

## مطالعه جذب سطحی یون مس (II) از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح سطح شده

حبیب‌اله طیبی<sup>۱</sup> و طاهره نوایی دیوا<sup>۲\*</sup>

- ۱- گروه مهندسی نساجی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران  
۲- گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۴/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۶/۲۲

### چکیده

در این مطالعه، نانو کامپوزیت نیکل اکسید-نانولوله‌های کربنی سنتز شد و جهت حذف فلز سنگین  $\text{Cu}^{2+}$  از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. سنتز نانو کامپوزیت NiO/CNTs به روش رسوبدهی مستقیم، در محلول آبی حاوی نانولوله‌های کربنی انجام پذیرفت. نمونه‌های تهیه شده به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. شرایط بهینه برای حذف فلز سنگین  $\text{Cu}^{2+}$  با نانو کامپوزیت NiO/CNTs تحت شرایط آزمایشگاهی  $\text{pH}=7$ ، زمان تماس ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه  $10 \text{ mg/L}$  یون مس و جرم جاذب  $0.1 \text{ g}$  حاصل گردید. نتایج مطالعات ایزوترم جذب نشان‌دهنده برازش مناسب داده‌ها با ایزوترم جذب لانگمویر در مقایسه با مدل‌های فرندلیچ و تمکین بوده است. داده‌های سینتیکی جمع‌آوری شده نشان داد که معادلات شبه مرتبه دوم فرآیند جذب را کنترل می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی مانند  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  محاسبه شد. مقدار منفی  $\Delta G^\circ$  و مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان می‌دهد که فرآیند جذب  $\text{Cu}^{2+}$  بر روی نانو کامپوزیت NiO/CNTs یک فرآیند خودبخودی و گرماگیر می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌های کربنی، نانو کامپوزیت، جاذب، فلز سنگین، جذب سطحی.

### ۱- مقدمه

مانند  $\text{Mn}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{6+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  مخرب و زیست تجزیه ناپذیرند [۱]. فلزات سنگین در نتیجه برخی فعالیت‌های صنعتی و همچنین برخی پدیده‌های طبیعی وارد محیط زیست می‌شوند. امروزه حذف این فلزات از منابع آبی یکی از دغدغه‌های محققین می‌باشد.

آب به عنوان یکی از عناصر اصلی طبیعت در معرض آلودگی‌های بسیاری قرار دارد. از میان آلاینده‌های مختلف، ترکیبات رنگزا و آروماتیک و کاتیون‌های فلزات سنگین

\* عهده‌دار مکاتبات: طاهره نوایی دیوا

نشانی: سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سوادکوه، گروه شیمی

تلفن: ۰۱۱-۴۲۴۲۳۰۱۲، دورنگار: ۰۱۱-۴۲۴۲۳۰۱۵، پست الکترونیکی: taherehnavaei@yahoo.com

برای حذف یون‌های فلزی بکار برده می‌شود [۱۲-۱۰]. در پژوهشی که توسط مرادی و همکاران انجام گردید، نانولوله‌های تک دیواره با گروه عاملی کربوکسیل اصلاح گردیده و از ترکیب حاصل برای جذب فلزات سنگین مانند  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  از محیط‌های آبی استفاده گردید. نتایج نشان دهنده افزایش ماکزیم میزان جذب در اثر اصلاح سطح می‌باشد [۱۳]. در پژوهشی دیگر یانگ و همکاران با استفاده از روش هم‌رسوبی نانولوله‌های کربنی را بوسیله نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  پوشش دادند و جهت حذف فلز سنگین  $Cu^{2+}$  از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار دادند. آن‌ها گزارش نمودند که پوشش سطح نانولوله‌های کربن نه تنها سبب افزایش ظرفیت جذب کاتیون  $Cu^{2+}$  بر روی نانوکامپوزیت می‌شود بلکه سبب بهبود راندمان و سرعت جذب بر روی جاذب می‌گردد [۱۴]. کیوانی فرد و همکاران، کربن فعال و نانولوله‌های کربنی را توسط نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند:  $Fe_2O_3$ ،  $Fe_3O_4$ ،  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$  و  $SiO_2$  پوشش دادند و مشاهده کردند که سطح مخصوص کربن فعال ۵۰٪ و CNTs بیش از ۸ برابر افزایش یافت. نتایج این تحقیق نشان داد که این گونه مواد به دلیل سطح مخصوص بالا و اندازه کوچک پتانسیل بالایی در حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی از خود نشان می‌دهند [۱۵]. در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی با نانوذرات اکسید نیکل اصلاح گردیده و پس از ساختارشناسی برای حذف یون فلزی  $Cu^{2+}$  از محیط‌های آبی استفاده گردید. پارامترهای تاثیر گذار بر فرآیند جذب بهینه‌سازی شده و به منظور تحلیل فرآیند جذب از معادلات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب استفاده گردید.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

جهت تهیه نمونه‌های تحقیق از مس سولفات، نیکل کلرید شش آبه، سدیم هیدروکسید، نانولوله‌های کربنی چند دیواره

این کاتیون‌های فلزی با انباشته شدن در بدن موجودات زنده باعث ایجاد اختلال فیزیولوژیکی مختلف می‌شوند [۲]. طبق استاندارد سازمان جهانی بهداشت مقدار  $1/5 \text{ mg/L}$  مس در آب‌های آشامیدنی، مجاز تعیین شده است [۳]. وجود بیش از حد مس در آب آشامیدنی باعث ایجاد اختلال در جذب آهن و روی، کم خونی و فقر آهن می‌شود و بر باروری تاثیر منفی می‌گذارد.

