



حذف آلاینده‌های معدنی از محلول‌های آبی توسط کمپوزیت‌های رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن

سمیه بختیاری* و سینا چوقادی

گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۱/۱۴

بختیاری، س. و س. چوقادی. ۱۳۹۶. حذف آلاینده‌های معدنی از محلول‌های آبی توسط کمپوزیت‌های رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن. فصلنامه علوم محیطی. ۱۵(۴): ۴۵-۶۴.

سابقه و هدف: در سال‌های اخیر، به‌منظور حذف آلاینده‌ها از فاضلاب‌ها و آب‌های زیرزمینی، نانوذرات صفر ظرفیتی آهن مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به‌طور موثری می‌توانند آلاینده‌ها را از آب حذف کنند، اما محدودیت‌هایی چون فقدان پایداری، هم‌آوری سریع و عدم جداسازی از محیط تیمار شده از مشکلات کاربرد این مواد است. استفاده از مواد میزبان به‌عنوان روش مناسبی برای غلبه بر این مشکلات پیشنهاد شده است. کانی‌های رسی یکی از منابع فراوان طبیعی و ترکیبی مناسب به‌عنوان ماده میزبان برای نانوذرات آهن هستند. در این پژوهش، از کمپوزیت رس‌های فیبری نانوذرات صفر ظرفیتی آهن در حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی استفاده شده است.

مواد و روش‌ها: کمپوزیت‌های رس‌های سپیولیت و پالیگورسکیت با نانوذرات صفر ظرفیتی آهن به روش احیای سبز آهن با استفاده از عصاره چای سبز ساخته شدند. به‌منظور تعیین ظرفیت جذب هر کدام از کمپوزیت‌ها در حذف آلاینده‌های فسفر (P)، نیکل (Ni) و کادمیوم (Cd) از محلول‌های آبی، غلظت‌های متفاوتی از هر کدام از آلاینده‌ها به نسبت ۱ درصد جذب و جذب‌شونده به‌مدت ۲۴ ساعت در تماس با کمپوزیت‌های سنتز شده قرار گرفتند. پس از جداسازی فاز محلول از جامد، غلظت باقیمانده هر کدام از آلاینده‌ها در محلول‌ها اندازه‌گیری شد و مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ بر داده‌های حاصل از جذب برازش داده شدند.

نتایج و بحث: مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ توانستند به‌خوبی جذب فسفر را روی هر دو کمپوزیت توصیف کنند. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن برای فسفر به‌ترتیب برابر با ۱۱/۳۸ و ۸/۵۷ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. داده‌های حاصل از جذب کادمیوم و نیکل توسط هر دو کمپوزیت برازش خوبی با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ نشان دادند. نتایج حاصل از ثابت حداکثر ظرفیت جذب مدل لانگمویر (q_{max}) نشان‌دهنده توانایی جذب بیشتر کادمیوم توسط کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن نسبت به کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی بود. نتایج حاصل از ضریب ثابت KF مدل فروندلیچ نیز تایید کننده توانایی بیشتر کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی در حذف فسفر و کادمیوم در مقایسه با کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن است. کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن توانست در حذف نیکل برخلاف دو ترکیب فسفر و کادمیوم موفق‌تر از کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن عمل کند. ثابت KL مدل

* Corresponding Author. E-mail Address: bakhtiari@sirjantech.ac.ir

لانگمیر که بیانگر تمایل جذب است نیز برای کمپوزیت پالیگورسکیت نسبت به سپیولیت بیشتر بود. مقادیر فاکتور جداسازی (RL) که نشان‌دهنده مطلوبیت جذب است برای هر دو کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن و پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن بیشتر از صفر و کمتر از یک محاسبه شد که نشان‌دهنده جذب مطلوب فسفر، کادمیوم و نیکل روی هر دو کمپوزیت است.

نتیجه‌گیری: کمپوزیت‌های رس‌های فیبری-نانوذرات صفرظرفیتی آهن سنتز شده به روش سبز به دلیل سازگار بودن با محیط زیست و عدم استفاده از مواد شیمیایی مخرب محیط زیست و همچنین توانایی مناسب برای حذف ترکیبات معدنی از آب می‌توانند به عنوان جاذب‌هایی موثر در حذف فسفر از پساب‌های کشاورزی و حذف فلزات سنگین همچون نیکل و کادمیوم از فاضلاب کارخانجات و صنایع استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی: پالیگورسکیت، سپیولیت، فسفر، کادمیوم، نیکل.

مقدمه

فسفر می‌تواند به روش‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی (Hua *et al.*, 2012) مانند فیلتراسیون غشایی (Al-Rashdi *et al.*, 2013)، تجزیه میکروبی (Krastanov *et al.*, 2013)، انعقاد و لخته‌سازی (Teh *et al.*, 2016; Millar *et al.*, 2014)، جذب سطحی (Duru *et al.*, 2016; Simate *et al.*, 2016)، تبادل یونی (Millar *et al.*, 2016; Millar *et al.*, 2015)، رسوب شیمیایی و اسمز معکوس از فاضلاب‌ها حذف شوند.

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی به دلیل قیمت مناسب، عدم سمیت و بازده بالا در حذف آلاینده‌های معدنی مختلف از پساب‌ها و فاضلاب‌ها رواج یافته است (Xi *et al.*, 2011; Qiu *et al.*, 2012). نانوذرات با احیای شیمیایی و جذب سطحی آلاینده‌ها به پاک‌سازی محیط کمک می‌کنند (Karn *et al.*, 2009). نانوذرات صفرظرفیتی آهن به دلیل اندازه کوچک، سطح ویژه زیادی داشته و واکنش‌پذیری بالایی دارند (Xi *et al.*, 2011). با وجود ظرفیت جذب زیاد نانوذرات آهن صفرظرفیتی، استفاده از آنها به دلیل فقدان پایداری، هم‌آوری سریع و عدم جداسازی از محیط محدود شده است (Xi *et al.*, 2011 & 2014). برای رفع این محدودیت‌ها، استفاده از میزبان‌های مناسب پیشنهاد شده است. کانی‌های رس به دلیل ارزانی، پایداری ساختار و فراوانی در طبیعت می‌توانند به عنوان میزبان مناسبی برای نانوذرات

در سال‌های اخیر، افزایش جمعیت، توسعه فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی با تولید ترکیباتی چون فسفر، نیتروژن و فلزات سنگین منجر به تغییر و آلودگی اکوسیستم‌های طبیعی شده است (Tomar *et al.*, 2014). فسفر یکی از منابع اصلی تولید کودها، شوینده‌ها و پاک‌کننده‌هاست که ورود بیش از حد آن به منابع آبی می‌تواند منجر به وقوع پدیده غنی‌شدگی (یکی از مخاطرات جدی زیست‌محیطی) شود (Jeongyun *et al.*, 2016). آلودگی آب در نتیجه آزاد شدن فلزات سنگین به اکوسیستم نیز نگرانی‌های جهانی را به دنبال داشته است. فاضلاب‌های ناشی از صنایع مدرن شیمیایی مانند کارخانجات باتری‌سازی، صنایع آبکاری فلزات، فعالیت‌های کشاورزی مانند تولید کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها، کارخانجات کاغذسازی، معدن‌کاری، سوخت‌های فسیلی و... از منابع اصلی ورود فلزات سنگین به محیط زیست هستند (Zhiyuan *et al.*, 2014). فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی به دلیل عدم تخریب‌پذیری زیستی، تمایل به تجمع در بدن موجودات زنده دارند (Qu *et al.*, 2013). با توجه به اثرات زیست‌محیطی فسفر و پیامدهای مضر فلزات سنگین بر سلامت موجودات زنده باید به دنبال روش‌هایی برای حذف این نوع آلاینده‌ها از آب و پساب‌ها بود. فلزات سنگین و یا سایر آلاینده‌های معدنی مانند

