

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره یک، فروردین ماه ۹۸

بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی جذب سطحی نیکل (II) توسط نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل - کربن اکتیو

زهرة سعادتى*

zohrehsaadati@gmail.com

محمود شوگردزاده^۲

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: وجود فلزات سنگین و سمی مثل نیکل در منابع آبی از مشکلات مهم محیط زیستی بسیاری از جوامع است. روش بررسی: در این پژوهش برای جذب سطحی نیکل (II) از محلول آبی به وسیله نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل - کربن اکتیو، شاخص‌های موثر بر فرآیند جذب مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه یون نیکل بررسی و بهینه شده است. یافته‌ها: نتایج بیان‌گر این است که در $pH=5$ بیش‌ترین جذب صورت می‌گیرد. در pHهای پایین مقادیر H^+ با یون‌های فلزی برای جذب در جایگاه‌های جذب رقابت می‌کنند. داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شده و ثابت-های سرعت ارزیابی شده‌اند. نتایج حاکی از آن است که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌نماید. هم‌چنین داده‌های تعادلی مربوط به ایزوترم‌های جذب، برتری مدل لانگمویر را نسبت به سایر مدل‌های ایزوترمی نشان داده است. نتیجه‌گیری: بر طبق نتایج ترمودینامیکی فرآیند جذب به صورت خودبه‌خودی، گرماگیر و برگشت ناپذیر است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل - کربن اکتیو به‌طور موفقیت آمیزی می‌تواند برای حذف نیکل از محلول‌های آبی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل، جذب سطحی، نیکل، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

۱- استادیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، امیدیه* (مسئول مکاتبات)

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، امیدیه.

Kinetics and Thermodynamics studies of Ni (II) adsorption by silica aerogel-activated carbon nanocomposite

Zohreh Saadati ^{1*}

zohrehsaadati@gmail.com

Mahmood Shoogardzadeh ²

Admission Date: March 9, 2016

Date Received: December 11, 2013

Abstract

Background and Objective: Presence of toxic heavy metals like nickel in water resources is a major environmental problem in many communities.

Method: In this study, to stimulate the removal of Ni (II) from aqueous solution by silica aerogel-activated carbon nanocomposite, the parameters affecting the adsorption process such as pH, amount of adsorbent, contact time, temperature and concentration were investigated and optimized.

Findings: The results showed the maximum adsorption at pH= 5. The lower pH, the more H⁺ ion competing with the metal ion for adsorption sites. Kinetic studies indicated that the adsorption process followed the pseudo-second order kinetics. Moreover, the equilibrium data related to adsorption isotherms showed a superiority of the Langmuir isotherm compared to other models.

Discussion and Conclusion: Calculation of thermodynamic factors, such as ΔG° , ΔH° and ΔS° , indicated that the adsorption process is spontaneous, endothermic and irreversible. The results showed that silica aerogel-activated carbon nanocomposite has been successfully employed for the removal of Ni (II) from aqueous solutions.

Keywords: Silica aerogel-activated carbon nanocomposite, Adsorption, Ni (II), Adsorption isotherm, Kinetics.

1-Assistant Professor of Chemistry, Islamic Azad University, Omidiyeh Branch, Omidiyeh *(Corresponding Author)

2- M.Sc. Graduate, Islamic Azad University, Omidiyeh Branch, Omidiyeh.

مقدمه

شده است که دارای چگالی پایین، درجه تخلخل بالا و سطح زیادی است (۸). برای حذف آلاینده های مختلف از سیلیکا آتروژل استفاده شده است (۹-۱۲). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) این مطالعات حاکی از حضور ذرات ۳۸ نانومتری و سطح کل ۸/۷۰ متر مربعی برای نانو کامپوزیت سیلیکا آتروژل- کربن اکتیو است (۹ و ۱۲).

هدف از این مطالعه عبارت است از: ۱- بررسی جذب نیکل از محلول آبی توسط نانو کامپوزیت سیلیکا آتروژل- کربن اکتیو، ۲- مطالعه اثر غلظت اولیه نیکل (II)، pH و پارامترهای مختلف مانند زمان تماس بر فرآیند جذب و ۳- پیدا کردن ایزوترم جذب مناسب و درجه سینتیک فرآیند جذب برای جذب نیکل (II).

