

## بررسی ترمودینامیک و پارامترهای موثر بر فرآیند جذب فلز کادمیم در محلول‌های آبی توسط تری کلسیم فسفات نانوبلورین

ایمان مباشرپور<sup>\*</sup>، اسماعیل صلاحی و هودسا مجیدیان

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۱۰/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۲/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۲/۲۴

### چکیده

حضور فلزات سنگین در پسماند و فاضلاب‌های روان یکی از خطرات اساسی است که باعث بروز خطرات شده و بر روی سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان تاثیر می‌گذارد. حذف فلزات سنگین بوسیله فرآیند جذب و رسوب‌دهی به عنوان سازوکارهای عمومی کاهش آسیب ناشی از فلزات سنگین مورد توجه است. در این پژوهش امکان ارزیابی حذف یون  $Cd^{2+}$  از محلول‌های آبی بوسیله نانوبلورک‌های تری کلسیم فسفات بررسی شد. همچنین تاثیر عامل‌های فرآیند جذب مانند غلظت اولیه یون، جرم جاذب، دما و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه یون مورد بررسی، دما و همچنین pH ظرفیت جذب افزایش یافته و با افزایش جرم ماده جاذب، ظرفیت جذب یون  $Cd^{2+}$  توسط تری کلسیم فسفات نانوبلورین کاهش می‌یابد. عامل‌های گوناگون ترمودینامیک، چون  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  محاسبه شد. پارامترهای ترمودینامیکی اندازه‌گیری شده در سیستم جذب در نظر گرفته شده، نشان دادند که فرآیند جذب به صورت طبیعی خودبخود و گرماگیر می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** تری کلسیم فسفات نانوبلورین، فلز سنگین کادمیم، جذب، ترمودینامیک.

### ۱- مقدمه

آب زندگی می‌کند و بدون آن قادر به ادامه حیات نخواهد بود [۱]. حضور فلزات سنگین در پساب‌ها و فاضلاب‌های آبی، یکی از مسایل اساسی است که باعث بروز مشکل شده و بر سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان اثر می‌گذارد. به همین علت قوانین استاندارد و سخت گیرانه‌ای برای کنترل محیط زیست وضع شده است [۲]. فاضلاب صنعتی و شهری، اغلب دارای کاتیون‌های فلزی است که می‌توانند برای زندگی جانداران آبی و سلامت بشر مفید باشند، اما مقدار بیشتر برخی از آنها، همواره اثر مخرب و جبران ناپذیری را بر محیط زیست و

آب از نخستین نیازهای زندگی و یکی از مفیدترین مواد طبیعت است که برای زندگی انسان و تمدن او حیاتی است. امروزه تامین آب آشامیدنی بهداشتی، سالم و رضایت‌بخش به عنوان یکی از عوامل اصلی در حفظ سلامت و پیشرفت اقتصاد اجتماعات مطرح بوده و اهمیت این مایع حیاتی در زندگی بشر به اندازه‌ای است که بیان و توجیه کامل آن، گاهی به دشواری میسر می‌گردد. با این وصف همه اشکال زندگی متکی بر آب است. انسان با بودن

<sup>\*</sup> عهده‌دار مکاتبات: ایمان مباشرپور

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۶، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۶، پست الکترونیکی: [iman.mobasherpour@gmail.com](mailto:iman.mobasherpour@gmail.com)

جذب فلز دارد. نتایج به اختلاف میان مکانیزم جذب سرب و دیگر کاتیون‌ها دلالت داشت. خروج سرب مستقل از pH بوده و در تمامی pHها کامل انجام شد، درحالی‌که جذب  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Sr^{2+}$  با افزایش pH افزایش یافت. زمان تماس مورد نیاز برای رسیدن به تعادل برای سرب ۳۰ دقیقه و برای دیگر کاتیون‌ها ۲۴ ساعت بود.

ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت برای سرب بیشترین  $Zn^{2+}$  (۳/۲۶۳ mmol/g) و برای  $Cd^{2+}$  (۰/۶۰۱ mmol/g) و  $Sr^{2+}$  (۰/۵۷۴ mmol/g) و  $۰/۲۵۷$  mmol/g بود.

مدل سینتیکی pseudo-second order و ایزوترم لانگمیر برای سینتیک مدل‌سازی و تعادل استفاده شد. جذب تمامی فلزات با آزاد شدن  $Ca^{2+}$  از شبکه کریستال HAp و کاهش pH همراه بود. مکانیزم‌های جذب کاتیون ویژه و تعویض یونی برای  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Sr^{2+}$  انتظار می‌رفت. درحالی‌که مکانیزم عمده برای غیرمتحرک شدن یون سرب با HAp، تجزیه HAp و رسوب  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  با شراکت جذب کاتیون‌های ویژه بیان شد. رفتار واکنش هیدروکسی آپاتیت سنتزی نیز در مقابل یون کادمیم با روش‌های XRD، SEM، IR و اندازه‌گیری pH تحقیق شد [۷]. رفتار واکنش میان هیدروکسی آپاتیت سنتزی و یون کادمیم با تشکیل یک فاز آمورف و یا مکانیزم جذب توصیف شد. نتایج نشان داد که در محدوده نسبت مولی کادمیم به کلسیم ۱/۰-۱، حذف کادمیم از محلول در مقدارهای بالای کادمیم بسیار آهسته بود (در نسبت مولی تقریباً ۱، بعد از گذشت ۳ تا ۴ ماه پس از واکنش، بیشترین بخش کادمیم در محلول حضور داشت و در نسبت مولی تقریباً ۰/۱، پس از یک روز، ۷۰٪ کادمیم اولیه واکنش کرده بود). همچنین نتایج نشان داد که حذف کادمیم به تجزیه HAp بستگی دارد. با کم کردن نسبت مولی کادمیم به کلسیم به محدوده ۰/۰۵-۰/۰۱، حذف کادمیم بسیار سریع و کامل شد. حذف به حضور الکترولیت‌ها بستگی دارد و غلظت بالای نمک از فرآیند حذف جلوگیری می‌کند. حذف کادمیم عمدتاً به خاطر پدیده جذب بوده است که سه فرآیند برای جذب تشخیص داده شد:

۱- جذب سطحی (انباشتگی بر سطح خارجی جامد)،

۲- جذب و نفوذ به جامد،

جانداران وارد می‌کند. فلزات سنگین شامل سرب، جیوه، روی، نیکل، کروم، کادمیم و غیره می‌باشند. وجود فلزات سنگین، در غلظت‌های بیش از مقدار استاندارد، در آب آشامیدنی باعث عوارض گوناگون مانند مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی، عقب افتادگی ذهنی، فراموشی، پارکینسن، سنگ کلیه، نرمی استخوان و انواع سرطان می‌شود [۳]. در این میان، تکنیک‌های گوناگونی برای کاهش غلظت فلزات سنگین وجود دارد که می‌توان به هم‌رسوبی شیمیایی، پدیده اسمز معکوس، تبخیر، تعویض یونی و جذب اشاره کرد. استفاده از تکنیک جذب، یکی از تکنیک‌های موثر و کاربردی است. بنابراین نیاز به پیدا کردن جاذب‌های موثر و اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مطالعات گسترده‌ای در مورد جاذب‌های مختلف برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی انجام شده است [۴]. با توجه به استفاده فراوان کادمیم در صنایع و سمی و مضر بودن آن برای گیاهان و موجودات، حذف کادمیم از آب شرب یا فاضلاب ضروری است. روش‌های مختلف حذف یا کاهش مقدار کادمیم عبارتند از: رسوب، جذب، تعویض یونی و اسمز معکوس. تاکنون جذب با کربن فعال بهترین روش حذف فلزات سنگین بوده است، ولی به علت هزینه تولید بالای آن، پژوهشگران به دنبال جایگزینی ارزان برای کربن فعال هستند. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد برخی از بیومتریال‌های طبیعی مانند محصولات کشاورزی و محصولات جانبی آنها می‌توانند غلظت بالایی از فلزات سنگین را در خود انباشته کنند. محصولات کشاورزی ارزان و محصولات جانبی آنها (مانند پوسته برنج) برای حذف کادمیم موثر گزارش شده است. Smiciklas و همکارانش [۵] تاثیر شرایط تعادل (pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلز و حضور کاتیون‌های معمول رقیب) را روی ویژگی‌های جذب یون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Sr^{2+}$  از محلول‌های آبی با پودر هیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite: HAp) مطالعه کردند. مطالعات قبلی ایشان [۶] نشان داد که HAp سنتز شده در دمای اتاق و بدون شرایط پیرسازی، با اندازه کریستالیت‌های کوچک، درجه کریستالیتی کم و سطح ویژه بالا، جاذب بسیار خوبی برای یون‌های  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Sr^{2+}$  است که تغییرات نسبت استوکیومتری آن و pH تاثیر کمی بر

۳- رسوب یا رسوب همزمان. این فرآیندها معمولاً با هم عمل می‌کنند. هدف از اجرای این پژوهش، بررسی امکان استفاده از نانوتتری کلسیم فسفات، به عنوان یک ماده جاذب برای حذف فلز سنگین کادمیم از محلول‌های آبی است. در این راستا، رفتار جذب با تغییر عامل‌هایی چون pH، دما، غلظت اولیه یون فلزی و جرم ماده جاذب، بررسی می‌شود.

در ادامه، عامل‌های ترمودینامیکی چون انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی فرآیند صورت گرفته بررسی و اندازه‌گیری می‌شود. در نهایت امکان استفاده از نانوتتری کلسیم فسفات به عنوان یک ماده جاذب مناسب بررسی خواهد شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۱-۲- فرآیند تهیه پودر نانوتتری کلسیم فسفات

در ابتدا محلول‌های حاوی کلسیم و فسفر به طور جداگانه و با استفاده از نیترات کلسیم چهار آب (Analar No.10305) با فرمول  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و دی آمونیم هیدروژن فسفات (Merck No.1205) با فرمول  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  تهیه شدند. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌های ابتدایی به نحوی انتخاب شد که نسبت مولی Ca/P اولیه بر اساس برنامه آزمایش‌ها برابر با ۱/۵ باشد. سنتز پودر در pH نزدیک به ۱۰ و در درجه حرارت محیط انجام گرفت. محلول حاوی کلسیم به واکنشگاه منتقل شد و محلول حاوی فسفر با استفاده از یک بورت در مدت تقریباً ۹۰ دقیقه به آرامی و به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید. در تمام مدتی که واکنش انجام می‌گرفت، محلول داخل واکنشگاه همزده شده تا محصول به طور یکنواخت تشکیل گردد.

### ۲-۲- تهیه محلول جذب شونده

برای ساخت محلول‌های آبی دارای یون دو ظرفیتی کادمیم، از سولفات کادمیم ۸ آب ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) از شرکت Merck Art No.2026 استفاده شد. جهت آماده‌سازی محلول جذب شونده، غلظت مشخصی از نمک این عنصر، در آب مقطر حل شده و با توجه به غلظت

مشخص این نمک، میزان عنصر سنگین اولیه در محلول تعیین شد. باید توجه کرد که برای بررسی میزان فرآیند جذب توسط ماده جاذب، غلظت‌های اولیه متفاوتی از یون فلزی به ترتیب برابر با ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. برای بررسی پدیده جذب، ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت‌های اولیه اشاره شده در بالا، با مقدار ۰/۲۵ گرم از تری کلسیم فسفات نانوبلورین، در شرایط معین باهم مخلوط شدند.

