

بررسی حذف یون‌های فلزات نیکل (+۲) و کادمیم (+۲) از محیط آبی به وسیله جاذب پلی آکریل آمیدی

مرضیه عابدپور^۱، بهاره کامیاب مقدس^{۲*}

۱- کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

پیام‌نگار: kamyab@iaushiraz.ac.ir

چکیده

امروزه با گسترش صنایع شیمیایی، شاهد ورود فلزات سنگین به آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها هستیم که قطعاً قرار گرفتن در معرض این فلزات با مسمومیت همراه است. در این پژوهش، جاذب پلیمری پلی آکریل آمید برای حذف هم‌زمان فلزات نیکل و کادمیم در محیط آبی سنتز و اثر پارامترهای مختلف بر حذف هم‌زمان این دو فلز بررسی شد. شرایط بهینه برای حذف هم‌زمان در pH ۴/۸۶ مقدار جاذب ۰/۱۶ گرم، مدت تماس ۶/۴۸ دقیقه و غلظت محلول‌های نیکل و کادمیم به ترتیب ۱۵/۰۱ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. همچنین درصد حذف در شرایط بهینه برای فلزات نیکل و کادمیم به ترتیب ۸۴/۵ و ۸۱/۰۳ تعیین شد. با توجه به نتایج این تحقیق، جاذب پلی آکریل آمید می‌تواند به عنوان جاذبی مؤثر در حذف هم‌زمان فلزات نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی استفاده شود.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۰۷

شماره صفحات: ۶ تا ۱۹

کلیدواژه‌ها: جاذب سطحی،

جاذب پلی آکریل آمید، حذف

هم‌زمانی، نیکل (+۲)، کادمیم (+۲)

۱. مقدمه

امروزه به دلیل افزایش جمعیت کره زمین و گسترش صنایع مختلف، شاهد ورود برخی فلزات سنگین سمی همچون نیکل، کادمیم، روی، آرسنیک، سرب، کروم و غیره به آب‌های زیرزمینی و محیط زیست و به دنبال آن، ورود به چرخه حیات از راه فاضلاب‌های شهری و همچنین فاضلاب‌ها و زباله‌های صنعتی است [۱]. قرار گرفتن در معرض این فلزات حتی در مقادیر کم می‌تواند فیزیولوژی انسانی و سامانه‌های زیستی را تحت تأثیر قرار دهد و خطری جدی محسوب

شود [۲ و ۳]. در میان فلزات سمی اشاره شده، کادمیم موجب مشکلات کلیوی، افزایش فشار خون، جهش ژنتیکی و سرطان می‌شود [۴]؛ علاوه بر این کادمیم در صنایع ذوب فلزات غیر آهنی، احتراق سوخت‌های فسیلی، زباله‌سوزها، کودهای شیمیایی و فاضلاب‌ها موجب آلودگی آب و خاک می‌شود [۵ و ۶]. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) کادمیم را به عنوان عامل کارسینوژنیک معرفی کرده است [۷]؛ همچنین این فلز عامل مهمی در نارسایی کلیه معرفی شده است [۸]. نیکل نیز یکی از فلزات سنگین و سمی است که بیشینه مجاز آن در آب آشامیدنی، ۰/۰۳ میلی گرم در لیتر تعیین شده است [۹]؛ این عنصر به وسیله سازمان

* شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی شیمی

پژوهش نشان داد که شرایط بهینه در pH برابر ۳، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان جاذب ۲۵۰ میلی‌گرم و زمان ۶ دقیقه ایجاد می‌شود [۲۱]. مسلماً حذف هم‌زمان دو فلز در مقایسه با کارهای مشابه که تنها روی یک نوع فلز یا فلزات به تفکیک، انجام شده، در بعد صنعتی اهمیت بیشتری داشته و تحقیقات درباره حذف دو فلز سنگین یا بیشتر، ارزش و اعتبار بیشتری خواهد داشت؛ بنابراین هدف این پژوهش بررسی میزان حذف فلزات نیکل و کادمیم به طور هم‌زمان از محیط آبی با استفاده از جاذب پلیمری سنتز شده با پایه آکریل امید است؛ همچنین در این تحقیق تأثیر pH، غلظت محلول حاوی یون‌های فلزی، مدت تماس با جاذب، مقدار جاذب بر جذب هم‌زمان نیکل و کادمیم و برهم‌کنش متقابل آن‌ها نیز بررسی شده است.

۲. روش تحقیق

۲-۱ سنتز جاذب

در این پژوهش همه مواد استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. مواد تشکیل‌دهنده پلی آکریل آمید شامل منومر آکریل آمید (C_3H_5NO) با جرم مولی ۷۱/۰۸ گرم بر مول و چگالی ۱/۱۳ گرم بر سانتی متر مکعب، آکریل آمید و ۲ متیل پروپان، ۲ سولفونیک اسید ($C_7H_{13}NO_4S$) که به اختصار (SO_3H) نامیده می‌شود، دارای جرم مولکولی ۲۰۷/۲۵ گرم بر مول، عامل شبکه‌ای‌کننده ان، ان متیل بیس آکریل آمید با فرمول شیمیایی ($C_7H_{10}N_2O_2$) با جرم مولکولی ۱۵۴/۱۷ گرم بر مول و بنزوئیل پروکساید آغازگر پلیمراسیون، با جرم مولکولی ۲۴۲/۲۳ گرم بر مول مطابق جدول (۱) توزین و همراه ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به بالن ته‌گرد ۲۵۰ سی سی انتقال داده شد؛ سپس سامانه رفلکس بسته شده روی بالن، روی همزن مغناطیسی و المنت گرمایی قرار داده شد تا مگنت ۲۵۰ میلی متری، مواد را در دمای ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس بهم بزند. واکنش پلیمریزاسیون ۵ ساعت با سرعت و دمای یکنواخت انجام شد [۲۲ و ۲۳]. پلیمر تهیه شده، درون آون خلاء در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد تا جاذب سنتز شده خشک شود. سپس نمونه، آسیاب و از الک آزمایشگاهی با مش ۲۰۰ عبور داده شد که در نهایت جاذب پودری مورد نظر که در شکل (۱) مشاهده می‌شود تهیه و برای استفاده آماده شد.

حفاظت محیط زیست و سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان به عنوان ماده‌ای سرطان‌زا شناخته شده است [۱۰] و به دلیل تجزیه‌ناپذیری، خاصیت تجمع‌پذیری دارد و وارد زنجیره غذایی شده و در قسمت‌های بدن موجودات زنده به ویژه در کبد و کلیه تجمع می‌یابد [۱۱] و موجب اختلال در عملکرد آن‌ها، اختلال در متابولیسم، آسیب به اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه می‌شود [۱۲]. بنابراین حذف آن از محیط‌های آبی ضروری است و همیشه مورد توجه محققین و متخصصین بوده است [۱۳]. روش‌های متنوعی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی وجود دارد [۱۴] که می‌توان به روش‌های غشایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، فتوکاتالیز و الکتروکالوگولاسیون اشاره کرد؛ این روش‌ها محدودیت‌هایی همچون زمان‌بر بودن و هزینه بالا دارند [۱۵]. در این میان، جذب سطحی، روشی مؤثر و سازگار با محیط زیست است که در سال‌های اخیر برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی استفاده شده است [۱۶]؛ همچنین این روش می‌تواند دو عامل مهم یعنی هزینه کم و درصد حذف بالا را با هم داشته باشد [۱۷ و ۱۸]. در این مورد می‌توان به پژوهش لقمان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ اشاره کرد که با استفاده از هیدروژل‌های پلیمری با ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی مناسب، یون‌های فلزات نیکل، کبالت، مس و کادمیم را حذف کردند. در این پژوهش، pH=۲ تا pH=۱۰ بررسی شد و مقدار pH بهینه ۷ به دست آمد. میزان حذف برای همه فلزات به طور جداگانه بالای ۷۵ درصد محاسبه شد [۱۹]. گاوری^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۷، فلز کادمیم دوظرفیتی را با استفاده از نانوجاذب پلیمری اکسید مس بررسی کردند؛ عملکرد این جاذب در pHهای مختلف، مقادیر متفاوتی از جاذب و زمان تماس، ارزیابی شد. سمیت سلولی نیز برای استفاده احتمالی در سطح صنعتی و تجاری ارزیابی شد [۲۰]. مانجالادوی^۳ و همکارش در سال ۲۰۱۷ در پژوهشی، حذف فلزات سنگین را از پساب‌های صنعتی به وسیله نانوجاذب کربن فعال مطالعه کردند. در این پژوهش از جاذب نانوذرات کربن فعال برای حذف یون‌های فلزات نیکل، کادمیم، کروم و سرب از فاضلاب صنعت باتری‌سازی، استفاده شد. پارامترهای بررسی شده در این پژوهش، میزان جاذب، مدت تماس، pH، غلظت اولیه یون‌های فلزی نیکل، کادمیم، کروم و سرب بود. نتایج این

