

## مطالعه رفتار سینتیکی و تعادلی جذب یون کادمیوم از محلول آبی با استفاده از نانو ذرات پوست تخم مرغ

بهزاد شمسی زاده فرد<sup>۱</sup>، حسین اسماعیلی<sup>۲\*</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۲۳؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۷/۳)

### چکیده

فلزات سنگین درون محیط تجزیه ناپذیر بوده و می‌توانند برای بسیاری از گونه‌های جانوری خطرناک باشند. به همین دلیل، حذف یون فلزات سنگین از آب و فاضلاب به منظور سلامت عمومی و محیط زیست فرآیندی مهم محسوب می‌شود. در این بررسی به منظور حذف یون کادمیوم از محلول آبی از نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ استفاده شد. بر این اساس، اثر پارامترهای مختلفی مانند pH اولیه محلول آبی، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه یون کادمیوم و همچنین سرعت اختلاط مورد بررسی قرار گرفت. بهترین بازدهی حذف یون کادمیوم ۹۹/۱٪ تعیین شد که این بازدهی برای نانو پوست تخم مرغ در شرایط آزمایشگاهی نظیر دمای ۳۰°C، سرعت اختلاط ۲۰۰rpm، دوز جاذب ۵g/L، غلظت اولیه یون کادمیوم درون محلول آبی ۲۰mg/L و pH ۹ به دست آمد. به منظور بررسی رفتار سینتیکی جاذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم توانایی بیشتری برای توصیف رفتار سینتیکی نانوجاذب داشت. همچنین برای بررسی رفتار ایزوترمی از مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ استفاده شد که هر دو مدل توانایی بالایی برای توصیف رفتار ایزوترمی نانوجاذب نشان دادند. با توجه به نتایج به دست آمده، جاذب مورد نظر با توجه به فراوانی و ارزان بودن آن برای حذف فلز کادمیوم از محلول‌های آبی بسیار مناسب است.

**کلید واژگان:** یون کادمیوم، مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی، نانوذرات پوست تخم مرغ، جاذب.

## ۱. مقدمه

فلزات سنگین درون محیط تجزیه ناپذیر بوده و می‌توانند برای بسیاری از گونه‌های جانوری خطرناک باشند. به همین دلیل، بازیابی و حذف یون فلزات سنگین از آب و فاضلاب به منظور سلامت عمومی و محیط زیست فرآیندی مهم محسوب می‌شود (Sari et al., 2007). فلزات سنگین می‌توانند منجر به تغییر کیفیت فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی آب شوند (Barros et al., 2007) و همچنین فلزات سنگین نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند (Vijayaraghavan et al., 2004; Kumar et al., 2009). این فلزات دارای وزن اتمی بین  $63/5 \text{ g/mol}$  و  $200/6 \text{ g/mol}$  و همچنین وزن مخصوص بیش از  $0/5$  هستند (Srivastava et al., 2008). با توسعه سریع صنایع اقتصادی مانند صنایع کاغذ سازی، صنایع تولید کود، باتری سازی و غیره مقدار یون فلزات سنگین به طور مستقیم یا غیر مستقیم درون محیط و کشورهای در حال توسعه افزایش یافته است (Fu et al., 2011). صنایع اقتصادی بسیاری وجود دارند که فلزات سنگین تولید می‌کنند که می‌توان از این صنایع به صنعت خودروسازی، صنایع تولید رنگ برای نساجی و عملیات‌های معدن کاوی اشاره کرد (Li et al., 2007; Özcan et al., 2005; Srivastava et al., 2006). فلز کادمیوم یکی از سمی‌ترین یون‌های فلزی بوده و می‌تواند برای سلامتی انسان مضر باشد و باعث بیماری‌هایی نظیر نارسایی‌های کلیوی، فشار خون، صدمه و آسیب هیپاتیت، صدمه به ریه، آسیب رساندن به استخوان و سرطان شود (Lodeiro et al., 2006; Kaewsarn et al., 2001; Yin et al., 1989; Sharma, 1995). مقدار یون کادمیوم درون آب‌های فاضلاب، آب‌های آشامیدنی به ترتیب برابر  $0/1$  و  $0/05 \text{ mg/L}$  گزارش شده است، بنابراین بایستی به طریقی این فلزات از آب حذف گردند (Jagtap et al., 2009).

به منظور بازیابی و حذف یون فلزات سنگین از خاک و محیط‌های آبی روش‌های متفاوتی وجود دارد که می‌توان به فرآیندهای الکتروشیمیایی، تغییر یون، ترسیب شیمیایی، اسمز، تبخیر و جذب سطحی اشاره کرد (Chakraborty et al., 2013). از میان روش‌های ذکر شده برخی دارای معایبی مانند هزینه و سرمایه فرآیندی بالا و یا غیر قابل استفاده بودن در مقیاس صنعتی هستند (Sari et al., 2009). به همین دلیل، امروزه تحقیقاتی بر روی جذب‌های کم ارزش و قابل دسترس صورت گرفته است که این مواد دارای منشأ کشاورزی و بیولوژیکی هستند (Hana et al., 2006). از موادی که به عنوان جذب‌های کم ارزش و قابل دسترس با منشأ کشاورزی هستند می‌توان به موادی مانند ضایعات آفتاب گردان (Zhang et al., 2006)، پوست پرتقال (Li et al., 2008)، ضایعات کارخانه چای (Malkoc et al., 2005)، تفاله چغندر قند (Aksu et al., 2005)، خاک اره (Ahmad et al., 2009; Shukla et al., 2002; Yu et al., 2001)، کاه سویا<sup>۱</sup> (Zhu et al., 2008)، هسته زیتون (Kula et al., 2008; Fiol et al., 2006) و غیره اشاره کرد که در بررسی‌های قبلی توسط محققین برای بازیابی و حذف یون فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است.

