

بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی در حذف منیزیم از محلول‌های آبی

حدیثه معصومی، سکینه ردایی، حسین قنادزاده گیلانی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این پژوهش به بررسی جذب سطحی منیزیم در سامانه ناپیوسته توسط زئولیت، پرداخته شد و اثر عامل‌های مؤثر بر فرایند جذب سطحی مانند pH اولیه محلول، مدت زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه منیزیم در محلول، مقدار جاذب و دما بر درصد جذب منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ویژگی‌های سطح و گروه‌های عاملی موجود در جاذب به ترتیب توسط تجزیه و تحلیل‌های SEM و FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. در مطالعه اثر pH، بالاترین درصد جذب منیزیم برای زئولیت در pH=7 اتفاق افتاد. با افزایش زمان تماس بین جاذب و محلول، درصد جذب افزایش یافته و پس از گذشت ۶۰ دقیقه به تعادل رسید. در بررسی اثر غلظت اولیه منیزیم در بازه ۲۵۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش یافته و با افزایش مقدار زئولیت از ۰.۵ تا ۲.۵ گرم، درصد جذب افزایش می‌یابد. با بررسی اثر دما دیده شد که با افزایش دما، درصد جذب نیز افزایش یافته است. مشخصه‌های ترمودینامیکی در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفتند. مقدارهای منفی انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG^0) نشان داد که فرایند جذب خودبه‌خودی است. مقدار مثبت آنتالپی استاندارد (ΔH^0) گرماگیر بودن فرایند را نشان داد و مقدار مثبت آنتروپی استاندارد (ΔS^0) می‌تواند به افزایش تصادفی بودن در سطح مشترک جاذب و محلول نسبت داده شود. در بررسی مدل‌های سینتیک فرایند جذب (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای)، دیده شد که مدل شبه مرتبه دوم بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد. همچنین در بررسی اثر غلظت اولیه منیزیم در محلول و برازش داده‌های تجربی با هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین - رادوشکویچ و با توجه به مقدارهای R^2 به دست آمده، هم‌دمای لانگمویر بیش‌ترین تطابق را داشت و بیش‌ترین ظرفیت جذب لانگمویر ۴.۷۷ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سلسیوس می‌باشد.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، زئولیت، هم‌دمای جذب، سینتیک جذب، منیزیم، ظرفیت جذب، درصد جذب.

KEYWORDS: Adsorption, Zeolite, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics, Magnesium, Capacity of sorption, Percentage of sorption.

مقدمه

می‌باشد. منیزیم اولین بار در سال ۱۸۰۸ میلادی توسط دانشمند انگلیسی هامفری داوی^۲ کشف شد. ساختار بلور آن شش ضلعی یا هگزاگونال^۳ متراکم است. منیزیم هشتمین عنصر فراوان در پوسته

منیزیم یکی از عنصرهای فلزی گروه دوم (فلزهای قلیایی خاکی) جدول تناوبی است که در زیر برلیوم و بالای کلسیم قرار گرفته است. نماد آن Mg، عدد اتمی آن ۱۲ و دارای کم‌ترین واکنش‌پذیری

*E-mail: hggilani@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

2 Humphry Davy
3 Hexagonal

جدول ۱ - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منیزیم [۱]

عدد جرمی	۲۴٫۳۰۵ g/mol	نقطه ذوب	۶۵۰°C
ظرفیت گرمایی مولی	۲۴/۸۶۹ J/mol.°C	رنگ	سفید نقره‌ای
چگالی مایع در نقطه ذوب	۱٫۵۸۴ g/cm ^۳	نقطه جوش	۱۱۰۷°C
ساختار الکترونی	[Ne]۳s ^۲	گرمای تبخیر	۱۲۷/۴۱ kJ/mol
چگالی در ۲۰°C	۱٫۷۴ g/cm ^۳	شعاع اتمی	۱۶۰ pm
تعداد ایزوتوپ‌ها	۵	گرمای ذوب	۴۸/۸ KJ/mol

روش‌ها مانند هزینه بالا و نیاز به فناوری پیشرفته را ندارد. امروزه مطالعه‌های گسترده‌ای در راستای استفاده از انواع جاذب‌ها به دلیل ویژگی جذب سطحی و تبادل یونی آن‌ها در حال انجام است. برتری‌هایی مانند ارزانی، امکان دسترسی بالا، جذب سریع و ظرفیت بالای جذب، قابلیت احیا و استفاده دوباره، باعث شده است که کاربرد جاذب‌ها برای حذف فلزها توسعه پیدا کند [۱۲، ۱۳]. جاذب‌های متفاوتی مانند جلبک‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها، سیلیکاژل، ذغال فعال، خاکستر ذغال، چوب و ژئولیت‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. برتری‌هایی اصلی این رویکرد، فراوان بودن و بازده بالای جذب، هزینه بهره‌برداری پایین، سرعت زیاد فرایند و تولید نکردن پساب ثانویه می‌باشد و به عنوان جایگزینی برای روش‌های گران حذف فلزها از آب و پساب می‌باشد [۱۴، ۱۵].

از جاذب‌های گوناگونی برای حذف یون منیزیم استفاده شده است. موسکاتلو و همکاران در سال ۲۰۱۸ میلادی به بررسی حذف یون‌های مس، منیزیم و نیکل از پساب صنعتی با استفاده از یورسینی آباکتین^۵ قرار گرفته بر روی رزین پلیمری در ستون پر شده در اندازه‌های گوناگون (۲/۵×۱۰ cm، ۵×۳۰ cm، ۵×۵۰ cm) پرداختند. دیده شد که بیش‌ترین درصد حذف برای یون مس معادل ۷۲/۱۴ درصد در ستون با اندازه‌های ۵×۵۰ cm و برای منیزیم و نیکل برابر با ۶۲/۵۶ درصد و ۶۰/۷۸ درصد در ستون با اندازه‌های ۵×۳۰ cm می‌باشد [۱۶]. رنگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ میلادی به مطالعه حذف منیزیم و کلسیم از خاکستر تیتانیوم که شامل ۳/۱۲ درصد منیزیم اکسید و ۰/۸۶ درصد کلسیم اکسید است، به کمک فرایند لیچینگ پرداختند. دیده شد که ۹۴/۶۸ درصد منیزیم و ۸۷/۱۹ درصد کلسیم حذف شدند [۱۷]. لی و همکاران در سال ۲۰۱۹ میلادی به بررسی حذف مؤثر منیزیم از آب شور، برای

زمین و سومین عنصر فراوان و محلول در آب دریا می‌باشد. این عنصر در کانی‌های مگنیزیت^۱، دولومیت^۲ و دیگر کانی‌ها یافت می‌شود. این عنصر از الکترولیز منیزیم کلرید ناشی از آب‌های نمک‌دار، چاه‌ها و آب دریاها به دست می‌آید [۱، ۲]. در جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منیزیم نشان داده شده است.

منیزیم در صنعت به صورت خالص، منیزیم اکسید و آلیاژ کاربرد دارد. منیزیم خالص نرم و بدون استحکام است و در مواد آتش‌زا، موشک‌های منور، بمب‌های آتش‌زا، سوخت جنگ‌افزارها و احیای فلزهای گرانبها مانند تیتانیوم^۳ به دلیل میل ترکیبی بالای این فلز با اکسیژن به کار می‌رود. اکسید منیزیم در تولید شیشه، صنایع عایق، سیمان، تولید رنگ‌برها، کودهای شیمیایی، انواع خوراک دام، ساخت نسوزها و دیرگدازها، کمک ذوب در ذوب فلزهای آهنی و غیرآهنی، پالایش و تصفیه پساب‌ها، زدودن فلزهای سنگین و سیلیکات‌ها و موارد بسیار دیگر کاربرد دارد [۳-۵].

به مجموع غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم سختی کل می‌گویند [۶]. آب سخت دشواری‌های زیادی برای صنعت و مصارف شستشو به وجود می‌آورد. از جمله آن، باعث ایجاد مشکل‌هایی در صنایع نساجی، کاغذسازی و کنسروسازی و تولید رسوب در دستگاه‌های گرمایی و دیگ بخار که باعث کاهش انتقال گرما، کاهش عمر مفید اجزاء و گاهی تعطیل کردن واحد و سرانجام باعث کاهش فراورده می‌شود. هم‌چنین یون‌های کلسیم و منیزیم موجود در آب با صابون ترکیب می‌شود و آن را به صورت نامحلول در می‌آورد و با رسوب دادن مواد صابونی، درعمل صابون را از نقش اصلی آن یعنی تمیز کردن باز می‌دارد. با توجه به نوع مصرف، در موردهای بسیاری حذف سختی ضرورت می‌یابد [۷-۱۰]. هم‌چنین، یکی از دلیل‌های مرگ و میر به وسیله بیماری‌های قلبی، دیابت، نارسایی‌های عصبی و مشکل‌های قرنیه چشم به علت وجود منیزیم در آب آشامیدنی می‌باشد [۶].

امروزه روش جذب سطحی^۴ با توجه به کارایی و کاربرد آسان، یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است. در این روش فلزها در سطح روزنه‌های جاذب‌هایی که ترکیب‌های غیر قابل حل در آب می‌باشند، جذب سطحی می‌شوند. در برخی زمان‌ها یک سری عملیات پیش تصفیه برای اصلاح و بالا بردن کارایی جاذب‌ها بر روی آن‌ها اعمال می‌شود [۱۱]. این روش قابلیت انعطاف‌پذیری بالایی در طراحی و عملکرد دارد و مشکل‌ها و محدودیت‌های سایر

(۱) Humphry Davy

(۳) MgCO₃

(۵) Titanium

(۷) Yersiniabactin

(۲) Hexagonal

(۴) MgCO₃, CaCO₃

(۶) Adsorption

در این پژوهش، طی آزمایش‌ها ناپیوسته، اثر pH، زمان تماس، دما و غلظت اولیه یون فلزی و مقدار جاذب در میزان درصد جذب بررسی شده است و همچنین با استفاده از مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^{۱۱} و دوینین-رادشکوویچ^{۱۲} و مدل‌های سینتیک شبه درجه اول^{۱۳}، شبه درجه دوم^{۱۴} و نفوذ درون ذره‌ای^{۱۵} مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و سرانجام مشخصه‌های ترمودینامیکی مربوطه شامل ΔG° (تغییرهای انرژی آزاد گیبس استاندارد)، ΔH° (تغییرهای آنتالپی استاندارد) و ΔS° (تغییرهای آنتروپی استاندارد)، برای بررسی سازوکار جذب محاسبه شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

برای تهیه کلیه محلول‌های مورد استفاده، مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه شد هم‌چنین در آماده‌سازی تک تک محلول‌ها، از آب مقطر یون‌زدایی‌شده^{۱۶} استفاده شد. همه نمک‌های مورد استفاده پیش از انجام آزمایش، درون آن خشک شدند. مواد استفاده‌شده در این پژوهش در جدول ۲ ارائه شده است.

