/۰
۱۰۰/۰	۵۰/۰	۲۵/۰	۴۸/۲
۱۵۰/۰	۸۸/۸	۳۰/۶	۵۰/۰
۲۰۰/۰	۱۳۳/۱	۳۳/۴	۵۰/۰

جدول (۳-۷ پیوست) تغییرات میزان ظرفیت جذب جاذب در برابر تغییر غلظت تعادلی فلز کادمیم در سیستم

دوجزئی.

C_{0-Cd} (mg L ⁻¹)	C_{e-Cd} (mg L ⁻¹)	q_{e-Cd} (mg L ⁻¹)	C_{e-Pb} (mg L ⁻¹)
۰	۰	۰	-
۲۵/۰	۱۷/۹	۳/۶	۱/۹
۵۰/۰	۳۷/۹	۶/۰	۷/۰
۷۵/۰	۵۸/۲	۸/۴	۱۳/۲
۱۰۰/۰	۸۴/۸	۷/۶	۱۶/۷
۱۵۰/۰	۱۳۳/۰	۸/۵	۲۱/۲
۲۰۰/۰	۱۸۲/۶	۸/۷	۲۵/۲

جدول (۳-۸ پیوست) نتایج حاصل از بررسی سینتیک شبه مرتبه اول فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با

غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر میلی لیتر سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما ۲۵ °C.

زمان (دقیقه)	C_e (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
۰	۵۰/۰	۰	۲۷/۴	۱/۴۴
۲/۰	۱۷/۰	۱۶/۵	۱۱/۰	۱/۰۴
۵/۰	۱۲/۵	۱۸/۷	۸/۷	۰/۹۴۰
۱۰/۰	۹/۴	۲۰/۳	۷/۲	۰/۸۵۴
۱۵/۰	۸/۷	۲۰/۶	۶/۸	۰/۸۳۴
۳۰/۰	۸/۲	۲۰/۹	۶/۶	۰/۸۱۸

جدول (۳-۹ پیوست) نتایج حاصل از بررسی سینتیک شبه مرتبه دوم فلز سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با

غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر میلی لیتر سرب، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما ۲۵ °C.

زمان (دقیقه)	C_e (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)	t/q_t
۰	۵۰/۰	۰	۰
۲/۰	۱۷/۰	۱۶/۵	۰/۱۲
۵/۰	۱۲/۵	۱۸/۷	۰/۲۷
۱۰/۰	۹/۴	۲۰/۳	۰/۴۹
۱۵/۰	۸/۷	۲۰/۶	۰/۷۳
۳۰/۰	۸/۲	۲۰/۹	۱/۴۳

جدول (۳-۱۰) پیوست) نتایج حاصل از بررسی سینتیک شبه مرتبه اول فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با

غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر میلی لیتر کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما °C ۲۵.

زمان (دقیقه)	C_e (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
۰	۵۰/۰	۰	۲۷/۴	۱/۴۴
۲/۰	۳۶/۶	۶/۷	۲۰/۸	۱/۳۲
۵/۰	۳۱/۹	۹/۰	۱۸/۴	۱/۲۶
۱۰/۰	۳۰/۰	۱۰/۰	۱۷/۴	۱/۲۴
۱۵/۰	۲۹/۱	۱۰/۴	۱۷/۰	۱/۲۳
۳۰/۰	۲۹/۰	۱۰/۵	۱۶/۹	۱/۲۳

جدول (۳-۱۱) پیوست) نتایج حاصل از بررسی سینتیک شبه مرتبه دوم فلز کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با

غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر میلی لیتر کادمیم، مقدار جاذب ۰/۱۰۰ گرم، pH=۵/۳، دما °C ۲۵.

زمان (دقیقه)	C_e (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)	t/q_t
0	۵۰/۰	۰	۰
2	۳۶/۶	۶/۷	۰/۳۰
5	۳۱/۹	۹/۰	۰/۵۵
10	۳۰/۰	۱۰/۰	۱/۰
15	۲۹/۱	۱۰/۴	۱/۴۴
30	۲۹/۰	۱۰/۵	۲/۸۶

جدول (۳-۱۲) پیوست) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان خردایش آسیاب گلوله‌ای بر روی ظرفیت جذب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مقدار جاذب 1 g L^{-1} ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$.

مقدار ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	زمان آسیاب (دقیقه)
۸/۳	۰
۱۳/۹	۲۰
۲۰/۶	۴۰
۲۴/۰	۶۰
۲۵/۴	۸۰

جدول (۳-۱۳) پیوست) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان حذف فلز و ظرفیت جذب جاذب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت $50/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما 25°C و $\text{pH} = 5/3$.

مقدار جاذب (g L^{-1})	R%	Q (mg g^{-1})
۰/۱۲۵	۱۹/۵	۷۴/۰
۰/۲۵۰	۳۱/۰	۶۳/۹
۰/۵۰۰	۴۲/۰	۴۲/۰
۱/۰۰	۵۰/۰	۲۵/۰
۲/۰۰	۷۸/۰	۱۷/۰
۳/۰۰	۹۰/۰	۱۵/۰
۴/۰۰	۹۸/۰	۱۲/۲

جدول (۳-۱۴-پیوست) نتایج حاصل از تغییرات ظرفیت جذب جاذب بصورت تابعی از زمان در غلظت های اولیه ۲۵/۰، ۵۰/۰، ۷۵/۰، ۱۰۰/۰ و ۱۵۰/۰ mg L⁻¹ فلز سرب. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، مقدار جاذب ۲/۰ g L⁻¹، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C و pH= ۵/۳.

زمان (دقیقه)	q _e (25 mg L ⁻¹)	q _e (50 mg L ⁻¹)	q _e (75 mg L ⁻¹)	q _e (100 mg L ⁻¹)	q _e (150 mg L ⁻¹)
۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱/۰	۱۱/۰	۱۵/۰	۱۶/۰	۱۵/۰	۲۴/۰
۲/۰	۱۱/۹	۱۶/۷	۱۹/۲	۱۹/۰	۲۷/۵
۳/۰	۱۲/۱	۱۶/۹	۲۰/۵	۲۱/۰	۲۷/۷
۴/۰	۱۲/۱	۱۷/۰	۲۱/۰	۲۲/۵	۲۸/۰
۶/۰	۱۲/۱	۱۷/۰	۲۱/۰	۲۳/۰	۲۸/۰

جدول (۳-۱۵-پیوست) بررسی تاثیر دما بر ظرفیت جذب جاذب در غلظت های مختلف. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، مقدار جاذب ۲/۰ g L⁻¹، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه و pH= ۵/۳.

C ₀ (mg L ⁻¹)	q _e (۲۵ °C)	q _e (۵۰ °C)	q _e (۷۵ °C)
۵۰/۰	۱۹/۰	۱۹/۰	۲۰/۹
۱۰۰/۰	۲۱/۵	۲۵/۰	۲۷/۵
۱۵۰/۰	۲۸/۰	۳۲/۵	۳۶/۰

جدول (۳-۱۶-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تغییرات غلظت اولیه فلز سرب بر روی میزان حذف آن برای بررسی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، مقدار جاذب $g L^{-1}$ ۲/۰، زمان التراسونیک ۴/۰ دقیقه، دما $^{\circ}C$ ۲۵ و $pH= 5/3$.

