



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

حبيباله طيبي' و طاهره نوايي ديوا*'^۲

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

تاريخ ثبت اوليه: ١/١٥٩/١/١٦، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٩٧/٤/٢٩، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٧/٠٦/٢٢

چکیدہ

در این مطالعه، نانو کامپوزیت نیکل اکسید-نانولوله های کربنی سنتز شد و جهت حذف فلز سنگین ⁺Cu² از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت. سنتز نانو کامپوزیت NiO/CNTs به روش رسوبدهی مستقیم، در محلول آبی حاوی نانولوله های کربنی انجام پذیرفت. نمونه های تهیه شده به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و دستگاه میکروسکوپ آلکترونی عبوری (TEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. شرایط بهینه برای حذف فلز سنگین ⁺²Cu با نانو کامپوزیت NiO/CNTs تحت شرایط آزمایشگاهی PH=v، زمان تماس ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰ mg/L یون مس و جرم جاذب g ۰/۱ حاصل گردید. نتایج مطالعات ایزو ترم جذب نشان دهنده برازش مناسب داده ها با ایزوترم جذب لانگمویر در مقایسه با مدل های فرندلیچ و تمکین پوده است. داده های سینتیکی جمع آوری شده نشان داد که معادلات شبه مرتبه دوم فر آیند جذب را کنترل می کند. پارامترهای ترمودینامیکی مانند [°]Δ۵ م محاسبه شد. مقدار منفی [°]Δ۵ و مثبت [°]Δ۵ نشان می دهد که فر آیند جذب ¹² بر روی نانو کامپوزیت NiO/CNTs یک و [°]

واژههای کلیدی: نانولولههای کربنی، نانوکامپوزیت، جاذب، فلز سنگین، جذب سطحی.

۱- مقدمه

ماننـــد ۲۹²⁺ ،Fe³⁺،Cu²⁺ ،Co²⁺ ،Cr³⁺ ،Cd²⁺ ،Fe³⁺، Ku²⁺ ماننـــد Ni²⁺ و Xn²⁺ مخرب و زیست تجزیـه ناپذیرنـد [۱]. فلـزات سنگین در نتیجه برخی فعالیتهای صنعتی و همچنین برخی پدیدههای طبیعی وارد محیط زیست می شوند. امروزه حذف این فلزات از منابع آبی یکی از دغدغههای محققین می باشد.

آب بـه عنـوان یکـی از عناصـر اصـلی طبیعـت در معـرض آلودگی های بسیاری قرار دارد. از میان آلاینده های مختلف، ترکیبات رنگزا و آروماتیک و کاتیون ه ای فلـزات سـنگین

inD.ir وونگار ۹۲۴٬۳۰۷ - ۱۱۱ ، دورنگار: ۴۲۴۲۳۰۱۵ - ۱۱۱، پست الکترونیکی: taherehnavai@yahoo.com

^{*} **عهدەدار مكاتبات:** طاهره نوايي ديوا

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

این کاتیون های فلزی با انباشته شدن در بدن موجودات زنده باعث ایجاد اختلال فیزیولوژیکی مختلف می شوند [۲]. طبق استاندارد سازمان جهانی بهداشت مقدار ۱/۵ mg/L مس در آب های 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 می شود و بر باروری تاثیر منفی می گذارد.