نمک منیزیم سولفات ۷ آبه برای ساخت محلول منیزیم، محلول هیدروکلریک اسید و محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱ مولار، برای تنظیم pH استفاده شد.

محلول‌های مورد استفاده در تجزیه و تحلیل تیتراسیون

اتیلن دی آمین تتراسیتیک اسید^{۱۷} (EDTA)

به منظور انجام مرحله‌های تجزیه و تحلیل تیتراسیون، از محلول ۰/۰۰۱ مولار EDTA استفاده شد این محلول پس از آماده‌سازی و پس از گذشت ۲۴ ساعت تصفیه شده و سپس مورد استفاده قرار گرفت.

محلول بافر آمونیوم کلرید با (pH=۱۰)

برای تهیه محلول بافر^{۱۸}، ۴/۶ گرم از نمک آمونیوم کلرید، در میزان مشخصی آمونیاک غلیظ حل و سپس توسط آب مقطر یون‌زدایی‌شده به حجم رسانده شد.

جداسازی لیتیم و منیزیم با روش پیوسته استخراج با حلال پرداختند. حلال مورد استفاده مخلوطی از آلکات ۱۳۳۶ و ورساتیک اسید ۱۰ [V10][A336] می‌باشد. همچنین، دیده شد که ۸۱ درصد منیزیم طی سه مرحله پیوسته به صورت جریان متقابل از آب شور حذف شد [۱۸]. ساری ادی کایانینگروم^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۴ میلادی به بررسی حذف یون منیزیم از محلول‌های آبی توسط پودر کیتوزان^۴ پرداختند. ظرفیت جذب بیشینه در شرایط pH=۷ زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm و میزان جاذب ۰/۱g معادل ۷/۲mg/g به دست آمد [۱۹]. محمد نوری سپهر و همکاران در سال ۲۰۱۳ میلادی حذف منیزیم با پامیس^۵ پوکه معدنی طبیعی و اصلاح شده توسط سدیم هیدروکسید را مورد بررسی قرار دادند. ظرفیت جذب بهینه در شرایط pH=۶ زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه، غلظت اولیه ۲۰mg/L و مقدار جاذب ۱۰g/L برای جاذب خام و اصلاح شده برابر با ۴۴/۵۳mg/g و ۵۶/۱۱mg/g تعیین شد [۲۰]. احمد مهدی سعید^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۳ میلادی از دانه‌های هیدروژل بر پایه پلی آکرلیک اسید^۷ تجاری برای حذف منیزیم از محیط آبی استفاده کردند که بیش‌ترین ظرفیت جذب در شرایط pH=۷ در جاذب ۰/۲۰۷۶g، غلظت اولیه ۴۰۰ ppm و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه معادل ۱۹۶/۱ mg/g به دست آمد [۲۱].

در پژوهش حاضر ظرفیت جذب سطحی منیزیم حل شده در محیط آبی با استفاده از جاذب زئولیت مورد بررسی قرار گرفته است. زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی با ساختاری بلورین می‌باشند و به دو صورت طبیعی و مصنوعی وجود دارد. این ترکیب‌ها دارای ساختار چهار وجهی شامل AlO_4 و SiO_4 هستند که در آن‌ها روزه‌ها و کانال‌هایی با اندازه‌های ۱۰-۳ آنگستروم^۸ وجود دارد. سطح زئولیت‌ها دارای روزه‌های میکروسکوپی فراوان می‌باشد. دلیل اصلی انتخاب زئولیت‌ها برای جذب فلزها بر مبنای ویژگی‌های تبادل یونی آن‌ها است، البته سازوکارهای دیگری از جمله وجود ساختار متخلخل نیز در این فرایند مؤثر است. بنابراین به دلیل ساختار ویژه فضایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، پایداری شیمیایی، گرمایی و فیزیکی، قیمت پایین، عدم نیاز به بازیافت، توزیع فراوان آن‌ها در جهان، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۲-۲۴].

(۱) Aliquat336

(۳) Sari Edi Cahyaningrum

(۵) Pumice

(۷) Poly acrylic Acid

(۹) Langmuir

(۱۱) Temkin

(۱۳) Pseudo-First order

(۱۵) Intra-Particle Diffusion

(۱۷) Ethylenediaminetetraacetic acid

(۲) Versatic acid10

(۴) chitosan

(۶) Ahmed Mahdi Saeed

(۸) Angstrom

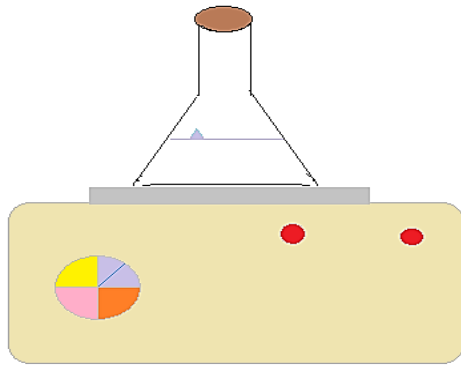
(۱۰) Freundlich

(۱۲) Dubinin-Radushkevich

(۱۴) Pseudo-Second order

(۱۶) Deionized Water

(۱۸) Buffer solution



شکل ۱ - تصویری از سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در پژوهش

جدول ۲ - مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها

درصد خلوص (%)	وزن مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	مواد مورد استفاده
>۹۸	۲۴۶٫۴۷	MgSO _۴ · ۷H _۲ O	منیزیم سولفات ۷ آبه
>۹۸	۴۰	NaOH	سدیم هیدروکسید
>۹۸	۴۶٫۳۶	HCl	اسید کلریدریک
>۹۵	۴۶	C _۲ H _۵ OH	اتانول
>۹۸	۲۹۲٫۲۴	C _{۱۰} H _{۱۶} N _۲ O _۸	اتیلن دی آمین تترا استیک اسید
>۹۸	۵۳٫۵	NH _۴ Cl	آمونیم کلرید
>۹۸	۴۶۱٫۳۸۱	C _{۲۰} H _{۱۲} N _۲ SNa	اریو کروم بلاک تی

pH اولیه محلول نیز به وسیله HCl و NaOH با غلظت ۰/۱ مولار، در بازه ۲ تا ۸ تنظیم شده و در هر نمونه به میزان ۰/۵ تا ۲/۵ گرم جاذب افزوده شد. برای جلوگیری از تبخیر احتمالی، دهانه ارلن ۵ بسته شده و سپس ارلن بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و با دمای مشخص، با عملیات جذب سطحی قرار گرفته و نمونه‌ها در زمان‌های ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه برای تعیین زمان تماس تعادلی مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از پایان کار، محتویات ارلن برای جداسازی جاذب از محلول، از کاغذ صافی عبور داده شد و سرانجام برای اندازه‌گیری غلظت یون فلزی باقی‌مانده در محلول از روش تیتراسیون کمپلکسومتری^۶ استفاده شد. شکل ۱ تصویری شمایی از سامانه آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

نمودار استاندارد تیتراسیون کمپلکسومتری

در روش تیتراسیون که به منظور تجزیه و تحلیل نمونه‌های یون منیزیم استفاده شده است، از محلول‌های ۰/۰۰۱ مولار EDTA، بافر آمونیوم کلرید با pH=۱۰ و ۱ درصد وزنی شناساگر اریو کروم بلاک تی استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل هر نمونه، پس از این که محلول از کاغذ صافی عبور داده شد، یک میلی‌لیتر از نمونه، با ۰/۲ میلی‌لیتر محلول بافر آمونیوم کلرید و یک قطره شناساگر ECBT، به طور کامل هم زده شدند. سپس محلول به دست آمده، توسط محلول ۰/۰۰۱ مولار EDTA، به دقت تیترا شد. به منظور بالا بردن دقت انجام تجزیه و تحلیل و در نتیجه بالا بردن دقت نتیجه‌ها، نخست نمودار تیتراسیون کمپلکسومتری یون فلزی منیزیم تهیه شد. بدین صورت که ۷ نمونه استاندارد محلول یون منیزیم با غلظت‌های

شناساگر اریو کروم بلاک تی^۱ (ECBT)

محلول ۱ درصد وزنی (ECBT) به عنوان شناساگر، در مرحله تجزیه تحلیل تیتراسیون، به کار برده شده است. این محلول با حل کردن ۲ گرم از پودر خشک (ECBT) در حلال اتانول ۹۵ درصد تهیه شده است.

تعیین مشخصه‌های جاذب

در این پژوهش به منظور مطالعه ساختار جاذب، تجزیه و تحلیل های SEM^۲ و FT-IR صورت گرفته است.

روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش از نمونه‌های ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت^۳ آذربایجان غربی به صورت طبیعی و بدون این که هیچ‌گونه اصلاح شیمیایی روی آن‌ها انجام شده باشد، استفاده شد. ژئولیت‌ها خرد شده و سپس با الک آزمایشگاهی شماره ۳۰ با اندازه (۰/۵ mm) غربال شدند. جاذب پس از غربال شدن چندین بار با آب یون‌زدایی شده شسته شده و سپس برای خشک کردن به مدت ۲۴ ساعت در آون با گرمای ۴۵ درجه سلسیوس قرار داده شدند و تا زمان انجام آزمایش‌ها در دسیکاتور^۴ نگهداری شدند. از نمک منیزیم سولفات ۷ آبه برای ساخت محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر منیزیم استفاده شد. آزمایش‌های جذب سطحی به صورت ناپیوسته انجام شده و اثر عامل‌هایی مانند pH، زمان تماس، دما، غلظت اولیه یون فلز، مقدار جاذب، در میزان جذب توسط ژئولیت طبیعی مورد بحث قرار گرفت. برای انجام هر آزمایش ۳۰ میلی‌لیتر از محلول منیزیم با غلظت اولیه مشخص (در بازه ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) به ارلن‌مایر افزوده شده است.

(۱) Buffer solution

(۳) Scanning Electron Microscope

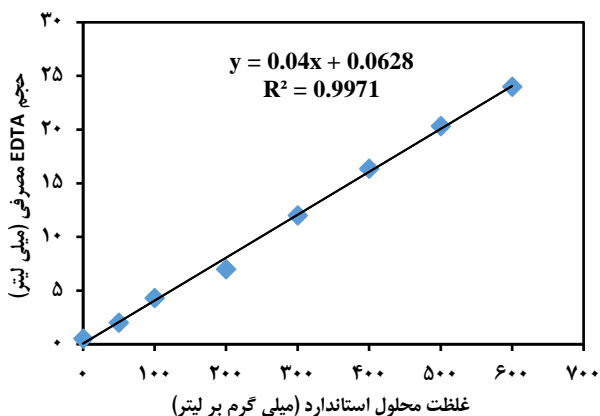
(۵) Dessicator

(۷) Complexometric Titration

(۲) Eriochrome Black T

(۴) Clinoptilolite

(۶) Erlenmeyer



شکل ۲ - نمودار استاندارد تیتراسیون کمپلکسومتری

کشنی OH^- گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. پیک تیز در ناحیه 1637 cm^{-1} به دلیل ارتعاش خمشی مولکول‌های H-O-H آزاد آب موجود درون شبکه زئولیت می‌باشد. پیک‌ها در ناحیه 1065 ، 793 و 465 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن، کششی متقارن و خمشی Si-(Al)O می‌باشد. پیک 607 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی Fe-O می‌باشد [۲۶، ۲۷]. با بررسی طیف پس از جذب دیده شده که شدت پیک‌ها کم‌تر شده که نشان می‌دهد جذب منیزیم تحت تاثیر این گروه‌ها بوده است نتیجه‌های به دست آمده، نشان‌دهنده حضور ترکیب‌های معدنی آلومینوسیلیکاتی و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در زئولیت است.