(Soliemanzadeh & Fekri, 2017a) و کروم افزایش پایداری و کاهش همآوری نانوذرات شوند (Tandon *et al.*, 2013). در اثر پوشش‌دار کردن سطح رس‌ها با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت سطح به حجم رس افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه کارایی جاذب بیشتر می‌شود (Üzüüm *et al.*, 2009). در بررسی‌های مختلف، کارایی مناسب کمپوزیت‌های رس و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن در حذف فلزات سنگین مانند کروم (Li *et al.*, 2012)، نیکل (Wang *et al.*, 2014)، آرسنیک (Zhang *et al.*, 2011)، سرب (Bhowmick *et al.*, 2014)، روی (Shi *et al.*, 2013)، کادمیوم (Pang *et al.*, 2013)، مس و کبالت (Üzüüm *et al.*, 2009) از محلول‌های آبی به اثبات رسیده است. بیشتر پژوهش‌های انجام‌شده بر اساس سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از مواد شیمیایی بوده است. ماده شیمیایی مورد استفاده برای احیای آهن، ترکیب بوروهیدرات سدیم است که یک ترکیب سمی است و می‌تواند منجر به تولید گاز هیدروژن و انفجار شود. برای غلبه بر این مشکل، در سال‌های اخیر از مواد طبیعی حاوی پلی‌فنول‌ها مانند عصاره چای سبز، پوست سبز گردو و عصاره آویشن به‌منظور احیای آهن استفاده می‌شود. (Soliemanzadeh *et al.*, 2016)

مواد و روش‌ها

این تحقیق برای بررسی توانایی کمپوزیت‌های رس‌های فیبری با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف کاتیون‌ها (دو فلز سنگین نیکل و کادمیوم به عنوان کاتیون‌های مدل انتخاب شدند) و آنیون‌ها (آنیون فسفات به‌عنوان آنیون مدل انتخاب شد) انجام شد.

مواد مورد استفاده

رس‌های سپیولیت ویکالوارو (Vicalvaro) و پالپگورسکیت فلوریدا (Florida) عبور داده شده از الک ۲۷۰ مش (۰/۰۵ میلی‌متر) که خصوصیات شیمیایی و فیزیکی (سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی) متفاوت دارند، برای لایه‌پوشانی با نانوذرات صفر ظرفیتی انتخاب شدند. برای سنتز نانوذرات صفر ظرفیتی آهن از ترکیب سولفات آهن آبدار ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) استفاده شد. از عصاره چای سبز تجاری به‌عنوان عامل احیاکننده نانوذرات استفاده شد. از نمک‌های پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (KH_2PO_4)، کلرید نیکل ۶ آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) و

صفر ظرفیتی آهن به کار روند (Xi *et al.*, 2011) و موجب افزایش پایداری و کاهش همآوری نانوذرات شوند (Tandon *et al.*, 2013). در اثر پوشش‌دار کردن سطح رس‌ها با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت سطح به حجم رس افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه کارایی جاذب بیشتر می‌شود (Üzüüm *et al.*, 2009). در بررسی‌های مختلف، کارایی مناسب کمپوزیت‌های رس و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن در حذف فلزات سنگین مانند کروم (Li *et al.*, 2012)، نیکل (Wang *et al.*, 2014)، آرسنیک (Zhang *et al.*, 2011)، سرب (Bhowmick *et al.*, 2014)، روی (Shi *et al.*, 2013)، کادمیوم (Pang *et al.*, 2013)، مس و کبالت (Üzüüm *et al.*, 2009) از محلول‌های آبی به اثبات رسیده است. بیشتر پژوهش‌های انجام‌شده بر اساس سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از مواد شیمیایی بوده است. ماده شیمیایی مورد استفاده برای احیای آهن، ترکیب بوروهیدرات سدیم است که یک ترکیب سمی است و می‌تواند منجر به تولید گاز هیدروژن و انفجار شود. برای غلبه بر این مشکل، در سال‌های اخیر از مواد طبیعی حاوی پلی‌فنول‌ها مانند عصاره چای سبز، پوست سبز گردو و عصاره آویشن به‌منظور احیای آهن استفاده می‌شود. (Soliemanzadeh *et al.*, 2016)

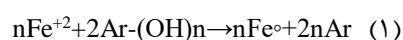
عصاره‌های گیاهی چای سبز، پوست سبز گردو، پوست سبز پسته و آویشن شیرازی را در سنتز نانوذرات صفر ظرفیتی آهن بررسی کردند و نشان دادند کارایی عصاره چای سبز به‌عنوان عامل کاهنده در سنتز نانوذرات صفر ظرفیتی آهن بیشتر است. در پژوهشی از بنتونیت لایه‌پوشانی شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده به روش سبز (استفاده از عصاره چای سبز به‌عنوان عامل کاهنده) برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی استفاده شد و نتایج نشان داد این جاذب توانایی پالایش ۹۹ درصد آرسنیک را در pH‌های مختلف (۱۱-۲/۵) دارد (Tandon *et al.*, 2013). کارایی مناسب بنتونیت لایه‌پوشانی شده با نانوذرات صفر ظرفیتی آهن سنتز شده به روش سبز در حذف فسفر

گرم رس فیبری و ۵۰ سی سی محلول ۰/۱ مولار سولفات آهن تهیه شد. برای احیای آهن از عصاره چای سبز استفاده شد. بدین منظور برگ چای سبز به مقدار ۲۰ گرم بر لیتر به مدت یک ساعت در دمای نزدیک به نقطه جوش حرارت داده شد. سپس عصاره چای سبز با مقدار ۲ برابر نسبت به محلول سولفات آهن به صورت قطره قطره به سوسپانسیون رس و محلول آهن اضافه شد. ظهور رنگ تیره نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات بود. پس از سنتز نانوذرات، نمونه‌ها به منظور آزمایشات جذب خشک شدند و در جای خشک و مناسب نگهداری شدند. تصویر میکروسکوپ الکترونی کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن به‌عنوان نمونه‌ای از کمپوزیت‌های سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذرات آهن در اندازه‌های ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر روی ساختار رشته‌ای و فیبری رس سپیولیت قابل مشاهده هستند که این امر نشان‌دهنده لایه‌پوشانی رس سپیولیت توسط نانوذرات صفرظرفیتی آهن است. به دلیل مشابه بودن ساختار دو رس سپیولیت و پالیگورسکیت، فقط تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه سپیولیت لایه‌پوشانی شده با نانوذرات صفرظرفیتی آهن گرفته شد.

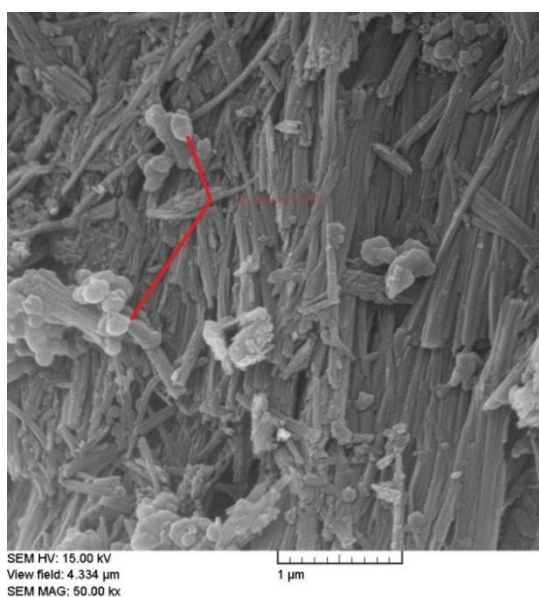
کلرید کادمیوم (CdCl_2) به‌عنوان آنیون‌ها و کاتیون‌های مدل استفاده شد.

