سنتز سبز نانو کامپوزیت منگنز/سپیولیت و کارایی آن در حذف نیکل از محلول‌های آبی

آیدین حسن آقائی [۱*]، حانیه عباسلو [۲]، سمیه بختیاری [۳]

۱*- کارشناسی ارشد بخش مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان ایران

۲- دانشیار بخش مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان ایران

۳- استادیار بخش مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان ایران

* ایمیل نویسنده مسئول: aydinhasanaghaie@gmail.com

تاریخ دریافت : ۹۹/۰۳/۰۱ تاریخ پذیرش : ۹۹/۰۴/۲۹

چکیده

یکی از عوامل آلوده‌کننده آب فلزات سنگین هستند که مقادیر بیش از حد آنها باعث ایجاد مشکلاتی برای سلامت انسان و محیطزیست می‌شود. در مطالعه حاضر با استفاده از عصاره‌های گیاهان بابونه و چای سبز به‌عنوان احیاکننده منگنز در ترکیب با رس سپیولیت، جاذب‌هایی ساخته‌شد و اثر پارامترهایی مانند قدرت یونی، pH و مقدار جاذب بررسی‌شد. جاذب‌های ساخته‌شده با آنالیز FESEM بررسی شدند و ذرات منگنز در اندازه نانو روی سپیولیت مشاهده‌شد. طبق نمودار آنالیز عنصری مقادیر بالای Si و Al بیانگر رس سپیولیت و Mn مشاهده‌شده بیانگر اصلاح‌شدن رس توسط منگنز بودند. آنالیز XRF جاذب‌ها نشان‌داد که با افزوده‌شدن منگنز به کانی سپیولیت مقدار سیلیسیم کاهش و مقدار منگنز افزایش یافته‌است. نتایج به‌دست‌آمده از مطالعات جذب نشان‌داد که با افزایش pH، راندمان حذف نیکل افزایش یافته‌است. بیش‌ترین مقدار جذب یون نیکل توسط جاذب احیاشده با عصاره بابونه، به مقدار ۸/۶۴ میلی‌گرم بر گرم صورت‌گرفت. مقدار جذب یون فلز سنگین نیکل با غلظت اولیه آن در محلول نسبت عکس دارد. نتایج نشان داد که میزان جذب نیکل با مقدار جاذب در محلول رابطه‌ی مستقیم دارد؛ اما هنگامی که مقدار جاذب از ۱ گرم به ۲ گرم و سپس به ۵ گرم افزایش یافت، تاثیر چندانی در روند جذب نیکل مشاهده‌نشد.

کلمات کلیدی

"نانو کامپوزیت" ,"منگنز" ,"احیا سبز" ,"فلز سنگین" ,"حذف آلودگی"

Green synthesis of Mn/Sepiolite nanocomposite and investigation of its efficiency for removal of Nickel from aqueous solutions

Aydin Hassanaghaei[1 *], Hanie Abbaslou[2], Somayeh Bakhtiari[3]

*1. Graduate Department of Civil Engineering, Sirjan University of Technology, Sirjan, Iran

2. Associate Professor Department of Civil Engineering, Sirjan University of Technology, Sirjan, Iran

3. Assistant Professor Department of Civil Engineering, Sirjan University of Technology, Sirjan, Iran

*Email Address: aydinhasanaghaie@gmail.com

Abstract

One of the factors contributing to the water pollution is heavy metals that excessive amounts of them cause problems for human health and the environment. In the present study, herbal extracts of Chamomile and Green tea as a manganese reducing agents were used to prepare adsorbents of sepiolite clay compounds and the effect of pH, ionic strength and adsorbent amount were investigated. Adsorbents were analyzed by FE-SEM and Nano-Mn were observed on surfaces. High amounts of Mn along with Si and Al revealed the modification of clay soil. XRF results demonstrated that adding Mn to sepiolite clay soil lead to reducing Mn amount. The results showed that with increasing pH, nickel removal efficiency increased. The highest amount of Ni ion adsorption was obtained by chamomile absorbent (8.64 mg/g). The adsorption values of heavy metal ion of Ni with its initial concentration is in the reverse trend. The results demonstrated that the adsorption rate of Ni in the solution has a straight relation with the amount of adsorbent, but there was no significant effect on the Ni adsorption when the amount of adsorbent is increased from 1 gram to 2 grams and then 5 g.

Keywords

“Nanocomposite”, “Manganese”, “Green reduction”, “Heavy metal”, “Contamination removal”

