

بررسی جذب نیکل از محیط آبی توسط کربن پوست پرتقال

حدیثه معصومی، فاطمه صغری یحیی زاده، حسین قنادزاده گیلانی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این تحقیق، به بررسی جذب سطحی یون نیکل در سیستم ناپیوسته توسط کربن پوست پرتقال، انجام شده است و اثر عوامل مؤثر بر فرآیند جذب سطحی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه نیکل در محلول، مقدار جاذب و دما مورد توجه قرار گرفته است. جزئیات سطح و گروه‌های عاملی موجود در جاذب به ترتیب توسط آنالیزهای SEM و FTIR انجام شده است. در مطالعه اثر pH، بالاترین درصد جذب نیکل برای کربن پوست پرتقال در $pH=6$ که معادل ۵۸ میلی‌گرم بر گرم است، اتفاق افتاد. با افزایش زمان تماس بین جاذب و محلول و پس از گذشت ۲۱۰ دقیقه، درصد جذب به مقدار ۹۸/۵۷ درصد افزایش یافته است. در بررسی اثر غلظت اولیه نیکل در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت، درصد جذب از ۹۸ درصد به ۹۶ درصد کاهش یافته و با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۱ گرم در ۲۵ میلی‌لیتر محلول نیکل، درصد جذب از ۹۰ درصد به ۹۸ درصد افزایش پیدا کرد. بررسی اثر دما نشان داد که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، درصد جذب از ۹۹ درصد به ۹۷/۸ درصد کاهش یافته است. مشخصات ترمودینامیکی در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس انجام شده است. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG^0) که معادل -3.121 کیلوژول بر مول است، نشان داد که فرآیند جذب خودبه‌خودی و فیزیکی است. در بررسی سینتیکی اثر زمان تماس، مشاهده شده که نتایج با مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۹۹ درصد برازش شد. همچنین، در بررسی اثر غلظت اولیه نیکل در محلول و برازش داده‌های تجربی با هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین رادوشکویچ - و با توجه به مقادیر R^2 به دست آمده، هم‌دما فروندلیچ بیش‌ترین سازگاری را با ضریب همبستگی ۱۰۰ درصد، داشته است.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، کربن پوست پرتقال، هم‌دما، یون نیکل، ظرفیت جذب، درصد جذب

KEYWORDS: Adsorption, Orange peel carbon, Isotherm, Nickel ion, Capacity of sorption, Percentage of sorption

مقدمه

خورنده است. این فلز بیش‌تر استحکام خود را در دمای بالا حفظ می‌کند و در دماهای پایین دارای شکل‌پذیری مناسبی است. کانی‌های اصلی نیکل پنتلانیدیت، پیروتیت، گارنیریت هستند. با توجه به این‌که نیکل، دوام زیادی در هوا داشته، اکسیده نمی‌شود. برای تولید

نیکل فلزی سخت، چکش‌خوار، براق با ساختار بلورین مکعبی به رنگ سفید - نقره‌ای است. نیکل به عنوان یک فلز انتقالی طبقه بندی می‌شود و با علامت اختصاری Ni، نشان داده می‌شود. این فلز دارای خواص مکانیکی خوب و مقاومت عالی در برابر محیط‌های

*E-mail: hggilani@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

چرا که کم شدن تعداد یون‌ها در آب، باعث افزایش مقاومت الکتریکی آب می‌شود (چون هرچه آب خالص‌تر باشد مقاومت بیش‌تری در مقابل جریان از خود نشان می‌دهد) که منجر به افزایش شدت جریان برق و هزینه مربوط به آن می‌شود [۳]. بنابراین، به دلیل محدودیت‌هایی که ذکر شد، جستجو برای روش‌های جدید که هم مقرون به صرفه و هم کارایی بهتری داشته باشد، به شدت توصیه شده است.

امروزه روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان، یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است [۴]. در این روش فلزات در سطح منافذ جاذب‌هایی که ترکیبات غیر قابل حل در آب می‌باشند، جذب سطحی می‌شوند. در برخی مواقع یک سری عملیات پیش تصفیه برای اصلاح و بالا بردن کارایی جاذب‌ها بر روی آن‌ها اعمال می‌شود. این روش قابلیت انعطاف‌پذیری بالایی در طراحی و عملکرد دارد و مشکلات و محدودیت‌های سایر روش‌ها مانند هزینه بالا و نیاز به فناوری پیشرفته را ندارد. امروزه مطالعات گسترده‌ای در راستای به‌کارگیری از انواع جاذب‌ها، به دلیل خاصیت جذب سطحی و خاصیت تبادل یونی آن‌ها در حال انجام است. مزایایی نظیر ارزانی، امکان دسترسی بالا، جذب سریع و ظرفیت بالایی جذب، قابلیت احیاء و به‌کارگیری مجدد، باعث شده است که کاربرد جاذب‌ها برای حذف فلزات توسعه پیدا کند [۵]. جاذب‌های متفاوتی نظیر جلبک‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها، سیلیکاژل، ذغال فعال، خاکستر ذغال، چوب و ژئولیت‌ها و کربن پوست میوه‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مزایای اصلی این روش، فراوان بودن و بازده بالایی جذب، هزینه بهره‌برداری پایین، سرعت زیاد فرآیند و عدم تولید فاضلاب ثانویه است، و به عنوان جایگزینی برای روش‌های گران حذف فلزات از آب و فاضلاب است [۶]. پژوهش‌های متعددی در مورد حذف فلزات سنگین توسط کربن پوست پرتقال انجام شده است. محمد/جمل در سال ۲۰۰۰ به بررسی حذف یون‌های روی، نیکل، مس، سرب و کروم از محلول‌های آبی توسط پوست پرتقال پرداختند، که نیکل با بالاترین درصد جذب در $\text{pH}=6$ معادل ۹۷٫۵٪ به دست آمد [۷]. احسن حبیب و همکاران در سال ۲۰۰۷ قابلیت پوست پرتقال را در حذف یون مس بررسی کردند [۸]. گوپتا و همکاران در سال ۲۰۱۲ به مطالعه حذف کادمیوم از محلول آبی با پوست پرتقال و پوست پرتقال اصلاح شده با نانوذرات پرداختند که درصد جذب بهینه در $\text{pH}=7$ به ترتیب ۴۲٫۳۸٪ و ۹۶٪ تعیین شد [۹]. شا و همکاران در سال ۲۰۱۰، به مطالعه حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط کربن پوست پرتقال پرداختند [۱۰]. گوپتا و همکاران در سال ۲۰۱۷، جذب سطحی

سکه‌های پول، فلز کاری برنج و آهن و همچنین برای ساخت ابزارآلات شیمیایی در آلیاژهای خاص مانند نقره آلمانی کاربرد دارد و معمولاً با کبالت همراه است که هر دو آن‌ها در آهن‌های شهاب‌سنگ یافت می‌شود. نیکل هم به صورت فلز و هم به صورت ترکیب در محلول می‌تواند وجود داشته باشد [۱].

غلظت بالای نیکل در خاک‌های ماسه‌ای به گیاهان صدمه می‌زند و نیز غلظت بالای نیکل در آب‌های سطحی باعث کاهش تعداد و رشد جلبک‌ها می‌شود. رشد موجودات ذره بینی نیز در حضور نیکل کاهش پیدا می‌کند، اما معمولاً با گذشت زمان در برابر نیکل مقاوم می‌شوند. مقدار اندک نیکل باید در غذای جانوران وجود داشته باشد، اما زمانی که که مقدار نیکل از حد مجاز خود فراتر رود، می‌تواند برای جانوران خطرناک باشد. جانورانی که در نزدیکی پالایشگاه زندگی می‌کنند، بر اثر دریافت مقدار زیاد نیکل به انواع گوناگون سرطان مبتلا می‌شوند. یکی از اثرات مضر نیکل در موجود زنده تولید رادیکال‌های آزاد و افزایش پراکسیداسیون چربی‌ها است که برای خنثی کردن این رادیکال‌ها برخی آنتی‌اکسیدان‌ها به کار گرفته می‌شود. نیکل ممکن است باعث تغییرات ژنتیکی و جهش‌های سلولی در بدن انسان شود. غلظت‌های بالای نیکل باعث سردرد، سرگیجه، حالت تهوع، تنگی قفسه سینه، سرفه خشک و کبودی پوست شود. به علاوه، نیکل موجود در آب آشامیدنی بایستی کمتر از ۰٫۰۱ میلی‌گرم بر لیتر باشد [۲].

روش‌های گوناگونی برای کنترل رهاسازی فلزات سنگین و جداسازی آن‌ها از پساب وجود دارد. از جمله، می‌توان به به‌کارگیری ته نشینی شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز و غیره اشاره کرد. هر یک از این روش‌ها معایبی دارند. برای مثال، در فرآیند ته نشینی شیمیایی می‌توان به تولید مقادیر عظیم لجن، وابستگی به pH ، دشواری جداسازی و مواد شیمیایی مورد نیاز اشاره کرد. در روش تبادل یونی، می‌توان به گران بودن رزین‌ها اشاره کرد و نیز در غلظت‌های پایین (۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) روشی پرهزینه محسوب می‌شود. در اسمز معکوس، کاربرد تکنولوژی غشا علاوه بر هزینه زیاد (به علت ایجاد اختلاف فشار زیاد)، قادر به مقاومت در مقابل برخی انواع مشخص از مواد شیمیایی و مقادیر pH نبوده و مستعد تخریب در حضور میکروارگانیسم‌ها نیز است. الکترودیالیز یک فرآیند جداسازی الکتروشیمیایی است که در آن از غشاهای الکتریکی باردار و اختلاف پتانسیل الکتریکی برای جداسازی اجزاء یونی از محلول‌های آبی و ترکیبات غیر یونی به کار گرفته می‌شود. در این فرآیند، تهیه آب بدون یون عملاً پرهزینه و غیر اقتصادی است،

