

حذف یون‌های Ni(II) و Co(II) ، Cd(II) از محلول‌های آبی توسط خاکستر برگ

اکالیپتوس

حسن زوار موسوی* و آسان خلیق

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۳/۰۶

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۳/۲۲

چکیده:

در این تحقیق، خاکستر برگ اکالیپتوس به عنوان جاذبی کم هزینه برای حذف همزمان یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای جذب سطحی مانند pH اولیه محلول، زمان تماس، مقدار جاذب و دما، بررسی و بهینه‌سازی شدند. بررسی داده‌های به دست آمده با مطالعات ایزوترمی، انطباق بسیار خوب داده‌های تجربی را با مدل لانگمویر نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) به وسیله جاذب، به ترتیب ۱۶۶/۷، ۲۷/۰۳ و ۲۳/۸ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. مطالعات سنتتیک به وسیله مدل‌های مختلف انجام شد و بهترین تطبیق داده‌های تجربی با مدل سنتتیک شبه درجه دوم بود. همچنین بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، فرآیند جذب گرماگیر بوده و به صورت خود به خودی انجام گرفت.

واژگان کلیدی: یون‌های فلزات سنگین، خاکستر برگ اکالیپتوس، جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک

۱- مقدمه:

در سال‌های اخیر فعالیت‌های صنعتی رو به رشدی در جهت رفع نیازهای جوامع انسانی به وجود آمده است. در عین حال تمرکز بر کاهش تولید ضایعات و مصرف آب، منجر به تولید پساب‌های غلیظ‌تر و با حضور مواد سمی بیشتر شده است. امروزه آلودگی منابع زیستی و آبی توسط فلزات سنگین به عنوان یکی از مشکلات اساسی جوامع بشری مطرح است که این موضوع تهدیدی جدی علیه سلامت انسان و دیگر موجودات زنده به شمار می‌آید [۱]. فلزات سنگین تخریب‌ناپذیرند، در محیط زیست تجمع حاصل می‌کنند و در نهایت سبب آلودگی منابع آبی و زیستی می‌شوند [۲، ۳]. کادمیم، نیکل و کبالت از آلاینده‌های فلزی بسیار سمی برای انسان و محیط زیست می‌باشند که در پساب‌های صنعتی و سایر محلول‌های آبی به صورت یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) وجود دارند. کادمیم در اثر فعالیت‌های مختلف صنعتی نظیر صنایع آبکاری، باتری‌سازی، تهیه رنگ‌ها، پوشش‌ها و پلاستیک وارد جریان آب می‌شود. آسیب‌های کلیوی، ریوی، فشار خون بالا، اختلالات قلبی و عروقی، سرطان و ناهنجاری‌های اسکلتی از عوارض نامطلوب افزایش غلظت کادمیم در بدن انسان می‌باشند [۴]. نیکل یکی از عمومی‌ترین فلزات در آب‌های سطحی می‌باشد که عمدتاً از طریق پساب صنایع آبکاری، باتری‌سازی، تولید سرامیک‌های

رنگی، نیروگاه‌ها و کوره‌های زباله سوزی وارد محیط زیست و منابع آبی می‌شود. نیکل در غلظت‌های بالا سبب بروز ضعف شدید، سردرد، سرگیجه، مشکلات تنفسی، سرطان ریه و استخوان می‌شود [۵]. کبالت و نمک‌های آن در پزشکی هسته‌ای، صنایع آبکاری، ساخت نیمه‌هادی‌ها، لعاب‌های سرامیکی، تولید ظروف و شیشه‌های رنگی کاربرد دارند. اثرات مسمومیت حاد با کبالت شامل آسم، مشکلات قلبی و ریوی، اختلالات کبدی و تیروئید می‌باشند. همچنین کبالت ممکن است سبب بروز تغییرات ژنتیکی و جهش‌های سلولی در بدن انسان گردد [۶]. سمیت و آثار زیان بار یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده، حذف این آلاینده‌های فلزی سمی را در پساب‌های صنعتی و سایر محلول‌های آبی آلوده بخصوص قبل از ورود به جریان آب و تخلیه به محیط زیست ضروری می‌سازد.