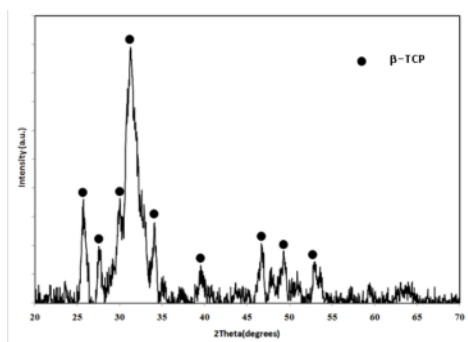
عملیات مخلوط شدن در درون یک بشر شیشه‌ای تمیز و بر روی یک همزن در دما و pH مشخص محیط انحلال (دمای  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=6$ ) با دور ثابت ۳۰۰ دور در دقیقه صورت گرفت. برای اندازه‌گیری میزان غلظت کادمیم باقیمانده در محلول، در زمان‌های مشخص ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، محلول خارج گشته و پس از سانتریفوژ و عبور از کاغذ صافی Whatman Grade6 غلظت کادمیم سنجیده شد.

برای اندازه‌گیری غلظت، از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی مدل AAS:GBC 932 plus استفاده شد. در مراحل بعدی سایر متغیرها، نظیر جرم جاذب، دما و pH محیط تغییر داده شد و نتایج در همان زمان‌های مشخص شده مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تنظیم pH از اسید هیدروکلریک و آمونیاک شرکت Merck استفاده شد و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه Metrohm691 صورت گرفت.

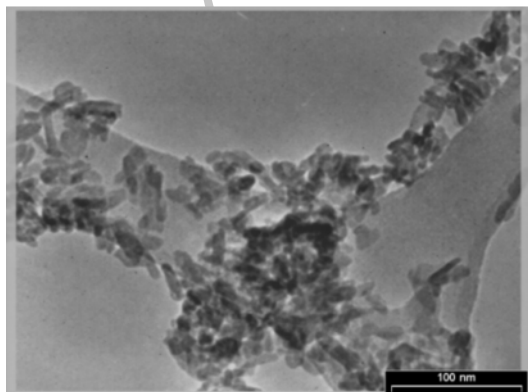
### ۲-۳- بررسی‌های ساختاری

برای تعیین فازهای بدست آمده بعد از سنتز و مطالعه ساختار آنها از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فرو سرخ استفاده شد. برای مطالعات طیف سنجی فرو سرخ از دستگاه FT-IR مدل Bruker IFS 48 ساخت کشور آلمان در محدوده عدد موج  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  در حالت عبوری استفاده گردید. الگوهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰ kV و جریان ۲۵ mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $1.5404\text{ \AA}$  استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده روبش بین ۲۰ تا ۷۰ درجه انتخاب گردید.

تشکیل فازهای هیدروکسیدی نظیر هیدروکسی آپاتیت در ساختار پودر حاصل است. همچنین باندهای بسیار ضعیفی در محدوده‌ای حدود  $2350 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارند که می‌توانند با توجه به فرآیند تولید پودر تری کلسیم فسفات، مربوط به حضور عامل‌های خاص مواد اولیه در ساختار باشند. الگوی پراش این پودر بعد از سنتز و خشک شدن تا دمای کاری  $90^\circ \text{C}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی پراش این پودر مشابه با الگوی استاندارد تفرق اشعه X تری کلسیم فسفات استوکیومتری است، اما پهن و نامشخص بودن پیک‌ها نشانه آشکاری از میزان بلورینگی کمتر این ترکیب است. از طرف دیگر باید توجه نمود که هیچ پیک فاز کلسیم فسفات دیگری در الگوی پراش قابل شناسایی نیست و تنها فازی که قابلیت شناسایی دارد فاز تری کلسیم فسفات (TCP) می‌باشد. برای بررسی نتایج بدست آمده در مورد اندازه بلورک‌ها و مشاهده دانه‌ها، پودر تری کلسیم فسفات سنتز شده پس از خشک شدن در دمای  $90^\circ \text{C}$  توسط TEM بررسی شد.



شکل ۲: الگوی پراش اشعه X پودر تری کلسیم فسفات بعد از سنتز و خشک شدن در دمای  $90^\circ \text{C}$ .



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر نانوتری کلسیم فسفات خشک شده در دمای  $90^\circ \text{C}$ .

فازهای موجود با مقایسه زاویه تفرق پیک‌های XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند.

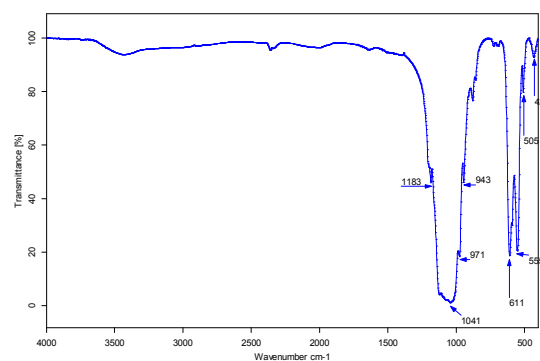
## ۲-۴- مطالعات میکروسکوپی

برای بررسی اندازه و مورفولوژی ذرات تهیه شده، پس از سنتز و همچنین بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips استفاده شد. جهت نمونه‌سازی در میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌های پودر به صورت سوسپانسیون تهیه شد. این سوسپانسیون بر روی یک سری فیلم کربنی ریخته و مجموعه بر روی یک شبکه فلزی از جنس مس قرار گرفت. با استفاده از تصاویر حاصل، اندازه ذرات پودر تعیین و بررسی شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ساختار تری کلسیم فسفات سنتز شده

