

“Research article”

Construction of Ceramic Nanocomposite Adsorbent Modified with Activated Carbon Derived from Waste Tires for Heavy Metal Ion Adsorption

**Mohammad Taher Shafiei Seyf Abadi¹, Nader Mokhtarian², Nabieh Farhami³,
Ali Aghababai Beni^{4*}**

¹Department of Chemical Engineering, Shah.C., Islamic Azad University, Shahreza, Iran

²Department of Chemical Engineering, Shah.C., Islamic Azad University, Shahreza, Iran

³Department of Chemistry, Mahs.C., Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

⁴Department of Chemical Engineering, ShK.C., Islamic Azad University, Shahr-e-kord, Iran

*Corresponding author: ali.aghababai@iau.ir

(Received: 16 January 2025, Accepted: 15 April 2025)

Abstract

Given the increasing environmental pollution caused by wastewater containing heavy metal ions, this study focuses on the design and construction of a nanocomposite adsorbent for the sustainable adsorption of lead and cadmium ions from wastewater. In this research, clay was used as the primary material for the adsorbent, and activated carbon derived from waste tires was employed to modify the ceramic. The physicochemical properties of the nanocomposite were characterized using FTIR, XRD, BET, and FESEM techniques. Adsorption experiments were conducted with wastewater containing lead and cadmium ions in a fixed-bed reactor, investigating the effect of various factors such as pH, temperature, adsorbent dosage, heavy metal ion concentration, and contact time for optimization. The optimal conditions for the adsorption process were found to be pH=6, temperature 33°C, initial concentration of 104.2 mg/L, adsorbent mass of 170 g, and a contact time of 101 min. Kinetic models and adsorption isotherms were used to analyze the adsorption process.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Adsorption, Heavy Metal Ions, Wastewater, Ceramic Nanocomposite, Clay, Activated Carbon



"مقاله پژوهشی"

ساخت جاذب سرامیکی نانو کامپوزیت اصلاح شده با کربن فعال حاصل از لاستیک‌های فرسوده برای جذب یون‌های فلزات سنگین

محمدطاهر شفیع‌ی سیف آبادی^۱، نادر مختاریان^۲، نبیه فرهامی^۳، علی آقابابایی بنی^{۴*}

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران

گروه شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرکرد، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرکرد، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات: ali.aghababai@iauu.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۲۷، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۱/۲۶)

چکیده

با توجه به افزایش آلودگی محیط‌زیست ناشی از پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین، این مطالعه به طراحی و ساخت جاذب نانوکامپوزیتی با هدف جذب پایدار یون‌های سرب و کادمیوم از پساب پرداخته است. در این تحقیق، از خاک رس به‌عنوان ماده اولیه جاذب و کربن فعال حاصل از لاستیک فرسوده برای اصلاح سرامیک استفاده شد. مشخصات فیزیکوشیمیایی نانوکامپوزیت با استفاده از FTIR، XRD، BET و FESEM بررسی شد. آزمایشات جذب با پساب حاوی سرب و کادمیوم در یک تجهیز بستر ثابت با بررسی تاثیر عوامل مختلف مانند pH، دما، دوز جاذب، غلظت یون‌های فلزات سنگین و زمان ماند بهینه‌سازی شد. شرایط بهینه برای فرآیند جذب شامل pH = ۶، دمای ۳۳ °C، غلظت اولیه ۱۰۴.۲ mg/L، جرم جاذب ۱۷۰ گرم و زمان ماند ۱۰۱ دقیقه به‌دست آمد. همچنین، مدل‌های سینتیکی و ایزوترم جذب برای تحلیل فرآیند جذب استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، یون‌های فلزات سنگین، پساب، سرامیک نانوکامپوزیت، خاک رس، کربن فعال

مقدمه

پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا و اثرات مخرب زیست‌محیطی و سلامتی، یک چالش جدی محسوب می‌شوند (۱). فلزاتی مانند سرب، جیوه، کادمیوم و کروم می‌توانند از طریق فعالیت‌های صنعتی مانند معدن‌کاری، آبکاری فلزات و تولید باتری وارد پساب شوند. این فلزات با تجمع در آب، خاک و مودات زنده، منجر به آلودگی اکوسیستم، کاهش تنوع زیستی، آسیب به کیفیت خاک و ورود به زنجیره غذایی می‌شوند (۲). علاوه بر این، تماس طولانی‌مدت با فلزات سنگین می‌تواند به مشکلات جدی سلامتی از جمله آسیب به سیستم عصبی، کبد و کلیه‌ها منجر شود. روش‌های مختلفی نظیر جذب، رسوب شیمیایی و تبادل یون برای حذف این آلاینده‌ها استفاده می‌شود که جذب به دلیل سادگی و کارایی بالا یکی از روش‌های رایج است (۳).

جاذب‌های سرامیکی مبتنی بر خاک رس به دلیل ویژگی‌هایی مانند ظرفیت جذب بالا، سطح ویژه زیاد و هزینه پایین، به شکل گسترده‌ای برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. مونتموریلونیت به دلیل توانایی جذب بالا از طریق تبادل یونی و تشکیل کمپلکس‌های سطحی مورد توجه قرار گرفته است. کاتولن نیز به عنوان یک جاذب مؤثر با استفاده از روش‌های هیدروترمال توانایی حذف یون‌های فلزات سنگین مانند مس و سرب را نشان داده است. بتونیت نیز به عنوان یک ماده اولیه برای سنتز جاذب‌های با ظرفیت بالا به کار گرفته شده است. علاوه بر این، جاذب‌های سرامیکی پیشرفته مانند سرامیک‌های آلومینای مزوپور برای حذف یون‌های فلزات سنگین، کامپوزیت‌های ژئولیتی برای جذب

ترکیبات آلی فرار (VOC) از هوا، و کامپوزیت‌های کربن-سرامیک برای جذب دی‌اکسید کربن از گاز دودکش توسعه داده شده‌اند. همچنین، جاذب‌های ساخته شده از بیوچاکستر و کاتولن برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. در کنار این موارد، استفاده از تایرهای دست‌دوم برای تولید کربن فعال از طریق فرآیند پیرولیز به عنوان روشی پایدار برای تصفیه آب و هوا شناخته می‌شود. این جاذب‌ها به دلیل در دسترس بودن، پایداری و کارایی بالا، نقش مهمی در بهبود کیفیت محیط‌زیست ایفا می‌کنند (۲).

