



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

دوره ۴۷، شماره ۳، زمستان ۱۳۹۴، صفحه ۹ تا ۱۶  
Vol. 47, No. 3, Winter 2015, pp. 9-16



نشریه علمی پژوهشی امیرکبیر - مهندسی عمران و محیط زیست

AmirKabir Journal of Science & Research  
Civil and Environmental Engineering  
(ASJR-CEE)

## مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی جذب یونهای فلزی سرب، مس و کادمیوم توسط جاذبهای گیاهی

فاطمه اسدسنگابی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا سنگی<sup>۲</sup>، بیژن باقری<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی، مجتمع عالی آموزشی و پژوهشی فارس

۲- دکترای شیمی، دانشگاه اراک

۳- کارشناس ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، مجتمع عالی آموزشی و پژوهشی فارس

(دریافت: ۱۳۹۲/۱/۲۰ پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۴)

### چکیده

در این تحقیق، از پودر برگ های خشک درختان سرو و سپیدار، به عنوان جاذب های گیاهی، برای حذف یون های فلزی سرب، مس و کادمیوم در مقیاس آزمایشگاهی، استفاده شد. با بررسی اثر تغییرات دما بر روند حذف و ضمن مطابقت داده ها با همدماهای لانگمویر، فروندلیچ و دوینین- رادوشکوویچ، ثابت های ترمودینامیکی فرایندها محاسبه شد. بدین منظور رآکتورهای ناپیوسته ای حاوی محلول هایی با غلظت های مختلف یون فلزی و غلظت جاذب ۱۰ گرم بر لیتر تهیه شد. با تنظیم pH برابر با ۵ برای هر جاذب و زمان ماند ۶۰ دقیقه، در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس، غلظت یون های فلزی محلول پس از صاف سازی اندازه گیری شد. ظرفیت های جذب بدست آمده نشان داد که افزایش غلظت اولیه باعث افزایش ظرفیت جذب می شود. بررسی ها همچنین نشان داد که گرچه بعضی از فرایندهای جذب با بیش از یک مدل مطابقت نشان می دهند، اما مدل لانگمویر در مقایسه با دو مدل دیگر، تطابق بهتری دارد. با توجه به ثابت های ترمودینامیکی بدست آمده مشخص شد که فرایند جذب فلزات توسط سپیدار گرماگیر، ولی توسط سرو، گرمازا است. مقادیر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) و انرژی آزاد متوسط جذب ( $E_d$ ) نشان داد که تمامی فرایندهای جذب، خود بخودی و از نوع فیزیکی است.

### کلمات کلیدی:

جاذب های گیاهی، یون های فلزی، ثابت های ترمودینامیکی، همدم

## ۱- مقدمه

۳۰/۳۰، ۱۸/۰۵ و ۱۶/۶۱ میلی گرم فلز بر گرم بیومس خشک بود. آنها ضمن تحلیل داده‌های تعادل در چند مدل ایزوترمی، نتیجه گرفتند که مدل لانگمویر<sup>۳</sup> بیشترین سازگاری را در محدوده دمایی و غلظتی مورد مطالعه دارد. محاسبه ثابت‌های ترمودینامیکی جذب نیز نشان داد که فرایند جذب برای هر سه یون فلزی خودبخودی و گرم‌زاست[۳].

## ۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق از برگ‌های درختان سرو<sup>۴</sup> و سپیدار<sup>۵</sup>، به عنوان جاذب در محلول‌های حاوی سرب، مس و کادمیوم استفاده شد. این برگ‌ها در فصل بهار، هنگامی که هنوز جوان بوده و گرد و غبار و دود وسایط نقلیه به روی آنها نبوده، جمع‌آوری شدند. پس از چند بار شست و شو با آب مقطر، در دمای اتاق خشک شده و سپس به صورت پودر درآمدند. سرانجام بخش عبور کرده از الک نمره ۶۰ (۰/۲۵ میلی‌متر) را جدا نموده و در ظروف شیشه‌ای تمیز نگهداری شد.

محلول‌های فلزی در آزمایشگاه، از نمک‌های نیترات فلزات سرب، مس و کادمیوم ساخت شرکت مرک<sup>۶</sup>، هر کدام با درجه خلوص واکنشگری<sup>۷</sup> مشخص، تهیه شدند. به منظور برقراری تماس دائمی بین جاذب و یونهای فلزی در طی عمل جذب و همچنین برای داشتن محلولی همگن، از لرزاننده اوربیتالی مدل (OS2) ساخت شرکت آپکا<sup>۸</sup> با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. جداسازی محلول از جاذب پس از انجام فرایند جذب توسط فیلتراسیون ساده با کاغذ صافی و در موارد لزوم هم سیستم بوختر<sup>۹</sup> انجام گردید. pH محلول‌ها توسط pH متر ۷۴۴ ساخت شرکت متروم<sup>۱۰</sup> اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری مقدار یون فلزی موجود در محلول از روش جذب اتمی توسط اسپکترومتر جذب اتمی مدل ۲۳۸۰ ساخت شرکت پرکین-المر<sup>۱۱</sup> و برای تثبیت دمای محلول، از دستگاه بن ماری شیکردار مدل LSB-015 ساخت شرکت دایان-لب‌تک<sup>۱۲</sup> استفاده شد. شناسایی گروه‌های عاملی موجود در برگ‌های سرو و سپیدار توسط اسپکتروسکوپی مادون قرمز و به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر سری گالاکسی FT-IR 5000 ساخت شرکت یونیکام<sup>۱۳</sup> انجام شد.