تاکنون روش‌های مختلفی مانند رسوبدهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، تبخیر و استخراج با حلال برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از منابع آبی بکار گرفته شد [۴]. برخی از این روش‌ها علاوه بر عیوبی مانند راندمان پایین و تولید ضایعات، مشکلات زیست محیطی جدیدی ایجاد می‌نمایند. در طی سالان اخیر، برای حذف یون‌های فلزات سنگین از سیستم‌های آبی، از روش جذب سطحی و جاذب‌های نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند فریت اکسید، منگنز اکسید، آلومینم اکسید، تیتانیوم اکسید، منیزیم اکسید، سرب اکسید و نیکل اکسید استفاده گردید. این اکسیدهای فلزی در مقایسه با سایر جاذب‌های مورد مصرف، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر و نیز با محیط زیست سازگارتر می‌باشند [۷-۵]. میزان جذب فلزات سنگین وابسته به مقدار سطح تماس جاذب می‌باشد. با کاهش ابعاد نانوذرات فلزی، نسبت سطح به حجم آن افزایش یافته، لذا سطح در معرض برای جذب افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. بکارگیری یک بستر مناسب در فرآیند سنتز نانوذرات اکسید فلزی می‌تواند از تجمع و توده‌ای شدن آن‌ها جلوگیری نموده، ابعاد نانوذرات را کاهش داده و مورفولوژی پودر را از حالت کلوخه‌ای به حالت رشته‌ای تغییر دهد. لذا کامپوزیت حاصل با مساحت سطح بیشتر و ظرفیت جذب بالاتر می‌تواند به عنوان ماده موثر در فرآیند جذب فلزات سنگین به کار رود. نانولوله‌های کربنی به سبب نسبت سطح به حجم بالایی خود می‌توانند به عنوان بستری مناسب برای هسته‌بندی، رشد و کنترل ابعاد نانوذرات مورد استفاده قرار گیرند [۸،۹].

در دهه‌های اخیر نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب موثر

غلظت یون باقیمانده فلز مس در محلول آبی به کمک دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (Buck Scientifics 210 VGP) تعیین شد.

## ۲-۴- آزمایش‌های جذب سطحی

جهت انجام آزمایشات در سیستم ناپیوسته، محلولی با غلظت مطلوب از یون فلز توسط حل کردن میزان معینی از نمک سولفات مس در آب مقطر دیونیزه آماده شد. به منظور مطالعه فرآیند جذب، مقدار معینی از جاذب نانوکامپوزیت NiO/CNTs به محلول فوق افزوده و در مدت زمان معین تحت عمل چرخش قرار داده شد. پس از عمل جداسازی رسوب نانوکامپوزیت از محلول، غلظت یون مس باقیمانده با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. تاثیر پارامترهای گوناگون مانند مقدار pH، غلظت مس اولیه، غلظت جاذب و زمان تماس بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف مس (R) از محلول با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی یون مس (mg/L) می‌باشند.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت سنتز شده

شکل ۱ الگوی XRD نانوکامپوزیت NiO/CNTs را نشان می‌دهد. پیک‌های مشخصه برای NiO در  $2\theta$  برابر  $37/3$ ،  $43/4$ ،  $62/9$  و  $75/4$  که به ترتیب ناشی از بازتاب پرتو X از دسته صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) و طیف مشخصه نانولوله‌های کربنی در  $2\theta = 26^\circ$  به صفحه بلوری (۰۰۲) مربوط می‌شود [۱۶].

برای تعیین اندازه کریستالی این نانوذرات از طیف XRD معادله شرر ( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ) استفاده شد. با استفاده از این

(MWNTs: US4309, Purity>95%, 20nm<d<30nm)، اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت NiO/CNTs

جهت تهیه پودر نانوکامپوزیت NiO/CNTs، سطح نانولوله‌های کربنی عامل‌دار گردید. ابتدا مقدار مورد نیاز از نانولوله‌های کربنی را در یک محلولی ترکیبی از اسیدهای سولفوریک/نیتریک/کلریدریک (۶ M) ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت. محلول حاصل در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تحت عمل چرخش قرار گرفته، سپس با عبور از کاغذ صافی و شستشو با آب مقطر، مقدار pH آن به ۷ رسانده شد. در پایان نانولوله‌های عامل‌دار شده در یک آون در دمای  $120^\circ\text{C}$  خشک گردید. برای تهیه پودر نانوکامپوزیت NiO/CNTs با نسبت وزنی ۱:۱، مقدار  $3/2\text{ g}$   $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  در  $50\text{ ml}$  آب مقطر دیونیزه حاوی  $1\text{ g}$  CNTs عامل‌دار شده حل گردید، به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت، سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای  $80^\circ\text{C}$  بر روی همزن مغناطیسی تحت عمل چرخش قرار داده شد. با افزودن  $1/1\text{ g}$  سدیم هیدروکسید به محصول حاصل و چرخش آن به مدت ۳۰ دقیقه، عمل رسوبگیری نانوکامپوزیت  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CNTs}$  کامل شد. رسوب سیاه رنگ بدست آمده را صاف نموده، با استفاده از آب دیونیزه و الکل خالص شستشو داده، در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  خشک، سپس به مدت ۲ ساعت در دمای  $300^\circ\text{C}$  کلسینه گردید.

### ۳-۲- شناسایی

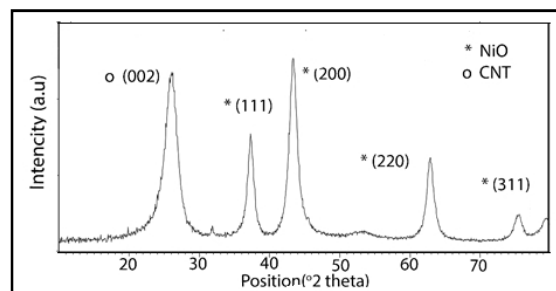
مورفولوژی پودر نانوکامپوزیت با دستگاه میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, Mira 3-XMU) و الکترونی عبوری (TEM, Philips, CM10-HT100VK)، مشخصه‌یابی و ساختار کریستالی نانوذرات به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج  $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$  (XRD, Spectra, Xpertspro, Panalytical, Holland) و

نمودار نشان می‌دهد که جذب که جاذب در  $\text{pH} = 7$  بالاترین میزان جذب مس را دارد که می‌تواند ناشی از جاذبه الکترواستاتیکی بین بار منفی سطح جاذب نانوکامپوزیت و بار مثبت کاتیون مس باشد. از آنجایی که اتصال کاتیون‌های فلزی به گروه‌های فعال سطحی، وابستگی شدیدی به بار سطحی ذرات دارد، کنترل  $\text{pH}$  محلول آبی یکی از مهمترین پارامترها در فرآیند جذب می‌باشد. در  $\text{pH}$  اسیدی، بار سطح جاذب مثبت بوده و سبب دفع یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  می‌شود. همچنین رقابت میان یون‌های  $\text{H}^+$  موجود در محیط و یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  باعث کاهش راندمان جذب می‌گردد. در  $\text{pH}$  قلیایی، به سبب تشکیل رسوب هیدروکسید مس، حذف یون مس از محیط آبی به کمک روش جذب سطحی غیرممکن می‌گردد [۱۷].