سنتز سبز کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات آهن صفرظرفیتی

تکنیک‌های متعددی برای سنتز نانوذرات آهن صفرظرفیتی گزارش شده است، یکی از این روش‌ها، کاهش نمک‌های آهن (II و III) به آهن صفرظرفیتی با استفاده از سدیم بوروهیدرات است. از معایب این روش می‌توان به هزینه‌بر بودن، سمیت ترکیب سدیم بوروهیدرات و متصاعد شدن گاز هیدروژن (H_2) قابل اشتعال از محیط آزمایش اشاره کرد. در روش سبز از عصاره مواد طبیعی نظیر گیاهانی که حاوی درصد بالایی آنتی‌اکسیدان (پلی‌فنول‌ها) هستند (مانند چای سبز)، به‌عنوان عامل احیاکننده استفاده می‌شود. واکنش احیای آهن توسط پلی‌فنول‌ها ($\text{Ar}-(\text{OH})_n$) در رابطه ۱ نشان داده شده است.



برای سنتز کمپوزیت‌های رس‌های فیبری و نانوذرات آهن صفرظرفیتی، از محلول ۰/۱ مولار سولفات آهن ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) استفاده شد. سوسپانسیونی از ۴



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن

Fig. 1- Scanning Electron Microscopy of Sep-NZVI

آزمایش‌های جذب

فسفر

همدمای جذب سطحی فسفر، توسط کمپوزیت‌های سپیولیت، پالیگورسکیت با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش تکنیک پیمانه‌ای تعیین شد. ۰/۱ گرم از جاذب‌ها با ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلرید سدیم حاوی فسفر با غلظت‌های اولیه ۵۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده شدند. پس از تعادل، محلول‌ها سانتریفیوژ شدند و بعد از صاف کردن محلول رویی، مقدار فسفر جذب‌شده از تفاوت بین غلظت‌های اولیه و نهایی موجود در محلول محاسبه شد. در این آزمایش، از یک شاهد (تیمار بدون فسفر) نیز استفاده شد. برای هر سطح غلظت فسفر، یک نمونه شاهد بدون جاذب نیز در نظر گرفته شد. هر آزمایش سه بار تکرار انجام شد. غلظت فسفر در محلول نهایی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-visible در طول موج ۸۸۰ نانومتر تعیین شد.

کادمیوم و نیکل

برای بررسی همدماهای جذب کادمیوم و نیکل توسط کمپوزیت‌ها، ابتدا محلول مادر (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از نمک‌های کادمیم و نیکل تهیه شد و سپس از این محلول‌ها، محلول‌های مورد نیاز (غلظت‌های ۱۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر) ساخته شدند. در این روش ۰/۱ گرم از جاذب‌ها با ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده با غلظت مشخص بعد از انتقال به لوله‌های سانتریفیوژ (فالکون)، در دمای آزمایشگاه در مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده شدند. پس از تعادل، محلول‌ها سانتریفیوژ شده و بعد از صاف کردن محلول رویی، مقدار کادمیم و نیکل جذب‌شده از تفاوت بین غلظت اولیه این عنصر و غلظت نهایی موجود در محلول محاسبه شد. در این آزمایش از یک شاهد که در واقع تیمار بدون فلز سنگین است، نیز استفاده شد. برای هر سطح، یک نمونه شاهد بدون جاذب هم لازم است. هر آزمایش در سه تکرار انجام شد. مقدار فلز سنگین باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی

(Varian AA240, Australia) اندازه‌گیری شد.

مدل سازی و آنالیز داده‌ها

داده‌های به‌دست‌آمده از جذب فسفر و عناصر سنگین کادمیوم و نیکل با استفاده از همدماهای جذب سطحی برآزش داده شدند. برای بررسی فرآیند جذب ترکیبات روی جاذب‌های مناسب از همدماهای جذب استفاده می‌شود. معادلات متعددی برای بیان رابطه بین مقدار جذب یک ترکیب به‌وسیله فاز جامد و غلظت آن در محلول در حالت تعادل مورد استفاده قرار می‌گیرند که معروف‌ترین آنها معادلات لانگمویر (ریاضی)، فروندلیچ (تجربی) و دوبینین رادشکوویچ هستند.

الف) مدل لانگمویر

معادله لانگمویر در اصل برای توصیف جذب سطحی گازها توسط جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای یک جذب‌شونده، معادله لانگمویر به صورت معادله ۲ است:

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

که در آن q_{max} حداکثر میزان جذب، q_e میزان عنصر جذب‌شده (میلی‌گرم در گرم) و C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌گرم بر لیتر) است. ثابت K_L بیانگر قدرت پیوند میان جاذب و جذب‌شونده است، به‌طوری‌که هرچه این ثابت بزرگ‌تر باشد تمایل جاذب و جذب‌شونده به یکدیگر بیش‌تر است.

بر اساس فاکتور K_L می‌توان فاکتور جداسازی (R_L) را محاسبه کرد. بر اساس این ضریب می‌توان تشخیص داد که آیا جذب مطلوب بوده است یا خیر. این شاخص بر اساس معادله ۳ محاسبه می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (3)$$

ب) مدل فروندلیچ

شکل کلی معادله تجربی فروندلیچ عبارت است از:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن q_e مقدار عنصر جذب‌شده (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌گرم بر لیتر) و KF و n ضرایب مدل هستند.

ج) مدل دو بینین-رادشکوویچ

این مدل نسبت به دو مدل لانگمویر و فروندلیچ کلی‌تر بوده و بر اساس آن انرژی جذب و همچنین نوع جذب (فیزیکی و شیمیایی) را می‌توان تعیین کرد. این مدل به صورت معادله ۵ است:

$$qe = qd \exp^{-bd(RT \ln(1+1/c_e))^2} \quad (5)$$

q_d: ثابت مدل است که مقدار جذب ماده جذب‌شونده را بر سطح جاذب نشان می‌دهد.
b_d: ثابت مربوط به انرژی آزاد جذب است.

بر اساس ثابت b_d می‌توان انرژی جذب را بر اساس معادله ۶ محاسبه کرد.

$$E = \frac{1}{(2bd)^{0.5}} \quad (6)$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های کانی‌ها

ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه اندازه‌گیری شده به ترتیب توسط دو روش استات آمونیوم و جذب سطحی نیتروژن (BET) دو کانی فیبری مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ نشان داده شده است (Shirvani *et al.*, 2006). (al., 2006). Chipera & Bisch (2001) رس پالیگورسکیت به کاررفته در این تحقیق را بررسی کردند و نشان دادند در بخش رس آن، ۸۰٪ پالیگورسکیت، ۱۰٪ اسمکتیت، ۷٪ کوارتز، ۲٪ فلدسپار و ۱٪ سایر کانی‌ها وجود دارند. در بررسی‌های انجام‌شده توسط Viseras & Lopez-Galindo (1999) مشخص شد سیپولیت و یکالوارو دارای ۹۱٪ سیپولیت، ۳٪ اسمکتیت، ۲٪ ایلیت، ۲٪ فلدسپار و ۲٪ اپال است (Viseras & Lopez-Galindo, 1999).