در این بررسی به منظور بازیابی و حذف یون کادمیوم از محلول‌های آبی از نانو ذرات پوست تخم مرغ به عنوان جذب استفاده شد. بر این اساس، پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب نظیر pH اولیه محلول، دوز جذب، غلظت اولیه یون کادمیوم درون محلول، سرعت اختلاط محلول و زمان‌های مختلف تماس نانوجاذب با یون فلز کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در این کار رفتار سینتیکی و تعادلی نانوجاذب نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

<sup>1</sup> Soybean straw

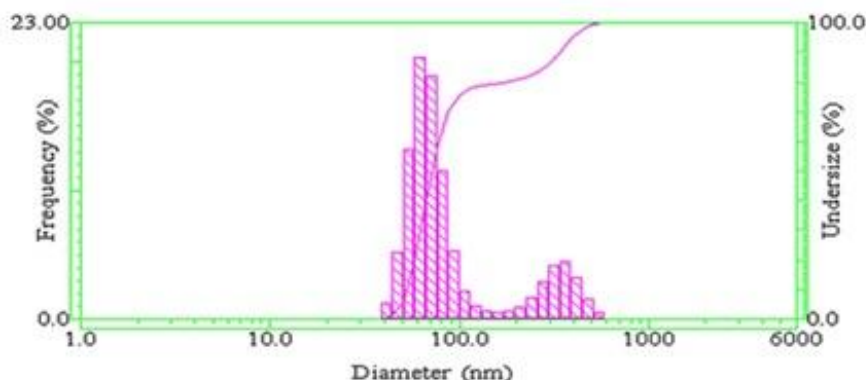
## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. تهیه محلول ذخیره<sup>۱</sup>

به منظور تهیه محلول ذخیره کادمیوم، ۲/۷۴۴ گرم نیترات کادمیوم ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) درون یک لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شد. برای تهیه محلول کادمیوم با غلظت‌های مختلف ( $3, 10, 15$  و  $20 \text{ mg/L}$ ) از محلول ذخیره تهیه شده استفاده گردید. همه مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان خریداری و استفاده گردید. در همه آزمایش‌ها به منظور تهیه محلول از آب دوبار تقطیر شده استفاده گردید.

### ۲.۲. تهیه نانوجاذب و ویژگی‌های سطحی آن

پوست تخم توسط دستگاه آسیاب مکانیکی پودر شده و به اندازه نانو ذرات با اندازه ۷۰ نانومتر در آورده شد. سپس درون پاکت‌های پلاستیکی از جنس پلی اتیلن و در دمای محیط ذخیره و نگهداری شد. توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه  $\text{PSA}^2$  (شرکت Horiba ژاپن مدل lb550) به دست آمد. شکل ۱ توزیع اندازه نانوذرات از پوسته تخم مرغ را نشان می‌دهد.



شکل ۱. نمودار اندازه نانوذرات از نانوذرات پوسته تخم مرغ

(SEM) (Hitachi S4160) استفاده شد. به منظور تصویر برداری از سطح نانوجاذب، ابتدا سطح نانوجاذب قبل و بعد از فرآیند جذب در خلأ با لایه نازکی از طلا پوشانده شد و پس از آن مطالعه و بررسی سطح نانوجاذب به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM به دست آمده شکل ظاهری جاذب‌ها را نشان می‌دهد. منافذ و سوراخ‌های متفاوتی با اندازه‌های مختلف در سطح نانوجاذب مشاهده می‌شود. در شکل ۲ سطح ظاهری جاذب تهیه شده از نانو ذرات پوست تخم مرغ قبل و بعد از فرآیند جذب یون کادمیوم نشان داده شده است.

به منظور بررسی تغییر و تحولات سطح نانوجاذب قبل و بعد از فرآیند جذب سطحی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۳</sup> استفاده شد.

### ۳.۲. آنالیز SEM

به منظور بررسی تغییرات سطحی نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ قبل و بعد از فرآیند جذب یون کادمیوم، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

<sup>1</sup> Stock solution

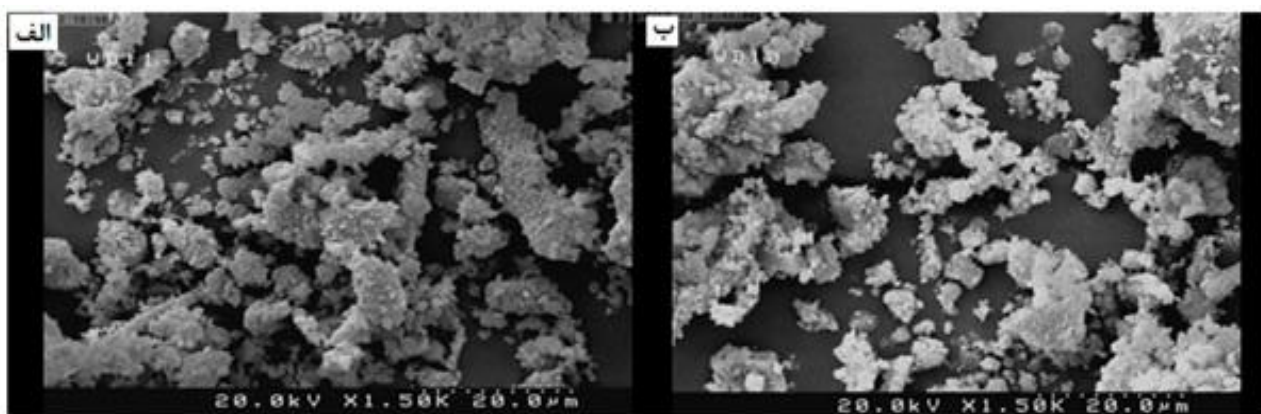
<sup>2</sup> Particle Size Analyser

<sup>3</sup> Scanning Electron Microscope

#### ۴.۲. آزمایش جذب ناپیوسته و تعیین شرایط بهینه

آزمایش جذب به صورت ناپیوسته و درون ارلن مایرهایی به حجم ۲۵۰ mL که حاوی ۱۰۰ mL محلول سنتزی کادمیوم بود، انجام شد. به منظور بررسی و تعیین مقدار بهینه pH اولیه محلول، pH اولیه نمونه‌ها به کمک محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و اسید استیک در محدوده‌های ۱۰-۲ تنظیم شد. پس از تنظیم pH اولیه نمونه‌ها، ۲ g/L جاذب به محلول‌ها با غلظت‌های اولیه ۱۰ mg/L کادمیوم اضافه شد و به مدت ۸۰ min، با سرعت ۲۰۰ rpm و در دمای ۳۰°C هم‌زده شد. سپس، محلول‌ها به وسیله کاغذ صافی فیلتر شده و حدود ۵ ml از آن‌ها به منظور تعیین میزان غلظت یون کادمیوم جذب شده مورد آنالیز قرار گرفت. پس از تعیین pH بهینه،