علیرغم تحقیقات گسترده در زمینه جذب یون‌های فلزات سنگین از پسماندهای صنعتی، هنوز چالش‌هایی در درک فرآیند جذب وجود دارد. برخی از این چالش‌ها شامل فقدان روش‌های استاندارد برای آزمایش ظرفیت جذب جاذب‌ها، تحقیقات محدود در شرایط دنیای واقعی، درک ضعیف از مکانیسم‌های اساسی جذب، دانش محدود در مورد پایداری و قابلیت بازیافت جاذب‌ها، تأثیرات زیست‌محیطی مواد جاذب، عدم توجه کافی به هزینه و مقیاس‌پذیری (۵) فرآیندها، و تحقیقات محدود در مورد حذف هم‌زمان چندین یون فلز سنگین هستند. برای حل این مسائل، تحقیقات بیشتری در زمینه بهینه‌سازی فرآیندها و ارزیابی جاذب‌ها در شرایط واقعی و با توجه به پایداری اقتصادی و زیست‌محیطی لازم است (۴).

هدف این پژوهش طراحی و ساخت یک جاذب ارزان قیمت و نوین برای تصفیه پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین است که به مسائل موجود در فرآیند جذب پاسخ دهد. اهداف اصلی پژوهش عبارتند از: بهبود انتخاب‌پذیری جاذب برای یون‌های

بخش تجربی

مواد اولیه

خاک رس طبیعی از شهر لالجین، استان همدان، تهیه شده است (خواص فیزیکوشیمیایی خاک رس طبیعی در جدول ۱ ارائه شده است). لاستیک‌های ضایعاتی خودرو از سطح شهر اصفهان تهیه شد. اسید نیتریک HNO_3 ، هیدروژن پراکسید، هیدروکلریک اسید، هیدروکسید سدیم، $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد.

فلزی خاص، افزایش ظرفیت جذب با استفاده از مواد متخلخل، تنظیم pH برای بهینه‌سازی فرآیند جذب در شرایط مختلف، کاهش هزینه‌ها با استفاده از مواد ارزان مانند خاک رس و لاستیک فرسوده، بازسازی و دفع آسان جاذب‌های مصرف شده، مدیریت یون‌های رقابتی از طریق پیش تصفیه، بهبود سینتیک جذب و کنترل دقیق فرآیند جذب برای دستیابی به راندمان بالا و بهینه‌سازی شرایط مختلف. این پژوهش با هدف کاهش هزینه‌ها، افزایش کارایی و به حداقل رساندن اثرات زیست‌محیطی انجام می‌شود.

جدول (۱): خواص فیزیکوشیمیایی خاک رس طبیعی

CEC *	CE**	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
($\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$)	(μS)		($\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$)	($\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$)	($\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$)	($\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$)
28.36	750	8.3	18.31	9.14	0.62	0.81

* CEC: Cation exchange capacity

** CE: Electrical conductivity

تهیه جاذب و آماده سازی پساب

برای تهیه پودر لاستیک، قطعات لاستیک در یخچال دمای 80°C - به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس با استفاده از دستگاه مینی فرز توسن مدل A3258 سنگ‌زنی شد و توده بدست آمده جمع‌آوری شد. خاک رس در نسبت‌های مختلفی با پودر لاستیک مخلوط شد، سپس با اضافه کردن یخ خشک به مخلوط خاک رس و پودر لاستیک در داخل کاپ‌های آسیاب سیاره‌ای پر انرژی مدل PBM - 310 به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه آسیاب شد. با اضافه کردن آب مقطر به مخلوط رس و لاستیک، ملات تهیه شد و سپس بصورت کروی با قطر ۱ سانتی‌متر کره‌های جاذب ساخته شد. سرامیک‌های نانو کامپوزیت به مدت ۱۲ ساعت درون کوره الکتریکی با دمای 500°C قرار گرفت. سپس سرامیک‌ها برای حذف مواد

آلی که احتمال دارد باقی مانده باشد به مدت ۱ ساعت در هیدروژن پراکسید نگهداری شد. سپس سرامیک‌ها سه مرتبه با آب دوبار تقطیر شده شسته شد تا هیدروژن پراکسید حذف شود و در دمای 110°C به مدت ۲ ساعت در آون خلاء خشک شد. مواد خشک شده با حرارت دادن در کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت در یک بوته چینی سربسته در دمای 900°C فعال شد. پس از فعال سازی حرارتی، مواد با محلول ۱ مولار HCl برای حذف محتوای خاکستر تحت تصفیه قرار گرفت و سپس با آب دوبار تقطیر شسته شد. در پایان در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در این مطالعه، آزمایشات با دو نمونه از پساب حاوی یون سرب و کادمیم انجام شد، پساب با تهیه ی محلول از نمک نترات سرب و نترات کادمیم با آب دوبار تقطیر تهیه شد. مشخصات نمونه‌های پساب در جدول ۲ ارائه شده است.

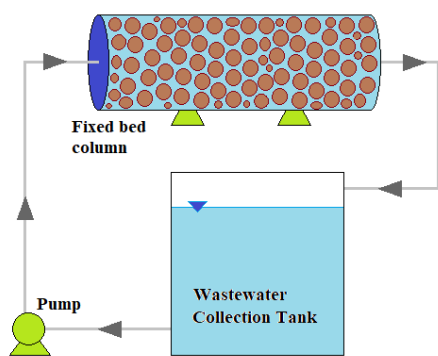
جدول (۲): مشخصات نمونه‌های پساب.

یون	غلظت (mg L^{-1})	کدورت (NTU)	pH
Pb(II)	370	142	4.58
Cd(II)	370	134	4.55

طراحی تجهیز برای فرایند جذب ناپیوسته

آزمایش‌های جذب بر روی ستون بستر ثابت با جریان گردشی انجام شد. شکل ۱ شماتیک فرایند جذب را نشان می‌دهد. مطابق شکل ستون استوانه‌ای شکل برای نصب جاذب‌های کروی (سرامیک نانو کامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال) به طول ۱۵ سانتی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر از جنس پلکسی گلس طراحی و ساخته شد. سرامیک‌های نانو کامپوزیتی شبه اسفنجی در داخل این ستون نصب شد. پمپ کولر آبی (مدل البرز ۲۲۰ ولت، شرکت الکتروژن ایران) در پساب را در یک جریان چرخشی به داخل ستون هدایت کرد. در هر فرایند جذب ناپیوسته، ۱۰ لیتر پساب وارد ستون می‌شود. فرایند جذب یون‌های فلزات سنگین تحت تأثیر عواملی چون pH، قدرت

یونی، دما، زمان تماس، غلظت یون‌ها، سطح مواد جاذب، ترکیب شیمیایی جاذب و وجود سایر آلاینده‌ها قرار دارد. pH پایین‌تر معمولاً باعث جذب راحت‌تر یون‌ها می‌شود، در حالی که غلظت بالای یون‌ها و قدرت یونی بالا ممکن است رقابت برای جذب ایجاد کند. دما و زمان تماس نیز بر میزان جذب تأثیر می‌گذارند. در این پژوهش، مطابق جدول ۳ عوامل موثر شامل pH، دوز جاذب، دما، غلظت اولیه یون و زمان تماس هستند.