تاكنون روش هاي مختلفي مانند رسوبدهي شيميايي، تعويض یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، تبخیر و استخراج با حلال برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از منابع آبی بكار گرفته شد [۴]. برخی از این روش ها علاوه بر عیوبی مانند راندمان پايين و توليد ضايعات، مشكلات زيست محیطی جدیدی ایجاد مینمایند. در طی سالیان اخیر، برای حذف یون های فلزات سنگین از سیستم های آبی، از روش جذب سطحي و جاذب هاي نانوذرات اكسيدهاي فلزي مانند فريت اكسيد، منكنز اكسيد، آلومنيم اكسيد، تيتانيوم اكسيد، منیزیم اکسید، سریم اکسید و نیکل اکسید استفاده گردید. این اکسیدهای فلزی در مقایسه با سایر جاذبهای مورد مصرف، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر و نیز با محیط زيستساز گارتر مي باشند [٧-6]. ميزان جذب فلزات سنگين وابسته به مقدار سطح تماس جاذب مي باشد. بـ كـاهش ابعـاد نانوذرات فلزى، نسبت سطح به حجم آن افزايش يافته، لـذا سطح در معرض برای جذب افزایش قابل ملاحظهای می یابد. بکار گیری یک بستر مناسب در فرآیند سنتز نانوذرات اکسید فلزي مي تواند از تجمع و تودهاي شدن آن ها جلو گيري نموده، ابعاد نانوذرات را کاهش داده و مورفولوژی پودر را از حالت کلوخهای به حالت رشتهای تغییر دهد. لـذا کامپوزیت حاصل با مساحت سطح بيشتر و ظرفيت جذب بالاتر مي تواند به عنوان ماده موثر در فرآيند جـذب فلـزات سـنگين بـه كـار رود. نانولوله های کربنی به سبب نسبت سطح به حجم بالای خود می توانند 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

برای حذف یون های فلزی بکار برده می شود [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 +Cd²⁺ ،Pb²⁺ و Cd²⁺ ،Pb²⁺ از محیط های آبی استفاده گردید. نتایج نشان دهنده افزایش ماکزیمم میزان جذب در اثر اصلاح سطح می باشد [۱۳]. در پژوهشی دیگر یانگ و همکاران با استفاده از روش همرسوبی نانولوله های کربنی را بوسیله نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ پوشش دادند و جهت حذف فلز سنگین ⁺²u2 از محیط های آبی مورد استفاده قرار دادن. آنها گزارش نمودند که پوشش سطح نانولولههای کربن نه تنها سبب افزایش ظرفیت جذب کاتیون ⁺²Cu بر روی نانو كامپوزيت مي شود بلك ه سبب بهبود راندمان و سرعت جذب بر روی جاذب می گردد [۱۴]. کیوانی فرد و همکاران، کربن فعال و نانولوله های کربنی را توسط نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند: Fe₂O₃ ،Fe₃O₄ ،Fe₂O₃ و TiO₂ ،Al₂O₃ SiO₂ پوشش دادند و مشاهده کردنـد کـه سـطح مخصـوص کرین 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 كوچك پتانسيل بالايي در حذف فلزات سنگين و آلايندههاي آلي از خود نشان ميدهند [1۵]. در این پژوهش، نانولولههای کربنی با نانوذرات اکسید نیکل اصلاح گردیده و پس از ساختارشناسی برای حذف یون فلزی⁺²Cu از محیط های آبی استفاده گردید. پارامتر های تاثیر گذار بر فرآیند جذب بهینهسازی شده و به منظور تحلیل فرآيند جذب از معادلات ايزوترم ، سينتيك و ترموديناميك جذب استفاده گردید.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

جهت تهیه نمونه های تحقیق از مس سولفات، نیکل کلرید شش آبه، سدیم هیدروکسید، نانولوله های کربنی چند دیواره