پارامترهای دیگر نیز در این حالت بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی سایر پارامترهای دیگر نظیر دوز جاذب (۱-۸g/L)، سرعت اختلاط (۲۰۰-۰ rpm)، غلظت اولیه یون کادمیوم درون محلول (۲۰ mg/L، ۱۵، ۱۰، ۳) و زمان تماس، به این صورت عمل شد که ابتدا pH نمونه‌ها در حالت بهینه به دست آمده تنظیم شد و سپس یکی از پارامترها را تغییر و سایر پارامترها را ثابت قرار داده و پس از تعیین شرایط بهینه برای هر متغیر، سایر پارامترها در شرایط بهینه تعیین شده، مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور تعیین غلظت یون کادمیوم جذب شده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل SpectrAA-10 Plus ساخت شرکت Varian استفاده گردید.



شکل ۲. تصاویر SEM از نانوجاذب مورد نظر قبل (الف) و بعد از جذب (ب)

محلول و W جرم ماده نانوجاذب هستند. در این مطالعه، میزان بازدهی جذب یون فلز کادمیوم در شرایط مختلف واکنش بر اساس معادله ۲ تعیین گردید:

$$\% \text{ Adsorbtion} = \frac{C_i - C_o}{C_i} * 100 \quad (2)$$

در معادله ۲،  $C_i$  و  $C_o$  به ترتیب مقدار غلظت اولیه و نهایی یون فلز کادمیوم در محلول آبی بعد از زمان تعادل است.

مقدار یون فلز جذب شده به وسیله نانوجاذب به ازای هر گرم جاذب از رابطه (۱) تعیین شد (Sheela *et al.*, 2012):

$$q_e = (C_i - C_e)V/W \quad (1)$$

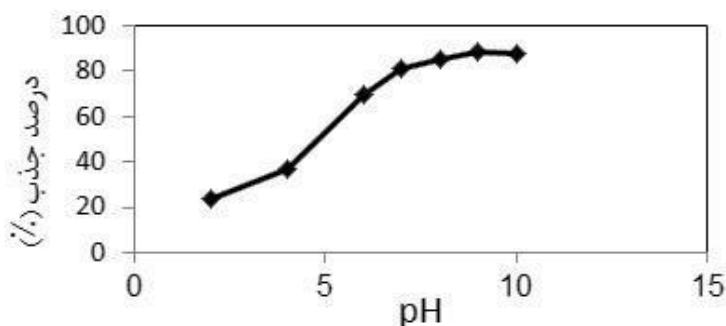
در رابطه ذکر شده  $q_e$  میزان ماده جذب شده به ازای هر گرم بیوجاذب بر حسب میلی گرم بر گرم در حال تعادل،  $C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت کادمیوم در تعادل بر حسب میلی گرم بر لیتر (mg/L)، V حجم

### ۳. نتایج

#### ۱.۳. اثر pH اولیه بر بازدهی جذب

pH ۱۰-۲ انجام شد. اثر pH بر درصد حذف یون کادمیوم به وسیله جاذب ذکر شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه نتایج به دست آمده و شکل ۳، با افزایش pH اولیه میزان حذف یون کادمیوم افزایش یافته است به گونه‌ای که pH بهینه برای نانوپوست تخم مرغ ۹ به دست آمد. بازدهی حذف یون کادمیوم در pH بهینه نانوپوست تخم مرغ ۸۸/۳۶٪ تعیین شد.

pH اولیه محلول‌های حاوی فلزات سنگین یکی از متغیرهای بسیار مهم در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب یون فلزات و مکانیزم جذب به pH اولیه محلول وابسته است (Hasan et al., 2008). بررسی اثر pH اولیه محلول بر بازدهی فرآیند جذب یون کادمیوم به وسیله نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ در محدوده



شکل ۳. اثر pH اولیه بر بازدهی جذب کادمیوم

(غلظت اولیه یون کادمیوم ۱۰ mg/L، دور همزن ۲۰۰ rpm، دما ۳۰ °C، زمان تماس ۸۰ min، دوز جاذب ۲ g/L)

جذب به وسیله نانوپوست تخم مرغ در شکل ۴ نشان داده شده است. بهترین بازدهی جذب یون کادمیوم برای نانوجاذب پوست تخم مرغ در ۲۰۰ rpm به دست آمد که بازدهی جذب برای نانوپوست تخم مرغ ۸۸/۳۶٪ تعیین شد.

#### ۲.۳. اثر سرعت اختلاط (هم‌زدن) بر بازدهی جذب

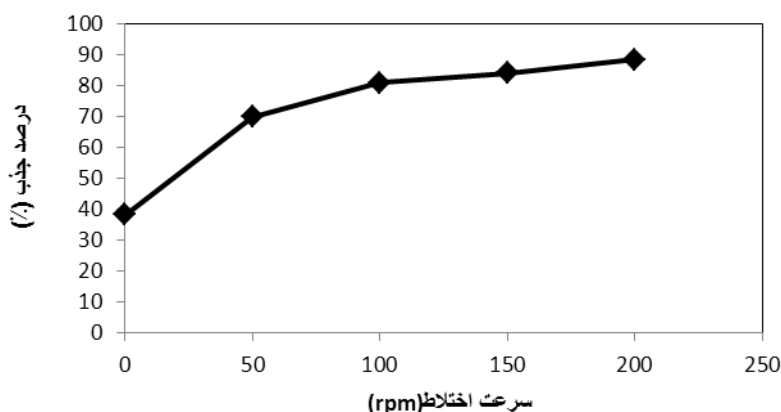
سرعت هم‌زدن محلول و آشفته کردن محلول یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب است زیرا آشفته‌گی محلول احتمال در تماس قرار گرفتن ماده جاذب با یون مورد نظر را افزایش می‌دهد و با افزایش تماس بین جاذب و یون مورد نظر بازدهی جذب افزایش می‌یابد (Dotto et al., 2011). به منظور بررسی سرعت اختلاط بر بازدهی فرآیند جذب، سرعت‌هایی در محدوده ۲۰-۲۰۰ rpm، در شرایط آزمایشگاهی شامل غلظت اولیه یون کادمیوم ۱۰ mg/L، زمان ۸۰ دقیقه، دمای ۳۰ °C، pH ۹ برای نانوپوست تخم مرغ و دوز جاذب ۲ g/L مورد بررسی قرار گرفت و برای هم‌زدن محلول از همزن مغناطیسی استفاده شد. اثر سرعت اختلاط بر بازدهی