۱- مقدمه

آب یکی از مهترین مواد روی زمین است و همه گیاهان و حیوانات برای زنده ماندن به آن نیاز دارند. آلودگی آب یکی از مشکلات و چالش‌های مهم دنیا و ایران است. (پورکیوانی نرگور، ۱۳۹۱). عمده آلاینده‌های آلی آب عبارتند از مواد شوینده، پساب صنایع غذایی، حشره‌کش‌ها، مواد نفتی، آلاینده‌های معدنی اصلی آب شامل اسیدیته ناشی از پساب صنایع، آمونیاک، کودهای شیمیایی، فلزات سنگین می‌باشند. منشاء ورود فلزات سمی به آب می‌تواند فاضلاب‌های شهری و پساب‌ها و زباله‌های صنعتی باشد (Brahman et al., 2013). نیکل در بیکینگ پودرها، پروتزهای دندانی، دود اگزوز خودروها، پسماندهای صنعتی، غذاهای فرآوری شده، کودها و روغن‌های هیدروژنه موجود می‌باشد. نیکل یکی از عمومی‌ترین فلزات سنگین در آب‌های سطحی می‌باشد. ورود منابع آلوده شهری ممکن است این مقادیر را بیش از پنج برابر حالت عادی افزایش دهد. مقادیر کم نیکل برای تولید سلول‌های قرمز خون در بدن انسان نیاز می‌باشد. هرچند در مقادیر بالا می‌تواند سمی باشد. به‌نظر می‌رسد نیکل در کوتاه مدت مشکلاتی ایجاد نمی‌کند، اما در طولانی مدت می‌تواند باعث کاهش وزن بدن، صدماتی به قلب، کبد، تحریک و حساسیت بالا شود (Benko et al., 1983). سمیت نیکل به صورت آلرژی، سرطان و اختلالات تنفسی دیده می‌شود . خاک رس از مهم‌ترین و قدرتمندترین مواد موجود در طبیعت محسوب می‌شود که از خواص بی‌شماری برخوردار هستند که همین خاصیت توجیهی برای کاربرد فراوان آن در مشاغل صنعتی محسوب می‌شود. خواصی مانند ریزدانه بودن، جذب آب و تورم، روانگرایی، خاصیت خمیری، و انقباض در حالت خشک از ویژگی‌های مهم رس‌ها هستند (Meyer, 1934; Grim, 1939) که با توجه به مقدار مصرفی و محل استفاده این ویژگی‌ها می‌تواند در جهت بهبود و تقویت خواص مهندسی استفاده شود و یا خسارت و مشکلات جبران‌ناپذیری را به وجود آورند. کانی سپیولایت به طور عمده در محیط‌های شور با pH قلیایی و فعالیت زیاد سیلیسیم ولی فعالیت بسیار کم آلومینیم تشکیل می‌شود (Singer, 1989). به دلیل ویژگی‌های ساختاری، کانی سپیولیت ویژگی‌های منحصربه‌فردی داشته که از آن جمله می‌توان به تخلخل و سطح ویژه زیاد، جذب‌کنندگی قوی و ویژگی‌های رئولوژیکی خاص این کانی اشاره کرد (حجتی و خادمی، ۱۳۹۲). سپیولیت توانایی قابل توجهی برای جذب یون‌هایی مانند مسی، روی، کادمیم، کبالت و سرب از محلول های آبی دارد. پارامترهایی مانند pH، قدرت یونی محلول، اندازه و غلظت یون فلزی ، همچنین غلظت سایر گونه های جذب شونده و لیگاندها و درجه حرارت نقش اصلی را در فرآیند جذب ایفا می کنند. تاکنون روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای حذف فلزات سنگین مطرح شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش جذب سطحی روشی موثر و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین می‌باشد (مرشدی و صدوق،۱۳۹۲). در سال‌های اخیر روش سنتز سبز با استفاده از عصاره گیاهان توجه بیشتری را نسبت به روش‌های فیزیکی و شیمیایی به خود اختصاص داده‌است. سنتز سبز، ساده، کم‌هزینه، غیرسمی، سازگار با محیطزیست و کارآمد برای بهره‌برداری هستند. سنتز نانو ذرات مختلف مانند منگنز (nZVMn)[1] با مواد شیمیایی در یک سیستم تحت محیط خنثی انجام می‌شود (Dada et al., 2014). با توجه به مقدمه ذکر شده اهداف تحقیق حاضر عبارت‌اند از: بررسی ساخت نانو ذرات منگنز صفر ظرفیتی با استفاده از روش سبز و شناسایی آن، ارزیابی پوشش‌دار کردن کانی رس سپیولیت با نانو ذرات منگنز صفر ظرفیتی و شناسایی آن‌ها و آنالیز اثر عواملی نظیر غلظت اولیه، pH و قدرت یونی بر توانایی جذب عنصر سنگین کاتیونی (نیکل) توسط موثرترین جاذب در پالایش نیکل از محلول‌های آبی.

۲- روش انجام تحقیق

در این مطالعه، آزمایشات حذف نیکل از محیط آبی با کاربرد دو جاذب که از سپیولیت اصلاح شده با منگنز که توسط عصاره های گیاهی احیا شدند مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت جاذب از مواد شیمیایی شامل نیترات منگنز $Mn(NO_3)_2$ ، $AgNo_3$ و مواد گیاهی شامل برگ گیاه بابونه شیرازی و چای سبز تجاری برند بارمال استفاده شد. رس سپیولیت استفاده شده در این تحقیق از معدن فریمان خراسان رضوی به دست آمده که پس از آسیاب شدن از الک شماره ۲۰۰ رد شده است. محلول استوک برای انجام آزمایشات جذب از $NiCl_2$ که با نمک $CaCl_2$ در آب مقطر دوبار تقطیر ساخته شده است. کلیه مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از برند مرک و نوع آزمایشگاهی بوده‌اند.

- **شناسایی رس**

در این تحقیق به منظور شناسایی رس از آنالیزهای دستگاهی ذیل استفاده گردید:

- تفرق اشعه ایکس (XRD[2])
- فلورسانس اشعه ایکس (XRF[3])
- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM[4])

- **ساخت جاذب**

- تهیه عصاره‌ی گیاهی

ابتدا گیاه خشک شده مورد نظر الک شد تا ذرات درشت (مثل چوب) از آن حذف شود و سپس شسته شده و گرد و غبار آن حذف شد. گیاه و آب مقطر را با نسبت یک به یک مخلوط کرده و روی شعله قرار داده شد. از زمان رسیدن به نقطه‌ی جوش، بایستی به مدت بیست دقیقه گیاه و آب در حال جوشیدن باشد. سپس از کاغذ صافی عبور داده شد و برای حذف تمام ذرات معلق، سانتریفیوژ گردید. عصاره‌های گیاهی در ساخت جاذب برای احیاء منگنز و ساخت نانو ذرات صفر ظرفیتی آهن به کار می‌روند. استفاده از گیاه به این منظور، باتوجه به سهم خود در کاهش هزینه‌ها برای دفع پسماند و برای کمک به حفاظت از محیطزیست، مناسب می‌باشند. در این تحقیق کارایی و ظرفیت دو گیاه ارزان قیمت و قابل دسترس در احیای منگنز جهت حذف آلاینده‌های خطرناک مانند فلزات سنگین از محیط‌های آبی گردآوری و مورد مقایسه قرار گرفته اند.