تا کنون روش‌های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یون، اسمز معکوس، فرایندهای غشائی، تصفیه الکتروشیمیایی، تصفیه بیوشیمیایی و جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی ارائه شده‌اند. برخی از این روش‌ها به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری، راهبری و نگهداری، نیاز به نیروی کار متخصص و ایجاد حجم بالای لجن، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند. در این میان، فرایند جذب سطحی به عنوان روشی کارآمد و مقرون به صرفه، به طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌های فلزی سمی از محلول‌های آبی آلوده بکار می‌رود. این روش به دلیل داشتن مزایایی نظیر سهولت اجرا، هزینه پایین روش، تولید مقادیر بسیار کم لجن در مقایسه با سایر روش‌ها، سازگاری با فرایندهای پیوسته و ناپیوسته، قابلیت اجرا در غلظت‌های بسیار کم و زیاد آلاینده، تنوع مواد جاذب و قابلیت بازیابی جاذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷، ۸]. یکی از نکات مدنظر در فرایند جذب سطحی کاهش هزینه کلی عملکرد با کاربرد جاذب‌های کم هزینه می‌باشد. جاذب کم هزینه، جاذبی است که در طبیعت به وفور یافت شده و یا ماده زاید و محصول فرعی یک صنعت می‌باشد [۹-۱۱]. از آنجا که مواد و پسماندهای گیاهی فراوان، ارزان قیمت و گاه بدون هزینه می‌باشند، از این رو جذب یون‌های محلول توسط این مواد می‌تواند روشی مناسب جهت حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده و پساب‌های صنعتی باشد. از دیگر مزایای جاذب‌های گیاهی شامل سازگاری با محیط زیست، تنوع و دسترسی آسان، سادگی کاربرد، حضور گروه‌های عاملی مختلف در ساختار این مواد و حذف انتخابی فلزات سنگین می‌باشند [۱۱]. جاذب‌های گیاهی بسیاری نظیر سیوس برنج^۱ [۱۲، ۱۳]، چوب بلال^۲ [۱۴]، پوست پرتقال و موز [۱۵، ۱۶]، خاک اره^۳ گیاهان مختلف [۱۱، ۱۷]، پوسته درخت اکالیپتوس [۱۸]، برگ انجیر، پوست ازگیل [۱۹]، برگ زیتون [۲۰]، پوسته فندق [۹]، باگاس نیشکر [۲۱] و غیره برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی آلوده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اگرچه مطالعات زیادی در مورد حذف فلزات سنگین توسط جاذب‌های گیاهی انجام شده است، اما تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از خاکستر برگ اکالیپتوس برای حذف همزمان یون‌های

¹Rice husk

²Maize cob

³Saw dust

کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) منتشر نشده است. در این تحقیق کارایی خاکستر برگ اکالیپتوس به عنوان جاذب گیاهی جدید و کم هزینه برای حذف همزمان یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بررسی و بهینه شد. مطالعات ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شده و مدل‌های مناسب انتخاب شدند.

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها:

کلیه مواد شیمیایی مصرفی بسیار خالص بوده و از کارخانه مرک آلمان خریداری شدند. نمک‌های نیترات کادمیم، کبالت و نیکل برای تهیه محلول‌های استاندارد استفاده شدند. محلول‌های استاندارد ۱ گرم بر لیتر کاتیون‌های مورد نظر از حل کردن مقادیر دقیقی از نمک‌های فلزی مربوطه در آب دو بار تقطیر تهیه شدند. سایر محلول‌ها از رقیق سازی متوالی محلول استاندارد اولیه با آب دوبار تقطیر و به طور روزانه تهیه شدند. در این تحقیق اندازه‌گیری غلظت همه کاتیون‌های فلزی به کمک دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (Shimadzu, AA-680/G) انجام شد. طیف^۱ FTIR خاکستر برگ اکالیپتوس توسط دستگاه FTIR (Shimadzu, 8400 S) ثبت شد. pH محلول‌ها توسط pH متر (Metrohm, E-632) تعیین شد. برای همزدن از همزن مغناطیسی (Alfa, D110) استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی جاذب:

درخت اکالیپتوس که آب و هوای گرم و مرطوب را می‌پسندد قریب به یک قرن پیش وارد ایران شده و در نواحی شمالی و جنوبی کشت شده است. این درخت در مناطق گرم و خشک ایران مانند شهر سمنان نیز به وفور یافت می‌شود. در این تحقیق از خاکستر برگ اکالیپتوس به عنوان جاذب برای حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی استفاده شد. جهت آماده‌سازی جاذب، برگ‌های اکالیپتوس از شاخه‌ها جدا و داخل یک کیسه پلاستیکی تمیز جمع آوری شدند. سپس برگ‌ها دوبار با آب مقطر بطور کامل شسته شده و در شرایط محیط خشک شدند. در ادامه آسیاب شده و در نهایت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره به مدت ۵ ساعت به خاکستر تبدیل شدند.

۲-۳- آزمایش‌های ناپیوسته:

تمام آزمایش‌های جذب فلزات روی خاکستر برگ اکالیپتوس به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. به منظور دستیابی به بیشترین مقدار ظرفیت جذب سطحی، تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بر میزان حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) بررسی و بهینه شد. تاثیر یک پارامتر با ثابت نگه داشتن پارامترهای دیگر مورد بررسی قرار گرفت. در تمام آزمایش‌ها مقدار معینی از جاذب به ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری محتوی ۵۰ میلی لیتر محلول یون-

⁴Fourier transform infrared

های فلزی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH معین افزوده شد. pH محلول توسط محلول‌های رقیق اسید نیتریک و سود تنظیم شد. مخلوط حاصل توسط همزن مغناطیسی (۱۵۰ دور در دقیقه) در دمای محیط همزده شد. بعد از گذشت مدت زمان معین، مخلوط توسط کاغذ صافی واتمن صاف شده و غلظت یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) در محلول صاف شده بوسیله جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد. جهت اطمینان از نتایج، تمامی آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شدند و مقدار میانگین در نتایج گزارش شد. درصد حذف و ظرفیت جذبی (q_e) توسط روابط زیر محاسبه شدند:

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

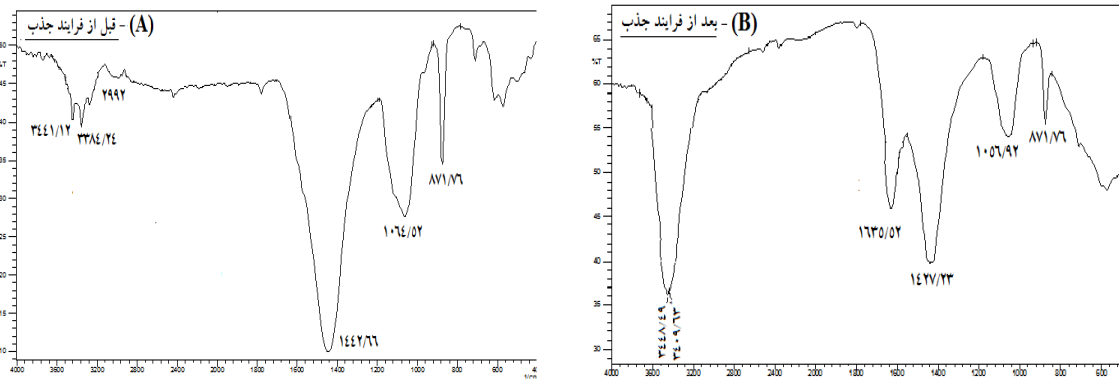
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

در این روابط C_0 غلظت اولیه یون فلزی در محلول و C_e غلظت نهایی آن در محلول پس از تماس با جاذب (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول (لیتر)، M جرم جاذب (گرم) و q_e ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)، بیانگر مقدار یون فلزی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل می‌باشد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- آنالیز طیف سنجی FTIR جاذب:

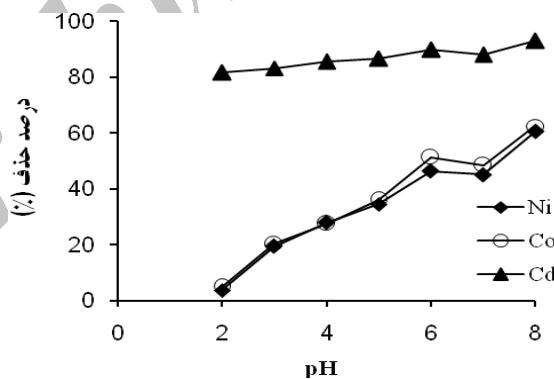
طیف FTIR خاکستر برگ اکالیپتوس قبل از فرایند جذب (طیف A) و بعد از فرایند جذب (طیف B) در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس مقایسه دو طیف، نوارهای جذبی دو ناحیه $3384/24 \text{ cm}^{-1}$ و $3441/12 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به گروه‌های آمینی) در طیف A به $3409/63 \text{ cm}^{-1}$ و $3448/9 \text{ cm}^{-1}$ در طیف B جابجا شده‌اند. پیک $1064/63 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به گروه C-O) به ناحیه $1056/92 \text{ cm}^{-1}$ و نوار جذبی $1442/66 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به ارتعاشات خمشی $-\text{CH}_2$) نیز به ناحیه $1427/3 \text{ cm}^{-1}$ انتقال یافته‌اند. همچنین در طیف B، شدت پیک $871/76 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه‌ای C-H آروماتیکی) و نیز نوارهای جذبی ناحیه $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ افزایش یافته است. طیف B، احتمال حضور گروه‌های OH را در ناحیه $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ و نیز پیوندهای C=C آروماتیکی را در ناحیه $1427-1635 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. با توجه به طیف FTIR خاکستر برگ اکالیپتوس، حضور تعداد زیادی از گروه‌های عاملی (گروه‌های آمینی، OH، C-O و ...) توانایی حذف یون‌های فلزی سنگین را توسط این جاذب فراهم نموده است. جابجایی نوارهای جذبی در طیف FTIR می‌تواند موید جذب یون‌های فلزی توسط گروه‌های عاملی موجود در خاکستر برگ اکالیپتوس باشد.



شکل ۱. طیف خاکستر برگ اکالیپتوس: (A)- قبل از فرایند جذب، (B)- بعد از فرایند جذب.

۳-۲- تعیین pH بهینه:

بررسی اثر pH بر روی میزان حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) توسط خاکستر برگ اکالیپتوس، در محدوده pH ۲-۸ و مقادیر ثابتی از سایر پارامترها انجام گرفت. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۲ تا ۸، درصد حذف فلزات افزایش یافته است. بیشترین درصد حذف یون‌های فلزی در $pH = 6$ مشاهده شد. در pH های پایین محلول به شدت اسیدی بوده و میزان حذف یون‌های فلزی کمتر می‌باشد که به علت رقابت یون‌های هیدروژن با یون‌های فلزی است. در pH های بالای ۷ نیز به علت تشکیل رسوب هیدروکسیدهای فلزی، غلظت یون‌های فلزی کاهش یافته است و افزایش درصد حذف در این بخش از نمودار هیچ ارتباطی با فرایند جذب سطحی توسط جاذب ندارد. بنابراین بیشترین جذب سطحی که منجر به بیشترین میزان حذف شده است، در $pH = 6$ بوده است؛ پس این pH به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