جدول ۱- مقایسه کار حاضر با سایر پژوهش‌ها

مرجع	درصد حذف	pH	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)	دما (درجه سلسیوس)	نام جاذب	فلز	نام پژوهشگران
[۷]	۹۷٫۵	۶	۵۰	۵۰	کربن پوست پرتقال	نیکل	محمد اجمل
[۸]	۹۸	۵	۱۰۰	۲۵	کربن پوست پرتقال	مس	احسن حبیب و همکاران
[۹]	۹۵	۷	۱۶	۴۵	کربن پوست پرتقال	کادمیوم	گوپتا و همکاران
[۱۰]	۹۶	۵٫۵	۵۰	۲۵	کربن پوست پرتقال	نیکل	شا و همکاران
[۱۱]	۹۵	۵	۱۰	۲۰	کربن پوست پرتقال	مس	گوپتا و همکاران
[۱۲]	۴۶	۵	۳۰۰	۲۵	کربن پوست پرتقال	کادمیوم	چن و همکاران
[۱۳]	۹۳	۲	گزارش نشد	۲۵	کربن پوست پرتقال	کروم	ارتیز و همکاران
[۱۴]	۶۰	۶	۶۰	۲۵	نانو ذرات مغناطیسی تیتانیوم اکسید	نیکل	وحید موسوی و همکاران
[۱۵]	۹۵	۶	۵۰	۳۰	نانو لوله‌های کربنی	نیکل	هی و همکاران ^۱
[۱۶]	۹۶	۶	۷۵	۲۰	خاک رس	نیکل	آل اتاب و همکاران ^۲
-	۹۸٫۷	۶	۲۰	۲۵	کربن پوست پرتقال	نیکل	کار حاضر

جدول ۲ - مواد شیمیایی مورد نیاز در آزمایش‌ها

درصد خلوص (%)	مواد مورد نیاز
>۹۸	نیکل کلرید ۷ آبه
>۹۸	سدیم هیدروکسید
>۹۸	اسید کلریدریک، ۳۷٪
>۹۵	اتانول
>۹۸	دی متیل گلی اکسیم
>۹۸	تارتارات سدیم
>۹۸	آمونیم پرسولفات

مرک ۱۲ آلمان تهیه شده است. هم‌چنین در آماده‌سازی تک تک محلول‌ها، آب مقطر دو بار تقطیر به کار گرفته شده است. مواد مورد نیاز در این تحقیق در جدول ۲ ارائه شده است.

نمک نیکل کلرید ۶ آبه برای ساخت محلول نیکل، محلول اسید کلریدریک و محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱ مولار، برای تنظیم pH محلول و از دی متیل گلی اکسیم، تارتارات سدیم و آمونیم پرسولفات به عنوان شناساگر نیکل به کار گرفته شده است.

محلول‌های مورد نیاز در آنالیز اسپکتروفوتومتری نیکل

تهیه محلول دی متیل گلی اکسیم ۱۰ گرم بر لیتر

۱۰ گرم واکنشگر دی متیل گلی اکسیم به بالن حجمی ۱۰۰ سی‌سی وارد شده و با اتانول به حجم می‌رسد.

یون‌های مس از محلول آبی با به‌کارگیری پوست پرتقال بررسی کردند [۱۱]. چن^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۸، جذب سطحی یون کادمیم را از محلول آبی با به‌کارگیری پوست پرتقال، مطالعه کردند [۱۲]. ارتیز^۴ و همکاران در سال ۲۰۲۰، از کربن پوست پرتقال برای حذف یون‌های کروم از محلول آبی مطالعه کردند [۱۳].

در این پژوهش، طی آزمایش‌های ناپیوسته، اثر pH، زمان تماس، دما و غلظت اولیه یون نیکل و مقدار جاذب در میزان ظرفیت و درصد جذب با به‌کارگیری کربن پوست پرتقال و مقایسه کربن پوست پرتقال با کربن پوست انار و بادام بررسی شده است. به‌علاوه، درصد حذف نیکل با به‌کارگیری کربن پوست پرتقال که از شهرستان آستانه اشرفیه در استان گیلان از کشور ایران تهیه شد با درصد حذف نیکل کربن پوست پرتقال سایر کشورها در مقاله حاضر در بررسی شد. هم‌چنین، با به‌کارگیری مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر^۵، فروندلیچ^۶، تمکین^۷ و دوبینین-رادشکوویچ^۸ و مدل‌های سینتیک شبه درجه اول^۹، شبه درجه دوم^{۱۰} و نفوذ درون ذره‌ای^{۱۱} مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و سرانجام مشخصات ترمودینامیکی مربوطه شامل ΔG^0 (تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد) برای بررسی مکانیسم جذب محاسبه شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

برای تهیه کلیه محلول‌های آزمایش، مواد شیمیایی از شرکت

(۱) He et al.

(۳) Chen et al

(۵) Langmuir

(۷) Temkin

(۹) Pseudo-First order

(۱۱) Intra-Particle Diffusion

(۲) Al-Atabe et al.

(۴) Ortiz et al

(۶) Freundlich

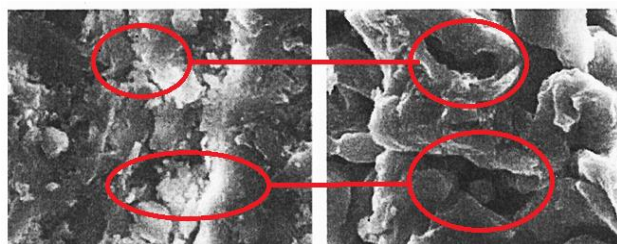
(۸) Dubinin-Radushkevich

(۱۰) Pseudo-Second order

(۱۲) Merck

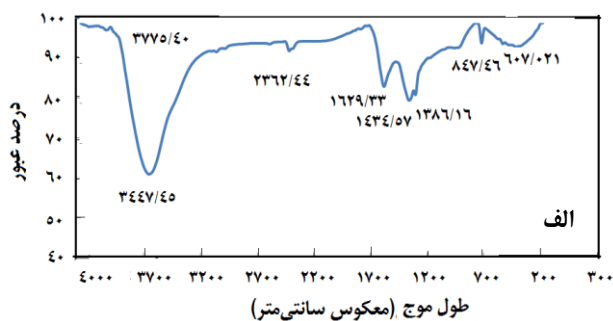
جدول ۳- مشخصات کربن پوست پرتقال

اندازه (میلی متر)	pH	خاکستر (درصد)	سطح فعال (متر مربع بر گرم)
۰٫۶	۵	کمتر از ۸	۴۵۰

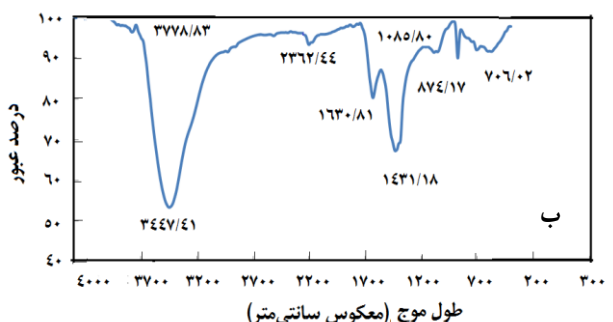


الف ب

شکل ۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوست پرتقال قبل (الف) و بعد از فرآیند جذب (ب) با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر، (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس).



الف



ب

شکل ۲ - طیف FTIR کربن پوست پرتقال (الف) قبل فرآیند جذب (ب) بعد از فرآیند جذب، (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس).

که نشانگر وجود گروه عاملی هیدروکسیل است. قله در طول موج ۱/Cm ۳۴۰۰-۲۳۰۰ نشانگر دی اکسید کربن در هوای معمولی است که این طیف در طول موج ۱/Cm ۲۳۶۲ برای کربن پوست پرتقال قبل و بعد از جذب نشان داده شده است. قله در طول موج ۱/Cm ۱۶۲۹

تهیه محلول سدیم تارتارات ۱۰ گرم بر لیتر

۱۰ گرم نمک سدیم تارتارات به بالن حجمی ۱۰۰ سی سی وارد شده و با آب مقطر دو بار تقطیر به حجم می رسد.

تهیه محلول سدیم هیدروکسید ۵ نرمال

۱۰ گرم سدیم هیدروکسید به بالن حجمی ۱۰۰ سی سی وارد شده و با آب مقطر دو بار تقطیر به حجم می رسد.

تهیه محلول آمونیوم پروسولفات ۴۰ گرم بر لیتر

۴ گرم آمونیوم پروسولفات به بالن حجمی ۱۰۰ سی سی وارد شده و با آب مقطر دو بار تقطیر به حجم می رسد.

تعیین مشخصات جاذب

مشخصات کربن پوست پرتقال در جدول ۳ آورده شده است. هم چنین، آنالیزهای SEM و FTIR در زیر بیان شده است.

تست SEM^۱

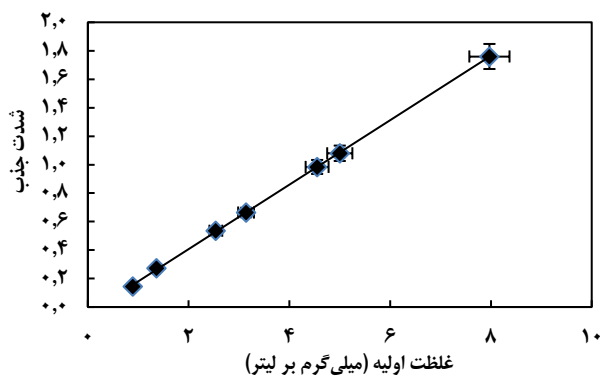
در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO۱۴۳۰VP - GERMANY & UK به کار گرفته شده است. ریخت شناسی سطح جاذب با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱-الف سطح جاذب دارای فرورفتگی و تخلخل ریز و درشت است که این ساختار متخلخل باعث افزایش میزان جذب یون فلزی می شود. بعد از جذب این تخلخل ها پر شده و سطح جاذب صاف تر و دارای فرورفتگی کمتری می شود و این یعنی جذب صورت گرفته است (شکل ۱-ب). به منظور شناسایی گروه هایی عاملی موجود در سطح جاذب، آنالیز FTIR جاذب برای کربن پوست پرتقال، قبل و بعد از فرآیند جذب به وسیله دستگاه FTIR مدل Shimadzu- Japan، FTIR-۸۴۰۰ انجام شده و در شکل ۲ نشان داده شده است. این آنالیز در گستره طول موج $4000-400 \text{ Cm}^{-1}$ انجام شده است.