- فعال سازی رس

سپیولیت فعال شده با اسید(ASP)[5]، با قراردادن ۴۰ گرم سپیولیت در ۲۰۰ میلی لیتر از محلول ۴مولار HCl و تکان‌دادن آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق آماده گردید. بخش جامد توسط سانتریفیوژ کردن از مخلوط جدا شد و تا زمانی که کل یون Cl خارج گردد، با آب مقطر شستشو داده شد. برای اطمینان از آزاد شدن و خروج کامل یون Cl، هر

1. Nano Zero Valent Manganese

۲. X-ray Diffraction

۳. X-ray Flurecence

4 · Field Emission Scanning Electron Microscope

5 . Acid active sepiolite

بار پس از سانتریفیوژ، بخش مایع را با چند قطره از محلول نقره نیترات ۰/۰۱ مولار تست شد؛ اگر پس از ریخته شدن محلول نقره نیترات، مایع به رنگ سفید (رسوب کلرید نقره) تغییر رنگ پیدا کرد، بدین معنی است که هنوز یون کلر وجود دارد و باید به شستشو ادامه داده شود. نمونه جاذب بدست آمده در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شد و سپس در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه گردید.

- تهیه کامپوزیت رس و منگنز

سپیولیت فعال شده با اسید به ۱۵۰ میلی لیتر از محلول $MnCl_2.4H_2O$ با غلظت ۰/۱ مولار افزوده شد و به مدت یک شب در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی، مخلوط گردید. سپس عصاره‌های گیاهی جهت ایجاد محیط احیایی به صورت قطره قطره و در حالیکه مخلوط به‌شدت هم میخورد به آن اضافه شد. در این مرحله کلرید منگنز، به منگنز صفر احیا می‌شود. ذرات سپیولیت به رنگ سیاه در آمده و مخلوط به مدت نیم ساعت همزده‌شد. سپس بخش جامد توسط روش صاف کردن در خلا جداشد، چندین بار با آب مقطر و الکل شسته‌داده‌شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت یک شبانه روز خشک شد. منگنز به منظور اصلاح کردن رس سپیولایت جهت ترکیب با عصاره‌های گیاهی استفاده می‌شود.

- شناسایی نانوذرات ساخته شده

پس از سنتز نانوذرات به‌منظور مشخصه‌یابی و اطمینان از سنتز مناسب جاذب‌ها، مطالعات دستگاهی انجام خواهد شد. جهت بررسی مورفولوژی نانوذرات منگنز صفر ظرفیتی، رس و رس پوشش‌دار شده با نانوذرات منگنز صفر ظرفیتی از میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی در اندازه نانو و میکرون (FESEM) استفاده خواهدگردید. ساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های به‌دست آمده به‌ترتیب با استفاده از XRD و XRF نیز تعیین گردید.

- مطالعات جذب

جذب سطحی، فرایند جذب اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در یک مایع یا گاز در تماس با یک سطح جامد است. این جذب به‌وسیله‌ی نیروهای چسبندگی و همدوسی روی می‌دهد. جذب سطحی با نیروهای سست بلندبرد مانند نیروی واندروالسی آغاز و با نیروهای نیرومند کوتاه‌برد مانندیونی و فلزی پایان می‌یابد. بایستی توجه داشت که نیروی کووالانسی همراه با واکنش شیمیایی‌ست و نه تنها در سطح، بلکه در توده ماده نیز عمل می‌کند و بنابراین جزو نیروهای جذب سطحی نیست. هرچه اختلاف دمای بین سطح جامد و مواد جذبی بیشتر باشد، جذب زودتر روی می‌دهد؛ زیرا انرژی گرمایی مواد، نیروی محرکه جذب روی سطح است. واجذب در واقع عکس عمل جذب است. توانایی خارج کردن جذب شونده از جاذب میزان واجذب جاذب را مشخص می‌سازد.

- هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب معادلات ریاضی یا تجربی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش بینی میزان جذب و تحرک بعضی از ترکیبات در خاک به‌کار می‌روند (Limousin et al., 2007). شکل و پارامترهای یک همدما می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد نوع و شدت برهم‌کنش جذب کننده و جذب شونده در اختیار ما قراردهد. معادلات متعددی جهت بیان رابطه بین مقدار جذب یک ترکیب به‌وسیله فاز جامد و غلظت آن در محلول در حالت تعادل مورد استفاده قرار می‌گیرد که معروف‌ترین آن‌ها معادلات لانگمویر (ریاضی) و فروندلیچ (تجربی) می‌باشند.

$$\frac{1}{bq_m} + \frac{c_e}{q_m} = \frac{c_e}{q_e} \qquad (۱)$$

که در این معادله:

q_e : مقدار یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g).

Ce : غلظت باقی‌مانده فلز در محلول در حالت تعادل (mg/L).

q_m : حداکثر مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل(mg/g). و b نشان دهنده ثابت لانگمویر است.