#### ۳.۳. اثر دوز جاذب

مقدار جاذب استفاده شده پارامتر مهمی در فرآیند جذب است، زیرا این پارامتر ظرفیت جذب جاذب را در غلظت معینی از ماده جاذب شده، تعیین می‌کند (Bulut et al., 2007; Ahmad et al., 2009). به منظور بررسی اثر دوز جاذب‌های استفاده شده (۸-۱ گرم) برای حذف یون کادمیوم از محلول آبی، آزمایش در دمای

غلظت  $6 \text{ g/L}$  از نانوجاذب پوست تخم مرغ به دست آمد که در این حالت بازدهی حذف کادمیوم به وسیله جاذب تهیه شده از نانوپوست تخم مرغ  $96\%$  تعیین شد.

$30^\circ \text{C}$ ، سرعت اختلاط  $200 \text{ rpm}$ ، زمان تماس  $80 \text{ min}$ ، غلظت اولیه یون کادمیوم  $10 \text{ mg/L}$  و  $9 \text{ pH}$  برای نانو پوست تخم مرغ انجام شد که نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در



شکل ۴. اثر سرعت اختلاط بر بازدهی جذب کادمیوم

(غلظت اولیه یون کادمیوم  $10 \text{ mg/L}$ ، دما  $30^\circ \text{C}$ ، زمان تماس  $80 \text{ min}$ ، دوز جاذب  $2 \text{ g/L}$ ،  $9 \text{ pH}$  برای نانوپوست تخم مرغ ۹)



شکل ۵. اثر دوز جاذب بر روی درصد جذب کادمیوم

(غلظت اولیه یون کادمیوم  $10 \text{ mg/L}$ ، دما  $30^\circ \text{C}$ ، زمان تماس  $80 \text{ min}$ ، سرعت اختلاط  $200 \text{ rpm}$ ،  $9 \text{ pH}$  برای نانوپوست تخم مرغ ۹)

پایا بین فاز جامد و مایع دارد (Rafatullah *et al.*, 2009). به منظور مطالعه و بررسی اثر زمان تماس و غلظت اولیه یون کادمیوم، آزمایش در  $9 \text{ pH}$ ، دوز جاذب  $6 \text{ g/L}$ ، دمای  $30^\circ \text{C}$ ، سرعت اختلاط  $200 \text{ rpm}$ ، زمان تماس در محدوده  $150 \text{ min}$  -  $0$  و غلظت‌های مختلف از یون کادمیوم

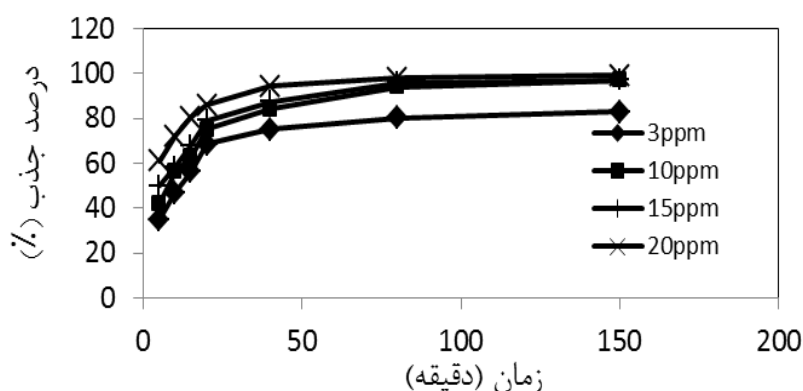
### ۴.۳. اثر غلظت اولیه یون کادمیوم و زمان تماس

#### بر بازدهی جذب

در فرآیندهای جذب ناپیوسته، غلظت اولیه یون فلزات درون محلول نقش کلیدی در ایجاد نیرو برای انتقال جرم

که نشان دهنده اشغال شدن سایت‌های فعال نانوجاذب به وسیله یون‌های کادمیوم و همچنین جذب از طریق نفوذ یون‌ها درون لایه‌های جاذب است. به منظور بررسی رفتار سینتیکی نانوجاذب تهیه شده پست تخم مرغ برای حذف یون کادمیوم از محلول آبی، از نتایج تعیین شده در این مرحله استفاده شد.

در شکل ۶ اثر غلظت اولیه یون کادمیوم در زمان‌های مختلف تماس نانوپوست تخم مرغ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که، زمان تعادل برای جذب یون کادمیوم در محلول به وسیله جاذب‌های تهیه شده از نانو پوست تخم مرغ ۴۰ دقیقه تعیین شد و پس از زمان مذکور درصد جذب به آرامی صورت گرفت



شکل ۶. اثر غلظت اولیه یون کادمیوم بر درصد جذب با استفاده از جاذب نانو ذرات پوست تخم مرغ (دما ۳۰°C، سرعت اختلاط ۲۰۰rpm، pH ۹، دوز جاذب ۶g/L)

در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان است. معادله سینتیکی مدل شبه مرتبه اول به صورت معادله (۳) است (Wang et al., 2009).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

معادله (۱) را می‌توان به صورت خطی هم نوشت که در معادله (۴) حالت خطی آن ذکر شده است (۱):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

در معادله ۲،  $q_e$  مقدار یون جذب شده در حالت تعادل (mg/g) به ازای هر گرم جاذب،  $q_t$  مقدار یون جذب شده (mg/g) به ازای هر گرم جاذب در هر زمان و  $K_1$  نرخ ثابت جذب (1/min) است. مقدار نرخ ثابت جذب  $K_1$ ، از رسم  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  تعیین می‌شود.

یکی دیگر از مدل‌های سینتیکی که بسیار پرکاربرد

### ۵.۳. مطالعات سینتیکی

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. مکانیسم فرآیند جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد. در این مطالعه به منظور بررسی رفتار سینتیکی و مکانیسم جذب کادمیوم به وسیله نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ از مدل‌های سینتیکی نظیر مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد. برای تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های سینتیکی مورد استفاده از ضریب همبستگی ( $R^2$ ) استفاده گردید.