### ۳-۴- بررسی تاثیر زمان تماس در فرآیند جذب

زمان تماس نقش اساسی در مدل‌سازی و طراحی فرآیند جذب دارد. در فرآیندهای جذب، با افزایش زمان، درصد حذف افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی سایت‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته تا نهایتاً به تعادل برسد. زمانی را که فرآیند جذب به تعادل و اشباع رسیده و میزان جذب با زمان دیگر تغییر چندانی نمی‌یابد را زمان تعادل گویند.

برای تعیین مدت زمان تماس بر میزان جذب فلز توسط نانوکامپوزیت، زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min استفاده گردید. همانطور که در شکل ۳b مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه سرعت جذب بالاست، به طوری که در ۵ دقیقه اول ۹۲ درصد مس از محلول حذف گردید. این ویژگی را می‌توان به ساختار نانوجاذب نسبت داد که سبب بالا بودن مساحت سطح آن و زیاد بودن گروه‌های عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزی می‌شود. پس از آن مقدار جذب بسیار کاهش و میزان آن تقریباً ثابت ماند. به عبارتی یک تعادل بین فاز جامد و محلول به وجود می‌آید. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۲۰ min اندازه‌گیری شد.



شکل ۱: الگوی XRD نانوکامپوزیت NiO/CNTs

با نسبت وزنی ۱:۱ در دمای  $300^\circ\text{C}$ .

معادله در پیک مربوط به صفحه انعکاسی  $(200)$  در  $2\theta = 43^\circ$  اندازه کریستالی نانوذرات سنتز شده  $18/5\text{ nm}$  محاسبه گردید.

### ۳-۲- بررسی ساختار NiO و نانوکامپوزیت NiO/CNTs توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و عبوری

شکل ۲ نشان‌دهنده تصاویر FESEM و TEM از نانوذرات NiO و نانوکامپوزیت NiO/CNTs می‌باشد. همانگونه که در تصویر ۲a مشاهده می‌شود، ذرات دارای ساختار شبه کروی، همگن، یکنواخت در مقیاس نانومتری می‌باشند. از تصویر ۲b و ۲c نیز مشاهده می‌شود که سنتز NiO/CNTs با موفقیت انجام شده است و با حضور بستر نانولوله‌های کربنی در پودر نانوکامپوزیت، از میزان بهم چسبیدن و کلوخه‌ای شدن نانوذرات NiO بطور قابل ملاحظه‌ای کاسته شده است. کاهش میزان توده‌ای شدن نانوذرات NiO و تشکیل رشته‌هایی مستقل از هم می‌تواند تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر رفتار فیزیکی و شیمیایی نانوذرات داشته باشد.

### ۳-۳- بررسی تاثیر pH در فرآیند جذب

جهت مطالعه تغییرات pH برای بدست آوردن مقدار بهینه آن در بیشترین مقدار جذب یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$ ، با افزودن هیدروکلریک اسید و محلول سود به بشر حاوی یون فلز مس، pH به ترتیب در حدود ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ تنظیم شد. نمودار تغییرات جذب بر حسب مقدار pH رسم گردید ۳a.

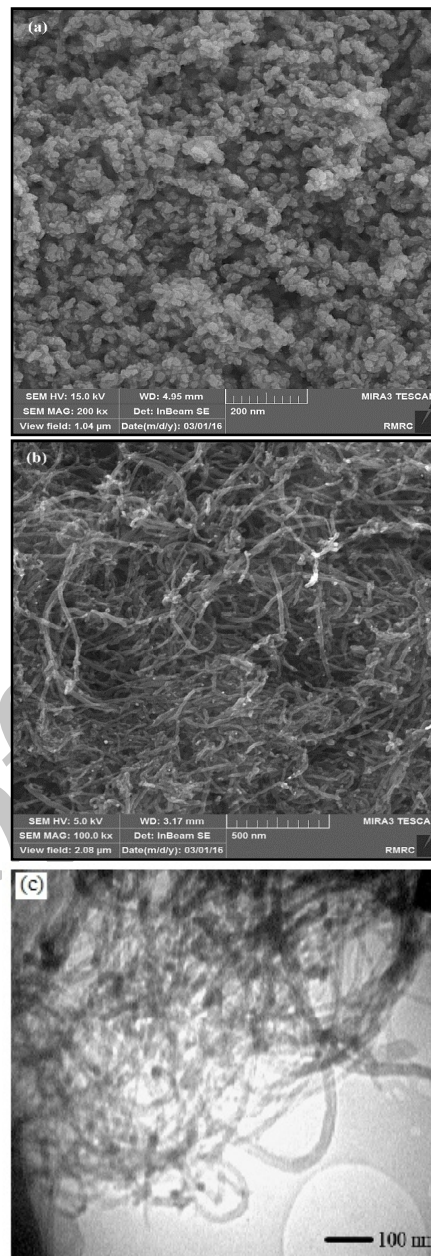
نانوکامپوزیت NiO/CNTs افزایش یافته است. به همان مقدار که مقدار جاذب افزایش می‌یابد به دنبال آن تعداد برخوردهای بین یون‌های فلزی و جاذب، میزان سطح مخصوص و محل‌های قابل تبادل نیز افزایش خواهد یافت که این امر باعث افزایش کارایی فرآیند جذب خواهد شد [۱۸]. با بیشتر شدن میزان جاذب ( $> 0.1$  g) بدلیل دارا بودن نانوساختار برای ذرات جاذب، ذرات با یکدیگر تجمع کرده و سطح موثر کاهش می‌یابد که این امر باعث توقف و کاهش در جذب یون مس توسط ذرات جاذب می‌گردد.