در تمام مراحل تحقیق، مدت زمان آزمایش ۶۰ دقیقه، pH محلول برابر ۵، نسبت جاذب به محلول ۱۰ گرم در لیتر و سرعت لرزاننده ۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. برای بررسی تاثیر دما بر جذب، دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد توسط دستگاه بن ماری شیکردار تثبیت گردید. برای تعیین ظرفیت جذب، به تدریج غلظت محلول را افزایش داده

به منظور حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، فرایند‌های فیزیکی-شیمیایی مختلفی چون رسوب‌گذاری شیمیایی، جذب سطحی با کربن، انعقاد، لخته‌سازی، اکسایش و کاهش شیمیایی، تبخیر، تبادل یونی، کی‌لیت‌سازی، استخراج به وسیله حلال، اسمز معکوس، الکترولیز، تکنولوژی غشایی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر یک از این روش‌ها دارای معایب و محدودیت‌هایی هستند که موجب شده توجه زیادی به روش‌های زیستی معطوف گردد [۱، ۲]. فرایند جذب بیولوژیکی<sup>۱</sup> را می‌توان بعنوان یکی از روش‌های زیستی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی رقیق، با بکارگیری توده‌های زیستی مرده و غیر فعال، استفاده کرد. در این فرایند، عمل حذف با مکانیسم‌های مختلفی چون جذب سطحی فیزیکی، کمپلکس‌سازی، تعویض یونی و ترسیب میکروسطحی انجام می‌شود. گیاهان به دلیل دسترسی آسان، تنوع، پایان‌ناپذیری، ارزان و بی‌خطر بودن و همچنین انتخابگری نسبت به فلزات سنگین، جاذب‌های زیستی مناسبی در حذف این فلزات هستند [۳].

به طور کلی ساختار اولیه گیاهان از سلولز تشکیل شده است. سلولز، هومو پلی‌ساکاریدی است که ساختاری خطی دارد و در دیواره یاخته‌های گیاهی و فیبرهای سلولز دیده می‌شود. رشته‌های سلولز در دیواره یاخته‌های گیاهی، مجاور هم قرار می‌گیرند و بین واحدهای مختلف آن پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود. در حقیقت سلولز پلیمری از مولکولهای D-گلوکز است که به وسیله یک پیوند گلوکوزیدی از انتها به هم چسبیده‌اند. این پیوند استری از هیدروژن زدایی دو گروه هیدروکسیل تشکیل شده و باعث ایجاد دو محصول کاملاً متفاوت، اتصال آلفا ۱-۴ و اتصال بتا ۱-۴ می‌شود. گروه‌های گلوکوزی با اتصالات بتا ۱-۴ در نهایت صفحاتی را تشکیل می‌دهند که با هم ساختار مستحکم‌تری را می‌سازند که ما آن را با نام سلولز می‌شناسیم. بنابراین گروه‌های هیدروکسیلی موجود در ساختار گلوکز، یکی از گروه‌های عاملی مهم و موثر در عمل جذب فلزات سنگین محسوب می‌شوند.

پکتین<sup>۲</sup> نیز، نوعی هتروساکارید موجود در دیواره سلولی گیاهان هستند که از نظر طول زنجیره و نحوه قرار گرفتن مونوساکاریدهای تشکیل‌دهنده آنها و موارد دیگر بسیار متنوعند. با توجه به حضور گروه‌های کربوکسیلی در ساختار پکتین، این گروه‌های عاملی را نیز می‌توان یکی دیگر از عوامل موثر در فرایند جذب فلزات سنگین به شمار آورد [۴].

در تحقیقی ساقه ذرت، از ضایعات کشاورزی، به عنوان جاذب برای حذف یونهای فلزی روی، کادمیوم و منگنز دو ظرفیتی از محلول‌های آبی بکار برده شد و با استفاده از یک سیستم ناپیوسته، متغیرهایی مانند زمان تماس، غلظت یون فلزی، pH، قدرت یونی و دما اندازه‌گیری شد. مشخص شد که زمان تعادل ۹۰ دقیقه و pH بهینه برای روی، کادمیوم و منگنز به ترتیب برابر با ۷، ۶ و ۵ می‌باشد. در شرایط بهینه، بیشینه ظرفیت جذب یونهای فلزی روی، کادمیوم و منگنز به ترتیب برابر با