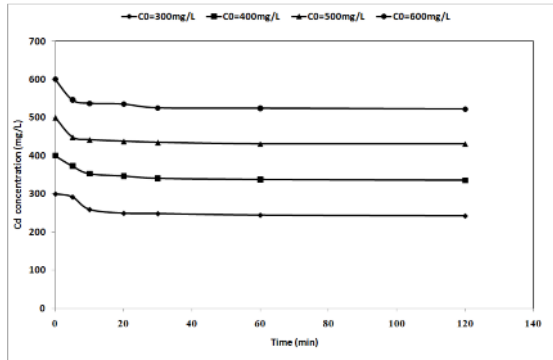
نتایج بررسی FT-IR این پودر در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: طیف FT-IR پودر تری کلسیم فسفات بعد از سنتز و خشک شدن در دمای  $90^\circ \text{C}$ .

با توجه به منحنی بدست آمده می‌توان گفت که این پودر نیز دارای ساختاری کلسیم فسفاتی است، زیرا وجود باندهای جذبی در محدوده  $611-555 \text{ cm}^{-1}$  و  $943-1183 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده وجود عامل  $\text{PO}_4^{3-}$  می‌باشد که این امر وجود ساختاری کلسیم فسفاتی را توجیه می‌کند. عدم حضور باندهای جذبی در محدوده  $630$  و  $350 \text{ cm}^{-1}$  که معرف حضور  $\text{OH}^-$  نشانه‌ای از عدم

کادمیم دو ظرفیتی در لحظات اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه رخ داده که این امر نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب کادمیم توسط تری کلسیم فسفات نانوبلورین است.



شکل ۴: تغییرات کاهش غلظت کادمیم دو ظرفیتی با زمان در حضور نانوتتری کلسیم فسفات (دما ۲۵ °C، pH=۶ و rpm=۳۰۰).

به عبارت دیگر سینتیک فرآیند جذب توسط تری کلسیم فسفات نانوبلورین بسیار سریع به نظر می‌رسد. با توجه به نتایج بدست آمده دیده می‌شود که به ترتیب برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم در ۱۰ دقیقه اول از فرآیند جذب، غلظت‌ها به مقادیر ۲۵۹، ۳۵۳، ۴۴۲ و ۵۳۷ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است. در شکل ۵ نمودار میزان جذب فلز کادمیم به ازای واحد جرم و درصد حذف در چهار غلظت اولیه ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر از عنصر کادمیم با زمان نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، میزان جذب تقریباً ثابت شده و تغییر در غلظت محلول ناچیز است، پس می‌توان نتیجه گرفت که پس از این زمان، فرآیند جذب به حالت تعادلی رسیده و سرعت فرآیند جذب کادمیم توسط تری کلسیم فسفات نانوبلورین با سرعت واجذب آن برابر شده است. از زمان ۲۰ دقیقه به بعد، این تغییرات غلظت ناچیز بوده ولی برای اطمینان از رسیدن به شرایط تعادلی، اندازه‌گیری‌ها تا زمان ۱۲۰ دقیقه ادامه پیدا کرده و این زمان به عنوان زمان رسیدن به حالت تعادل در نظر گرفته شد. با توجه به شکل‌های ۵-الف و ۵-ب دیده شد که میزان جذب به ازای واحد جرم واجذب و درصد حذف برای غلظت‌های اولیه ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر از عنصر کادمیم در تعادل به ترتیب برابر با ۱۱۶،

نتایج این بررسی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر بدست آمده و تخمین اندازه بلورک‌ها از روی تصاویر باید توجه کرد که پودر تری کلسیم فسفات سنتز شده دارای ساختار نانومتری با اندازه دانه‌هایی در حدود ۳۰ تا ۴۰ نانومتر با ساختار میله‌ای شکل نامنظم است.

### ۳-۲- کمیت‌های فرآیند جذب

در بررسی فرآیند جذب، در ابتدا دو عامل اساسی و اثرگذار بر این فرآیند معرفی می‌شوند. عامل اول مقدار فلز سنگین جذب شده بر روی ماده واجذب به ازای واحد جرم ماده واجذب است که با نماد  $q$  نشان داده شده و با رابطه ۱ تعریف می‌شود.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (1)$$

در این رابطه  $C_i$  و  $C_f$  غلظت اولیه و نهایی عنصر فلز سنگین،  $V$  حجم محلول دارای یون فلز سنگین بر حسب لیتر و  $m$  جرم ماده واجذب (در این پژوهش نانوتتری کلسیم فسفات) بر حسب گرم است. عامل دوم درصد حذف بوده که به صورت رابطه ۲ معرفی شده است.

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه نیز  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی عنصر فلز سنگین است. پس از رسیدن به زمان تعادل یعنی هنگامی که سرعت جذب با سرعت واجذب بر روی ماده واجذب برابر شده و تغییر چشمگیری در غلظت یون فلز سنگین با گذشت زمان دیده نشود، به ترتیب دو عامل  $q_e$  و  $\% \text{Removal}_e$  موسوم به میزان فلز سنگین جذب شده بر روی ماده واجذب، به ازای واحد جرم واجذب، در حالت تعادل و درصد حذف در تعادل تعریف می‌شوند.