بررسی اثر pH

pH پارامتر بسیار مهم و تاثیرگذاری در فرایند جذب سطحی به حساب می‌آید. در این پژوهش اثر pH روی محلول منیزیم در بازه ۲ تا ۸ و در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار ۱ گرم جذب مورد بررسی قرار گرفته است. پس از در تماس قراردادن هر یک از جاذب‌ها با محلول به مدت ۶۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با شدت ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سلسیوس، میزان جذب یون فلزی اندازه‌گیری شده است.

با توجه به شکل ۵، دیده شده است که درصد جذب در pH اسیدی پایین‌تر است. در واقع زئولیت طبیعی بیش‌تر یون‌های هیدروژن را در مقایسه با یون‌های فلز از محلول جذب می‌کند، بنابراین در شرایط اسیدی و با کاهش pH این ویژگی بیش‌تر می‌شود. در نتیجه کاهش pH محیط سبب ایجاد بار مثبت در سطح زئولیت می‌شود و این امر، مناسب برای جذب کاتیون منیزیم نخواهد بود.

۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده و توسط محلول EDTA تیتراژ شدند. با توجه به حجم مصرفی EDTA، فرایند تیتراسیون محلول، نمودار استاندارد تنظیم شده است. از خطی‌سازی داده‌ها، معادله به دست آمد و برای محاسبه غلظت خروجی منیزیم استفاده شد (شکل ۲).

برای محاسبه غلظت منیزیم در هر نمونه از معادله (۱) به دست آمده در استاندارد سازی تیتراسیون محلول منیزیم استفاده شد. که در آن، V_{EDTA} حجم محلول EDTA مصرفی بر حسب میلی‌لیتر و C_{Mg} غلظت یون منیزیم بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

$$V_{\text{EDTA}} = 0.04C_{\text{Mg}} + 0.0628 \quad (1)$$

درصد جذب $R(\%)$ و ظرفیت جذب تعادلی (q_e) و میزان جذب در زمان t (q_t) توسط جاذب مورد استفاده از رابطه‌های (۲)، (۳) و (۴) به دست می‌آیند [۲۵].

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (3)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (4)$$

که در آن V حجم محلول بر حسب (L)، m مقدار جاذب بر حسب گرم، C_0 و C_e به ترتیب غلظت منیزیم در حالت اولیه و در حالت تعادل است ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$).

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های تجزیه و تحلیل‌ها

تجزیه و تحلیل SEM

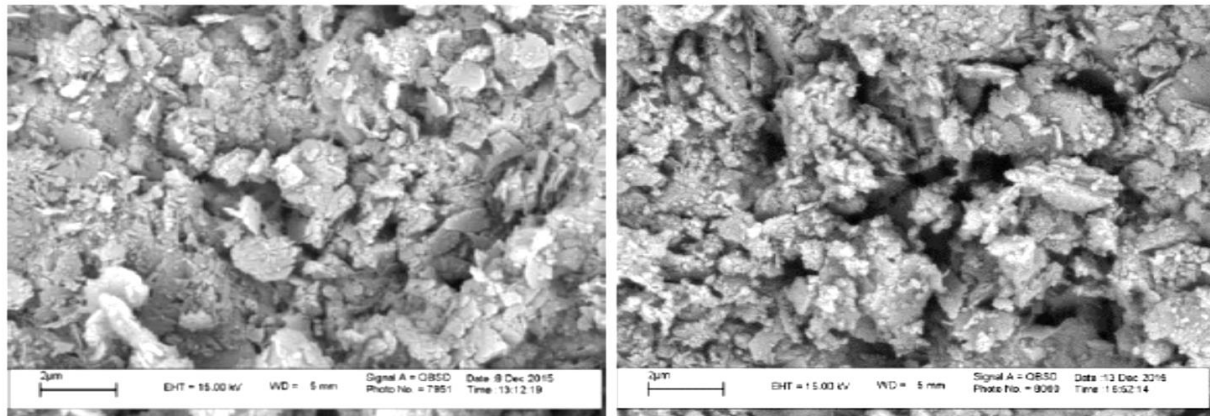
در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی روبشی GERMANY & UK مدل LEO ۱۴۳۰ VP استفاده شده است. ریخت‌شناسی سطح جاذب با بزرگ‌نمایی ۲ و ۱۰۰ میکرومتر در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-الف و شکل ۳-ب که به ترتیب مربوط به پیش و پس از فرایند جذب می‌باشد، دیده شد که فرورفتگی‌ها و تخلخل‌هایی که مربوط به پیش از جذب بود، پر شده است.

تجزیه و تحلیل FT-IR

با توجه به شکل ۴ پیک‌هایی در ناحیه $400-3500 \text{ cm}^{-1}$ دیده شده است. نوار پهن با بیشینه‌ای در ناحیه 3460 cm^{-1} مربوط به ویژگی‌های آب درون شبکه‌ای و همچنین ارتعاش

(۱) Removal efficiency

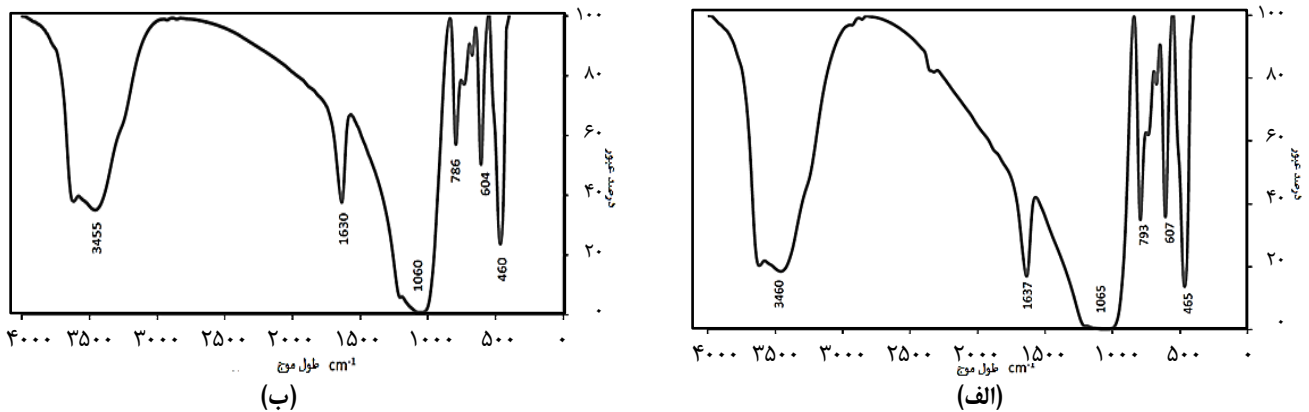
(۲) Fourier Transform Infrared Spectroscopy



(ب)

(الف)

شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) زئولیت پیش (الف) و پس از فرایند جذب (ب) با بزرگنمایی ۲۰



(ب)

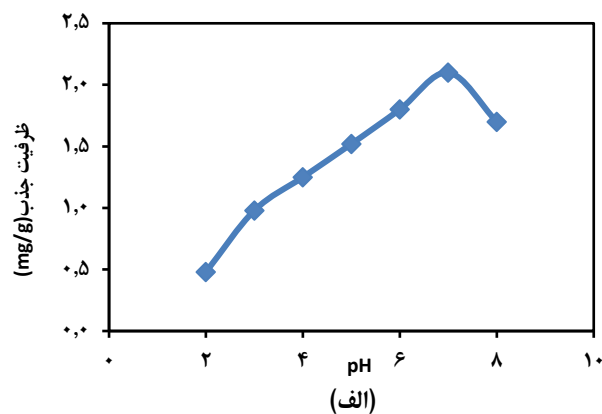
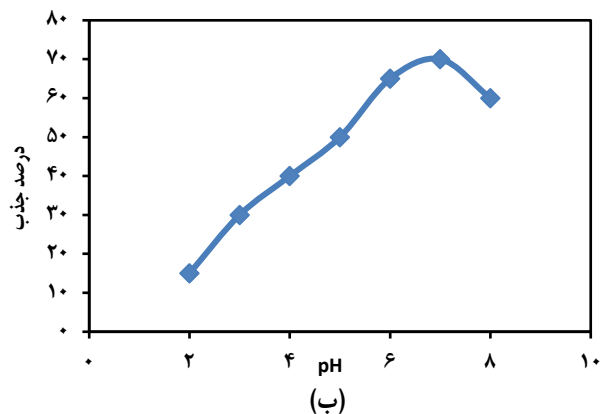
(الف)

شکل ۴ - طیف FT-IR زئولیت (الف) پیش از فرایند جذب (ب) پس از فرایند جذب

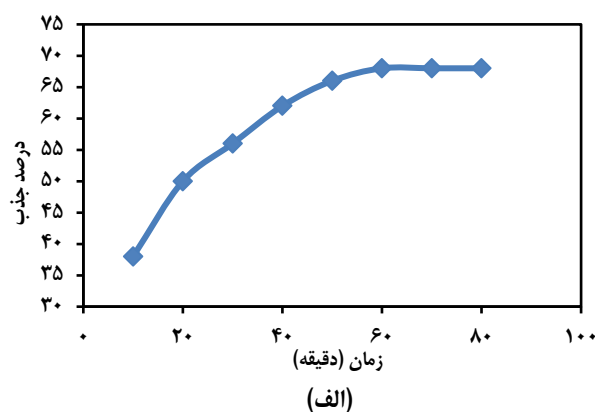
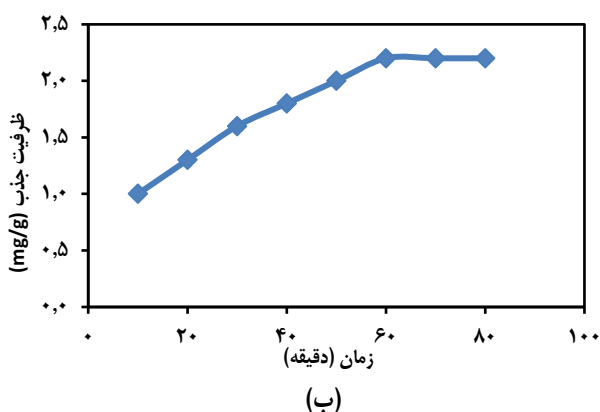
بررسی اثر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس در میزان جذب، آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر منیزیم و ۱ گرم جاذب و pH بهینه و زمان تماس ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد و نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان داده شده در شکل نشان‌گر آن است که در آغاز تماس محلول با جاذب، نرخ جذب زیاد و با گذشت زمان سرعت جذب کاهش می‌یابد. به طوری که میزان جذب در مراحل اولیه بسیار سریع و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل به تقریب ثابت می‌شود. نتیجه‌ها نشان داد که فرایند جذب پس از گذشت ۶۰ دقیقه در محلول اصلی به تعادل می‌رسد و ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادلی در نظر گرفته می‌شود. دلیل به تعادل رسیدن میزان جذب این است که نخست به دلیل خالی بودن بیش‌تر جایگاه‌های فعال، اختلاف پتانسیل بین جاذب و محلول منیزیم زیاد بوده، در نتیجه نیروی محرکه انتقال جرم و در نتیجه