مواد و روش ها

همه مواد شیمیایی از جمله نترات نیکل شش آبه، اسید نیتریک، نانو کامپوزیت سیلیکا آتروژل- کربن اکتیو، نمک فسفات، اسید بوریک و اسید سیتریک با درجه خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شده اند. با استفاده از محلول های استاندارد نترات نیکل با غلظت های اولیه مشخص، منحنی کالیبراسیون به وسیله دستگاه جذب اتمی پراکین المر مدل A Analyst 300 رسم گردید و غلظت ۶ میلی گرم بر لیتر برای کلیه آزمایش ها انتخاب شد. برای مطالعه جذب سطحی یون نیکل (II) از محلول حاوی این یون در محیط آبی توسط جاذب نانو کامپوزیت، از طریق دستگاه طیف سنجی جذب اتمی، پارامترهایی مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما با روش تک متغیر مورد ارزیابی قرار گرفتند. با استفاده از معادله (۱) می توان بازده حذف یا درصد حذف را محاسبه نمود:

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

همچنین مقدار فلز جذب شده بر روی جاذب را می توان با استفاده از معادله (۲) محاسبه نمود.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m} \quad (2)$$

آلودگی منابع آبی در اثر ورود فلزات سنگین و سمی ناشی از فرآیندهای صنعتی و اهمیت تصفیه این آلودگی ها، امروزه یک امر محیط زیستی و جهانی است. در پساب های بسیاری از صنایع یک یا چند نوع از این فلزات سنگین و سمی یافت می-شود که غلظت بعضی از آنها از حد مجاز بسیار بالاتر است (۱-۲). نیکل یکی از فلزهای سنگین، سمی و زیست تخریب ناپذیر است. بیشترین منبع آلودگی آب به نیکل، ناشی از فرآیندهای صنعتی مانند آب کاری، باتری سازی و زباله های کارخانه های صنعتی است. بیشترین حد مجاز نیکل در آب آشامیدنی ۰/۲ میکرو گرم بر لیتر می باشد (۳).

برخی از روش های عملیاتی برای حذف فلزات سنگین از پساب صنایع شامل رسوب گیری، تبادل یون، فیلتراسیون، تفکیک غشایی و جذب سطحی است (۴-۶). در میان این روش ها، جذب سطحی موثرترین روش برای حذف یون های فلزی محلول در پساب ها محسوب می شود. جذب سطحی بیشترین کاربرد را به دلیل ساده، معمول، راحت و کم هزینه بودن نسبت به سایر روش ها دارد (۴).

کامپوزیت ترکیبی است که از لحاظ ماکروسکوپی از چند ماده متمایز ساخته شده باشد، به طوری که این اجزاء به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. نانو کامپوزیت عبارت از کامپوزیتی است که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانو کامپوزیت ها از دو فاز تشکیل شده اند، فاز اول یک ساختار بلوری است که در واقع پایه یا ماتریس نانو کامپوزیت محسوب می شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. فاز دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتر است که به عنوان تقویت کننده یا پرکننده به-منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و درون فاز اول توزیع می-شوند (۷). آتروژل ها ترکیباتی هستند که از روش سل- ژل تهیه می شوند و شکننده هستند و پایداری محیطی ضعیفی دارند که برای رفع این عیب، آتروژل را با پلیمر کراسلینک (شبکه ای شدن) می کنند. سیلیکا آتروژل نمونه ای از آتروژل کراسلینک

با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در مرحله بعد محلول رویی هر ارلن درون یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ گردید و بعد از صاف کردن جذب آن‌ها اندازه گیری شد.

۵- بررسی اثر غلظت

۲۰ میلی لیتر محلول نیترات نیکل (II) با غلظت‌های مختلف و $\text{pH}=5$ به $0/1$ گرم از جاذب نانوکامپوزیت افزوده و به مدت ۹۰ دقیقه روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در مرحله بعد محلول رویی هر ارلن درون یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ گردید و بعد از صاف کردن جذب آن‌ها اندازه گیری شد.

نتایج

pH محلول یکی از عوامل مهم در مطالعه جذب سطحی یون-های فلزی است. وضعیت قرار گرفتن یون‌های فلزی در محلول به شدت وابسته به pH است. هم‌چنین محلول‌های اسیدی و بازی می‌توانند بر ترکیب و خواص سطح جاذب تاثیر گذارند (۱۴). نتایج حذف نیکل در pH ‌های مختلف بیان‌گر این است که در $\text{pH}=2$ و $\text{pH}=5$ به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین حذف صورت می‌گیرد. در pH ‌های پایین مقادیر H_3O^+ با یون‌های فلزی برای جذب در جایگاه‌های جذب رقابت نموده و با اشغال این جایگاه‌ها باعث کم‌تر شدن ظرفیت جاذب می‌شوند. در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد. کادمیم با نانوکامپوزیت سیلیکا آئروژل-کربن اکتیو نیز در $\text{pH}=6$ بیش‌ترین حذف را داشته است (۹).