1. Luqman A. (2018)
2. Gaurav B. (2017)
3. Manjuladevi M. (2017)

نیکل و کادمیم است که در حد فاصل فاز جامد جاذب پلیمری و فاز مایع، محلول آبی حاوی یون‌های فلزی، از فاز مایع حذف می‌شود و جاذب که بار سطحی منفی دارد می‌تواند بار مثبت یون‌های فلزی را در خود جمع‌آوری کند.

۴-۲ آزمایش‌ها

۴-۲-۱ روش بررسی جذب هم‌زمان یون‌های کادمیم و نیکل
آزمایش‌های جذب در یک سامانه ناپیوسته، تحت دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) و با استفاده از ۵۰ میلی لیتر محلول انجام شد. برای هم‌زدن یکنواخت محلول از حمام اولتراسونیک استفاده شد. در این مطالعه پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه محلول‌ها، زمان تماس، مقدار جاذب و pH، بر اساس مطالعات قبلی انجام‌شده درباره حذف کادمیم و نیکل با جاذب‌های سطحی در محدوده‌های مشخص، در نظر گرفته و بررسی شد. مطالعه تأثیر pH محیط بر جذب یون‌های فلزی در محدوده pH=۳ تا pH=۶ بررسی شد. برای مشخص کردن تأثیر مقدار جاذب بر جذب، مقدار جاذب در محدوده ۰/۰۰۸ تا ۰/۰۱۲ گرم بررسی شد. تأثیر غلظت مخلوط هم‌زمان نمک نیکل و کادمیم در محدوده ۱۵ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر تعیین و مدت زمان تماس محلول با جاذب، ۳ تا ۶ دقیقه مشخص شد و با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، مطابق جدول (۲) طراحی‌های مربوطه انجام شد. مدل انتخابی برای این طرح شامل ۵ فاکتور از نوع مرکب مرکزی است. این طرح شامل یک نقطه فاکتوریل مرکزی به عنوان مرکز مکعب است و رأس مکعب بر اساس فاصله از مرکز (۱+ و ۱-) کد شده است؛ نقاط آلفا نیز نقاط محوری طرح است که نرم‌افزار بر همین اساس، انتخاب‌های متفاوتی از آلفا را پیشنهاد داده است. در جدول (۲)، مشخصات مدل انتخابی و پارامترهای مؤثر بر آن نشان داده شده است. بازده آزمایش‌ها نیز در هر مرحله با استفاده از اعمال طراحی آزمایش انجام شده، مطابق جدول (۳) محاسبه شد. غلظت‌های اولیه و ثانویه محلول‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل پرکین المر (AA-۸۰۰) ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری و درصد حذف فلزات به وسیله جاذب، طبق فرمول (۱) محاسبه شد.

$$\% \text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

جدول ۱. مواد مورد استفاده در تهیه جاذب پلیمری.

ردیف	نام ماده	وزن (گرم)	توضیحات
۱	آکریل آمید	۴/۲۶	به عنوان مونومر و عامل پلیمرکننده
۲	آکریل آمید و ۲ متیل پروپان، ۲ سولفونیک اسید	۷/۲	گروه عاملی
۳	ان ان متیل بیس آکریل آمید	۰/۷۸	عامل شبکه‌ای‌کننده
۴	۰/۱۲۱	آغازگر واکنش	



شکل ۱. جاذب سنتز شده.

۴-۲-۲ آماده‌سازی محلول

برای آماده‌سازی محلول، ابتدا محلول پایه (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) به صورت جداگانه با حل کردن نمک نیکل و نمک کادمیم به میزان ۰/۲۴۷ گرم (۲۴۷ میلی گرم) و ۰/۱۳۷ گرم (۱۳۷ میلی گرم) در آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شد. محلول پایه برای تهیه محلول‌های رقیق‌تر و مشترک هر دو فلز استفاده شد. همچنین از محلول‌های HCL و NaOH برای تنظیم pH محلول‌ها استفاده شد.

۴-۲-۳ سازوکار عملیات جذب

فرایند جذب سطحی به انتقال جرم از یک فاز مایع به یک فاز جامد گفته می‌شود [۲۴]. در این پژوهش ماده جذب‌شونده، یون‌های فلزات

مربوط به ارتعاش کششی N-H و پیک با جذب 1544 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی از گروه آمین و پیک مشاهده شده در 1672 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O در گروه آمید و دو پیک با جذب 1446 cm^{-1} و 1184 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن S=O و پیک با جذب 1040 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن S=O در گروه سولفونات است. پیک مشاهده شده در 2956 cm^{-1} مربوط به -CH_3 موجود در گروه عاملی و پیک موجود در 632 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی S-O گروه عاملی است که در طیف پس از جذب ضعیف تر شده که نشان دهنده موفقیت آمیز بودن جذب فلزات نیکل و کادمیم به وسیله جاذب است [۲۵ و ۲۶].

۲-۳ نتایج حذف فلزات نیکل و کادمیم بر اساس طراحی آزمایش

بر اساس طرح آزمایش مرکب مرکزی برای ۴ متغیر مقدار جاذب، غلظت محلول، زمان تماس و pH آزمایش‌های مربوطه انجام و مقادیر پاسخ‌ها به صورت درصد بازیابی و حذف، طبق معادله (۱)، محاسبه و به عنوان پاسخ آزمایش در نظر گرفته شده است. این پاسخ‌ها همراه شدت جذب، در جدول (۳) آمده است.

در این معادله CO غلظت اولیه و Ce غلظت نهایی پس از فرایند جذب است.

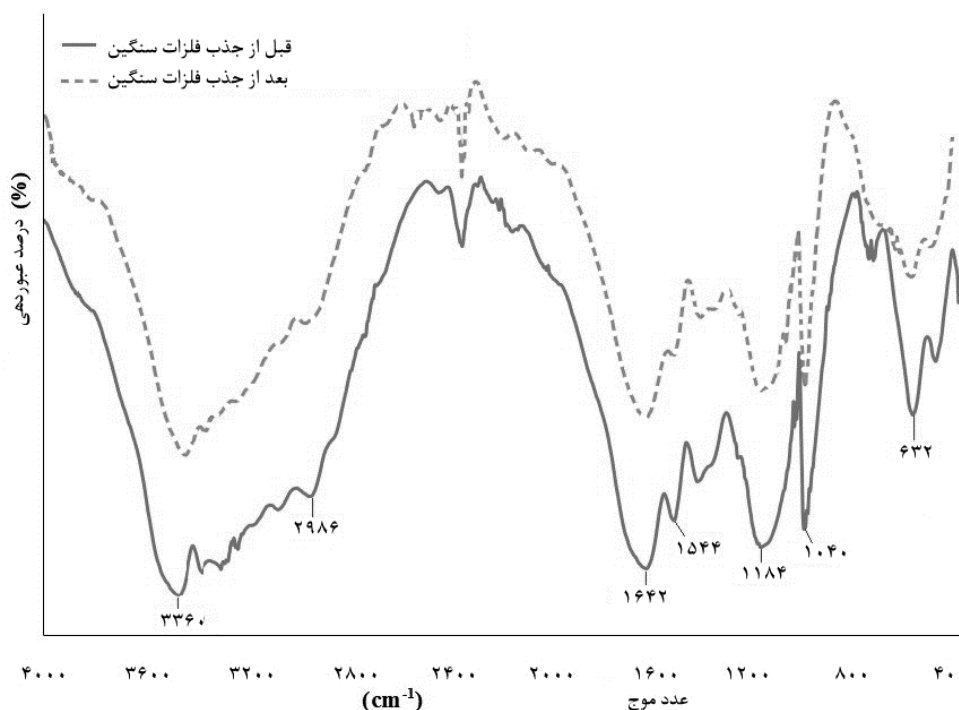
جدول ۲. طراحی مرکب مرکزی با ۴ عامل مؤثر.