### ۳-۳- بررسی تاثیر عامل‌های موثر بر فرآیند جذب

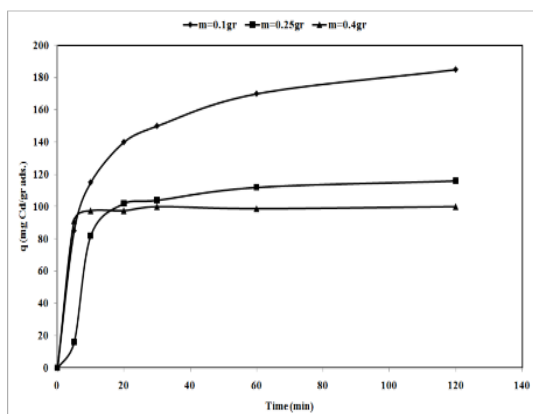
#### ۳-۳-۱- تاثیر میزان غلظت اولیه یون فلز کادمیم

در شکل ۴ نمودار میزان کاهش غلظت یون کادمیم دو ظرفیتی با زمان نشان داده شده است. با توجه به نتایج این نمودار دیده می‌شود که بیشترین سرعت جذب یون

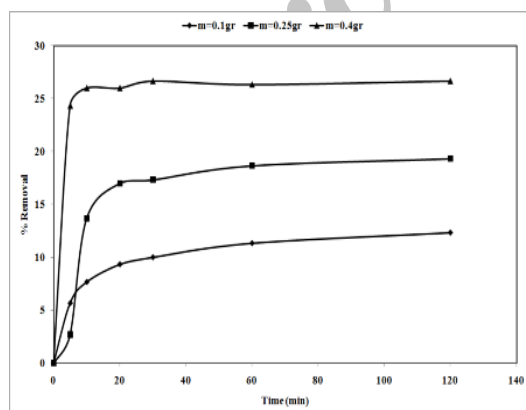
بررسی سایر متغیرها غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم در لیتر از عنصر کادمیم به عنوان غلظت اولیه انتخاب شد.

### ۳-۲- تاثیر مقدار ماده جاذب

تاثیر میزان جاذب تری کلسیم فسفات نانوبلورین بر فرآیند جذب کادمیم در شکل ۶- الف و ب نشان داده شده است. با توجه به این شکل دیده می شود که به ازای ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۴ گرم در لیتر از ماده جاذب نانوبلورکهای تری کلسیم فسفات در شرایط ثابت و پس از رسیدن به حالت تعادل در زمان ۱۲۰ دقیقه به ترتیب مقدار جذب یون کادمیم به ازای واحد جرم ماده جاذب از ۱۸۵ میلی گرم به ازای یک گرم به ۱۰۰ میلی گرم به ازای یک گرم ماده جاذب کاهش و درصد حذف کادمیم از ۱۲/۳۳٪ به ۲۶/۶۶٪ افزایش یافته است.



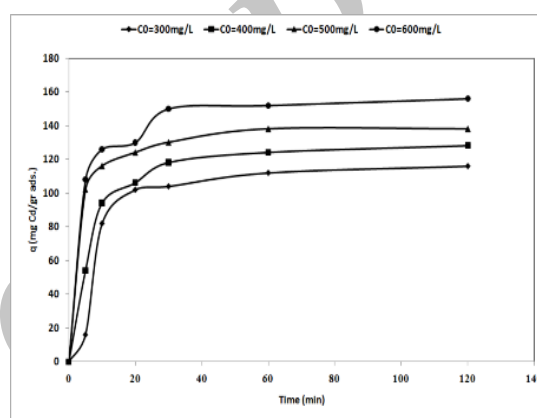
(الف)



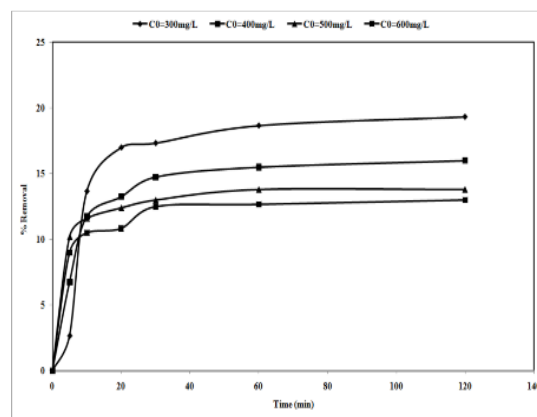
(ب)

شکل ۶: تاثیر مقدار جرم ماده جاذب بر، الف) مقدار جذب Cd به ازای واحد جرم ماده جاذب و ب) درصد حذف Cd (دما ۲۵ °C، pH=۶، rpm=۳۰۰ و غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم در لیتر از یون Cd).

۱۲۸، ۱۳۸ و ۱۵۶ میلی گرم کادمیم به ازای یک گرم نانوتوری کلسیم فسفات، ۱۹/۳۳، ۱۶، ۱۳/۸۰ و ۱۳ درصد است. با استفاده از نتایج بدست آمده دیده شد که حذف یون فلز سنگین با استفاده از نانوذرات تری کلسیم فسفات با افزایش میزان غلظت یون فلز سنگین میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می یابد. در حقیقت با داشتن یک غلظت اولیه بالاتر، یک نیروی محرک برای غلبه بر همه موانع انتقال جرم از آلوده کننده یون فلز سنگین، بین محلول و فاز جامد پدید می آید [۱۰-۸].



(الف)



(ب)

شکل ۵: الف) تاثیر غلظت اولیه یون Cd<sup>2+</sup> بر میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب و ب) تاثیر غلظت اولیه یون Cd<sup>2+</sup> بر درصد حذف کادمیم (دما ۲۵ °C، pH=۶، rpm=۳۰۰).