مدل شبه مرتبه اول یکی از معادلاتی است که به طور گسترده برای توصیف رفتار سینتیکی جاذب در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است. در مدل شبه مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات

از مطالعات قبلی مورد استفاده قرار گرفته است. فرم خطی این معادله به صورت معادله (۷) است (Ho et al., 2006):

$$1/q_e = (1/k_L q_{\max}) 1/C_e + 1/q_{\max} \quad (7)$$

در معادله ذکر شده در بالا،  $C_e$  غلظت یون فلزی در حالت تعادل (mg/L) و  $q_e$  مقدار یون فلز جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب است. همچنین  $q_{\max}$  و  $k_L$  به ترتیب مقدار ظرفیت جذب سطحی (mg/g) و انرژی جذب (L/g) هستند که جزء ثابت‌های مدل لانگمویر به شمار می‌روند و به ترتیب با استفاده از اندازه گیری شیب و عرض از مبدأ معادله خطی لانگمویر  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  به دست می‌آیند.

از پارامترهای مهم و مؤثر دیگری که خصوصیات و ویژگی اصلی معادله لانگمویر را بیان می‌کند  $R_L$  است. مقدار  $R_L$  نشان دهنده حالت و چگونگی مدل ایزوترم جذب است. اگر  $R_L > 1$ ،  $R_L = 0$ ،  $R_L = 1$  و  $0 < R_L < 1$  باشد فرآیند به ترتیب به صورت نامطلوب، برگشت ناپذیر، خطی و مطلوب است (Mall et al., 2005). مقدار  $R_L$  با استفاده از معادله (۸) تعیین می‌گردد که به صورت زیر است:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

که در معادله (۸)،  $C_0$  (mg/L) غلظت اولیه یون کادمیوم درون محلول آبی است.

یکی دیگر از مدل‌های ایزوترمی که بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد، مدل ایزوترمی فرنللیچ است. این مدل، یک مدل تجربی است و قابلیت توصیف جذب ترکیبات آلی و غیر آلی به وسیله انواع جاذب‌ها را دارا است. فرم غیرخطی مدل ایزوترم فرنللیچ به صورت معادله (۹) است:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

فرم خطی این مدل به صورت معادله (۱۰) است که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفته است:

است، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است. معادله سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم به صورت معادله (۵) است (Ho et al., 2000):

$$t/q_t = (1/K_2 q_e^2) + 1/q_e(t) \quad (5)$$

در معادله ۳،  $K_2$  (g/mg.min) نرخ ثابت معادله شبه مرتبه دوم،  $q_e$  (mg/g) ماکزیم ظرفیت جذب و  $q_t$  (mg/g) مقدار جذب در زمان  $t$  (min) است. مقدار نرخ جذب اولیه نیز از معادله (۶) تعیین می‌گردد (Ho, 2004):

$$H = K_2 q_e^2 \quad (6)$$

مقدار  $q_e$  و  $K_2$  از رسم منحنی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  به دست می‌آیند به این ترتیب که مقدار  $q_e$  از شیب منحنی و  $K_2$  از عرض از مبدأ منحنی تعیین می‌گردند.

پارامترها و ثابت‌های مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای نانوجاذب پوست تخم مرغ در شرایط بهینه و برای غلظت‌های مختلف یون کادمیوم (۲۰ mg/L) و ۱۵، ۱۰، ۳ در جدول ۱ گزارش شده است و رابطه خطی بین پارامترهای آن‌ها در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی تعیین شده برای نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ، هر دو مدل توانایی بسیار خوبی در توصیف رفتار سینتیکی جذب یون کادمیوم به وسیله نانوپوست تخم مرغ را نشان دادند که البته مدل شبه مرتبه دوم توانایی بیشتری برای توصیف رفتار سینتیکی جاذب و داده‌های آزمایشگاهی نشان داد.

### ۶.۳. مطالعات تعادلی (ایزوترم)

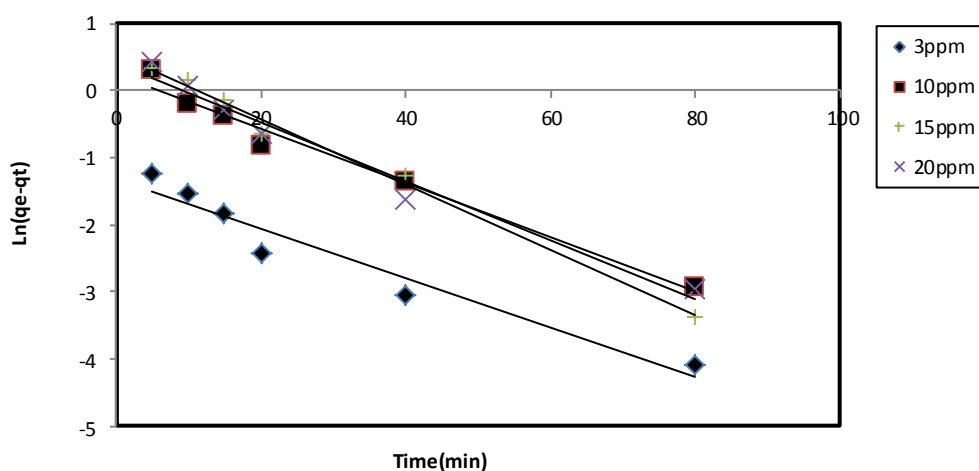
مدل‌های ایزوترم جذب معمولاً برای توصیف فرآیند جذب و مکانیسم آن مورد بررسی قرار می‌گیرند (Yadav et al., 2014). ایزوترم‌های لانگمویر و فرنللیچ دو ایزوترمی هستند که به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند (Febrianto et al., 2009). ایزوترم لانگمویر برای توصیف داده‌های آزمایشگاهی در بسیاری



مقدار  $1/n$  و عرض از مبدأ آن مقدار  $K_f$  را تعیین می‌کند. مقدار  $n$  در بسیاری از بررسی‌های انجام شده بین ۱ تا ۱۰ گزارش شده است. اگر مقدار  $n$  بسیار زیاد باشد نشان دهنده فعل و انفعالات زیاد بین جاذب و یون فلزی است و اگر مقدار  $n$  برابر با ۱ باشد نشان دهنده جذب خطی برای همه سایت‌های فعال جاذب است (Delle Site, 2001).