بنابراین در pH پایین مقدار یون‌های هیدروژن افزایش یافته و به عنوان یک رقیب با یون‌های منیزیم عمل می‌کند و توسط زئولیت جذب شده و جایگاه‌های موجود را اشغال می‌کند و مانع اتصال کاتیون فلزی به زئولیت می‌شود. همچنین با توجه به کوچک بودن یون‌های هیدروژن و تحرک بالای آن‌ها، این یون‌ها به آسانی وارد روزه‌های زئولیت شده و با یون‌های قابل تعویض درونی زئولیت جایگزین می‌شوند. بنابراین با کاهش pH، کاهش تعویض یونی فلز انتظار می‌رود. حال با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب فلز می‌شود که این امر در pH بالاتر از ۷ امکان رسوب هیدروکسید فلزی را سبب خواهد شد و به این ترتیب درصد جذب ظرفیت تعادلی جذب کاهش می‌یابد [۲۸، ۲۹]. بنابراین با توجه به شکل، برای زئولیت، pH بهینه برابر با ۷ انتخاب شده است و آزمایش‌های بعدی مربوط به این جاذب در این pH انجام شده است.



شکل ۵ - اثر pH بر درصد جذب (الف) و ظرفیت جذب تعادلی (ب) منیزیم توسط زئولیت (غلظت اولیه فلز ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۴ ساعت، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۶ - اثر زمان تماس بر درصد جذب (الف) و ظرفیت جذب تعادلی (ب) منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول منیزیم ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 \times t) \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

که در آن ضریب مدل سینتیک شبه درجه دوم بر حسب مقدار q_e و k_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ، نمودار t/q_t بر حسب t محاسبه می‌شود. نمودار مربوط به انطباق داده‌ها با مدل شبه درجه دوم در شکل ۸ داده شده است.

سینتیک نفوذ درون ذره‌ای

مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای به بررسی سازوکار نفوذ جذب‌شونده در جاذب متخلخل می‌پردازد. معادله نفوذ درون ذره‌ای Weber و Morris به صورت معادله (۷) بیان می‌شود [۳۴]:

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (7)$$

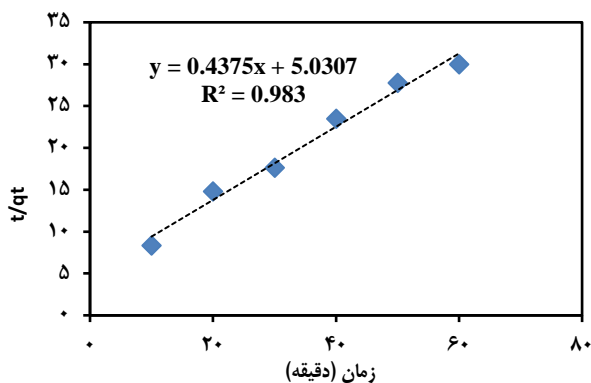
سرعت جذب نیز زیاد می‌باشد، ولی با گذشت زمان و پر شدن تدریجی جایگاه‌های جاذب، اختلاف پتانسیل بین جاذب و محلول کاهش یافته، که کاهش نیروی محرکه انتقال جرم و سرعت جذب را به دنبال دارد [۳۰].

بررسی مدل‌های سینتیک جذب

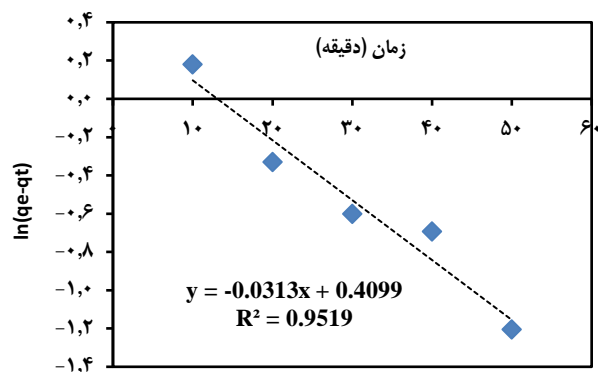
مطالعه سینتیک جذب سطحی، اطلاعاتی را در مورد سازوکار کنترل‌کننده فرایند جذب و عملکرد جاذب مورد استفاده در اختیار ما قرار می‌دهد [۳۱]. مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جذب یون منیزیم، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی در جدول ۴ گزارش شده است.

سینتیک شبه درجه اول

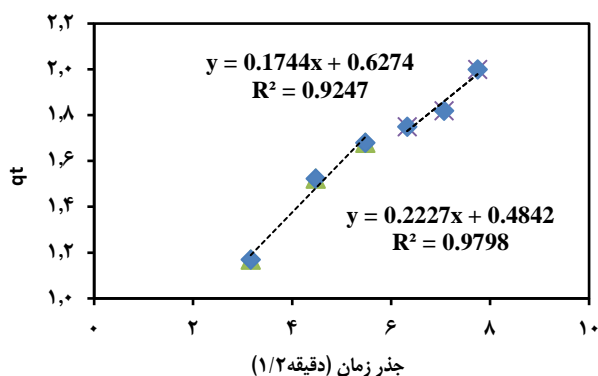
معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت معادله (۵) نوشته می‌شود [۳۲]:



شکل ۸ - نمودار خطی سینتیک شبه درجه دوم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۷ - نمودار خطی سینتیک شبه درجه اول (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۹ - نمودار خطی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

با توجه به شکل ۱۰، با افزایش دما درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دما تعداد برخوردها بین ذره‌ها و سطح جاذب زیاد شده و درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی افزایش می‌یابد. که نشان دهنده گرماگیر بودن جذب یون منیزیم بر روی جاذب‌های مورد بررسی می‌باشد. البته فرایند جذب در دماهای بسیار بالا مؤثر نیست، به این دلیل که علاوه بر افزایش هزینه بهره‌وری، ممکن است به جایگاه‌های فعال جاذب نیز صدمه وارد شود [۳۶].

بررسی اثر غلظت اولیه یون منیزیم

برای بررسی اثر غلظت اولیه فلزها روی میزان جذب، آزمایش‌ها در ۲۵ درجه سلسیوس و با غلظت‌های اولیه ۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. یکی عامل‌های مهم و تاثیرگذار در بازده جذب سطحی، غلظت اولیه یون فلزی است. با افزایش غلظت اولیه یون فلز درصد حذف توسط جاذب مورد مطالعه کاهش می‌یابد. این پدیده را

که در معادله (۷) k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب k_p و C ثابت معادله می‌باشد که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب را در اختیار می‌گذارد و هرچه بزرگ‌تر باشد تاثیر لایه مرزی بیشتر است [۳۵]. نمودار مربوط به انطباق داده‌ها با سینتیک نفوذ درون ذره‌ای در شکل ۹ داده شده است.

ثابت‌های معادله‌های سینتیکی در جدول ۴ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود، با توجه به مقدارهای R^2 مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق خوبی با داده‌های تجربی جذب دارد و در سینتیک شبه درجه دوم فرض بر این است که سرعت اشغال جایگاه‌های جذب متناظر با مجذور تعداد جایگاه‌های اشغال نشده می‌باشد.

با بررسی مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای و با توجه به شکل ۹ دیده می‌شود که نمودار سینتیک نفوذ درون ذره‌ای برای جاذب دو قسمتی است که نشان می‌دهد فرایند جذب دو مرحله‌ای است، مرحله اول شامل نفوذ فیلمی است که با شیب زیاد و سرعت بالایی رخ می‌دهد، مرحله دوم شامل نفوذ درون خلل و فرج جاذب است که با شیب و در نتیجه سرعت کمتری صورت می‌گیرد. در آغاز فرایند، نفوذ فیلمی نقش اصلی را در فرایند جذب به عهده دارد، البته باید دقت نمود که نفوذ ذره‌ای هم از آغاز در فرایند جذب دخالت دارد ولی نقش آن در مرحله دوم اهمیت قرار دارد و در مرحله دوم نفوذ درون ذره‌ای در فرایند جذب نقش دارد [۳۱].

بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما در بازه ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس میزان جذب یون منیزیم توسط جاذب مورد مطالعه، آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان ۱ گرم جاذب و در pH بهینه برای هر سه جاذب و زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام شده است.

جدول ۳ - ثابت‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب منیزیم توسط زئولیت

سینتیک شبه درجه اول			سینتیک شبه درجه دوم		
q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
۱/۵۰۶۷	۰/۰۳۱۳	۰/۹۵۱۹	۲/۲۸۵۷	۰/۰۳۸۰	۰/۹۸۳۰

جدول ۴ - ثابت‌های سینتیک مدل نفوذ درون‌ذره‌ای جذب منیزیم توسط زئولیت

مدل نفوذ درون‌ذره‌ای مرحله اول (نفوذ درون‌ذره‌ای)			مدل نفوذ درون‌ذره‌ای مرحله دوم		
C	k_p	R^2	C	k_p	R^2
۰/۶۲۷۴	۰/۱۷۴۷	۰/۹۲۴۷	۰/۴۸۴۲	۰/۲۲۲۷	۰/۹۷۹۸

هم‌دمای لانگمویر

در مدل هم‌دمای لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه توسط پیوندهای سطحی به علت نیروهای فیزیکی مانند واندروالسی^۲ و الکترواستاتیکی^۳ انجام شده، میل کششی همه مکان‌های جذب یکسان بوده و آلاینده به‌طور یکنواختی روی سطح جذب توزیع می‌شود.