بنابراین افزایش میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب دیده شد. ولی از طرف دیگر به دلیل افزایش یون فلز سنگین در محلول و رسیدن به حالت اشباع در حالت تعادل، درصد حذف کاهش یافته است. در ادامه جهت

این امر ممکن است در نتیجه افزایش قابلیت تحرک (موبیلیته) یون‌های نسبتاً بزرگ فلز سنگین مورد بررسی با دما دانست که در نتیجه باعث افزایش در تعداد مولکول‌هایی که ممکن است دارای انرژی کافی برای ایجاد یک برهمکنش با عوامل فعال سطحی ماده جاذب باشند، خواهد شد. همچنین افزایش دما ممکن است باعث پدید آمدن حالت انبساطی در سطوح داخلی نانوتوری کلسیم فسفات به عنوان ماده جاذب شده و در نتیجه بوجود آمدن چنین قابلیت یون‌های فلزات سنگین موجود دارای قابلیت نفوذ بیشتری در ساختار هستند که این امر نیز خود افزایش میزان جذب را به همراه دارد [۱۴-۱۱].

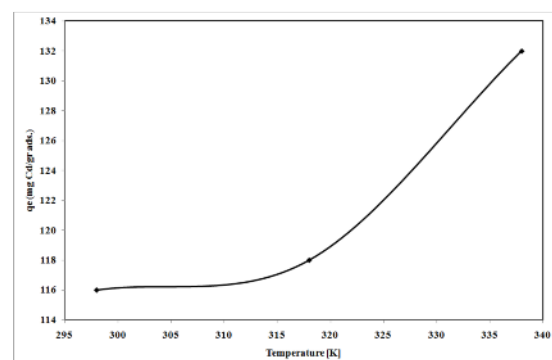
### ۳-۳-۴- تاثیر pH بر فرآیند جذب

pH محلول‌های آبی یکی از مهمترین عوامل کنترل کننده فرآیند جذب بوده و بنابراین در ادامه، نقش غلظت یون هیدروژن ( $H^+$ ) در محلول آبی برای حذف با pH‌های گوناگون بررسی می‌شود. بدین منظور با استفاده از اسید هیدروکلریک و آمونیاک pH اولیه محلول‌های آبی در یک گستره از محیط اسیدی تا محیط بازی به ترتیب برابر با ۳ و ۴، pH محیط انحلال (برای کادمیم برابر با ۶) و ۹ و ۱۰ تنظیم شد و عامل‌های جذب به کمک اندازه‌گیری غلظت یون فلز سنگین باقیمانده در محلول در حالت تعادلی (زمان ۱۲۰ دقیقه) مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۸ دیده می‌شود، با افزایش pH از محیط اسیدی ( $pH=3$ ) به محیط قلیایی ( $pH=10$ ) به ترتیب میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب از صفر به ۵۴۲ ( $90/33$ ٪) میلی‌گرم یون کادمیم به ازای یک گرم نانوتوری کلسیم فسفات افزایش یافته است. در pH محیط انحلال ( $pH=6$ ) مقدار جذب ۱۱۶ میلی‌گرم یون کادمیم ( $19/33$ ٪ حذف) به ازای واحد جرم نانوتوری کلسیم فسفات است. شکل ۹ ارتباط بین مقدار نسبی جزء یونی کادمیم را با pH محلول نشان می‌دهد. با توجه به این شکل دیده می‌شود که یون  $Cd^{2+}$  جزء اصلی محلول آبی تا حدود  $pH=6$  است. عامل باردار مثبت  $Cd(OH)^+$  در گستره  $pH=6-13$  پایدار بوده و در حدود  $pH=9$  به بیشینه مقدار خود می‌رسد، در حالیکه هیدروکسید کادمیم دو ظرفیتی  $(Cd(OH)_2)$  از  $pH=8/5$  شروع به رسوب کردن کرده و در

روشن است که با افزایش مقدار ماده جاذب، میزان فرآیند جذب نیز افزایش یابد. این پدیده از آنجا ناشی می‌شود که مقدار بیشتر ماده جاذب، افزایش سطح تماس را به دنبال دارد که این امر باعث می‌شود افزایش مکان‌های جذبی در دسترس افزایش یافته و در نتیجه میزان حذف یون فلز سنگین دو ظرفیتی بهبود می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش میزان جاذب، فرآیند جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب کاهش می‌یابد که با توجه به رابطه تعیین میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب و افزایش میزان جرم ماده جاذب در مخرج کسر، توجیه‌پذیر است.

### ۳-۳-۳- دما

برای بررسی تاثیر عامل دما بر حذف یون‌های دو ظرفیتی فلز سنگین کادمیم بوسیله نانوتوری کلسیم فسفات، سه دمای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتیگراد (۲۹۸، ۳۱۸ و ۳۳۸ درجه کلونین) انتخاب و فرآیند جذب برای این عنصر در شرایط تعادلی انجام شد. در مورد کادمیم دیده شد که مقدار جذب یون کادمیم دو ظرفیتی بر نانوتوری کلسیم فسفات با افزایش دما از ۲۵ به ۶۵ °C از ۱۱۶ میلی‌گرم به ازای یک گرم نانوتوری کلسیم فسفات به ۱۳۲ میلی‌گرم به ازای یک گرم تری کلسیم فسفات با غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط تعادلی افزایش یافته است. نتایج بدست آمده در شکل ۷ ارائه شده است.



شکل ۷: تاثیر دما بر مقدار جذب کادمیم به ازای واحد جرم ماده جاذب ( $pH=6$ ،  $rpm=300$  و غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم).