شکل (۱): شماتیک فرایند جذب.

جدول (۳): دامنه تغییرات متغیرهای موثر در فرایند جذب در سطوح کد شده و غیر کد شده برای جذب یون‌های سرب و کادمیم.

متغیرها	سطوح				
	-2	-1	0	+1	+2
pH	3	4	6	8	9
جرم جاذب (g)	20	50	110	70	200
دما ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	40	50	55
غلظت اولیه (mg L^{-1})	5	104	302	500	600
زمان ماند (min)	10	28	65	101	120
بازده حذف Pb(II)	$R_{Pb} (\%)$				
بازده حذف Cd(II)	$R_{Cd} (\%)$				

پاسخ

از ۰/۰۰۰۱ بود. بنابراین، این مدل‌ها برای نتایج پیش‌بینی شده و بهینه‌سازی عوامل موثر بر بازده حذف یون‌های سرب و کادمیم در پساب‌های ساختگی و صنعتی قابل قبول هستند. همچنین شکل ۲ مقایسه

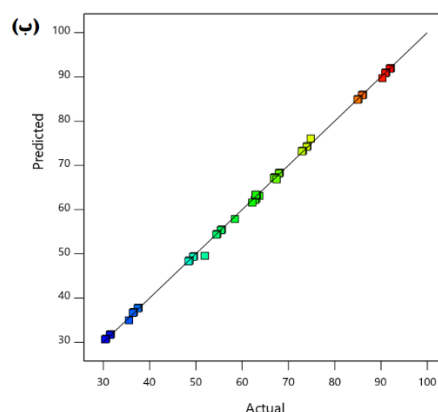
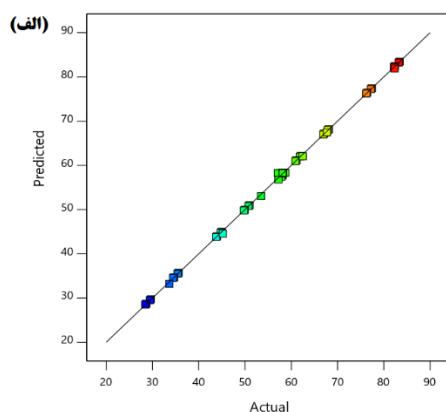
برای نمونه پساب‌ها با توجه به جدول ۴ برای پساب حاوی سرب و پساب حاوی کادمیم، بر اساس ANOVA، مدل‌های R_{Pb} و R_{Cd} و F-value برای هر مدل معنی‌دار بود و نیز p-value برای آن‌ها کم‌تر

پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای نمونه پساب
حاوی سرب (الف) و کادمیم (ب) بر اساس مدل
درجه دوم پاسخ سطح در طراحی آزمایش ارائه می-
دهد.

جدول (۴): تحلیل ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح برای بازده جذب سرب و کادمیم در نمونه پساب صنعتی.

پساب حاوی سرب	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	12112.70	20	605.63	5070.62	< 0.0001	significant
X_1	0.3650	1	0.3650	3.06	0.0910	significant
X_2	328.50	1	328.50	2750.34	< 0.0001	significant
X_3	9.13	1	9.13	76.40	< 0.0001	significant
X_4	9605.38	1	9605.38	80420.21	< 0.0001	significant
X_5	2126.75	1	2126.75	17806.00	< 0.0001	significant
x_1^2	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x_2^2	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x_3^2	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x_4^2	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x_5^2	11.87	1	11.87	99.39	< 0.0001	significant
Residual	3.46	29	0.1194			
Lack of Fit	2.59	22	0.1179			
Pure Error	0.8692	7	0.1242			
Cor Total	12116.16	49				

پساب حاوی کادمیم	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	15371.88	20	768.59	1840.16	< 0.0001	significant
X_2	328.50	1	328.50	786.49	< 0.0001	significant
X_3	9.13	1	9.13	21.85	< 0.0001	significant
X_4	12156.81	1	12156.81	29105.73	< 0.0001	significant
X_5	2846.86	1	2846.86	6815.92	< 0.0001	significant
x_1^2	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
x_2^2	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
x_3^2	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
x_4^2	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
Residual	12.11	29	0.4177			
Lack of Fit	12.05	22	0.5476			
Pure Error	0.0662	7	0.0095			
Cor Total	15383.99	49				

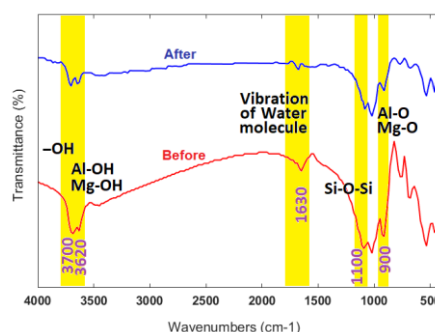


شکل (۲): مقایسه پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای نمونه پساب حاوی سرب (الف) و کادمیم (ب).