C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R %	C_e/q_e
۲۵/۰	۰/۷۵	۱۲/۱	۹۷/۰	۰/۰۶۲
۵۰/۰	۱۱/۰	۱۹/۵	۷۸/۰	۰/۰۶۵
۷۵/۰	۳۳/۰	۲۱/۰	۵۶/۰	۱/۵۷
۱۰۰/۰	۵۴/۰	۲۳/۰	۴۶/۰	۲/۳۵
۱۵۰/۰	۹۴/۵	۲۷/۸	۳۷/۰	۳/۳۸

جدول (۳-۱۷-پیوست) نتایج حاصل از تغییرات ظرفیت جذب در برابر تغییرات زمان. شرایط جذب: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، مقدار جاذب $g L^{-1}$ ۲/۰، زمان التراسونیک ۶/۰ دقیقه، دما $^{\circ}C$ ۲۵ و $pH= 5/3$.

زمان (دقیقه)	q_t (mg g ⁻¹)
۰	۰
۰/۵	۱۳/۲
۱/۰	۱۵/۰
۲/۰	۱۶/۴
۴/۰	۱۷/۰
۵/۰	۱۷/۰
۶/۰	۱۷/۰

جدول (۳-۱۸-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر pH بر میزان حذف همزمان سه فلز سنگین. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۲۰۰/۰ mg جذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما 25°C .

pH	R%(Cd)	R%(Ni)	R%(Zn)
۲/۰	۰	۵/۵	۰
۳/۰	۱۰/۸	۱۵/۵	۷/۱
۴/۰	۳۰/۴	۲۳/۳	۲۴/۷
۵/۰	۵۱/۴	۲۵/۰	۴۳/۵
۶/۴	۷۰/۷	۴۶/۳	۶۶/۰
۷/۲	۷۶/۰	۵۳/۰	۷۰/۰
۷/۵	۸۰/۰	۵۶/۷	۷۳/۰

جدول (۳-۱۹-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر مقدار جذب بر میزان حذف همزمان سه فلز سنگین. شرایط: mL ۵۰/۰ محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). $\text{pH} = 7/0$ ، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما 25°C .

مقدار جذب (گرم بر لیتر)	R%(Cd)	R%(Ni)	R%(Zn)
۰	۰	۰	۰
۱/۰	۲۷/۵	۳۲/۰	۲۹/۴
۲/۰	۵۱/۷	۳۸/۰	۵۴/۱
۳/۰	۶۰/۵	۵۲/۰	۵۸/۳
۴/۰	۷۰/۷	۵۶/۶	۶۸/۳
۶/۰	۸۶/۳	۶۵/۰	۸۳/۵

جدول (۳-۲۰-پیوست) مقادیر اولیه مربوط به غلظتهای تعادلی برای بررسی ایزوترم لانگمویر مربوط به حذف سه فلز سنگین در سیستم تک جزئی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی، pH = ۷/۰، مقدار جاذب ۲۰۰/۰ mg، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، دما ۲۵ °C.

کادمیم		روی		نیکل	
C _e (mg L ⁻¹)	C _e /q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e /q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e /q _e
۰/۹	۰/۱۵	۳/۱	۰/۵۶	۷/۵	۱/۷۰
۶/۳	۰/۵۸	۱۵/۱	۱/۷۴	۱۹/۶	۲/۵۸
۱۶/۹	۱/۱۷	۲۷/۲	۲/۲۷	۳۶/۰	۳/۶۷
۲۶/۸	۱/۴۴	۴۷/۴	۳/۹۸	۸۸/۰	۹/۲۶

جدول (۳-۲۱-پیوست) مقادیر غلظت و ظرفیت جذب تعادلی در سیستم‌های دوجزئی.

ظرفیت جذب تعادلی نیکل	غلظت تعادلی نیکل	ظرفیت جذب تعادلی روی	غلظت تعادلی روی	ظرفیت جذب تعادلی کادمیم	غلظت تعادلی کادمیم	غلظت اولیه نیکل در سیستم دوجزئی (mg L ⁻¹)	غلظت اولیه روی در سیستم دوجزئی (mg L ⁻¹)	غلظت اولیه کادمیم در سیستم دوجزئی (mg L ⁻¹)	سیستم دوجزئی
۰	۰	۳/۸	۹/۸	۱۱/۴	۲۹/۶	۰	۱۰/۰	۹۰/۰	کادمیم-روی
۰	۰	۸/۰	۴۳/۰	۳/۲	۱۲/۱	۰	۲۵/۰	۷۵/۰	
۰	۰	۶/۲	۲۵/۰	۷/۴	۲۰/۶	۰	۵۰/۰	۵۰/۰	
۰	۰	۱۱/۲	۴۵/۴	۱/۴	۴/۶	۰	۷۵/۰	۲۵/۰	
۰	۰	۱/۹	۲/۳	۱۴/۶	۳۱/۶	۰	۹۰/۰	۱۰/۰	
۱/۸	۳/۰	۰	۰	۱۵/۸	۲۶/۸	۱۰/۰	۰	۹۰/۰	کادمیم-نیکل
۷/۱	۱۰/۵	۰	۰	۱۲/۰۲	۲۶/۹	۲۵/۰	۰	۷۵/۰	
۵/۹	۲۶/۵	۰	۰	۷/۸۵	۱۸/۶	۵۰/۰	۰	۵۰/۰	
۳/۶	۴۶/۶	۰	۰	۴/۲۴	۸/۰۵	۷۵/۰	۰	۲۵/۰	
۱۳/۵	۳۵/۹	۰	۰	۲/۰۲	۱/۹	۹۰/۰	۰	۱۰/۰	
۱/۰	۶/۰	۱۱/۰	۴۵/۸	۰	۰	۱۰/۰	۹۰/۰	۰	روی-نیکل
۲/۴	۱۵/۵	۹/۱	۳۸/۶	۰	۰	۲۵/۰	۷۵/۰	۰	
۴/۰	۳۴/۰	۶/۱	۲۵/۸	۰	۰	۵۰/۰	۵۰/۰	۰	
۷/۷	۴۴/۰	۳/۷	۱۰/۲	۰	۰	۷۵/۰	۲۵/۰	۰	
۱۰/۷	۴۷/۲	۱/۹	۲/۴	۰	۰	۹۰/۰	۱۰/۰	۰	

جدول (۳-۲۲-پیوست) مقادیر غلظت و ظرفیت جذب تعادلی در سیستم‌های سه‌جزئی برای محاسبه مقادیر k و ماکسیمم ظرفیت جذب کادمیم.