مدل ایزوترمی فروندلیچ در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (۲)$$

Ce : غلظت باقی‌مانده فلز در محلول در حالت تعادل (mg/L).

q_e : مقدار یون فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل (mg/g).

n : ثابت تعادل فروندلیچ که نشان‌دهنده انرژی پیوندهای بین فلز و جاذب است و بعد ندارد.

K_F : ثابت ایزوترم فروندلیچ که نشان‌دهنده قدرت جذب است (mg/g).

- جذب نیکل توسط جاذب‌های سنتز شده

ابتدا محلول مادر (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از نمک عنصر سنگین نیکل ($NiCl_2$) تهیه گردید و سپس از این محلول، محلول‌های مورد نیاز (غلظت‌های ۱۰۰،۸۰،۶۰،۴۰،۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) ساخته شدند. همدماهای جذب عناصر سنگین بر روی جاذب‌ها با استفاده از روش Batch Equilibrium تعیین گردیدند. در این روش ۰/۱ گرم از جاذب با ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده با غلظت مشخص بعد از انتقال به لوله‌های سانتریفیوژ (فالکون)، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان۲۴ ساعت تکان داده‌شدند. پس از تعادل، محلول‌ها سانتریفیوژ شده و بعد از صاف کردن محلول رویی، مقدار عناصر سنگین جذب شده از تفاوت بین غلظت اولیه این عناصر و غلظت نهایی موجود در محلول محاسبه گردیدند. برای تنظیم pH در محدوده مورد نظر از محلول سود (NaOH) ۰/۱ مولار و HCL ۰/۱ مولار استفاده شد. برای مقایسه جذب نیکل در قدرت یونی‌های متفاوت محلول‌های ۰/۳ و ۰/۰۳ مولار از نمک $CaCl_2$ استفاده شد و سپس محلول استوک ساخته‌شد. اندازه‌گیری مقدار عناصر سنگین توسط دستگاه جذب اتمی Perkin Elmer-800 صورت پذیرفت. در این آزمایش از یک شاهد که در واقع تیمار بدون عناصر سنگین است، نیز استفاده گردید. برای هر سطح، یک نمونه شاهد بدون جاذب هم لازم است. هر آزمایش در دو تکرار انجام شد. سپس داده‌های به‌دست آمده، با استفاده از هم‌دماهای جذب سطحی پردازش شدند.

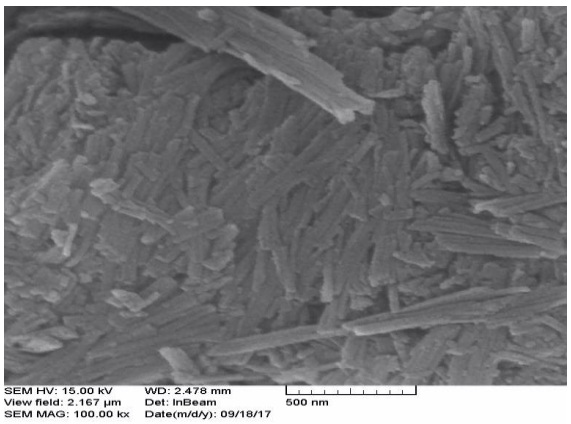
۳- نتایج

- **شناسایی رس**
- نتایج SEM-FESEM

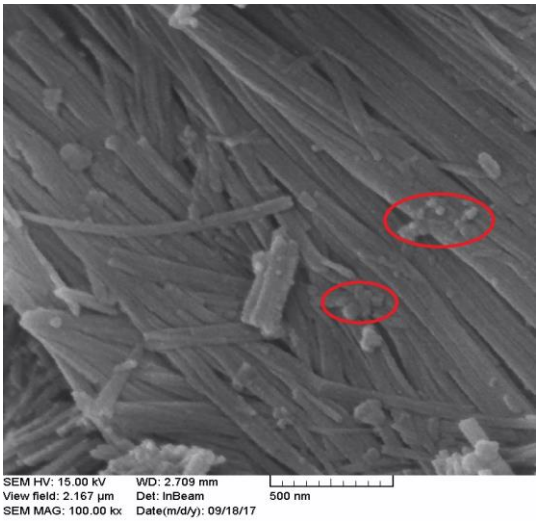
طبق شکل ۱ رس‌های فیبری سپیولیت مشخص و ذرات منگنز تولیدی در اندازه نانو (شکل‌های ۲ و ۳) می باشند. طبق نمودار آنالیز عنصری میکروسکوپ الکترونی عبوری (EDAX) (شکل ۴) مقادیر بالای Si و Al بیانگر رس سپیولیت و مقادیر بالای Mn بیانگر اصلاح شدن

رس توسط منگنز می باشد. با توجه به نتایج آنالیز عنصری مشخص شد که ذرات مشخص شده در شکل مربوط بـه ذرات منگنـز بـا ابعـاد نـانو هستند.