شکل خطی هم‌دمای لانگمویر به صورت معادله (۸) است [۴۲]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۸)$$

که در این معادله q_e و q_{max} بیش‌ترین ظرفیت جذب و ظرفیت جذب تعادلی منیزیم توسط زئولیت بر حسب mg/g می‌باشد و b_L ثابت تعادلی لانگمویر بر حسب $(\frac{L}{mg})$ است. نمودار مربوط به انطباق داده‌های آزمایش با مدل لانگمویر در شکل ۱۳ نشان داده‌شده است. یکی از پارامترهای مهمی که از هم‌دمای لانگمویر محاسبه می‌شود فاکتور جداسازی R_L نام دارد که دلخواه بودن فرایند جذب را ارزیابی می‌کند و معادله آن به صورت زیر است [۴۳]:

$$R_L = \frac{1}{1 + (b_L \times C_0)} \quad (۹)$$

اگر مقدار R_L برابر صفر باشد فرایند جذب بازگشت‌ناپذیر است، اگر $0 < R_L < 1$ فرایند جذب دلخواه است و در صورتی که $R_L > 1$ فرایند جذب ناخواسته است [۴۴].

هم‌دمای فروندلیچ

در مدل هم‌دمای فروندلیچ فرض بر این است که جذب روی سطوح ناهمگن و به‌صورت چند لایه انجام می‌شود. شکل لگاریتمی این هم‌دما به صورت معادله ۱۰ است [۴۵]:

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n_f}\right) \log C_e \quad (۱۰)$$

که در این معادله k_f و n_f ثابت هم‌دمای فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت و شدت جذب بوده و از عرض از مبدأ

می‌توان چنین توصیف کرد که در غلظت‌های پایین، نسبت تعداد مول‌های اولیه فلز به سطوح تماس موجود در جاذب کمتر از غلظت‌های بالاست، در حالی که در غلظت‌های بالاتر مکان‌های فعال موجود برای جذب بر روی سطح جاذب اشباع می‌شوند و ظرفیت جذب افزایش و در مقابل درصد حذف یون‌های فلزی کاهش می‌یابد چرا که در غلظت‌های بالاتر مول‌های فلزی بیشتری در محلول باقی مانده است [۳۷]. در شکل ۱۱، اثر غلظت اولیه فلز بر درصد جذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان داده شده است.

بررسی اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب در حذف یون منیزیم، مقدارهای گوناگون جاذب در بازه ۰/۵ تا ۲/۵ گرم در ۳۰ میلی‌لیتر محلول دارای یون منیزیم با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار داده شد. سایر شرایط آزمایش مانند، pH، زمان تماس، دور همزن و دما ثابت در نظر گرفته شدند. همان‌گونه که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان‌های جذب در دسترس افزایش یافته که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده و در نهایت افزایش درصد جذب شده، لیکن در مقدارهای بالاتر از ۱/۵ گرم جاذب، میزان جذب مستقل از میزان جاذب می‌شود. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به‌طور عمده به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب در طی فرایند جذب و تجمع ذره‌ها در مقدارهای بالای جاذب است که سبب ایجاد تداخل و کاهش مساحت سطح آن می‌شود [۳۸-۴۰].

بررسی هم‌دمای جذب سطحی

هم‌دمای^۱ جذب سطحی اطلاعاتی در مورد ظرفیت جذب جاذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شده، دلخواه بودن فرایند جذب، فیزیکی یا شیمیایی بودن فرایند جذب را فراهم می‌آورند [۴۱]. در این پژوهش سه مدل هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، دوپینین-رادشکوویچ و تمکین برای تحلیل جذب منیزیم، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتیجه‌های این مطالعه در جدول ۵ آورده شده است.

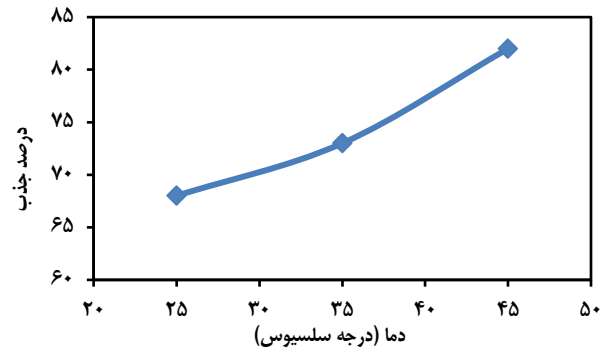
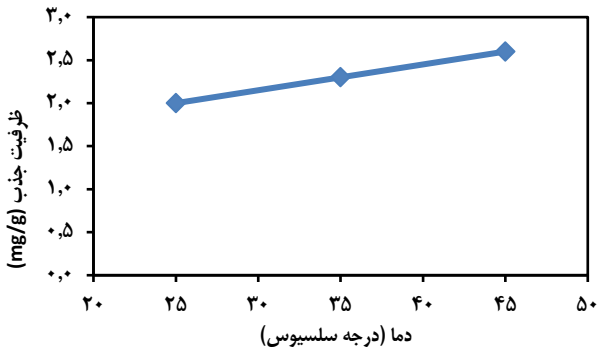
(۱) Isotherm

(۳) Electrostatics

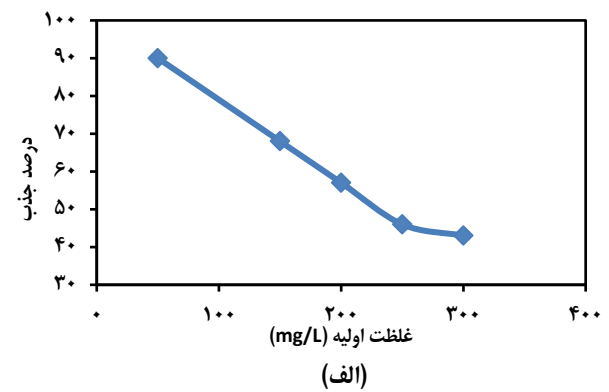
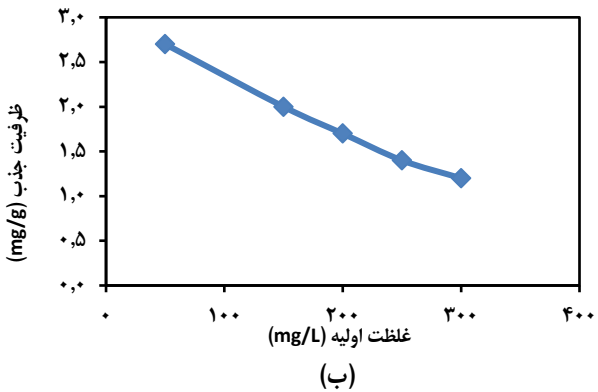
(۲) Van der waals

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس

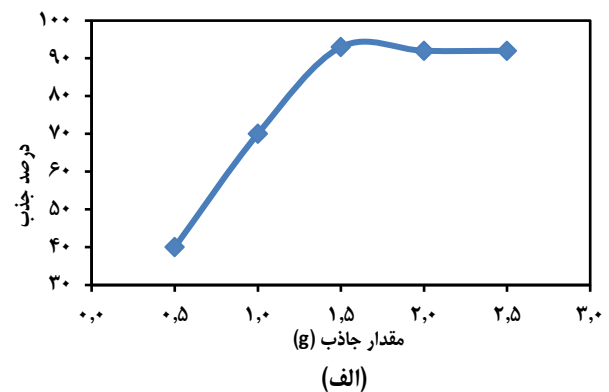
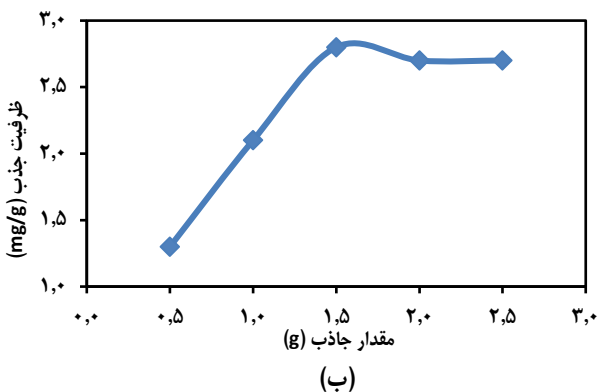
هم‌دمای دوبینین-رادشکویچ				هم‌دمای تمکین			هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر			
E	β	q_{DR}	R^2	b_T	A_T	R^2	n	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۰/۳۴۸	$4/13 \times 10^{-6}$	۲/۵۵	۰/۸۵۱	۱۳۹۱/۷	۰/۵۱۴	۰/۹۷۲	۴/۰۳۴	۰/۸۸۳	۰/۹۸	۳/۳۵۶	۰/۰۷۷	۰/۲۰۷	۰/۹۹۴



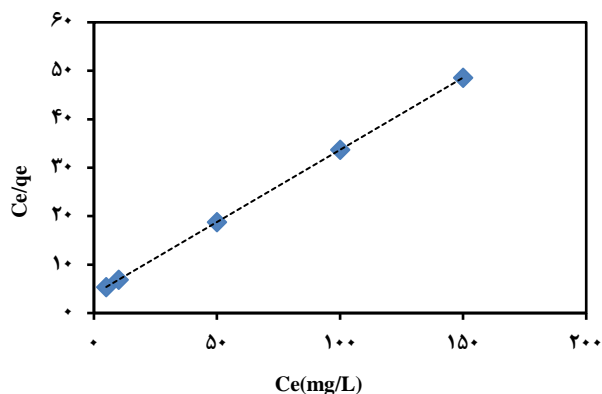
شکل ۱۰- اثر دما بر درصد جذب (الف) و ظرفیت جذب تعادلی (ب) منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول منیزیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، زمان تماس ۶۰ دقیقه)



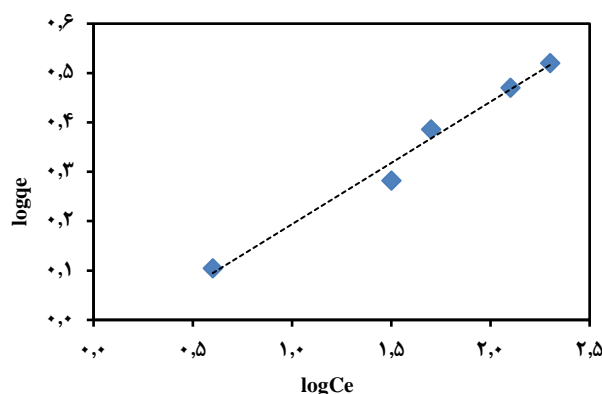
شکل ۱۱- اثر غلظت اولیه بر درصد جذب (الف) و ظرفیت جذب تعادلی (ب) منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول منیزیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



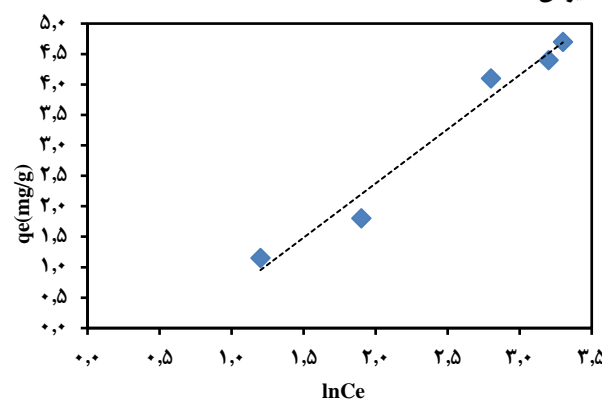
شکل ۱۲- اثر مقدار جاذب بر درصد جذب (الف) و ظرفیت جذب تعادلی (ب) منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول منیزیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH بهینه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۱۳ - نمودار خطی همدمای لانگمویر (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۱۴ - نمودار خطی همدمای فروندلیچ (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۱۵ - نمودار خطی همدمای تمکین (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

در معادله (۱۳)، β با واحد $(\text{mol}^2/\text{J}^2)$ ثابت همدمای دوبینین-رادوشکویچ می‌باشد و به انرژی جذب مربوط می‌شود.