تست مادون قرمز FTIR^۲

با توجه به شکل ۲، قله در طول موج $365-3200 \text{ 1/Cm}$ به گروه عاملی هیدروکسیل (OH^-) الکلی و اسیدهای کربوکسیلیک موجود در پکتین، سلولز و لیگنین و آب جذب شده در ساختار کربن پوست پرتقال نسبت داده شده است. در طیف کربن پوست پرتقال قبل و بعد از جذب یک قله در طول موج 3447 1/Cm مشاهده می شود،

(۱) Scan Electron Microscope

(۲) Fourier Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۳ - نمودار استاندارد تیتراسیون کمپلکسومتری

نمودار استاندارد تیتراسیون کمپلکسومتری

برای رسم منحنی، ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیکل تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر، رقیق کرده، سپس محلول‌هایی با غلظت صفر (شاهد) تا ۸ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. به هر بالن ۰/۵ میلی لیتر محلول سدیم تارتارات ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۵ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۵ نرمال، ۰/۲ میلی لیتر محلول دی متیل گلی اکسیم ۱۰ میلی گرم بر لیتر و سرانجام ۰/۵ میلی لیتر محلول آمونیوم پر سولفات ۴۰ میلی گرم بر لیتر افزوده و با آب دو بار تقطیر شده به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده می‌شود. پس از ده دقیقه، مقداری از نمونه‌ها را به سل منتقل و در طول موج ۴۶۰ نانومتر جذب‌های مربوطه خوانده و منحنی کالیبراسیون مربوطه رسم می‌شود. از آب دو بار تقطیر شده به همراه محلول‌های نامبرده و واکنش گر دی متیل گلی اکسیم، به عنوان شاهد به کار گرفته شده است و مقدار جذب آن روی صفر تنظیم شد. (شکل ۳). برای محاسبه غلظت نیکل در هر نمونه از شکل ۳ به دست آمده در استانداردسازی تیتراسیون محلول نیکل به کار گرفته شده است. درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی و میزان جذب در زمان t توسط جاذب از روابط ۱، ۲ و ۳ به دست می‌آیند [۱۷].

$$100 \times \frac{C_0 - C_e}{C_0} = \text{درصد جذب تعادلی} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (3)$$

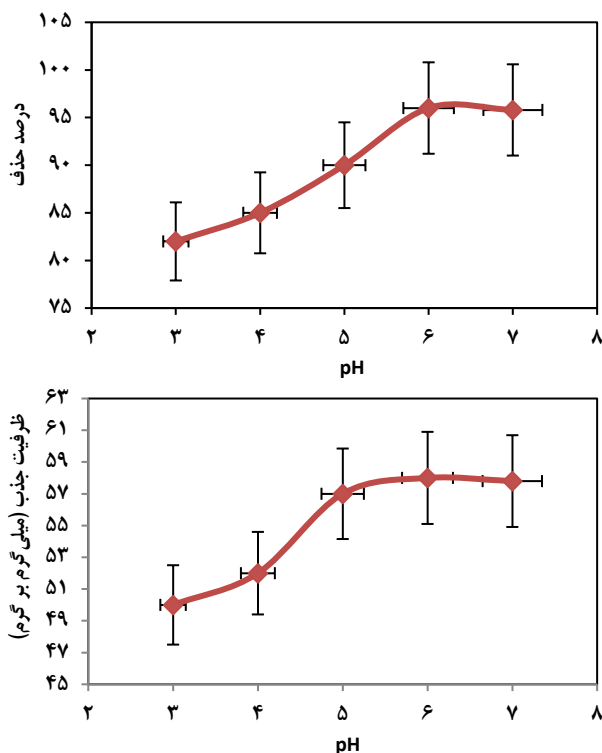
بررسی مدل‌های سینتیکی جذب

مطالعه سینتیک جذب سطحی، اطلاعاتی را در مورد مکانیسم کنترل‌کننده فرآیند جذب و عملکرد جاذب را در اختیار ما قرار می‌دهد [۱۸]. مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک نفوذ

و 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ که می‌تواند به حضور حلقه‌های آروماتیکی یا بنزن موجود در لیگنین نسبت داده شده و گروه‌های کربوکسیلیک یونی (COO^-) نامتقارن است. قله در طول موج 1435 cm^{-1} و 1431 cm^{-1} می‌تواند به علت ارتعاشات کششی متقارن (COO^-) و گروه‌های آروماتیک و آلیفاتیک مربوط به پیوند $C-H$ است، که بعد از جذب شدت آن بیش‌تر شده است. قله‌های $1630-850 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی $C-H$ آروماتیکی و آلیفاتیک است. با مشاهده طیف حاصل بعد از جذب مشاهده شده، که شدت قله‌ها بیش‌تر شده که نشان می‌دهد جذب یون نیکل تحت تأثیر این گروه‌ها بوده است [۱۳، ۱۸].

روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا پوست پرتقال تهیه شد. سپس هر دو با آب دو بار تقطیر شده چندین دفعه شسته و داخل آون با دمای 80°C درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفتند تا خشک شوند. بعد از آن، پوست پرتقال درون کوره به دمای 700°C درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت به کربن تبدیل شد. کربن حاصل خرد و به ذرات ریزی تبدیل و به وسیله الک شماره ۵۰ مش‌بندی شد. جاذب تا زمان انجام آزمایش‌ها در دسیکاتور نگهداری شد. از نمک نیکل کلراید برای ساخت محلول مادر با غلظت 1000 mg/L میلی‌گرم بر لیتر نیکل به کار گرفته شده است. آزمایش‌های جذب سطحی به صورت ناپیوسته انجام شده و اثر پارامترهایی مانند pH، زمان تماس، دما، غلظت اولیه یون فلز، مقدار جاذب، در میزان جذب توسط کربن پوست پرتقال مورد بحث قرار گرفته است. برای انجام هر آزمایش، 30 mL میلی‌لیتر از محلول نیکل با غلظت اولیه مشخص (در محدوده 50 تا 250 mg/L میلی‌گرم بر لیتر) به ارلن‌مایر اضافه شده است. pH اولیه محلول نیز به وسیله HCl و $NaOH$ با غلظت 0.1 M مولار، در محدوده 2 تا 8 تنظیم شده و در هر نمونه به میزان 0.5 تا 2.5 g گرم جاذب اضافه شده است. برای جلوگیری از تبخیر احتمالی، دهانه ارلن مسدود شده و سپس ارلن بر روی همزن مغناطیسی با سرعت 200 دور بر دقیقه و با دمای مشخص، تحت عملیات جذب سطحی قرار گرفته است، و نمونه‌ها در زمان‌های 10 تا 120 دقیقه، برای تعیین زمان تماس تعادلی مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از اتمام کار، محتویات ارلن برای جداسازی جاذب از محلول، از کاغذ صافی عبور داده شده و سرانجام برای اندازه‌گیری غلظت یون فلزی باقیمانده در محلول روش تیتراسیون کمپلکسومتری به کار گرفته شده است. هم‌چنین، برای اطمینان از دقت داده‌های تجربی، آزمایش‌ها در دو مرحله تکرار شدند.



شکل ۴- اثر pH بر درصد جذب و ظرفیت جذب نیکل توسط پوست پرتقال

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K_o) \quad (7)$$

در این رابطه R ثابت جهانی گازها $(\frac{J}{mol.K})$ ، T دمای مطلق بر حسب کلوین است.

اگر مقادیر ΔG° در محدوده صفر تا -20 کیلوژول بر مول قرار گرفته باشد، جذب سطحی از نوع جذب فیزیکی است و اگر در بازه -40 تا -80 کیلوژول بر مول قرار داشته باشد، جذب شیمیایی است. [۱۹]

نتیجه‌ها و بحث

بررسی اثر pH

pH پارامتر بسیار مهم و تأثیرگذاری در فرآیند جذب سطحی محسوب می‌شود. در این تحقیق اثر pH روی محلول نیکل در محدوده ۳ تا ۷ و در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار ۰٫۲ گرم جاذب انجام شده است. پس از در تماس قرار دادن هر یک از جاذب‌ها با محلول به مدت ۲۴۰ دقیقه در همزن مغناطیسی با شدت ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سلسیوس، میزان جذب یون فلزی اندازه‌گیری شده است.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، برای جاذب دیده می‌شود که درصد جذب در pH های پایین کمتر است. زیرا در pH های پایین، مقدار یون‌های هیدروژن موجود در محیط رقابتی برای

درون‌ذره‌ای برای جذب یون نیکل، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول‌های ۴ و ۵ گزارش شده است.

سینتیک شبه درجه اول

معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1 \times t}{2.303}\right) \quad (4)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، ظرفیت جذب نیکل در زمان t و در حالت تعادل بر حسب $(\frac{mg}{g})$ است و k_1 ثابت مدل شبه درجه اول بر حسب $(1/min)$ است. مقدار k_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آیند.

سینتیک شبه درجه دوم

معادله سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

k_2 ضریب مدل سینتیک شبه درجه دوم بر حسب $(\frac{g}{mg.min})$ مقدار q_e و k_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ، نمودار t/q_t بر حسب t محاسبه می‌گردد.

سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای

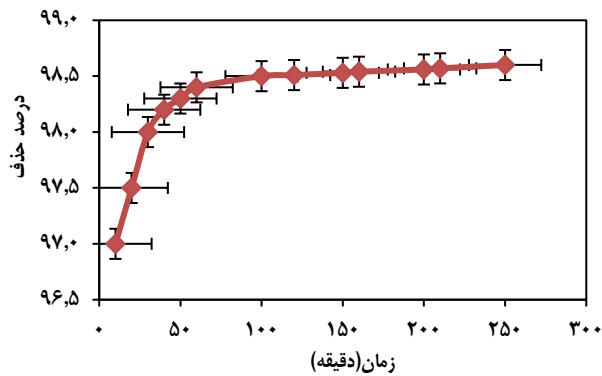
مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای به بررسی مکانیسم نفوذ جذب‌شونده در جاذب متخلخل و تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب می‌پردازد. معادله نفوذ درون‌ذره‌ای توسط Morris و Weber به صورت رابطه ۶ بیان می‌شود:

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + c \quad (6)$$

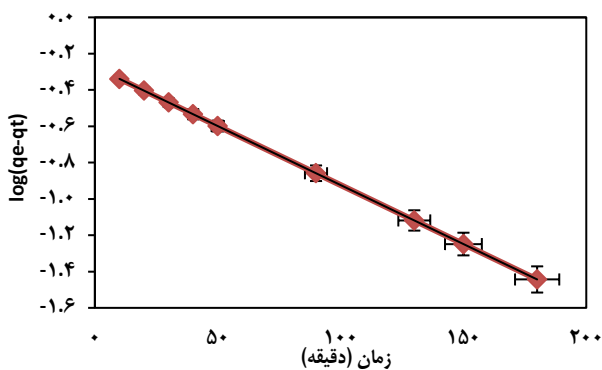
k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب k_p و C ثابت معادله است که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب را در اختیار می‌گذارد و هرچه بزرگ‌تر باشد تأثیر لایه مرزی بیشتر است.

بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

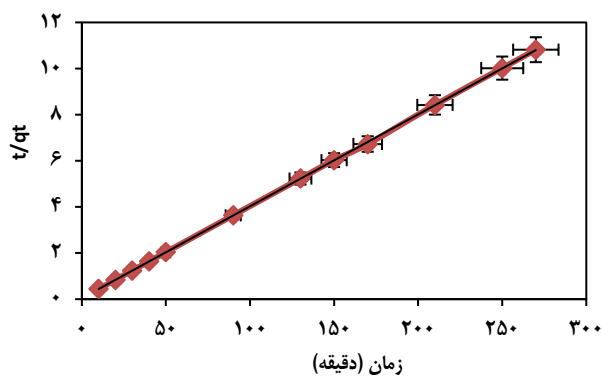
مطالعات ترمودینامیکی به منظور درک ماهیت فرآیند جذب اهمیت دارد. داده‌های ترمودینامیکی از داده‌های مربوط به اثر غلظت در دماهای گوناگون به دست آمده است. مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_o) با رسم نمودار $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ بر حسب q_e به دست می‌آید. بعد از به دست آوردن ثابت تعادل ترمودینامیکی، تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) طبق رابطه ۷ به دست می‌آید.



شکل ۵- اثر زمان تماس بر درصد جذب نیکل



شکل ۶- نمودار خطی سینتیک شبه درجه اول (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۷- نمودار خطی سینتیک شبه درجه دوم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

با جایگاه‌های فعال پیوندی. به طور کلی مرحله اول معمولاً سریع است و محدود کننده سینتیک نیست. بنابراین، معمولاً یکی از مراحل دوم یا سوم یا هر دو تعیین کننده مکانیسم جذب است که داده‌های تجربی به خوبی بیانگر این مطلب است. با بررسی مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای

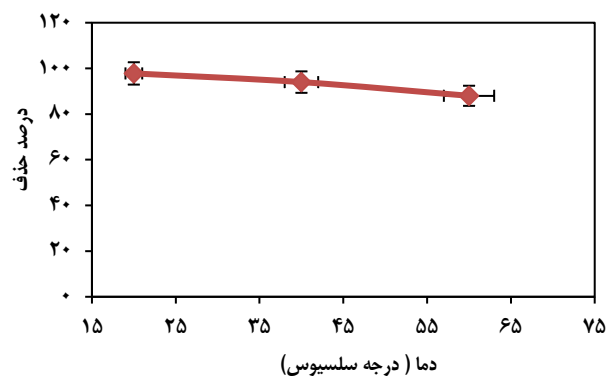
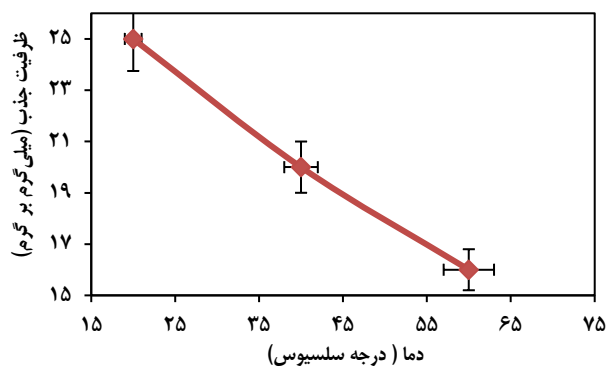
کاتیون‌های موجود در محلول برای اشغال جایگاه‌های پیوندی می‌باشند، بار کلی سطح کربن پوست پرتقال مثبت می‌شود که از نزدیک شدن یون‌ها به سطح کربن فعال جلوگیری می‌کند و این امر برای جذب کاتیون نیکل مناسب نخواهد بود. حال افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر باعث افزایش جذب نیکل می‌شود که این امر در pH های بالاتر از ۸ امکان رسوب هیدروکسید فلزی را خواهد شد و به این ترتیب درصد جذب و ظرفیت تعادلی جذب کاهش می‌یابد [۲۰]. بنابراین، با توجه به شکل، برای کربن پوست پرتقال، pH بهینه برابر با ۶ انتخاب شده است و آزمایش‌های بعدی مربوط به این جاذب در این pH انجام شده است.

بررسی اثر زمان تماس

به منظور تعیین زمان تماس مناسب برای حداکثر جذب، ۰/۰۶ گرم جاذب کربن پوست پرتقال با ۲۵ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیکل در مدت زمان‌های گوناگون تماس داده شد و نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داده شده در شکل نشانگر آن است که درصد جذب در طول زمان افزایش می‌یابد و در زمان‌های طولانی‌تر ثابت می‌شود. به عبارت دیگر، در ابتدای تماس محلول با جاذب، نرخ جذب زیاد و با گذشت زمان سرعت جذب کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب در ۴۵ دقیقه اول برای کربن پوست پرتقال بسیار سریع اما با گذشت زمان، سرعت جذب کاهش می‌یابد و از آنجایی که پس از گذشت زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی‌گردد، زمان ۲۱۰ دقیقه برای کربن پوست پرتقال به عنوان زمان تعادلی در نظر گرفته می‌شود. دلیل به تعادل رسیدن میزان جذب این است که در دقایق ابتدایی به دلیل خالی بودن اکثر جایگاه‌های فعال، اختلاف پتانسیل بین جاذب و محلول نیکل زیاد بوده، لذا نیروی محرکه انتقال جرم و در نتیجه سرعت جذب نیز زیاد است، اما با گذشت زمان و پر شدن تدریجی جایگاه‌های جاذب، اختلاف پتانسیل بین جاذب و محلول کاهش یافته، که کاهش نیروی محرکه انتقال جرم و سرعت جذب را در پی دارد [۲۰].

ثوابت معادلات سینتیکی در جدول‌های ۴ و ۵ ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با توجه به مقادیر R^2 ، مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد و در سینتیک شبه درجه دوم فرض بر این است که سرعت اشغال جایگاه‌های جذب متناظر با مجذور تعداد جایگاه‌های اشغال نشده است [۲۰].

مراحل انتقال جرم شامل: (۱) انتقال جذب شونده از توده سیال به فیلم مایع اطراف دانه‌های جاذب (۲) انتقال جذب شونده از سطح دانه به جایگاه‌های پیوندی فعال داخلی (۳) برهم کنش جذب شونده



شکل (۹) - اثر دما بر درصد جذب و ظرفیت جذب نیکل

بررسی اثر غلظت اولیه فلز

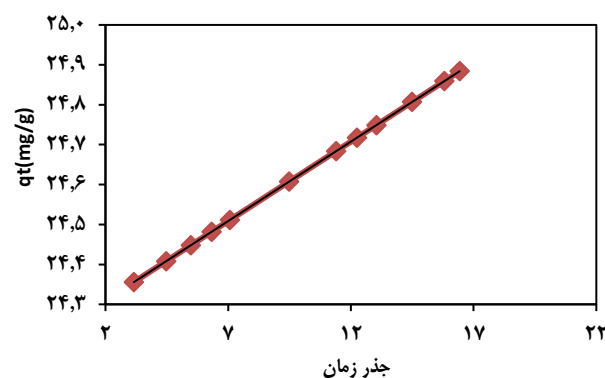
برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز روی میزان جذب، آزمایش‌های در ۲۵ درجه سلسیوس و با غلظت‌های اولیه ۲۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. غلظت اولیه یون فلزی یکی دیگر از عواملی است که در بازده جذب سطحی تأثیرگذار است. با افزایش غلظت اولیه فلز، درصد حذف توسط جاذب مورد مطالعه کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان چنین توصیف کرد، که در غلظت‌های پایین، نسبت تعداد مول‌های اولیه فلز به سطوح تماس موجود در جاذب کمتر از غلظت‌های بالا است، در حالی که، در غلظت‌های بالاتر مکان‌های فعال موجود برای جذب بر روی سطح جاذب اشباع می‌شوند و ظرفیت جذب افزایش و مول‌های فلزی بیشتری در محلول باقی مانده که منجر به کاهش درصد حذف می‌شوند. اما در مقابل، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. دلیل این امر آن است که در غلظت‌های پایین بسیاری از مکان‌های فعال جاذب، اشباع نشده که منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌شود. اما در غلظت‌های بالا، مکان‌های جذب توسط تعداد بیشتری از یون‌های فلز احاطه شده و در نتیجه یون‌های فلزی نه تنها روی سطح خارجی جاذب که همچنین داخل ذرات آن نفوذ می‌کنند. در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در شکل ۱۰، اثر غلظت اولیه فلز بر درصد جذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان داده شده است.