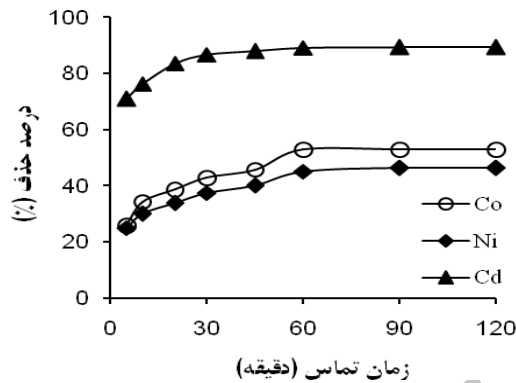


شکل ۲. تاثیر pH بر میزان حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) توسط خاکستر برگ اکالیپتوس. (غلظت یون‌های فلزی: ۱۰۰ میلی-گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، دمای محیط)

۳-۳- تعیین زمان تماس بهینه:

تاثیر زمان تماس بر روی درصد حذف یون‌های فلزی توسط جاذب خاکستر برگ اکالیپتوس، در زمان‌های مختلف در محدوده ۵-۱۲۰ دقیقه و در شرایط ثابت ۲ گرم بر لیتر جاذب، $pH = 6$ و دمای محیط بررسی شد. نتایج حاصل از این بررسی

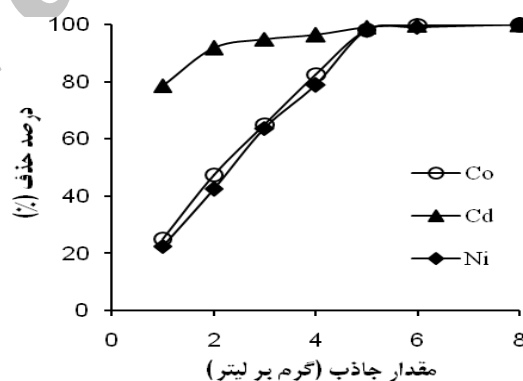
در شکل ۳ نمایش داده شده است. مطابق شکل ۳، میزان حذف یون‌های فلزی با افزایش زمان تماس افزایش یافت و بعد از گذشت ۶۰ دقیقه به حالت تعادل رسید و احتمالاً از این لحظه به بعد سایت‌های فعال روی سطح جاذب اشباع شده‌اند و میزان جذب سطحی ثابت مانده است. بنابراین ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد.



شکل ۳. تاثیر زمان تماس بر میزان حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) توسط خاکستر برگ اکالیپتوس. (غلظت یون‌های فلزی: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، pH=۶، دمای محیط)

۳-۴- تعیین مقدار بهینه جاذب:

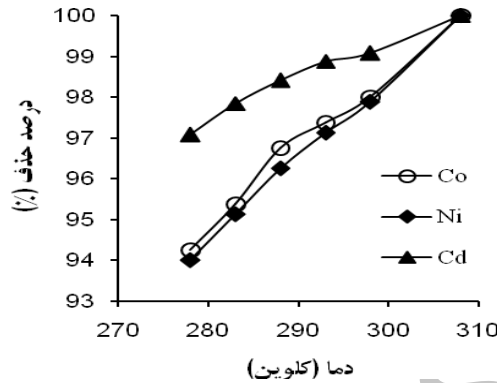
بررسی تاثیر مقدار جاذب خاکستر برگ اکالیپتوس بر روی میزان حذف یون‌های فلزی، با کاربرد مقادیر مختلفی از جاذب و در شرایط ثابت سایر پارامترها انجام شد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش سایت‌های فعال در دسترس جاذب، میزان حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار، از ۵ گرم به بعد میزان حذف تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین با در نظر گرفتن بیشترین میزان حذف یون‌های فلزی، ۵ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.



شکل ۴. تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) توسط خاکستر برگ اکالیپتوس. (غلظت یون‌های فلزی: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، pH=۶، دمای محیط)

۳-۵- بررسی تأثیر دما بر جذب فلزات:

میزان حذف یون‌های فلزی توسط خاکستر برگ اکالیپتوس در ۶ دمای مختلف در محدوده ۲۷۸-۳۰۸ درجه کلوین و مقادیر بهینه از سایر پارامترها مطالعه شد. نتایج بررسی دمایی در شکل ۵ آمده است. بر اساس نتایج حاصل، با افزایش دما میزان حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. این روند بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی می‌باشد.



شکل ۵. تاثیر دما بر میزان حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) توسط خاکستر برگ اکالیپتوس. (غلظت یون‌های فلزی: ۱۰۰ میلی-گرم بر لیتر، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، pH=۶، مقدار جاذب: ۵ گرم بر لیتر)

۳-۶- بررسی ایزوترم جذب:

مطالعه ایزوترم‌های جذب تعادلی، اطلاعات ارزشمندی فراهم می‌کند که به کمک آن می‌توان فرایند تعادلی بین جاذب و جذب شونده را تفسیر نمود. در این تحقیق داده‌های تعادلی جذب توسط مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمپکین بررسی شدند.