جدول ۱- ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه پالیگورسکیت و سیپولیت (Shirvani *et al.*, 2006)

Table 1. cation exchange capacity (CEC) and Specific surface area (BET SSA) of Palygorskite and sepiolite

سطح ویژه Specific surface area (m ² g ⁻¹)	ظرفیت تبادل کاتیونی Cation exchange capacity (Cmol Kg ⁻¹)	رس Clay
136	19.5	پالیگورسکیت Palygorskite
240	11	سیپولیت Sepiolite

است. شکل همدماهای جذب فسفر توسط کمپوزیت‌های مورد بررسی در این تحقیق طبق تقسیم‌بندی Giels *et al.* (1997) در کلاس نوع L قرار می‌گیرد که نشانگر تمایل نسبتاً زیاد بین جذب‌شونده (فسفر) و فاز جامد (کمپوزیت) در غلظت‌های کم یون است. به طوری که این تمایل با نزدیک شدن غلظت یون به حداکثر ظرفیت جذب فاز جامد، کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر، به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، راندمان جذب فسفر کاهش می‌یابد. شیب این نمودار تحت تأثیر سرعت تغییر قابلیت دسترسی مکان‌های جذب و افزایش مقدار ماده جذب‌شونده موجود در محلول است. قسمت مسطح

حذف آلاینده‌های فسفر، کادمیوم و نیکل از

محلول‌های آبی

الف- فسفر

همدماهای جذب به عنوان ساده‌ترین روش برای تعیین ویژگی‌های پدیده جذب در نظر گرفته می‌شوند. مقدار و تمایل جذب بین ماده جذب‌شونده و جاذب را می‌توان به وسیله این همدماهای بررسی کرد، به طوری که شیب اولیه نمودارهای همدمای اطلاعاتی درباره تمایل بین ماده جذب‌شونده و جاذب می‌دهد. برازش مدل لانگمویر بر جذب فسفر توسط کمپوزیت‌های رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن در شکل ۲ نشان داده شده

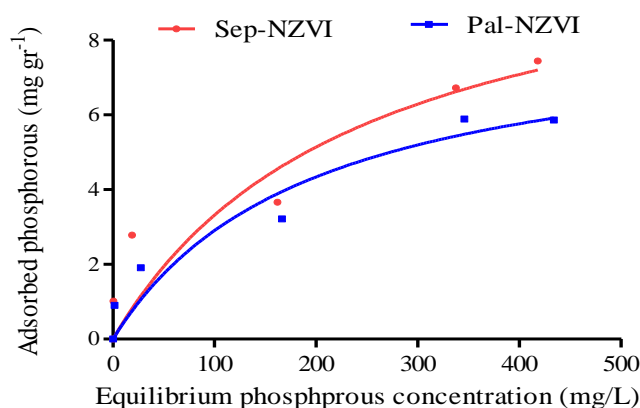
سنتز شده در این تحقیق نیز در محدوده ظرفیت جذب بعضی از جاذب‌های مورد بررسی در تحقیقات سایر محققان تحت شرایط مختلف بود. کمپوزیت‌های سنتز شده در این پژوهش، علاوه بر ظرفیت جذبی مناسب، خصوصیات خوبی مانند ارزانی، فراوانی و عدم سمیت عصاره‌های گیاهی به‌منظور سنتز نانوذرات صفر ظرفیتی دارند. ثابت KL معادله لانگمویر که معیاری از تمایل جذب جاذب‌هاست نشان می‌دهد که هر دو جاذب تمایل مناسبی برای جذب فسفر از آب دارند. جذب کننده مناسب جذبی است که ظرفیت جذب (Q_{max}) زیادی داشته باشد و شیب اولیه KL (ثابت تمایل جذب) آن نیز زیاد باشد. با توجه به حداکثر ظرفیت جذب بیشتر کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و عدم تفاوت معنی‌دار KL حاصل از برآزش داده‌های حاصل از جذب فسفر توسط کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن نسبت به کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن می‌توان نتیجه گرفت کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن جاذب مناسب‌تری برای حذف فسفر از محلول‌های آبی است.

مقادیر R_L برای هر دو جاذب بر اساس غلظت اولیه فسفات به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه، این ضریب کاهش یافته است (شکل ۳). مقادیر بیشتر از ۱ این ضریب نشان‌دهنده جذب نامطلوب، مقادیر بین ۰-۱ بیانگر جذب مطلوب، مساوی ۱ جذب خطی و مقادیر کمتر از ۰ نشان‌دهنده جذب غیرقابل برگشت است. مقادیر این ضریب به ترتیب برای کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن برابر با ۰/۹۶-۰/۳۳ و ۰/۹۵-۰/۲۸ به دست آمد. این ضریب برای هر دو جاذب کمتر از واحد بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب فسفر توسط هر دو جاذب مورد بررسی است.

نمودار نیز حداکثر ظرفیت جذب فسفر توسط هر دو کمپوزیت سپیولیت و پالیگورسکیت را نشان می‌دهد. از مقایسه ضرایب همبستگی و خطای به‌دست‌آمده از برآزش مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین رادشکوویچ با توجه به جدول ۲ نتیجه می‌شود که جذب فسفر از دو همدمای لانگمویر و فروندلیچ به‌خوبی تبعیت می‌کند، البته مدل فروندلیچ برآزش بهتری بر داده‌های حاصل از جذب فسفر نشان داد. ثابت KF که معیاری از ظرفیت جذب است، برای کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن نسبت به کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن بیشتر بود و به بیشتر بودن ظرفیت جذب کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن اشاره دارد. انحراف ثابت $1/n$ از واحد نشان‌دهنده جذب غیرخطی روی سطوح ناهمگن است و با افزایش پوشش سطح روی جاذب‌های مذکور، انرژی جذب به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد (Essington, 2004).

بر اساس معادله لانگمویر، حداکثر میزان جذب فسفر (Q_{max}) به ازای واحد جرم دو کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن به ترتیب ۱۱/۳۸ و ۸/۵۷ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد (جدول ۲).

تحقیقات زیادی در مورد مقایسه ظرفیت جذب فسفر توسط جاذب‌های مختلف انجام شده است. اما به دلیل شرایط شیمیایی مختلف به‌کار رفته در پژوهش‌ها، مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌ها و مقایسه آنها با جاذب‌های سنتز شده در این پژوهش مشکل است. حداکثر مقدار جذب فسفر برای بنتونیت اصلاح‌شده با آهن، بنتونیت اصلاح‌شده با آهن و آلومینیوم، نانوذرات مغناطیسی آهن و کربن فعال اصلاح‌شده با آهن در شرایط آزمایشگاهی مختلف به ترتیب برابر با ۱۱/۲۰، ۱۰/۵۰، ۵/۰۳ و ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است (Wang et al., 2012; Yan et al., 2010; Yoon et al., 2014). ظرفیت جذب فسفر توسط دو کمپوزیت

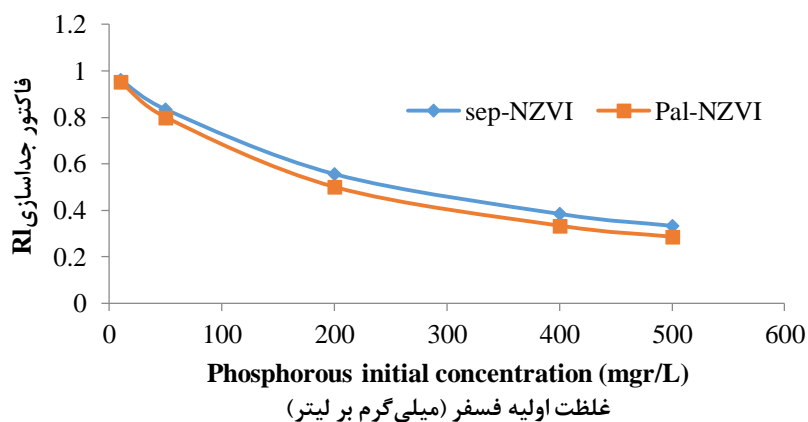


شکل ۲- برازش مدل لانگمویر بر داده‌های حاصل از جذب فسفر توسط کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن
Fig. 2- Langmuir adsorption isotherms of Phosphorous on fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites

جدول ۲- ثابت‌های حاصل از برازش مدل‌ها بر داده‌های جذب فسفر توسط کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن

Table 2. Isothermal constants for phosphorous sorption fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites

پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن Pal-NZVI	سپیلویت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن Sep-NZVI	نوع جاذب Sorbent type
		لانگمویر (Langmuir)
8.57	11.38	Q_{max} (mgr/gr)
0.005	0.004	K_L (L/mmol)
0.93	0.87	R^2
		فروندلیچ (Freundlich)
0.4	0.76	K_F
0.44	0.36	$1/n$
0.97	0.94	R^2
		دوبینین-رادشکوویچ (Dubinin-Radushkevich)
4.23	5.15	qd
0.94	0.12	bd
0.73	2.04	E(KJ/mol)
0.43	0.47	R^2