### ۳-۶- بررسی تاثیر غلظت اولیه در فرآیند جذب

جهت مطالعه تاثیر غلظت اولیه مس در فرآیند جذب محلول‌هایی با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mg/L ساخته شد. همانطور که در شکل (۳d) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد، اما درصد حذف این یون‌ها کاهش می‌یابد. از آنجایی که در سیستم‌های جذب ناپیوسته، غلظت ورودی یون‌های فلزی موجود در محلول نقش مهمی را به عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می‌نماید، بنابراین با افزایش غلظت یون فلزی در محلول ورودی بدلیل افزایش تعداد برخوردهای بین یون‌های فلزی و جاذب، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. اما با توجه به اینکه در غلظت‌های بیشتر، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد، درصد حذف کاهش می‌یابد [۱۹].

### ۳-۷- بررسی تاثیر دما در فرآیند جذب

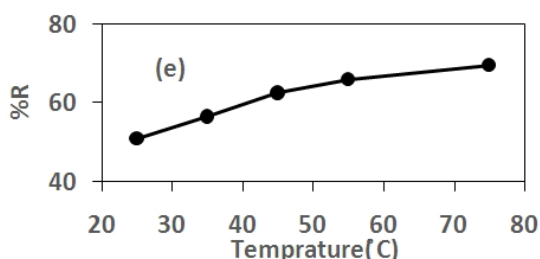
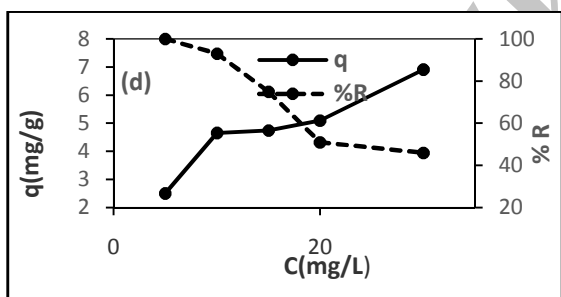
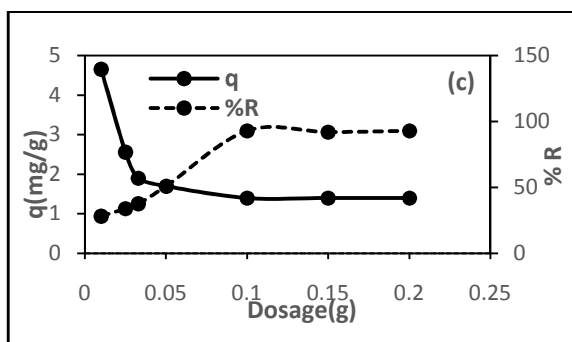
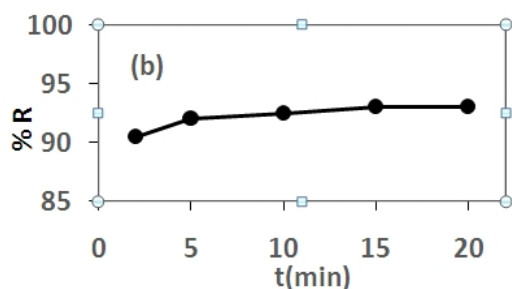
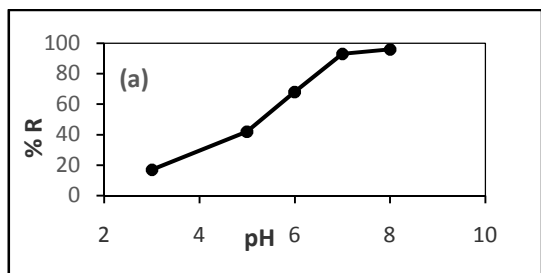
دما می‌تواند بر روی میزان جذب بسیار موثر باشد. فرآیند جذب می‌تواند به دو صورت جذب فیزیکی و جذب شیمیایی صورت پذیرد. افزایش دما بطور معمول منجر به کاهش فرآیند جذب فیزیکی شده لیکن سرعت فرآیند جذب شیمیایی را افزایش می‌دهد [۲۰]. همانطور که در شکل



شکل ۲: تصاویر FESEM (a)، نانوذرات NiO (b)، نانوکامپوزیت NiO/CNTs (c) و TEM نانوکامپوزیت NiO/CNTs.

### ۳-۵- بررسی تاثیر مقدار جاذب در فرآیند جذب

مقدار جاذب نیز عامل بسیار مهمی در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. زیرا می‌تواند بیانگر ظرفیت جذب آن برای جذب یون فلزی مورد نظر تحت شرایط مورد بررسی باشد. نتایج حاصل از بررسی تاثیر میزان جاذب روی جذب در شکل ۳c نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان جاذب (g)  $0.1-0.05$ ، درصد حذف یون‌های فلزی توسط



شکل ۳: اثر (a، pH، b، زمان تماس، c، مقدار جاذب، d، غلظت اولیه (غلظت اولیه جاذب شونده: ۱۰ mg/L، حجم محلول: ۵۰ ml، وزن جاذب: ۰/۱ g، زمان تماس: ۲۰ دقیقه و pH = ۷) و e) دما (وزن جاذب: ۰/۰۵ g).

۳e مشاهده می شود، همزمان با افزایش دمای محلول از ۲۵ به ۷۵ °C، ظرفیت و راندمان جذب مس افزایش می یابد.