<sup>1</sup> Biosorption

<sup>2</sup> Pectin

<sup>3</sup> Populus

<sup>4</sup> Thuja

<sup>5</sup> Elaeagnus

<sup>6</sup> Merk

<sup>7</sup> Reagent grade

<sup>8</sup> IKA

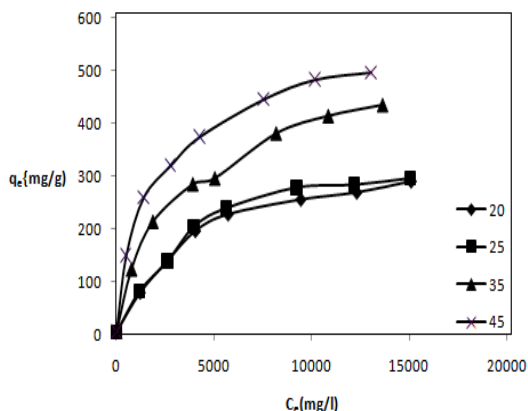
<sup>9</sup> Boochner

<sup>10</sup> Metrohm

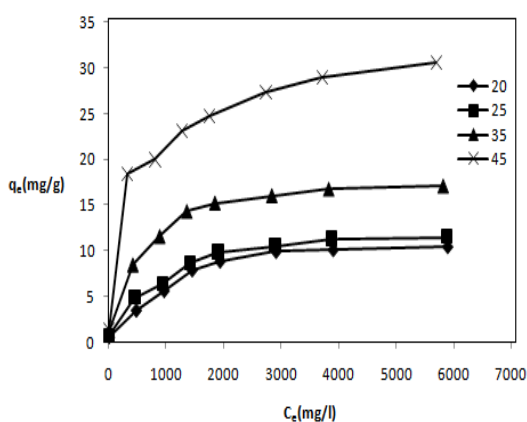
<sup>11</sup> Perlin-Elmer

<sup>12</sup> Daihan LabTech

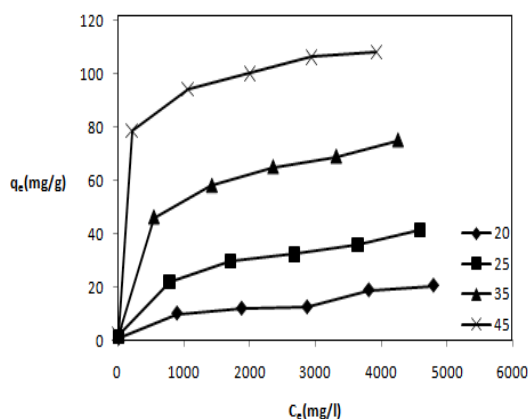
<sup>13</sup> Unicam



شکل ۴: منحنی های ظرفیت جذب سپیدار برای یون فلزی سرب در ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد



شکل ۵: منحنی های ظرفیت جذب سپیدار برای یون فلزی مس در ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد



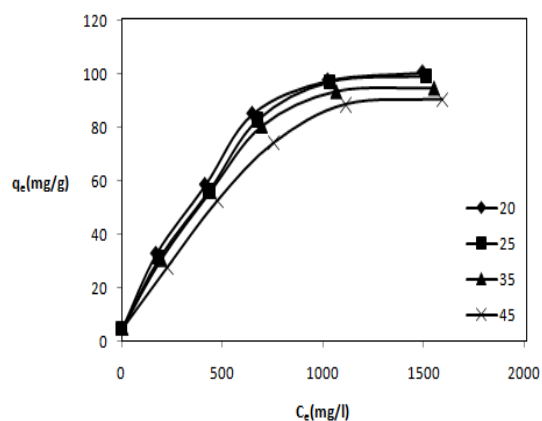
شکل ۶: منحنی های ظرفیت جذب سپیدار برای یون فلزی کادمیوم در ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد

با توجه به شکل های ۱ تا ۶ مشاهده می شود که با افزایش غلظت اولیه یون فلزی، ظرفیت جذب افزایش می یابد. البته این روند در ابتدا سریع بوده و جاذب تمایل بیشتری به جذب یون فلزی دارد. سپس با کاهش شیب منحنی تمایل به جذب نیز کاهش یافته و پس از مرحله اشباع، با افزایش غلظت اولیه، تغییر چندانی در میزان یون های فلزی جذب شده حاصل نمی شود [۵].

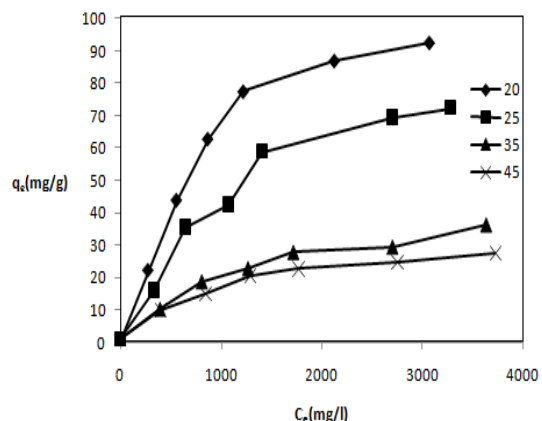
تا جایی که ظرفیت جذب به بیشترین مقدار خود برسد. به علت این که نمونه های غلیظ تر مس (II) ممکن است در pH برابر با ۵ رسوب کند، در نمونه های غلیظ تر از ۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH به ۴/۵ تغییر یافت.

### ۳- نتایج و بحث

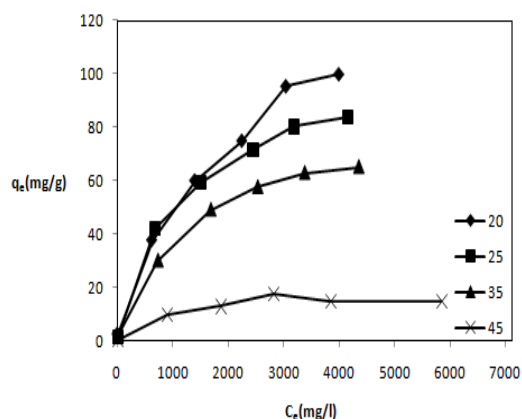
نتایج حاصل از انجام آزمایش برای هر سه فلز سرب، مس و کادمیوم بر روی دو جاذب سرو و سپیدار در شکل های ۱ تا ۶ نمایش داده شده است. که  $q_e$  و  $C_e$  به ترتیب بیانگر غلظت های اولیه تعادلی و ظرفیت تعادلی می باشند.