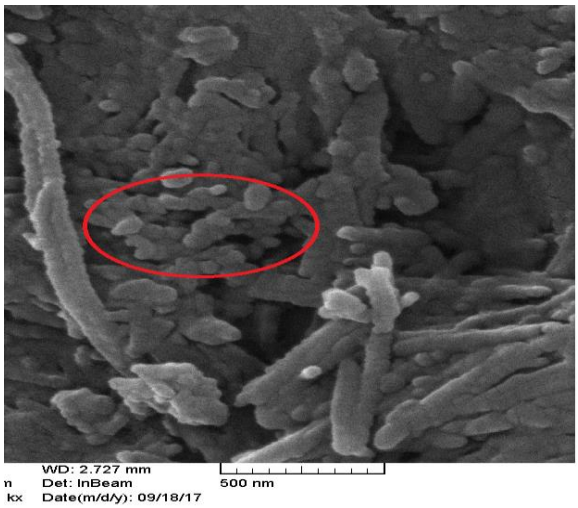
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از رس سپیولیت



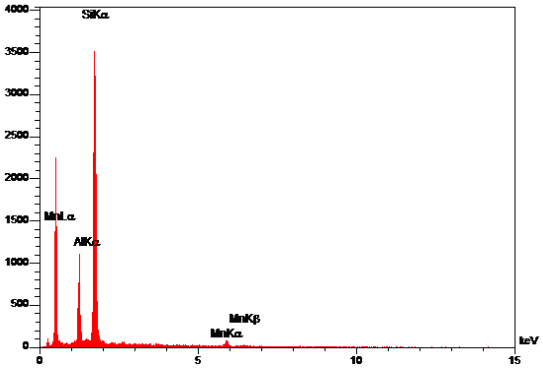
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از رس اصلاح شده با ترکیب منگنز و با استفاده از عصاره گیاه بابونه



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از رس اصلاح شده با ترکیب منگنز و با استفاده از عصاره‌ی گیاه چای سبز



شکل ۱- نتایج EDAX ناحیه حضور منگنز در تصویر ۳



- نتایج XRF

کانی سپیولیت یک سیلیکات منیزیم‌دار می‌باشد؛ همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، دارای سیلیسیم و منیزیم بالایی می‌باشد. بـا اضـافه کردن منگنز، مقدار منگنز افزایش و سیلیسیم کاهش یافته‌است.

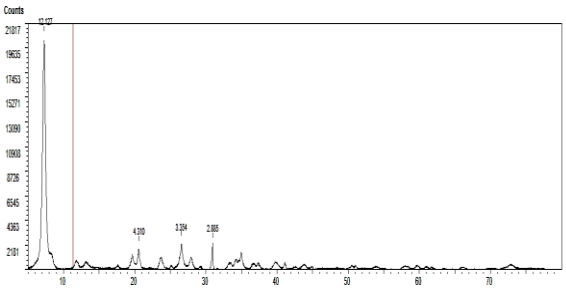
جدول ۱- نتایج عناصر اکسیدی (درصد) فلورسانس اشعه ایکس (XRF) جاذب‌های مختلف

*نمونه	SpGnZVM	SpChZVM	ASP
SiO_2	۶۷/۹۹	۷۵/۶۷	۹۰/۰۵
Al_2O_3	۰/۶۴	۰/۵۱	۵/۵
Fe_2O_3	۰/۶۴	۱/۰۴	۱/۳۵۴۷
CaO	۰/۴۳	۰/۴۴	۰/۱۴
Na_2O	۰/۳۳	۰/۰۷	۰/۱۳
MgO	۱۰/۷۱	۱۰/۵۷	۷/۲۴
K_2O	۰/۹۰	۰/۲۲	۰/۰۲
TiO_2	۰/۲۸	۰/۳۷	۰/۴۴
MnO	۸/۸	۶	۰/۰۲
MnO	۰/۲۵	۱/۹۸	۰/۰۲
LOI	–	–	–
Cl	۲	۱	–
SO_3	۷	۲	–

*۱-نمونه ساخته شده توسط گیاه چای سبز، ۲-نمونه ساخته شده توسط گیاه بابونه و ۳- خاک سپیولیت

- نتایج XRD

آنالیز نیمه کمی تفرق اشعه ایکس سپیولیت نشـان داد کـه حـاوی ۸۶ درصد کانی سپیولیت، ۱۱ درصد دولومیت و کمتر از ۳ درصد مسکویت می باشد (شکل ۵).

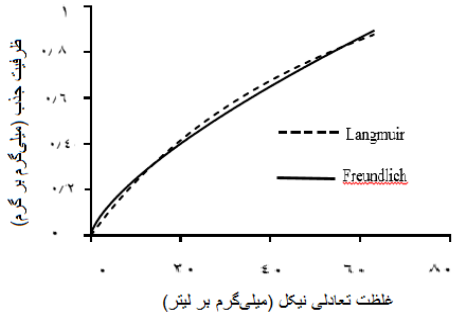


شکل ۵- گراف تفرق اشعه ایکس خاک سپیولایت

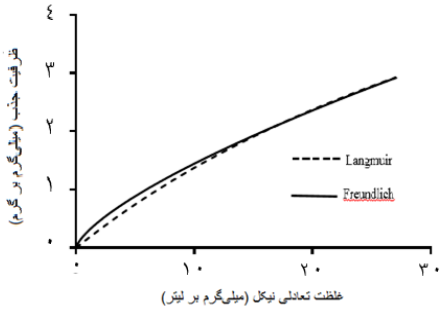
- **جذب نیکل**

شکل‌های ۶ تا ۹ جذب نیکل توسط جاذب‌هـای SpGnZVM، SpChZVM را در قـدرت یـونی هـای مختلـف بـه صـورت

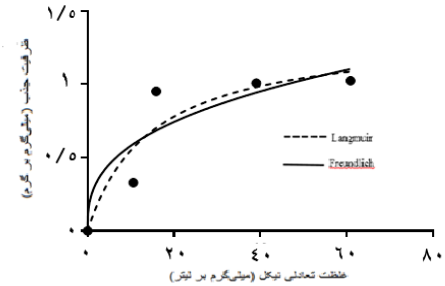
غیرخطی توسط مدل‌های فروندلیچ و لانگمـویر نشـان مـی‌دهنـد. براساس نمودارهای ترسیم شده توسط نرم افزار Prism، مشـاهده می‌شود که هرچه مقادیر ci (غلظت اولیـه) افـزایش یافتـه اسـت، میزان جذب بر روی جاذب نیز بالاتر رفته‌است.