191

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

NiO/CNTs سنتز نانو کامپوزیت

جهت تهيه پرودر نانو کامپوزيت NiO/CNTs، سيطح نانولوله های کربنی عامل دار گردید. ابتدا مقدار مورد نیاز از نانولولههای کربنی را در یک محلولی ترکیبی از اسیدهای سولفوريك/ نيتريك/كلريدريك (M) (يخته و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت. محلول حاصل در دمای C° ۸۰ 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 عامل دار شده در یک آون در دمای ^C° ۱۲۰ خشک گردید. برای تهیه پودر نانو کامپوزیت NiO/CNTs با نسبت وزنی ۱:۱، مقدار NiCl2.H2O ،۳/۲ g در ۵۰ ml در ۱۱۰ آب مقطر دیونیزه حاوی CNTs ۱ g عامل دار شده حل گردید، به مدت ۱۰ دقيقه تحت امواج آلتراسونيك قرار گرفت، سپس بـه مـدت ۱۵ دقیقه در دمای C° ۸۰ بر روی همزن مغناطیسی تحت عمل چرخش قرار داده شد. با افرودن ۱/۱ سدیم هیدروکسید به محصول حاصل و چرخش آن به مدت ۳۰ دقیقه، عمال رسوبگیری نانو کامپوزیت Ni(OH)₂/CNTs كامل شد. رسوب سياه رنگ بدست آمده را صاف نموده، با استفاده از آب دیونیزه و الکل خالص شستشو داده، در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در دمای C° ۱۲۰ خشک، سپس به مدت ۲ ساعت در دمای C^o ۳۰۰ کلسینه گردید.

۲-۳- شناسایی

مورفولوژی پودر نانو کامپوزیت 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 میراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج (XRD, Spectra, Xpertpro, Panalytical, Holland)

غلظت یون باقیمانده فلز مس در محلول آبی به کمک دستگاه جذب اتمی شعلهای (Buck Scientifics210 VGP) تعیین شد.

۲-٤- 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 نانو کامپوزیت NiO/CNTs به محلول فوق افزوده و در مدت زمان معین تحت عمل چرخش قرار داده شد. پس از عمل جداسازی رسوب نانو کامپوزیت از محلول، غلظت یون مس باقیمانده با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعلهای اندازه گیری شد. تاثیر پارامترهای گوناگون مانند مقدار HP، 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 = $\frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$

که در آن C₀ و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی یون مس(mg/L) میباشند.

۳- نتایج و بحث

(1)

۳-۱- بررسی الگوی XRD نانو کامپوزیت سنتز شده شکل ۱ الگوی XRD نانو کامپوزیت NiO/CNTs را نشان می دهد. پیکهای مشخصه برای NiO در ۲۵ برابر ۳۷/۳ می ۲۹/۴، ۶۲/۹ و ۶۷/۴۷ که به ترتیب ناشی از بازتاب پرتو X از دسته صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) و طیف مشخصه نانولوله های کربنی در ۶۶۶= ۲۹ به صفحه بلوری (۰۰۲) مربوط می شود [۱۶].

معادله شرر (D=kλ/βcosθ) استفاده شد. با استفاده از این





شكل 1: الگوى XRD نانو كامپوزيت NiO/CNTs با نسبت وزني 1:1 در دماي ℃ 500.

معادله در پیک مربوط به صفحه انعکاسی (۲۰۰) در ۲۳۵ = ۲۵ انـدازه کریسـتالی نـانوذرات سـنتز شـده ۱۸/۵ nm محاسـبه گردید.

۲-۳- بررسیی سیاختار NiO و نانو کامپوزیست 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 ۲۵ 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 می تواند 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 ⁺²Cu²، با افزودن هیدرو کلریک اسید و محلول سود به بشر حاوی یون فلز مس، pH به ترتیب در حدود ۳، ۵، ۶، ۷ و ۸ تنظیم شد. نمودار تغییرات جذب بر حسب مقدار pH رسم گردید ۳۵.

نمودار نشان می دهد که جاذب در V = PH بالاترین میزان جـذب مـس را دارد کـه مـی توانـد ناشـی از جاذبـه الکترواستاتیکی بین بار منفی سطح جاذب نانو کامپوزیت و بار مثبت کاتیون مس باشد. از آنجایی کـه اتصال کـاتیونهای فلزی به گروههای فعال سطحی، وابستگی شدیدی بـه بار سطحی ذرات دارد، کنترل PH محلول آبی یکی از مهمترین پارامترها در فرآیند جذب میباشد. در PH اسیدی، بار سطح جاذب مثبت بـوده و سبب دفع یـونهای⁺² می میشود. همچنین رقابت میان یونهای ⁺H موجود در محیط و یونهای (⁺² باعث کاهش راندمان جذب می گردد. در PH قلیایی، به سبب تشکیل رسوب هیدروکسید مس، حذف یون مس از محیط آبی به کمک روش جذب سطحی غیرممکن می گردد [17].