شکل ۳- تاثیر غلظت اولیه فسفر بر فاکتور جداسازی
Fig. 3- The effect of initial Phosphorous concentration on separation factor RL

ب - کادمیوم

داده‌های حاصل از جذب کادمیوم توسط هر دو کمپوزیت برآزش خوبی با مدل دوبینین-رادشکوویچ نشان دادند. این مدل توصیف‌کننده جذب بر هر دو سطح همگن و غیرهمگن است. در بررسی‌های مختلف نشان داده شده است که مقدار E دلالت بر مکانیسم جذب دارد. در صورتی که مقدار این فاکتور کمتر از 8 KJ/mol باشد جذب از نوع فیزیکی، مقادیر $16-8 \text{ KJ/mol}$ تبادل یونی، مقادیر کمتر از 40 KJ/mol جذب فیزیکوشیمیایی و بیشتر از 40 KJ/mol جذب شیمیایی را نشان می‌دهند. انرژی محاسبه‌شده بر اساس این مدل نشان داد که جذب کادمیوم توسط کمپوزیت‌ها از نوع فیزیکی بوده و انرژی جذب برای کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن بیشتر از کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن است که نشان‌دهنده قدرت جذب بیشتر این کمپوزیت است. این مطلب تاییدکننده نتایج مربوط به ثابت KL معادله لانگمویر نیز است. مقادیر مثبت انرژی جذب نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب است و افزایش درجه حرارت می‌تواند یکی از راهکارهای افزایش قابلیت جذب‌ها در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی باشد. مقادیر RL برای هر دو جاذب بر اساس غلظت اولیه کادمیوم در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه، این ضریب کاهش یافته است. این ضریب برای هر دو جاذب کمتر از واحد بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب کادمیوم توسط هر دو جاذب است.

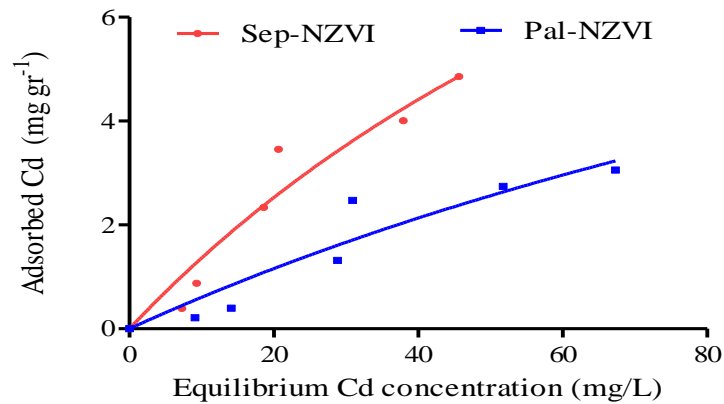
در رابطه با جذب کادمیوم توسط کمپوزیت‌های رس و نانوذرات بررسی‌های معدودی انجام شده است. بیشتر تحقیقات صورت‌گرفته در استفاده از نانوذرات به‌عنوان جاذب کادمیوم بوده است. (Boparai *et al.* (2013) بیان کردند کادمیوم بیشتر به‌صورت کمپلکس درون کره‌ای جذب نانوذرات صفرظرفیتی آهن می‌شود. (Zhang *et al.* (2014) ظرفیت جذب کادمیوم توسط نانوذرات را $66/9$ میلی‌گرم بر گرم جاذب بیان کردند. با وجود توانایی زیاد نانوذرات صفرظرفیتی آهن در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی، مشکلاتی نظیر فقدان پایداری و عدم جداسازی از محیط، کاربرد آنها را در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی محدود می‌سازد.

داده‌های حاصل از جذب کادمیم برآزش داده شده با مدل لانگمویر در شکل ۴ نشان داده شده است. جذب کادمیوم توسط هر جاذبی بستگی به تعداد جایگاه‌های فعال سطح جاذب دارد. با توجه به اینکه تعداد جایگاه‌های فعال جذب برای هر جاذب مشخص ثابت است، با افزایش غلظت یون جذب‌شونده و اشغال جایگاه‌های فعال، رقابت برای جایگاه‌های باقی‌مانده افزایش و درصد جذب کاهش می‌یابد. در شکل ۴ نیز شیب نمودار لانگمویر مربوط به هر دو جاذب با افزایش غلظت کادمیوم کاهش یافته است. شیب نمودار لانگمویر که معیاری از تمایل جذب است برای کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن کمتر از سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن است و نشان‌دهنده تمایل کمتر این جاذب در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی است. هر سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین رادشکوویچ توانستند برآزش خوبی بر داده‌های جذب کادمیوم نشان دهند. حداکثر جذب به‌دست‌آمده از معادله لانگمویر برای دو جاذب کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن و کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن به ترتیب برابر $17/39$ و $13/24$ میلی‌گرم بر گرم بود. مقایسه مقادیر K_L حاصل از معادله لانگمویر نیز تاییدکننده نتایج مربوط به تمایل جذب بیشتر کادمیوم توسط کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن است (جدول ۳) (Shirvani *et al.* (2006). در پژوهشی حداکثر ظرفیت جذب دو کانی سپیولیت ویکالوارو و پالیگورسکیت فلوریدا را به ترتیب $46/08$ و $9/74$ میکرومول بر گرم جاذب گزارش کردند و نشان دادند توانایی رس سپیولیت در جذب کادمیوم بیشتر از رس پالیگورسکیت است.

ثابت K_F حاصل از مدل فروندلیچ نیز با روند مشاهده‌شده برای حداکثر جذب به‌دست‌آمده از معادله لانگمویر همخوانی داشت و این ثابت برای کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن بیشتر از کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن به دست آمد. از نظر ضریب n مدل فروندلیچ که معیار شدت جذب است، تفاوت فاحشی بین دو جاذب وجود نداشت.

مصرف نانوذرات آهن به تنهایی غلبه کنند، کارآیی مناسبی در حذف فلز سنگین کادمیوم از خود نشان دادند.

کمپوزیت‌های رس و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن مورد استفاده در این پژوهش علاوه بر اینکه می‌توانند بر مشکلات ناشی از



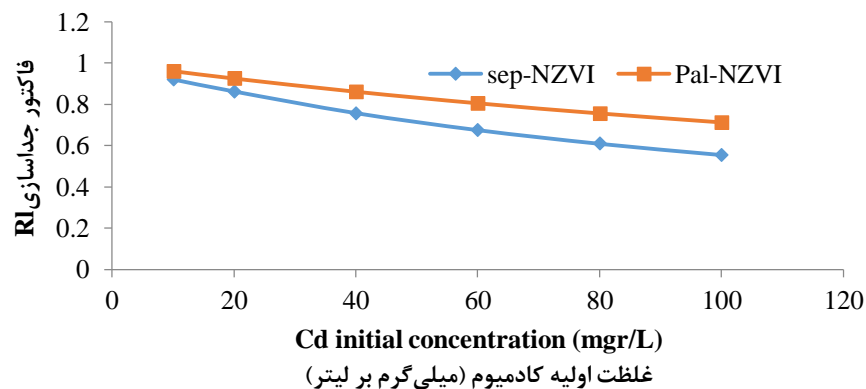
شکل ۴- برازش مدل لانگمویر بر داده‌های حاصل از جذب کادمیوم توسط کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن

Fig. 4- Langmuir adsorption isotherms of Cadmium on fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites

جدول ۳- ثابت‌ها و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ بر داده‌های جذب کادمیوم توسط کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن

Table 3. Isothermal constants for cadmium sorption fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites

پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن	سیپولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن	نوع جاذب
Pal-NZVI	Sep-NZVI	Sorbent type
		لانگمویر (Langmuir)
13.24	17.39	$Q_{max}(mgr/gr)$
0.004	0.008	$K_L(L/mmol)$
0.9	0.94	R^2
		فروندلیچ (Freundlich)
0.07	0.18	K_F
0.9	0.87	$1/n$
0.89	0.93	R^2
		دوبینین-رادشکوویچ (Dubinin-Radushkevich)
3.39	4.9	q_d
75.58	31.83	b_d
0.076	0.12	$E(KJ/mol)$
0.92	0.95	R^2



شکل ۵- تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر فاکتور جداسازی

Fig. 5- The effect of initial Cadmium concentration on separation factor RL

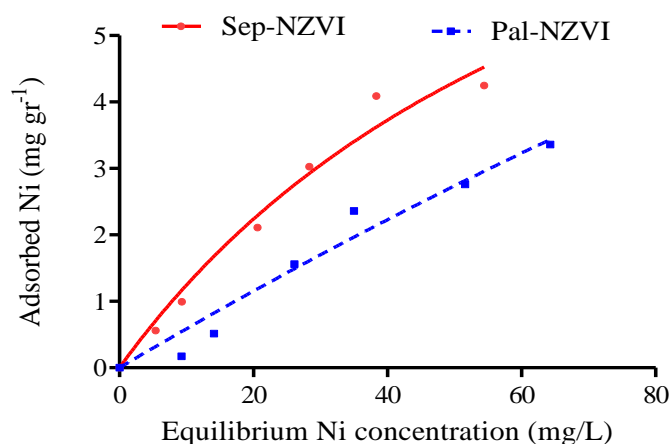
ج- نیکل

توسط کانی سپیولیت ایران را نیز برابر با ۴/۸۱ میلی گرم بر گرم گزارش کردند. مقایسه مقادیر KL برای جذب نیکل توسط دو کمپوزیت نشان دهنده تمایل بیشتر کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن است. کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن با وجود ظرفیت جذب کمتر، تمایل جذب بیشتری دارد. در پژوهش Wang et al. (2014) حداکثر ظرفیت جذب نیکل توسط کمپوزیت کائولینیت نانوذرات صفرظرفیتی آهن سنتز شده به روش شیمیایی را ۲۶/۳ میلی گرم بر گرم گزارش شد. مدل فروندلیچ نیز جذب نیکل توسط دو جاذب را به طور معنی داری توصیف کرد. مقادیر ثابت 1/n فروندلیچ برای جذب نیکل به وسیله این دو جاذب متفاوت بود. انحراف 1/n از واحد نشان دهنده جذب غیرخطی روی سطوح ناهمگن است و با افزایش پوشش سطح روی جذبها، انرژی جذب به صورت نمایی کاهش می یابد.

معیار دیگری که در توصیف فرآیندهای جذب اهمیت ویژه ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامتر ترمودینامیکی جذب طبق رابطه دوبینین-رادشکوویچ بررسی شد. مقدار ضریب تعیین R^2 برای جذب نیکل توسط کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن و کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن به ترتیب ۰/۹ و ۰/۹۸ به دست آمد که نشان دهنده برازش خوب این مدل بر داده های جذبی نیکل است. مقدار E برای هر دو کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن و کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن ۰/۱ کیلوژول بر مول به دست آمد که بیانگر غالب بودن جذب فیزیکی نیکل احتمالاً از طریق فرآیند جذب سطحی (جذب الکترواستاتیک) است.

برازش داده های حاصل از جذب نیکل به وسیله مدل لانگمویر روی دو کمپوزیت سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. مقایسه شیب نمودار حاصل از برازش مدل لانگمویر بر داده های حاصل از جذب نیکل توسط دو کمپوزیت مورد بررسی نشان می دهد تمایل کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن نسبت به کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن برای جذب نیکل بیشتر است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت تعادلی نیکل، مقدار جذب کاهش یافته است که این امر می تواند ناشی از اشباع شدن مکان های تبادل جذب باشد. اما هیچ کدام از جاذبها به حداکثر ظرفیت جذب خود نرسیده اند. داده های حاصل از جذب نیکل توسط کمپوزیتها برازش خوبی با مدل های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین رادشکوویچ نشان دادند. ثابت های حاصل از برازش مدل های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین رادشکوویچ بر داده های جذب نیکل روی جاذب های سنتز شده در جدول ۴ آورده شده است. پژوهش Wang et al. (2014) نیز نشان دهنده برازش خوب مدل لانگمویر بر داده های حاصل از جذب نیکل توسط کمپوزیت کائولینیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن سنتز شده به روش شیمیایی بود.

حداکثر ظرفیت جذب کمپوزیت سپیولیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن و کمپوزیت پالیگورسکیت-نانوذرات صفرظرفیتی آهن بر اساس q_{max} به دست آمده از معادله لانگمویر ۱۱/۱۴ و ۳۲/۳ میلی گرم بر گرم تخمین زده شد. (Sheikhhosseini et al. (2014) در بررسی جذب نیکل توسط کانی پالیگورسکیت، حداکثر ظرفیت جذب این کانی را ۲/۴۱ میلی گرم بر گرم گزارش کرد و حداکثر ظرفیت جذب نیکل

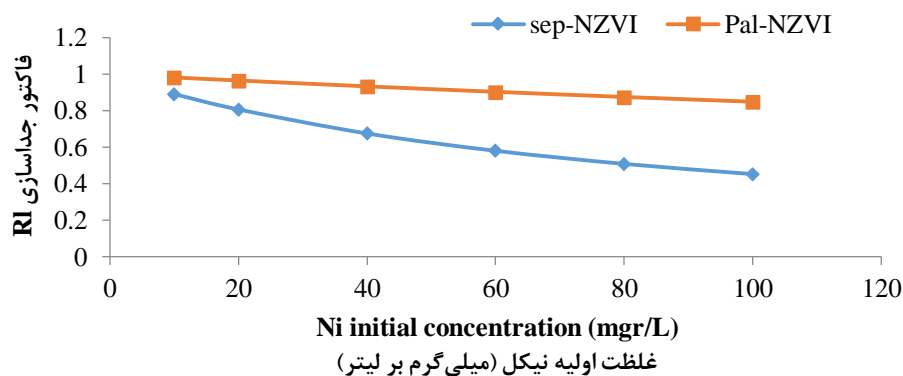


شکل ۶- برازش مدل لانگمویر بر داده‌های حاصل از جذب نیکل توسط کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن
Fig. 6- Langmuir adsorption isotherms of Nickel on fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites

جدول ۴- ثابت‌ها و ضرایب تبیین حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ بر داده‌های جذب نیکل توسط کمپوزیت رس‌های فیبری و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن

Table 4. Isothermal constants for Nickel sorption fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites

پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن	سپولیوت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن	نوع جاذب
Pal-NZVI	Sep-NZVI	Sorbent type
		لانگمویر (Langmuir)
32.3	11.14	Q_{max} (mgr/gr)
0.0018	0.012	K_L (L/mmol)
0.96	0.98	R^2
		فروندلیچ (Freundlich)
0.05	0.21	K_F
0.99	0.76	$1/n$
0.96	0.96	R^2
		دوبینین-رادشکوویچ (Dubinin-Radushkevich)
3.57	4.56	qd
49.86	44.94	bd
0.1	0.1	E(KJ/mol)
0.98	0.9	R^2



شکل ۷ - تاثیر غلظت اولیه نیکل بر فاکتور جداسازی

Fig. 7- The effect of initial Nickel concentration on separation factor RL

نقطه با بار الکتریکی صفر سطح جاذب باشد، سطح جاذب بار مثبت پیدا کرده و می‌تواند آلاینده‌های آنیونی را از طریق مکانیسم جذب الکترواستاتیک حذف کند. نقطه با بار الکتریکی صفر سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (ZPC=7.7-8) گزارش شده است (Giasuddin *et al.*, 2007; Soliemanzadeh & Fekri, 2017a). pH اولیه محلول‌های حاوی غلظت‌های متفاوتی از فسفر در محدوده ۴/۵-۴ بود و پس از فرآیند جذب، pH نهایی به مقدار ۷-۷/۵ رسید که این pH کمتر از نقطه با بار الکتریکی صفر است و می‌توان گفت مکانیسم جذب الکترواستاتیک مکانیسم دیگری در حذف فسفر است. بنابراین دو مکانیسم رسوب و جذب الکترواستاتیک را می‌توان مکانیسم‌های اصلی در حذف فسفر عنوان کرد.