و شیب نمودار $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ محاسبه می‌گردند (شکل ۱۴). مقدار $1/n_F$ معیاری برای سنجش همگن بودن سطح است و اگر در بازه صفر تا یک قرار گرفته باشد، نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند جذب است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیک‌تر باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت کم‌تری دارد [۴۶].

همدمای تمکین

همدمای تمکین دارای فاکتوری است که به برهم‌کنش میان جاذب و جذب‌شونده اشاره می‌کند. این مدل بر این فرض استوار است که گرمای جذب برای تمام مولکول‌ها، با افزایش میزان جذب و پوشش سطح توسط مولکول‌ها به صورت خطی کاهش می‌یابد. شکل خطی این هم‌دما با معادله (۱۱) بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (11)$$

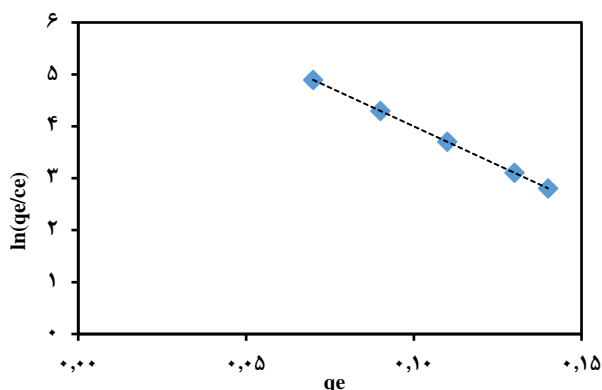
در این رابطه‌ها، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) و T دمای مطلق بر حسب کلون می‌باشد. A_T بر حسب (L/g) و b_T ثابت‌های همدمای تمکین می‌باشند که به ترتیب با بیش‌ترین انرژی پیوند و گرمای جذب مرتبط هستند. پارامتر ثابت $B = \frac{RT}{b_T}$ بر حسب (J/mol) بیان می‌شود. با رسم q_e بر حسب $\ln(C_e)$ نموداری خطی با شیب $\frac{RT}{b_T}$ و عرض از مبدأ $\frac{RT}{b_T} \ln(A_T)$ (شکل ۱۵) [۴۷، ۴۸].

همدمای دوبینین-رادوشکویچ

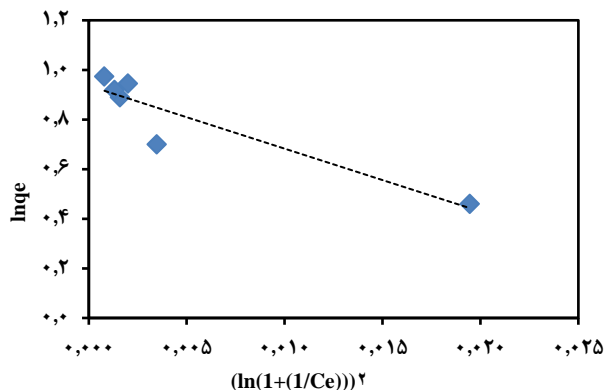
این هم‌دما در بازه غلظت‌های پایین معتبر می‌باشد و برای توصیف جذب روی هر دو نوع سطح همگن و غیر همگن به کار می‌رود. از جمله برتری‌های این مدل نسبت به هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ آن است که قادر به تعیین بیش‌ترین ظرفیت (میزان) جذب و سازوکار جذب می‌باشد. این در حالی است که همدمای لانگمویر توانایی تعیین مکانیسم جذب و همدمای فروندلیچ توانایی تعیین بیش‌ترین ظرفیت (میزان) جذب را ندارند. فرم خطی همدمای دوبینین-رادوشکویچ با معادله (۱۲) بیان می‌شود [۴۹]:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - (\beta \times R^2 \times T^2) \left(\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (12)$$

در معادله (۱۲)، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) و T دمای مطلق بر حسب کلون می‌باشد. با رسم $\ln(q_e)$ بر حسب $(\ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2$ نموداری خطی با شیب β و عرض از مبدأ $\ln(q_{DR})$ به دست می‌آید (شکل ۱۶).



شکل ۱۷ - نمودار محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۱۶ - نمودار خطی همدمای دوپینین-رادشکوپیچ (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سلسیوس)

می‌باشد و مقدار n به دست آمده در همدمای فروندلیچ برای جاذب از ۱ بزرگتر می‌باشد، که بیانگر ناهمگنی سطح جاذب است. در همدمای تمکین، b_T معرف مقدار گرمای اولیه جذب است و مقدار بیش‌تر برای آن نشان‌گر مقدار گرمای بیش‌تر جذب بوده است [۵۱]. در همدمای دوپینین، متوسط انرژی آزاد جذب $E < 8$ برای منیزیم توسط جاذب مورد مطالعه بیان‌کننده این واقعیت است که جذب شیمیایی مکانیسم غالب خواهد بود.

بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

مطالعه‌های ترمودینامیکی به منظور درک ماهیت فرایند جذب اهمیت دارد. داده‌های ترمودینامیکی از داده‌های مربوط به اثر غلظت در دماهای گوناگون به دست آمده است. مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_0) با رسم نمودار $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ بر حسب q_e ب طبق معادله (۱۵) به دست می‌آید [۴۷، ۵۲، ۵۳]. ثوابت تعادل برای جاذب (عرض از مبدا) در جدول ۶ آورده شده است.

$$K_0 = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s \times q_e}{v_e \times C_e} \quad (15)$$

a_s فعالیت جذب‌شونده و a_e فعالیت محلول در حالت تعادل است. v_s ضریب فعالیت جذب‌شونده توسط جاذب و v_e ضریب فعالیت محلول در حالت تعادل می‌باشد. هنگامی که غلظت جذب‌شونده در محلول به سمت صفر میل می‌کند، ضریب فعالیت به سمت یک میل می‌کند و معادله (۱۵) به صورت معادله (۱۶) ساده می‌شود [۵۳]:

$$\lim_{q_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{C_e} = K_0 \quad (16)$$

q_{DR} نیز ظرفیت جذب اشباع نظری بر حسب (mg/g) می‌باشد. ϵ نیز پتانسیل جذب پولانی^۱ می‌باشد و با معادله (۱۳) تعریف می‌شود:

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (13)$$

در همدمای دوپینین-رادوشکوپیچ برای تعیین مکانیسم جذب از پارامتر E استفاده می‌شود. این پارامتر نشان‌دهنده متوسط انرژی آزاد جذب بر حسب (KJ/mol) می‌باشد که برای انتقال یک مولکول از فاصله بی‌نهایت در محلول به سطح جاذب نیاز است. این پارامتر با معادله (۱۴) بیان می‌شود [۵۰]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (14)$$

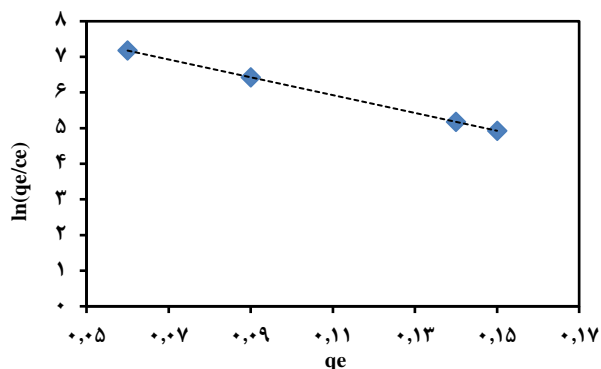
هنگامی که $E < 8$ باشد، جذب شیمیایی مکانیسم غالب خواهد بود و اگر $8 < E < 16$ باشد، مکانیسم جذب فیزیکی غالب خواهد بود.

همان‌گونه که دیده می‌شود، با مقایسه مقدارهای برآزش می‌توان دریافت که مدل لانگمویر تناسب خوبی با داده‌های تجربی دارد. در همدمای لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه انجام شده و میل کششی همه جایگاه‌ها برای جذب شونده یکسان می‌باشد. در بین همدمای مورد بررسی، همدمای فروندلیچ پس از لانگمویر بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی داراست. در همدمای فروندلیچ فرض بر این اساس است که جذب چند لایه‌ای روی سطوح ناهمگن یا سطوحی با جایگاه‌های فعال متفاوت از نظر انرژی و میل ترکیبی با جذب شونده صورت می‌گیرد. با محاسبه پارامتر R_L در همدمای لانگمویر، $R_L < 1$ برای جاذب نشان‌دهنده این است که فرایند جذب دلخواه

(۱) Polanyi potential

جدول ۶ - ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس)

ΔG° ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	K_0	T(K)
-۴,۸۱۵۱	۶,۹۸۳	۲۹۸
-۵,۲۷۴۵	۷,۸۴۴۵	۳۰۸
-۵,۷۲۸۰	۸,۷۲۸۲	۳۱۸



شکل ۱۹ - نمودار محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۴۵ درجه سلسیوس)

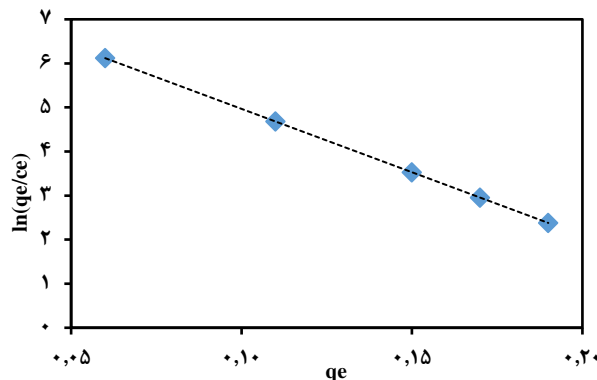
مقدار ΔH° به دست آمده از آزمایش‌ها در بازه ۲,۱ تا ۲۰,۹ قرار گرفته است که نشان‌دهنده فیزیکی بودن فرایند جذب است. مقدار مثبت ΔS° بیانگر بی‌نظمی در فصل مشترک جاذب و محلول است. [۵۵،۵۶].

نتیجه‌گیری

در ریخت‌شناسی SEM، روشن است که همچنین با مقایسه شکل‌های ۳-الف و ۳-ب، دیده می‌شود که سطح جاذب نخست دارای حالت گوشه‌دار و تیز است و سطح جاذب پس از فرایند جذب دارای حالت هموار و صاف می‌شود.