جدول ۴- ثابت‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب نیکل توسط کربن پوست پر تقال

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
q_e	k_2	R^2	q_e	k_1	R^2
۲۵,۶۴۱	۰,۰۳۵	۰,۹۹۹	۰,۹۸۶	۰,۶۲۹	۰,۹۵۸

جدول ۵- ثابت‌های سینتیک مدل نفوذ درون‌ذره‌ای جذب نیکل توسط کربن پوست پر تقال

مدل نفوذ درون‌ذره‌ای		
C	k_p	R^2
۲۴,۲۳	۰,۰۳۹	۰,۹۴

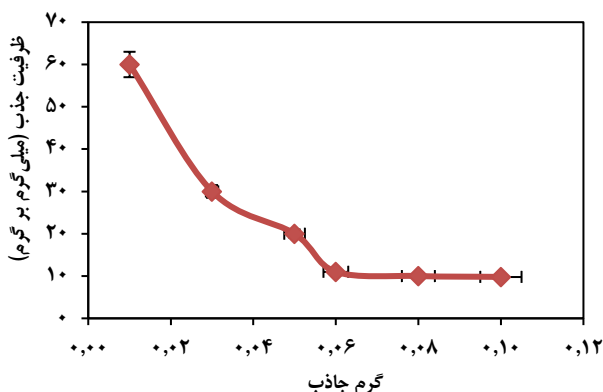
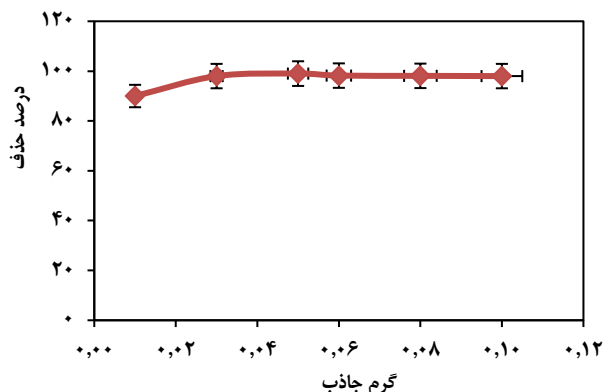


شکل ۸ - نمودار خطی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

و با توجه به شکل ۸ مشاهده می‌شود که نمودار سینتیک نفوذ درون ذره‌ای در دقایق اولیه، میزان جذب با شیب زیاد افزایش یافته و پس از آن سرعت جذب کاهش و به تعادل نزدیک می‌شود. مقادیر رگرسیون و معادلات به دست آمده مربوط به هر یک از مدل‌های سینتیکی در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما در محدوده ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس بر میزان جذب یون نیکل توسط جاذب مورد مطالعه، آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان ۱ گرم جاذب و در pH بهینه برای جاذب و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه انجام شده است. با توجه به شکل ۹، با افزایش دما درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی کاهش می‌یابد. دلیل این امر ناشی از سست شدن پیوند و نیروی جاذبه‌ی بین مولکول‌های جذب‌شونده و سطح جاذب با افزایش دما باشد. که نشان‌دهنده گرمازا بودن جذب یون نیکل بر روی جاذب‌ها انجام شده است [۲۱].



شکل ۱۱ - اثر مقدار جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب نیکل

بررسی هم‌دماهای جذب سطحی

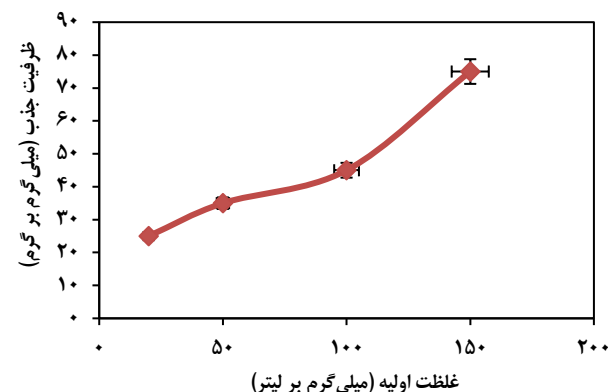
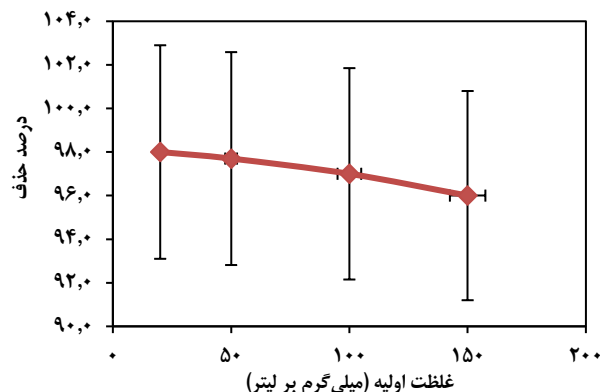
ایزوترم‌های جذب سطحی اطلاعاتی در مورد ظرفیت جذب جاذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شده، مطلوب بودن فرآیند جذب، فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند جذب را فراهم می‌آورند [۲۲]. در این پژوهش سه مدل ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین - رادشکوویچ و تمکین برای تحلیل جذب نیکل، انجام شده است. نتایج این مطالعه در جدول ۶ آورده شده است.

هم‌دما لانگمویر

در مدل ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه توسط پیوندهای سطحی ناشی از نیروهای فیزیکی مانند واندروالسی و الکترواستاتیک انجام شده، میل کششی همه مکان‌های جذب یکسان بوده و آلاینده به‌طور یکنواختی روی سطح جاذب توزیع می‌شود. شکل خطی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

q_{max} حداکثر ظرفیت جذب نیکل توسط کربن فعال بر حسب mg/g و b_L ثابت تعادلی لانگمویر بر حسب ($\frac{L}{mg}$) است. نمودار مربوط به انطباق داده‌های آزمایش با مدل لانگمویر در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

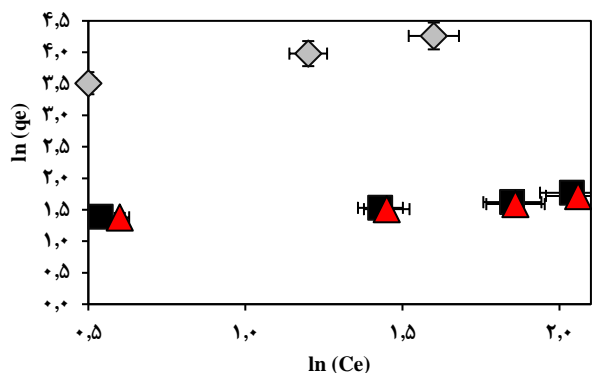


شکل ۱۰ - اثر غلظت اولیه بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی نیکل

بررسی اثر مقدار جاذب

با توجه به این که میزان سطح جاذب می‌تواند تأثیر چشمگیری بر روی فرآیند جذب داشته باشد، ضروری است که میزان جاذب به کار گرفته شده بهینه شود. برای این منظور، مقادیر گوناگونی از جاذب پیشنهادی در محدوده ۰/۰۱-۰/۰۱ گرم با ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل به مدت ۲۴۰ دقیقه و در pH بهینه تعیین شده تماس داده شد و نتایج حاصل در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف نیکل افزایش یافته که این امر به دلیل افزایش مساحت سطح و تعداد مکان‌های جذب در دسترس است. با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون فلزی در واحد جرم جاذب کاهش یافته است. دلیل این امر آن است که چون مقدار یون‌های فلزی موجود در سیستم ثابت است، به‌کارگیری مقدار بیشتر جاذب، میزان جذب کمتری را در واحد جرم جاذب انجام می‌دهد [۲۳]. مقدار جاذب بهینه برای کربن پوست پرتقال ۰/۰۶ گرم در نظر گرفته شد، زیرا بعد از این مقدار، میزان جذب یون نیکل تغییر محسوسی پیدا نکرده است.



شکل ۱۳ - نمودار خطی همدمای فروندلیچ در دماهای ۲۵ درجه سلسیوس، ۳۵ درجه سلسیوس و ۴۵ درجه سلسیوس (نماد لوزی: ۲۵ درجه سلسیوس، نماد مربع: ۳۵ سلسیوس، نماد مثلث: ۴۵ سلسیوس)

بر حسب $\log C_e$ محاسبه می‌گردند (شکل ۱۳). مقدار $1/n_f$ معیاری برای سنجش همگن بودن سطح است و اگر در محدوده صفر تا یک قرار گرفته باشد، نشان‌دهنده مناسب بودن فرآیند جذب است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیک‌تر باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت کمتری دارد [۲۴].

همدمای تمکین

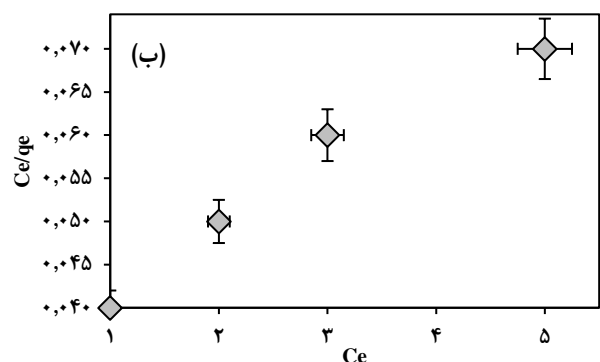
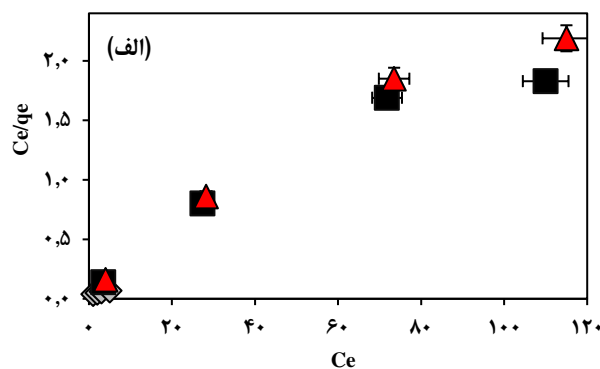
همدمای تمکین دارای فاکتوری است که صراحتاً به برهم کنش میان جاذب و جذب‌شونده اشاره می‌کند. این مدل بر این فرض استوار است که گرمای جذب برای تمام مولکول‌ها، با افزایش میزان جذب و پوشش سطح توسط مولکول‌ها به صورت خطی کاهش می‌یابد. فرم خطی این هم‌دما با رابطه ۱۱ بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (11)$$

در این روابط، R ثابت جهانی گازها ($J/mol \cdot K$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین است. A_T بر حسب (L/g) و b_T ثوابت همدمای تمکین می‌باشند که به ترتیب با حداکثر انرژی پیوند و گرمای جذب مرتبط هستند. پارامتر ثابت $B = \frac{RT}{b_T}$ بر حسب (J/mol) بیان می‌شود. با رسم q_e بر حسب $\ln(C_e)$ نموداری خطی با شیب $\frac{RT}{b_T}$ و عرض از مبدأ $\ln(A_T)$ به دست می‌آیند.