### ۳-۸- ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب، میزان جرم یون فلزی جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب را نشان می دهند. در بین مدل های مختلف ایزوترمی، مدل های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین متداولترین انواع توصیف کننده این نوع سیستم ها می باشند [۲۱]. ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) از معادله زیر بدست می آید:

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

در این معادله  $q_e$  مقدار مس جذب شده (mg/g)،  $m$  جرم کامپوزیت (g) و  $V$  حجم محلول (L) می باشد.

### ۳-۹- مدل های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

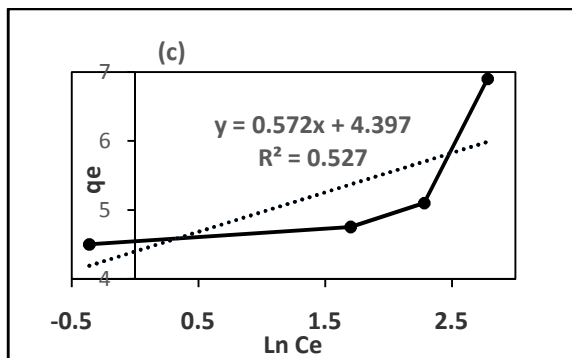
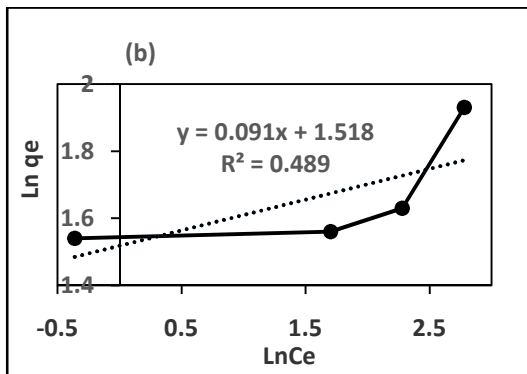
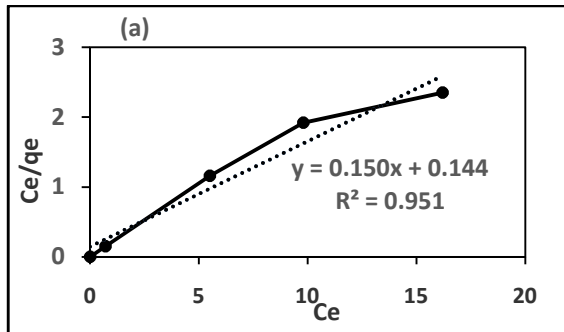
ایزوترم لانگمویر به طور موفقیت آمیزی برای توصیف فرآیند جذب تک لایه مورد استفاده قرار می گیرد. معادله لانگمویر با رابطه زیر نشان داده می شود:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

که در این معادله  $q_m$  بیشترین میزان جذب در جاذب (mg/g) و  $K_L$  ثابت لانگمویر (L/mg) است. مقادیر  $q_m$  و  $K_L$  به صورت گرافیکی مشخص می گردد. نمودار  $\frac{1}{q_e}$  در مقابل  $\frac{1}{C_e}$  یک خط مستقیم با شیب  $\frac{1}{q_m K_L}$  و عرض از مبدا  $\frac{1}{q_m}$  را می دهد که مربوط به تکمیل پوشش تک لایه است.

ایزوترم فروندلیچ ارتباط بین مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب ( $q_e$ ) و غلظت فلز در محلول در حالت تعادل ( $C_e$ ) را نشان می دهد. معادله فروندلیچ با رابطه زیر نشان داده می شود:

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4)$$



شکل ۴: نمودارهای مربوط به مدل‌های جذبی (a) لانگمویر، (b) فرن‌دلیچ و (c) تمکین در دمای محیط.

بدست آمده است. در مدل ایزوترم فرن‌دلیچ  $1/n$  شاخصی از مطلوب بودن جذب می‌باشد. اگر  $1/n$  برابر صفر باشد، جذب برگشت پذیر، اگر بین صفر و یک باشد، جذب مطلوب و اگر  $1/n$  بزرگتر از یک باشد، نامطلوب است.

در این پژوهش میزان  $1/n$  بدست آمده از ایزوترم فرن‌دلیچ برای جذب مس توسط نانوکامپوزیت NiO/CNTs،  $0.092$  می‌باشد که نشان می‌دهد جذب مطلوب بوده است. بمنظور بررسی کارایی نانوجاذب سنتز شده، ظرفیت بیشینه جذب بدست آمده در این پژوهش با مطالعات پیشین مورد مقایسه

که در این معادله  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های فرن‌دلیچ هستند. مقدار  $K_F$  و  $n$  به صورت گرافیکی مشخص می‌شود. نمودار  $\text{Log } q_e$  در مقابل  $\text{Log } C_e$  یک خط مستقیم با شیب  $1/n$  و عرض از مبدا  $\text{log } K_F$  را می‌دهد.

ایزوترم تمکین یا معادله جذب تمکین یکی از ایزوترم‌های جذب است. در این ایزوترم مقدار ماده جذب شده با لگاریتم فشار جذب شونده متناسب است و فرض می‌شود که گرمای جذب کلیه مولکول‌ها در لایه به دلیل برهمکنش جاذب و جذب شونده، به صورت خطی کاهش می‌یابد و همچنین جذب با توزیع یکنواختی از انرژی‌های پیوند مشخص می‌شود. ایزوترم تمکین به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$q = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e) \quad (5)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (6)$$

که در این معادلات  $T$  دمای مطلق (K)،  $R$  ثابت جهانی گازها با مقدار  $8.314$  (J/mol.K)،  $K_T$  ثابت تعادلی جذب (L/mg)،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L)، مقدار جذب شده بر سطح جاذب (mg/g)،  $b$  تغییرات انرژی جذب (kJ/mol) می‌باشد.