۳-۶-۱- ایزوترم لانگمویر:

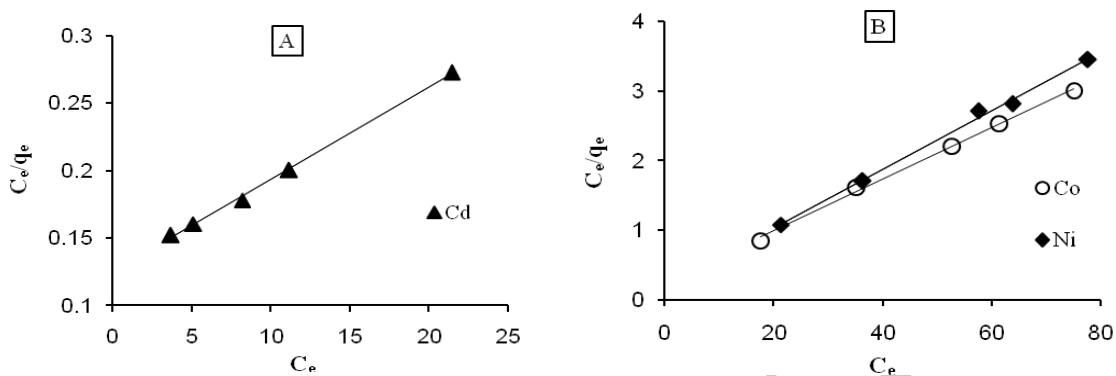
ایزوترم لانگمویر در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است. در این مدل فرض می‌شود که انرژی جذب سطحی ثابت بوده و ماده جذب سطحی شده در سطح جذبی، هیچ مهاجرت و حرکتی ندارد. فرم خطی ایزوترم لانگمویر توسط رابطه ۳ بیان می‌شود که در آن، q_e و C_e مشابه موارد مطرح شده قبلی، q_{max} حداکثر میزان ماده‌ی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (بر حسب میلی‌گرم بر گرم) و K_L نیز ثابت تعادل جذب مدل لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) می‌باشد [۲۳]. با رسم C_e/q_e بر حسب C_e خط راستی حاصل می‌شود که از شیب و عرض از مبدأ نمودار به ترتیب q_{max} و K_L بدست می‌آیند (شکل ۶).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

مشخصه اصلی ایزوترم لانگمویر با یک ثابت بدون بعد تحت عنوان فاکتور جداسازی (R_L) بیان می‌شود (معادله ۴). در این رابطه C_0 غلظت اولیه یون فلزی در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد.

بر اساس نتایج گزارش شده در جدول ۱، مقادیر R_L برای هر سه یون فلزی مورد مطالعه در محدوده ۰-۱ می‌باشد که نشان می‌دهد فرایند جذب یون‌های فلزی بر روی جاذب مطلوب می‌باشد [۲۴].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (۴)$$



شکل ۶ نمودارهای ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب یون‌های فلزی توسط خاکستر برگ اکالیپتوس - (A): کادمیم (II)، (B): کبالت (II) و نیکل (II). (غلظت یون‌های فلزی: 100 میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس: 60 دقیقه، $pH=6$ ، دمای محیط)

۳-۶-۲- ایزوترم فروندلیچ:

این مدل برای توصیف جذب سطحی چند لایه در سطوح ناهمگن با برهمکنش بین مولکول‌های جذب سطحی شده بکار می‌رود. مدل فروندلیچ پیشنهاد می‌کند که انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطح بصورت نمایی کاهش می‌یابد. فرم خطی معادله فروندلیچ با معادله ۵ ارائه می‌شود. [۲۵]. در این رابطه، K_F (میلی گرم بر گرم) و n ، ثابت‌هایی هستند که به ترتیب با ظرفیت جذب و شدت جذب مرتبط می‌باشند. با رسم $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ ، خط راستی حاصل می‌شود که از شیب و عرض از مبدأ آن به ترتیب $1/n$ و K_F بدست می‌آیند. مقادیر n بین $1-10$ بیانگر فرایند جذب مطلوب می‌باشد [۲۶]. در این مطالعه مقادیر n گزارش شده برای هر سه یون فلزی، نشان‌دهنده فرایند جذبی مطلوب می‌باشد (جدول ۱).

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (۵)$$

۳-۶-۳- ایزوترم تمپکین:

تمپکین اثر برهم‌کنش‌های جذب‌شونده-جذب‌شونده روی ایزوترم‌های جذبی را بررسی نمود. رابطه خطی تمپکین به صورت معادله ۶ می‌باشد [۲۷]. در این رابطه B_T ثابتی است که به گرمای جذب بستگی دارد و K_T نیز ثابت ایزوترم تمپکین (لیتر بر گرم) می‌باشد. با رسم نمودار q_e بر حسب $\ln C_e$ ، ثابت‌های B_T و K_T به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار بدست می‌آیند.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (۶)$$

نتایج محاسبات ایزوترمی در جدول ۱ ارائه شده است. بررسی نمودارهای ایزوترمی خطی و ضرایب همبستگی (R^2) حاصل، انطباق بسیار خوب نتایج تجربی را با مدل جذبی لانگمویر نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمپکین نشان می‌دهد. ضرایب همبستگی بالا و انطباق خوب نتایج با مدل لانگمویر بیانگر این است که جذب سطحی یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) بر روی خاکستر برگ اکالیپتوس بصورت تک لایه می‌باشد.