	عامل‌ها	واحد	پایین (-)	مرکز (۰)	بالا (+)	-α	+α
A	غلظت نیکل	mg/L	۱۵	۲۰	۲۵	۱۰	۳۰
B	غلظت کادمیم	mg/L	۱۵	۲۰	۲۵	۱۰	۳۰
C	pH	---	۳	۴	۵	۲	۶
D	مقدار جاذب	g	۰/۰۰۸	۰/۰۱۲	۰/۰۱۶	۰/۰۰۴	۰/۰۲
E	زمان تماس	min	۳/۵	۵	۶/۵	۲	۸

۳. نتایج و تحلیل آن‌ها

۱-۳ مشخصه‌نگاری جاذب

با توجه به طیف FT-IR موجود در شکل (۲)، پیک با جذب متوسط و گاهی دو قله با پهنای برابر در ناحیه $3182-3536\text{ cm}^{-1}$



شکل ۲. طیف FT-IR جاذب.

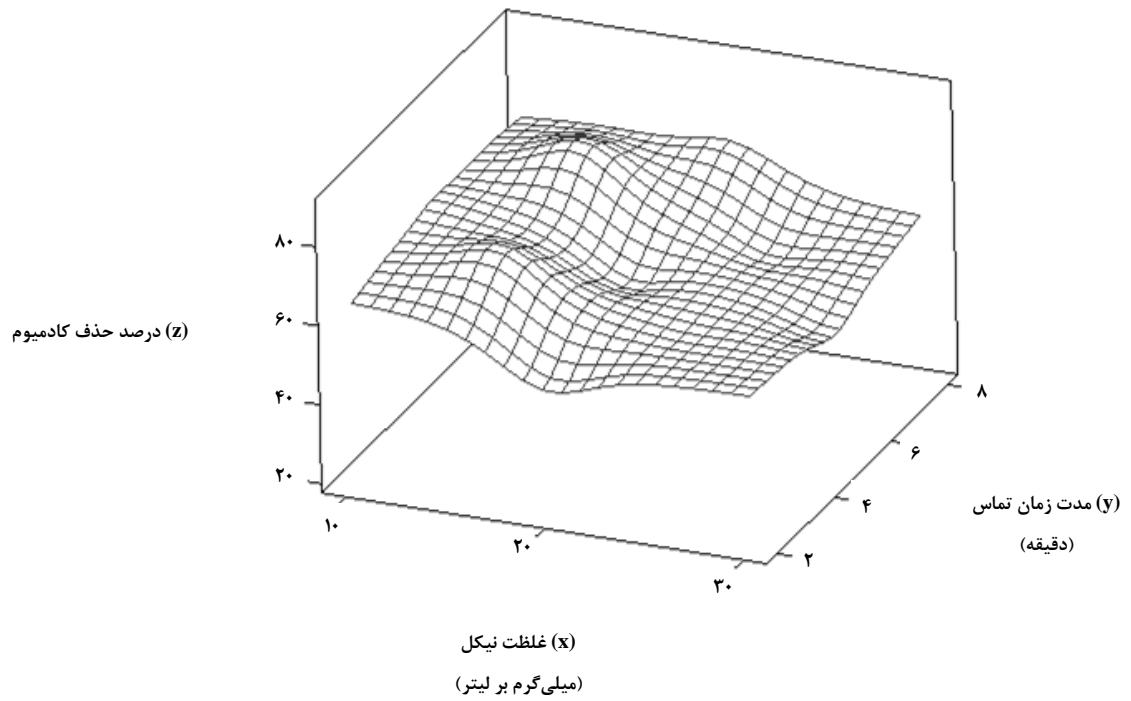
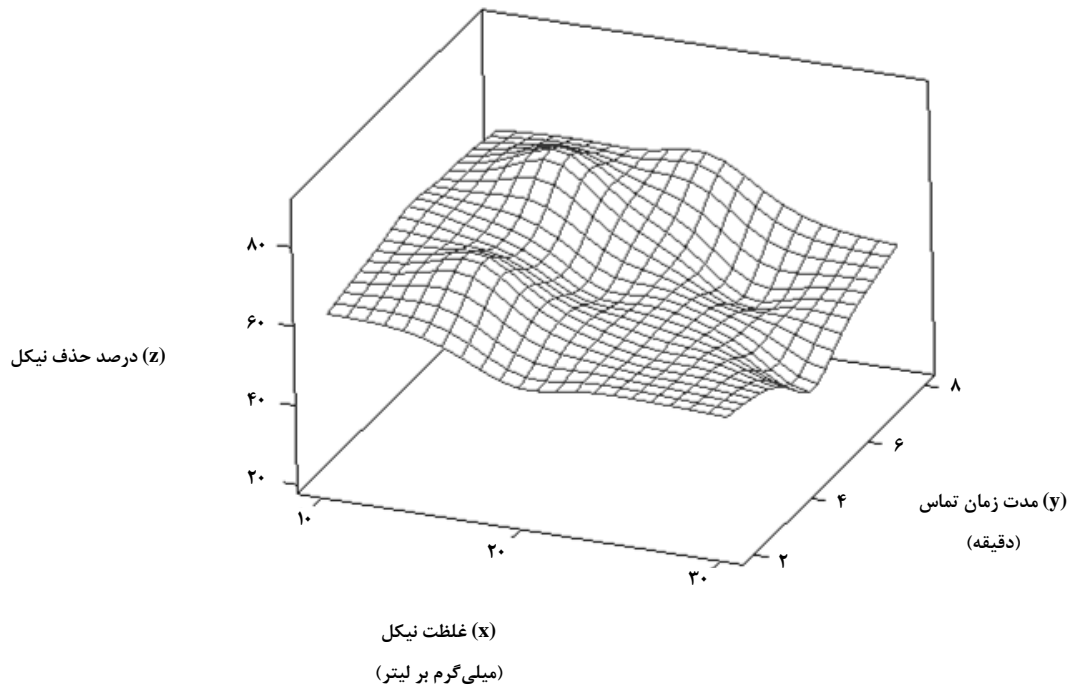
جدول ۳. طراحی مرکب مرکزی با ۴ عامل مؤثر و پاسخ‌های آن برای حذف یون‌های نیکل و کادمیم.