$C_e(\text{Cd})$	$q_{\text{max-Cd}} (\text{mg g}^{-1})$	$C_e(\text{Zn})$	$C_e(\text{Ni})$
۹/۹	۳/۸	۱۱/۵	۳۵/۰
۱۲/۱	۳/۲	۲۵/۸	۱۵/۰
۲۱/۲	۷/۲	۱۱/۷	۱۳/۰
۸۴/۰	۴/۰	۷۱/۰	۸۸/۰
۶/۷	۴/۶	۸/۲	۱۱/۸
۳۰/۸	۴/۸	۳۰/۴	۳۹/۰
۵۳/۶	۵/۳	۵۲/۹	۶۵/۲

جدول (۳-۲۳-پیوست) مقادیر غلظت و ظرفیت جذب تعادلی در سیستم‌های سه‌جزئی برای محاسبه مقادیر k و ماکسیمم ظرفیت جذب روی.

$C_e (\text{Zn})$	$q_{e-\text{Zn}} (\text{mg g}^{-1})$	$C_e (\text{Cd})$	$C_e (\text{Ni})$
۱۱/۵	۳/۴	۹/۹	۳۵/۰
۱۱/۸	۳/۳	۲۱/۲	۱۳/۰
۲۵/۸	۶/۱	۱۲/۱	۱۵/۰
۷۱/۰	۷/۳	۸۴/۰	۸۸/۰
۸/۲	۴/۲	۶/۷	۱۱/۸
۳۰/۴	۴/۹	۳۰/۸	۳۹/۰
۵۲/۹	۵/۵	۵۳/۶	۶۵/۲

جدول (۳-۲۴-پیوست) مقادیر غلظت و ظرفیت جذب تعادلی در سیستم‌های سه‌جزئی برای محاسبه مقادیر k و ماکسیمم ظرفیت جذب نیکل.

C_e (Ni)	q_{e-Ni} (mg g ⁻¹)	C_e (Cd)	C_e (Zn)
۱۳/۰	۳/۰	۲۱/۵	۱۱/۴
۱۵/۰	۲/۵	۱۲/۲	۲۵/۱
۳۵/۰	۳/۸	۹/۹	۱۱/۸
۸۸/۰	۳/۰	۸۴/۰	۷۰/۹
۶۵/۲	۲/۴	۵۳/۶	۵۲/۹
۳۹/۰	۲/۸	۳۰/۸	۳۰/۴
۱۱/۸	۳/۳	۶/۷	۸/۲

جدول (۳-۲۵-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (۲۵/۰ mg L⁻¹). $200/0$ mg جذب MWW. $pH = 7/0$.

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵ °C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰ °C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰ °C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۵۷/۰	۶۲/۴	۶۳/۰	۶۵/۱
۱/۰	۶۱/۳	۷۱/۰	۷۱/۸	۷۳/۲
۲/۰	۶۶/۷	۵۷/۸	۷۵/۵	۷۵/۳
۳/۰	۷۱/۰	۷۸/۰	۷۷/۹	۷۷/۴
۴/۰	۷۲/۱	۷۹/۰	۷۹/۵	۷۹/۶
۶/۰	۷۳/۲	۷۹/۱	۷۹/۹	۸۰/۰

جدول (۳-۲۶-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (۲۵/۰ mg L⁻¹). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW. pH = ۷/۰.

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵ °C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰ °C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰ °C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۴۸/۵	۵۷/۹	۸۵/۵	۶۳/۵
۱/۰	۵۷/۹	۶۳/۶	۶۷/۰	۷۲/۴
۲/۰	۶۲/۶	۶۷/۳	۷۱/۰	۷۶/۱
۳/۰	۶۳/۵	۷۰/۰	۷۲/۸	۷۷/۱
۴/۰	۶۴/۴	۷۱/۵	۷۳/۲	۷۷/۵
۶/۰	۶۷/۳	۷۱/۹	۷۴/۲	۷۸/۰

جدول (۳-۲۷-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف نیکل. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی (۲۵/۰ mg L⁻¹). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW. pH = ۷/۰.

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵ °C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰ °C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰ °C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۴۰/۵	۴۰/۰	۴۱/۶	۴۴/۰
۱/۰	۴۴/۶	۴۸/۰	۴۸/۹	۵۰/۰
۲/۰	۴۸/۷	۵۴/۰	۵۴/۴	۵۶/۰
۳/۰	۴۸/۷	۵۶/۰	۵۷/۸	۶۰/۰
۴/۰	۵۰/۸	۶۰/۰	۶۰/۵	۶۲/۰
۶/۰	۵۲/۸	۶۰/۰	۶۰/۹	۶۲/۰

جدول (پیوست-۳-۲۸) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول

حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). جذب $200/0 \text{ mg}$ ، $\text{pH} = 7/0$ ، MWW

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای 25°C	درصد حذف فلز در دمای 50°C	درصد حذف فلز در دمای 60°C	درصد حذف فلز در دمای 75°C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۳۲/۲	۳۱/۳	۳۴/۰	۴۲/۰
۱/۰	۲۹/۷	۳۷/۷	۴۰/۰	۴۷/۴
۲/۰	۳۲/۹	۳۹/۹	۴۱/۰	۴۹/۰
۳/۰	۳۷/۲	۴۱/۵	۴۳/۰	۵۰/۱
۴/۰	۳۸/۳	۴۲/۰	۴۵/۰	۵۰/۶
۶/۰	۳۸/۳	۴۲/۰	۴۶/۰	۵۰/۶

جدول (۳-۲۹-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی

یونهای کادمیم، نیکل و روی ($50/0 \text{ mg L}^{-1}$). جذب $200/0 \text{ mg}$ ، $\text{pH} = 7/0$ ، MWW

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای 25°C	درصد حذف فلز در دمای 50°C	درصد حذف فلز در دمای 60°C	درصد حذف فلز در دمای 75°C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۴۸/۵	۵۷/۹	۵۸/۵	۶۳/۵
۱/۰	۵۷/۹	۶۳/۶	۶۷/۰	۷۲/۴
۲/۰	۶۲/۶	۶۷/۳	۷۱/۰	۷۶/۱
۳/۰	۶۳/۵	۷۰/۰	۷۲/۸	۷۷/۱
۴/۰	۶۴/۴	۷۱/۵	۷۳/۲	۷۷/۵
۶/۰	۶۷/۳	۷۱/۹	۷۴/۲	۷۸/۰

جدول (۳-۳۰- پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف نیکل. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول

حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($۵۰/۰ \text{ mg L}^{-1}$). جذب $۲۰۰/۰ \text{ mg}$ ، $\text{pH} = ۷/۰$ ، MWW

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵°C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۹/۷	۱۳/۸	۱۷/۲	۲۶/۲
۱/۰	۱۵/۹	۲۰/۰	۲۱/۳	۳۲/۳
۲/۰	۱۷/۹	۲۲/۱	۲۳/۷	۳۴/۴
۳/۰	۲۰/۰	۲۴/۰	۲۶/۱	۳۶/۴
۴/۰	۲۱/۰	۲۶/۰	۲۸/۰	۳۸/۵
۶/۰	۲۲/۰	۲۶/۲	۲۸/۱	۳۸/۵