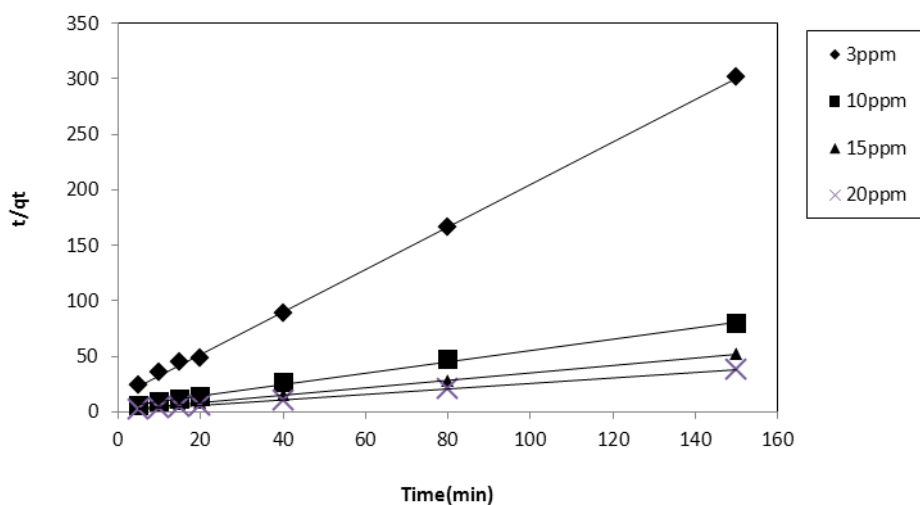
$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + 1/n \text{Ln}C_e \quad (10)$$

در اینجا  $q_e$ ، ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $C_e$ ، غلظت تعادلی یون کادمیوم درون محلول (mg/L)،  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های مدل فرندلیچ هستند که به ترتیب رابطه بین ظرفیت جذب و شدت جذب را نشان می‌دهند. برای تعیین پارامترهای  $1/n$  و  $K_f$  با استفاده از رسم  $\text{Ln}q_e$  در مقابل  $\text{Ln}C_e$  استفاده می‌گردد که شیب خط به دست آمده



شکل ۷. نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول

(شرایط: دما ۳۰ درجه سانتی گراد، pH ۹، سرعت هم‌زدن ۲۰۰rpm، دوز جاذب ۶ گرم بر لیتر)



شکل ۸. نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم

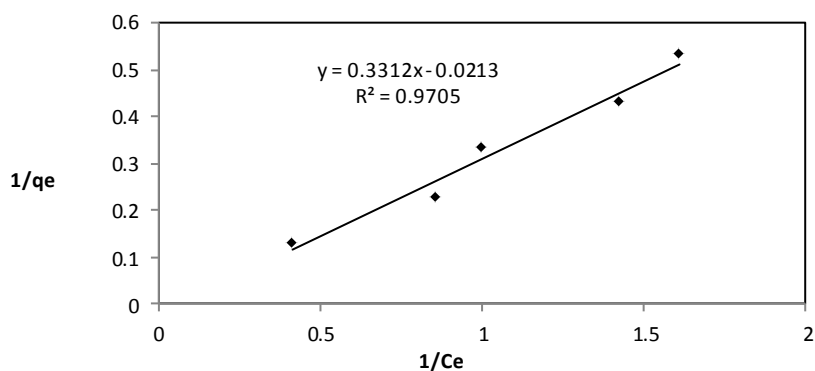
(شرایط: دما ۳۰ درجه سانتی گراد، pH ۹، سرعت هم‌زدن ۲۰۰rpm، دوز جاذب ۶ گرم بر لیتر)

جدول ۱. ثابت‌ها و ضریب همبستگی مدل‌های سینتیکی بررسی شده برای جذب یون کادمیوم در غلظت‌های مختلف با استفاده از نانوذرات پوست تخم مرغ

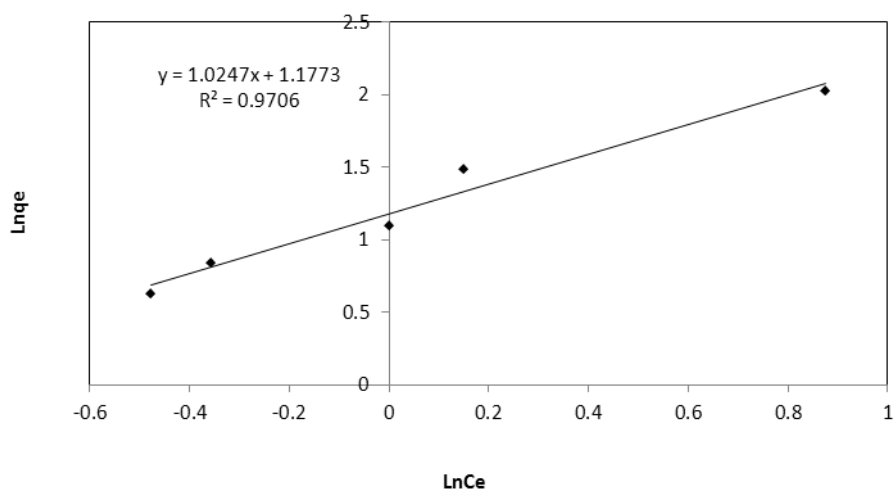
غلظت جزء جذب شونده (mg/L)				مدل سینتیکی
۲۰	۱۵	۱۰	۳	
				شبه مرتبه اول
۱/۵۱۷	۱/۷۶۸	۱/۲۸	۰/۲۶۸	$q_{e,cal}$ (mg/g)
۰/۰۴۴۲	۰/۰۴۹	۰/۰۴۰۴	۰/۰۳۶۷	$K_1$ (1/min)
۳/۹۶۴	۲/۹۰۴	۱/۹۴	۰/۴۹۸	$q_{e,exp}$ (mg/g)
۰/۹۷۵	۰/۹۹۲۵	۰/۹۷۷۸	۰/۹۴۱۳	$R^2$
				شبه مرتبه دوم
۴/۰۸	۳/۰۳۹	۱/۹۴	۰/۵۲۳	$q_{e,cal}$ (mg/g)
۰/۰۶۷	۰/۰۵۵	۰/۰۶۵	۰/۲۶۱	$K_2$ (g/mg.min)
۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۷	۰/۹۹۷۳	۰/۹۹۹۶	$R^2$
۱/۱۲	۰/۵۰۷	۰/۲۴۴	۰/۰۷۱	H (mg/g.min)
۳/۹۶۴	۲/۹۰۴	۱/۹۴	۰/۴۹۸	$q_{e,exp}$ (mg/g)