در بررسی تغییر مقدار جاذب، نتایج نشان‌گر آن است که بیش‌ترین درصد حذف یون نیکل دو ظرفیتی با مقدار $0/1$ گرم از جاذب اتفاق افتاده است. واضح است که با افزایش مقدار جاذب، محل‌های در دسترس برای برهمکنش جاذب-حل‌شونده افزایش یافته و در نتیجه درصد جذب افزایش می‌یابد. ولی مقدار فلز جذب شده به واحد جرم جاذب یا ظرفیت جذب (q_e) کاهش می‌یابد. ممکن است کاهش ظرفیت جذب، دو دلیل داشته باشد: ۱- افزایش مقدار جاذب در حجم و غلظت ثابت

در روابط فوق C_0 غلظت اولیه محلول شامل یون‌های فلز سنگین برحسب (ppm)، C_e غلظت تعادلی محلول شامل یون‌های فلز سنگین برحسب (ppm)، V حجم محلول برحسب لیتر (L) و m مقدار جاذب برحسب گرم (g) است (۱۳).

الف - بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH بر جذب یون نیکل، در مرحله اول درون هر عدد ارلن ۲۵۰ میلی لیتری که هر کدام حاوی $0/01$ گرم جاذب نانو کامپوزیت است، ۲۰ میلی لیتر محلول نیترات نیکل با غلظت یکسان ولی pH ‌های متفاوت اضافه و سپس به مدت ۶ ساعت روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد، در مرحله بعد محلول رویی هر ارلن درون یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ گردید و بعد از صاف کردن جذب آن‌ها اندازه گیری شد.

ب- بررسی اثر جاذب

۲۰ میلی لیتر محلول نیترات نیکل (II) با غلظت 6ppm و $\text{pH}=5$ به مقدارهای متفاوت از جاذب نانو کامپوزیت برحسب گرم افزوده و در دمای محیط و به مدت زمان ۶ ساعت روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در مرحله بعد محلول رویی هر ارلن درون یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ گردید و بعد از صاف کردن، جذب آن‌ها اندازه گیری شد.

ج- بررسی زمان تماس

۲۰ میلی لیتر محلول نیترات نیکل (II) با غلظت 6ppm و $\text{pH}=5$ به $0/1$ گرم از جاذب نانوکامپوزیت افزوده و در زمان‌های مختلف روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. در مرحله بعد محلول رویی هر ارلن درون یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ گردید و بعد از صاف کردن، جذب آن‌ها اندازه گیری شد.

د- بررسی اثر دما

۲۰ میلی لیتر محلول نیترات نیکل (II) با غلظت 6ppm و $\text{pH}=5$ به $0/1$ گرم از جاذب نانوکامپوزیت افزوده و به مدت ۹۰ دقیقه و در دماهای مختلف روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی

مختلف در غلظت ۶ میلی گرم بر لیتر از محلول نیترات نیکل و در شرایط بهینه سایر متغیرها انجام گردید. برای بررسی سرعت جذب و محاسبه ثابت‌های مربوطه از مدل-های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد.

بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

معادله سرعت لاگ‌گرن یکی از گسترده ترین معادلات سرعت برای توصیف جذب سطحی ماده جذب شده از فاز مایع می‌باشد (۲۱). فرم خطی معادله شبه مرتبه اول به صورت زیر می باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

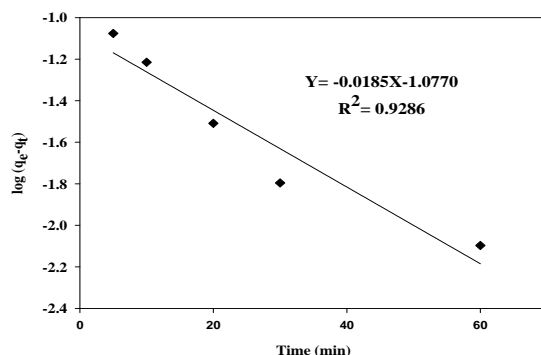
که در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در هنگام تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t برحسب (میلی گرم بر گرم) و K_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب (min^{-1}) می باشد. با استفاده از داده های لازم و معادله (۳) و رسم منحنی خطی $\log(q_e - q_t)$ برحسب زمان (نمودار ۱) و به دست آوردن معادله خط، ثابت های مدل سینتیکی شبه مرتبه اول محاسبه و نتایج این بررسی در جدول (۱) جمع آوری شد. مقدار q_e حاصل از روش تجربی و تئوری تفاوتی زیادی دارند. بنابراین این مدل سینتیکی برای بررسی سینتیک جذب نیکل (II) بر روی نانو کامپوزیت سیلیکا/آئروژل-کربن اکتیو مناسب نیست. از طرفی مقدار R^2 هم این نتیجه را تایید می کند.