نتایج و بحث

شناسایی و اندازه‌گیری

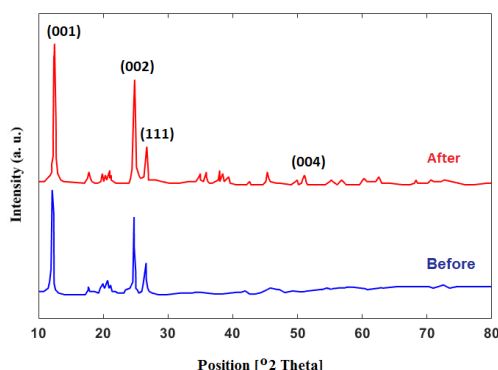
طبق شکل ۳، طیف FT-IR سرامیک نانوکامپوزیت قبل و بعد از بهبود یافتن با نانو ذرات کربن فعال ارائه شده است. مطابق با نتایج گروه‌های عاملی به شرح زیر شناسایی شد: یک قله وسیع در حدود $3700-3600 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (-OH) موجود در کائولینیت و سایر کانی‌های رسی است (۶). یک قله قوی در حدود 3620 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های Al-OH و Mg-OH در رس کائولینیت و سایر کانی‌های رسی است (۷). قله‌ای در حدود 1630 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب جذب شده روی سطح خاک رس است. قله 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Si در شبکه کائولینیتی است (۸). قله‌ای در حدود 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Al-O و Mg-O در شبکه کائولینیتی است (۹).



شکل (۳): طیف FT-IR نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال، قبل و بعد از افزودن کربن فعال.

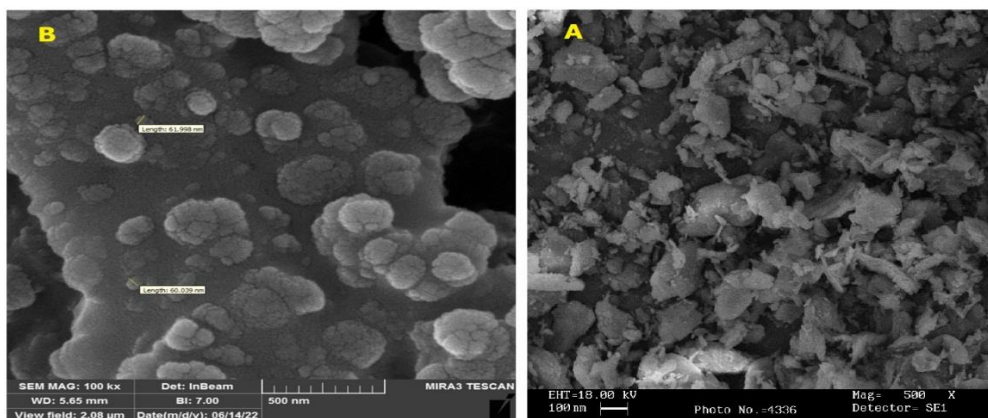
مطابق شکل ۴ سرامیک تهیه شده از خاک رس به طور کلی، قله‌های تیز در زوایای کم در الگوی XRD

کائولن در الگوی XRD کامپوزیت وجود دارد. این قله‌ها با بازتاب‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) کائولن مرتبط هستند که با ساختار کریستالی این کانی مطابقت دارند. جزء کربنی کامپوزیت قله‌ها شدیدتر در الگوی XRD بین ۲۰ تا ۳۰ درجه نشان می‌دهد که با ماهیت آمورف کربن مطابقت دارد. وجود هر دو کائولن و کربن در کامپوزیت منجر به همپوشانی پیک‌ها در الگوی XRD می‌شود. شاخص‌های میلر (۰۰۱)، (۰۰۴)، (۰۱۱) و (۰۰۲) معمولاً با قله‌های پراش در الگوهای XRD سرامیک بهبود یافته مشاهده شد، اما حضور و موقعیت آن‌ها در الگوی XRD یک کامپوزیت کربن-کائولن به ساختار بلوری بستگی دارد (۱۱ و ۱۰).



شکل (۴): منحنی پراش اشعه ایکس از سرامیک حاصل از خاک رس و سرامیک نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال

بر اساس تجزیه و تحلیل BET، متوسط سطح سرامیک نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال $120/76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به دست آمد و حجم کل منافذ $723/56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ محاسبه شد. به منظور مطالعه مورفولوژی سرامیک نانوکامپوزیت، عکس FE-SEM در شکل ۵ ارائه شده است. نانوذرات کربن فعال در سرامیک رسی اطراف فضاهای متخلخل با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر مشاهده شد.

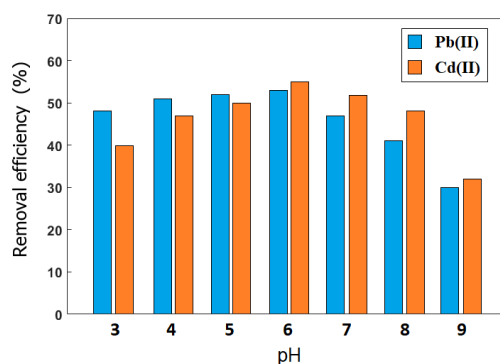


شکل (۵): تصویر FE-SEM از پودر نانو خاک رس و لاستیک (الف) و سرامیک نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال (ب).

اثر pH

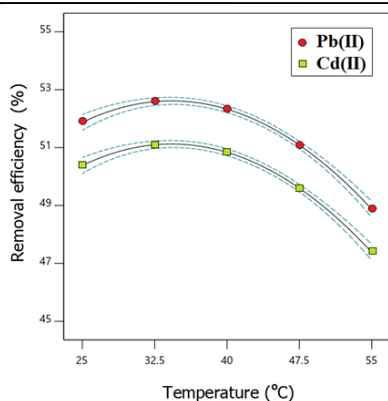
تأثیر pH بر فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین مانند سرب (Pb) و کادمیوم (Cd) به طور پیچیده‌ای تحت تأثیر نوع جاذب و وضعیت یونیزاسیون فلزات قرار دارد. در سطوح pH پایین، گروه‌های عاملی سطحی جاذب مانند کربوکسیلیک و فنلی ممکن است پروتونه شوند و بار مثبت پیدا کنند، که این بار مثبت می‌تواند از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیکی جذب یون‌های فلزات سنگین با بار منفی را تسهیل کند (۱۲). همچنین، یون‌های فلزات سنگین در این شرایط معمولاً به صورت یون‌های آزاد محلول موجود هستند که این امر فرایند جذب را آسان‌تر می‌کند. در مقابل، در سطوح pH بالا، پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی سطحی باعث ایجاد بار منفی می‌شود که می‌تواند جذب یون‌های فلزات سنگین با بار منفی را کاهش دهد. علاوه بر این، در pH بالا، یون‌های فلزات سنگین مانند Pb و Cd ممکن است کمپلکس‌های هیدروکسیدی تشکیل دهند که تعامل آن‌ها با سطح جاذب را محدود می‌کند (۱۳). محدوده pH بهینه برای جذب یون‌های فلزات سنگین به ویژگی‌های جاذب بستگی دارد. به عنوان مثال، جاذب‌های مبتنی بر کربن فعال معمولاً در

pH خنثی تا کمی اسیدی ظرفیت جذب بالاتری دارند، در حالی که جاذب‌های مبتنی بر کیتوزان در pH کمی قلیایی عملکرد بهتری نشان می‌دهند. همچنین، وضعیت یونیزاسیون یون‌های فلزات سنگین، مانند تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید برای کادمیوم، می‌تواند تأثیر زیادی بر فرآیند جذب داشته باشد. در این مطالعه، مطابق شکل ۶ نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۳ به ۶، راندمان جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و پس از pH ۶، کاهش راندمان مشاهده می‌شود. بنابراین، pH ۶ به عنوان شرایط بهینه برای جذب این یون‌ها تعیین شد.



