دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

علمی _ پژوهشی

بررسی جذب نیکل از محیط آبی توسط کربن پوست پرتقال

حدیثه معصومی، فاطمه صغری یحییزاده، 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 تر تیب توسط آنالیزهای EMR و FTIR انجام شده است. در مطالعه اثر pH ، بالاترین درصد جذب نیکل برای کربن پوست پرتقال در γ=H که معادل ۸۵ میلی گرم بر گرم است، اتفاق افتاد. با افزایش زمان تماس بین جاذب و محلول و پس از گذشت ۲۱۰ دقیقه، درصد جذب به مقدار ۸۸/۹۷ درصد افزایش یافته است. در بررسی اثر غلظت اولیه نیکل در محدوده ۲۰ تا مقدار جاذب از ۲۰، تا ۲۱، گرم در ۲۵ میلی لیتر محلول نیکل، درصد جذب از ۹۸ درصد به ۹۶ درصد کاهش یافته و با افزایش مقدار جاذب از ۲۰، تا ۲۱، گرم در ۲۵ میلی لیتر محلول نیکل، درصد جذب از ۹۰ درصد به ۹۶ درصد افزایش پیدا کرد. کاهش یافته است. مشخصات ترمودینامیکی در سه دمای ۲۵ و ۵۶ درجه سلسیوس، درصد جذب از ۹۹ درصد به ۸۷ درصد انرژی آزاد گیبس استاندارد (۵۵۵) که معادل ۲۱/۱۲ – کیلوژول بر مول است، نشان داد که فرآیند جذب بررسی اثر دما نشان داد که با افزایش دما از ۲۱/۱۲ – کیلوژول بر مول است، نشان داد که فر آیند جذب بررسی انرزی آزاد گیبس استاندارد (۵۵۵) که معادل ۲۱/۱۲ – کیلوژول بر مول است، نشان داد که فر آیند جذب نودبه خودبه خودی و فیزیکی است. در بررسی سیتیکی اثر زمان تماس، مشاهده شده که نتایج با مدل سیتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۹۹ درصد برازش شد. همچنین ، در بررسی اثر غلظت اولیه نیکل در محلول و برازش دادهای تجربی فروندلیچ بیش ترین ساز گاری را با ضریب همبستگی ۱۰۰ درصد، داشته است.

واژگان كليدي: جذب سطحي، كربن پوست پرتقال، ، همدما، يون نيكل ، ظرفيت جذب، درصد جذب

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

مقدمه

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

خورنده است. این فلز بیش تر استحکام خود را در دمای بالا حفظ می کند و در دماهای پایین دارای شکل پذیری مناسبی است. کانیهای اصلی

نيكل پنتلانديت، پيروتيت، گارنيريت هستند. با توجه به اين كه

نیکل، دوام زیادی در هوا داشته، اکسیده نمی شود. برای تولید

* عهدەدار مكاتبات

علمی _ پژوهشی

Archive of SID.ir

۲۳۱

حدیثه معصومی و همکاران

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

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 شهاب سنگ یافت می شود. نیکل هم به صورت فلز و هم به صورت ترکیب در محلول می تواند 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 می شود. رشد موجودات ذره بینی نیز در حضور نیکل کاهش پیدا می کند ، اما معمولاً با گذشت زمان در برابر نیکل مقاوم می شوند. مقدار اندک نیکل باید در غذای جانوران وجود داشته باشد، اما زمانی که که مقدار نیکل از حد مجاز خود فراتر رود، می تواند برای جانوران خطرناک باشد. جانورانی که در نزدیکی پالایشگاه زندگی میکنند، بر اثر دریافت مقدار زیاد نیکل به انواع گوناگون سرطان مبتلا می شوند. یکی از اثرات مضر نیکل در موجود زنده تولید رادیکالهای آزاد و افزایش پراکسیداسیون چربیها است که برای خنثی کردن این رادیکالها برخی آنتیاکسیدانها بهکار گرفته می شود. نیکل ممکن است باعث تغییرات ژنتیکی و جهشهای سلولی در بدن انسان شود. غلظتهای بالای نیکل باعث سردرد، سر گیجه، حالت تهوع، تنگی قفسه سینه، سرفه خشک و کبودی پوست شود. به علاوه، نیکل موجود در آب آشامیدنی بایستی کمتر از ۰۱، ۰ میلی گرم بر لیتر باشد[۲].

روشهای گوناگونی برای کنترل رهاسازی فلزات سنگین و جداسازی آنها از پساب وجود دارد. از جمله، می توان با به کار گیری ته نشيني شيميايي، تبادل يوني، فيلتراسيون، اسمز معكوس، الكترودياليز وغيره اشاره كرد. هر يك از اين روشها معايبي 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، می توان به گران بودن رزین ها اشاره کرد و نیز در غلظتهای پایین(۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) روشی پرهزینه محسوب می شود. در اسمز معکوس، کاربرد تكنولوژى غشا علاوه بر هزينه زياد (به علت ايجاد اختلاف فشار زياد)، قادر به مقاومت در مقابل برخی انواع مشخص از مواد شیمیایی و مقادیر pH نبوده و مستعد تخریب در حضور میکروار گانیسمها نیز است. الکترودیالیز یک فرآیند جداسازی الکتروشیمیایی است که در آن از غشاهاى الكتريكي باردار و اختلاف پتانسيل الكتريكي براي جداسازي اجزاء یونی از محلول های آبی و ترکیبات غیر یونی به کار گرفته می شود. در این فرآیند، تهیه آب بدون یون عملاً پرهزینه و غیر اقتصادی است،

چرا که کم شدن تعداد یون ها در آب، باعث افزایش مقاومت الكتريكي آب مي شود (چون هرچه آب خالص تر باشد مقاومت بیشتری در مقابل جریان از خود نشان میدهد) که منجر به افزایش شدت جریان برق و هزینه مربوط به آن می شود [۳]. بنابراین، به دلیل محدودیتهایی که ذکر شد، جستجو برای روشهای جدید که هم مقرون به صرفه و هم کارآیی بهتری داشته باشد، به شدت توصیه شده است.