محلول باعث اشباع شدن محل‌های جذب سطحی در طول فرآیند جذب خواهد شد (۱۵-۱۷) و ۲- کاهش ظرفیت جذب ممکن است به دلیل برهم کنش ذرات، مثلاً تجمع ذرات ناشی از غلظت بالای جاذب باشد (۱۷). نتایج بررسی دما نشان گر افزایش جذب تا زمان ۹۰ دقیقه است و پس از آن جذب ثابت می ماند. نتایج بررسی جذب با تغییرات دما، حاکی از افزایش جذب با افزایش دماست. این نتیجه نشان گر گرماگیر بودن فرآیند است. همچنین این نتیجه می تواند ناشی از افزایش تحرک یون‌های فلزی در اثر افزایش دما، افزایش برهم کنش‌های بین جاذب و جذب شونده و یا ایجاد محل‌های فعال جدید بر روی جاذب باشد (۱۹-۲۰).

نتایج بررسی غلظت نیکل نشان می دهد عمده جذب یون نیکل در غلظت‌های پایین نیکل اتفاق می افتد و با افزایش غلظت، جذب کاهش می یابد. این پدیده را می توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت، مکان‌های موجود بر روی سطح جاذب کم تر می شود (۱۶). همچنین محدودیت ابعاد حفره های جاذب و نیروهای دافعه الکتروستاتیک بین بارهای مثبت یون های ماده جذب شونده، باعث کاهش میزان جذب شده و در نتیجه درصد حذف یون‌های فلزی نیز کاهش می یابد (۲۰).

بررسی سینتیک جذب نیکل (II) بر روی نانو کامپوزیت سیلیکا/آئروژل-کربن اکتیو

برای بررسی سینتیک جذب نیکل (II) بر روی نانو کامپوزیت سیلیکا/آئروژل-کربن اکتیو یک سری آزمایش در زمان های



نمودار ۱- سینتیک شبه مرتبه اول جذب سطحی نیکل توسط نانو کامپوزیت در شرایط $\text{Ni}^{2+} = 6 \text{ mg/L}$

$\text{pH} = 5$ ، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰۳ کلوین، زمان تماس ۹۰ دقیقه و $\text{rpm} = 300$

Figure 1. Pseudo-first-order sorption kinetics for Ni (II) sorption onto nanocomposite ($\text{Ni}^{2+} = 6 \text{ mg/L}$, adsorbent dose 0.1g, $\text{pH} = 5$, 30°C , $t = 90 \text{ min}$ and $\text{rpm} = 300$).

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول جذب سطحی نیکل توسط نانوکامپوزیت

Table 1. Kinetic parameters of the pseudo-first-order for Ni (II) sorption onto nanocomposite

$q_e(\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	$q_e(\text{cal}) (\text{mg g}^{-1})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	R^2
۰/۸۱۱	۰/۰۸۳۸	۰/۰۴۲۶	۰/۹۲۸۰

جذب اولیه h میلی‌گرم بر دقیقه نیز با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید (۲۲):

$$h = K_2 q_e^2 \quad (5)$$

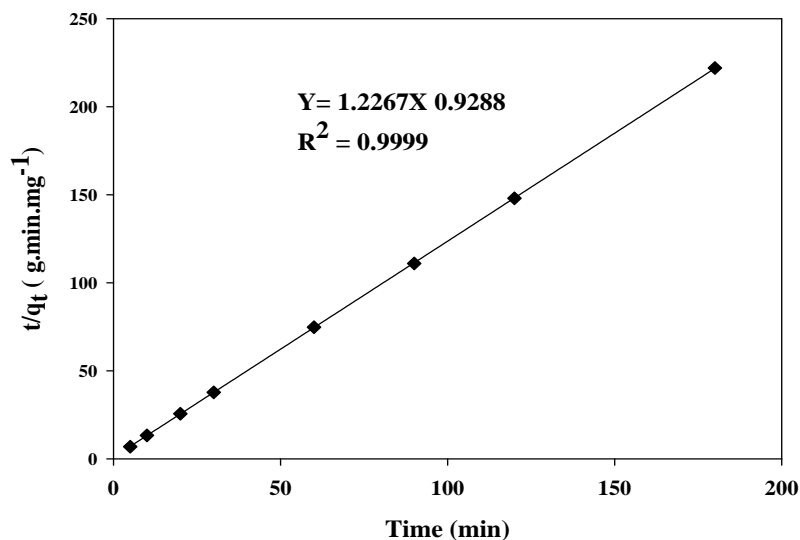
با رسم منحنی، ثابت‌های مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم محاسبه و نتایج این بررسی در جدول (۲) جمع آوری شد. مقدار q_e حاصل از روش تجربی و تئوری بسیار به هم‌دیگر نزدیک می‌باشند. با توجه به نزدیکی داده‌ها و نیز مقدار R^2 این مدل سینتیکی برای ارزیابی نتایج مناسب است.

بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

معادله سینتیک شبه مرتبه دوم در سال ۱۹۹۹ توسط هو بیان شد. فرم خطی این معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در این رابطه K_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم و برحسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است. با رسم منحنی خطی t/q_t بر حسب t (نمودار ۲) و با استفاده از شیب و عرض از مبدا می‌توان پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم را استخراج کرد. سرعت



نمودار ۲- سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی نیکل توسط نانوکامپوزیت در شرایط $\text{Ni}^{2+} = 6 \text{ mg/L}$

$\text{pH} = 5$ ، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰۳ کلوین، زمان تماس ۹۰ دقیقه و $\text{rpm} = 300$

Figure 2. Pseudo-second-order sorption kinetics for Ni (II) sorption onto nanocomposite ($\text{Ni}^{2+} = 6 \text{ mg/L}$, adsorbent dose 0.1g, $\text{pH} = 5$, 30°C , $t = 90 \text{ min}$ and $\text{rpm} = 300$).

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم جذب سطحی نیکل توسط نانو کامپوزیت

Table 2. Kinetic parameters of the pseudo-second-order for Ni (II) sorption onto nanocomposite

$q_e(\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	$q_e(\text{cal}) (\text{mg g}^{-1})$	$K_2 (\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$h (\text{mg min}^{-1})$	R^2
۰/۸۱۱	۰/۸۱۶	۱/۶۲۰	۱/۰۷۹	۰/۹۹۹۹

محاسبه و نتایج این بررسی در جدول (۳) جمع آوری شد. مقادیر به دست آمده از پارامتر بدون بعد عامل جداسازی (R_L) < 1 در غلظت های اولیه متفاوت بیان گر مطلوب بودن جذب نیکل دو ظرفیتی بر روی جاذب نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل / کربن اکتیو است.

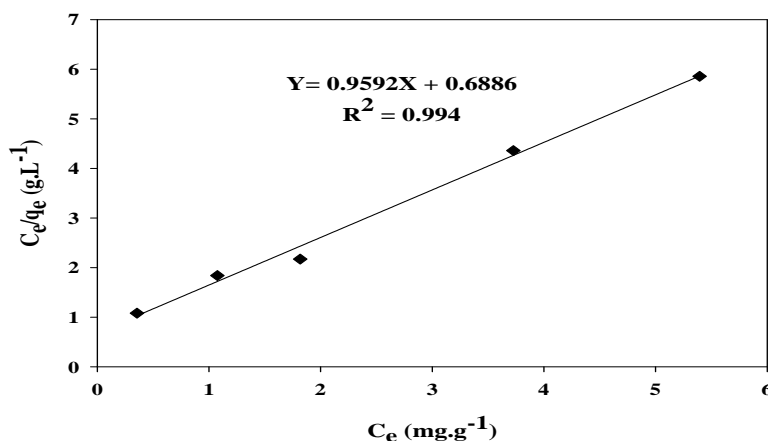
بررسی ایزوترم جذب سطحی لانگمویر

معادله لانگمویر برای جذب سطحی به صورت تک لایه بر روی

سطح جاذب به صورت معادله (۶) بیان می شود (۲۳):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

با استفاده از معادله (۶) و رسم منحنی خطی C_e/q_e بر حسب C_e و به دست آوردن معادله خط، ثابت های ایزوترم لانگمویر



نمودار ۳- ایزوترم لانگمویر برای جذب نیکل از محلول آبی با غلظت های اولیه مختلف توسط نانو کامپوزیت

در شرایط (5 pH، مقدار جاذب 0.1 گرم، زمان تماس 90 دقیقه، دما 30.3 کلوین و rpm=300)

Figure 3. Langmuir isotherm for Ni (II) sorption onto nanocomposite ($Ni^{2+}= 6$ mg/L, adsorbent dose 0.1g, pH=5, 30°C. t=90 min and rpm=300).