در بررسی طیف FT-IR مربوط به زئولیت، پیک‌های ارتعاشی کششی متقارن و نامتقارن Si(Al)-O مربوط به گروه هیدروکسیل نشان‌دهنده وجود ساختار آلومینوسیلیکاتی زئولیت می‌باشد. این پیک‌ها پس از جذب از شدت آن‌ها کاسته شده است که حاکی از جذب یون منیزیم دارد.

pH محلول نقش اساسی در جذب سطحی یون‌ها از محلول‌های آبی دارا می‌باشد. با بررسی اثر pH در بازه ۲ تا ۸ با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول دارای یون منیزیم همراه با ۱ گرم جاذب، دیده شده است که با افزایش pH، درصد جذب افزایش یافته که بیش‌ترین درصد حذف برای منیزیم توسط زئولیت



شکل ۱۸ - نمودار محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دما ۳۵ درجه سلسیوس)

پس از به دست آوردن ثابت تعادل ترمودینامیکی، تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) طبق معادله (۱۷) به دست می‌آید.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_0) \quad (17)$$

در این معادله R ثابت جهانی گازها ($\frac{J}{\text{mol.K}}$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین است. همچنین، نمودارهای مربوط به محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی در شکل‌های ۱۷، ۱۸ و ۱۹ آورده شده است.

اگر مقدارهای ΔG° در بازه صفر تا -۲۰ کیلوژول بر مول قرار گرفته باشد، جذب سطحی از نوع جذب فیزیکی است و اگر در بازه -۸۰ تا -۴۰۰ قرار داشته باشد، جذب شیمیایی است. تغییرهای آنتروپی (ΔS°) و آنتالپی (ΔH°)، به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار ΔG° بر حسب T مطابق معادله (۱۸) محاسبه می‌شود (شکل ۲۰). نتیجه‌ها در جدول ۷ آورده شده است.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (T \times \Delta S^\circ) \quad (18)$$

اگر قدر مطلق مقدارهای ΔH° در بازه ۲,۱ - ۲۰,۹ کیلوژول بر مول و ۸۰ - ۲۰۰ کیلوژول بر مول قرار گرفته باشند، به ترتیب جذب فیزیکی و شیمیایی خواهیم داشت [۵۴].

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، در همه دماهای مورد آزمایش، مقدار ΔG° واکنش منفی بوده و در بازه صفر تا -۲۰ قرار دارد. که بیانگر خود به خودی و فیزیکی بودن فرایند جذب است. گرماگیر یا گرمازا بودن یک فرایند با تغییرهای آنتالپی آن فرایند ارزیابی می‌شود. در این آزمایش مقدار آنتالپی برابر ۹,۸۶۹۴ کیلوژول بر مول از شیب نمودار ۲۰ به دست آمد، بزرگ‌تر از صفر است که بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب است و نیز افزایش دما منجر به جذب بیش‌تر یون‌های منیزیم توسط روزه‌های جاذب می‌شود. افزون بر این،

کاهش یافته، زیرا با افزایش غلظت یون فلزی، مکان‌های فعال جاذب اشباع شده و درصد جذب کاهش می‌یابد.

در بررسی هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین رادوشکوویچ و با محاسبه شیب و عرض از مبدأ نمودارهای رسم شده برای هر هم‌دما و تعیین پارامترهای مربوط به هر کدام و مقایسه مقدار به دست آمده، دیده شد که هم‌دمای لانگمویر بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی داشته و بیش‌ترین ظرفیت جذب لانگمویر برای منیزیم توسط زئولیت، در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، برابر با ۴/۷۷ میلی گرم بر گرم، به دست آمد. تومیک و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی، ظرفیت جذب منیزیم موجود در آب چشمه را با استفاده از کلینوپتیلولیت، ۲/۵ میلی گرم بر گرم در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر دسی مترمکعب اندازه‌گیری کردند، که ظرفیت جذب به دست آمده در این آزمایش بیش‌تر بوده است [۵۷]. همچنین، با تعیین پارامترهای ترمودینامیکی و مقدار به دست آمده برای تغییر آنتالپی استاندارد (کم‌تر از ۴۰ کیلوژول بر مول) به فیزیکی بودن و از مقدار مثبت به دست آمده، به گرماگیر بودن فرایند جذب پی‌برده شده، البته با توجه به مقدار متوسط انرژی آزاد به دست آمده از هم‌دمای دوینین رادوشکوویچ ($E < 8$) هم فیزیکی بودن جذب اثبات شده است. مقدارهای منفی تغییرهای انرژی آزاد گیبس استاندارد نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند جذب و مثبت بودن تغییر آنتروپی استاندارد هم از افزایش بی‌نظمی در سطح تماس جاذب و یون فلزی حکایت دارد.

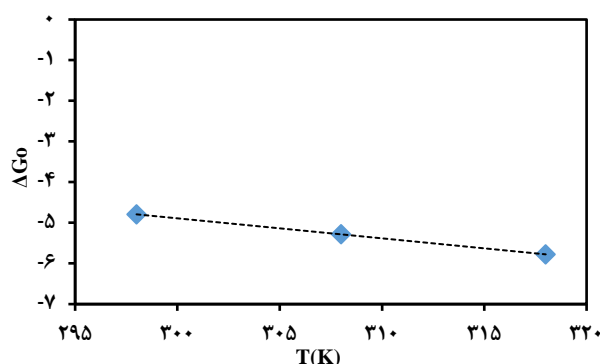
در بررسی اثر مقدار جاذب در بازه ۰/۵ تا ۲/۵ گرم، دیده شده است، که باعث افزایش درصد جذب می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان‌های جاذب در دسترس افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار منیزیم جذب شده می‌شود. به طوری که بیش‌ترین درصد جذب در ۱/۵ گرم اتفاق افتاده است که برابر با ۹۳ درصد می‌باشد.

فهرست نمادها

C_0	غلظت اولیه آلاینده در محلول (mg/L)
C_e	غلظت تعادلی آلاینده در محلول (mg/L)
V	حجم محلول L
M	جرم جاذب g
q_e	ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل (mg/g)
q_t	ظرفیت جذب جاذب در زمان t (mg/g)
k_1	ثابت معادله سینتیک شبه درجه اول (1/min)
k_2	ثابت معادله سینتیک شبه درجه دوم (g/mg.min)

جدول ۷: پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب منیزیم (سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH بهینه، ۱ گرم جاذب، دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس)

ΔS° ($\frac{J}{mol.K}$)	ΔH° ($\frac{kJ}{mol}$)	T(K)
۰/۰۴۹۲	۹/۸۶۹۴	۲۹۸
		۳۰۸
		۳۱۸



شکل ۲۰: انطباق داده‌ها به منظور محاسبه ΔS° و ΔH°

در pH=7 برابر با ۷۰ درصد، ولی پس از آن با افزایش بیش‌تر به دلیل تشکیل رسوب، درصد حذف کاهش می‌یابد.

در بررسی اثر زمان تماس یون فلزی و جاذب، دیده شد که بیش‌ترین تغییرها در ۳۰ دقیقه آغازین جذب صورت گرفته و پس از ۶۰ دقیقه، دیگر تغییر محسوسی در آن دیده نشده است و ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادلی در نظر گرفته شده است.

بررسی مدل‌های سینتیکی فرایند جذب، به این نتیجه رسید که سینتیک شبه درجه دوم برای جذب منیزیم توسط جاذب نسبت به سایر مدل‌ها از تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برخوردار است و با بررسی مدل نفوذ درون ذره‌ای، به دو مرحله‌ای بودن فرایند جذب پی‌برده شده است. به عبارت دیگر، انتقال جرم یون منیزیم از داخل محلول به درون جاذب دارای دو مکانیسم است این پژوهش، نفوذ فیلمی یعنی انتقال ذره از محلول به سطح جاذب سریع‌تر از انتقال ذره به درون خلل و فرج‌ها اتفاق افتاد. بنابراین، هر دو مکانیزم در جذب یون منیزیم توسط جاذب دخالت دارد.

با انجام آزمایش‌های جذب در دماهای گوناگون، دیده شده است که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، درصد جذب افزایش یافته که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است، که به دلیل برخورد بیش‌تر یون‌های فلزی با سطح جاذب است.

در بررسی اثر غلظت در بازه ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد جذب

ΔS°	آنتروپی استاندارد (J/mol.K)	t	زمان min
R	ثابت جهانی گازها (J/mol.K)	k_p	ثابت معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)
T	دمای مطلق (K)	C	ثابت معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای
k_0	ثابت تعادل ترمودینامیکی	q_{\max}	بیش‌ترین ظرفیت جذب جاذب (mg/g)
FT-IR	طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ	b_L	ثابت معادله هم‌دما لانگمویر (L/mg)
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی	R_L	فاکتور جداسازی هم‌دما لانگمویر
		k_f	ثابت معادله هم‌دما فروندلیچ
		n_f	ثابت معادله هم‌دما فروندلیچ
		ΔG°	انرژی گیبس استاندارد (kJ/mol)
		ΔH°	آنتالپی استاندارد (kJ/mol)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸ / ۰۷ / ۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸ / ۱۱ / ۲۸

مراجع

- [1] Friedrich H.E., Mordike B.L., "Magnesium Technology". Springer (2006).
- [۲] منصور پناه ی، دینکی ع، کاکانزاد ع، ملاتقی ع، تصفیه آب و پساب، انتشارات منشور سیدی، ۱۰۰ (۱۳۸۴).
- [3] Kulekci M.K., [Magnesium and its Alloys Applications in Automotive Industry](#). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **39(9-10)**: 851-865 (2009).
- [4] Poots V., McKay G., Healy J., [The Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents—I](#). *Water Research*, **10(12)**: 1061-1066 (1976).
- [5] Mordike B., Ebert T., [Magnesium: Properties—Applications—Potential](#). *Materials Science and Engineering: A*. **302(1)**: 37-45 (2001).
- [6] Sengupta P., [Potential Health Impacts of Hard Water](#). *International Journal of Preventive Medicine*, **4(8)**: 866-875 (2013).
- [7] Branch C., Mueller-Steinhagen H., [Influence of Scaling on the Performance of Shell-and-Tube Heat Exchangers](#). *Heat Transfer Engineering*, **12(2)**: 37-45 (1991).
- [8] Gabrielli C., Jaouhari R., Maurin G., Keddani M., [Magnetic Water Treatment for Scale Prevention](#). *Water Research*, **35(13)**: 3249-3259 (2001).
- [9] Fu L., Wang J., Su Y., [Removal of Low Concentrations of Hardness Ions from Aqueous Solutions using Electrodeionization Process](#). *Separation and Purification Technology*, **68(3)**: 390-396 (2009).
- [10] Park J.S., Song J.H., Yeon K.H., Moon S.H., [Removal of Hardness Ions from Tap Water using Electromembrane Processes](#). *Desalination*, **202(1-3)**: 1-8 (2001).
- [11] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., [A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals](#). *Water Research*, **33(11)**: 2469-2479 (1999).
- [12] Egila J., Dauda B.E.N., Iyaka Y.A., Jimoh T., [Agricultural Waste as a Low Cost Adsorbent for Heavy Metal Removal from Wastewater](#). *International Journal of Physical Sciences*, **6(8)**: 2152-2157 (2011).