نمودارهای شکل ۴ (a، b، c) ایزوترم‌های لانگمویر، فرن‌دلیچ و تمکین مربوط به پودر نانوکامپوزیت NiO/CNTs و جدول ۱ پارامترهای بدست آمده از این سه مدل را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مدل لانگمویر با داشتن ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بزرگتر، تابعیت بهتری نسبت به مدل فرن‌دلیچ و تمکین از خود نشان می‌دهد. از آن جا که ایزوترم‌های لانگمویر نشان‌دهنده تک لایه بودن جذب می‌باشد، نتایج حاکی از آن است که جذب یون فلزی مس بر روی نانوکامپوزیت NiO/CNTs به صورت تک لایه می‌باشد. با توجه به مدل لانگمویر ظرفیت بیشینه جذب،  $q_m$  به دست آمده از مدل لانگمویر که نشان‌دهنده مقدار یون فلزی لازم برای تشکیل تک لایه می‌باشد برای جذب مس،  $6/63$  mg/g

Archive of SID



جدول ۱: پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ و تمکین برای جذب یون مس.

لانگمویر			فرندلیچ			تمکین		
KL	qm	R2	KF	1/nf	R2	KT	BT	R2
۱۰/۴۱	۶/۶۳	۰/۹۵۲	۴/۵۶	۰/۰۹۲	۰/۴۸۹	۲۱۶۴	۰/۵۷۲	۰/۵۲۷

جدول ۲: مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای حذف یون مس.

مرجع	qm (mg/g)	نوع جاذب
[۲۲]	۵/۴۳۹	گل سرخ
[۲۳]	۴/۹۸	الکتروسپان Fe2O3-Al2O3
[۲۴]	۳۲/۱	کربن فعال
[۲۵]	۴/۴	کربن فعال تجاری
[۲۶]	۲/۹۵	پوسته برنج
[۲۷]	۳/۸۰	فوم کربن اصلاح شده
[۲۸]	۰/۴۰۶۴	بنتونیت فعال شده
مطالعه حاضر	۶/۶۳	نانو کامپوزیت NiO/CNTs

با رسم نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  می‌توان ثابت سرعت  $k_1$  را از روی شیب خط بدست آورد. معادله سرعت شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

که در این رابطه  $k_2$  ثابت سرعت فرآیند جذب شبه مرتبه دوم (g/mg.min) می‌باشد. در این مورد هم ثابت سرعت از روی شیب خط حاصل از رسم  $t/q_t$  در مقابل  $t$  به دست می‌آید. مدل نفوذ درون ذره‌ای به منظور تعیین مرحله کنترل کننده سرعت در هر زمان مورد بررسی قرار گرفته است. در کنار جذب سطحی که در لایه بیرونی جاذب صورت می‌گیرد، امکان جذب درون ذره‌ای یون‌های فلزی درون منافذ جاذب نیز وجود دارد. احتمال اینکه مکانیزم جذب، نفوذ درون ذره‌ای باشد را می‌توان با رسم نمودار  $q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  بررسی نمود. اگر نمودار حاصل به صورت خط راست باشد، نفوذ درون ذره‌ای است. در صورتی که خطی با شیب‌های متفاوت حاصل شود، مکانیزم‌های مختلفی می‌توانند بیانگر عمل جذب باشند. معادله مربوط به نفوذ درون ذره‌ای به صورت زیر است:

قرار گرفت. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، ظرفیت بیشینه جذب در این مطالعه نسبت به سایر جاذب‌ها قابل توجه می‌باشد، که این امر نشان دهنده کارایی جاذب سنتز شده بواسطه نانو ساختار بودن آن می‌باشد.

### ۳-۹- سینتیک جذب سطحی

یکی از مهمترین عوامل برای طراحی سیستم جذب، پیش بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی داشته و مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به منظور بررسی مکانیزم جذب، ثابت‌های جذب را می‌توان با استفاده از معادله لاگ‌گرگن، مکانیسم شبه مرتبه اول، و معادله هو، مکانیسم شبه مرتبه دوم و همچنین مدل نفوذ درون ذره‌ای محاسبه کرد [۲۹]. معادله سرعت شبه مرتبه اول به صورت زیر است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار ماده جذب شونده در حالت تعادل (mg/g) و در زمان  $t$  دقیقه است و  $k_1$  ثابت سرعت فرآیند جذب شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) می‌باشد.

در فرآیند جذب مس دخالت دارد اما تنها مرحله کنترل کننده فرآیند نیست [۳۱].

جدول ۳: پارامترهای سینتیکی جذب یون مس توسط جاذب.

مدل شبه درجه دو			مدل شبه درجه یک			داده تجربی
$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$k_1$	$q_e$	$q_e$
۰/۹۹۹	۲/۰۴	۹/۳۵	۰/۸۱	۰/۰۱۶	۰/۹۱	۱۰

### ۳-۱۰- ترمودینامیک جذب سطحی

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) می‌باشند. ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف (۳۴۸، ۳۲۸، ۳۱۸، ۳۰۸ و ۲۹۸ K) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۵د) رسم شده است. برای بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیک جذب و مقادیر  $K_d$  از معادله وانت هوف به شرح زیر استفاده شد [۳۲، ۳۳]:

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

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{T} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

در این روابط  $R$  ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K)،  $T$  درجه حرارت محلول ( $K$ )،  $K_d$  ثابت تعادل ترمودینامیکی است. با رسم نمودار وانت-هوف (ترسیم  $\ln K_d$  بر حسب  $\frac{1}{T}$ ) می‌توان پارامترهای ترمودینامیکی را بدست آورد. تغییر آنتالپی استاندارد جذب ( $\Delta G^\circ$ ) به کمک شیب خط و تغییر آنتروپی استاندارد جذب ( $\Delta S^\circ$ ) به کمک عرض از مبدا نمودار وانت-هوف بدست می‌آیند.

نتایج محاسبه شده در جدول ۴ لیست شده است. مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  نشان می‌دهد که فرآیند حذف مس توسط جاذب

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C_{int} \quad (8)$$

نمودارهای شکل ۵ (a, b, c) مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل درون ذره‌ای را برای جاذب نانوکامپوزیت NiO/CNTs در جذب یون مس نشان می‌دهند و جدول ۳ پارامترهای بدست آمده از این سه مدل را نشان می‌دهد.