امروزه روش جذب سطحي با توجه به كارايي و كاربرد آسان، یکی از پرکاربردترین روشها معرفی شده است[۴]. در این روش فلزات در سطح منافذ جاذبهایی که ترکیبات غیر قابل حل در آب می باشند، جذب سطحی می شوند. در برخی مواقع یک سری عملیات پیش تصفیه برای اصلاح و بالا بردن کارآیی جاذبها بر روی آنها اعمال می شود. این روش قابلیت انعطاف پذیری 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 به کار گیری 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 بالای جذب، قابلیت احیاء و به کارگیری 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 زئولیت ها و کربن پوست میوه ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مزایای اصلی این روش، فراوان بودن و بازده بالای 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]. پژوهش های متعددی در مورد حذف فلزات سنگین توسط کربن پوست پرتقال انجام شده است. *محمد اجمل* در سال ۲۰۰۰ به بررسی حذف یون های روی، نیکل، مس، سرب و کروم از محلول های آبی توسط يوست يرتقال يرداختند، كه نيكل با بالاترين درصد جذب در PH=۶ 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 pH=۷ به ترتیب ۴۲٬۳۸ ٪ و ۹۶ ٪ تعیین شد[۹]. شا و همکاران در سال ۲۰۱۰، به مطالعه حذف فلزات سنگین از محلول های آبی توسط کربن پوست پرتقال پرداختند[۱۰]. *گویزا* و همکاران در سال ۲۰۱۷، جذب سطحی

علمی _ یژوهشی

۲۳۲

دوره۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

بررسی جذب نیکل از محیط أبی توسط کربن پوست پرتقال

مرجع)	غلظت اوليه (ميلي گرم بر ليتر) pH درصد حذف		دما (درجه سلسيوس)	نام جاذب	فلز	نام پژوهشگران	
[Y]	۲] ۹۷٬۵ ۶ ۵۰		۵۰	كربن پوست پرتقال	نيكل	محمد اجمل	
[٨]	٩٨	۵	١٠٠	۲۵	كربن پوست پرتقال	مس	احسن حبيب و همكاران
[٩]	۹۵	۷	١۶	۴۵	كربن پوست پرتقال	كادميوم	گوپتا و همکاران
[1.]	٩۶	۵٫۵	۵۰	۲۵	كربن پوست پرتقال	نيكل	شا و همکاران
[11]	٩۵	۵	١٠	۲.	كربن پوست پرتقال	مس	گویزا و همکاران
[17]	45	۵	۳	۲۵	كربن پوست پرتقال	كادميوم	چن و همکاران
[1٣]	٩٣	٢	گزارش نشد	۲۵	كربن پوست پرتقال	كروم	ارتيز و همكاران
[1۴]	۶.	۶	۶.	۲۵	نانو ذرات مغناطيسي تيتانيوم اكسيد	نيكل	وحید موسوی و همکاران
[16]	۹۵	۶	۵۰	٣.	نانو لولەھاي كربني	نيكل	هی و همکاران ^ر
[18]	٩۶	۶	۷۵	۲.	خاک رس	نيكل	آل اتاب و همکاران ^۲
-	٩٨,٧	۶	۲.	۲۵	كربن پوست پرتقال	نيكل	ر کار حاضر

جدول ۱- مقایسه کار حاضر با سایر پژوهشها

جدول ۲ – مواد شیمیایی مورد نیاز در أزمایش ها

درصد خلوص (٨)	مواد مورد نياز
>٩٨	نیکل کلرید ۷ آبه
>٩٨	سديم هيدروكسيد
>٩٨	اسید کلریدریک٪۳۷
>٩۵	اتانول
>٩٨	دی متیل گلی اکسیم
>٩٨	تارتارات سديم
>٩٨	آمونيوم 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 آمونیوم پر سولفات به عنوان شناساگر نیکل به کار گرفته شده است.

محلولهای مورد نیاز در آنالیز اسپکتروفوتومتری نیکل تهیه محلول دی متیل کلی اکسیم ۱۰ کرم بر لیتر ۱۰ گرم واکنشگر دی متیل گلی اکسیم به بالن حجمی ۱۰۰ سیسی وارد شده و با اتانول به حجم میرسد.

(1) He et al.