شکل (۶): اثر pH بر راندمان حذف یون‌های Pb (II) و Cd (II) در یساب در شرایط دمایی ۴۰ °C، مقدار جاذب ۱۱۰ گرم، زمان تماس ۶۵ دقیقه و غلظت اولیه یون‌های سرب و کادمیوم در هر نمونه ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر

اثر دما

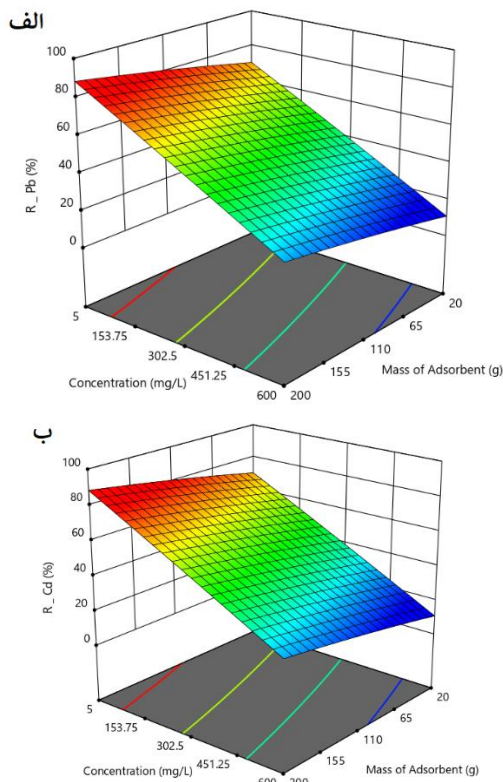


شکل (۷): اثر دما بر راندمان جذب یون‌های سرب و کادمیم در شرایط pH 6 مقدار جاذب ۱۱۰ گرم، زمان تماس ۶۵ دقیقه و غلظت اولیه یون‌های سرب و کادمیم در هر نمونه ۳۰۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر در پساب

اثر دوز جاذب و غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین

مقدار جرم جاذب با راندمان حذف یون‌های فلزات سنگین نسبت مستقیم دارد. با افزایش مقدار جرم جاذب، سطح موجود برای جذب نیز افزایش می‌یابد که منجر به حذف موثرتر یون‌های فلزات سنگین می‌شود. با این حال، افزایش مقدار جرم جاذب فراتر از یک نقطه خاص ممکن است منجر به بهبود قابل توجهی در راندمان حذف نشود و حتی ممکن است منجر به هزینه بالاتر فرآیند جذب شود (۱۶). غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین با راندمان حذف یون‌های فلزات سنگین نسبت معکوس دارد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین، محل‌های جذب روی سطح جاذب اشباع شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین، غلظت اولیه بالاتر یون‌های فلزات سنگین نیازمند مقدار بیش‌تری از جرم جاذب یا زمان تماس طولانی‌تر برای دستیابی به راندمان حذف مشابه با غلظت اولیه کم‌تر یون‌های فلز سنگین است (۱۷).

تأثیر دما بر فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی بستگی به نوع جاذب و ماهیت واکنش جذب دارد. در فرآیند جذب فیزیکی، که معمولاً گرمازا است، افزایش دما باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌شود، زیرا این امر منجر به کاهش در دسترس بودن محل‌های جذب می‌گردد (۱۴). این اثر به ویژه در جاذب‌های کم‌هزینه مانند کربن فعال، زئولیت و خاک رس مشاهده می‌شود. در مقابل، در جذب شیمیایی که فرآیند گرماگیر است، افزایش دما به دلیل افزایش انرژی واکنش‌های شیمیایی، ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. این پدیده به‌ویژه در جاذب‌های گران‌قیمت مانند رزین‌های تبادل یونی و پلیمرهای عامل‌دار برجسته است (۱۵). در جذب بیولوژیکی نیز، فعالیت میکروبی که عامل جذب است، با افزایش دما تا یک نقطه بهینه افزایش می‌یابد، اما فراتر از آن، فعالیت میکروبی کاهش یافته و ظرفیت جذب نیز کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۷ نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۵ °C به ۴۰ °C، ظرفیت جذب یون‌های سرب و کادمیم در نمونه پساب افزایش یافته است (۴). با این حال، دماهای بالاتر از ۴۰ °C منجر به کاهش بازده جذب می‌شود. این تغییرات نشان می‌دهد که در دماهای بالا، با باز شدن منافذ نانو کامپوزیت سرامیکی، مکان‌های فعال برای جذب یون‌ها بهتر در دسترس قرار می‌گیرند، اما پس از دمای ۴۰ °C، راندمان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین، بهینه‌سازی دما برای هر جاذب خاص و یون فلز سنگین می‌تواند به افزایش راندمان جذب کمک کند.



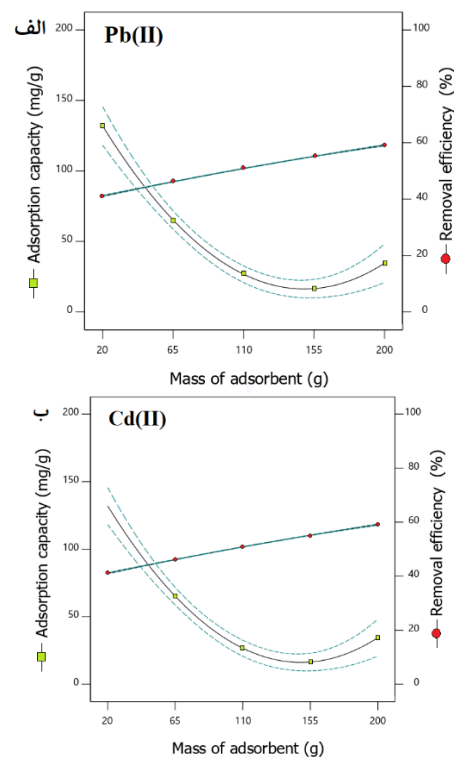
شکل (۹): تأثیر مقدار جرم جاذب و غلظت اولیه یون بر بازده جذب یون‌های سرب (الف) و کادمیم (ب)، در دمای 40°C ، زمان تماس ۶۵ دقیقه و pH ۶.