۳–٤– 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 نهایتا به تعادل برسد. زمانی را که فرآیند جذب به تعادل و اشباع رسیده و میزان جذب با زمان دیگر تغییر چندانی نمی یابد را زمان تعادل گویند.

برای تعیین مدت زمان تماس بر میزان جذب فلز توسط نانو کامپوزیت، زمان های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ستفاده گردید. همانطور که در شکل ۲۵ مشاهده می شود، در زمان های اولیه سرعت جذب بالاست، به طوری که در ۵ ویژگی را می توان به ساختار نانو جاذب نسبت داد که سبب ویژگی را می توان به ساختار نانو جاذب نسبت داد که سبب نالا بودن مساحت سطح آن و زیاد بودن گروههای عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یون های فلزی می شود. پس از آن مقدار جذب بسیار کاهش و میزان آن تقریبا ثابت ماند. به عبارتی یک تعادل بین فاز جامد و محلول به وجود می آید.





شكل ۲: تصاوير a ،FESEM) نانوذرات b ،NiO) نانوكامپوزيت NiO/CNTs نانوكامپوزيت NiO/CNTs.

۳–۵– بررسی تاثیر مقدار جاذب در فرآیند جذب مقدار جاذب نیز عامل بسیار مهمی در فرآیند جذب سطحی میباشد. زیرا می تواند 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 ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان جاذب (g ۲/۱–۰/۱۰)، درصد حذف یون های فلزی توسط

نانو کامپوزیت NiO/CNTs افزایش یافته است. به همان مقدار که مقدار جاذب افزایش می یابد به دنبال آن تعداد برخوردهای بین یونهای فلزی و جاذب، میزان سطح مخصوص و محل های قابل تبادل نیز افزایش خواهد یافت که این امر باعث افزایش کارایی فرآیند جذب خواهد شد [۱۸]. با بیشتر شدن میزان جاذب (g ۰/۱<) بدلیل دارا بودن نانوساختار برای ذرات جاذب، ذرات با یکدیگر تجمع کرده و سطح موثر کاهش میابد که این امر باعث توقف و کاهش در جذب یون مس توسط ذرات جاذب می گردد.

۳-۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه در فرآیند جذب

جهت مطالعه تاثیر غلظت اولیه مس در فر آیند جذب محلولهایی با غلظت های ۵، ۱۰، ۵۱، ۲۰ و ۳g/L ۳۰ ساخته شد. همانطور که در شکل (۳۵) مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه یونهای فلزی ظرفیت جذب جاذب افزایش می یابد، اما درصد حذف این یونها کهش می یابد. 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 می نماید، بنابراین با افزایش غلظت یون فلزی در محلول ورودی بدلیل افزایش تعداد برخوردهای فلزی در محلول ورودی بدلیل افزایش تعداد برخوردهای می یابد. اما با توجه به اینکه در غلظتهای بیشتر، تعداد یونهای در حال رقابت برای واکنش با گروههای فعال سطح جاذب بیشتر می شود و در نتیجه مکانهای فعال جاذب اشباع می گردد، درصد حذف کاهش می یابد [۱۹].

۳–۷– بررسی تأثیر دما در فرآیند جذب
دما می تواند بر روی میزان جذب بسیار موثر باشد. فرآیند
جذب می تواند 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 می دهد [۲۰]. همانطور که در شکل





شکل ۳: اثر، b، pH (a) زمان تماس، c) مقدار جاذب، d) غلظت اولیه (غلظت اولیه جذب شونده: ۱۰ mg/L، حجم محلول: pH -0، وزن جاذب: g ۰/۱۱ زمان تماس: ۲۰ دقیقه و PH = y) و (e دما (وزن جاذب: g

۳e مشاهده می شود، همزمان با افزایش دمای محلول از ۲۵ به ۲۰ ۷۵ ، ظرفیت و راندمان جذب مس افزایش می یابد.