جدول (۳-۳۱- پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول

حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($۷۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$). جذب ۲۰۰ mg ، $\text{pH} = ۷/۰$ ، MWW

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵°C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۱۷/۷	۲۰/۲	۲۱/۳	۲۶/۶
۱/۰	۲۴/۸	۲۵/۲	۲۵/۳	۳۳/۴
۲/۰	۲۷/۳	۲۸/۸	۲۹/۳	۳۵/۹
۳/۰	۲۸/۴	۲۹/۸	۳۰/۷	۳۶/۰
۴/۰	۲۸/۵	۳۰/۰	۳۲/۰	۳۶/۰
۶/۰	۲۸/۵	۳۰/۰	۳۲/۰	۳۶/۰

جدول (۳-۳۲-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی

یونهای کادمیم، نیکل و روی ($۷۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$). جاذب ۲۰۰ mg ، $\text{pH} = ۷/۰$ ، MWW

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵°C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۲۵/۱	۳۰/۳	۴۶/۳	۵۰/۹
۱/۰	۳۳/۶	۳۶/۸	۴۹/۷	۵۵/۶
۲/۰	۳۵/۹	۴۰/۱	۵۰/۶	۵۷/۹
۳/۰	۳۸/۲	۴۱/۵	۵۲/۳	۵۸/۴
۴/۰	۳۹/۲	۴۲/۰	۵۳/۲	۵۸/۵
۶/۰	۳۹/۲	۴۲/۰	۵۳/۲	۵۸/۵

جدول (۳-۳۳-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان حذف نیکل. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول

حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($۷۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$). جاذب ۲۰۰ mg ، $\text{pH} = ۷/۰$ ، MWW

زمان (دقیقه)	درصد حذف فلز در دمای ۲۵°C	درصد حذف فلز در دمای ۵۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۶۰°C	درصد حذف فلز در دمای ۷۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۴/۳	۷/۰	۱۱/۰	۱۹/۳
۱/۰	۸/۴	۹/۷	۱۵/۱	۲۴/۸
۲/۰	۱۲/۵	۱۲/۵	۱۸/۳	۲۷/۵
۳/۰	۱۳/۰	۱۳/۸	۲۰/۲	۲۸/۹
۴/۰	۱۳/۰	۱۴/۰	۲۰/۶	۲۹/۰
۶/۰	۱۳/۰	۱۴/۰	۲۰/۷	۲۹/۰

جدول (۳-۳۴-پیوست) داده‌های مربوط به نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه اول جذب یون کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($۲۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$). $۲۰۰/۰ \text{ mg}$ جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، $\text{pH} = ۷/۰$.

زمان (دقیقه)	$q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
۰	۰	۴/۶	۰/۶۶
۰/۵	۳/۶	۱/۰	۰۰۸۶/۰
۱/۰	۳/۸	۰/۷۵	-۰/۱۲
۲/۰	۴/۲	۰/۴۱	-۰/۳۹
۳/۰	۴/۴	۰/۱۴	-۰/۸۵
۴/۰	۴/۵	۰/۰۷	-۱/۱۵
۶/۰	۴/۶	۰	-

جدول (۳-۳۵-پیوست) داده‌های مربوط به نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه اول جذب یون روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($۲۵/۰ \text{ mg L}^{-1}$). $۲۰۰/۰ \text{ mg}$ جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، $\text{pH} = ۷/۰$.

زمان (دقیقه)	$q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
۰	۰	۴/۲	۰/۶۲
۰/۵	۳/۰	۱/۲	۰/۰۶۸
۱/۰	۳/۶	۰/۵۸	-۰/۰۲۴
۲/۰	۳/۹	۰/۲۹	-۰/۵۴
۳/۰	۴/۰	۰/۲۳	-۰/۶۴
۴/۰	۴/۰	۰/۱۸	-۰/۷۴
۶/۰	۴/۲	۰	-

جدول (۳-۳۶-پیوست) داده‌های مربوط به نمودارهای سینتیکی جذب یون نیکل. شبه مرتبه اول. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$.

زمان (دقیقه)	$q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
۰	۰	۳/۳	۰/۵۲
۰/۵	۲/۵	۰/۷۷	-۰/۱۱
۱/۰	۲/۸	۰/۵۱	-۰/۲۹
۲/۰	۳/۰	۰/۲۶	-۰/۵۹
۳/۰	۳/۰	۰/۲۶	-۰/۵۹
۴/۰	۳/۲	۰/۱۲	-۰/۹۰
۶/۰	۳/۳	۰	-

جدول (۳-۳۷-پیوست) داده‌های مربوط به نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب یون کادمیم. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$.

زمان (دقیقه)	q_t	t/q_t
۰	۰	۰
۰/۵	۳/۶	۰/۱۴
۱/۰	۳/۸	۰/۲۶
۲/۰	۴/۲	۰/۴۸
۳/۰	۴/۴	۰/۶۸
۴/۰	۴/۵	۰/۸۹
۶/۰	۴/۶	۱/۳۱

جدول (۳-۳۸-پیوست) داده‌های مربوط به نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب یون روی. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$.

زمان (دقیقه)	q_t	t/q_t
۰	۰	۰
۰/۵	۳/۰	۰/۱۷
۱/۰	۳/۶	۰/۲۸
۲/۰	۳/۹	۰/۵۱
۳/۰	۴/۰	۰/۷۶
۴/۰	۴/۰	۱/۰۰
۶/۰	۴/۲	۱/۴۳

جدول (۳-۳۹-پیوست) داده‌های مربوط به نمودارهای سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب یون نیکل. شرایط: ۵۰/۰ mL محلول حاوی یونهای کادمیم، نیکل و روی ($25/0 \text{ mg L}^{-1}$). ۲۰۰/۰ mg جاذب MWW، زمان هم زدن ۶/۰ دقیقه، $\text{pH} = 7/0$.

زمان (دقیقه)	q_t	t/q_t
۰	۰	-
۰/۵	۲/۵	۰/۲۰
۱/۰	۲/۸	۰/۳۶
۲/۰	۳/۰	۰/۶۶
۳/۰	۳/۰	۰/۹۹
۴/۰	۳/۲	۱/۲۶
۶/۰	۳/۳	۱/۸۲

جدول (۳-۴۰-پیوست) نتایج حاصل از بررسی تاثیر pH بر میزان حذف فلز. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب ۲۰۰/۰ و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲۵/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۱۰/۰ دقیقه.

pH	R% (Pb)	R% (Cd)
۲/۰	۰	۰
۳/۰	۸/۰	۵/۰
۴/۰	۵۳/۰	۸/۰
۴/۵	۵۹/۰	۱۰/۰
۵/۰	۶۸/۰	۱۲/۰
۵/۵	۷۳/۰	۱۳/۰

جدول (۳-۴۱-پیوست) مقادیر غلظت‌های تعادلی مربوط به یونهای سرب و کادمیم در سیستم دو جزئی. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت متغیر سرب ($150/0-400/0 \text{ mg L}^{-1}$) و کادمیم ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۱۰/۰ دقیقه و $\text{pH} = 5/4$.