در حقیقت با افزایش دما، افزایشی در مقدار جذب تعادلی یون‌های فلز سنگین کادمیم مورد بررسی دیده شد. دلیل



### ۳-۴- ترمودینامیک جذب

عامل‌های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنترپی را می‌توان با استفاده از تغییرات ثابت تعادل با دما در حالت تعادلی مورد بررسی و محاسبه قرار داد. تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش جذب بوسیله رابطه ۳ محاسبه می‌شود.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3)$$

در این رابطه  $\Delta G^\circ$  تغییرات انرژی آزاد استاندارد با واحد ژول، R ثابت عمومی گازها با مقدار ۸/۳۱۴ ژول بر مول درجه کلوین و T دمای مطلق بر اساس درجه کلوین است. ثابت تعادل نیز با استفاده از رابطه ۴ محاسبه می‌شود.

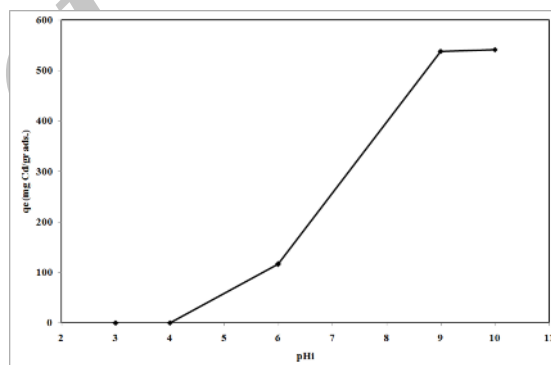
$$K_d = \frac{\text{مقدار فلز سنگین جذب شده بر ماده جاذب}}{\text{مقدار فلز سنگین باقیمانده در محلول}} \times \frac{V}{m} \quad (4)$$

که در آن V حجم محلول بر اساس میلی‌لیتر و m جرم ماده جاذب بر اساس گرم است. بنابراین با تغییر دما و اندازه‌گیری و محاسبه ثابت تعادل می‌توان تغییرات انرژی آزاد استاندارد را با تغییرات دما بدست آورد. از طرف دیگر با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد با دما به کمک رابطه ۵ می‌توان تغییرات آنترپی استاندارد جذب و تغییرات آنتالپی استاندارد جذب را حساب کرد.

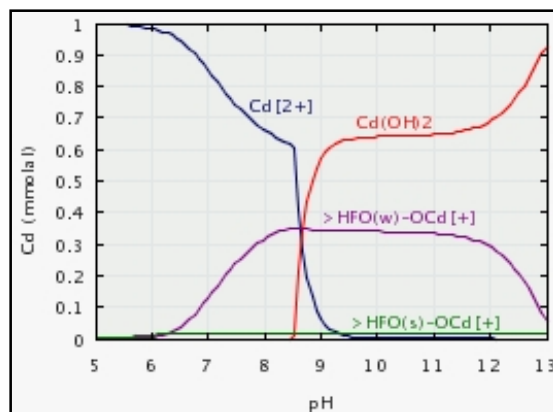
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

با توجه به رابطه بالا، با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس فرآیند جذب با دما، با استفاده از شیب خط، تغییرات آنترپی و عرض از مبدا، تغییرات آنتالپی فرآیند جذب محاسبه می‌شود. شکل ۱۰ نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس فرآیند جذب یون دو ظرفیتی کادمیم با دما را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار دیده می‌شود که با افزایش دما انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس با دماهای گوناگون نشان می‌دهد که رفتار خطی با ضریب همبستگی مناسب ( $R^2=0/993$ ) بین این دو عامل وجود دارد. تغییرات

به pH=۹ به حدود ۶۰٪ مقدار بیشینه خود رسیده و به همراه یون  $Cd^{2+}$  و عامل  $Cd(OH)^+$  جزء اصلی محلول آبی می‌باشد. رسوب هیدروکسید کادمیم در pH حدود ۱۳ کامل می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که در محدوده اسیدی و pHهای ۳ و ۴ چون تنها سازوکار جذب سطحی فعال بوده و از طرف دیگر، سطح دارای بار مثبت می‌شود، میزان جذب یون  $Cd^{2+}$  کاهش خواهد یافت. با افزایش pH به ۶ در نتیجه افزایش بار منفی سطح به دلیل افزایش عامل‌های با بار منفی میزان جذب افزایش می‌یابد. در محدوده pH بازی و در pHهای ۹ و ۱۰ بدلیل اینکه جزء غالب در این محدوده  $Cd(OH)_2$  و همچنین به دلیل باردار شدن منفی سطح و حضور عامل  $Cd(OH)^+$  هر دو سازوکار جذب سطحی و رسوب کردن فاز هیدروکسیدی به طور موازی عمل کرده که این امر منجر به افزایش میزان جذب خواهد شد.



شکل ۸: تاثیر pH بر مقدار جذب کادمیم به ازای واحد جرم ماده جاذب در حالت تعادلی (دما ۲۵ °C، جرم جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر، rpm=۳۰۰ و غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم).



شکل ۹: نمودار توزیع جزء یونی کادمیم به عنوان تابعی از pH در محلول آبی [۵].