همدمای دوپینین-رادوشکوچ

این هم‌دما در محدوده غلظت‌های پایین معتبر است و برای توصیف جذب روی هر دو نوع سطح همگن و غیر همگن به کار می‌رود. از جمله مزیت‌های این مدل نسبت به هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ آن است که قادر به تعیین حداکثر ظرفیت (میزان) جذب و مکانیسم جذب است. این در حالی است که همدمای لانگمویر توانایی تعیین مکانیسم جذب و همدمای فروندلیچ توانایی تعیین حداکثر ظرفیت (میزان)



شکل ۱۲ - نمودار خطی همدمای لانگمویر در دماهای ۲۵ درجه سلسیوس، ۳۵ درجه سلسیوس و ۴۵ درجه سلسیوس (نماد لوزی: ۲۵ درجه سلسیوس، نماد مربع: ۳۵ سلسیوس، نماد مثلث: ۴۵ سلسیوس) (ب) اندازه بزرگ شده نمودار لانگمویر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس.

یکی از پارامترهای مهمی که از ایزوترم لانگمویر محاسبه می‌شود فاکتور جداسازی R_L نام دارد که مطلوب بودن فرآیند جذب را ارزیابی می‌کند و معادله آن به صورت زیر است:

$$R_L = \frac{1}{1 + (b_L \times C_0)} \quad (9)$$

اگر مقدار R_L برابر صفر باشد فرآیند جذب بازگشت‌ناپذیر است، اگر $0 < R_L < 1$ فرآیند جذب مطلوب است و در صورتی که $R_L > 1$ فرآیند جذب نامطلوب است [۲۳].

هم‌دما فروندلیچ

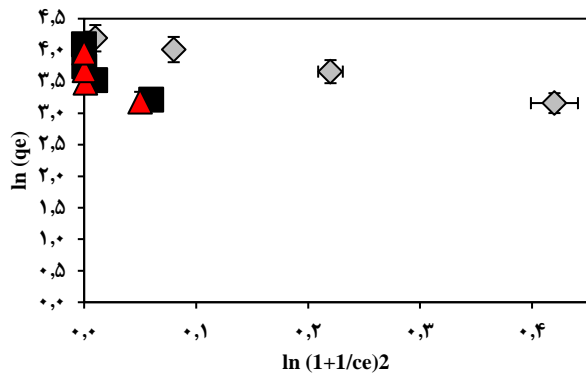
در مدل ایزوترم فروندلیچ فرض بر این است که جذب روی سطوح ناهمگن و به صورت چند لایه انجام می‌شود. شکل لگاریتمی این ایزوترم به صورت معادله ۱۰ است:

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n_f}\right) \log C_e \quad (10)$$

k_f و n_f ثوابت ایزوترم فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت و شدت جذب بوده و از عرض از مبدأ و شیب نمودار $\log q_e$

جدول ۶ - پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب نیکل توسط کربن پوست پرتقال در دماهای گوناگون

۲۵ °C													
ایزوترم دوبینین-رادشکوچ				ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر			
E	β	q_{DR}	R^2	b_T	A_T	R^2	n	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۱,۱۰۸	۰,۴۰۷۸	۶۷,۶۹۴	۰,۹۲۳	۸۱,۸۷۶	۱,۹۶۰	۰,۹۸۵	۱,۴۶۸	۲۳,۸۳۱	۰,۹۹۸	۱۶۶,۶۶۷	۰,۱۶۲	۰,۱۰۹	۰,۹۹۳
۳۵ °C													
ایزوترم دوبینین-رادشکوچ				ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر			
E	β	q_{DR}	R^2	b_T	A_T	R^2	n	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۱,۰۸	۰,۴۲۶۸	۴۶,۱۶	۰,۷۱۵	۲۹۵,۳۳	۳,۵۱	۰,۷۸۸	۴,۴۲	۱۷,۶۲	۰,۸۹۶	۶۲,۱۱	۰,۰۷۳	۰,۲۴۴	۰,۹۱۷
۴۵ °C													
ایزوترم دوبینین-رادشکوچ				ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر			
E	β	q_{DR}	R^2	b_T	A_T	R^2	n	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۱,۱۰۷	۰,۴۰۷۵	۴۱,۰۰	۰,۶۵۸	۳۵۴,۶۱	۴,۷۴	۰,۸۵۲	۴,۷۴	۱۷,۱۹	۰,۹۱۴	۵۴,۳۵	۰,۰۶۲	۰,۲۱۵	۰,۹۵۰



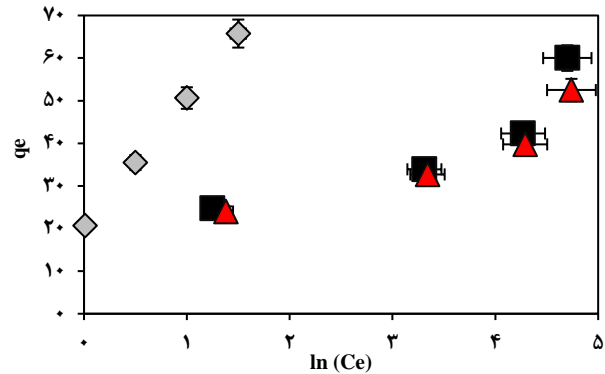
شکل ۱۵- نمودار خطی همدمای دوبینین- رادشکوچ در دماهای ۲۵ درجه سلسیوس، ۳۵ درجه سلسیوس، و ۴۵ درجه سلسیوس (نماد لوزی: ۲۵ درجه سلسیوس، نماد مربع: ۳۵ درجه سلسیوس، نماد مثلث: ۴۵ سلسیوس)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

در همدمای دوبینین-رادشکوچ برای تعیین مکانیسم جذب پارامتر E به کار گرفته می‌شود. این پارامتر نشان‌دهنده متوسط انرژی آزاد جذب بر حسب (KJ/mol) است که برای انتقال یک مولکول از فاصله بی‌نهایت در محلول به سطح جاذب نیاز است. این پارامتر با رابطه ۱۴ بیان می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

هنگامی که $E < 8$ باشد، جذب فیزیکی مکانیسم غالب خواهد بود. و اگر $16 < E < 8$ باشد، مکانیسم جذب شیمیایی غالب خواهد بود.



شکل ۱۴- نمودار خطی همدمای تمکین در دماهای ۲۵ درجه سلسیوس، ۳۵ درجه سلسیوس و ۴۵ درجه سلسیوس (نماد لوزی: ۲۵ درجه سلسیوس، نماد مربع: ۳۵ سلسیوس، نماد مثلث: ۴۵ سلسیوس)

جذب را ندارند. فرم خطی همدمای دوبینین-رادشکوچ با رابطه ۱۲ بیان می‌شود:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - (\beta \times R^2 \times T^2) \left(\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (12)$$

در رابطه ۱۲، R ثابت جهانی گازها (۸,۳۱۴ J/mol.K) و T دمای مطلق بر حسب کلون است. با رسم $\ln(q_e)$ بر حسب $(\ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2$ نموداری خطی با شیب β و عرض از مبدأ $\ln(q_{DR})$ به دست می‌آید. در رابطه ۱۳، β با واحد (mol²/J²) ثابت همدمای دوبینین-رادشکوچ است و به انرژی جذب مربوط می‌شود. q_{DR} نیز ظرفیت جذب اشباع تئوری بر حسب (mg/g) است. ε نیز پتانسیل جذب پولانی^۱ است و با رابطه ۱۳ تعریف می‌شود:

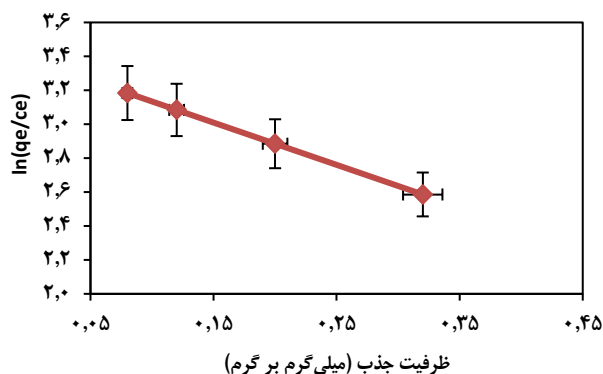
(۱) Polanyi potential

جدول ۷- مقادیر گوناگون رگرسیون و معادلات به دست آمده از نمودار

نوع مدل	نام مدل	مقدار رگرسیون			معادله به دست آمده از نمودار		
		۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C
هم‌دما	لانگمویر	۰.۹۶۵۷	۰.۹۱۷۳	۰.۹۵۰۷	$y = ۰.۰۷۴x + ۰.۰۳۴۶$	$y = ۰.۰۱۶۱x + ۰.۰۲۵۹۷$	$y = ۰.۰۱۸۴x + ۰.۰۲۵۰۴$
	فروندلیچ	۰.۹۹۹۹	۰.۸۹۶۱	۰.۹۱۴۲	$y = ۰.۶۸۳۲x + ۳.۱۶۴۶$	$y = ۰.۲۲۶۲x + ۱.۲۴۶۱$	$y = ۰.۲۱۰۸x + ۱.۲۳۵۴$
	تمکین	۱	۰.۷۸۸۳	۰.۸۵۱۷	$y = ۳۰.۲۶۲x + ۲۰.۳۵۸$	$y = ۸.۶۷۰۴x + ۱۰.۹۱$	$y = ۷.۴۵۵۶x + ۱۱.۶۰۹$
	دوبینین-رادوشکویچ	۱	۰.۷۱۴۸	۰.۶۵۷۹	$y = -۲.۵۰۸۸x + ۴.۲۱۲۹$	$y = -۱۰.۹۲۹x + ۳.۸۳۲۱$	$y = -۱۰.۷۷۳x + ۳.۷۱۳۷$
۲۵°C							
سینتیک	شبه درجه اول	۱			$y = -۰.۰۰۶۵x - ۰.۲۷۳۵$		
	شبه درجه دوم	۰.۹۹۹۹			$y = ۰.۰۳۹۸x + ۰.۰۴۲۸$		
	نفوذ درون ذره‌ای	۱			$y = ۰.۰۳۹۸x + ۲۴.۲۳$		

