



University of Tehran Press

Journal of Environmental Studies

Vol. 49, No. 1, Spring 2023

Journal Homepage: www.Jes.ut.ac.ir

Print ISSN: 1025-8620 Online ISSN 2345-6922

Synthesis of Fe₃O₄-CeO₂-NH₂/ Chitosan/ Polyvinyl Alcohol Nanohybrid Adsorbent by Casting Method for Adsorption of Heavy Metal Cations from Aqueous Solutions

Ali Nabian¹, Naser Mehrdadi², Mohammad Javad Amiri³

1. Department of Environmental Engineering, Kish International Campus, University of Tehran, kish, Iran, Email: a_nabian@yahoo.com
2. Corresponding Author, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran, Email: mehrdadi@ut.ac.ir
3. Department of Environmental Planning, Management and Education, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran, Email: mjamiri@ut.ac.ir

Article Info

Research Article:

Research Paper

Article history:

Received 5 September 2022

Received in revised form

30 January 2023

Accepted 2 February 2023

Publish online 15 February 2023

Keywords:

Adsorption isotherm

Amine group

Binary oxide

Casting method Nanohybrid

adsorbent

ABSTRACT

The performance of the Fe₃O₄-CeO₂-NH₂/chitosan/Polyvinyl alcohol nanohybrid synthesized by casting method was investigated for the adsorption of Cu (II) and Ni (II) cations from water system. The synthesized nanohybrid adsorbents were characterized by FESEM, BET and FTIR analyses. The effect of single and binary oxides content, Fe₃O₄-CeO₂-NH₂ content, pH, initial cation concentration, contact time and temperature on the adsorption capacity was evaluated in a batch system. The results showed that the adsorption capacity significantly increased after modification of adsorbent with Fe₃O₄-CeO₂-NH₂ nanoparticles. The kinetic and equilibrium data were accurately evaluated by the double-exponential and Redlich-Peterson models, respectively. The maximum adsorption capacity of nanohybrid adsorbent was estimated to be 246.9 and 88.6 mg/g at 45°C for Cu (II) and Ni (II) cations, respectively. Thermodynamic investigation indicated an endothermic and spontaneous adsorption for both metal cations; and adsorption was favored at higher temperature. The synthesized nanohybrid can be easily regenerated after five cycles of adsorption-desorption.

Cite this article: Nabian, A., Mehrdadi, N., Amiri, M. J. (2023). Synthesis of Fe₃O₄-CeO₂-NH₂/ Chitosan/Polyvinyl Alcohol Nanohybrid Adsorbent by Casting Method for Adsorption of Heavy Metal Cations From Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Studies*, 49 (1), 51- 69 DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.347233.1008349>



© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/110.22059/JES.2023.347233.1008349>

Extended Summary

Introduction

Water metal pollutants such as copper and nickel cations are toxic for human, animals, and plants. Therefore, the elimination of the pollutants from environment is necessary prior to their discharge from metal plating, mining, electroplating and other industries. Among the methods, the adsorption is the best method due to the simple operation, low energy consumption and easy recovery. Nano oxides (single and binary oxides), polymers and nanocomposites can be used as adsorbents in adsorption process. The use of bare nano-oxides as adsorbents is not suggested because they have tendency to agglomerate in the solution. To overcome these limitations, bare nano oxides can be modified with polymers such as chitosan and PVA. In this research, a $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2/\text{chitosan}/\text{Polyvinyl alcohol}$ nanohybrid was synthesized by casting method for the adsorption of Cu (II) and Ni (II) cations from wastewater. The synthesized nanohybrid adsorbents were characterized by FESEM, BET and FTIR analyses. The effect of single and binary oxides content, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2$, pH, initial cation concentration, contact time and temperature was also evaluated. Furthermore, kinetic, isotherm and thermodynamic modeling was performed. The recovery of the adsorbed Cu (II) and Ni (II) cations and repeated use of the synthesized cast adsorbent were evaluated after five cycles of adsorption-desorption.