اثر زمان ماند و مدل‌های جنبشی

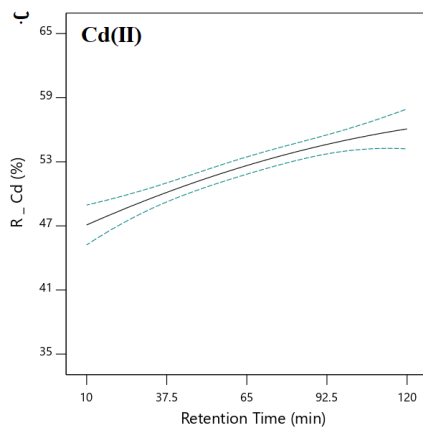
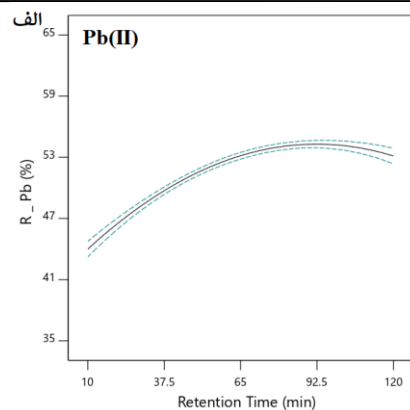
زمان تماس تأثیر قابل توجهی بر کارایی فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین دارد. زمان تماس بهینه برای فرآیند جذب موثر باید با متعادل کردن جذب سریع اولیه، تعادل جذب، و خطر اشباع بیش از حد و سایر مشکلات عملیاتی تعیین شود. زمان تماس بهینه ممکن است بسته به ماده جاذب خاص، غلظت یون-های فلزات سنگین در فاضلاب و شرایط عملیاتی متفاوت باشد (۱۸). تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب را می‌توان به صورت زیر توضیح داد:

جذب سریع اولیه: در مراحل اولیه فرآیند جذب، ماده جاذب دارای مکان‌های جذب متعددی است و غلظت بالایی از یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب وجود

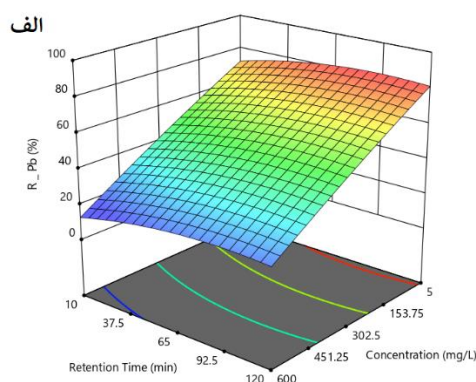
مطابق شکل ۸ با افزایش مقدار جرم جاذب بازده جذب افزایش می‌یابد، اما ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. زیرا مکان‌های فعال تکمیل نشده باقی می‌ماند، همچنین بر هم کنش دو متغیر جرم جاذب و غلظت اولیه یون‌ها در شکل ۹ نشان می‌دهد تأثیر افزایش جرم جاذب رابطه مستقیم و افزایش غلظت یون‌های سرب و کادمیم رابطه معکوس با بازده جذب دارد. برای انتخاب بهینه‌ترین مقدار دوز جاذب می‌بایست به مقدار ظرفیت جذب توجه داشت، بنابراین مقدار جرم جاذب باید به گونه‌ای انتخاب شود که ظرفیت جذب در حد قابل قبولی باشد.



شکل (۸): تأثیر مقدار جرم جاذب بر بازده جذب و ظرفیت جذب یون‌های سرب (الف) و کادمیم (ب) از پساب در غلظت اولیه یون‌ها 302.5 میلی‌گرم بر لیتر، دما 40°C ، pH ۶ و زمان تماس ۶۵ دقیقه



شکل (۱۰): تأثیر زمان تماس جاذب و پساب بر بازده جذب توسط جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت در پساب سرب (الف) و کادمیم (ب) در غلظت اولیه ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر در شرایط دمایی ۴۰ °C، pH ۶، مقدار جاذب ۱۱۰ گرم.



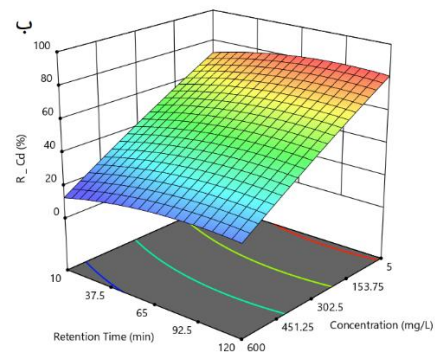
دارد. در نتیجه، جذب سریع یون‌های فلزات سنگین روی جاذب وجود دارد و راندمان جذب به سرعت افزایش می‌یابد. این مرحله به طور کلی در چند دقیقه اول زمان تماس کامل می‌شود (۱۹).

تعادل جذب: پس از جذب سریع اولیه، غلظت یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب کاهش می‌یابد و تعداد مکان‌های جذب موجود روی جاذب نیز کاهش می‌یابد. فرآیند جذب کند می‌شود و به تعادل می‌رسد. جایی که سرعت جذب برابر با سرعت دفع می‌شود. در این مرحله افزایش زمان تماس منجر به افزایش قابل توجهی در راندمان جذب نمی‌شود (۲۰).