- [13] Montazeri, N., Baher E., Brami Z., Ghourchi M., [The Role of Kiwi in Elimination of Pollution and Factors Affecting it \(Case Study in Tonekabon\)](#). *Journal of Sciences And Techniques In Natural Resources*, **5(1)**: 117-128 (2010).
- [14] Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S., [Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead \(II\) Onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell](#). *Journal of Colloid And Interface Science*, **279(2)**: 307-313 (2004).
- [15] Ho Y., McKay G., [The Sorption of Lead \(II\) Ions on Peat](#). *Water Research*, **33(2)**: 578-584 (2001).
- [16] Moscatello N., Swayambhu G., Jones C.H., Xu J., Dai N., Pfeifer B.A., [Continuous Removal of Copper, Magnesium, and Nickel from Industrial Wastewater Utilizing the Natural Product Yersiniabactin Immobilized within a Packed-Bed Column](#). *Chemical Engineering Journal*, **343**: 173-179(2018).
- [17] Zheng F.-Q., Guo Y.F., Liu S.S., Qiu G.Z., Chen F., Jiang T., Wang S., [Removal of Magnesium and Calcium from Electric Furnace Titanium Slag by H₃PO₄ Oxidation Roasting–Leaching Process](#). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **28(2)**: 356-366 (2018).
- [18] Li, Z., Mercken J., Li X., Riaño S., Binnemans K., [Efficient and Sustainable Removal of Magnesium from Brines for Lithium/Magnesium Separation using Binary Extractants](#). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7(23)**: 19225-19234(2019).
- [19] Cahyaningrum S.E., Narsito a., Santoso S.J., Agustini R., [Adsorption of Mg \(II\) Ion from Aqueous Solution on Chitosan Beads and Chitosan Powder](#). *Journal of Coastal Development ISSN*, **13(3)**: 179-184 (2010).
- [20] Sepehr M.N., Zarrabi M., Kazemian H., Amrane A., Yaghmaian K., Ghaffari H.R., [Removal of Hardness Agents, Calcium and Magnesium by Natural and Alkaline Modified Pumice Stones in Single and Binary Systems](#). *Applied Surface Science*, **274**: 295-305 (2013).
- [21] Saeed A.M., Hamzah M.J., [New Approach for Removal of Total Hardness \(Ca²⁺, Mg²⁺\) from Water Using Commercial Polyacrylic Acid Hydrogel Beads, Study and Application](#). *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, **1(9)**: 1142-1156(2013).
- [22] Al-Anber M., Al-Anber Z.A., [Utilization of Natural Zeolite as Ion-Exchange and Sorbent Material in the Removal of Iron](#). *Desalination*, **225(1-3)**: 70-81(2008).
- [23] Oei B.C., Ibrahim S., Wang S., Ang H.M., [Surfactant Modified Barley Straw for Removal of Acid and Reactive Dyes from Aqueous Solution](#). *Bioresource Technology*, **100(18)**: 4292-4295 (2009).
- [24] Chang W.-S., Hong S.-W., Park J., [Effect of Zeolite Media for the Treatment of Textile Wastewater in a Biological Aerated Filter](#). *Process Biochemistry*, **37(7)**: 693-698 (2002).
- [25] Hashem A., Adam E., Hussein H.A., Sanousy M.A., Ayoub A., [Bioadsorption of Cd \(II\) from Contaminated Water on Treated Sawdust: Adsorption Mechanism and Optimization](#). *Journal of Water Resource and Protection*, **5(1)**: 82-90 (2013).

- [26] Castaldi P., Santona L., Cozza C., Giuliano V., Abbruzzese C., Nastro V., Melis P., [Thermal and Spectroscopic Studies of Zeolites Exchanged with Metal Cations](#). *Journal of Molecular Structure*, **734(1-3)**: 99-105.
- [27] Li X., Yang W., Zou Q., Zuo Y., [Investigation on Microstructure, Composition, and Cytocompatibility of Natural Pumice for Potential Biomedical Application](#). *Tissue Engineering Part C: Methods*, **16(3)**: 427-434 (2009).
- [28] Panuccio M.R., Sorgonà A., Rizzo M., Cacco G., [Cadmium Adsorption on Vermiculite, Zeolite and Pumice: Batch Experimental Studies](#). *Journal of Environmental Management*, **90(1)**: 364-374 (2009).
- [29] Motsi T., Rowson N., Simmons M., [Adsorption of Heavy Metals from Acid Mine Drainage by Natural Zeolite](#). *International Journal of Mineral Processing*, **92(1-2)**: 42-48 (2009).
- [30] Sekhar K.C., Kamalaa C.T., Charya N.S., Anjaneyulu Y., [Removal of Heavy Metals using a Plant Biomass with Reference to Environmental Control](#). *International Journal of Mineral Processing*, **68(1-4)**: 37-45 (2003).
- [۳۱] قنادزاده گیلانی ح.، قنادزاده گیلانی ع.، آزمون پ.، [بررسی جذب فنل از محلول های آبی با استفاده از کربن هسته انار](#). *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۶(۴)**: ۱۴۵ تا ۱۵۹ (۱۳۹۶).
- [32] Bohli T., Gill I.V., Santalo N.F., Quederni A., [Adsorption on Activated Carbon from Olive Stones: Kinetics and Equilibrium of Phenol Removal from Aqueous Solution](#), *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, **4(6)**: 165-175 (2013).
- [33] Ho Y.-S., McKay G., [Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes](#). *Process Biochemistry*, **34(5)**: 451-465 (1999).
- [34] Hameed B., Rahman A., [Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material](#). *Journal of hazardous materials*, **160(2-3)**: 576-581 (2008).
- [35] Amin N.K., [Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics](#). *Journal of Hazardous Materials*, **165(1-3)**: 52-62 (2009).
- [36] Holan Z., Volesky B.N., [Accumulation of Cadmium, Lead, and Nickel by Fungal and Wood Biosorbents](#). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **53(2)**: 133-146 (1995).
- [37] Calero M., Pérez A., Blázquez G., Ronda A., Angeles M., Lara M., [Characterization of Chemically Modified Biosorbents from Olive Tree Pruning for the Biosorption of Lead](#). *Ecological Engineering*, **58**: 344-354 (2013).
- [38] Özacar M., Şengil İ.A., [Adsorption of Metal Complex Dyes from Aqueous Solutions by Pine Sawdust](#). *Bioresource Technology*, **96(7)**: 791-795 (2005).
- [39] Rawajfih Z., Nsour N., [Thermodynamic Analysis of Sorption Isotherms of Chromium \(VI\) Anionic Species on Reed Biomass](#). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **40(5)**: 846-851 (2008).

- [40] Shukla A., Zhang Y.H., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S., [The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water](#). *Journal of Hazardous Materials*, **95(1-2)**: 137-152.
- [41] Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P.M., Crini G., [Cationized Starch-Based Material as a New Ion-Exchanger Adsorbent for the Removal of CI Acid Blue 25 from Aqueous Solutions](#). *Bioresource Technology*, **99(16)**: 7573-7586 (2009).
- [42] Fierro V., Fernández V., Montané D., Celzard A., [Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Having Different Textural and Surface Properties](#). *Microporous and Mesoporous Materials*, **111(1-3)**: 276-284 (2008).
- [43] Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., [Adsorptive Removal of Copper \(II\) from Aqueous Solutions on Activated Carbon Prepared from Tunisian Date Stones: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics](#). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43(5)**: 741-749 (2012).
- [44] Ahmaruzzaman M., Sharma D., [Adsorption of Phenols from Wastewater](#). *Journal of Colloid and Interface Science*, **287(1)**: 14-24.
- [45] Miao, Q., Tang Y., Xu J., Liu X., Xiao L., Chen Q., [Activated Carbon Prepared from Soybean Straw for Phenol Adsorption](#). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44(3)**: 458-465 (2013).
- [46] Jadhav A.J., Srivastava V.C., [Adsorbed Solution Theory based Modeling of Binary Adsorption of Nitrobenzene, Aniline and Phenol onto Granulated Activated Carbon](#). *Chemical Engineering Journal*, **229**: 450-459 (2013).
- [47] Foo K.Y., Hameed B.H., [Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems](#). *Chemical Engineering Journal*, **156(1)**: 2-10 (2010).
- [48] Tempkin, M., V. Pyzhev, [Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst](#), *Acta Physico-Chimica*, **12(1)**: 327-337 (1940).
- [49] Dubinin M.M., Zaverina E., Radushkevich L., [Sorption and Structure of Active Carbons. I. Adsorption of Organic Vapors](#). *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **21(3)**: 151-162 (1947).
- [50] Helfferich F.G., "Ion Exchange Kinetics--Evolution of a Theory, in Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange". Springer. 157-179. (1983),
- [51] Mittal H., Parashar V., Mishra S.B., Mishra A.K., [Fe₃O₄ MNPs and Gum Xanthan based Hydrogels Nanocomposites for the Efficient Capture of Malachite Green from Aqueous Solution](#). *Chemical Engineering Journal*, **255**: 471-482 (2014).
- [52] Khan A.A., Singh R., [Adsorption Thermodynamics of Carbofuran on Sn \(IV\) Arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ Forms](#). *Colloids and Surfaces*, **24(1)**: 33-42 (1987).
- [53] Klimaviciute R., Bendoraitiene J., Rutkaite R., Zemaitaitis A., [Adsorption Of Hexavalent Chromium On Cationic Cross-Linked Starches of Different Botanic Origins](#). *Journal of Hazardous Materials*, **181(1-3)**: 624-632 (2010).

- [54] Liu Q.-S., Zheng T., Wang P., Jiang J., Li N., [Adsorption Isotherm, Kinetic and Mechanism Studies of Some Substituted Phenols on Activated Carbon Fibers](#). *Chemical Engineering Journal*, **157(2-3)**: 348-356 (2010).
- [55] Namasivayam C., Ranganathan K., [Removal of Cd\(II\) from Wastewater by Adsorption on "Waste" Fe \(III\) Cr \(III\) Hydroxide](#). *Water Research*, **29(7)**: 1737-1744 (1995).
- [56] Jain C., Singhal D., Sharma M., [Adsorption of Zinc on Bed Sediment of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics](#). *Journal of Hazardous Materials*, **114(1-3)**: 231-239 (2004).
- [57] Tomić S., Rajić N., Hrenović J., Povrenović D., [Removal of Mg from Spring Water Using Natural Clinoptilolite](#). *Clay Minerals*, **47(1)**: 81-92 (2012).