- (r) Chen et al
- (d) Langmuir
- (v) Temkin
- (9) Pseudo-First order
- (11) Intra-Particle Diffusion

یونهای مس از محلول آبی با به کارگیری پوست پرتقال بررسی کردند[۱۱]. چن^۳ و همکار*ان* در سال ۲۰۱۸، جذب سطحی یون کادمیم را از محلول آبی با به کارگیری پوست پرتقال، مطالعه کردند[۱۲]. *ارتیز*^۹ و همکار*ان* در سال ۲۰۲۰، از کرین پوست پرتقال برای حذف یونهای کروم ار 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 به کارگیری کربن پوست پرتقال و مقایسه کربن پوست پرتقال با کربن پوست انار و بادام بررسی شده است. به علاوه، درصد حذف نیکل با به کارگیری 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 به کارگیری مدلهای هم دمای جذب لانگمویر^م، فروندلیچ³ تمکین^۷ و دوبینین - رادشکویچ⁸ و مدلهای سینتیک شبه درجه اول⁴، شبه درجه دوم^{-۱} و نفوذ درون ذرهای^{۱۱} مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و سرانجام مشخصات ترمودینامیکی مربوطه شامل ΔG (تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد) برای بررسی مکانیسم جذب محاسبه شد.

بخش تجربي

مواد شیمیایی برای تهیه کلیه محلولهای آزمایش، مواد شیمیایی از شرکت

(Y) Al-Atabe et al.
(F) Ortiz et al
(F) Freundlich
(A) Dubinin-Radushkevich
(Y) Pseudo-Second order
(Y) Merck

علمی _ پژوهشی

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

حدیثه معصومی و همکاران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

تهیه محلول سدیم تارتارات ۱۰ گرم بر لیتر

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

تهیه محلول سدیم هیدروکسید ۵ نرمال

۱۰ گرم سدیم هیدروکسید به بالن حجمی ۱۰۰ سیسی وارد شده و با آب مقطر دو بار تقطیر به حجم میرسد.

تهیه محلول آمونیوم پر سولفات ۴۰ گرم بر لیتر

۴ گرم آمونیوم پرسولفات به بالن حجمی ۱۰۰ سیسی وارد شده و با آب مقطر دو بار تقطیر به حجم میرسد.

تعيين مشخصات جاذب

مشخصات کربن پوست پرتقال در جدول ۳ أورده شده است. همچنین، آنالیزهای SEM و FTIR در زیر بیان شده است.

تست 'SEM

در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO۱۴۳۰۷P - GERMANY & UK به است. ریختشناسی 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 تخلخلها پر شده و سطح جاذب صافتر 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 ، Shimadzu- Japan انجام شده و در شکل ۲ نشان داده شده است. این آنالیز در گستره طول موج (-۴۰۰۰ Cm) انجام شده است.

تست مادون قرمز FTIR¹

با توجه به شکل ۲، قله در طول موج ۳۲۰۰ ۳۲۰۰–۳۶۵ 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 ۳۲۴۲ مشاهده می شود،

(Y) Fourier Transform Infrared Spectroscopy

جدول ٣- مشخصات کربن پوست پر تقال

اندازه (میلیمتر)	pН	خاکستر (درصد)	سطح فعال (متر مربع بر گرم)
۶ _۱ ۶	۵	کمتر از ۸	۴۵۰



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).



شکل ۲ - طیف FTIR کربن پوست پر تقال (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 نشان گر وجود گروه عاملی هیدروکسیل است. قله در طول موج N/Cm ۲۳۰۰–۲۴۰۰ نشان گر دی اکسید کربن در هوای معمولی است که این طیف در طول موج ۱/C۳۶۲ برای کربن پوست پرتقال قبل و بعد از جذب نشان داده شده است. قله در طول موج ۱/Cm

علمی _ پژوهشی

⁽¹⁾ Scan Electron Microscope

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

بررسی جذب نیکل از محیط آبی توسط کربن پوست پرتقال

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

و ۲/۱۰ ۲۶۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=C که می تواند به حضور حلقههای آروماتیکی یا بنزن موجود در لیگنین نسبت داده شده و گروههای کربوکسیلیک یونی (COO) نامتقارن است. قله در طول موج ۱۴۳۱ ۱/Cm و ۱۴۳۵ ۲۳۵ می تواند به علت ارتعاشات کششی متقارن (COO) و گروههای آروماتیک و آلیفاتیک مربوط به پیوند COT است، که بعد از جذب شدت آن بیش تر شده است. قلههای C-H است، که بعد از جذب شدت آن بیش تر شده است. قلههای و آلیفاتیکی است. با مشاهده طیف حاصل بعد از جذب مشاهده شده، که شدت قلهها بیش تر شده که نشان می دهد 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 أون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفتند تا خشک شوند. بعد از آن، پوست پرتقال درون کوره به دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت به کربن تبدیل شد. کربن حاصل خرد و به ذرات ریزی تبدیل و به وسیله الک شماره ۵۰ مش بندی شد. جاذب تا زمان انجام آزمایش ها در دسیکاتور نگهداری شد. از نمک نیکل کلراید برای ساخت محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نیکل به کار گرفته شده است. آزمایش های جذب سطحی به صورت ناپیوسته انجام شده و اثر پارامترهایی مانند pH، زمان تماس، دما، غلظت اوليه يون فلز، مقدار جاذب، در ميزان جذب توسط کربن پوست پرتقال مورد بحث قرار گرفته است. برای انجام هر آزمایش، ۳۰ میلیلیتر از محلول نیکل با غلظت اولیه مشخص (در محدوده ۵۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر) به ارلن مایر اضافه شده است. pH اوليه محلول نيز به وسيله HCl و NaOH با غلظت 1, • مولار، در محدوده ۲ تا ۸ تنظیم شده و در هر نمونه به میزان ۰٫۵ تا ۲٫۵ گرم جاذب اضافه شده است. برای جلوگیری از تبخیر احتمالی، دهانه ارلن مسدود شده و سپس ارلن بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و با دمای مشخص، تحت عملیات جذب سطحی قرار گرفته است، و نمونهها در زمانهای ۱۰ تا ۱۲۰ 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 اندازه گیری 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.