زمان تماس طولانی مدت: در زمان‌های تماس طولانی مدت، خطر اشباع بیش از حد وجود دارد، جایی که مکان‌های جذب روی مواد جاذب کاملاً اشغال می‌شوند و منجر به کاهش راندمان جذب می‌شوند. علاوه بر این، زمان تماس طولانی تر ممکن است منجر به مشکلات عملیاتی دیگری مانند رسوب، گرفتگی و پوسته پوسته شدن سیستم جذب شود (۲۱). مطابق شکل ۱۰ (الف) و (ب) برای نمونه پساب نتایج آزمایشات نشان داد که در زمان ماند ۶۵ دقیقه با جرم جاذب ۱۱۰ گرم و غلظت اولیه یون‌های سرب و کادمیم ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر، راندمان جذب به بیش از ۵۰٪ رسید در حالی که پس از آن راندمان جذب افزایش چشم گیری نداشته است. با کاهش غلظت اولیه یون‌ها، بازده جذب با گذشت زمان افزایش می‌یابد. بر همکنش اثر زمان تماس و غلظت اولیه در شکل ۱۱ آمده است. بنابراین با توجه به نتایج آزمایشات می‌توان زمان ۶۵ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت.

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

در اینجا q_e و q_t (mg g^{-1}) به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t (min) هستند. متغیرهای k_1 (min) و k_2 (mg (g min)^{-1}) به ترتیب ثوابت سرعت در مدل های شبه مرتبه اول و دوم هستند. ثابت های سرعت در مدل های سینتیکی در جدول ۵ ارائه شده است. داده های سینتیکی جذب یون های Pb (II) و Cd (II) با سرامیک نانوکامپوزیتی با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به خوبی برازش داده شد ($R^2 > 0.95$)، همچنین داده های مدل انتشار درون ذره با ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۵ نشان داد که جذب به جای جذب سطحی با انتشار درون ذره ای ادامه می یابد.



شکل (۱۱): تأثیر همزمان غلظت اولیه یون ها و زمان تماس بر بازده جذب توسط جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت در پساب سرب (الف) و کادمیم (ب) در غلظت اولیه ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر در شرایط دمایی 40°C ، $\text{pH } 6$ ، مقدار جاذب ۱۱۰ گرم.

مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای برازش داده های سینتیکی، به ترتیب مطابق با معادلات (۱) و (۲) استفاده شد (۲۲):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (1)$$

جدول (۵): داده های مطالعه سینتیکی جذب.

مدل	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
		q_e (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Pb(II)	118.14	150.92	0.032	0.972	43.89	0.0008	0.769
Cd(II)	109.35	123.32	0.028	0.978	52.24	0.0006	0.823

محلول به صورت ریاضی شکل می گیرد. تعادل جذب به وسیله ایزوترم لانگمویر باعث تشکیل منحنی هایی مانند ایزوترم لانگمویر شده و این منحنی ها معمولاً نشان دهنده میزان جذب مواد توسط جاذب در شرایط مختلف هستند (۲۴ و ۲۳).

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

مدل ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، فرضیه ای از وجود چندین لایه از سطح جاذب را در نظر می گیرد. این مدل به ویژه برای سطوح جاذب ناهمگن و تغییرات مکانیزم های جذب در طول زمان

ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ دو مدل مهم در تحلیل فرآیند جذب مواد از محلول ها توسط جاذب ها هستند. این دو مدل به شکل های مختلفی رفتار جذب مواد را در سطح جاذب توصیف می کنند (۲۳). ایزوترم لانگمویر یک مدل معروف و پر استفاده در تحلیل فرآیند جذب است. این مدل بر اساس فرضیه ای از یکسان بودن تمام مکان های فعال در سطح جاذب در نظر گرفته می شود. به عبارت دیگر، فرض می شود که سطح جاذب یکنواخت و همگن است. در این مدل، رابطه ای بین مقدار جذب و غلظت مواد در

مفید است. در این مدل، رابطه‌ای بین مقدار جذب و غلظت مواد در محلول تعریف می‌شود که به نحوی توانایی مدل‌سازی انواع مختلف جذب را ارائه می‌دهد.

$$\log \frac{C_e}{q_e} = \left(-1 + \frac{1}{n}\right) \log C_e + \log k_f \quad (4)$$

هر دو ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در تحقیقات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. انتخاب مدل مناسب وابسته به نوع سطح جاذب، ویژگی‌های مواد جاذب و محلول، و شرایط آزمایش است. این ایزوترم‌ها می‌توانند به ما درک بهتری از فرآیند جذب

مواد و تعیین پارامترهای مرتبط با آن را ارائه کنند. داده‌های جذب تعادلی بر اساس مدل‌های ایزوترم جذب مختلف، شامل مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برازش شدند. بر اساس محاسبات متغیرها و ثابت‌های مدل‌های ایزوترم (جدول ۶)، داده‌ها به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت دارند ($R^2 > 0.98$). همچنین ظرفیت جذب به دست آمده از مدل لانگمویر نسبت به مدل ایزوترم فروندلیچ به ظرفیت جذب واقعی جاذب نانوکامپوزیت نزدیک‌تر است.

جدول (۶): ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در فرایند جذب یون‌های Cd(II) و Pb(II)

نمونه	لانگمویر			فروندلیچ		
	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	K_F (mg g^{-1})	n	R^2
Pb (II)	277.78	0.0498	0.998	25.749	1.982	0.918
Cd (II)	357.14	0.0054	0.983	4.086	1.267	0.937

در جاذب باید مورد توجه قرار گیرد. در فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین، تأثیر پارامترهایی مانند pH، دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون‌ها و زمان ماند به طور قابل توجهی بر راندمان جذب تأثیر دارند. نتایج نشان داد که بهینه‌سازی pH به ۶، دما در محدوده ۳۳-۳۸ درجه سانتی‌گراد، و زمان ماند ۱۰۱ دقیقه منجر به حداکثر راندمان جذب می‌شود. در مجموع، جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت اصلاح شده با کربن فعال، به عنوان یک ماده با ویژگی‌های شیمیایی، مکانیکی و ساختاری مناسب، می‌تواند در فرآیندهای تصفیه پساب‌های صنعتی و جذب یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

[1] Mohammadi, F., Mohammadi, T., 2017, Optimal conditions of porous ceramic

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهند که جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت اصلاح شده با کربن فعال به عنوان ماده‌ای با پایداری شیمیایی و خصوصیات مکانیکی مناسب برای کاربردهای جذب یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی قابلیت‌های خوبی از خود نشان داده است. آنالیزهای FTIR، XRD، BET و FESEM، نشان‌دهنده بهبود ساختار و مورفولوژی جاذب پس از افزودن نانوذرات کربن فعال به سرامیک بوده و نتایج آزمایشات پایداری شیمیایی آن در برابر محلول‌های اسیدی و قلیایی نیز مثبت ارزیابی شد. علاوه بر این، افزایش مقدار کربن فعال در نانوکامپوزیت تأثیر منفی بر مقاومت مکانیکی داشته است که در انتخاب مقدار بهینه نانوذرات کربن فعال