شدت جذب (میلی گرم یون جذب‌شده به میلی گرم جاذب)	پاسخ ۲: درصد حذف کادمیم	پاسخ ۱: درصد حذف نیکل	E زمان (min)	D مقدار جاذب (gr)	C pH	B غلظت کادمیم (mgr/L)	A غلظت نیکل (mgr/L)	Run
۰/۰۹۰	۵۶/۹۹	۵۷/۸۸	۳/۵۰	۰/۰۱۶	۳	۲۵	۲۵	۱
۰/۰۸۲	۶۳/۷۶	۶۸/۴۰	۵	۰/۰۱۲	۴	۲۰	۱۰	۲
۰/۰۹۸	۱۷/۴۴	۲۱/۶	۵	۰/۰۰۴	۴	۲۰	۲۰	۳
۰/۱۱۱	۶۴/۷۴	۶۷/۹۸	۸	۰/۰۱۲	۴	۲۰	۲۰	۴
۰/۰۶۹	۳۵/۵۱	۴۶/۸۶	۵	۰/۰۱۲	۲	۲۰	۲۰	۵
۰/۱۱۱	۵۱/۶۴	۵۵/۲۷	۵	۰/۰۱۲	۴	۳۰	۲۰	۶
۰/۰۸۴	۴۵/۴۵	۳۷/۱۵	۵	۰/۰۱۲	۴	۲۰	۳۰	۷
۰/۱۰۲	۳۳/۶۸	۳۱/۶۴	۳/۵۰	۰/۰۰۸	۵	۲۵	۲۵	۸
۰/۰۷۹	۴۴/۱۴	۵۰/۲۲	۲	۰/۰۱۲	۴	۲۰	۲۰	۹
۰/۰۹۲	۷۲/۱۲	۷۵/۷۰	۳/۵۰	۰/۰۱۶	۵	۲۵	۱۵	۱۰
۰/۰۹۷	۵۸/۳۱	۵۷/۶۱	۵	۰/۰۱۲	۴	۲۰	۲۰	۱۱
۰/۰۹۵	۵۴/۸۸	۵۸/۸۶	۵	۰/۰۱۲	۶	۲۰	۲۰	۱۲
۰/۰۶۸	۶۸/۲۲	۴۶/۲۲	۶/۵۰	۰/۰۱۶	۳	۱۵	۲۵	۱۳
۰/۰۷۷	۵۹/۲۶	۶۳/۵۹	۳/۵۰	۰/۰۱۶	۵	۱۵	۲۵	۱۴
۰/۰۶۸	۶۷/۰۳	۶۸/۳۶	۵	۰/۰۲۰	۴	۲۰	۲۰	۱۵
۰/۱۰۱	۳۲/۲۴	۳۲/۰۹	۶/۵۰	۰/۰۰۸	۳	۲۵	۲۵	۱۶
۰/۱۴۹	۶۰/۱۷	۵۸/۸۲	۶/۵۰	۰/۰۰۸	۵	۲۵	۱۵	۱۷
۰/۱۲۸	۴۷/۷۵	۵۳/۵۴	۶/۵۰	۰/۰۰۸	۵	۱۵	۲۵	۱۸
۰/۰۹۳	۶۹/۲۱	۷۶/۵۰	۵	۰/۰۱۲	۴	۱۰	۲۰	۱۹
۰/۱۱۳	۵۸/۱۲	۶۲/۹۴	۳/۵۰	۰/۰۰۸	۳	۱۵	۱۵	۲۰
۰/۰۹۰	۶۹/۴۵	۷۶/۹۰	۶/۵۰	۰/۰۱۶	۳	۲۵	۱۵	۲۱
۰/۰۷۹	۸۱/۰۳	۸۸/۰۳	۶/۵۰	۰/۰۱۶	۵	۱۵	۱۵	۲۲

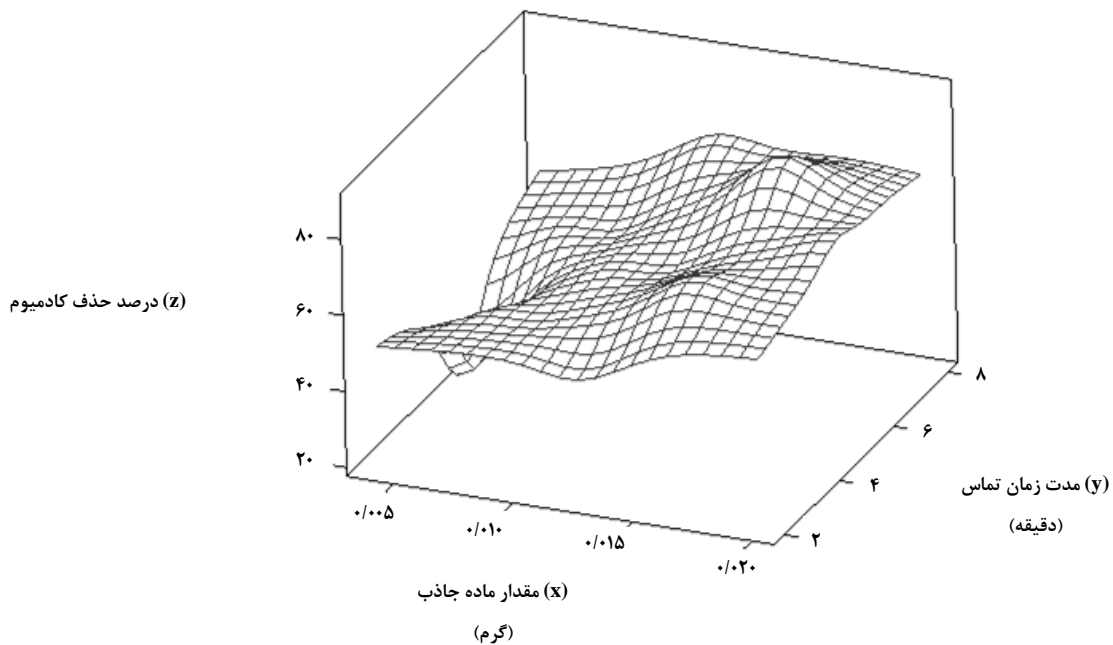
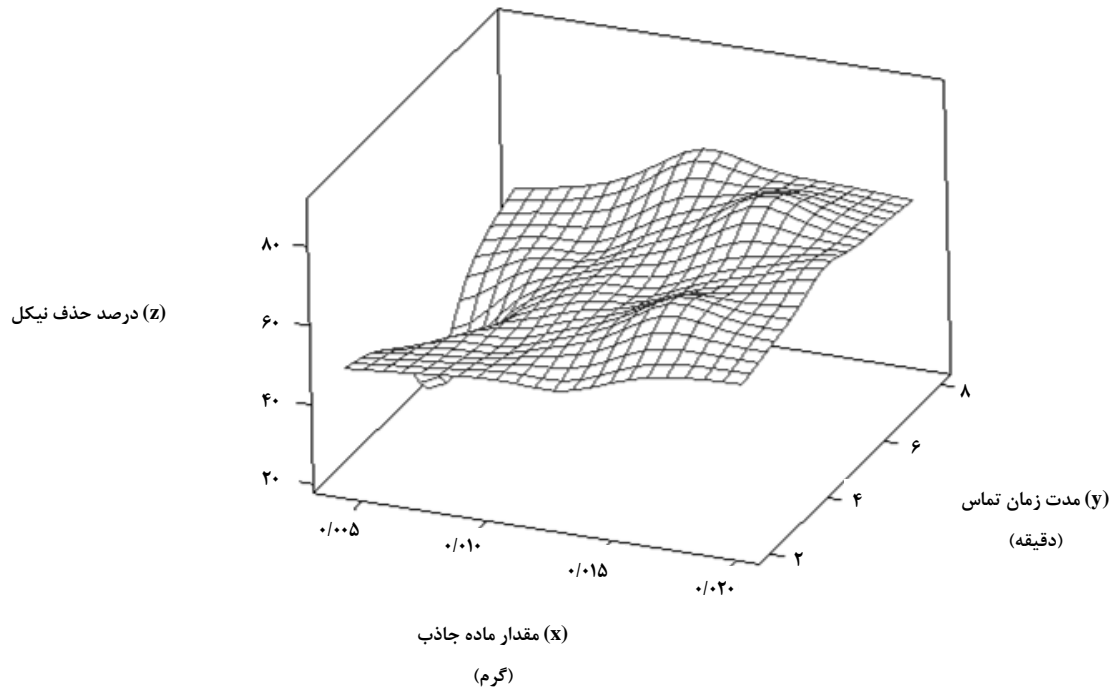
شکل (۳) ارتباط و اثرگذاری هم‌زمان دو پارامتر زمان تماس و غلظت محلول نیکل را بر راندمان حذف فلزات نیکل و کادمیم نشان می‌دهد که بیانگر برهم‌کنش جزئی این دو پارامتر است که تقریباً مستقل از هم عمل می‌کنند و می‌توان آن‌ها را به عنوان عامل بی‌اثر در جذب تلقی کرد.

۳-۳ تجزیه و تحلیل پاسخ درصد حذف به وسیله جاذب پلیمری

پاسخ درصد حذف حاصل از تغییر متغیرهای مختلف طبق شرایط آزمایش در قالب نمودارهای سه‌بعدی در شکل‌های (۳) تا (۷) رسم شده است. در این نمودارها محور Z پاسخ درصد حذف و محورهای x و y پارامترهای مؤثر در آزمایش‌ها است.