علمی _ پژوهشی

نمودار استاندارد تيتراسيون كمپلكسومتري

برای رسم منحنی، ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیکل تا حجم ۱۰۰ میلیلیتر، رقیق کرده، سپس محلولهایی با غلظت صفر (شاهد) تا ۸ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. به هر بالن ۵/۰ میلیلیتر محلول سدیم تارتارات ۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۵/۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۵ نرمال، ۲/۰ میلی لیتر محلول دی متیل گلی اکسیم ۱۰ میلی گرم بر لیتر و سرانجام ۵/۰ 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 می شود. پس از ده دقیقه، مقداری از نمونه ها را به سل منتقل و در طول موج ۲۶۰ نانو متر جذبهای مربوطه خوانده و منحنی کالیبراسیون مربوطه رسم می شود. از آب دو بار تقطیر شده به همراه محلولهای نامبرده و واکنش گر دی متیل گلی اکسیم ، به عنوان شاهد به کار برای محاسبه غلظت نیکل در هر نمونه از شکل ۳ به دست آمده 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 می آیند[۱۷].

درصد جذب تعادلی =۱۰۰
$$\frac{C_o - C_e}{C_o}$$
 × (۱)

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \tag{(7)}$$

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \tag{(Y)}$$

بررسی مدلهای سینتیکی جذب

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

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

حدیثه معصومی و همکاران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

درون ذرهای برای جذب یون نیکل، موردمطالعه 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 می شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{\kappa_1 \times t}{2.303}\right)$$
(*)

سینتیک شبه درجه دوم

معادله سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر نوشته می شود:

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

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

سينتيك نفوذ درونذرهاي

مدل سینتیک نفوذ درون ذرهای به بررسی مکانیسم نفوذ جذب شونده در جاذب متخلخل و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت جذب می پردازد. معادله نفوذ درون ذرهای توسط Weber و Morris به صورت رابطه ۶ بیان می شود:

$$q_{t} = k_{p} t^{\frac{1}{2}} + c \tag{(8)}$$

to be also the term of the term k_p و C ثابت معادله k_p و C ثابت معادله است که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب را در اختیار می گذارد و هرچه بزرگتر باشد تأثیر لایه مرزی بیشتر است.

بررسي ترموديناميك جذب سطحي

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 (Ko) با رسم نمودار $\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ ال بر حسب q_e به دست میآید. بعد از به دست آوردن ثابت تعادل ترمودینامیکی، تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG^{0}) طبق رابطه ۷ به دست میآید.



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

 $\Delta G^o = -RTln(K_o) \tag{Y}$

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

اگر مقادیر °ΔG در محدوده صفر تا ۲۰– کیلوژول بر مول قرارگرفته باشد، جذب سطحی از نوع جذب فیزیکی است و اگر در بازه ۸۰– تا ۴۰۰– کیلوژول بر مول قرار داشته باشد، جذب شیمیایی است.[۱۹]

نتيجهها و بحث المعالية

بررسی اثر pH

pH پارامتر بسیار مهم و تأثیرگذاری در فرآیند جذب سطحی محسوب می شود. در این تحقیق اثر pH روی محلول نیکل در محدوده ۳ تا ۷ و در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار ۲٫۰ 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 اندازه گیری شده است.

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، برای جاذب دیده می شود که درصد جذب در pH های پایین کمتر است. زیرا در pH های پایین، مقدار یون های هیدروژن موجود در محیط رقیبی برای

علمی _ پژوهشی

238

بررسی جذب نیکل از محیط آبی توسط کربن پوست پر تقال

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲





شکل ۶- نمودار خطی سینتیک شبه درجه اول(سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۵۰ میلیگرم 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 می کنند و این امر برای جذب کاتیون نیکل مناسب نخواهد بود. حال افزایش H 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 می یابد[۲۰]. بنابراین، با توجه به شکل، برای کربن پوست پرتقال، Hp بهینه برابر با ۶ انتخاب شده است و آزمایش های بعدی مربوط به این جاذب برابر با 9 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 میلیلیتر محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیکل در مدت زمانهای گوناگون تماس داده شد و نتایج حاصل در شکل۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داده شده در شکل نشان گر آن است که درصد جذب در طول زمان افزایش می یابد و در زمانهای طولانی تر ثابت می شود. به عبارت دیگر، در ابتدای تماس محلول با جاذب، نرخ جذب زیاد و با گذشت زمان سرعت جذب کاهش می یابد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب در ۴۵ دقیقه اول برای کربن پوست پرتقال بسیار سریع اما با گذشت زمان، سرعت جذب کاهش می یابد و از آن جایی که پس از گذشت زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی گردد، زمان ۲۱۰ دقیقه برای کربن پوست پرتقال به عنوان زمان تعادلی در نظر گرفته می شود. 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. همانطورکه مشاهده می شود، با توجه به مقادیر R^۲، 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 دانه های جاذب ۲) انتقال جذب شونده از سطح دانه به جایگاه های پیوندی فعال داخلی ۳) بر هم کنش جذب شونده