- demolition waste materials, *J. Clean. Prod.* 348. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131346>.
- [11] Ech-Charef, A., Dekayir, A., Jordán, G., Rouai, M., Chabli, A., Qarbous, A., El Houfy, F.Z., 2023, Soil heavy metal contamination in the vicinity of the abandoned Zeïda mine in the Upper Moulouya Basin, Morocco. Implications for airborne dust pollution under semi-arid climatic conditions, *J. African Earth Sci.* 198. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2022.1048>.
- [12] Okoye-Chine, C.G., Moyo, M., Liu, X., Hildebrandt, D., 2019, A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 192 105–129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.006>.
- [13] Tan, J., Yi, H., Zhang, Z., Meng, D., Li, Y., Xia, L., Song, S., Wu, L., Sánchez, R.M.T., Fariás, M.E., 2022, Montmorillonite facilitated Pb(II) biomineralization by *Chlorella sorokiniana* FK in soil, *J. Hazard. Mater.* 423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.12700>.
- [14] Kulkarni, V.V., Golder, A.K., Ghosh, P.K., 2018, Synthesis and characterization of carboxylic cation exchange bio-resin for heavy metal remediation, *J. Hazard. Mater.* 341 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.043>.
- [15] Ajiboye, T.O., Oyewo, O.A., Onwudiwe, D.C., 2021, Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review, *Chemosphere.* 262 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>.
- [16] Kundu, K., Afshar, A., Katti, D.R., Edirisinghe, M., Katti, K.S., 2021, Composite nanoclay-hydroxyapatite-polymer fiber scaffolds for bone tissue engineering manufactured using pressurized gyration, *Compos. Sci. Technol.* 202 108598. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108598>.
- [17] Liu, X., Pang, H., Liu, X., Li, Q., Zhang, N., Mao, L., Qiu, M., Hu, B., Yang, H., Wang, X., Liu, X., Pang, H., Liu, X., Li, Q., Zhang, N., Mao, N., Qiu, M., Hu, B., Yang, H., Wang, X., 2021, Orderly Porous Covalent Organic Frameworks-based Materials: Superior Adsorbents for Pollutants Removal from Aqueous Solutions Orderly Porous membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag using Taguchi method, *Ceram. Int.* 43 14369–14379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.19>.
- [2] Yadav, V.B., Gadi, R., Kalra, S., 2019, Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review, *J. Environ. Manage.* 232 803–817. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.1>.
- [3] Tomei, D., Mosca Angelucci, A.J., Daugulis, 2016, Towards a continuous two-phase partitioning bioreactor for xenobiotic removal, *J. Hazard. Mater.* 317 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.092>.
- [4] Akbarzadeh, M.J., Hashemian, S., Mokhtarian, N., 2020, Study of Pb(II) removal ZIF@NiTiO₃ nanocomposite from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 103703. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103703>.
- [5] Tajuddin, M.F., Al-Gheethi, A., Mohamed, R., Noman, E., Talip, B.A., Bakar, A., 2020, Optimizing of heavy metals removal from car wash wastewater by chitosan-ceramic beads using response surface methodology, *Mater. Today Proc.* 31 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.085>.
- [6] Sao, K., Pandey, M., Pandey, P.K., Khan, F., 2017, Highly efficient biosorptive removal of lead from industrial effluent, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 18410–18420. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9413-7>.
- [7] Nodeh, Z.P., Beni, A.A., Moghadam, A.J., 2023, Development of evaporation technique for concentrating lead acid wastewater from the battery recycling plant, by nanocomposite ceramic substrates and solar/wind energy, *J. Environ. Manage.* 328 116980. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116980>.
- [8] Wang, P., Sun, Q., Y. Zhang, Y., J. Cao, J., 2019, Synthesis of zeolite 4A from kaolin and its adsorption equilibrium of carbon dioxide, *Materials (Basel).* 12 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma12091536>.
- [9] Wang, P., Sun, Q., Zhang, Y., Cao, J., 2020, Effective removal of methane using nano-sized zeolite 4A synthesized from kaolin, *Inorg. Chem. Commun.* 111 107639. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107639>.
- [10] Hernández-Palomares, A., Espejel-Ayala, F., 2022, Precipitated silica, alkali silicates and zeolites from construction and

- 084.
- [24] Vidoni, A., Ravikovitch, P.I., Afeworki, M., Calabro, D., Deckman, H., Ruthven, D., 2020, Microporous and Mesoporous Materials Adsorption of CO₂ on high silica MFI and DDR zeolites : Structural defects and differences between adsorbent samples, *Microporous Mesoporous Mater.* 294 109818.<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109818>.
- Covalent Organic Frameworks-based Materials : Superior Adsorbents for Pollutants Removal from Aqueous Solutions, *Innov.* 2 100076.<https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100076>.
- [18] Mnasri-Ghnimi, S., Frini-Srasra, N., 2019, Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays, *Appl. Clay Sci.* 179 (2019) 105151.<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105151>.
- [19] Mouiya, M., Abourriche, A., Bouazizi, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Abouliatim, Y., Nibou, L., Oumam, M., Ouammou, M., Smith, A., Hannache, H., 2018, Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment, *Desalination.* 427 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.005>.
- [20] Mouiya, M., Bouazizi, A., Abourriche, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Ouammou, M., Abouliatim, Y., Younssi, S.A., Smith, A., Hannache, H., 2019, Fabrication and characterization of a ceramic membrane from clay and banana peel powder: Application to industrial wastewater treatment, *Mater. Chem. Phys.* 227 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.011>.
- [21] Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Flores-Cano, J. V., 2013, Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays, *Chem. Eng. J.* 225 535–546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.011>.
- [22] Sáez, P., Dinu, I.A., Rodríguez, A., Gómez, J.M., Lazar, M.M., Rossini, D., Dinu, M.V., 2020, Composite cryo-beads of chitosan reinforced with natural zeolites with remarkable elasticity and switching on/off selectivity for heavy metal ions, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 2432–2449. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.00>.
- [23] Muñoz, J.A., Mata, Y.N., Blázquez, A. Ballester, M.L., González, F., 2008, Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*, *J. Hazard. Mater.* 158 316–323.<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01>.