ظرفیتی نسبت به حالت اولیه قبل از فرآیند جذب است و با توجه به این موضوع می‌توان پیشنهاد کرد که تغییر و افزایش بی‌نظمی در ساختار تری‌کلسیم فسفات، در فرآیند جذب اتفاق افتاده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

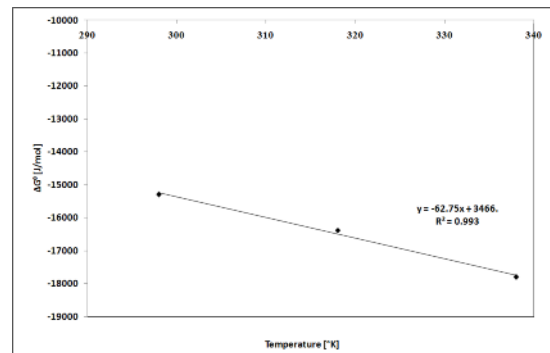
بررسی‌های انجام شده در پژوهش حاضر نشان داد که، تری‌کلسیم فسفات نانوبلورین از توانایی مناسبی برای حذف یون‌های دو ظرفیتی فلز سنگین کادمیم برخوردار است. عمده فرآیند حذف یون دو ظرفیتی کادمیم در لحظه‌های اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی شروع واکنش رخ داده است که این پدیده نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب سرب توسط تری‌کلسیم فسفات نانوبلورین خواهد بود. به عبارت دیگر سرعت فرآیند جذب توسط تری‌کلسیم فسفات نانوبلورین، بسیار سریع است.

جذب یون فلز سنگین با استفاده از نانوذرات تری‌کلسیم فسفات با افزایش میزان غلظت یون فلز سنگین میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می‌یابد.

همچنین با افزایش مقدار ماده جاذب، میزان درصد حذف فرآیند جذب نیز افزایش یافته ولی با افزایش میزان جاذب، فرآیند جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب کاهش می‌یابد. افزایش دما در محلول‌های آبی باعث افزایش فرآیند جذب شده و از اینرو فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین را می‌توان یک فرآیند گرماگیر دانست. با افزایش pH از محیط اسیدی (pH=۳) به محیط قلیایی (pH=۱۰) برای کادمیم میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب از صفر به ۵۴۲ (٪۰/۳۳) میلی‌گرم یون کادمیم به ازای یک گرم نانوتری‌کلسیم فسفات، افزایش یافته است. منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس در سیستم جذب نشان دهنده آن است که فرآیند جذب کادمیم به صورت خودبخودی صورت می‌گیرد. مثبت بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش جذب نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. مثبت بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش جذب نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب سیستم است.

مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نیز نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب جامد/محلول است.

آنتالپی استاندارد و تغییرات آنتروپی استاندارد فرآیند جذب یون کادمیم توسط نانوبلورک‌های تری‌کلسیم فسفات، به ترتیب با اندازه‌گیری عرض از مبدا و شیب این نمودار خطی (شکل ۱۰) بدست آمده است. محاسبات مربوط به این اندازه‌گیری در جدول ۱ دیده می‌شود.



شکل ۱۰: تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم جذب کادمیم دو ظرفیتی توسط نانوبلورک‌های تری‌کلسیم فسفات با دما.

جدول ۱: عامل‌های ترمودینامیکی جذب کادمیم دو ظرفیتی توسط نانوبلورک‌های تری‌کلسیم فسفات.

T (K)	$K_d$	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
۲۹۸	۴۷۹/۳۳۸۸	-۱۵۲۹۲/۶	-	-
۳۱۸	۴۸۹/۶۲۶۶	-۱۶۳۷۵/۱	۳۴۶۶	۶۲/۷۵
۳۳۸	۵۶۴/۱۰۲۶	-۱۷۸۰۲/۸	-	--

با توجه به این جدول، مقادیر ۳۴۶۶ ژول بر مول و ۶۲/۷۵ ژول بر مول درجه کلونین به ترتیب برای تغییرات استاندارد آنتالپی و تغییرات استاندارد آنتروپی بدست آمده است. منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم نشان دهنده آن است که این فرآیند جذب به صورت خودبخودی صورت می‌گیرد.

در ادامه باید اشاره کرد که مثبت بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش جذب، نشانه گرماگیر بودن فرآیند است. مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نیز نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب جامد/محلول است.

به عبارت دیگر مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم، نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در نانوبلورک‌های تری‌کلسیم فسفات در فرآیند جذب یون کادمیم دو

- [4] I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicevic, D. Janackovic, M. Mitri, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 2008, 876.
- [5] I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicevic, *Sep. Purif. Technol.*, **44**, 2005, 97.
- [6] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M. Saladini, *Waste Manage.*, **22**, 2002, 853.
- [7] Z. Akus, S. Tezer, *Process Biochem.*, **40**, 2005, 1347.
- [8] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, *Desalination*, **266**, 2011, 142.
- [9] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, *Arabian J. Chem.*, **5**, 2012, 439.
- [10] M. Dogan, M. Alkan, *Chemosphere*, **50**, 2003, 517.
- [11] T. Motsi, N.A. Rowson, M.J.H. Simmons, *Int. J. Miner. Process.*, **101**, 2011, 42.
- [12] D. Liao, W. Zheng, X. Li, Q. Yang, X. Yue, L. Guo, G. Zeng, *J. Hazard. Mater.*, **177**, 2010, 126.
- [13] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, *J. Saudi Chem. Soc.*, **15**, 2011, 105.
- [14] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Ebrahimi, *Res Chem Intermed.*, **38**, 2012, 2205.

## سپاسگزاری

بدینوسیله نویسندگان این تحقیق از همکاری‌های ارزشمند متخصصین و مسئولین پژوهشگاه مواد و انرژی کمال تشکر و قدردانی را ابراز می‌دارند.

## مراجع

- [۱] مینو دبیری، "آلودگی محیط زیست"، نشر اتحاد، تهران، ۱۳۷۵، ص ۵۰-۲۰.
- [2] E. Malkoc, *Fres. Environ. Bull.*, **12**, 2003, 376.
- [3] S.K. Yadanaparthi, D. Graybill, R. Wandruszka, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 2009, 1.

Archive of SID