علمی _ پژوهشی

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲



بررسي اثر غلظت اوليه فلز

برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز روی میزان جذب، اَزمایش های در ۲۵ درجه سلسیوس و با غلظتهای اولیه ۲۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. غلظت اولیه یون فلزی یکی دیگر از عواملی است که در بازده جذب سطحى تأثير گذار است. با افزايش غلظت اوليه فلز، درصد حذف توسط جاذب مورد مطالعه کاهش می یابد. این پدیده را می توان 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 می شوند و ظرفیت جذب افزایش و مول های فلزی بیشتری در محلول باقی مانده که منجر به کاهش درصد حذف می شوند. اما در مقابل، ظرفیت جذب افزایش می یابد. دلیل این امر آن است که در غلظتهای پایین بسیاری از مکانهای فعال جاذب، اشباع نشده که منجر به کاهش ظرفیت جذب می شود. اما در غلظتهای بالا، مکانهای جذب توسط تعداد بیشتری از یونهای فلز احاطه شده و در نتیجه یونهای فلزی نه تنها روی سطح خارجي جاذب كه همچنين داخل ذرات آن نفوذ مي كنند. در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می یابد. در شکل ۱۰، اثر غلظت اولیه فلز بر درصد جذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان داده شده است.

علمی _ پژوهشی

جذب نيكل	دوم	درجه	ٍ شبه	اول و	درجه	شبه	بنتيك	ی سی	ثابتها	-۴	جدول
			117-			-	+				

ىت پرتقال	کربن پوس	توسط
-----------	----------	------

، دوم	ک شبه درجه	سينتي	اول	یک شبه درجه	سيت
q _e	k۲	R٢	q _e	k,	R۲
10,841	•,•۳۵	٠ _/ ٩٩٩	۰/۹ <i>۸۶</i>	۰ <i>,</i> ۶۲۹	۰,۹۵۸

جدول ۵- ثابتهای سینتیک مدل نفوذ درونذرهای جذب نیکل توسط ک بن بوست ب تقال

	J , , , J J.	
	مدل نفوذ درونذرهای	
С	kp	R۲
۲۴,۲۳	•,•٣٩	٠/٩۴



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

و با توجه به شکل ۸ مشاهده می شود 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 می شود. مقادیر رگرسیون و معادلات به دست آمده مربوط به هر یک از مدل های سینتیکی در جدول های 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 میلی گرم 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 وظرفیت جذب تعادلی کاهش می یابد. دلیل این امر ناشی از سست شدن پیوند و نیروی جاذبهی بین مولکولهای جذب شونده و سطح جاذب با افزایش دما باشد. که نشان دهنده گرمازا بودن جذب یون نیکل بر روی جاذبها انجام شده است [۲۱].

۲۳۸

دوره۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲



شکل ۱۰ – اثرغلظت اولیه بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی نیکل

بررسي اثر مقدار جاذب

با توجه به این که میزان سطح جاذب می تواند 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 ۲٫۱–۲۰٫۱ گرم با ۲۵ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی گرم 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.

همان طور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف نیکل افزایش یافته که این امر به دلیل افزایش مساحت سطح و تعداد مکان های 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 یون های فلزی موجود در سیستم ثابت است، به کارگیری مقدار بیشتر جاذب، میزان جذب کمتری را در واحد جرم جاذب انجام می دهد [۲۳]. مقدار جاذب بهینه برای کربن پوست پرتقال ۲۰/۶ گرم در نظر گرفته شد، زیرا بعد از این مقدار، میزان جذب یون نیکل تغییر محسوسی پیدا نکرده است.

علمی _ پژوهشی



شکل ۱۱ – اثرمقدار 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 – رادشکویچ و تمکین برای تحلیل جذب نیکل، انجام شده است. نتایج این مطالعه در جدول ۶ آورده شده است.

همدما لانگموير

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 انجامشده، میل کششی همه مکانهای جذب یکسان بوده و آلاینده به طور یکنواختی روی سطح جاذب توزیع می شود.

شكل خطى ايزوترم لانگموير به صورت زير است:

$$\frac{C_{e}}{q_{e}} = \frac{1}{b_{L} \times q_{max}} + \frac{C_{e}}{q_{max}} \tag{A}$$

 حدیثه معصومی و همکاران

Archive of SID.ir



شکل ۱۲ – (الف) 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 می شود فاکتور جداسازی R_L نام دارد که مطلوب بودن فرآیند جذب را ارزیابی می کند و معادله آن به صورت زیر است:

$$R_{L} = \frac{1}{1 + (b_{L} \times C_{o})} \tag{9}$$

اگر مقدار R_L برابر صفر باشد فرآیند جذب بازگشتناپذیر است، اگر R_L<۱>۰ فرآیند جذب مطلوب است و درصورتی که ۲<R_L فرایند جذب نامطلوب است[۲۳].