پتانسیل استاندارد کادمیوم و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نزدیک به هم (پتانسیل استاندارد آهن= 0.41V- و کادمیوم برابر با 0.40V- است (Stumm & Morgan, 2012)، بنابراین احیای کادمیوم توسط نانوذرات آهن نمی‌تواند اتفاق بیفتد و احتمالاً بیشتر مکانیسم‌های جذب و کمپلکس سطحی در پالایش کادمیوم دخیل هستند. دو مکانیسم جذب سطحی و احیا از مکانیسم‌های موثر در جذب نیکل توسط رس‌های فیبری لایه‌پوشانی شده با نانوذرات صفر ظرفیتی آهن هستند. امکان احیای نیکل دو ظرفیتی توسط نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و تبدیل آن به نیکل صفر ظرفیتی و در واقع حذف نیکل از محیط به دلیل تفاوت پتانسیل احیای نیکل و آهن وجود دارد. (Li *et al.* (2017) توانایی حذف نیکل از محلول‌های آبی توسط کمپوزیت بنتونیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و نانوذرات صفر ظرفیتی آهن به ترتیب ۷۳ درصد و ۲۷ درصد گزارش کردند. بررسی‌های طیف XPS در این پژوهش نشان‌دهنده وجود طیف‌های مربوط به آهن دو ظرفیتی بیشتر در حضور جاذب بنتونیت نانوذرات آهن

با افزایش غلظت اولیه نیکل، ضریب RL کاهش یافت. مقدار این ضریب برای جذب نیکل توسط دو کمپوزیت سیپولیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن و پالیگورسکیت-نانوذرات صفر ظرفیتی آهن به ترتیب برابر با ۰/۸۹-۰/۴۵ و ۰/۹۸-۰/۸۴ به دست آمد. این ضریب برای هر دو جاذب کمتر از واحد بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب نیکل و تبعیت خوب داده‌های حاصل از جذب نیکل توسط مدل لانگمویر است.

مکانیسم‌های حذف آلاینده‌های فسفر، کادمیوم و نیکل

مکانیسم‌های متعددی مانند رسوب، جذب سطحی توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن موجود بر سطح ذرات، تخریب اکسیداتیو و احیا در حذف آلاینده‌ها توسط نانوذرات صفر ظرفیتی آهن دخالت دارند. مکانیسم کلی حذف آلاینده‌ها توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مربوط به انتقال الکترون‌ها از ذرات صفر ظرفیتی آهن به آلاینده‌هاست که می‌تواند منجر به تبدیل آلاینده به ترکیبی با سمیت کمتر یا بدون سمیت شود. از طرف دیگر نانوذرات صفر ظرفیتی می‌توانند از طریق استفاده از اکسیژن محلول به عنوان گیرنده الکترون و تبدیل آن به H_2O_2 ، آلاینده‌ها را اکسید و تخریب کنند. طی این فرآیند، آهن صفر ظرفیتی ابتدا تبدیل به آهن دو ظرفیتی و در نهایت تبدیل به آهن سه ظرفیتی می‌شود. آهن سه ظرفیتی می‌تواند با فسفر تشکیل رسوب فسفات آهن دهد و فسفر تحت تاثیر این فرآیند از آب حذف شود. بر اساس مقایسه پتانسیل الکترودی آهن و فسفر مشاهده می‌شود که امکان احیای فسفر توسط ذرات صفر ظرفیتی آهن وجود ندارد. مکانیسم دیگری که می‌تواند در حذف فسفر دخالت داشته باشد فرآیند جذب سطحی فسفر از طریق جذب الکترواستاتیک و تبادل لیگاندی است. در صورتی که pH محیط کمتر از

نتیجه‌گیری

مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، همدماهای جذب فسفر توسط کمپوزیت‌های سنتز شده را به خوبی توصیف کردند و بیشترین قابلیت جذب فسفر مربوط به کمپوزیت سیپولیت-نانوذرات صفرفریتی آهن بود. داده‌های حاصل از جذب کادمیوم و نیکل برآزش خوبی با هر سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ نشان دادند. بیشترین مقدار جذب کادمیوم و نیکل به ترتیب توسط سیپولیت-نانوذرات صفرفریتی آهن و پالیگورسکیت-نانوذرات صفرفریتی آهن صورت گرفت. به طور کلی نتایج نشان داد کمپوزیت‌های رس‌های فیبری-نانوذرات صفرفریتی آهن می‌توانند به عنوان جاذب‌های موثری برای حذف ترکیبات آلاینده فسفر، کادمیوم و نیکل از منابع آب مورد استفاده قرار گیرند.

صفرفریتی نسبت به جاذب نانوذرات صفرفریتی آهن به تنهایی بود، که این مساله نشان‌دهنده احیای بیشتر نیکل دو ظرفیتی به نیکل صفرفریتی از طریق تبدیل آهن صفرفریتی به دو ظرفیتی و در نتیجه توانایی حذف بیشتر نیکل است. در این پژوهش توانایی جاذب پالیگورسکیت-نانوذرات صفرفریتی آهن نسبت به جاذب سیپولیت-نانوذرات صفرفریتی آهن در حذف نیکل از محیط نسبت به فسفر و کادمیوم بیشتر بود. حذف فسفر در مقایسه با دو ترکیب دیگر علاوه بر فرآیند جذب سطحی می‌تواند تحت تاثیر فرآیندهای احیایی نیز باشد. احتمالاً کانی پالیگورسکیت در احیای نیکل از طریق افزایش اکسیداسیون آهن صفرفریتی به آهن دو ظرفیتی توانسته است بهتر عمل کند و به همین دلیل حذف نیکل از محیط افزایش یافته است.

منابع

- Al-Rashdi, B.A.M., Johnson, D.J. and Hilal, N., 2013. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*. 315, 2-17.
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G., Chatterjee, D. and Iglesias, M., 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: kinetics and mechanism, *Chemical Engineering Journal*. 243, 14-23.
- Boparai, H. K., Joseph, M., and O'Carroll, D. M., 2013. Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 6210-6221.
- Chipera, S. and Bisch. D. L., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: powder X-ray diffraction analysis. *Clay and Clay Minerals*. 49, 398-409.
- Duru, I., Ege, D., Kamali, A.R., 2016. Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater, *Journal of Materials Science*. 51, 6097-6116.
- Essington, M. E. 2004. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Giasuddin A.B.M., Kanel, S.R. and Choi, H., 2007. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environmental Science Technology*. 41, 2022-2027.
- Giels, C. H., Silva, A. P. D. and Easton. I. A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 766-778.
- Hua, M., Zhang, Sh., Pan, b., Zhang, w., Lv, L. and Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from