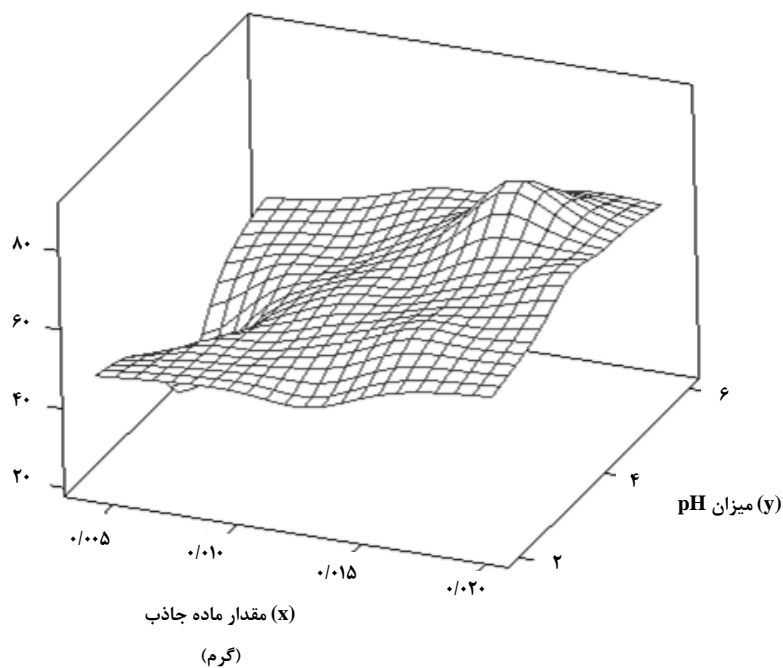
شکل ۳. برهم‌کنش غلظت محلول نیکل و مدت زمان تماس.



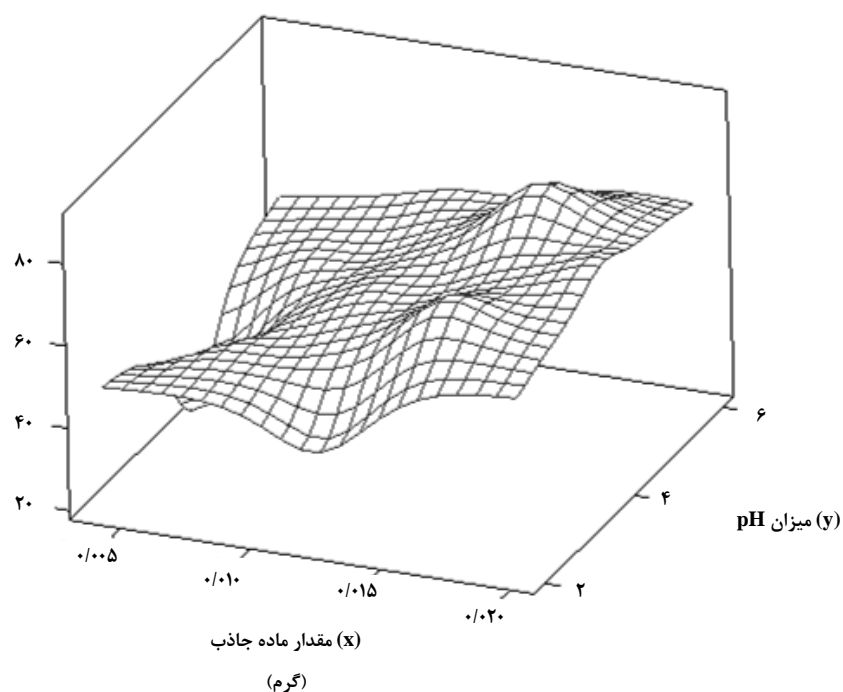
شکل ۴. برهم‌کنش مقدار جاذب و مدت زمان تماس.

پارامترهای مقدار جاذب و مدت زمان تماس، با توجه به شکل بالا، اثرگذار باشد و در کل مسیر جذب نقش بسزایی ایفا کند. دو عامل مؤثر بر جذب است که رفتار هر یک می‌تواند بر دیگری

(Z) درصد حذف نیکل

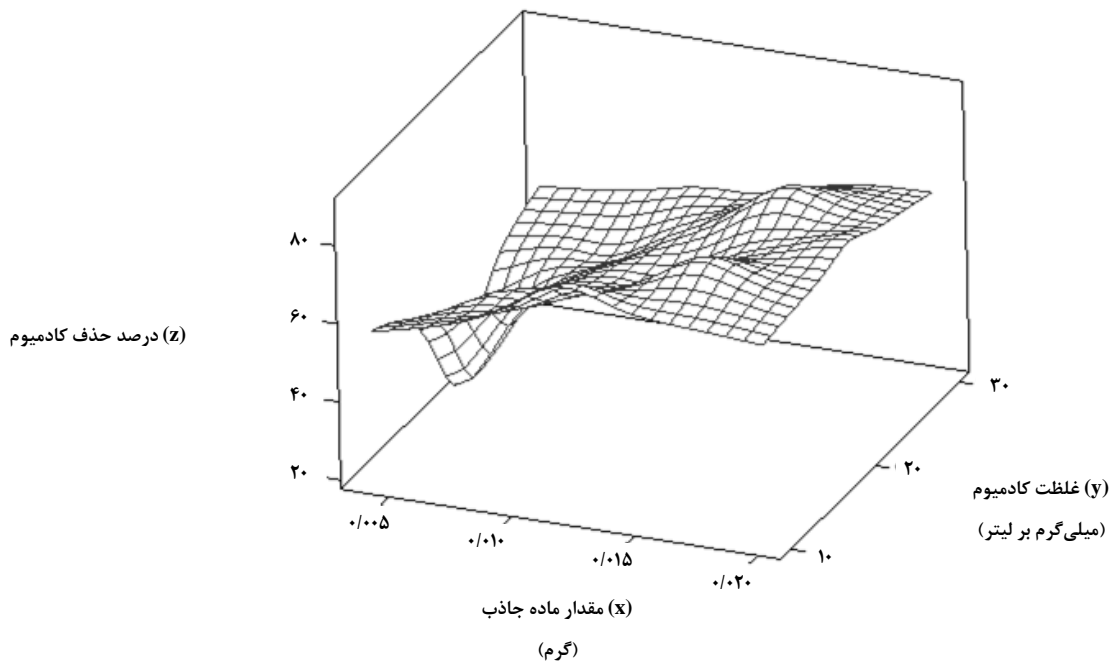
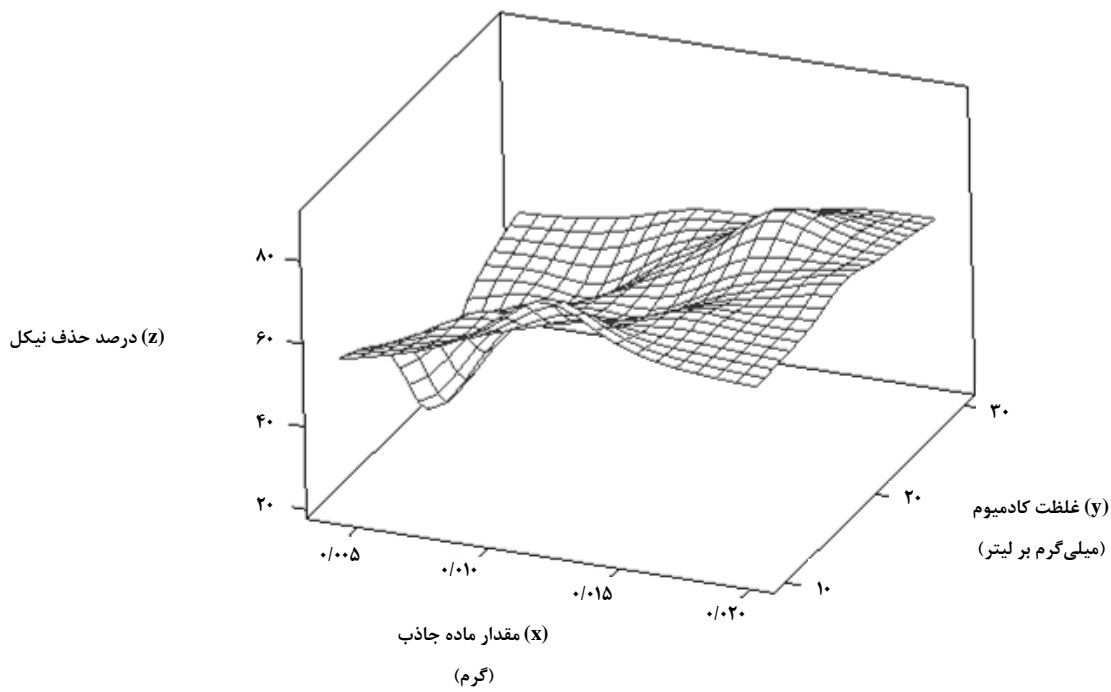