شکل ۱: منحنی های ظرفیت جذب سرو برای یون فلزی سرب در ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد



شکل ۲: منحنی های ظرفیت جذب سرو برای یون فلزی مس در ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد



شکل ۳: منحنی های ظرفیت جذب سرو برای یون فلزی کادمیوم در ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد

است. رابطه اصلی و شکل خطی آن به ترتیب در روابط (۴) و (۵) نمایش داده می‌شوند:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^n \quad (4)$$

$$\ln(q_{eq}) = \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) + \ln(K_f) \quad (5)$$

رابطه فروندلیچ هیچ اطلاعاتی در مورد ماکزیمم ظرفیت جذب نمی‌دهد. پارامترهای  $K_f$  و  $n$  به ترتیب بر ظرفیت جذب و شدت جذب دلالت دارند [۷]. با تغییر درجه ناهمگنی،  $n$  نیز تغییر می‌کند. مقدار  $1/n$  کمتر از ۱ (یا بین ۱ تا ۱۰) نشان دهنده جذب مطلوب و سودمند است [۱۰].

### ۳-۳- همدمای جذب دوبینین-رادوشکویچ

با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ، اطلاعات مربوط به نوع جذب بدست نمی‌آید. برای یافتن نوع جذب، از ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ استفاده می‌شود [۱۱]. شکل خطی معادله این ایزوترم به صورت رابطه (۶) بیان شده است:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

$q_m$  ظرفیت اشباع تئوری،  $\beta$  ثابت دوبینین-رادوشکویچ مربوط به انرژی آزاد متوسط جذب بر حسب  $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$  و  $\varepsilon$  پتانسیل جذب پولانی<sup>۱۶</sup> بر حسب  $\text{kJ}^2/\text{mol}^2$  می‌باشد که عبارت است از مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک مولکول جذب شده از سطح جذب کننده آن و طبق معادله (۷) بدست می‌آید:

$$\varepsilon = R.T. \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

که در آن  $R$ ، ثابت گازها بر حسب  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ،  $T$  دما بر حسب کلونین و  $C_e$  غلظت تعادلی گونه مورد نظر در محلول بر حسب  $\text{mg L}^{-1}$  است. با رسم نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\varepsilon^2$  مقادیر  $q_m$  و  $\beta$  بدست می‌آیند [۱۲]. انرژی آزاد متوسط جذب  $E_a$  با استفاده از معادله (۸) تعیین می‌شود [۱۳]:

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

$E_a$ ، انرژی آزاد برای انتقال یک مول از یون‌های فلزی از توده محلول به سطح جاذب است [۱۴].

در همدمای دوبینین-رادوشکویچ، اگر مقدار انرژی جذب بر حسب  $\text{kJ mol}^{-1}$  کمتر از ۸ باشد جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندرالس و اگر در محدوده ۸ تا ۱۶ باشد طبق ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ، جذب یون فلزی توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون<sup>۱۷</sup> صورت می‌گیرد [۱۱]. زمانی که  $E_a$  بین ۲۰-۴۰ باشد، جذب از نوع شیمیایی است [۱۵].

برای بررسی بیشتر آزمایش‌ها، ارزیابی تئوری داده‌های جذب، قابل تفسیر کردن و نتیجه‌گیری از آنها، از مدل‌های جذبی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ<sup>۱۴</sup> و دوبینین-رادوشکویچ<sup>۱۵</sup> بهره گرفته شد.

### ۳-۱- همدمای جذب لانگمویر

در همدمای جذبی لانگمویر فرض می‌شود که جذب شونده تنها با تعداد محدودی از سایت‌های جذبی یکنواخت برهم‌کنش دارد و جذب تنها به یک تک لایه روی سطح محدود می‌شود. از این رو برای تمام یون‌های یک محلول در فرایند جذب، انرژی و آنتالپی یکسانی وجود خواهد داشت [۶]. رابطه ریاضی این مدل، با معادله (۱) بیان می‌شود:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

که در آن  $q_{eq}$  غلظت یون فلزی در جامد در حالت تعادل و  $q_{max}$  بیشترین مقدار ممکن غلظت یون فلزی در جامد که هر دو بر حسب میلی‌گرم یون فلزی جذب شده به گرم جاذب،  $C_{eq}$  نشان دهنده غلظت تعادلی یون فلزی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در فاز مایع و  $b$  معیاری از ثابت توزیع یون فلزی بین دو فاز جامد و مایع بوده و واحد آن لیتر بر میلی‌گرم است [۷]. اگر معادله لانگمویر به صورت خطی درآید رسم منحنی و بدست آوردن پارامترهای جذب، آسان‌تر خواهد بود (معادله (۲)).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (2)$$

این رابطه به خوبی نشان می‌دهد که نمودار  $C_{eq}/q_{eq}$  در مقابل  $C_{eq}$ ، خط راستی با شیب  $1/q_{max}$  خواهد بود. معادله لانگمویر برای جذب همگن کاربرد دارد، جایی که جذب هر مولکول دارای انرژی فعال‌سازی یکسانی است [۸]. به کمک همدمای لانگمویر می‌توان مشخص کرد که یک سیستم جذبی، سیستمی مطلوب یا غیرمطلوب است. این خصوصیت سیستم به وسیله ثابت بدون بعدی به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی ( $R_L$ ) مشخص می‌شود.  $R_L$  با رابطه ۳ بیان می‌گردد:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (3)$$

که در آن  $C_0$  بیشترین غلظت اولیه فلز بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. اگر  $R_L = 0$  باشد، سیستم جذبی برگشت‌ناپذیر، اگر  $R_L$  بین صفر و یک باشد، مطلوب و اگر  $R_L = 1$  باشد، سیستم جذبی خطی یا نامطلوب است [۹].