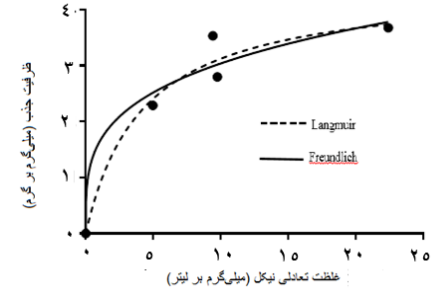
شکل ٦- برازش داده های حاصل از جذب نیکل توسط جاذب SpGnZVM توسط مدل فروندلیچ و لانگمویر در قدرت یونی ۰/۳



شکل ۷- برازش داده های حاصل از جذب نیکل توسط جاذب SpGnZVM توسط مدل فروندلیچ و لانگمویر در قدرت یونی ۰/۰۳



شکل ۸- برازش داده های حاصل از جذب نیکل توسط جاذب SpChZVM توسط مدل لانگمویر و فروندلیچ در قدرت یونی ۰/۳



شکل ۹- برازش داده های حاصل از جذب نیکل توسط جاذب SpChZVM توسط مدل لانگمویر و فروندلیچ در قدرت یونی ۰/۰۳

همانطور که در جداول ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، جاذب SpChZVM حداکثر ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب SpGnZVM دارد. این بدان معناست که جاذب ساخته شده با عصاره بابونه در رابطه با یون نیکل کارایی بیشتر و قدرت جذب بالاتری را از خود نشان داده است. نتایج به‌دست آمده از دو معادله نشان می‌دهد که هر دو جاذب برازش بهتری با مدل لانگمویر داشته‌اند. مبنـای انتخاب بهتـرین ایزوتـرم، ضـریب همبستگی(R^2) می‌باشد. مطالعات اونادی و همکاران (۲۰۱۰) و همچنین از نتایج بدست آمده از تحقیق مالارویژی و همکاران (۲۰۱۳)، داده های جذب با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری داشته اند. نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر حاکی از کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت نیکل می‌باشد. در غلظت‌های اولیه پایین‌تر آلاینده، جایگاه های فعال کافی برای جذب وجود دارد اما در غلظت‌های بالا، به علت این که هر جاذب تعداد جایگاه‌های فعال جذب محدودی دارد و این جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب قرار دارند، توسط آلاینده اشباع می‌شوند و راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. بنابراین مواد طبیعی (عصاره‌های گیاهی) باید خاصیت کاهندگی بالایی داشته باشند که بیشترین تحقیقات روی ترکیبات آهن صورت پذیرفته است. برای اینکه مواد بتوانند ترکیباتی مانند آهن (II, III) را به صفر ظرفیتی تبدیل کنند. عدم پایداری و تحرک زیاد از معایب نانوذرات سنتز شده با سدیم بوروهیدرات است که در روش سبز با احاطه شدن نانوذرات به‌واسطه پلی‌فنول‌های موجود در عصاره‌های گیاهی مرتفع می‌گردد (Hoag et al., 2009).

- تاثیر قدرت یونی

قدرت یونی عاملی مهم و تاثیر گذار در جذب سطحی است. ثابت‌هـا و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده-های جذب نیکل توسط هر دو جاذب در دو قـدرت یـونی ۰/۳ و ۰/۰۳ در جداول ۲ و ۳ آورده شده است. داده‌های آزمایش نشان می‌دهند که با افزایش قدرت یونی، میزان جذب سطحی کـاهش مـی‌یابـد. جـاذب SpChZVM ، ۸/۶۴ میلی‌گرم بر گرم قدرت جذب در درصد یـونی ۰/۰۳ داشته است که نشان می‌دهد ترکیب سپیولایت با عصـاره‌هـای گیاهی تاثیر مناسبی بر جذب نیکل از محلول‌های آبـی داشـته اسـت. برطبق مقدار R^2، جاذب‌ها تطابق بهتـری بـا مـدل لانگمـویر دارنـد. الهواز و همکاران (۲۰۱۳) تحقیقی با محتوای بررسی اثـر طبیعـی رس سپیولایت به عنوان یک جاذب برای جذب یون نیکل انجام دادند کـه نتیجه آن جذب ۰/۰۳۶ تا ۰/۰۹ میلی‌گرم بر گرم جذب نیکل بود.

جدول ۲- ثابت‌ها و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب نیکل توسط کمپوزیت در قدرت یونی ۰/۰۳

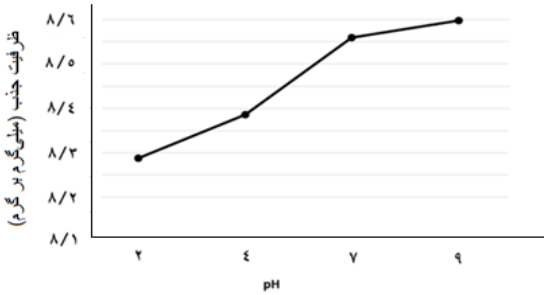
Sorbent type	SpGnZVM	SpChZVM
Langmuir		
Qmax(mgr/gr)	۴/۴۳	۸/۶۴
K_L(L/mgr)	۰/۲۳	۰/۰۱۸
R^2	۰/۹۶	۰/۸۹
Freundlich		
K_F	۱/۶۳	۰/۲۸
N	۰/۲۷	۰/۷
R^2	۰/۹۵	۰/۸۸