همدما فروندليچ

در مدل ایزوترم فروندلیچ فرض بر این است که جذب روی سطوح ناهمگن و بهصورت چند لایه انجام می شود. شکل لگاریتمی این ایزوترم بهصورت معادله ۱۰ است:

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

ا و $n_f p_f p_f$ و $n_f f$ ثوابت ایزوترم فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان دهنده k_f logq و شدت جذب بوده و از عرض از مبدأ و شیب نمودار



شکل۱۳ – 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 می گردند (شکل ۱۳). مقدار l/n_f معیاری برای سنجش همگن بودن سطح است و اگر در محدوده صفر تا یک قرار گرفته باشد، نشان دهنده مناسب بودن فرآیند جذب است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیکتر باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت کمتری دارد[۲۴].

همدماي تمكين

همدمای تمکین دارای فاکتوری است که صراحتاً به برهم کنش میان جاذب و جذبشونده اشاره می کند. 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 می شود:

$$q_{e} = \frac{RT}{b_{T}} \ln(A_{T}) + \frac{RT}{b_{T}} \ln(C_{e})$$
(11)

در این روابط، R ثابت جهانی گازها $(A/T14 \ J/_{mol}K)$ در این روابط، R ثابت جهانی گازها (L/g) و T دمای مطلق بر حسب کلوین است. A_T بر حسب (L/g) و b_T و b_T ثوابت همدمای تمکین می باشند که به ترتیب با حداکثر انرژی پیوند و گرمای جذب مرتبط هستند. پارامتر ثابت $B=\frac{RT}{b_T}$ بر حسب $(J/_{mol})$ بیان می شود. با رسم q_e بر حسب (I/mol) نموداری خطی با شیب $\frac{RT}{b_T}$ و عرض از مبدأ $(n(A_T))$ به دست می آیند.

همدمای دوبینین-رادوشکویچ

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 همدماهای 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)

علمی _ پژوهشی

26+

دوره۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

	7° 67												
ê	ن-رادشكويچ	بزوترم دوبينير	1	بن	بزوترم تمك	<u>ا</u> ا	8	وترم فروندلي	ايز		لانگموير	ايزوترم	
Е	β	q_{DR}	R٢	b _T	A_{T}	R۲	n	\mathbf{k}_{f}	R٢	\mathbf{q}_{\max}	b_L	R_L	R٢
۱٬۱۰۸	۰,۴۰۷۸	8Y/894	۰ _/ ۹۲۳	۸۱٫۸۷۶	۱/۹۶۰	۰ _/ ۹۸۵	۱٬۴۶۸	۲۳٬۸۳۱	٠ _/ ٩٩٨	<i>\\$\$</i> \$\$Y	•,188	۰ _/ ۱۰۹	•/٩٩٣
۳۵°C													
ē	ن-رادشكويچ	بزوترم دوبينير	1	بن	بزوترم تمك	<u>.</u>	Ś	وترم فروندلي	ايز		لانگموير	ايزوترم	
Е	β	q_{DR}	R۲	b _T	A_{T}	R٢	n	$\mathbf{k}_{\mathbf{f}}$	R۲	q _{max}	$b_{\rm L}$	$R_{\rm L}$	R٢
۱/۰۸	•,4788	48,18	۰٫۷۱۵	۲۹۵٫۳۳	۳٫۵۱	٠,٧٨٨	4/42	۱۷ _/ ۶۲	۰ _/ ۸۹۶	۶۲/۱۱	۰/۰ ۸ ۳	•,744	٠/٩١٧
	۴۵°C												
ē	ن-رادشكويچ	بزوترم دوبينير	1	بن	بزوترم تمك	<u>ا</u>	8	وترم فروندلي	ايز		لانگموير	ايزوترم	
Е	β	q _{DR}	R۲	b _T	A _T	R٢	n	k _f	R۲	q_{max}	b_L	R_{L}	R۲
۱/۱۰۷	۰٬۴۰۷۵	۴۱٬۰۰	۸۵۶ _۱ ۰	364/S1	۴٫۷۴	۰,۸۵۲	۴٫۷۴	۱۷/ ۱۹	۰/۹۱۴	۵۴٫۳۵	•,•۶۲	4/۲۱۵	٠,٩۵٠

جدول۶ – پارامترهای مدلهای همدماهای جذب نیکل توسط کربن پوست پرتقال در دماهای گوناگون



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–رادوشکویچ با رابطه ۱۲ بیان میشود:

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

در رابطه ۱۲، R ثابت جهانی گازها (۸٫۳۱۴ $J/_{mol\cdot K})$ و T دمای مطلق بر حسب کلوین است. با رسم $\ln(q_e)$ برحسب $(\ln(1+\frac{1}{C_e})^2)$ برحسب ایر میه (q_e) مطلق بر حسب کلوین است. با رسم ($\ln(q_{DR})$ برحسب می آید.

- در رابطه ۱۳، β با واحد (${mol^2/J^2}$) ثابت همدمای دوبینین g_{DR} در رادوشکویچ است و به انرژی جذب مربوط می شود. q_{DR} نیز ظرفیت جذب اشباع تئوری بر حسب (${mg/g}$) است. β نیز پتانسیل جذب پولانی ⁽ است و با رابطه ۱۳ تعریف می شود:



شکل ۱۵ - نمودار خطی همدمای دوبینین - رادشکویچ 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)

$$\varepsilon = \operatorname{RTln}\left(1 + \frac{1}{C_{e}}\right) \tag{17}$$

در همدمای دوبینین-رادوشکویچ برای تعیین مکانیسم جذب پارامتر E به کارگرفته می شود. این پارامتر نشان دهنده متوسط انرژی آزاد جذب بر حسب (KJ/_{mol}) است که برای انتقال یک مولکول از فاصله بی نهایت در محلول به سطح جاذب نیاز است. این پارامتر با رابطه ۱۴ بیان می شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{14}$$

هنگامی که $E < \Lambda$ باشد، جذب فیزیکی مکانیسم غالب خواهد بود هنگامی که $\Lambda < E < 1$ ۶ و اگر $\Lambda < E < 1$ ۶ باشد، مکانیسم جذب شیمیایی غالب خواهد بود.