### ۳-۲- همدمای جذب فروندلیچ

رابطه تجربی فروندلیچ بر اساس جذب چند لایه به روی سطوح ناهمگن و توزیع ناهمگن انرژی به روی سایت‌های فعال جاذب استوار

<sup>16</sup> Polani adsorption potentia

<sup>17</sup> ion-exchange

<sup>14</sup> Freundlich

<sup>15</sup> Dubinin-radushkevich

کمک کند. پارامترهای ترمودینامیکی، منعکس کننده امکان پذیری و خود بخودی بودن فرایندها، گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش و تغییرات انرژی در طی عمل جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس<sup>۱۸</sup> ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و انتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) می باشند که از مهمترین خصوصیات یک فرایند جذب برای کاربردهای عملی هستند. برای تعیین  $\Delta G^\circ$  از رابطه (۹) استفاده می شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (9)$$

که در آن،  $R$  ثابت جهانی گازها ( $K^{-1} J mol^{-1}$ )،  $T$  دما بر حسب کلون و  $b$  ثابت تعادل فرایند است. مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  در دماهای مختلف، طبیعت خودبخودی فرایند جذب را نشان می دهد. بزرگی مطلق  $\Delta G^\circ$  بین  $-20$  تا صفر نشانه جذب فیزیکی و بین  $-80$  تا  $-400$  KJ/mol به معنی جذب شیمیایی است [۱۶].

مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  را می توان بر اساس معادله وانت هوف<sup>۱۹</sup> و با رسم نمودار  $\ln b$  بر حسب  $1/T$  تعیین نمود [۱۷]:

$$\ln(b) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۳ و منفی بودن تمامی  $\Delta G^\circ$  ها برای یونهای فلزی سرب، مس و کادمیوم، واضح است که تمامی فرایندهای جذب توسط جاذبها خودبخودی هستند. به علاوه کاهش در مقادیر  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما، حاکی از افزایش میزان خودبخودی بودن

پارامترهای مربوط به همدمای لانگمویر و فروندلیچ و دوبینین - رادوشکوویچ برای جذب سرب، مس و کادمیوم توسط جاذب های سرو و سپیدار به ترتیب در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

بر اساس نتایج حاصله،  $q_{max}$  تئوری بدست آمده از معادله لانگمویر تطابق خوبی را با  $q_{max}$  تجربی نشان می دهد. گاهی ممکن است  $q_{max}$  بدست آمده از رابطه لانگمویر با  $b$ ، که نشان دهنده کارایی جذب است، همسو نباشد. زیرا بزرگتر (کوچکتر) بودن  $q_{max}$  می تواند به علت وفور مکان های جذب موجود در واحد جرم جاذب باشد و باعث شود تعداد زیادی یون، بر سطح آن جذب شود، درحالیکه اتصال این یون ها به سطح می تواند ضعیف باشد و باعث کوچک (بزرگ) شدن  $b$  گردد. در تمام جاذب های بررسی شده در این تحقیق، فاکتور جداسازی همدمای لانگمویر بین صفر و یک قرار دارد که نشان دهنده مطلوب بودن سیستم و همچنین کمتر از واحد بودن مقادیر عددی  $I/n$  در رابطه فروندلیچ حاصل از جذب هر سه فلز بر روی جاذب ها، نشانه جذب مطلوب است. انرژی جذب بدست آمده از جذب یون های فلزی توسط جاذب ها نیز فیزیکی بودن نوع جذب را بیان می کند.

### ۳-۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب یونهای فلزی توسط جاذب ها

مطالعات ترمودینامیکی می تواند به ما در شناخت هر چه بیشتر فرایند جذب و در نتیجه بکارگیری تمهیداتی برای افزایش راندمان جذب