جدول ۳- ثابت‌ها و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب نیکل توسط کمپوزیت در قدرت یونی ۰/۳

Sorbent type	SpGnZVM	SpChZVM
Langmuir		
Q_{max}(mgr/gr)	۱/۳۴	۱/۸
K_L(L/mmol)	۰/۰۶	۰/۰۱۴
R^2	۰/۸۶	۰/۹۲
Freundlich		
K_F	۰/۲۵	۰/۰۴۹
N	۰/۳۵	۰/۶۹
R^2	۰/۸۳	۰/۸۹

- تاثیر pH

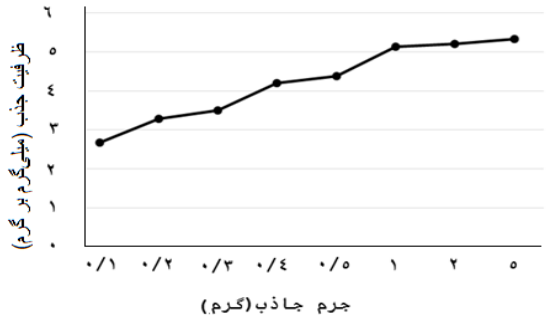
pH محیط عنوان مهمترین عامل موثر در فرآیند جذب شناخته می‌شود، چون افزایش و یا کاهش pH محیط باعث تغییر حالت یونی در فلزات می‌شود. همچنین این تغییرات pH باعث می‌شود سطح جاذب یونیزه شود که این امر بر روی فرآیند جذب تاثیرگذار است (Kaur et al., 2013). در این تحقیق محلول نیکل با غلظت تعادلی ۸۰ (میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شد و از محلول سود (NaOH) ۰/۱ مولار و HCl ۰/۱ مولار برای تنظیم اسیدیته ۲، ۴، ۷ و ۹ استفاده گردید. مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ساخته‌شده با ۰/۱ گرم از جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده‌شدند. شکل ۱۰ نمودار تاثیر pH بر میزان جذب جاذب SpChZVM در رابطه با یون نیکل را نشان می‌دهد. برطبق نمودار با افزایش میزان pH راندمان حذف نیکل افزایش می‌یابد. در pH اسیدی در محیط، یون‌های هیدروژن وجود دارد که این یون‌ها با یون‌های فلزی نیکل رقابت کرده و به جای یون‌ها برروی جاذب قرار می‌گیرند. علاوه براین در pH اسیدی، سطح جاذب یونیزه شده و لایه‌ای از بار مثبت روی آن قرار می‌گیرد. این لایه یک نیروی دافعه بوجود آورده و مانع جذب یون‌های نیکل بر روی جاذب شده که نتیجه‌ی آن، کاهش راندمان حذف نیکل است. با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب یون نیکل می‌شود. در مطالعه سوکو و همکاران (۲۰۱۳) در مورد جذب نیکل و مس از محلول‌های ابی توسط خاکستر فرار زغال سنگ، در مطالعه‌ی جوهاری و همکاران (۲۰۱۳) در مورد حذف نیکل توسط پلی اتیل هیدرازین پیوند شده، در تحقیق زارعی و همکاران (۱۳۹۳) تحت عنوان حذف نیکل توسط خاکستر میوه بلوط، مشاهده شد که با افزایش pH، راندمان حذف نیکل نیز افزایش می‌یابد که نشان دهنده تشابه مطالعه حاضر با مطالعه این محققین می‌باشد.



شکل ۱۰- نمودار تاثیر pH بر روی جاذب SpChZVM و محلول نیکل

- تاثیر مقدار جاذب

مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول نیکل با غلظت تعادلی ۸۰ (میلی‌گرم بر لیتر) با مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ گرم از جاذب تهیه شده با عصاره بابونه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده‌شدند. شکل ۱۱ نمودار تغییرات جذب نسبت به مقدار جاذب SpChZVM در رابطه با محلول نیکل را نشان می‌دهد که راندمان حذف نیکل با افزایش جرم جاذب، افزایش و ظرفیت جذب نیکل،کاهش می‌یابد. با تغییر جرم جاذب از ۰/۱ گرم بر لیتر به ۰/۲ گرم بر لیتر و سپس مقادیر بالاتر، راندمان حذف یون نیکل افزایش یافته که نشان‌دهنده تمایل زیاد جاذب در حذف نیکل می‌باشد. با افزایش جرم جاذب از ۱ گرم بر لیتر به ۲ گرم بر لیتر و سپس ۵ گرم بر لیتر، تغییر قابل توجهی در راندمان حذف نیکل مشاهده نگردید؛ زیرا تقریبا تمام یون‌ها به سطح جاذب چسبیده و بین یون‌های سطح جاذب و محلول تعادل ایجاد شده است. در واقع افزایش راندمان حذف نیکل بدین دلیل است که با افزایش جرم جاذب، نواحی سطحی بیشتری از جاذب در دسترس قرار می‌گیرد و تعداد جایگاه‌های فعال جذب در محلول افزایش یافته و در نتیجه راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد. در مطالعه کائور و همکاران (۲۰۱۳) و همچنین اورنک و همکاران (۲۰۰۷)، نتایج مشابهی بدست آمد. این محققین نیز طی مطالعه خود بدین نتیجه دست یافتند که با افزایش جرم جاذب، راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد.