(Z) درصد حذف کادمیوم



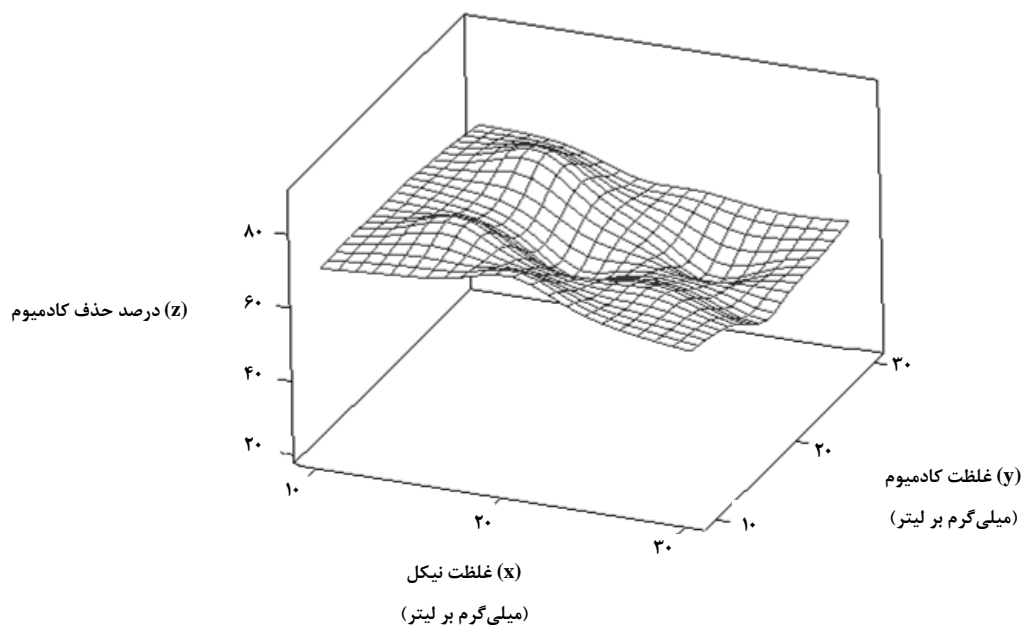
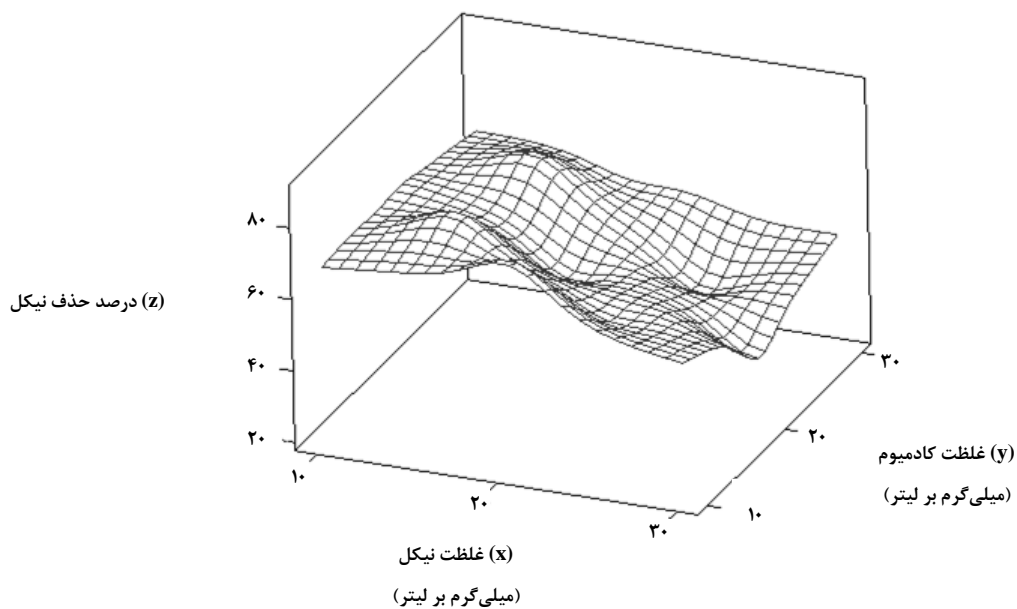
شکل ۵. برهم‌کنش مقدار جاذب و pH

افزایش pH و افزایش مقدار جاذب را با توجه به نمودار سه‌بعدی بالا، در جذب دانست که افزایش هم‌زمان آن‌ها بر افزایش راندمان حذف مانند نمودار قبل می‌توان به عنوان عوامل تأثیرگذار به طور هم‌زمان مؤثر است.



شکل ۶. برهم‌کنش مقدار جاذب و غلظت محلول کادمیم.

همان طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، تغییرات غلظت محلول کادمیم بر تغییرات میزان جاذب در عملیات جذب تأثیرگذار است و تغییرات مثبت و هم‌زمان این دو عامل موجب افزایش راندمان جذب می‌شود.



شکل ۷. برهم‌کنش غلظت محلول‌های نیکل و کادمیم.

۳-۴ تجزیه و تحلیل پاسخ‌ها
 ۳-۴-۱ نتایج آنالیز پاسخ برای فلز نیکل
 جدول (۴) نتایج آنالیز فلز نیکل، حاصل از طراحی آزمایش با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۱ همراه آثار اصلی و برهم‌کنش‌ها را نشان می‌دهد.

علاوه بر اثر مستقلاً که غلظت نیکل و کادمیم به تنهایی بر درصد حذف می‌گذارد، حضور هم‌زمان این دو فلز در یک محیط می‌تواند راندمان حذف فلز دیگر را تحت تأثیر قرار دهد؛ بنابراین با توجه به شکل بالا تلاش فلز کادمیم برای حذف هم‌زمان هر دو فلز نیکل و کادمیم بیشتر از فلز نیکل است.

1. Design Expert

جدول ۴. تجزیه و تحلیل پاسخ برای فلز نیکل.

مقدار P Prob > F	مقدار F	حداقل مربعات	df	جمع مجذور	منشاء
<0/0001	۱۲/۰۲	۸۰۲/۱۲	۵	۴۰۱۰/۵۹	مدل
0/0001	۲۲/۲۹	۱۴۸۶/۶۴	۱	۱۴۸۶/۶۴	A- غلظت نیکل
0/0757	۳/۵۱	۲۳۴/۰۵	۱	۲۳۴/۰۵	B- غلظت کادمیم
0/1184	۲/۶۶	۱۷۷/۵۵	۱	۱۷۷/۵۵	C- میزان pH
<0/0001	۲۶/۵۱	۱۷۶۸/۳۶	۱	۱۷۶۸/۳۶	D- مقدار ماده جاذب
0/2661	۱/۳۱	۸۷/۳۰	۱	۸۷/۳۰	E- زمان تماس
		۶۶/۷۰	۲۰	۱۳۳۴/۱۰	مانده
0/3841	۱/۴۷	۷۱/۲۷	۱۶	۱۱۴۰/۲۸	Lack of FIT
		۴۸/۴۶	۴	۱۹۳/۸۲	خطای خالص
			۲۵	۵۳۴۴/۶۹	مجموع مقدار Cor

$$\% R Ni = +52.43439 * Conc. Ni - 1.78376 * Conc. Cd + 0.70776 * pH + 3.08222 * Ads + 2431.80455 * T$$

(۲)

۳-۴ نتایج آنالیز پاسخ برای فلز کادمیم

جدول (۵) نتایج آنالیز برای فلز کادمیم، حاصل از طراحی آزمایش با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت همراه آثار اصلی و برهم‌کنش‌ها را نشان می‌دهد.