جدول ۱: پارامترهای جذب فلزات توسط جاذب سرو

دوبینین - رادوشکوویچ				فروندلیچ			لانگمویر			دما	فلز	
$E_a$	$q_m$	$\beta$	$r^2$	$n/l$	$K_f$	$r^2$	$R_L$	$b$	$q_{max}$	$r^2$		°K
۰/۴۶	۸۵	۱	۰/۸۹۲	۰/۶۷۰	۱/۰۰	۰/۹۶۶	۰/۱۳۳۳	۰/۰۰۲۶	۱۴۳	۰/۹۸۰	۲۹۳	Pb
۰/۱۱	۷۲	۴۱	۰/۸۹۲	۰/۷۵۸	۱/۹۲	۰/۹۷۳	۰/۱۸۱۸	۰/۰۰۱۸	۱۴۳	۰/۹۷۸	۲۹۸	
۰/۰۹	۵۶	۶۲	۰/۹۰۱	۰/۷۸۳	۲/۵۴	۰/۹۷۵	۰/۲۲۲۲	۰/۰۰۱۴	۱۴۳	۰/۹۹۱	۳۰۸	
۰/۰۴	۳۶	۳۱۲	۰/۸۹۰	۰/۷۹۴	۳/۰۹	۰/۹۸۵	۰/۲۵۰۰	۰/۰۰۱۲	۱۴۳	۰/۹۹۰	۳۱۸	
۰/۱۴	۶۰	۲۵	۰/۹۳۲	۰/۷۴۶	۲/۹۳	۰/۹۷۰	۰/۱۶۱۳	۰/۰۰۱۸	۱۲۵	۰/۹۹۲	۲۹۳	Cu
۰/۱۳	۵۲	۲۷	۰/۹۲۲	۰/۷۳۴	۳/۰۸	۰/۹۸۵	۰/۱۸۵۲	۰/۰۰۱۱	۱۱۱	۰/۹۸۲	۲۹۸	
۰/۰۸	۳۴	۶۸	۰/۹۶۷	۰/۷۶۵	۷/۲۳	۰/۹۴۱	۰/۱۷۲۴	۰/۰۰۱۲	۵۹	۰/۹۸۵	۳۰۸	
۰/۰۸	۲۴	۸۱	۰/۹۵۵	۰/۷۷۸	۱۲/۱	۰/۹۶۰	۰/۱۸۵۲	۰/۰۰۱۱	۴۲	۰/۹۸۶	۳۱۸	
۰/۳۹	۷۹	۳	۰/۹۷۲	۰/۵۰۳	۱/۸۰	۰/۹۹۰	۰/۰۷۶۹	۰/۰۰۲۴	۱۱۱	۰/۹۸۳	۲۹۳	Cd
۰/۰۸	۶۶	۸۳	۰/۹۷۵	۰/۷۰۸	۳/۳۱	۰/۹۷۴	۰/۱۴۲۹	۰/۰۰۱۲	۱۰۰	۰/۹۹۸	۲۹۸	
۰/۰۷	۵۱	۱۰۴	۰/۹۶۷	۰/۷۰۹	۴/۴۵	۰/۹۷۸	۰/۱۶۶۷	۰/۰۰۱۰	۸۳	۰/۹۹۵	۳۰۸	
۰/۰۵	۱۳	۱۶۴	۰/۹۸۴	۰/۶۳۵	۱۱/۳	۰/۹۵۹	۰/۱۶۶۷	۰/۰۰۱۰	۲۰	۰/۹۸۵	۳۱۸	

واحد پارامترها:  $q_{max}$  (mg/g)     $b$  (L/mg)     $\beta$  (mol<sup>2</sup>/KJ<sup>2</sup>)     $q_m$  (mmol/g)     $E_a$  (KJ/mol)

<sup>18</sup> Gibbs free energy

<sup>19</sup> Van't hoff

جدول ۲: پارامترهای جذب فلزات توسط جاذب سپیدار

فلز	دما °K	لانگمویر			فرونلیچ			دوبینین - رادوشکویچ			
		$b$	$q_{max}$	$r^2$	$R_L$	$r^2$	$K_f$	$n/1$	$r^2$	$\beta$	$q_m$
Pb	۲۹۳	۰/۰۰۱۲	۲۵۰	۰/۹۸۶	۰/۰۹۴۳	۰/۹۹۷	۱/۰۵	۰/۹۷۵	۰/۶۳۳	۱۷۳	۰/۰۹
	۲۹۸	۰/۰۰۱۱	۳۳۳	۰/۹۸۳	۰/۱۰۲۰	۰/۹۹۸	۱/۴۱	۰/۹۷۷	۰/۵۹۲	۱۸۳	۰/۱۳
	۳۰۸	۰/۰۰۱۴	۳۳۳	۰/۹۸۵	۰/۰۸۲۰	۰/۹۸۵	۱/۶۲	۰/۹۷۰	۰/۶۱۹	۲۲۳	۰/۱۵
	۳۱۸	۰/۰۰۱۹	۵۰۰	۰/۹۸۱	۰/۰۶۱۷	۰/۹۹۶	۴/۲۸	۰/۹۶۹	۰/۵۵۱	۲۶۶	۰/۵۱
Cu	۲۹۳	۰/۰۰۱۴	۱۲	۰/۹۷۹	۰/۱۰۶۴	۰/۹۸۱	۴/۸۲	۰/۸۵۲	۰/۴۷۶	۸	۰/۱۱
	۲۹۸	۰/۰۰۱۸	۱۳	۰/۹۸۷	۰/۰۸۴۷	۰/۹۸۵	۲/۸۷	۰/۸۹۱	۰/۴۲۶	۹	۰/۳۴
	۳۰۸	۰/۰۰۳۰	۱۸	۰/۹۹۵	۰/۰۵۲۶	۰/۹۸۳	۱/۰۸	۰/۹۲۷	۰/۳۶۰	۱۴	۰/۴۴
	۳۱۸	۰/۰۰۳۰	۳۲	۰/۹۹۳	۰/۰۵۲۶	۰/۹۷۴	۰/۲۴	۰/۹۵۶	۰/۱۹۸	۷	۰/۵۶
Cd	۲۹۳	۰/۰۰۱۵	۲۳	۰/۹۷۸	۰/۱۱۷۶	۰/۹۹۱	۳/۷۸	۰/۹۵۴	۰/۵۲۸	۱۶	۰/۰۷
	۲۹۸	۰/۰۰۲۲	۴۰	۰/۹۸۹	۰/۰۸۳۳	۰/۹۸۷	۱/۵۹	۰/۹۷۵	۰/۵۰۲	۳۱	۰/۱۲
	۳۰۸	۰/۰۰۲۶	۸۳	۰/۹۹۲	۰/۰۷۱۴	۰/۹۶۹	۱/۰۹	۰/۹۸۵	۰/۵۵۳	۶۲	۰/۱۷
	۳۱۸	۰/۰۰۹۱	۱۱۱	۰/۹۹۸	۰/۰۲۱۵	۰/۹۳۴	۳/۱۰	۰/۹۹۴	۰/۴۶۷	۹۶	۰/۶۷