- water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 211–212, 317-331.
- Karn, B., Kuiken, T., Otto, M., 2009. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Environmental health perspectives*, 117, 1813-1831.
- Krastanov, A., Alexieva, Z. and Yemendzhiev, H., 2013. Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives, *Engineering of Life Science*. 13, 76–87.
- Li, Y., Li, J. and Zhang, Y., 2012. Mechanism insights into enhanced Cr (VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies, *Journal of Hazardous materials*. 227, 211–218.
- Li, Z., Dong, H., Zhang, Y., Li, J. and Li, Y., 2017. Enhanced removal of Ni(II) by nanoscale zero valent iron supported on Nasaturated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. doi: [http:// dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.058](http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.058).
- Li, Z., Zongwei Ma, Z., Jan van der Kuijp, J., Yuan, Z. and Huang, L., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*. 468–469, 843–853.
- Lin, S. H. and Juang, R. S., 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. B92, 315-326.
- Millar, G.J., Couperthwaite, S.J. and Papworth, S., 2016. Ion exchange of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using strong acid cation resins in relation to coal seam water treatment, *Journal of Water Process Engineering*. 11, 60–67.
- Millar, G.J., Couperthwaite, S.J., de Bruyn, M. and Leung, C.W., 2015. Ion exchange treatment of saline solutions using Lanxess S108H strong acid cation resin, *Chemical Engineering Journal*. 280, 525–535.
- Millar, G.J., Lin, J., Arshad, A., Couperthwaite, S.J., 2014. Evaluation of electrocoagulation for the pre-treatment of coal seam water, *Journal of Water Process Engineering*. 4, 166–178.
- Pang, Z.H., Liu, Y., Luo, J. and Lei, Y.T., 2013. Influence factors on removal of cadmium by montmorillonite supported nano zero-valent iron, *Advanced Materials Research*. 807, 539–542.
- Qiu, X., Fang, Z., Yan, X., F. and Gu, F., 2012. Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: laboratory study and numerical simulation, *Chemical Engineering Journal*. 193, 358–365.
- Qu, X., Alvarez, P.J.J. and Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Resource*. 47, 3931–3946.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., Zvomuya, F. and Najafic, B., 2014. Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: A batch study. *Geoderma*. 217–218, 111–117.
- Shi, L. N., Zhou, Y., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R., 2013. Simultaneous adsorption and degradation of Zn²⁺ and Cu²⁺ from wastewaters using nanoscale zerovalent iron impregnated with clays, *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 3639–3648.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F. and Najafi, B. 2006. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. 287, 182–190.
- Simate, G.S., Maledi, N., Ochieng, A., Ndlovu, S., Zhang, J. and Walubita, L.F., 2016. Coalbased adsorbents for water and wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 2291–2312.
- Solimanazadeh, A., Fekri, M. 2017a. Synthesis of clay-supported nanoscale zero-valent iron using green tea extract for the removal of phosphorus from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/j.cjche.2016.12.006.
- Solimanazadeh, A., Fekri, M., 2017b. The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr(VI): Effect of relative parameters and soil experiments, *Microporous and Mesoporous Materials*. 239, 60–69.
- Solimanazadeh, A., Fekri, M., Bakhtiary, S., Mehrizi, M.H., 2016. Biosynthesis of iron nanoparticles and their application in removing phosphorus from aqueous solutions. *Chemistry and Ecology*. 32, 286–300.
- Stumm, W., and Morgan, J. J., 2012. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Vol. 126. John Wiley and Sons.
- Tandon, P.K., Shukla, R.C., Singh, S.B., 2013. Removal of arsenic (III) from water with clay-supported zerovalent iron nanoparticles synthesized with the help of tea liquor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52, 10052–10058.
- Teh, C.Y., Budiman, P.M., Shak, K.P.Y. and Wu, T.Y., 2016. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 55, 4363–4389.
- Tomar, V., Prasad, S., Kumar, D., 2014. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal*. 112, 97–103.
- Üzüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Applied Clay Science*. 43, 172–181.
- Viseras C. and Lopez-Galindo. A., 1999. Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Applied Clay Science*. 14, 69–82.
- Wang, J., Liu, G., Zhou, C., Li, T., and Liu, J., 2014. Synthesis, characterization and aging study of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption, *Materials Research Bulletin*. 60, 421–432.
- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X. and Zheng, Z., 2012. Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 2908–2917.
- Xi, Y., Megharaj, M. and Naidu, R., 2011. Dispersion of zerovalent iron nanoparticles onto bentonites and use of these catalysts for orange II decolourisation, *Applied Clay Science*. 53, 716–722.
- Xi, Y., Sun, Z., Hreid, T., Ayoko, G.A. and Frost, R.L., 2014. Bisphenol A degradation enhanced by air bubbles via advanced oxidation using in situ generated ferrous ions from nano zero-valent

iron/palygorskite composite materials, Chemical Engineering Journal. 247, 66–74.

Yan, L. g., Xu, Y. y., Yu, H. Q., Xin, X. d., Wei, Q., Du, B., 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites. Journal of Hazardous Materials. 179, 244-250.

Yoon, S.-Y., Lee, C.-G., Park, J.-A., Kim, J.-H., Kim, S.-B., Lee, S.-H., Choi, J.-W., 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. Chemical Engineering Journal. 236, 341-347.

Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R., 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb^{2+} from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism, Water Research. 45, 3481–3488.

Zhang, Y., Li, Y., Dai, C., Zhou, X., and Zhang, W. X. 2014. Sequestration of Cd (II) with Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI): Characterization and Test in a two-stage system. Chemical Engineering Journal. 244: 218–226.





Environmental Sciences Vol.15 / No.4 / Winter 2018

45-64

Removal of inorganic contaminants from aqueous solutions using fibrous clay-supported Zero-valent iron nano-particle composites

Somayeh Bakhtiari* and Sina Choghadi

Department of Civil Engineering, Sirjan University of Technology, Sirjan, Iran

Received: 2017.04.03

Accepted: 2017.11.17

Bakhtiari, S. and Choghadi, S., 2018. Removal of inorganic contaminants from aqueous solutions using fibrous clay-supported zero-valent iron nanoparticles composites. *Environmental Sciences*. 15(4): 45-64.

Introduction: In recent years, zero-valent iron has drawn a great deal of attention in wastewater treatment and ground water remediation. It can effectively remove priority water contaminants, but there are some disadvantages in the use of nZVI particles, such as a high tendency to agglomerate, lack of stability, secondary iron pollution, separation and recovery of the fine nZVI particles after utilization. Using supporting material for nZVI is a promising way to solve these problems. Clay minerals as abundant natural resources are appropriate candidates to act as supporting materials. In this study, the use of fibrous clays-supported nZVI composite for the remediation of contaminated aqueous solutions will be discussed.

Materials and methods: Sepiolite and Palygorskite nano zero-valent iron composites were made using green tea extract. In order to determine the sorption capacity of nZVI, sepiolite and palygorskite composites for phosphorous, cadmium and nickel based on isotherm models, different concentrations of these ions were equilibrated with the composites in 1% suspensions for 24 hours. After adsorption, the supernatant liquids were filtered and the residual pollutant concentrations were determined.

Results and discussion: Results showed that Langmuir and Freundlich were the best models for describing p sorption on both composites. The estimated maximum adsorption capacity of the Sep-nZVI and Pal-nZVI using the Langmuir model (q_{max}) was 11.38 mg P/g and 8.57 mg P/g . The cadmium adsorption data for both sorbents was best fitted to the Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich models. Results clearly demonstrated the much higher Cd sorption potential of sepiolite compared with palygorskite. The sorption capacities (q_{max}) of Sepiolite-nZVI and palygorskite nZVI composites for Ni were 11.14 and 32.3 mgr/gr, respectively. The Ni sorption affinity (KL) of palygorskite nZVI was also greater than that of Sepiolite-nZVI. The favourability of a sorption system can be predicted by the constant separation factor RL. In the current

* Corresponding Author. *E-mail Address:* bakhtiari@sirjantech.ac.ir

study, RL values for palygorskite nZVI and Sepiolite-nZVI were greater than zero and less than unity, indicating favourable sorption of P, Cd and Ni onto the two composites.

Conclusion: Fibrous clays and nano zero-valent iron can be used as efficient sorbents for phosphorus removal from urban wastewater and the removal of cadmium and nickel from industrial wastewater due to their environmentally friendly nature and high performance in pollutant removal.

Keywords: Palygorskite, Sepiolite, Phosphorous, Cadmium, Nickel.