نانوجاذب مورد نظر با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فرن‌دلیچ، مشخص شد که هر دو مدل توانایی خوبی برای توصیف رفتار ایزوترمی نانوجاذب پوست تخم مرغ را دارند. مقدار ضریب همبستگی برای نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ با استفاده از مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ به ترتیب ۰/۹۷۰۵ و ۰/۹۷۰۶ تعیین شد که نشان می‌دهد در توصیف رفتار ایزوترمی جذب یون کادمیوم به وسیله نانوپوست تخم مرغ هر دو مدل توانایی توصیف بالایی دارند. قابل ذکر است که با توجه به مقدار  $R_L$  تعیین شده برای نانوجاذب ذکر شده در بالا، فرآیند جذب مطلوب است زیرا مقدار  $R_L$  به‌دست آمده برای نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ ۰/۶۱ به‌دست آمد.

در این بررسی به منظور مطالعه رفتار تعادلی فرآیند، آزمایش در شرایط غلظت اولیه یون کادمیوم ۱۰ mg/L، دمای  $30^{\circ}\text{C}$ ، زمان تماس ۸۰ min، سرعت اختلاط ۲۰۰ rpm، pH ۹ و دوز جاذب در محدوده ۵g/L-۱ انجام شد و سپس داده‌های تعادلی به‌دست آمده برای نانوجاذب با مدل‌های لانگمویر و فرن‌دلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب نمودار تعادلی لانگمویر و فرن‌دلیچ برای نانوجاذب ذکر شده در بالا نشان داده شده است. ثابت‌ها و پارامترهای مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ نیز در جدول ۲ برای نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ نشان داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی تعیین شده برای



شکل ۹. منحنی ایزوترمی لانگمویر برای جذب کادمیوم توسط نانو پوست تخم مرغ



شکل ۱۰. منحنی مدل ایزوترمی فروندلیچ برای جذب کادمیوم توسط نانو پوست تخم مرغ

جدول ۲. ثابت‌ها و پارامترهای مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب تهیه شده از نانوذرات پوست تخم مرغ

نانو جاذب	ثابت‌های ایزوترم	ایزوترم جذب
نانو پوست تخم مرغ	$K_L$ (L/g)	لانگمویر
۰/۰۶۴	$q_{max}$ (mg/g)	
۴۶/۹۴	$R_L$	
۰/۶۱	$R^2$	
۰/۹۷۰۵	$K_f$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	فروندلیچ
۳/۲۴۴	n	
۰/۹۷۵	$R^2$	
۰/۹۷۰۶		

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

فلزات سنگین درون محیط تجزیه ناپذیر بوده و می‌توانند برای بسیاری از گونه‌های جانوری خطرناک باشند. بنابراین حذف این فلزات از آب و فاضلاب به منظور سلامت عمومی و محیط زیست فرآیندی مهم محسوب می‌شود. در بررسی حاضر برای جذب و حذف یون فلز کادمیوم از محلول آبی از نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ استفاده گردید و پارامترهای مؤثر در جذب یون فلز کادمیوم نظیر pH، مقدار جاذب استفاده شده، مقدار غلظت اولیه یون کادمیوم موجود درون محلول، زمان تماس و سرعت هم‌زدن محلول مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف یون کادمیوم با استفاده از جاذب تهیه شده از نانوپوست تخم مرغ ۹۹/۱٪ تعیین شد که این بازدهی برای نانوپوست تخم مرغ در شرایط آزمایشگاهی نظیر دما ۳۰°C، سرعت اختلاط ۲۰۰ rpm، دوز جاذب ۶ g/L، غلظت اولیه یون کادمیوم درون محلول آبی ۲۰ mg/L و pH برای نانوپوست تخم مرغ ۹ تعیین شد. در pH های پایین غلظت یون هیدروژن درون محلول بالا است و این یون با یون‌های فلز کادمیوم درون محلول برای اشغال سایت‌های فعال جاذب رقابت می‌کنند و در صورت اشغال شدن سایت‌های فعال جاذب به وسیله یون هیدروژن، تعداد سایت‌های فعال برای قرار گرفتن یون کادمیوم کاهش می‌یابد و در نتیجه بازدهی جذب پایین است. با افزایش pH (>7) غلظت یون هیدروژن درون محلول کاهش می‌یابد و غلظت یون هیدروکسید (OH<sup>-</sup>) درون محلول افزایش می‌یابد، در نتیجه رقابت بین یون هیدروژن و یون کادمیوم کاهش می‌یابد و تعداد سایت‌های فعال بیشتری برای قرار گیری یون‌های فلز کادمیوم موجود است، در نتیجه بازدهی جذب افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش سرعت اختلاط محلول در محدوده ۲۰-۲۰۰ rpm، بازدهی جذب کادمیوم به وسیله جاذب‌ها افزایش یافت، زیرا با افزایش سرعت اختلاط و درهم کردن محلول احتمال تماس بین سایت‌های فعال جاذب و یون کادمیوم درون محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر این، با افزایش غلظت نانوجاذب استفاده شده میزان بازدهی جذب یون کادمیوم به وسیله