شکل ۱۱- نمودار تاثیر مقدار جاذب SpChZVM بر روی محلول نیکل

٤- نتیجه‌گیری

ویژگی‌های منحصر به فردی مانند تخلخل، سطح ویژه زیاد، جذب کنندگی قوی و ویژگی‌های رئولوژیکی خاص سپیولیت باعث تقویت خواص جذبی آن برای فلزات سنگین می‌شود. این امر استفاده از آن را برای جداسازی اغلب فلزات به ویژه فلزات موجود در پسماندهای مایع را مناسب می‌سازد. تحقیق حاضر نشان داد که جاذب‌های ساخت شده در محلول بازی کارایی بالاتری برای جذب سطحی نیکل نسبت به محلول اسیدی دارد و از این جاذب‌ها با توجه به قیمت ارزان و سادگی تهیه و اصلاح آن می‌توان جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی به‌خصوص فاضلاب‌های خانگی با هزینه اندک استفاده کرد، زیرا از یک‌سو استفاده از این جاذب نسبت به سایر روش‌های حذف فلزات سنگین مانند اسمز معکوس، ته‌نشین شیمیایی و... بسیار کم‌هزینه و ارزان است و از سوی دیگر منجر به سالم نگه‌داشتن آب می‌گردد. این جاذب ارزان قیمت قادر است تاحد ۸/۶۴ میلی‌گرم نیکل را با احیا توسط عصاره گیاه بابونه و ۴/۴۳ میلی‌گرم با احیا توسط عصاره‌ی گیاه چای سبز را بر روی خود جذب سطحی کند. پارامترهای محیطی مانند قدرت یونی، pH و مقدار جاذب در راندمان جذب تاثیر دارند بررسی افزایش مقدار جاذب نشان داد که راندمان حذف نیکل با افزایش جرم جاذب، افزایش و

ظرفیت جذب نیکل کاهش می‌یابد. در pH=۹ راندمان جذب به حداکثر میرسد. در pH اسیدی، سطح جاذب یونیزه شده و لایه‌ای از بار مثبت روی آن قرار می‌گیرد، این لایه یک نیروی دافعه به‌وجود آورده و مانع جذب یون‌های نیکل بر روی جاذب شده که نتیجه آن کاهش راندمان حذف نیکل است. با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب یون نیکل می‌شود. بررسی تغییرات میزان جذب با افزایش غلظت یون‌های نیکل نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش و میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.

منابع

- پورکیوانی نرگور، پ.، ۱۳۹۱. روش‌های جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌ها. رساله‌ی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده‌ی فنی مهندسی، دانشگاه ازاد اسلامی واحد تهران جنوب.
- حجتی، س.، خادمی، ح.، ۱۳۹۲. بررسی برخی ویژگی های فیزیکوشیمیایی و کانی شناسی ذخایر سپیولایت شمال خاور ایران،" مجله علوم زمین، ۹۰، ۱۷۴-۱۶۵.
- مرشدی، ص.، صدوق، م.، ۱۳۹۲. بررسی روش های حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی. اولین همایش ملی توسعه دانش بنیان صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، ماهشهر، پتروشیمی رازی، شرکت صنعت یاران نوین ارجان.
- Alhawas, M., Alwabel, M., Ghoneim, A., Alfarraj, A., Sallam, A. 2013. Removal of Nickel from aqueous solution by low-cost clay adsorbents. Proceeding of the international Academy of Ecology and Environmental Sciences, 3(2): 160-169.
- Bencko, V. 1983. Nickel: A review of its occupational and envi- ronmental toxicology. J. Hyg. Epidem. Micro. Immun. 27: 237-247.
- Brahman, KD., Kazi, TG., Afridi, HI., Naseem, S., Arain, SS. 2013. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan. A multivariate study. Water research, 47(3):1005-7.
- Dada, A.O., Adekola, F.A., Odebunmi, E.O. 2014. Investigation of the synthesis and characterization of manganese nanoparticles and its ash rice husk supported nanocomposite. In: Book of proceedings of 1st African.
- Grim, R.E. 1939. Properties of clays. Illinois State Geological Survey.
- Hoag, G. E., Collins, J. B., Holcomb, J. L., Hoag, J. R., Nadagouda, M. N., and Varma, R. S. (2009). Degradation of bromothymol blue by 'greener'nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. Journal of Materials Chemistry, 19(45), 8671-8677.
- Johari, IS., Yusof, NA., Haron, MJ., Nor, SMM. 2013. Preparation and Characterization of Poly (ethyl hydrazide) Grafted Oil Palm Empty Fruit Bunch for the Removal of Ni (II) Ion in Aqueous Environment. Polymer, 5: 1056-67.
- Kaur, R., Singh, J., Khare, R., Cameotra, SS., Ali, A. 2013. Batch sorption dynamics, kinetics and equilibrium studies of Cr (VI), Ni(II) and Cu (II) from aqueous phase using agricultural residues. Appl Water Sci, 3: 207–18.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry, 22(2): 249-275.
- Malarvizhi, TS., Santhi, T. 2013. Removal of Ni (II) ions from aqueous solution onto lignite fired fly ash. Res J Chem Environ, 17: 10-8.
- Meyer, W.W. 1934. Colloidal nature and related properties of clays. Journal of Research and the National Bureau of Standards. 13: 245-258.
- Onundi, YB., Mamun, AA., Al Khatib, MF., Ahmed, YM. 2010. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. Int J Environ Sci Tech, 7: 751-8.
- Örnek, A., Özacar, M., Şengil, İA. 2007. Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies. Biochem Eng J, 37: 192-200.
- Singer, A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. in: Dixon, J. B. & Weed, S. B. (eds.) Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, WI, PP. 829–872.
- Sočo, E., Kalembkiewicz, J. 2013. Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. J Environ Chem Eng, 1: 581-8.