واحد پارامترها:  $E_a$  (KJ/mol)  $q_m$  (mmol/g)  $\beta$  (mol<sup>2</sup>/KJ<sup>2</sup>)  $b$  (L/mg)  $q_{max}$  (mg/g)

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند جذب فلزات توسط جاذب های سرو و سپیدار

فلز	دما °K	سرو				سپیدار			
		$b$	$\Delta G^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta H^\circ$	$b$	$\Delta G^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta H^\circ$
Pb	۲۹۳	۵۳۹	-۱۵/۳	-	۲۴۹	-۱۳/۴	-	-	
	۲۹۸	۳۷۳	-۱۴/۷	-۰/۰۲۰	۲۲۸	-۱۳/۴	-۲۱/۳	+۲۰/۵	
	۳۰۸	۲۹۰	-۱۴/۵	-	۲۹۰	-۱۴/۵	+۰/۰۰۳	-	
	۳۱۸	۲۴۹۸	-۱۴/۶	-	۳۹۴	-۱۵/۸	-	-	
Cu	۲۹۳	۸۳	-۱۱/۶	-	۸۹	-۱۱/۱	-	-	
	۲۹۸	۷۰	-۱۰/۵	-۰/۰۰۳	۱۱۴	-۱۱/۷	-۱۲/۲	+۲۳/۴	
	۳۰۸	۷۶	-۱۱/۱	-	۱۹۱	-۱۳/۴	+۰/۱۱۷	-	
	۳۱۸	۷۰	-۱۱/۲	-	۱۹۱	-۱۳/۹	-	-	
Cd	۲۹۳	۲۷۰	-۱۳/۶	-	۱۶۹	-۱۲/۵	-	-	
	۲۹۸	۱۳۵	-۱۲/۲	-۰/۰۳۵	۲۴۷	-۱۳/۶	-۲۳/۴	+۴۶/۳	
	۳۰۸	۱۱۲	-۱۲/۱	-	۲۹۲	-۱۴/۵	+۰/۱۹۹	-	
	۳۱۸	۱۱۲	-۱۲/۵	-	-	-۱۸/۳	-	-	

واحد پارامترها:  $\Delta H^\circ$  (KJ/ mol)  $\Delta S^\circ$  (KJ/ mol)  $\Delta G^\circ$  (KJ/ mol)  $b$  (L/mg)



فرایندی گرمزاست و در نتیجه افزایش دما، کاهش ظرفیت جذب را در پی دارد. منفی بودن مقادیر عددی انرژی آزاد گیبس، نشان دهنده این است که طبیعت عمل جذب یون های فلزی برای جاذبها، عملی امکان پذیر و خودبخودی است. همچنین محدوده این انرژی های آزاد، از  $\text{KJ/mol}$   $20-$  بزرگتر است و می توان نتیجه گیری کرد که این جذب ها از نوع فیزیکی هستند و پیوندهای محکمی میان فلز و جاذب بوجود نمی آید.

#### ۵- مراجع

- [1] Iqbal, M.; Edyvean, R. G. J.; "Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*", *J. Minerals Engineering*, vol.17, pp. 217-223, 2004.
- [2] Luna, A.S.; Costa, A.L.; da Costa, A. C.; Henriques, C.A.; "Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*", *J. Bioresour Technol.*, vol.101, pp. 5104-5111, 2010.
- [3] El-sayed, G. O.; dessouki, H. A.; "removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks", *J of analytical sciences*, vol. 15, pp. 8-21, 2011.
- [4] Yoneda, A.; Ito, T.; Higaki, T.; Kutsuna, N.; Saito, T.; Ishimizu, T.; Osada, H.; Hasezawa, S.; Matsui, M.; Demura T.; "Cobtorin target analysis reveals that pectin functions in the deposition of cellulose microfibrils in parallel with cortical microtubules", *J. Plant*, vol. 64(4), pp. 657-67, 2010.
- [5] Saeed, A.; Iqbal, M. ; Waheed Akhtar, M.; "Removal and recovery of heavy metals from contaminated water using papaya wood as a new biosorbent", *J. Separation and Purification Technol.*, vol.45,pp. 25-31, 2005.
- [6] Hullebusch, E. D van; Zandvoort, M. H.; Lens, P. N.; "Nickel and cobalt sorption on anaerobic granular sludges: kinetic and equilibrium studies", *J. Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 79, pp.1219-1227, 2004.
- [7] Hameed, B. H.; Din, A. T. M.; Ahmad, A.L.; "adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon:kinetics and equilibrium studies", *J. hazardous material*, vol. 141, pp. 819-825, 2007.
- [8] Edwin, A. O.; Olawale, D. W.; Kennet, K. A.; Ayodeji, O. A.; "Assessment of Langmuir, freundlich and Dubinin – Radushkevich adsorption isotherms for the biosorption of Mn(II) ions from aqueous solution by untreated corn shaft", *J. Scientific & Engineering Research*, vol. 4, no. 7, 2013.
- [9] Bulut, Y.; Gozubenli, N.; Aydin, H.; "Equilibrium

فرایند جذب با افزایش دما است. مقادیر انرژی آزاد گیبس در این تحقیق برای هر سه یون فلزی بیشتر از  $20 \text{ KJ/mol}$  است و می توان نتیجه گیری کرد که فرایندهای جذب، فیزیکی هستند.