$C_0(\text{Pb})$	$C_e(\text{Pb})$	$C_e(\text{Cd})$	$q_e(\text{Pb})$	C_e/q_e
۱۵۰/۰	۰	۷/۴	۱۵۰/۰	۰
۲۰۰/۰	۰/۳	۹/۳	۱۹۹/۷	۰/۰۱۵
۲۵۰/۰	۳/۸	۳۷/۰	۲۴۶/۲	۰/۰۱۵
۳۰۰/۰	۳۳/۸	۴۵/۴	۲۶۶/۲	۰/۱۳
۴۰۰/۰	۱۲۸/۸	۵۰/۰	۲۷۱/۲	۰/۴۷

جدول (۳-۴۲-پیوست) مقادیر غلظت‌های تعادلی مربوط به یونهای سرب و کادمیم در سیستم دو جزئی. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت متغیر کادمیم ($50/0-150/0 \text{ mg L}^{-1}$) و سرب ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰/۰ میلی گرم، زمان هم خوردن ۱۰/۰ دقیقه و $\text{pH} = 5/4$.

$C_0(\text{Cd})$	$C_e(\text{Cd})$	$C_e(\text{Pb})$	$q_e(\text{Cd})$	C_e/q_e
۵۰/۰	۹/۳	۰	۴۰/۷	۰/۲۳
۶۰/۰	۱۹/۶	۰/۶	۴۰/۴	۰/۴۹
۸۰/۰	۳۶/۳	۱/۱	۴۳/۷	۰/۸۳
۱۰۰/۰	۶۱/۵	۲/۸	۳۸/۵	۱/۶۰
۱۲۰/۰	۷۳/۷	۳/۳	۴۶/۳	۱/۵۹
۱۵۰/۰	۹۸/۸	۴/۲	۵۱/۲	۱/۹۳

- [1] Gupta V. K. and Suhas. (2009) "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review" **J. Environ. Manage.**, **90**, pp 2313-2342.
- [2] Ge F. Li M. Ye H. Zhao B. (2012) "Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles" **J. Hazard. Mater.**, **211-212**, pp 366-372.
- [3] Liang X. Xu Y. Sun G. Wang L. Sun Y. Qin X. (2009) "Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺" **Colloids and Surf. A.: Physicochem. Eng. Asp.**, **349**, pp 61-68.
- [4] Fu F. and W Qi. (2011) "Removal of heavy metal ions from waste waters: A review" **J. Environ. Manage.**, **92**, pp 407-418.
- [5] Gautam R. K. Mudhoo A. Lofrano G. Chattopadhyaya M. C. (2014) "Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration" **J. Environ. Chem. Engin.**, **2**, pp 239-259.
- [6] Juang R. S. Huang H. L. (2003) "Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors" **J. Membrane Sci.**, **213**, pp 125-135.
- [7] Febrianto J. Kosasih A. N. Sunarso J. Ju Y. H. Indraswati N. Ismadji S. (2009) "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies" **J. Hazard. Mater.**, **162**, pp 616-645.
- [8] Crini G. (2005) "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment" **Prog. Polym. Sci.**, **30**, pp 38-70.
- [9] Hossain M. A. Ngo H. H. Guo W. S. Nghiem L. D. Hai F. I. Vigneswaran S. Nguyen T. V. (2014) "Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions" **Bioresour. Technol.**, **160**, pp 79-88.
- [10] Langmuir L. (1918) "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum" **J. Am. Chem. Soc.**, **40**, pp 1361-1403.

- [11] Freundlich H. and Heller W. (1939) "The adsorption of cis- and trans-Azobenzene" **J. Am. Chem. Soc.**, **61**, pp 2228-2230.
- [12] Banerjee S. Mahesh C. C. Srivastava V. Sharmab Y. C. (2014) "Adsorption Studies of Methylene Blue onto Activated Saw Dust: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies" **Environ. Prog. Sustain.**, **33**, pp 790-799.
- [13] ح. حاجی حسین زاده، پایان نامه کارشناسی ارشد، "حذف رنگ بریلینت گرین از آب با استفاده از پوست گردو به روش جذب سطحی" شهر یور ۱۳۹۴، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [14] م. حیدر طائمه، پایان نامه کارشناسی ارشد، "حذف آلاینده های رنگی آلی و فلزی از پساب با استفاده از نانوپرلیت" تابستان ۱۳۹۰، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [15] Seliem M. K. and Komarneni S. (2016) "Equilibrium and kinetic studies for adsorption of iron from aqueous solution by synthetic Na-A zeolites: Statistical modeling and optimization" **Micropor. Mesopor. Mat.**, **228**, pp 266-274.
- [16] Abdulsalam A. S. Omar A. H. Abbas A. M. (2015) "Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution" **J. Saudi Chem. Society.**, **19**, pp 101-107.
- [17] Santasnachok C. Kurniawan W. Hinode H. (2015) "The use of synthesized zeolites from power plant rice husk ash obtained from Thailand as adsorbent for cadmium contamination removal from zinc mining" **J. Environ. Chem. Engin.**, **3**, pp 2115-2126.
- [18] Liu H. Peng S. Shu L. Chen T. Bao T. Frost R. L. (2013) "Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} " **Chemosphere.**, **91**, pp 1539-1546.
- [19] Volesky B. (2007) "Biosorption and me" **Water research.**, **41**, pp 4017-4029.
- [20] Ahmadpour A. Do D. D. (1995) "Characterization of modified activated carbons: Equilibria and dynamics studies" **Carbon.**, **33**, pp 1393-1398.
- [21] Ahmadpour A. Do D. D. (1996) "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation" **Carbon.**, **34**, pp 471-479.

- [22] Karabulut S. Karabakan A. Denizli A. Yurum Y. (2000) "Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals" **Sep. Purif. Technol.**, **18**, pp 177-184.
- [23] Nadeem R. Hanif M. A. Shaheen F. Perveen S. Zafar M. N. Iqbal T. (2008) "Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption" **J. Hazard. Mater.**, **150**, pp 335-342.
- [24] Marsh H. (1987) "Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons-a critique" **Carbon.**, **25**, pp 49-58.
- [25] Argun M. E. Dursun S. Karatas M. (2009) "Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark" **Desalination.**, **249**, pp 519-527.
- [26] Afkhami A. Madrakian T. Karimi Z. Amini A. (2007) "Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations" **Colloid. Surface. A.**, **304**, pp 36-40.
- [27] Xie R. Wang H. Chen Y. Jiang W. (2013) "Walnut shell-based activated carbon with excellent copper (II) adsorption and lower chromium (VI) removal prepared by acid-base modification" **Environ. Prog. Sustain.**, **32**, pp 688-696.
- [28] Pehlivan E. and Altun T. (2008) "Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell" **J. Hazard. Mater.**, **155**, pp 378-384.
- [29] Kazemipour M. Ansari M. Tajrobehkar S. Majdzadeh M. Reihani Kermani H. (2008) "Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone" **J. Hazard. Mater.**, **150**, pp 322-327.
- [30] Saadat S. and Karimi-Jashni A. (2011) "Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies" **Chem. Engin. J.**, **173**, pp 743-749.
- [31] Zhao X. T. Zeng T. Li X. Y. Hu Z. J. Gao H. W. Xie Z. (2012) "Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust" **Carbohydr. Polym.**, **89**, pp 185-192.