بر اساس جدول بالا مشاهده می‌شود که با سطح اطمینان ۹۵ درصد باید مقدار p برای چهار عامل pH، غلظت محلول، زمان تماس و مقدار جاذب، کمتر از ۰/۰۵ باشد تا جملات معنی‌دار باشند؛ در این‌جا مقدار آن کمتر از ۰/۰۰۰۱ است که نشان‌دهنده مطلوب بودن مدل ارائه‌شده برای فلز نیکل است. چندجمله‌ای که بیانگر ارتباط میان پاسخ و جمله‌های مؤثر است به صورت معادله (۲) است.

جدول ۵. تجزیه و تحلیل پاسخ برای فلز کادمیم.

مقدار P Prob > F	مقدار F	حداقل مربعات	df	جمع مجذور	منشاء
<0/0001	۱۱/۶۸	۶۸۳/۲۵	۵	۳۴۱۶/۲۷	مدل
0/0043	۱۰/۳۹	۶۰۷/۹۳	۱	۶۰۷/۹۳	A- غلظت نیکل
0/0854	۳/۲۸	۱۹۱/۶۶	۱	۱۹۱/۶۶	B- غلظت کادمیم
0/1169	۲/۶۹	۱۵۷/۱۴	۱	۱۵۷/۱۴	C- میزان pH
<0/0001	۳۵/۴۹	۲۰۷۶/۴۸	۱	۲۰۷۶/۴۸	D- مقدار ماده جاذب
0/0663	۳/۷۷	۲۲۰/۸۶	۱	۲۲۰/۸۶	E- زمان تماس
		۵۸/۵۱	۲۰	۱۱۷۰/۲۹	مانده
0/0663	0/۸۰	۵۵/۷۴	۱۶	۸۹۱/۸۱	Lack of FIT
		۶۹/۶۲	۴	۲۷۸/۴۷	خطای خالص
			۲۵	۴۵۸۶/۵۶	مجموع مقدار Cor

۳-۵-۲ بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب

بهترین زمان برای مجاورت جاذب و یون‌های فلزات نیکل و کادمیم، ۶/۴۸ دقیقه است. در حالت کلی با افزایش زمان تماس یون‌های فلزات با سطح جاذب، درصد حذف نیز افزایش می‌یابد؛ همچنین سرعت اولیه حذف هم‌زمان فلزات نیکل و کادمیم به دلیل نواحی سطحی زیاد جاذب و سایت‌های متخلخل موجود بالا است که موجب پخش‌شدگی جاذب در محلول به وسیله امواج فراصوت می‌شود. سرعت به تعادل رسیدن حذف یون‌های فلزات نیز بالا است که بیانگر مفید بودن استفاده از امواج فراصوت است.

۳-۵-۳ بررسی اثر غلظت یون‌های فلزات نیکل و کادمیم بر میزان جذب

با افزایش غلظت محلول‌های نیکل و کادمیم، ظرفیت جاذب برای حذف فلزات، کاهش چشم‌گیری دارد. رقابت یون‌های فلزی افزوده‌شده و مولکول‌های باردارشده فلزات نیکل و کادمیم برای جذب شدن روی سایت‌های فعال جاذب در غلظت‌های بالای محلول افزایش می‌یابد که موجب کاهش درصد حذف فلزات می‌شود.

۳-۵-۴ بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد، درصد حذف نیکل و کادمیم افزایش می‌یابد؛ چون در مقادیر بیشتر جاذب، مکان‌های در دسترس برای جذب شدن در سطح بیشتر می‌شود. در مقادیر کم جاذب به دلیل ناکافی بودن مکان‌های مناسب و فعال جاذب، درصد حذف کاهش می‌یابد.

۴. نتیجه‌گیری

از این پژوهش نتیجه گرفته شد که جاذب پلیمری تهیه‌شده با کارایی و بازده بالا با حداقل مصرف مواد شیمیایی و در شرایط دمایی محیط، قابلیت حذف حداکثر فلزات سنگین نیکل و کادمیم به صورت هم‌زمان را دارد. مقدار نیکل و کادمیم جذب‌شده به وسیله این جاذب، تحت تأثیر عواملی مانند pH، غلظت اولیه محلول، زمان تماس فراصوت و مقدار جاذب، بررسی شد. تحلیل نتایج آزمایش نشان داد که افزایش غلظت اولیه فلزات موجب کاهش راندمان حذف هم‌زمان فلزات می‌شود که به دلیل اشغال شدن سریع

در جدول بالا مشاهده می‌شود که با سطح اطمینان ۹۵ درصد باید مقدار p برای چهار عامل pH، غلظت محلول، زمان تماس و مقدار جاذب، کمتر از ۰/۰۵ باشد تا جملات معنی‌دار باشند؛ در این جا مقدار آن کمتر از ۰/۰۰۱ است که نشان‌دهنده مطلوب بودن مدل ارائه‌شده برای فلز کادمیم است. چندجمله‌ای که بیانگر ارتباط میان پاسخ و جمله‌های مؤثر است به صورت معادله (۳) است.

$$\% R_{Cd} = -1.24333 * Conc. Ni + 0.69812 * Conc. Cd + 3.16060 * pH + 2872.32199 * Ads + 2.49801 * T \quad (3)$$

۳-۵-۵ بررسی پارامترهای مؤثر بر درصد حذف هم‌زمان نیکل و کادمیم

با توجه به نمودارهای بالا که برهم‌کنش‌های پارامترها را با یکدیگر نشان می‌دهد، می‌توان به صورت مجزا نیز آثار هر عامل بر جذب هم‌زمان فلزات نیکل و کادمیم را بررسی کرد که در این بخش به آن خواهیم پرداخت.

۳-۵-۱ بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب

با افزایش pH محلول، روند جذب فلزات نیکل و کادمیم به وسیله جاذب پلیمری تا حدود pH=۶ افزایش می‌یابد و بیشترین میزان جذب در $H=4/86$ مشاهده می‌شود که این مقدار به وسیله نرم‌افزار و بدون دخالت و خطای شخصی محاسبه شده است؛ در pH‌های بالاتر از ۶، بازده فرایند جذب کاهش می‌یابد. همچنین تحقیقات انجام‌شده به وسیله سایر محققین نشان می‌دهد که تغییرات pH بهینه بین ۳ تا ۸ رخ می‌دهد [۲۷، ۲۸] که کاهش در حذف یون‌های فلزی در pH‌های پایین به علت وجود غلظت بالای یون‌های H^+ در محلول است که با یون‌های فلزی برای مکان‌های جذب در سطح جاذب رقابت می‌کنند. کاهش در جذب در pH‌های بالاتر از ۶ نیز به دلیل تشکیل هیدروکسید قابل حل است؛ یون‌های فلزی رسوب کرده و حذف آن‌ها امکان‌پذیر نخواهد بود و در نتیجه موجب کاهش راندمان حذف می‌شود. نورتون و همکارانش در مطالعه جذب فلزات سنگین به وسیله بایوسالیید به این نتیجه رسیدند که در غلظت ۰/۰۴۶ میلی گرم بر لیتر pH ۲ و جذبی اتفاق افتاده است و افزایش pH از ۲ به ۴ موجب افزایش راندمان حذف می‌شود [۲۹].