۳-۸- ایزوترمهای جذب

ایزوترمهای جذب، میزان جرم یون فلزی جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب را نشان میدهند. در بین مدلهای مختلف ایزوترمی، مدلهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین متداولترین انواع توصیف کننده این نوع سیستمها میباشند [11]. ظرفیت جذب تعادلی (qه) از معادله زیر بدست می آید:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \tag{(Y)}$$

در این معادلـه qe مقـدار مـس جـذب شـده (mg/g)، m جـرم کامپوزیت (g) و V حجم محلول (L) می باشد.

۳-۹- مدل های لانگمویر، فرندلیچ 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:

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

که در این معادله q_m بیشترین میزان جذب در جاذب (mg/g) و K_L و K_L ابت لانگمویر (L/mg) است. مقادیر q_p 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 فرندلیچ 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 فرندلیچ با رابطه زیر نشان داده می شود:

$$\operatorname{Log} q_{e} = \log K_{F+} \frac{1}{n} \operatorname{Log} C_{e}$$
 (*)







شکل ٤: نمودارهای مربوط به مدلهای جذبی (a) لانگمویر، (b) فرندلیچ و (c) تمکین در دمای محیط.

بدست آمده است. در مدل ایزوترم فرندلیچ ۱/n شاخصی از مطلوب بودن جذب می باشد. اگر ۱/n برابر صفر باشد، جذب برگشت پذیر، ۱/n اگر بین صفر و یک باشد، جذب مطلوب و اگر ۱/n بزرگتر از یک باشد، نامطلوب است.

در این پژوهش میزان ۱/n بدست آمده از ایزوترم فرندلیچ برای جذب مس توسط نانوکامپوزیت NiO/CNTs، ۲۰،۹۲ 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 $m K_F$ که در این معادله $m K_F$ و n ثابتهای فرندلیچ هستند. مقدار $m K_F$ و n به صورت گرافیکی مشخص می شود. نمودار $m Log~q_e$ در مقابل $m Log~C_e$ و عرض از مبدا $m Log~C_e$ را می دهد. $m log~K_F$

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 می شود که گرمای جذب کلیه مولکول ها در لایه به دلیل برهمکنش جاذب و جذب شونده، به صورت خطی کاهش می یابد و همچنین جذب با توزیع یکنواختی از انرژی های پیوند مشخص می شود. ایزوترم تمکین به صورت معادله زیر می باشد:

$$\mathbf{q} = \mathbf{B}_{\mathrm{T}} \mathrm{Ln}(\mathbf{K}_{\mathrm{T}}) + \mathbf{B}_{\mathrm{T}} \mathrm{Ln}(\mathbf{C}_{\mathrm{e}}) \tag{(b)}$$

$$B_{\rm T} = \frac{\rm RT}{\rm b} \tag{9}$$

که در این معادلات T دمای مطلق (K)، R ثابت جهانی گازها با مقدار ۸/۳۱۴ (J/mol.K)، ۲٫۳ ثابت تعادلی جذب (L/mg)، c_e علظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L)، q مقدار جذب شده بر سطح جاذب (mg/g)، d تغییرات انرژی جذب (kJ/mol) می باشد.

نمودارهای شکل ۴ (a، b، a) ایزوترمهای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین مربوط به پودر نانو کامپوزیت NiO/CNTs و جدول ۱ پارامترهای بدست آمده از این سه مدل را نشان می دهد. مشاهده می شود که مدل لانگمویر با داشتن ضریب همبستگی (R²) بزرگتر، تابعیت بهتری نسبت به مدل فرندلیچ و تمکین از خود نشان می دهد. از آن جا که ایزوترمهای لانگمویر نشان دهنده تک لایه بودن جذب می باشد، نتایج حاکی از آن است که جذب یون فلزی مس بر روی نانو کامپوزیت است که جذب یون فلزی می باشد. با توجه به مدل لانگمویر ظرفیت بیشینه جذب، ۹ به دست آمده از مدل لانگمویر که نشان دهنده مقدار یون فلزی لازم برای تشکیل تک لایه می باشد برای جذب مس، ۶/۶۳ mg/g