- [32] Wolfova R. Pertile E. Fecko P. (2013) "Removal of lead from aqueous solution by walnut shell" **J. Environ. Chem. Ecotoxic.**, **5**, pp 159-167.
- [33] Arvand M. and Hassannezhad M. (2014) "Magnetic core-shell Fe₃O₄@SiO₂/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode for amplified electrochemical sensing of uric acid" **Mater. Sci. Engin. C.**, **36**, pp 160-167.
- [34] Gaedi M. Mazaheri H. Khodadoust S. Hajati S. Purkait M. K. (2015) "Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon" **Spectrochim. Acta A.**, **135**, pp 479-490.
- [35] Azizi S. N. Ghasemi S. Amiripour F. (2014) "A new attitude to environment: Preparation of an efficient electrocatalyst for methanol oxidation based on Ni-doped P zeolite nanoparticles synthesized" **Electrochim. Acta.**, **137** pp 395-403.
- [36] Huo Z. Xu X. Lu Z. Song J. He M. Li Z. Wang Q. Yan L. (2012) "Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies" **Micropor. Mesopor. Mat.**, **158** pp 137.
- [37] Pal P. Das J. K. Das N. Bandyopadhyay S. (2013) "Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method" **Ultrason. Sonochem.**, **20**, pp 314-321.
- [38] Sathupunya M. Gularib E. Wongkasemjit S. (2002) "ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique" **J. Eur. Ceramic. Soc.**, **22**, pp 2305.
- [39] Nibou D. Mekatel H. Amokrane S. Barkat M. Trari M. (2010) "Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies" **J. Hazard. Mater.**, **173**, pp 637-646.
- [40] Santasnachok C. Kurniawan W. Hinode H. (2015) "The use of synthesized zeolites from power plant rice husk ash obtained from Thailand as adsorbent for cadmium contamination removal from zinc mining" **J. Environ. Chem. Engin.**, **3**, pp 2115-2126.
- [41] Yue Y. Liu H. Yuan P. Li T. Yu C. Bi H. Bao X. (2014) "From natural aluminosilicate minerals to hierarchical ZSM-5 zeolites: A nanoscale depolymerization-reorganization approach" **J. Catal.**, **319**, pp 200-210.

- [42] Purnomo C. W. Salim C. Hinode H. (2012) "Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash" **Micropor. Mesopor. Mater.**, **162**, pp 6-13.
- [43] Yue Y. Liuc H. Zhou Y. Bai Z. Bao X. (2016) Pure-phase zeolite beta synthesized from natural aluminosilicate minerals and its catalytic application for esterification. **Appl. Clay Sci.**, **126** pp 1-6.
- [44] Katsuki H. and Komarneni S. (2009) "Synthesis of Na-A and/or Na X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk" **J. Solid State Chem.**, **182**, pp 1749-1753.
- [45] Loiola A. R. Andrade J. C. R. A. Sasaki J. M. da Silva L. R. D. (2012) "Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener" **J. Colloid Interface Sci.**, **367**, pp 34-39.
- [46] EL-Mekkawi D. M and Selim M. M. (2014) "Removal of Pb²⁺ from water by using Na-Y zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources" **J. Environ. Chem. Eng.** **2**, pp 723-730.
- [47] Poursaberi T. Akbar V. Shoja S. M. R. (2015) "Application of Rh(III)-metalloporphyrin grafted Fe₃O₄ nanoparticles for the extraction of thiocyanate ions from aqueous solutions" **Iran. J. Chem. Chem. Eng.**, **34**, pp 41-49.
- [48] Fana L. Zhang Y. Luo C. Lu F. Qiu H. Sun M. (2012) "Synthesis and characterization of magnetic b-cyclodextrin-chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue" **Int. J. Biol. Macromol.**, **50**, pp 444-450.
- [49] Shariati S. Faraji M. Yamini Y. Rajabi A. A. (2011) "Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions" **Desalination.**, **270**, pp 160-165.
- [50] Yang N. Zhu S. Zhang D. Xu S. (2008) "Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal" **Mater. Lett.**, **62**, pp 645-647.
- [51] Khormaei M. Nasernejad B. Edrisi M. Eslamzadeh T. (2007) "Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue" **J. Hazard. Mater.**, **149**, pp 269-274.
- [52] Iftikhar A. R. Bhatti H. N. Hanif M. A. Nadeem R. (2009) "Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass" **J. Hazard. Mater.**, **161**, pp 941-947.

- [53] Kabbashi N. A. Atieh M. A. Al-Mamun A. Mirghami M. E. S. Alam M. D. Z. Yahya N. (2009) "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution" **J. Environ. Sci.**, **21**, pp 539-544.
- [54] Repo E. Warchol J. K. Kurniawan T. A. Sillanpaa M. E. T. (2010) "Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling" **Chem. Eng. J.**, **161**, pp 73-82.
- [55] Babel S. and Kurniawan T. A. (2004) "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan" **Chemosphere.**, **54**, pp 951-967.
- [56] Appel C. Ma L. Q. Dean Rhue R. Kennelley E. (2003) "Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility" **Geoderma.**, **113**, pp 77-93.
- [57] Pesquera C. Gonzalez F. Blanco C. Sanchez L. (2004) "Synthesis and characterization of lanthanum incorporated mesoporous molecular sieves" **Appl. Surf. Sci.**, **238**, pp 320-323.
- [58] Wu Q. You R. Clark M. Yu Y. (2014) "Pb(II) removal from aqueous solution by a low-cost adsorbent 2 dry desulfurization slag" **Appl. Surf. Sci.**, **314**, pp 129-137.
- [59] Mohan D. Singh P. Sarswat A. Steele H. P. Charles U. Pittman Jr. (2015) "Lead sorptive removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars" **J. Colloid. Interface. Sci.**, **448**, pp 238-250.
- [60] Bediako J. K. Wei W. Kim S. Yun Y. S. (2015) "Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber" **J. Hazard. Mater.**, **299**, pp 550-561.
- [61] Podder M. S. and Majumder C. B. (2015) "SD/MnFe₂O₄ composite, a biosorbent for As(III) and As(V) removal from wastewater: Optimization and isotherm study" **J. Mol. Liq.**, **212**, pp 382-404.
- [62] Huang W. Y. Li D. Liu Z. Q. Tao Q. Zhu Y. Yang J. Zhang Y. M. (2014) "Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents" **Chem. Eng. J.**, **236**, pp 191-201.