جدول ۸- ثوابت تعادل ترمودینامیکی در دماهای گوناگون

$\Delta G^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	K_0	T(K)
-۳,۱۲۱	۳,۳۸۳	۲۹۸
-۳,۲۱۴	۳,۳۷۳	۳۰۸
-۲,۷۳۴	۲,۹۰۹	۳۱۸



شکل ۱۶- نمودار محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب نیکل (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

بررسی ترمودینامیک فرآیند

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۸، در تمامی دماهای مورد آزمایش، مقدار ΔG° واکنش منفی بوده و در بازه صفر تا -۲۰ کیلوژول بر مول قرار دارد. که بیانگر خودبه‌خودی و فیزیکی بودن فرآیند جذب است. با توجه به جدول ۸، با افزایش دما مقدار ΔG° بزرگ‌تر می‌شود، که بیانگر نامطلوب بودن افزایش دما است [۲۵، ۳۲].

مقایسه میان سایر جاذب‌ها

در این بخش، مقایسه بین ظرفیت و درصد جذب کربن پوست پرتقال با کربن پوست انار و بادام در کار حاضر انجام شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با مقایسه مقادیر رگرسیون می‌توان دریافت که در دمای ۲۵ درجه سلسیوس مدل فروندلیچ تناسب خوبی با داده‌های تجربی دارد. در هم‌دمای لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه انجام شده و میل کششی همه جایگاه‌ها برای جذب شونده یکسان است. در هم‌دمای فروندلیچ فرض بر این اساس است که جذب چند لایه‌ای روی سطوح ناهمگن یا سطوحی با جایگاه‌های فعال متفاوت از نظر انرژی و میل ترکیبی با جذب شونده صورت می‌گیرد. با محاسبه پارامتر R_L در هم‌دمای لانگمویر در هر سه دما، $R_L < 1$ برای جاذب نشان دهنده این است که فرآیند جذب مطلوب است و مقدار n به دست آمده در هم‌دمای فروندلیچ برای جاذب در هر سه دما به ۱ نزدیک است، لذا ناهمگن بودن سطح جاذب اهمیت کمتری دارد. در هم‌دمای تمکین، b_T معرف مقدار گرمای اولیه جذب است و مقدار بیش‌تر برای آن نشان‌گر مقدار حرارت بیشتر جذب بوده است [۲۴]. همچنین، فرآیند جذب در دماهای ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس از مدل لانگمویر پیروی می‌کند که بیانگر جذب تک‌لایه است. b_L ثابت جذب لانگمویر (L/mg) است. ثابت b_L میزان وابستگی جایگاه‌های فعال و فلز جذب شونده را نشان می‌دهد و تابعی از انرژی جذب است و مقدار بالای آن نشان‌گر شیب تند در ابتدای منحنی هم‌دمای جذب که نماینده میزان بالای کشش بین جاذب و جذب شونده است. در جدول ۷ مقادیر گوناگون رگرسیون و معادلات سازگار مدل‌های هم‌دما آورده شده است.

مقدار b_L با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، از ۰.۱۶۲ به ۰.۰۶۲ لیتر بر گرم کاهش می‌یابد. در هم‌دمای دوبینین در هر سه دما، متوسط انرژی آزاد جذب $E < 8$ برای نیکل توسط جاذب مورد مطالعه بیان‌کننده این واقعیت است که جذب فیزیکی مکانیسم غالب خواهد بود، و با افزایش دما کاهش می‌یابد [۲۶].

نتیجه گیری نهایی

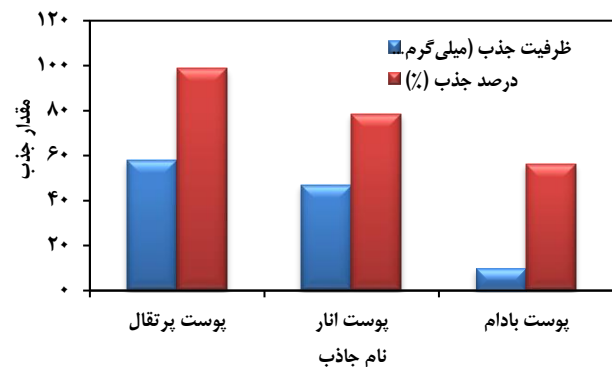
در ریخت‌شناسی SEM، واضح است که سطح جاذب دارای تخلخل و فرورفتگی‌های زیادی است که باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه جذب یون‌های فلزی به وسیله جاذب‌ها است. و با مقایسه تصاویر بعد از جذب هم مشاهده می‌شود که تخلخل‌ها پر شده و مکان‌های جذب اشباع شدند.

pH محلول نقش اساسی در جذب سطحی یون‌ها از محلول‌های آبی دارا است. با بررسی اثر pH در محدوده ۳ تا ۷ با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول حاوی یون نیکل همراه با ۰/۲ گرم جاذب، مشاهده شده است که با افزایش pH از ۳ تا ۶، درصد جذب از ۸۲ تا ۹۶ درصد افزایش یافته که بیش‌ترین درصد حذف برای نیکل توسط کربن پوست پرتقال در pH=۶ برابر با ۹۶ درصد، ولی بعد از pH برابر با ۷ به دلیل تشکیل رسوب، درصد حذف به ۸۲ درصد کاهش می‌یابد. در بررسی اثر زمان تماس یون فلزی و جاذب، مشاهده شد که بیش‌ترین تغییرات در ۴۵ دقیقه آغازین جذب صورت گرفته و پس از ۶۰ دقیقه، تغییر محسوسی در آن دیده نشده است و ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادلی در نظر گرفته شده است. به عبارت دیگر، درصد حذف یون نیکل در زمان ۱۰ الی ۴۵ دقیقه، از ۹۷ تا ۹۸/۳ درصد به سرعت تغییر کرده است. درصد حذف در زمان ۶۰ دقیقه نیز برابر با ۹۸/۴ درصد است که میزان جذب از این مقدار بیش‌تر نخواهد شد. در بررسی مدل‌های سینتیکی فرآیند جذب، به این نتیجه منتهی شد که سینتیک شبه درجه دوم برای جذب نیکل توسط جاذب نسبت به سایر مدل‌ها از تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برخوردار است و با بررسی مدل نفوذ درون ذره‌ای، به دو مرحله‌ای بودن فرآیند جذب پی برده شده است و نشان‌دهنده این است که علاوه بر نفوذ درون ذره‌ای، فرآیند جذب از مکانیسم دیگری هم پیروی می‌کند. با انجام آزمایش‌های جذب در دماهای گوناگون، مشاهده شده است که با افزایش دما از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس، درصد جذب از ۹۷/۸ به ۸۸ درصد و ظرفیت جذب از ۲۵ به ۱۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافته که نشان‌دهنده گرماده بودن فرآیند جذب است، که به دلیل برخورد بیش‌تر یون‌های فلزی با سطح جاذب است.

در بررسی اثر غلظت در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد جذب از ۹۸ به ۹۶ درصد کاهش یافته، زیرا با افزایش غلظت یون فلزی، مکان‌های فعال جاذب اشباع شده و درصد جذب کاهش می‌یابد. در بررسی هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکوویچ و با محاسبه شیب و عرض از مبدأ نمودارهای رسم شده برای هر هم‌دما و تعیین پارامترهای مربوط به هر کدام و مقایسه

جدول ۹- مشخصات کربن پوست انار و بادام

نوع کربن	سطح فعال (متر مربع بر گرم)	خاکستر (درصد)	pH	اندازه (میلی‌متر)
پوست انار	۲۸۵	کمتر از ۸	۵/۵	۰/۷
پوست بادام	۱۳۶	کمتر از ۶	۴/۶	۰/۶۵



شکل ۱۷- مقایسه ظرفیت و درصد جذب کربن پوست پرتقال با کربن پوست انار و بادام

نتایج در شکل ۱۷ آورده شده است. با توجه به نمودار بالا، ظرفیت جذب کربن پوست پرتقال، کربن پوست انار، کربن پوست بادام به ترتیب ۵۸، ۴۷ و ۱۰ میلی‌گرم بر گرم است. به علاوه، درصد جذب کربن پوست پرتقال، کربن پوست انار، کربن پوست بادام به ترتیب ۹۸/۷، ۷۸/۵ و ۵۶/۳ درصد است. در نتیجه، کربن پوست پرتقال نسبت به دو جاذب دیگر، ظرفیت و درصد جذب بالاتری دارد. همچنین، با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود که کربن پوست پرتقال جاذب مناسبی در حذف فلزات سنگین است زیرا دامنه درصد حذف کربن پوست پرتقال در حذف نیکل، کادمیوم و مس به ترتیب بین ۹۶ و ۹۷/۵، بین ۴۶ و ۹۵ و بین ۹۵ و ۹۹ درصد قرار دارد. با توجه به جدول ۱، درصد جذب کربن پوست پرتقال، نانو ذرات مغناطیسی تیتانیوم اکسید، نانو لوله‌های کربنی و خاک رس به ترتیب ۹۸، ۶۰ و ۹۵ درصد تعیین شد که بیانگر بازدهی بالا کربن پوست پرتقال در مقایسه با سایر جاذب‌ها است. همچنین، جاذب کار حاضر بازدهی بالا که معادل ۹۸/۷ درصد است در حذف یون نیکل نسبت به سایر جاذب‌ها از خود نشان داده است. لازم به ذکر است که جذب سطحی کربن پوست انار و بادام در دمای ۲۰ درجه سلسیوس، غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ مورد آزمایش قرار گرفته است. همچنین، مشخصات کربن پوست انار و بادام در جدول ۹ آورده شده است.