در جدول ۲، حداکثر ظرفیت جذبی جاذب‌های مختلف برای حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) ارائه شده است. با توجه به نتایج گزارش شده، ظرفیت جذبی خاکستر برگ اکالیپتوس بکار رفته در این تحقیق، بسیار قابل توجه می‌باشد. لذا خاکستر برگ اکالیپتوس می‌تواند به عنوان جاذبی کارآمد و کم هزینه برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۱. داده‌های ایزوترمی مربوط به جذب یون‌های فلزی توسط خاکستر برگ اکالیپتوس

یون فلزی			ثابت‌ها	مدل ایزوترم
Ni (II)	Co (II)	Cd (II)		
۲۳/۸۱	۲۷/۰۳	۱۶۶/۷	q_{max} (mg/g)	لانگمویر
۰/۲۱۸	۰/۱۴۷	۰/۰۴۸	K_L (L/mg)	
۰/۹۹۶	۰/۹۹۷	۰/۹۹۸	R^2	
۰/۰۴۴	۰/۰۶۴	۰/۱۷۲	R_L	
۱۴/۵۴	۱۳/۷۴	۱۰/۵۹	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)	فروندلیچ
۹/۹	۷/۳۵	۱/۴۹	n	
۰/۸۶۱	۰/۹۵۱	۰/۹۸۸	R^2	
۵۰۷/۷۵	۳۹/۶۵	۱/۷۸	K_T (L/mg)	تمپکین
۲/۱۳۲	۳/۰۹۶	۳۱/۰۲	B_T	
۰/۸۵۵	۰/۹۴۴	۰/۹۹۵	R^2	

جدول ۲. مقایسه ظرفیت جذبی جاذب‌های کم هزینه برای حذف یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) از محلول‌های آبی.

مرجع	q_{max}			جاذب
	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	
[۲۸]	۱۸/۴۲	-----	-----	تفاله چای
[۲۹]	۱۰/۴	۱۱/۲	-----	کائولونیت
[۳۰]	۲/۶۳	-----	۴/۹۴	پوسته کاکائو
[۳۱]	-----	-----	۱۲/۰۸	زغال چوب بامبو
[۳۲]	-----	-----	۳۰/۲۱	پوست درخت کاج
[۳۳]	-----	-----	۲۵/۵۷	پوست درخت چریش
[۳۴]	-----	۲۲/۲	-----	پوست پرتقال
[۳۵]	۸/۹۶	۱۳/۷۲	-----	خاکستر بادی زئولیت 4A
[۳۶]	-----	۲۸/۷	-----	پوست بادام زمینه
----	۲۳/۸۱	۲۷/۰۳	۱۶۶/۷	خاکستر برگ اکالیپتوس - تحقیق حاضر

۳-۷-۷- بررسی سنتیک جذب:

سنتیک‌های جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایند جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌شوند.

۳-۷-۱- مدل سنتیکی شبه-درجه اول:

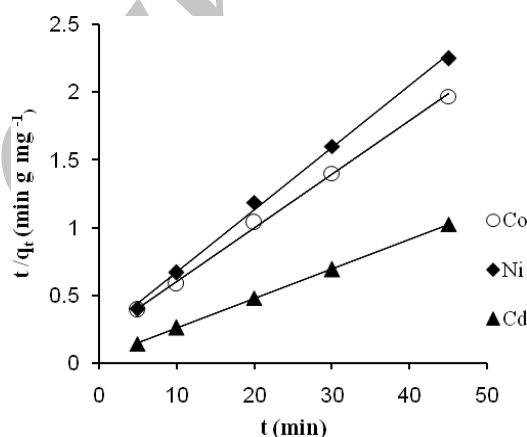
فرم خطی رابطه‌ی سرعت شبه-درجه اول که توسط لاگرگرن ارائه شده است، به صورت معادله ۷ می‌باشد. در این رابطه q_1 و q_t به ترتیب مقادیر یون‌های فلزی جذب شده در زمان تعادل و زمان t (بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب) بوده و k_1 ثابت سرعت سنتیک شبه-درجه اول است. q_1 و k_1 با رسم نمودار $\ln(q_1 - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آیند [۳۷].

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - k_1 t \quad (7)$$

۳-۷-۲- مدل سنتیکی شبه-درجه دوم:

رابطه‌ی خطی مدل شبه-درجه دوم با معادله ۸ بیان می‌شود. در این رابطه q_2 غلظت جذب‌شونده در فاز جامد در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم جاذب) و k_2 ثابت سرعت مدل شبه-درجه دوم (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) می‌باشند [۳۸]. q_2 و k_2 به ترتیب از، عرض از مبدا و شیب نمودار t/q_t بر حسب t به دست می‌آیند (شکل ۷). نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (8)$$



شکل ۷. نمودار مدل سینتیکی شبه-درجه دوم مربوط به جذب یون‌های فلزی توسط خاکستر برگ اکالیپتوس (غلظت یون‌های فلزی: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=6$ ، مقدار جاذب: ۵ گرم بر لیتر، دمای محیط)

۳-۷-۳- مدل نفوذ درون ذره‌ای:

مدل نفوذ درون ذره‌ای بر اساس نظریه ارائه شده توسط وبر و موریس و به صورت رابطه ۹ بیان می‌شود. k_3 ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و C_i ثابتی در رابطه با ضخامت لایه جذبی می‌باشند که بترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی q_t بر حسب $t^{1/2}$ تعیین می‌شوند [۳۹].

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (9)$$

مقادیر ثابت‌های سنتیکی و ضرایب همبستگی برای هر سه مدل‌های سنتیکی بررسی شده در جدول ۳ آمده است. ضرایب همبستگی بالا و نزدیک به ۱ مدل سنتیکی شبه درجه دوم برای جذب هر سه یون فلزی نشان می‌دهد این مدل که بیانگر مکانیسم جذب سطحی شیمیایی است، تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارد.