جدول ۳- ثابت های ایزوترم لانگمویر

Table 3. Langmuir isotherm constants

q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2
۱/۰۴۳	۱/۳۹۴	۰/۹۹۴۰

بررسی ایزوترم جذب سطحی فرنرلیچ

که در این رابطه q_e مقدار یون فلزی جذب شده در حال تعادل بر حسب $mg\ g^{-1}$ ، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب $mg\ L^{-1}$ و K_F ثابت فرنرلیچ بر حسب $mg\ g^{-1}$ است که در رابطه با ظرفیت جذب چند لایه ای جاذب و n عامل ناهماهنگی می باشد که در ارتباط با شدت جذب هستند. حال اگر مقدار عامل ناهماهنگی برابر یک باشد، جذب به صورت خطی و اگر کوچک تر از یک باشد، جذب شیمیایی و در آخر اگر بزرگ تر از یک باشد جذب به صورت فیزیکی رخ داده

در مدل فرنرلیچ فرض است که جذب روی سطوح ناهمگن (جذب چند لایه ای) همراه با برهم کنش بین مولکول های حل شونده می باشد و همچنین با توزیع ناهمگن گرمای جذب بر روی سطح همراه است (۲۴). در همدمای فرنرلیچ مکان های جذب به صورت نمایی نسبت به گرمای جذب توزیع می شوند. معادله همدمای فرنرلیچ به صورت رابطه زیر به دست می آید:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

چند لایه ای بر سطح قابل پیش بینی است. با استفاده از رسم منحنی خطی $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ و به دست آوردن معادله خط، ثابت‌های ایزوترم فرندلیچ محاسبه و نتایج در جدول (۴) جمع آوری شده است. مقدار به دست آمده از پارامتر n_F که مربوط به شدت جذب می باشد، بیان گر این است که فرآیند جذب به صورت فیزیکی و مطلوب رخ داده است.

است. برای محاسبه این مقادیر در ابتدا باید از معادله (۷) لگاریتم گرفته شود که در ادامه با رسم منحنی خطی $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ (نمودار ۴)، شیب خط برابر با $1/n$ و عرض از مبدا برابر با $\ln K_f$ به دست می آید.

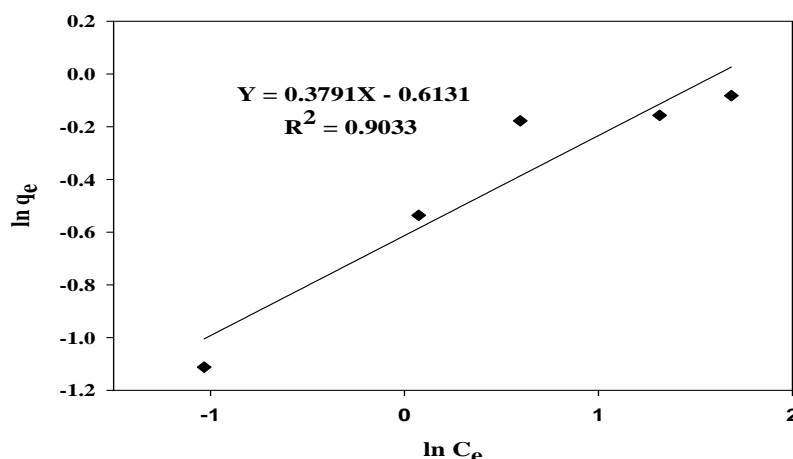
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

معادله هم دمای فرندلیچ هیچ گونه پیش بینی در مورد اشباع سطح جاذب با ماده جذب شونده ارائه نمی دهد. بنابراین با این هم دمای جذب، ایجاد یک پوشش سطحی نامحدود و جذب

جدول ۴- ثابت های ایزوترم فرندلیچ

Table 4. Freundlich isotherm constants

n_F	K_F (mg.g ⁻¹)	R^2
۲/۶۳۶	۰/۵۴۲	۰/۹۰۳



نمودار ۴- ایزوترم فرندلیچ برای جذب نیکل از محلول آبی با غلظت های اولیه مختلف توسط نانوکامپوزیت

در شرایط (pH= 5، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دما ۳۰۳ کلوین و rpm= 300)

Figure 4. Freundlich isotherm for Ni (II) sorption onto nanocomposite (Ni^{2+} = 6 mg/L, adsorbent dose 0.1g, pH=5, 30°C, t=90 min and rpm= 300).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

در روابط بالا R ثابت جهانی گازها با مقدار $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ دمای مطلق بر حسب کلوین و K_d ثابت تعادل برحسب ml.g^{-1} است که از رابطه (۱۳) به دست می آید:

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (13)$$

محاسبه متغیرهای ترمودینامیکی

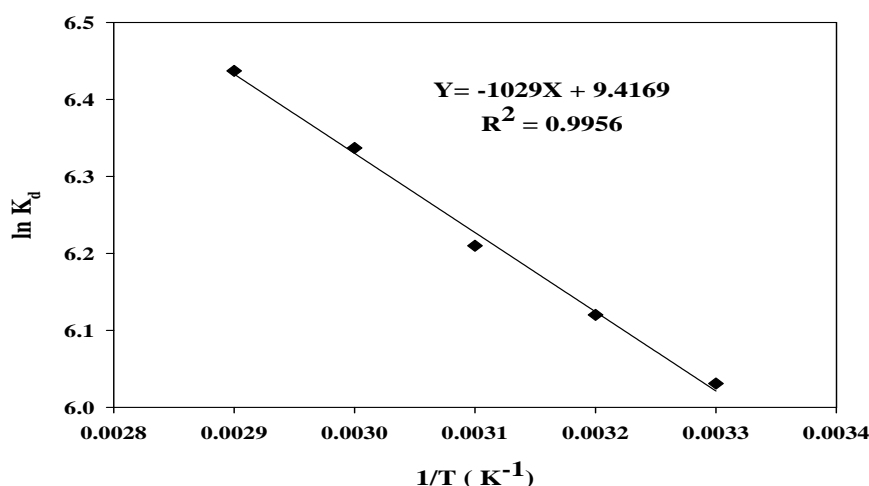
پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG°)، تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) را می توان با استفاده از روابط زیر مورد محاسبه قرار داد:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (11)$$

اشاره کرد که مثبت بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش، نشانه گرماگیر بودن فرآیند جذب است. از طرفی، مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب جامد/ محلول است. به عبارت دیگر مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نشان دهنده افزایش بی نظمی در نانوکامپوزیت سیلیکا آئروژل/ کربن اکتیو در فرآیند جذب یون نیکل دو ظرفیتی نسبت به حالت اولیه قبل از فرآیند جذب می‌باشد. با توجه به این موضوع می‌توان پیشنهاد کرد که تغییر و افزایش بی نظمی در ساختار نانوکامپوزیت سیلیکا آئروژل/ کربن اکتیو در هنگام فرآیند جذب اتفاق بیفتد.

که در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی بر حسب mg L^{-1} حجم محلول بر حسب میلی لیتر و W جرم ماده جذب بر حسب گرم می‌باشد. با رسم نمودار وانت هوف یعنی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ (نمودار ۵) و به دست آوردن معادله خط، می‌توان با استفاده از شیب و عرض از مبدا به ترتیب مقادیر تغییرات آنتالپی استاندارد و تغییرات آنتروپی استاندارد را استخراج نمود. سپس با استفاده از معادله (۱۰) می‌توان تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس را در دماهای مورد نظر محاسبه کرد (۲۵-۲۶). متغیرهای ترمودینامیکی در دماهای مختلف استخراج و نتایج به دست آمده در جدول (۵) جمع آوری شد. منفی بودن تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس دلالت بر خود به خودی بودن فرآیند جذب دارد. در ادامه باید



نمودار ۵- نمودار وانت هوف برای استخراج پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیکل

Figure 5. Van't Hoff Plot for estimation of the thermodynamic parameters

جدول ۶- پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیکل بر روی نانوکامپوزیت

Table 5. Thermodynamic parameters for Ni (II) sorption onto nanocomposite

T (K)	$\Delta G^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
۳۰۳	-۱۵/۱۶	۸/۵۵۵	۷۸/۲۸۵
۳۱۳	-۱۵/۹۵		
۳۲۳	-۱۶/۷۳		
۳۳۳	-۱۷/۵۱		
۳۴۳	-۱۸/۳۰		

نتیجه‌گیری

- biosorption using waste pomace of olive oil factory, *Bioresource Technology*, Vol100, pp. 2375-2380.
4. Aslam M.M., Hassan I., Malik M., Matin A., 2004, Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material, *Electron, J. Environ. Agric. Food Chem*, Vol3, pp. 658-664.
 5. Sulaymon A. H , Balasim A. A., Al-Najar J. A., 2009, Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers, *Chemical Engineering Journal*, Vol 155, pp. 647-653.
 6. Paulson A. J., 1986, Effects of flow rate and pretreatment on the extraction of trace metals from estuarine and coastal seawater by Chelex-100, *Anal. Chem*, Vol 58, pp. 183-187.
 7. Thostenson E. T., Li C., Chou T. W., 2005, Review: nanocomposites in context. *Comput. Sci. Tech*.Vol 65, pp.491-516
 8. Werner M., Barbre I., Brand L., 2010, Focus Report, Aerogels.
 9. Givianrade, M. H., Rabani, M., Saber-Tehrani, M., Aberoomand-Azar, P. 2013, Preparation and characterization of nanocomposite, silica aerogel, activated carbon and its adsorption properties for Cd (II) ions from aqueous solution, *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol 17, pp.329-335
 10. Tadayon, A., Jamshidi, R., Motahar, Sh., Tadayon, F., 2013, Concentration of Mercury Ions in Milk Samples by Nanoparticles of Modified Silica Aerogel, *Scientific Journal of Veterinary Laboratory Research*, Vol. 4(1), pp.83. (In Persian).
 11. Tadayon, F., Motahar, Sh., Hosseini, M., 2012, Application of Taguchi method for optimizing the adsorption of lead ions on nanocomposite silica