فهرست نمادها

C_0	غلظت اولیه آلاینده در محلول	(mg/L)
C_e	غلظت تعادلی آلاینده در محلول	(mg/L)
V	حجم محلول	L
m	جرم جاذب	g
q_e	ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل	(mg/g)
q_t	ظرفیت جذب جاذب در زمان t	(mg/g)
k_1	ثابت معادله سینتیک شبه درجه اول	(1/min)
k_2	ثابت معادله سینتیک شبه درجه دوم	(g/mg.min)
t	زمان	min
k_p	ثابت معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای	(mg/g.min ^{0.5})
C	ثابت معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای	(mg/g)
q_{max}	حداکثر ظرفیت جذب جاذب	(mg/g)
b_L	ثابت معادله هم‌دما لانگمویر	(L/mg)
R_L	فاکتور جداسازی هم‌دما لانگمویر	
k_f	ثابت معادله هم‌دما فروندلیچ	
n_f	ثابت معادله هم‌دما فروندلیچ	
ΔG°	انرژی گیبس استاندارد	(kJ/mol)
ΔH°	آنتالپی استاندارد	(kJ/mol)
ΔS°	آنتروپی استاندارد	(J/mol.K)
R	ثابت جهانی گازها	(J/mol.K)
T	دمای مطلق	K
k_0	ثابت تعادل ترمودینامیکی	
FTIR	طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز	
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی	

مقدار به دست آمده، مشاهده شده است که هم‌دمای لانگمویر برای بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی داشته و بیش‌ترین ظرفیت جذب لانگمویر برای نیکل، در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، برابر با ۴/۷۷ میلی گرم بر گرم، به دست آمد. هم‌چنین، با تعیین پارامترهای ترمودینامیکی و مقدار به دست آمده برای تغییرات آنتالپی استاندارد (کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول) به فیزیکی بودن و از مقدار مثبت به دست آمده، به گرماگیر بودن فرآیند جذب پی‌برده شده، البته با توجه به مقدار متوسط انرژی آزاد به دست آمده از هم‌دمای دویینین رادوشکوویچ ($E < 8$) هم فیزیکی بودن جذب اثبات شده است. مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب و مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد هم از افزایش بی‌نظمی در سطح تماس جاذب و یون فلزی حکایت دارد. در بررسی اثر مقدار جاذب در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۱ گرم، درصد حذف از ۹۰ به ۹۸ درصد افزایش یافته است به عبارت دیگر، با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان‌های جذب در دسترس افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار نیکل جذب شده می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹ / ۱۱ / ۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰ / ۰۷ / ۲۶

مراجع

[1] Emsley J., "Nature's Building Blocks: An AZ Guide to the Elements". Oxford University Press Jericho (2011).

[2] Deng Y., Huang S., Dong C., Meng Z., Wang X., Competitive Adsorption Behaviour and Mechanisms of Cadmium, Nickel and Ammonium from Aqueous Solution by Fresh and Ageing Rice Straw Biochars. *Bioresour. Technol.* **303(1)**: 1-39 (2020).

[۳] یعقوب م، عیسی ک.د، علی گ.ف، "تصفیه آب و پساب". انتشارات منشور سیدی، (۱۳۸۴).

[4] Liu W., Zhang M., Liu X., Jiao J., Zhu H., Zhou Z., Ren Z., Preparation of Surface Ion-Imprinted Materials Based on Modified Chitosan for Highly Selective Recognition and Adsorption of Nickel Ions in Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem.* **59(13)**: 6033-6042 (2020).

[5] Yazidi A., Sellaoui L., Badawi M., Dotto G.L., Bonilla-Petriciolet A., Lamine A.B., Erto A., Ternary Adsorption of Cobalt, Nickel and Methylene Blue on a Modified Chitin:

- Phenomenological Modeling and Physical Interpretation of the Adsorption Mechanism. *Int. J. Biol. Macromol.* **158(1)**: 595-604 (2020).
- [6] Zheng Y., Cheng B., Fan J., Yu J., Ho W., [Review on Nickel-Based Adsorption Materials for Congo Red](#). *J. Hazard. Mater.* **403(1)**: 1-64 (2020).
- [7] Ajmal M., Rao R., Ahmad R., Ahmad J., [Adsorption Studies on Citrus Reticulata \(Fruit Peel of Orange\): Removal and Recovery of Ni \(II\) from Electroplating Wastewater](#). *J. Hazard. Mater.* **79(2)**: 117-131 (2000).
- [8] Habib A., Islam N., Islam A., Alam A.M., [Removal of Copper from Aqueous Solution using Orange Peel, Sawdust and Bagasse](#). *Pakistan Pak. J. Anal. Environ. Chem.* **8(1)**: 1-6 (2007).
- [9] Gupta V., Nayak A., [Cadmium Removal and Recovery from Aqueous Solutions by Novel Adsorbents Prepared from Orange Peel and Fe₂O₃ Nanoparticles](#). *Chem. Eng. J.* **180(1)**: 81-90 (2012).
- [10] Liang S., [Effective Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Orange Peel Xanthate](#). *Trans. Nonferrous Met. Soc.* **20(1)**: 187-191 (2010).
- [11] Guiza S., [Biosorption of Heavy Metal from Aqueous Solution using Cellulosic Waste Orange Peel](#). *Ecol. Eng.* **99(1)**: 134-140 (2017).
- [12] Chen Y., Wang H., Zhao W., Huang S., [Four different kinds of peels as adsorbents for the Removal of Cd \(II\) from Aqueous Solution: Kinetics, Isotherm and Mechanism](#). *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* **88**: 146-151 (2018).
- [13] Villabona-Ortiz A., Tejada-Tova C., González-Delgado A.D., Herrera-Barros A.H., Silvera-Charris R., [Removal of Cr \(VI\) Ions from Aqueous Solution using Orange Peel Residual Biomass: Thermodynamic and Sorption-Desorption Study](#). *Desalination Water Treat.* **203(1)**: 309-314 (2020).
- [14] Mousavi S.V., Bozorgian A., Mokhtari N., Gabris M.A., Nodeh H., Ibrahim W., [A Novel Cyanopropylsilane-Functionalized Titanium Oxide Magnetic Nanoparticle for the Adsorption of Nickel and Lead Ions from Industrial Wastewater: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies](#). *Microchem. J.* **145(1)**: 914-920 (2019).
- [15] He J., Shang H., Zhang X., Sun X., [Synthesis and Application of Ion Imprinting Polymer Coated Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotubes for Selective Adsorption of Nickel Ion](#). *Appl. Surf. Sci.* **428(1)**: 110-117 (2018).
- [16] Al-atabe M.J.A., Hussein A.A., [Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solution Using Natural Clay](#). *NJES.* **21(2)**: 223-229 (2018).
- [17] Çelebi H., Gök G., Gök O., [Adsorption Capability of Brewed tea Waste in Waters Containing Toxic Lead \(II\), Cadmium \(II\), Nickel \(II\), and Zinc \(II\) Heavy Metal Ions](#). *Sci. Rep.* **10(1)**: 1-12 (2020).
- [۱۸] حسین ق.گ، علی ق.گ، و پریسا آ، بررسی جذب فنل از محلول های آبی با استفاده از کربن هسته انار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۶(۴): ۱۴۵-۱۵۹ (۱۳۹۹).

- [۱۹] معصومی ح.، ردایی س.، قنادزاده گیلانی ح.، بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی در حذف منیزیم از محلول‌های آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰(۴): ۷۳-۵۵ (۱۴۰۰).
- [20] Nicomel N.R., Otero-Gonzalez L., Folens K., Mees B., Hennebel T., Laing G.D., *Selective and Enhanced Nickel Adsorption from Sulfate-and Calcium-Rich Solutions Using Chitosan. Sep. Purif. Technol.* **276(1)**: 1-10 (2021).
- [21] Li J., Wei C., Gui Y., Yunxia Z., Quing Y., *Effect of Chemical Treatment on Morphology, Structure and Properties of Peanut Shells. Asian J. Chem.* **27(2)**: 477-481 (2015).
- [22] Maddodi S.A., Alalwan H., Alminshid A., N.Abbas M., *Isotherm and Computational Fluid Dynamics Analysis of Nickel Ion Adsorption from Aqueous Solution Using Activated Carbon. S. Afr. J. Chem. Eng.* **32(1)**: 5-12 (2020).
- [23] Kumari S., Khan A., Chowdhury A., Bhakta A., Mekhalif Z., Hussain S., *Efficient and Highly Selective Adsorption of Cationic Dyes and Removal of Ciprofloxacin Antibiotic by Surface Modified Nickel Sulfide Nanomaterials: Kinetics, Isotherm and Adsorption Mechanism. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **586(1)**: 1-41 (2020).
- [24] Amin M.T., Alazba A.A., Shafiq M., *Comparative Removal of Lead and Nickel Ions onto Nanofibrous Sheet of Activated Polyacrylonitrile in Batch Adsorption and Application of Conventional Kinetic and Isotherm Models. Membranes.* **11(1)**: 1-16 (2021).
- [۲۵] معصومی ح.، قنادزاده گیلانی ح.، اثر نمک‌های فسفات در استخراج مالیک اسید به وسیله‌ی سامانه‌ی دو فازی آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۹(۴): ۱۶۷-۱۷۵ (۱۴۰۰).
- [۲۶] معصومی ح.، جنگجوی شالدهی ط.، قنادزاده گیلانی ح.، بررسی عامل‌های مؤثر بر سامانه دو فازی دارای پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های فسفات در استخراج مالیک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۹(۴): ۱۷۷-۱۸۴ (۱۴۰۰).