- [63] Sun X. Yang L. Li Q. Liu Z. Dong T. Liu H. (2015) "Polyethylenimine-functionalized poly(vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution" **Chem. Eng. J.**, **262**, pp 101-108.
- [64] Ashrafi M. Arab Chamjangali M. Bagherian G. Goudarzi N. (2017) "Application of linear and non-linear methods for modeling removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ impregnated onto walnut shell" **Spectrochim. Acta. A.**, **171**, pp 268-279.
- [65] Zhao D. Sheng G. Hu J. Chena C. Wang X. (2011) "The adsorption of Pb(II) on Mg₂Al layered double hydroxide" **Chem. Eng. J.**, **171**, pp 167-174.
- [66] Iqbal M. Saeed A. Zafar S. I. (2009) "FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste" **J. Hazard. Mater.**, **164**, pp 161-171.
- [67] Kaewsarn P. Yu Q. M. (2001) "Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp" **Environ. Pollut.**, **112**, pp 209-213.
- [68] Goksungur Y. Uren S. Guvenc U. (2005) "Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass" **Bioresour. Technol.**, **96**, pp 103-109.
- [69] Karnitz O. Jr. Alves Gurgel L. V. Perin de Melo J.C. Botaro V. R. Sacramento Melo T. M. de Freitas Gil R. P. Gil L. F. (2007) "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse" **Bioresour. Technol.**, **98**, pp 1291-1297.
- [70] Kumar U. and Bandyopadhyay M. (2006) "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk" **Bioresour. Technol.**, **97**, pp 104-109.
- [71] El-Sayed G. O. Dessouki H. A. Ibrahiem S. S. (2011) "Removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks" **Malaysian J. Anal. Sci.**, **15**, pp 8-21.
- [72] Azouaou N. Sadaoui Z. Djaafri A. Mokaddem H. (2010) "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics" **J. Hazard. Mater.**, **184**, pp 126-134.

[73] Ali S. Z. Athar M. Farooq U. Salman M. (2013) "Insight into equilibrium and kinetics of the binding of cadmium ions on radiation-modified straw from *Oryza sativa*" **J. Appl. Chem.**, 2013, pp 1-12.

[74] Tasar S. Kaya F. Ozer A. (2014) "Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies" **J. Environ. Chem. Eng.**, 2, pp 1018-1026.

[75] Mohamad Ibrahim M. N. Wan Ngah W. S. Norliyana M. S. Wan Daud W. R. Rafatullah M. Sulaiman O. Hashim R. (2010) "A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions" **J. Hazard. Mat.**, 182, pp 377-385.

[76] Cao J. S. Lin J. X. Fang F. Zhang M. T. Hu Z. R. (2014) "A new adsorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies" **Bioresour. Technol.**, 163, pp 199-205.

[77] Roosta M. Ghaedi M. Daneshfar A. Sahraei R. Asghari A. (2014) "Optimization of the ultrasonic assisted removal of methylene blue by gold nanoparticles loaded on activated carbon using experimental design methodology" **Ultrason. Sonochem.**, 21, pp 242-252.

[78] Roosta M. Ghaedi M. Daneshfar A. Sahraei R. (2014) "Experimental design based response surface methodology optimization of ultrasonic assisted adsorption of safranin O by tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon" **Spectrochim. Acta. A.**, 122, pp 223-231.

[79] Huang J. Ye M. Qu Y. Chu L. Chen R. He Q. Xu D. (2012) "Pb (II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15" **J. Colloid Interface Sci.**, 385, pp 137-146.

[80] Febrianto J. Natasia Kosasih A. Sunarso J. Ju Y. H. Indraswati N. Ismadji S. (2009) "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies" **J. Hazard. Mater.** 162, pp 616-645.

[81] Boroumand Jazi M. Arshadi M. Amiri M. J. Mousavi S. Gil A. (2014) "Kinetic and thermodynamic investigations of Pb(II) and Cd(II) adsorption on organo-functionalised SiO₂-Al₂O₃" **J. Colloid Interface Sci.**, 422, pp 16-24.

[82] Li Y. H. Wang S. G. Wei J. Q. Zhang X. F. Xu C. L. Luan Z. K. Wu D. H. Wei B. Q. (2002) "Lead adsorption on carbon nanotubes" **J. Chem. Phys. Let.**, 35, pp 263-266.

- [83] Li Y. H. Zhu Y. Zhao Y. Wu D. Luan Z. (2006) "Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution" **J. Diamond. Relat. Mater.** **15**, pp 90-94.
- [84] Blazquez G. Calero M. Ronda A. Tenorio G. Martin-Lara M. A. (2014) "Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone" **J. Ind. Eng. Chem.**, **20**, pp 2754-2760.
- [85] Krishnani K. K. Meng X. Christodoulatos C. Boddu V. M. (2008) "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk" **J. Hazard. Mat.**, **153**, pp 1222-1234.
- [86] Dissanayake D. M. R. E. A. Wijesinghe W. M. K. E. H. Iqbal S. S. Priyantha N. Iqbal M. C. M. (2016) "Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *Asplenium nidus L*" **Ecol. Eng.**, **88**, pp 237-241.
- [87] Sardella F. Gimenez M. Navas C. Morandi C. Deiana C. Sapag K. (2015) "Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium" **J. Environ. Chem. Eng.**, **3**, pp 253-260.
- [88] Tabaraki R. Nateghi A. Ahmady-Asbchin S. (2014) "Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology" **Int. Biodeterior. Biodegrad.**, **93**, pp 145-152.
- [89] Ma X. Cui W. Yang L. Yang Y. Chen H. Wang K. (2015) "Efficient biosorption of lead (II) and cadmium (II) ions from aqueous solutions by functionalized cell with intracellular CaCO_3 mineral scaffolds" **Bioresour. Technol.**, **185**, pp 70-78.
- [90] Wu S. Sun A. Zhai F. Wang J. Xu W. Zhang Q. Volinsky A. A. (2011) " Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation" **Mater. Let.**, **65**, pp 1882-1884.
- [91] Al-Rub F. A. A. El-Naas M. H. Al-Marzouqi A. M. (2006) "Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions" **Process Biochem.**, **41**, pp 457-464.