کردن امکانات آزمایشگاهی برای این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- [1] Vardhan, K. H., Kumar, P. S., Panda, R. C., "A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives." *Journal of Molecular Liquids*: 111197(2019).
- [2] Dehghani, M. H., Sarmadi M., Alipour M. R., Sanaei D., Abdolmaleki H., Agarwal S., Gupta, V. K., "Investigating the equilibrium and adsorption kinetics for the removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using adsorbents prepared from the modified waste newspapers: A low-cost and available adsorbent." *Microchemical Journal* 146: 1043-1053(2019).
- [3] Gopinath, A., Krishna, K., Karthik, C., "Adsorptive Removal and Recovery of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution/Effluents Using Conventional and Non-conventional Materials." In *Modern Age Waste Water Problems*, pp. 309-328. Springer, Cham, (2020).
- [4] Karim, M. R., Aijaz, M. O., Alharth, N. H., Alharbi, H. F., Al-Mubaddel, F. S., Awual, M. R., "Composite nanofibers membranes of poly (vinyl alcohol)/chitosan for selective lead (II) and cadmium (II) ions removal from wastewater." *Ecotoxicology and environmental safety* 169: 479-486(2019).
- [5] Tamjidi, S., Esmaceli, H., Moghadas, B. K., "Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: A review study." *Materials Research Express* (2019).
- [6] Chen, C., Wang, X., "Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, no. 26: 9144-9149(2006).
- [7] Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., "Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review." *ChemBioEng Reviews* 4, no. 1: 37-59(2017).
- [8] Zazouli, M. A., Bandpei, A. M., Maleki, A., Saberian, M., Izanloo, H., "Determination of cadmium and lead contents in black tea and tea liquor from Iran." *Asia J Chem*; 22-2: 1387-93(2010).
- [9] David, M., Allen, P., Davis, P. M., "Guidelines for Drinking Water Quality: Recommendations", World Health Organization, Geneva, 3rd ed; 595(2008).
- [10] Babel, S., Kurniawan, T. A., "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review." *Journal of hazardous materials* 97, no. 1-3: 219-243(2003).

مکان‌های جذبی (به دلیل زیاد بودن بارگذاری سطحی) ناشی از غلظت زیاد، نفوذ یون فلزی به داخل منافذ کاهش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می‌یابد. با توجه به این که جذب سطحی به صورت فیزیکی انجام می‌شود، می‌تواند یک فرایند برگشت پذیر باشد و این جاذب پس از عملیات جذب می‌تواند دوباره بازیافت و استفاده شود. طیف‌سنجی FT-IR پیش و پس از عملیات جذب انجام شده و ورود کامل گروه عاملی در شبکه جاذب و سپس جایگزین شدن آن به وسیله یون‌های فلزات نیکل و کادمیم را به خوبی نشان داد. از دیگر نتایج مثبت این پژوهش می‌توان به استفاده از امواج فراصوت برای حذف فلزات نیکل و کادمیم اشاره کرد که با پخش شدن ذرات جاذب در محیط باعث افزایش سرعت انتقال جرم شده و فرایند حذف را با سرعت بیشتری به تعادل می‌رساند؛ همچنین بالا رفتن سطح تماس منجر به افزایش ظرفیت جاذب شده و کارایی جاذب برای حذف فلزات نیکل و کادمیم را بالا می‌برد. استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت و روش طراحی آزمایش توانست علاوه بر بررسی هم‌زمان حذف فلزات و برهم‌کنش‌های پارامترهای تأثیرگذار بر جذب، بهترین نتایج جذب را بدون دخالت خطاهای شخصی فراهم آورد که شرایط بهینه در pH 4/86، مقدار جاذب 0/016 گرم، مدت زمان تماس فراصوت 6/48 دقیقه و غلظت محلول‌های نیکل و کادمیم به ترتیب 15/01 و 15 میلی گرم بر لیتر به دست آمد. بیشترین میزان جذب برای فلز نیکل در شرایط بهینه، 84/5 درصد و برای فلز کادمیم 81/03 درصد تعیین شد. از دیگر مزایای این تحقیق نسبت به دیگر پژوهش‌ها می‌توان به نوع جاذب اشاره کرد که فاضلاب تولیدی کم و قابلیت احیای بالا دارد و همچنین این جاذب پلیمری از مواد اولیه قابل دسترس تهیه می‌شود که نسبت به جاذب‌های بیو و طبیعی، که ممکن است در یک محدوده زمانی موجود نباشند و یا تهیه و جمع‌آوری آن‌ها دشوار باشد، ساده تر است. با توجه به نتایج این تحقیق، جاذب پلی آکریل امید می‌تواند به عنوان جاذبی مؤثر در حذف هم‌زمان فلزات نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی استفاده شود.

5. قدردانی

این مقاله با هدف بهره‌گیری بهتر از منابع بالقوه طبیعی آب تهیه شده که اکنون جزئی مهم و اثربخش در حیات بشری است. نویسندگان از زحمات جناب آقای دکتر محمدعلی زارع در فراهم

- [11] Zhang, C. Z., Yuan, Y., Li, T., "Adsorption and Desorption of Heavy Metals from Water using Aminoethyl Reduced Graphene Oxide." *Environmental Engineering Science* 35, no. 9: 978-987(2018).
- [12] Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., "Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review." *Journal of hazardous materials* 263: 322-333(2013).
- [13] Ngah, W. W., Hanafiah, M. A. K. M., "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review." *Bioresource technology* 99, no. 10: 3935-3948(2008).
- [14] Ahmad, A., Azam, T., "Water Purification Technologies." In *Bottled and Packaged Water*, pp. 83-120. Woodhead Publishing, (2019).
- [15] Dongre, R. S., Sadasivuni, K. K., Deshmukh, K., Mehta, A., Basu, S., Meshram, J. S., Al-Maadeed, M. A. A., Karim, A., "Natural polymer based composite membranes for water purification: a review." *Polymer-Plastics Technology and Materials* 58, no. 12: 1295-1310 (2019).
- [16] Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M. P., "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review." *Bioresource technology* 99, no. 14: 6017-6027(2008).
- [17] Mukherjee, R., Bhunia, P., De, S., "Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane." *Chemical Engineering Journal* 292: 284-297(2016).
- [18] Rao, G. P., Lu, C., Su, F., "Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review." *Separation and Purification Technology* 58, no. 1: 224-231 (2007).
- [19] Shah, L. A., Khan, M., Javed, R., Sayed, M., Khan, M. S., Khan, A., Ullah, M., "Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions." *Journal of cleaner production* 201: 78-87(2018).
- [20] Bhanjana, G., Dilbaghi, N., Singhal, N. K., Kim, K. H., Kumar, S., "Copper oxide nanoblades as novel adsorbent material for cadmium removal." *Ceramics International*, 43(8), 6075-6081(2017).
- [21] Manjuladevi, M., Sri, M. O., "Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater by Nano Adsorbent Prepared from Cucumis Melo peel Activated Carbon." *Journal of Nanomedicine Research*. Volume 5 Issue 1. *J Nanomed Res*, 5(1): 00102(2017).
- [22] Kaşgöz, H., Özgümüş, S., Orbay, M., "Investigation of Metal Ion Removal Selectivity Properties of the Modified Polyacrylamide Hydrogels Prepared by Transamidation and Hofmann Reactions." *Journal of Macromolecular Science, Part A* 42, no. 9: 1287-1298(2005).
- [23] Kaşgöz, H., Özgümüş, S., Orbay, M., "Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions." *Polymer* 44, no. 6: 1785-1793(2003).
- [24] Shokuhi Rad, A., Zareyee, D., Pouralijan Foukolaei, V., Kamyab Moghadas, B., Peyravi, M., "Study on the electronic structure of Al12N12 and Al12P12 fullerene-like nano-clusters upon adsorption of CH₃F and CH₃Cl." *Molecular Physics* 114, no. 21: 3143-3149(2016).
- [25] Li, F., Bao, Y., Chai, J., Zhang, Q., Han, D., Niu, L., "Synthesis and application of widely soluble graphene sheets." *Langmuir* 26, no. 14: 12314-12320(2010).
- [26] Deng, S., Li, X., Fu, H., "Acid violet 6B as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution." *Corrosion Science* 53, no. 2: 760-768(2011).
- [27] Yang, G., Tang, L., Lei, X., Zeng, G., Cai, Y., Wei, X., Zhou, Y., Li, S., Fang, Y., Zhang, Y., "Cd (II) removal from aqueous solution by adsorption on α -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan." *Applied Surface Science* 292: 710-716(2014).
- [28] Raji, C., Manju, G. N., Anirudhan, T. S., "Removal of heavy metal ions from water using sawdust-based activated carbon." (1997).
- [29] Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T., "Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids." *Advances in Environmental Research* 8, no. 3-4: 629-635(2004).