Materials and methods

Co-precipitation method was used for synthesis of binary $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ oxides as follows. After preparation of mixed iron and cerium nitrate solutions, the nanoparticles were precipitated by addition of NaOH solution. Then, the nanoparticles were dried at 120 °C in an oven and calcined at 600°C for 2 h. Then, the unmodified $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ oxides were modified with amine groups. Finally, the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2/\text{chitosan}/\text{PVA}$ nanohybrid adsorbents were fabricated by casting. The structure of the synthesized adsorbents was evaluated using BET, FESEM and FTIR analyses. The morphology characterization of synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2/\text{chitosan}/\text{PVA}$ nanohybrid was performed using FESEM analysis (FESEM, Hitachi S-4160). To recognize the functional groups of nanohybrid adsorbents before and after cation adsorption, FTIR analysis (Vector22- Bruker Company, Germany) was used. The effect of pH, contact time, initial concentration of metal solution and temperature on adsorption capacity of nanohybrid for copper and nickel ions was also investigated.

Results and discussion

FESEM results showed that the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2$ nanoparticles in the nanohybrid adsorbents synthesized with 10 wt% of nanoparticles were more uniformly dispersed in smaller size in the CS/PVA matrix than the nanohybrid adsorbent synthesized with 20 wt% of nanoparticles. The peaks of FTIR analysis confirmed the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2$ nanoparticles in the structure of synthesized nanohybrid adsorbent. It was found that the S_{BET} and total pore volume of the synthesized nanohybrid significantly increased with the increase of unmodified and modified nanoparticles up to 10 weight percentage because of the homogeneous distribution of nano scale particles in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-NH}_2/\text{chitosan}/\text{PVA}$ structure. The results of characterization showed that the functionalized binary oxide of Fe-Ce was successfully added into the nanohybrid structure. The optimum conditions of metal adsorption onto the cast CS/PVA/Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ nanohybrid adsorbent were obtained at a temperature of 45°C, contact time of 4 h, and pH 6 with 10w% of binary oxide for both nickel and copper ions. It was found that the adsorption capacity of nanohybrid modified with aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ was greater than that of nanohybrid modified with single Fe_3O_4 and binary $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ oxides. The negative ΔG° values showed that the adsorption of Cu(II) and Ni(II) onto the cast CS/PVA/Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ nanohybrid adsorbent was spontaneous. Furthermore, regeneration tests showed that the CS/PVA/Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ nanohybrid adsorbent can be reused frequently without almost any significant loss in the adsorption performance.

Conclusion

The characterization results indicated that the synthesized CS/PVA/Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ nanohybrid adsorbent was successfully synthesized. The porosity property of the synthesized nanohybrid adsorbents significantly increased with the increase of nanoparticles up to 10 weight percentage. The results of adsorption experiments showed that the synthesized adsorbent has an appropriate adsorption for copper and nickel ions. The highest adsorption ability of nanohybrid was obtained after addition of 10w% of Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CeO}_2$ nanoparticles. The optimum pH, temperature and contact time were estimated to be 6.0, 45°C and 240 min, respectively. The investigation of adsorption kinetics showed that adsorption process consisted of two phases: an initial rapid phase and a slow second phase. The maximum adsorption capacity of nanohybrid adsorbent was estimated to be 246.9 and 88.6 mg/g at 45°C for Cu (II) and Ni (II) cations, respectively. The Redlich–Peterson fitted the adsorption data better than Langmuir and Freundlich models. Thermodynamic investigation indicated an endothermic and spontaneous adsorption for both metal cations. The synthesized nanohybrid can be easily regenerated after five cycles of adsorption-desorption.