علمی _ پژوهشی

⁽¹⁾ Polanyi potential

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

حدیثه معصومی و همکاران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

					1- •		
(معادله بهدست آمده از نمودار	ن	فدار رگرسيو	م	ty _1:	tu ci	
ra°C ra°C		۲۵°C	۴۵°C	۳۵°С	۲۵°C	نام مدل	نوع مدل
$y = \cdot, \cdot \cdot \lambda f x + \cdot, \tau a \cdot f$	$y = \cdot_{/} \cdot 1 $ $x + \cdot_{/} \cdot r $	y= •,••YFx+•,•TFS	۰ _/ ۹۵۰۷	۰ _/ ۹۱۷۳	۰,۹۶۵۲	لانگموير	
$y = \cdot_{/} r \cdot \lambda x + i_{/} r r \Delta r$	$y = \cdot / \gamma \gamma$	y= •,82377x+8,1848	•/9147	۰٫۸۹۶۱	٠ _/ ঀঀঀঀ	فروندليچ	
$y = \gamma_{1}$ foos $x + 11_{1}$ for q	$y = \lambda_{/} \mathcal{F} Y \cdot \mathcal{F} x + 1 \cdot_{/} \mathfrak{q} 1$	$y = \mathbf{T} \cdot \mathbf{T} \mathbf{F} \mathbf{T} \mathbf{X} + \mathbf{T} \cdot \mathbf{T} \mathbf{T} \mathbf{A} \mathbf{A}$	۰ _/ ۸۵۱۷	۰,۷۸۸۳	١	تمكين	همدما
$y = -i \cdot y \gamma \gamma$	y=-1+,989x+8,4881	$y = -r_{0} \cdot \lambda \lambda x + r_{0} r r r$	۰ <i>٫</i> ۶۵۷۹	۰,۷۱۴۸	١	دوبينين-رادوشكويچ	
		۲۵°C	•				
	$y = - \cdot \cdot \cdot \mathcal{F} dx - \cdot / Y Y T d$			١		شبه درجه اول	
	$y= \cdot, \cdot rqhx + \cdot, \cdot rrh$			٠ /٩٩٩٩		شبه درجه دوم	سينتيک
	y= •,•٣٩Лх+٢۴,٢٣			١		نفوذ درون ذرهای	

جدول ۷- مقادیر گوناگون رگرسیون و معادلات بهدست آمده از نمودار

همان طور که مشاهده می شود، با مقایسه مقادیر رگرسیون می توان 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 می گیرد. با محاسبه پارامتر RL در همدمای لانگمویر در هر سه دما ، RL<۱ برای جاذب نشان دهنده این است که فرآیند جذب مطلوب است و مقدارn 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 هم دمای تمکین، b_T معرف مقدار گرمای اولیه جذب است و مقدار بیشتر برای آن نشان گر مقدار حرارت بیشتر جذب بوده است[۲۴]. همچنین، فرآیند جذب در دماهای ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس از مدل لانگمویر پیروی میکند که بیان گر جذب تک لایه است. bL 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 نشان گر 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 مقدار b_L با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، از ۰٬۱۶۲ به محدار b_L مقدار به ۲۵ در هم دمای دوبینین در هر سه دما، متوسط انرژی آزاد جذب A > B برای نیکل توسط جاذب مورد مطالعه بیان کننده این واقعیت است که جذب فیزیکی مکانیسم غالب خواهد بود، و با افزایش دما کاهش مییابد [۲۶].

جدول ۸- ثوابت تعادل ترمودینامیکی در دماهای گوناگون

$\Delta G^{\circ}(\frac{kJ}{mol})$	K ₀	Т(К)
-٣/١٢١	_በ ሌላ	۲۹۸
-٣/٢١۴	<u> </u>	۳۰۸
YY۳۴	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 بهدست 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 بیان گر خودبه خودی و فیزیکی بودن فرآیند جذب است. با توجه به جدول ۸، با افزایش دما مقدار ۵G بزر گتر می شود، که بیان گر 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.

علمی _ پژوهشی

141

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

	جدول ۹- مشخصات کربن پوست انار و بادام										
1	اندازه	лIJ	خاكستر	سطح فعال							
	(میلیمتر)	рН	(درصد)	(متر مربع بر گرم)	نوع دربن						
	۰,۷	۵/۵	کمتر از ۸	770	پوست انار						
Į	۰ <i>٫</i> ۶۵	4/8	کمتر از ۶	138	پوست بادام						