نانوجاذب افزایش می‌یابد، زیرا با افزایش دوز جاذب استفاده شده تعداد سایت‌های فعال برای قرار گیری یون فلز کادمیوم افزایش می‌یابد. بعد از ۶ g/L، درصد بازدهی جذب افزایش چندانی پیدا نکرد که می‌تواند ناشی از اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب باشد. همچنین، با افزایش غلظت اولیه یون کادمیوم و زمان تماس، بازدهی افزایش می‌یابد زیرا با افزایش غلظت یون کادمیوم نیروی لازم برای انتقال جرم بین فاز جامد و مایع به خوبی فراهم می‌شود. با افزایش زمان تماس نیز میزان بازدهی جذب افزایش پیدا می‌کند که سرعت جذب یون کادمیوم به وسیله نانوجاذب در زمان‌های اولیه با سرعت بیشتری صورت گرفت که ناشی از جذب یون کادمیوم به وسیله سایت‌های فعال جاذب است. زمان تعادل برای جذب یون کادمیوم در محلول به وسیله جاذب‌های تهیه شده از نانوپوست تخم مرغ ۴۰ دقیقه تعیین شد و پس از زمان مذکور درصد جذب به آرامی صورت گرفت که نشان دهنده اشغال شدن سایت‌های فعال نانوجاذب به وسیله یون‌های کادمیوم و همچنین جذب از طریق نفوذ یون‌ها درون لایه‌های جاذب است. علاوه بر این، میزان جذب برای غلظت‌های مختلف از یون کادمیوم در زمان‌های بعد از ۵۰ دقیقه میزان افزایش جذب خیلی کم بوده به طوری که از زمان ۸۰ دقیقه به بعد تغییری در افزایش میزان جذب مشاهده نشد.

در این مطالعه به منظور بررسی رفتار سینتیکی فرایند جذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد، که با استفاده از مقادیر ضریب همبستگی به دست آمده برای هر دو مدل نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم توانایی بیشتری در توصیف رفتار سینتیکی جاذب دارد. همچنین، برای بررسی رفتار تعادلی از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فرندلیچ استفاده گردید و مقدار ضریب همبستگی برای نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ با استفاده از مدل لانگمیر و فرندلیچ به ترتیب ۰/۹۷۰۵ و ۰/۹۷۰۶ تعیین شد که نشان می‌دهد در توصیف رفتار ایزوترمی جذب یون کادمیوم به وسیله نانوپوست تخم مرغ هر دو مدل توانایی توصیف بالایی دارند. قابل ذکر است که با توجه به مقدار  $R_L$  تعیین شده

به وسیله نانوجاذب ذکر شده و همچنین ضریب همبستگی تعیین شده با استفاده از مدل‌ها، نانوذرات پوست تخم مرغ می‌توانند به عنوان نانوجاذب طبیعی و کم هزینه در حذف یون کادمیوم مورد استفاده قرار گیرند.

برای نانوجاذب ذکر شده در بالا، فرآیند جذب مطلوب است زیرا مقدار  $R_L$  به دست آمده برای نانوجاذب تهیه شده از پوست تخم مرغ  $0/61$  به دست آمد. بنابراین با توجه به درصد بازدهی جذب یون کادمیوم

## References

- Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., Chii, Y.Y., Siddique, B.M., 2009. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. *Desalination* 247, 636–646.
- Aksu, Z., İsoğlu, İ.A., 2005. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry* 40, 3031-3044.
- Barros, A. J. M., Prasad, Sh., Leite, V.D., Souza, A. G., 2007. Biosorption of heavy metals in upflow sludge columns. *Bioresource Technology* 98, 1418-1425.
- Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H., 2007. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials* 144, 300–306.
- Chakraborty, Sh., Mukherjee, A., kumar das, T., 2013. Biochemical characterization of a lead-tolerant strain of *Aspergillus foetidus*: An implication of bioremediation of lead from liquid media. *International Biodeterioration & Biodegradation* 84, 134-142.
- Delle Site, A., 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30, 187-439.
- Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2011. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 187, 164-170.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* 50, 132-140.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- Hana, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., Shi, J., 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1569–1576.
- Hasan, Sh., Ghosh, T.K., Viswanath, D.S., Boddu, V.M., 2008. Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 152, 826-837.
- Ho, Y.S., McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 34, 735–742
- Ho, Y.Sh., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171-177.
- Ho, Y.Sh., Ofomaja, A.E., 2006. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal* 30, 117-123.
- Jagtap, S., Thakre, D., Wanjari, S., Kamble, S., Labhsetwar, N., Rayalu, S., 2009. New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 280-290.
- Kaewsarn, P., Yu, Q., 2001. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pretreated biomass of marine alga *Padina* sp., *Environmental Pollution* 112, 209–213.
- Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., Çelik, A., 2008. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Technology* 99, 492-501.
- Kumar, A., Addagalla Venkata, Naif A. Darwish, Nidal Hilal, 2009. Study of various parameters in the biosorption of heavy metals on activated sludge. *World Appl Sci J* 5.Special Issue for Environment, 32-40.

- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., Zhou, J., 2007. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *Journal of Hazardous Materials* 141, 163-167.
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., Shao, W., 2008. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects* 317, 512-521.
- Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., de Vicente, M.E.S., 2006. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142, 264-273.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2005. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials B* 127, 120-128.
- Mall, I.D., Srivastava, V.Ch., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 264, 17-28.
- Özcan, A., Özcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., 2005. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials* 124, 200-208.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2009. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Hazardous Materials* 170, 969-977.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M., 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 149, 283-291.
- Sari, A., Tuzen, M., 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1004-1011.
- Sharma, Y.C., 1995. Economic treatment of cadmium(II)-rich hazardous waste by indigenous material. *Journal of Applied and Interface Science* 173, 66-70.
- Sheela, T., Nayaka, Y.A., 2012. Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 191, 123-131.
- Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials B* 95, 137-152.
- Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 151, 1-8.
- Srivastava, V.Ch., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2006. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Hazardous Materials*, 134, 257-267.
- Vijayaraghavan, K., Jegan J.R., Palanivelu K., Velan M., 2004. Copper removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva reticulata*. *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 7, pp. 47-54.
- Wang, Y., Tang, X., Chen, Y., Zhan, L., Li, Z., Tang, Q., 2009. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. *Journal of Hazardous Materials* 172, 30-37.
- Yadav, S.K., Singh, D.K., Sinha, Sh., 2014. Chemical carbonization of papaya seed originated charcoals for sorption of Pb(II) from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 9-19.
- Yin, J., Blanch, H.W., 1989. A bio-mimetic cadmium adsorbent: design, synthesis, and characterization. *Biotechnology and Bioengineering* 34, 180-188.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., 2001. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption— removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials B* 84, 83-94.
- Zhang, Y., Banks, Ch., 2006. A comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research* 40, 788 - 798.
- Zhu, B., Fan, T., Zhang, D., 2008. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials* 153, 300-308.