لانگموير			فرندليچ			تمكين		
KL	qm	R2	KF	1/nf	R2	KT	BT	R2
۱۰/۴۱	8/98	•/964	4/09	•/•97	•/۴۸۹	1194	·/۵V۲	·/۵۲V

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

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

مرجع	qm (mg/g)	نوع جاذب		
[77]	0/449	گل سرخ		
[٣٣]	۴/۹۸	الكتروسيان Fe2O3-Al2O3		
[76]	۳۲/۱	كربن فعال		
[45]	۴/۴	كربن فعال تجارى		
[٢۶]	۲/۹۵	پوسته برنج		
[77]	۳/۸۰	فوم كربن اصلاح شده		
[77]	•/۴•۶۴	بنتونيت فعال شده		
مطالعه حاضر	۶/۶۳	نانو کامپوزيت NiO/CNTs		

قرار گرفت. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود، ظرفیت بیشینه جذب در این مطالعه نسبت به سایر جاذبها قابل توجه می باشد، که این امر نشان دهنده کارایی جاذب سنتز شده بواسطه نانوساختار بودن آن می باشد.

۳-۹- سینتیک جذب سطحی

یکی از مهمترین عوامل برای طراحی سیستم جذب، پیش بینی سرعت فرآیند جذب می باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی داشته و مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد. به منظور بررسی مکانیزم جذب، ثابت های جذب را می توان با استفاده از معادله لاگر گرن، مکانیسم شبه مرتبه اول، و معادله هو، مکانیسم شبه مرتبه دوم و همچنین مدل نفوذ درون ذره ای محاسبه کرد [۲۹]. معادله سرعت شبه مرتبه اول به صورت زیر است:

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1 t$$
 (V)

 $q_e e t q_t p_t p_t$ به ترتیب مقدار ماده جذب شونده در حالت تعادل (mg/g)، و در زمان t دقیقه است k_1 ثابت سرعت فر آیند جذب شبه مرتبه اول (min⁻¹) میباشد.

با رسم نمودار (Ln(q_e-q_t بر حسب t می توان ثابت سرعت k₁ را از روی شیب خط بدست آورد. معادله سرعت شبه مر تبه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{1}{q_{e}}t$$
 (V)

که در این رابطه k₂ ثابت سرعت فرآیند جـذب شـبه مرتبـه دوم (g/mg.min) میباشد.

در این مورد هم ثابت سرعت از روی شیب خط حاصل از رسم ۲/۹ در مقابل ۲ به دست می آید. 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 می گیرد، امکان جذب درون ذرهای یونهای فلزی درون منافذ جاذب نیز وجود دارد. احتمال اینکه مکانیزم جذب، نفوذ درون ذرهای باشد را می توان با رسم نمودار ۹ بر حسب ^{5.0} بررسی نمود. اگر نمودار حاصل بهصورت خط راست باشد، نفوذ درون ذرهای است. در صورتی که خطی با شیبهای متفاوت حاصل شود، مکانیزمهای مختلفی می توانند بیانگر عمل جذب باشند. معادله مربوط به نفوذ درون ذرهای به صورت زیر است:



$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C_{int} \tag{A}$$

نمودارهای شکل ۵ (a, b, c) مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل درون ذرهای را برای جاذب نانو کامپوزیت 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 (R²) 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 مثبه درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش های تجربی (q_{e,exp}) داشته است. بنابراین مدل سنیتیکی شبه درجه دو به عنوان مدل برتر در توصیف NiO/CNTs سینتیک جذب یون مس توسط نانو کامپوزیت NiO/CNTs انتخاب شده است این نشان می دهد، جذب یون مس بر روی Midd نیروهای والانس از طریق تبادل یا به اشتراک گذاری شامل نیروهای والانس از طریق تبادل یا به اشتراک گذاری

همچنین نمودار نفوذ درون ذرمای چند خطی هست. مرحله اول دارای شیب بسیار تند و دو مرحله بعدی شیبی ملایم تر دارند. شیب سریع تر 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 ذرمای 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 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 می شود. در نهایت مطالعه مدل نفوذ درون ذرمای

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			، يك	شبه درجه	داده تجربي	
R^2	k ₂	qe	R ²	\mathbf{k}_1	qe	q _e
•/999	۲/۰۴	۹/۳۵	۰/۸۱	•/•19	۰/۹۱	۱.