با توجه به نتایج جدول ۳، از آنجائیکه برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بزرگتری از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بدست آمد، همچنین مقادیر محاسبه شده ظرفیت جذب ( $q_{e,cal}$ ) مربوط به مدل شبه درجه دو نسبت به شبه درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی ( $q_{e,exp}$ ) داشته است. بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دو به عنوان مدل برتر در توصیف سینتیک جذب یون مس توسط نانوکامپوزیت NiO/CNTs انتخاب شده است این نشان می‌دهد، جذب یون مس بر روی NiO/CNTs ممکن است از نوع جذب شیمیایی باشد که شامل نیروهای والانس از طریق تبادل یا به اشتراک گذاری الکترون‌ها میان جاذب و جذب شونده می‌باشد [۳۰].

همچنین نمودار نفوذ درون ذره‌ای چند خطی هست. مرحله اول دارای شیب بسیار تند و دو مرحله بعدی شیبی ملایم‌تر دارند. شیب سریع‌تر مرحله اول شاید مرتبط با جذب سطحی خارجی باشد. در این مرحله جذب سطح خارجی جاذب، مسئولیت اصلی را در فرآیند جذب بر عهده دارد. البته باید دقت نمود که نفوذ ذره‌ای هم در این مرحله در فرآیند جذب نقش دارد ولی نقش آن از نظر اهمیت در مرحله دوم قرار دارد. در مرحله دوم نفوذ یون‌ها به درون منافذ جامد آغاز شده، که به دلیل مقاومت زیاد، در این مرحله سرعت نفوذ کمتر شده است. در آخرین مرحله که مرحله نزدیک به تعادل است، به دلیل کاهش غلظت در فاز محلول نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم بسیار کاهش یافته و نمودار با شیب بسیار کم حاصل می‌شود. در نهایت مطالعه مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان داد که نفوذ درون ذره‌ای

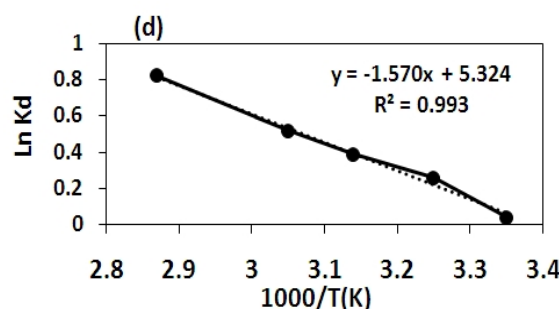
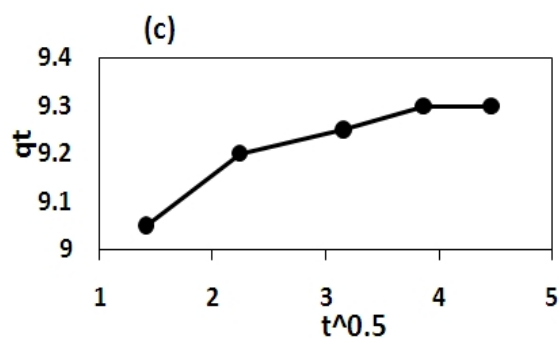
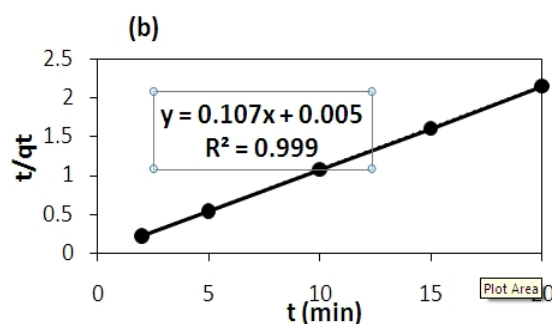
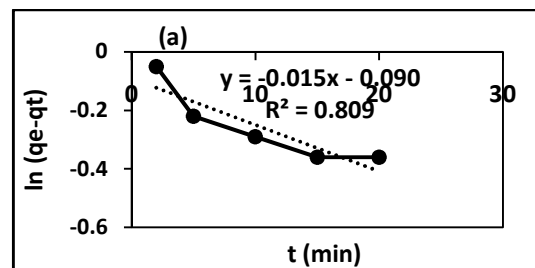
توسط جاذب نانو کامپوزیت در دماهای بالاتر می‌باشد. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند است و با افزایش دما، جذب افزایش می‌یابد. و مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  بیانگر افزایش بی‌نظمی با افزایش دما می‌باشد. این امر به سبب کاهش در آبیوشی کاتیون‌های فلزی در حال جذب می‌باشد. اینگونه می‌توان بیان نمود که با جذب کاتیون فلزی بر روی سطح جاذب، این ذرات مقداری از آب‌های پوشیده شده در اطرافشان را قبل از رسیدن به سطح جاذب آزاد می‌کنند. این جدایش آب از کاتیون‌های فلزی سبب مقدار مثبت  $\Delta S^\circ$  می‌شود.

جدول ۴: پارامترهای ترمودینامیکی معادلات وانت- هوف جذب یون مس توسط جاذب در دماهای متفاوت.

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
۲۹۸	-۰/۰۹۹	۴۴/۲۷	۱۳/۰۶
۳۰۸	-۰/۶۶۵		
۳۱۸	-۰/۰۳۱		
۳۲۸	-۱/۴۲		
۳۴۸	-۲/۳۷		

#### ۴- نتیجه‌گیری

بررسی در این تحقیق نانو کامپوزیت NiO/CNTs به روش رسوب‌دهی مستقیم در محلول آبی تهیه گردید. از نانو کامپوزیت تهیه شده به عنوان جاذب برای حذف فلز سنگین مس از محلول آبی استفاده شد. برای ساختارشناسی ترکیب سنتز شده از دستگاه‌های XRD، FESEM و TEM استفاده شد که نتایج نشان‌دهنده اصلاح سطح موفق نانولوله‌های کربنی با اکسید نیکل می‌باشد. نتایج بدست آمده از بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فرآیند جذب نشان می‌دهد که حذف بهینه یون فلز مس در شرایط محیطی pH=۷، زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت ۱۰ mg/L یون مس (II) و جرم جاذب ۰/۱ g گرم بوده است. همچنین با افزایش غلظت مس در محلول و کاهش مقدار جاذب، راندمان جذب کاهش می‌یابد. در مقایسه بین نانو جاذب سنتز شده و جاذب‌های



شکل ۵: نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی، (a) شبه درجه اول، (b) شبه درجه دو، (c) نفوذ درون ذره‌ای و (d) مدل ترمودینامیکی وانت- هوف.