منفی بودن آنتالپی واکنش های جذب بر روی جاذب سرو، گویای این مطلب است که این فرایندها گرمازا هستند. در نتیجه طبق اصل لوشاتلیه<sup>۲۰</sup>، با افزایش دما، پیشرفت واکنش کاهش می یابد و به پیروی از آن ماکزیمم ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) نیز کاهش می یابد. اما آنتالپی واکنش های جذب روی جاذب سپیدار مقداری مثبت و بنابراین فرایندی گرماگیر است. افزایش دما در این حالت باعث افزایش ظرفیت جذب ماکزیمم ( $q_{max}$ ) می شود.

تغییرات انتروپی در جذب به وسیله جاذب سرو منفی است که نشان دهنده این واقعیت است که درجه آزادی در سطح جامد- محلول در طی عمل جذب کاهش می یابد. ولی تغییرات انتروپی در جذب به وسیله جاذب سپیدار مثبت است. مثبت بودن مقادیر  $\Delta S^\circ$  نشان دهنده افزایش بی نظمی در سطح جامد- محلول در طی عمل جذب و ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده و در نتیجه برگشت ناپذیر بودن عمل جذب است [۱۹،۱۸].

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، از برگ درختان سرو و سپیدار به عنوان جاذب های گیاهی برای حذف یون های فلزی سرب، مس و کادمیوم در سیستم های ناپیوسته استفاده شد. اثر تغییرات دما بر روند حذف فلزات به وسیله جاذب ها بررسی شده و ثابت های ترمودینامیکی در فرایند جذب محاسبه گردید. ظرفیت جذب های بدست آمده برای فلزات نشان داد که افزایش غلظت اولیه باعث افزایش ظرفیت جذب می شود.

بررسی مقادیر ضریب همبستگی ( $r^2$ ) حاصل از سه همدمای جذبی، نشان داد که اگرچه برخی فرایندهای جذب با بیش از یک مدل توصیف می شوند اما مدل ایزوترم لانگمویر در مقایسه با دو مدل دیگر در جذب هر سه فلز روی جاذب ها تطابق بهتری دارد. مقدار ضریب همبستگی معیاری از تطابق داده های تجربی با همدمای جذبی و در نتیجه میزان کارایی مدل است. با مقایسه ضرایب همبستگی سه ایزوترم مشخص شد که مدل لانگمویر دارای بیشترین کارایی است و مدل های فروندلیچ و دوینین- رادوشکویچ به ترتیب در مکان های بعدی قرار دارند.

حال با توجه به کارایی بهتر ایزوترم لانگمویر و فرضیاتی که در این مدل در نظر گرفته می شود، می توان گفت که فرایندهای جذب فلز بر روی جاذب، به صورت تک لایه روی سطح و به شکل همگن انجام می گیرد. قرارگیری فاکتور جداسازی بدست آمده از مدل لانگمویر بین صفر و یک نیز نشان دهنده سیستم جذبی مطلوب این مدل می باشد.

با توجه به ثابت های ترمودینامیکی بدست آمده مشخص شد که جذب فلزات توسط سپیدار فرایندی گرماگیر بوده و افزایش دما سبب افزایش در ظرفیت جذب می شود. اما جذب این سه فلز توسط سرو

<sup>20</sup> Le-Chatelier's Principle

- and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells”, J. Hazardous Materials, vol. 144, pp. 300-306, 2007.
- [10] Naiya, T. K.; Bhattacharya, A. K.; Das, S. K.; “Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge“, J. Colloid and Interface science, vol.325, pp. 48-56, 2008.
- [11] Malik, U. R.; Nasany, S. M.; Subhani, M. S.; “Sorption potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solution and its kinetic and thermodynamic profile”, J. Talanta, vol. 66, pp. 166-173, 2005.
- [12] Dubinin, M. M.; Radushkevich, L. V.; “Equation of the characteristic curve of activated charcoal”, J. Proceeding of the academy of science, 55. Physical Chemistry Section USSR, pp. 331-333, 1947.
- [13] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, chemical engineering Journal, vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [14] Ahmed, R.; Yamin, T; Ansari, M. S.; Hasany S.M.; “Sorption behaviour of lead (II) ions from aqueous solution onto Haro river sand”, J. Adsorpt Sci. Technol., vol. 24, pp. 475-486, 2006.
- [15] Tahir, S. S.; Rauf, N.; “Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonit clay”, J. Chemosphere, vol.63, pp. 1842-1848, 2006.
- [16] Jaycock, M. J.; Parfitt G. D.; "Chemistry of Interfaces", Onichester Ellis Horwood Ltd, 1981.
- [17] Ogurlu, M.; “Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite”, J. Microporous and mesoporous materials, vol. 119, pp. 276-283, 2009.
- [18] Arzu, Y. D.; “A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*”, J. Biochemical Engineering journal, vol.28, pp.187-195, 2006.
- [19] Pimentel, P. M.; Melo, M. A. F.; Melo, D. M. A.; Assuncao, A. L. C.; Henrique, D. M.; Siva, Jr C. N.; Gonzalez, G.; “Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes”, J. Fuel Processing Technology, vol. 89, pp.62-67, 2008.