۳-۱۰- ترموديناميك جذب سطحي

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژهای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (۵G۵)، آنتالپی (۵H۵) و آنتروپی (۵S۵) می باشند. ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف (۸۴۸، ۸۳۸، ۸۱۸ ۳۰۸ و ۸۸ (۲۹۸) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۵۵) رسم شده است. برای بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیک جذب و مقادیر ۲_۸ از معادله وانت هوف به شرح زیر استفاده شد [۳۲،۳۳]:

 $\Delta G^{\circ} = -RTLn(K_d)$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

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

۲ ، (۸/۳۱۴ J/mol.K) کارها (۸/۳۱۴ تعادل ترمودینامیکی درجه حرارت محلول (۸)، K_d ثابت تعادل ترمودینامیکی است. با رسم نمودار وانت-هوف (ترسیم LnK_d برحسب ($\frac{\dot{}}{T}$) می توان پارامترهای ترمودینامیکی را بدست آورد. تغییر آنتالپی استاندارد جذب (۵۵۵) به کمک شیب خط و تغییر آنتروپی استاندارد جذب (۵۵۵) به کمک عرض از مبدا نمودار وانت-هوف بدست می آیند. نتایج محاسبه شده در جدول ۴ لیست شده است. مقادیر منفی ۵۵۵ نشان می دهد که فر آیند حذف مس توسط جاذب





وف جذب	وانت- ه	معادلات	ديناميكي	ی ترمو	: پارامترها	جدول ٤
		al 4 1 - 4		t		

T (K)	Δ <mark>G</mark> ° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (kJ/mol)		
191	_•/•٩٩				
۳۰۸	_•/۶۶۵				
۳۱۸	-•/•٣١	44/1V	۱۳/۰۶		
۳۲۸	_1/44				
۳۴л	-۲/۳۷				

۴- نتیجه گیری

بررسی در این تحقیق نانو کامپوزیت NiO/CNTs به روش رسوب دهی 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 ساختار شناسی TEM منگین مس از محلول آبی استفاده شد. برای ساختار شناسی آر کیب سنتز شده از دستگاه های FESEM ، XRD و TEM استفاده شد که نتایج نشان دهنده اصلاح سطح موفق نانولوله های کربنی با اکسید نیکل می باشد. نتایج بدست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند جذب نشان می دهد که حذف بهینه یون فلز مس در شرایط محیطی ۷=pH، زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت Lm ۱۰ یون مس (II) و جرم جاذب g ۲۰ گرم بوده است. همچنین با افزایش غلظت مس در محلول و کاهش مقدار جاذب، راندمان جذب کاهش می یابد. در مقایسه بین نانو جاذب سنتز شده و جاذب های









1000/T(K)

مورد استفاده، از لحاظ استو کیومتری امکان پذیر بوده و خودبخودی انجام خواهد گرفت. همچنین تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی تر 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*
- [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*
- [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،

.1. .1898

- [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.

[۳۳] داوود قهرمانی، ایمان مباشرپور، صدیقه جوقهدوست، مجله نانومواد، ۳۳،

R

۱۳۹۷، ۲۳.

پیشین مشخص گردید که نانو کامپوزیت 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 برازش 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

 M. Mirzaie, A. Rashidi, H.A. Tayebi, M.E. Yazdanshenas, Journal of Polymers and the Environment, 26, 2018, 1831.
 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. Kassaee, 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. Kopczynski, 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.