مورد استفاده، از لحاظ استوکیومتری امکان‌پذیر بوده و خودبخودی انجام خواهد گرفت. همچنین تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی‌تر شده که این موضوع نشان‌دهنده میل بالای جذب و مطلوبیت بیشتر فرآیند جذب

- [11] D. Robati, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **3**, 2013, 1.
- [12] A.A. Farghali, M. Bahgat, W.M. ElRouby, M.H. Khedr, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **3**, 2013, 1.
- [13] O. Moradi, H. Sadegh, R. Shahryari-Ghoshekandi, *Lambert Academic Publishing*, Germany, 2014.
- [14] Z.F. Yang, L.Y. Li, C.T. Hsieh, R.S. Juang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **82**, 2018, 56.
- [15] A.K. Fard, G. McKay, M. Hussien, *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, **8**, 2017.
- [16] F. Taleshi, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **22**, 2014, 921.
- [17] H.C. Vu, A.D. Dwivedi, T.T. Le, S.H. Seo, E.J. Kim, Y.S. Chang, *Chemical Engineering Journal*, **307**, 2017, 220.
- [18] Y. Bulut, Z. Baysal, *Journal of Environmental Management*, **78**, 2006, 107.
- [۱۹] امیر اشرفی، احمد رهبر کلیشمی، هادی شایست، مجله نانومواد، ۳۰، ۱۳۹۶.
- [20] M. Monier, D.M. Ayad, Y. Wei, A.A. Sarhan, *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 2010, 962.
- [21] E. Binaeian, H.A. Tayebi, A. Shokui Rad, S. Afrashteh, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **55**, 2018, 269.
- [22] H. Nadaroglu, E. Kalkan, N. Demir, *Desalination*, **251**, 2010, 90.
- [23] A. Mahapatra, B.G. Mishra, G. Hota, *Journal of Hazardous Materials*, **258**, 2013, 116.
- [24] H. Liu, S. Feng, N. Zhang, X. Du, Y. Liu, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **8**, 2014, 329.
- [25] H. Runtti, S. Tuomikoski, T. Kangas, U. Lassi, T. Kuokkanen, J. Ramo, *Journal of Water Process Engineering*, **4**, 2014, 12.
- [26] H. Aydın, Y. Bulut, C. Yerlikaya, *Journal of Environmental Management*, **87**, 2008, 37.
- [27] C.G. Lee, S. Lee, J.A. Park, C. Park, S.J. Lee, S.B. Kim, B. An, S.T. Yun, S.H. Lee, *Chemosphere*, **166**, 2017, 203.
- [28] E. Nassef, A. Mahmoud, H. Salah, Y. El-Taweel, *International Journal of Research in Industrial Engineering*, **6**, 2017, 522.
- [29] A. Torabinejad, N. Nasirizadeh, M.E. Yazdanshenas, H.A. Tayebi, *International Journal of Nano Dimension*, **7**, 2016, 295.
- [30] I. Khosravi, M. Eftekhar, *Powder Technology*, **250**, 2013, 147.
- [31] H. Gu, H. Lou, J. Tian, S. Liu, Y. Tang, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2016, 10174.
- [32] A. Torabinejad, N. Nasirizadeh, M.E. Yazdanshenas, H.A. Tayebi, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **7**, 2017, 217.
- [۳۲] داوود قهرمانی، ایمان مباحثیپور، صدیقه جوهره دوست، مجله نانومواد، ۳۳، ۱۳۹۷.

پیشین مشخص گردید که نانوکامپوزیت NiO/CNTs به دلیل دارا بودن ساختار نانو، یک جاذب موثر برای حذف یون فلز مس از محیط آبی می باشد که این امر بدلیل افزایش سطح تماس نانوذرات سنتز شده در مقایسه با جاذب های پیشین می باشد. نتایج بدست آمده نشان دهنده برآزش مناسب ایزوترم جذب لانگمیر می باشد که این امر بیانگر جذب یون مس در مکان های خاص سطح و پدیده جذب تک لایه ای می باشد. داده های بدست آمده از سینتیک و ترمودینامیک جذب نشان دهنده تبعیت داده ها از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، گرماگیر و خودبخودی بودن فرآیند جذب دارد.

## مراجع

- [1] M. Mirzaie, A. Rashidi, H.A. Tayebi, M.E. Yazdanshenas, *Journal of Polymers and the Environment*, **26**, 2018, 1831.
- [2] E.A. Dil, M. Ghaedi, A. Asfaram, *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 2017, 792.
- [3] M. Hosseini, S.M.B. Nabavi, S.N. Nabavi, N. Adami Pour, *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**, 2015, 237.
- [4] S. Poorsadeghi, M.Z. Kassaei, H. Fakhri, M. Mirabedini, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **36**, 2017, 91.
- [5] E. Abd, M.L. Fatah, M.E. Ossman, *International Journal of Environmental Research*, **8**, 2014, 741.
- [6] A.E. Burakov, E.V. Galunin, I.V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **148**, 2018, 702.
- [7] N.K. Srivastava, M.K. Jha, T.R. Sreekrishnan, *International Science, Environment and Technology*, **3**, 2014, 39.
- [8] T. Szatkowski, K. Kopczyński, M. Motylenko, H. Borrmann, B. Mania, M. Gras, J. Weise, *Nano Research*, **15**, 2018, 1.
- [9] Z.F. Yang, L.Y. Li, C.T. Hsieh, R.S. Juang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **82**, 2018, 56.
- [10] D.K. Yadav, S. Srivastava, *Materials Today: Proceedings*, **4**, 2017, 4089.