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

نتابج در شکل ۱۷ آورده شده است. با توجه به نمودار بالا، ظرفیت جذب كربن يوست يرتقال، كربن يوست انار، كربن يوست بادام بهترتیب ۵۸، ۴۷ و ۱۰ میلی گرم بر گرم است. به علاوه، درصد جذب كربن پوست پرتقال، كربن پوست انار، كربن پوست بادام بهترتیب ۹۸٬۷، ۹۸٬۵ 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 می شود که کربن پوست پرتقال جاذب مناسبی در حذف فلزات سنگین است زیرا دامنه درصد حذف کربن پوست پرتقال در حذف نیکل، کادمیوم و مس بهترتیب بین ۹۶ و ۹۷٬۵ ، بین ۴۶ و ۹۵ و بین ۹۵ و ۹۹ درصد قرار دارد. با توجه به جدول ۱، درصد جذب كربن پوست پرتقال، نانو ذرات مغناطيسي تيتانيوم اكسيد، نانو لولههای کربنی و خاک رس بهترتیب ۹۸، ۶۰، ۹۶ و ۹۶ 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 میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ مورد آزمایش قرار گرفته است. همچنین، مشخصات کربن یوست انار و بادام در جدول ۹ آورده شده است.

علمی _ پژوهشی

نتيجه گيري نهايي

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 می شود که تخلخلها پر شده و مکانهای جذب اشباع شدند.

pH محلول نقش اساسی در جذب سطحی یون ها از محلول های آبی دارا است. با بررسی اثر pH در محدوده ۳ تا ۷ با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر محلول حاوی یون نیکل همراه با ۲٫۲ گرم جاذب، مشاهده شده است که با افزایش pH از ۳ تا ۶، درصد جذب از ۸۲ تا ۹۶ درصد افزایش یافته که بیش ترین درصد حذف برای نیکل توسط کربن پوست پرتقال در ۶= pH برابر با ۹۶ درصد، ولی بعد از pH برابر با ۷ به دلیل تشکیل رسوب، درصد حذف به ۸۲ درصد کاهش می یابد.

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 بیش تر 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 می کند.

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 بیش تر یونهای فلزی با سطح جاذب است.

در بررسی اثر غلظت در محدوده ۲۰ تا ۱۵۰ میلی گرم 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 می یابد. در بررسی هم دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین

رادوشکویچ و با محاسبه شیب و عرض از مبدأ نمودارهای رسم شده برای هر همدما و تعیین پارامترهای مربوط به هر کدام و مقایسه

نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

حدیثه معصومی و همکاران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

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 هم دمای دوبینین رادوشکویچ (۸>E) هم فیزیکی بودن جذب اثبات شده است. مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد نشان دهنده خودبه خودی او نوز فرآیند جذب و مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد هم دادر. از افزایش بینظمی در سطح تماس جاذب و یون فلزی حکایت دارد. در بررسی اثر مقدار جاذب در محدوده ۱۰٫۰ تا ۲٫۰ گرم، از افزایش مقدار جاذب هم درصد افزایش یافته است به عبارت دیگر، با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان های جذب در دسترس افزایش

مییابد که منجر به افزایش مقدار نیکل جذب شده می شود.

تاريخ دريافت : ۲۶ / ۱۱ / ۱۳۹۹ ؛ تاريخ پذيرش : ۲۶ / ۰۷ / ۱۴۰۰

فهرست نمادها

(mg/L)	غلظت اولیه آلاینده در محلول	C ₀
(mg/L)	غلظت تعادلي ألاينده در محلول	Ce
L	حجم محلول	V
g	جرم جاذب	m
(mg/g)	ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل	q_e
(mg/g)	ظرفیت جذب جاذب در زمان t	q_t
(1/min)	ثابت معادله سينتيك شبه درجه اول	k ₁
(g/mg.min)	ثابت معادله سينتيك شبه درجه دوم	k ₂
min	زمان	t
$(mg/g.min^{0.5})$	ثابت معادله سينتيك نفوذ درون ذرهاي	kp
	ثابت معادله سينتيك نفوذ درون ذرهاي	С
(mg/g)	حداكثر ظرفيت جذب جاذب	\mathbf{q}_{\max}
(L/mg)	ثابت معادله همدما لانگموير	b_{L}
	فاكتور جداسازي همدما لانگموير	R_{L}
	ثابت معادله همدما فروندليچ	k _f
	ثابت معادله همدما فروندليچ	n _f
(kJ/mol)	انرژی گیبس استاندارد	ΔG°
(kJ/mol)	آنتالپی استاندارد	ΔH°
(J/mol. K)	أنتروبى استاندارد	ΔS°
(J/mol. K)	ثابت جهانی گازها	R
К	دمای مطلق	Т
	ثابت تعادل ترموديناميكي	k ₀
	طيف سنجى تبديل فوريه مادون قرمز	FTIR
	ميكروسكوپ الكتروني روبشي	SEM

مراجع

- 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] يعقوب م.، عيسى ك.د.، على ك.ف.، "تصفيه آب و پساب". انتشارات منشور سيدى، (۱۳۸۴). [۳] Liu W., Zhang M., Liu X., Jiao J., Zhu H., Zhou Z., Ren Z., Preparation of Surface Ion-Imprinted [4]

- 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:

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

بررسی جذب نیکل از محیط آبی توسط کربن پوست پرتقال

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-Ortiza Á., 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 Aqueaus 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).

علمی _ پژوهشی

حديثه معصومي و همكاران

دوره ۴۲، شماره ۱، ۱۴۰۲

[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 ، ۲**۹(۴):** ۲۲–۵۵ (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*، **۹۳(۴):** ۱۸۲۷–۱۸۴ (۱۴۰۰).

علمی _ پژوهشی

248