- [92] Singh A. Kumar D. Gaur J. P. (2007) "Copper(II) and lead(II) sorption from aqueous solution by nonliving biomass of *Spirogyra neglecta*" **Bioresour. Technol.**, **98**, pp 3622-3629.
- [93] Tovar-Gomez R. Moreno-Virgen M. R. Moreno-Perez J. Bonilla-Petriciolet A. Hernandez-Montoya V. Duran-Valle C. J. (2015) "Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems" **Chem. Eng. Res. Des.**, **93**, pp 755-772.
- [94] Mohan D. Pittman Jr C. U. Steele P. H. (2006) "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent" **J. Colloid Interface Sci.**, **297**, pp 489-504.
- [95] Park D. Yun Y. Park J. M. (2010) "The past, present, and future trends of biosorption" **Biotechnol. Bioprocess Eng.**, **15**, pp 86-102.
- [96] Nguyen T. A. H. Ngo H. H. Guo W. S. Zhang J. Liang S. Yue Q. Y. Li Q. Nguyen T. V. (2013) "Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater" **Bioresour. Technol.**, **148.**, pp 574-585.
- [97] Giri A. K. Patel R. Mandal S. (2012) "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* root biomass-derived activated carbon" **Chem. Eng. J.**, **185-186**, pp 71-81.
- [98] Banerjee K. Ramesh S. T. Nidheesh P. V. Bharathi K. S. (2012) "A novel agricultural waste adsorbent, watermelon shell for the removal of copper from aqueous solutions" **Iranica J. Energy Environ.**, **3**, pp 143-156.
- [99] Dong C. Zhang H. Pang Z. Liu Y. Zhang F. (2013) "Sulfonated modification of cotton linter and its application as adsorbent for high-efficiency removal of lead(II) in effluent" **Bioresour. Technol.**, **146**, pp 512-518.
- [100] Shuang C. Li P. Li A. Zhou Q. Zhang M. Zhou Y. (2012) "Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes" **water res.**, **46**, pp 4417-4426.
- [101] Safinejad A. Goudarzi N. Arab Chamjangali M. Bagherian G. (2017) "Effective simultaneous removal of Pb(II) and Cd(II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep" **Mater. Res. Express.**, **4**, pp 116104.

- [102] Ghaemi N. Madaeni S. S. Daraei P. Rajabi H. Zinadini S. Alizadeh A. Heydari R. Beygzadeh M. Ghouzivan S. (2015) "Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles" *Chem. Eng. J.*, 263, pp 101-12.
- [103] Tan W. C. Yap S. Y. Matsumoto A. Othman R. Yeoh F. Y. (2011) "Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaY from rice husk ash" *Adsorption.*, 17, pp 863-868.
- [104] Deng Y. Flury M. Harsh J. B. Felmy A. R. Qafoku O. (2006) "Cancrinite and sodalite formation in the presence of cesium, potassium, magnesium, calcium and strontium in Hanford tank waste simulants" *Applied Geochem.*, 21, pp 2049-2063.
- [105] Mirfendereski M. and Mohammadi T. (2016) "Effects of Synthesis Parameters on the Characteristics of NaA Type Zeolite Nanoparticles" RAN'16; Paper No. ICNNFC 113.
- [106] Pandey P. K. Sharma S. K. Sambhi S. S. (2015) "Removal of lead(II) from waste water on zeolite-NaX" *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, pp 2604-2610.
- [107] Rasouli M. Yaghobi N. Hafezi M. Rasouli M. (2012) "Adsorption of divalent lead ions from aqueous solution using low silica nano-zeolite X" *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, pp 1970-1976.
- [108] Ibrahim H. S. Jamil T. S. Hegazy E. Z. (2010) "Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models" *J. Hazard. Mater.*, 182, pp 842-847.
- [109] Kragovic M. Dakovic A. Sekulic Z. Trgo M. Ugrina M. Peric J. Gatta G. D. (2012) "Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite" *Appl. Surf. Sci.*, 258, pp 3667-3673.
- [110] Salem A. and Akbari Sene R. (2011) "Removal of lead from solution by combination of natural zeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent" *Chem. Eng. J.*, 174, pp 619-628.

Abstract

In the first part of this thesis, palm waste was used to remove both lead and cadmium elements. At first, the waste was crushed as much as possible. Then the magnetic adsorbent was prepared using iron (II) and iron (III) salts. This adsorbent effectively eliminated lead ions and also largely eliminated cadmium ions, so the adsorption capacity for these two elements was 35.39 and 14.03 mg g⁻¹, respectively.

In the second part, walnut shell waste was used to prepare a magnetic adsorbent. Due to the good brittleness of walnut shell, this waste was powdered by ball mill before activation. Magnetic adsorbent was prepared after activation using NaOH 0.1 M solution using iron (II) and iron (III) salts and this sorbent was used for removal of lead. Finally, after examining the parameters affecting the removal rate of the ions, isotherms and adsorption kinetics were investigated. The results showed that the adsorbent was able to adsorb lead ions during 4.0 minutes with a maximum adsorption capacity of 27.58 mg g⁻¹. The kinetics of adsorption also showed that the kinetics of the metal adsorption process followed the pseudo-second order kinetics ($R^2 = 0.9999$) the adsorbent recovery capability was also tested. The results of data analysis showed that the increase of surface area using ball mill has a great effect on increasing adsorption capability. Also, the results of adsorbent recovery showed that the prepared magnetic adsorbent retained its magnetic and removal capability after ten cycles of use.

In the third part of this thesis, a magnetic adsorbent was prepared using walnut wood waste for removal of cadmium, nickel, and zinc metals in single, binary and ternary systems. Adsorbent magnetization were performed with the same procedure as walnut shell magnetization. After investigation of the effect of different parameters on the amount of metal removal, the isotherms were obtained using the Langmuir isotherm, and also the Linest function in the Excel software. Finally, the recyclability of adsorbent was investigated. The results showed that After 10 times utilization, the sorbent preserved its characteristics without losing its metal removal and magnetic properties.

Finally, in the last part of this thesis, the preparation of zeolite adsorbent was carried out using the natural source of stem sweep. Initially, XRF analysis of the ash obtained from the stem sweep, showed that it contains 80% silica that can be extracted to make zeolite. Therefore, the content of ash silica obtained from stem sweep was extracted. To prepare

the magnetic adsorbent, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized separately. These nanoparticles were used together with sodium aluminate and extracted silica to synthesize magnetic zeolite. The effect of different variables on the synthesis of the adsorbent was investigated and optimized on the basis of optimum removal of the metal ions and the amount of adsorbent obtained. This zeolite was used to remove lead and cadmium in single, and binary systems. The effect of conditions affecting the adsorption were assessed and the isotherm and kinetic of adsorption process were also studied. The results showed that in single and binary systems, lead had the maximum adsorption capacity of 270.27 and 272.76 with $R^2 = 1.000$ and $R^2 = 0.999$, respectively. Maximum adsorption capacity of 112.36 and 57.91, with $R^2 = 0.9991$ and $R^2 = 0.9752$ was obtained for cadmium, respectively in single and binary systems. According to the results, it can be concluded that in the binary system containing Pb and Cd ions, the presence of Cd ions does not affect the adsorption of Pb ions. However, the presence of Pb ions has a decreasing effect on the Cd removal.

Keywords: Heavy metal removal, biosorbents, magnetic zeolite adsorbents, adsorption kinetic, adsorption isotherm.



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

PhD Dissertation in analytical chemistry

**Removal of heavy metals by low-cost natural adsorbents
modified with nanomagnetic particles**

By: Aboulghasem Safinejad

Supervisors:

Prof. Mansour Arab Chamjangali

Dr. Nasser Goudarzi

Advisor:

Dr. Ghadamali Bagherian

April 2018