بررسی‌های انجام شده نشان داد که نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل / کربن اکتیو از توانایی مناسبی برای جذب یون دو ظرفیتی فلز سنگین نیکل برخوردار است. مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد جذب نیکل در مراحل اولیه سریع و با نزدیک شدن به لحظه تعادل کاهش می‌یابد. داده‌های تعادلی جذب نیکل بر روی نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل / کربن اکتیو از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با افزایش غلظت محلول حاوی یون نیکل دو ظرفیتی، میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش می‌یابد. افزایش دما نیز باعث افزایش فرآیند جذب شده و از این رو فرآیند جذب را می‌توان یک فرآیند گرماگیر دانست. منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس نشان دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب، مثبت بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش نشانه گرماگیر بودن فرآیند در سیستم جذب و مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نیز نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب جامد/ محلول است. همچنین با توجه به نتایج ایزوترم‌های جذب رسم شده، دیده شد که معادله ایزوترم جذب لانگمویر نسبت به سایر معادله‌های ایزوترم جذب دارای ضریب همبستگی بالاتر و مناسب‌تری است. حذف نیکل با نانو کامپوزیت سیلیکا آئروژل / کربن اکتیو در $pH=5$ ، دمای 30.3 کلوین، مقدار جاذب 0.1 گرم و زمان تماس 90 دقیقه به خوبی صورت گرفته است.

Reference

1. Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N., 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J. Of Hazardous Materials*, VolB(122), pp.161-170.
2. Duda-Chodak A., Blaszczyk U., 2008. The impact of nickel on human health, *J. Elementol*, Vol 13(4), pp. 685-696.
3. Nuhoglu, Y., Malkoc, E., 2009, Thermodynamic and kinetic studies for environmental friendly Ni (II)

19. Das, D. D., Mahaptra, R., Pradhham, J., 2000, Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Activated Cow Dung Carbon, *J. Colloid Interface sci*, Vol 232, pp.235-240.
20. Guo, Y., Qi, J., Yang, S., 2003, Adsorption of Cr (VI) on micro and mesoporous rice husk based active carbon. *Mater chemPhy*, Vol 78, pp.132-137
21. Lagergren, S., 1898, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe, *K. Sven. Vetenskapsakad.Handl. Vol24*, pp. 1–39.
22. Ho, Y.S and McKay,G., 1999 Pseudo-second order model for sorption processes , *Biochemistry*, Vol 34, pp. 451-465.
23. Langmuir, I., 1918, Adsorption of gases on glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc. Vol40 (9)*, pp. 1361–1404.
24. Freundlich, H., Heller, W., 1939, The adsorption of CIS-and trans-azobenzene, *J Am. Chem. Soc. Vol61 (8)*, pp. 2228-2230.
25. Lyubchik S. I., Lyubchik A. I., Olga L. Galushko O. L., Tikhonova L. P., Vital J., Isabel M. Fonseca, Svetlana B. Lyubchik., 2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol 242, pp. 151–15.
26. Bari F., Begum N., Jamaludin S. B., Hussin K., 2009, Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol–gel silica immobilized with Cyanex 272, *Hydrometallurgy. Vol96*, pp. 140–147.
- aerogel activated carbon, *Academic Research International*, Vol 2, pp.42-48.
12. Khanahmadzadehi, S., Khorshidi, N., Rabbani, M., Khezri, 2012, Removal of Phenol in Aqueous Solutions by Silica Aerogel-Activated Carbon Nanocomposite, *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, Vol 2(7), pp. 281-286.
13. Sulak, M. T., Yatmaz, H. C., 2012, Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent, *Desalination and Water Treatment*, Vol 37, pp. 169-177.
14. Lalhruaitluangu, H., Prasad, M.N.V., Radha, K., 2011, Potential of chemically activated and raw charcoals of melocannabaccifera for removal of Ni (II) and Zn (II) from aqueous solutions, *Desalination. Vol271*, pp. 301-308.
15. Shukla, A., Zhang, Y. H., 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*, Vol 95, pp. 137-152.
16. Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., Margrave, J. L., 2003, Adsorption of chromium from aqueous solution by maple sawdust, *Journal of Hazardous materials*, Vol 2, pp. 53-63.
17. Ozacar, M., Sengil, I. A., 2005, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solution by pine sawdust, *Bioresource Technology*, Vol 96, pp. 791-795.
18. Poots, V. J. P., McKay, G., Healy, J. J., 1976, The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents. I. Peat, *Water Res*, Vol 10, pp. 1067-1066.