جدول ۳. داده‌های سینتیکی مربوط به جذب یون‌های فلزی توسط خاکستر برگ اکالیپتوس.

یون فلزی			ثابت‌ها	مدل سینتیکی
Ni (II)	Co (II)	Cd (II)		
۱۰/۰۹	۱۳/۹۸	۱۱/۸۶	q_i (mg/g)	شبه-درجه اول
۰/۰۳۴	۰/۰۳۱	۰/۰۶۸	k_1 (1/min)	
۰/۹۸۹	۰/۹۶۶	۰/۹۸۰	R^2	
۲۱/۷۴	۲۵/۶۴	۴۷/۶۲	q_2 (mg/g)	شبه-درجه دوم
۰/۰۱۰	۰/۰۰۷	۰/۰۱۲	k_2 (g/mg.min)	
۰/۹۹۷	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	R^2	
۱/۶۵۵	۲/۱۳۶	۱/۹۵۶	K_i (mg/g min ^{1/2})	نفوذ درون ذره‌ای
۹/۳۲	۹/۲۹	۳۱/۹۳	C_i	
۰/۹۷۷	۰/۹۴۱	۰/۹۲۸	R^2	

۳-۸- بررسی ترمودینامیک جذب:

در تحقیق حاضر، تغییرات میزان جذب یون‌های فلزی با دما توسط پارامترهای ترمودینامیکی نظیر تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG^0)، آنترپی (ΔS^0) و آنتالپی (ΔH^0) تفسیر شد. پارامترهای ترمودینامیکی در ۵ دمای مختلف در محدوده ۲۷۸-۲۹۸ درجه کلوین بررسی شدند. ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_c) برای هر یون فلزی توسط رابطه (۱۰) تعیین شد. پارامترهای ترمودینامیکی نیز توسط معادله‌های (۱۱-۱۲) محاسبه شدند [۴]:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (10), \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (11), \quad \ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (12)$$

در روابط فوق q_e و C_e مشابه موارد مطرح شده قبلی، R ثابت گازها (8.314 J/mol K) و T دمای مطلق (کلوین) می‌باشد. ΔH^0 و ΔS^0 از شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ بدست می‌آیند. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۴ ارائه شده است. از مقادیر مثبت ΔH^0 نتیجه می‌شود که فرایند جذب یون‌های فلزی بر روی خاکستر برگ اکالیپتوس گرماگیر می‌باشد. این موضوع قبلاً نیز در بررسی دمایی مشاهده شد، بطوریکه میزان جذب با افزایش دما افزایش یافت. مقادیر گرمای جذب در محدوده ۲۰-۴۰۰ کیلو ژول بر مول بیانگر جذب سطحی شیمیایی می‌باشد [۴۰]. از این رو ماهیت جذب سطحی هر سه یون فلزی بر روی جاذب خاکستر، شیمیایی است. منفی بودن ΔG^0 موید این مطلب است که

واکنش جذب یون‌های فلزی به طور خود به خودی انجام می‌گیرد. از طرفی مثبت بودن تغییرات آنتروپی ΔS^0 نیز بیانگر خود به خودی بودن فرایند جذب و افزایش بی‌نظمی حین این فرایند می‌باشد.

جدول ۴. داده‌های ترمودینامیکی مربوط به جذب یون‌های فلزی توسط خاکستر برگ اکالیپتوس

دما (کلوین)					پارامترهای	یون
۲۹۸	۲۹۳	۲۸۸	۲۸۳	۲۷۸	ترمودینامیکی	فلزی
۴۱/۳۹	۴۱/۳۹	۴۱/۳۹	۴۱/۳۹	۴۱/۳۹	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	
-۷/۴۳۲	-۶/۸۲۵	-۵/۸۹۴	-۵/۰۷۹	-۴/۲۸۲	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	Cd(II)
۰/۱۶۵	۰/۱۶۵	۰/۱۶۵	۰/۱۶۵	۰/۱۶۵	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	
۳۸/۲۵	۳۸/۲۵	۳۸/۲۵	۳۸/۲۵	۳۸/۲۵	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	
-۵/۵۳۲	-۴/۷۷۶	-۴/۱۷۹	-۳/۲۶۲	-۲/۶۸۵	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	Co(II)
۰/۱۴۷	۰/۱۴۷	۰/۱۴۷	۰/۱۴۷	۰/۱۴۷	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	
۳۷/۲۱	۳۷/۲۱	۳۷/۲۱	۳۷/۲۱	۳۷/۲۱	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	
-۵/۳۸۲	-۴/۵۵۳	-۳/۸۳۲	-۳/۱۳۴	-۲/۵۸۲	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	Ni(II)
۰/۱۴۳	۰/۱۴۳	۰/۱۴۳	۰/۱۴۳	۰/۱۴۳	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	

۴- نتیجه‌گیری:

در این تحقیق خاکستر برگ اکالیپتوس به عنوان جاذبی جدید و کم هزینه برای حذف همزمان یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب یون‌های فلزی مطالعه شد و شرایط بهینه برای دستیابی به بیشترین ظرفیت جذب با کاربرد ۵ گرم بر لیتر جاذب، pH ۶، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای محیط حاصل شد. حداکثر ظرفیت جذب یون‌های کادمیم (II)، کبالت (II) و نیکل (II) توسط جاذب به ترتیب ۱۶۶/۷، ۲۷/۰۳ و ۲۳/۸۱ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. مطالعات ایزوترمی و سنتیکی بیانگر انطباق بسیار خوب داده‌های تجربی با مدل لانگمویر و مدل سنتیکی شبه درجه دوم بود. همچنین طبق مطالعات ترمودینامیکی فرایند جذب یون‌های فلزی بر روی جاذب خاکستر، فرایندی گرماگیر و خود به خودی است. بر اساس نتایج حاصل خاکستر برگ اکالیپتوس به عنوان یک جاذب کم هزینه و مناسب برای حذف موثر یون‌های فلزی از محلول‌های آبی آلوده پیشنهاد می‌شود.

۵- مراجع:

- [1] S. Khan, Q. Cao, Y. M. Zheng, Y. Z. Huang and Y. Zhu, *China, Environ. Pollut.* **152** (2008) 686.
- [2] C. Namasivayam and K. Ranganathan, *Environ. Technol.* **16** (1995) 377.
- [3] M. Akhtara, S. Iqbal, A. Kausarb, M. I. Bhangera, M. Shaheenb, *Colloids Surf. B.* **75** (2010) 149.
- [4] T. K. Naiya, A. Bhattacharya and S. K. Das, *J. Colloid Interface Sci.* **333** (2009) 14.
- [5] N. Akhtar, J. Iqbal and M. Iqbal, *J. Hazard. Mater.* **108** (2004) 85.
- [6] S. Rengaraj and S. H. Moon, *Water Res.* **36** (2002) 1783.
- [7] F. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manage.* **92** (2011) 407.
- [8] S. S. Ahluwalia and D. Goyal, *Eng. Life Sci.* **5** (2005) 158.
- [9] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo and S. Babel, *Sci. Total Environ.* **366** (2006) 409.
- [10] M. Ahmaruzzaman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **166** (2011) 36.
- [11] D. Sud, G. Mahajan and M. P. Kaur, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 6017.
- [12] U. Kumar and M. Bandyopadhyay, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 104.
- [13] H. Jaman, D. Chakraborty and P. Saha, *Clean: Soil, Air, Water* **37** (2009) 704.
- [14] J. C. Igwe and A. A. Abia, *Int. J. Phys. Sci.* **2** (2007) 119.
- [15] G. Annadurai, R. S. Juang and D.L. Lee, *Water Sci. Technol.* **47** (2002) 185.
- [16] J. Anwar, U. Shafique, W. M. Salman, and S. Anwar, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 1752.
- [17] M. Sciban, B. Radetic, Z. Kevresan, and M. Klasnja, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 402.
- [18] V. Sarin and K. K. Pant, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 15–20.
- [19] H. Benaissa, *J. Hazard. Mater.* **132** (2006) 189.
- [20] H. Zavvar Mousavi and Z. Lotfi, *J. Applied Chem.* **7** (2012), 49.
- [21] U. K. Garg, M. P. Kaur, V. K. Garg, and D. Sud, *Bioresour. Technol.* **92** (2007) 79.
- [22] D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, Harcourt College Publisher*, 4th ed. (2009).
- [23] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361.
- [24] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos and T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **5** (1966) 212.
- [25] H. Freundlich, *Phys. Chem. Soc.* **40** (1906) 1361.
- [26] C. Namasivayam, R. Jeyakumar and R. T. Yamuna, *Waste Manage.* **14** (1994) 643.
- [27] M. J. Temkin and V. Pyzhev, *Acta Physiochim.Ussr.* **12** (1940) 217.
- [28] M. Malkoc and Y. Nuhoglu, *J. Hazard. Mater.* **127** (2005) 120.
- [29] K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta, *Sep. Sci. Technol.* **42** (2007) 3391.
- [30] N. Meunier, J. Laroulandie, J. F. Blais and R. D. Tyagi, *Bioresour Technol.* **90** (2003) 255.
- [31] Y. W. Fa, W. Hui and W. Jian, *Hazardous mat.* **177** (2010), 300.
- [32] M. E. Argun and S. Dursun, *J. Int. Environ. Appl. Sci.* **3** (2008) 37.
- [33] T. K. Naiya, P. Chowdhury and A. K. Bhattacharya, *Chem. Eng. J.* **148** (2009), 68.
- [34] A. Bhatnagar, A. K. Minocha and M. Sillanpaa, *Biochem. Eng. J.* **48** (2010) 181.
- [35] K.K. Hui, C.Y. Chao and S. C. Kot, *J. Hazard. Mater.* **127** (2005) 89.
- [36] A. Hashem, E. Abdel-Halim, Kh. Tahlawy and A. Hebeish, *Adsorpt. Sci.Technol.* **23** (2005) 367.
- [37] S. Lagergren, *Kung. Sven.Veten.Hand.* **24** (1898) 1.
- [38] Y. S. Ho and G. Mckay, *Process Biochem.* **34** (1999) 451.
- [39] W. J. Weber, J. C. Morris and J. Sanit, *Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **89** (1963) 31.
- [40] N. Unlu and M. Ersoz, *Sep. Purif. Technol.* **52** (2007) 461.