سنتز جاذب نانوهیبرید اکسید دوتایی آهن-سریوم آمین دار شده/کیتوسان/پلی وینیل الکل به روش کستینگ به منظور جذب مس و نیکل از محلول های آبی

علی نبیان^۱، ناصر مهرداد^۲✉، محمد جواد امیری^۳

۱. گروه مهندسی محیط زیست، پردیس بین المللی کیش، دانشگاه تهران، کیش، ایران، رایانامه: a_nabian@yahoo.com
۲. گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران، رایانامه: mehrdadi@ut.ac.ir
۳. گروه برنامه ریزی، مدیریت و آموزش محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران، رایانامه: mjamiri@ut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

عملکرد جاذب نانوهیبرید اکسید دوتایی آهن-سریوم آمین دار شده/کیتوسان/پلی وینیل الکل سنتز شده به روش کستینگ برای جذب کاتیون های مس و نیکل از سیستم آبی بررسی شده است. جاذب های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، FESEM و BET مشخصه یابی شدند. تأثیر میزان اکسیدهای تکی و دوتایی، میزان اکسید دوتایی آهن-سریوم آمین دار شده، pH محلول، غلظت اولیه کاتیون فلزی، زمان تماس و دما روی میزان ظرفیت جذب در یک سیستم ناپیوسته ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که ظرفیت جذب به طور معناداری بعد از اصلاح جاذب با نانوذرات اکسیدی آمین دار شده آهن-سریوم، افزایش یافته است. داده های سینتیکی و تعادلی بترتیب توسط مدل های دو اکسپونانسیلی و ردلیچ پترسون با دقت بالایی ارزیابی شدند. حداکثر ظرفیت جذب جاذب نانوهیبریدی برای کاتیون های مس و نیکل بترتیب برابر ۲۴۶/۹ و ۸۸/۶ میلی گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد بدست آمد. مطالعه ترمودینامیکی جذب گرماگیر و خودبخودی را برای هر دو کاتیون فلزی نشان داد و فرایند جذب در دماهای بالاتر، مطلوب تر بود. جاذب نانوهیبرید سنتز شده به آسانی بعد از پنج مرحله دفع-جذب احیا شد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۱۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۳

تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۱۱/۲۶

کلیدواژه ها:

جاذب نانوهیبرید، گروه آمینی، اکسید دوتایی، روش کستینگ، ایزوترم جذب

استناد: نبیان، علی؛ مهرداد، ناصر؛ امیری، محمدجواد (۱۴۰۲). سنتز جاذب نانوهیبرید اکسید دوتایی آهن-سریوم آمین دار شده/کیتوسان/پلی وینیل الکل به روش کستینگ به منظور جذب مس و نیکل از محلول های آبی. نشریه محیط شناسی، ۴۹(۱)، ۶۹-۵۱
DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.347233.1008349>
Dor: 20.1001.1.10258620.1402.49.1.3.3

© نویسنده گان.

ناشر: انتشارات دانشگاه تهران



DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.347233.1008349>

۱. مقدمه

آلاینده‌های فلزی آب مانند کاتیون‌های مس و نیکل برای انسان، حیوانات و گیاهان، سمی هستند (Lekgoba, Ntuli et al. 2021). بنابراین، حذف آلاینده‌ها از محیط قبل از تخلیه آن‌ها از صنایع مختلفی مانند آبکاری فلزات و استخراج معدن امری ضروری است (Kayalvizhi, Alhaji et al. 2022, Tekin & Kalfa 2022). تاکنون چندین روش برای حذف کاتیون‌های فلزی از پساب‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است که شامل استخراج با حلال، رسوب گذاری شیمیایی (Pohl, 2020)، فرایندهای غشایی فیلتراسیون و اسمز معکوس (Thaçi & Gashi 2019, Calabrò, Bilardi et al. 2021)، انعقاد الکتروشیمیایی، تبادل یون (Wu, Yan et al. 2021) و جذب (Jafarnejad, Asli et al. 2020, Kayalvizhi, Alhaji et al. 2022, Mo, Zhang et al. 2022, Wu, Li et al. 2022) می‌باشند. در میان روش‌های ذکر شده، جذب سطحی به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف پذیری و قابل احیاء بودن بیشتر مورد توجه واقع شده است که در این فرایند، بازده جذب یون‌ها، انتخاب پذیری، زمان تعادل و احیای دوباره جاذب، بستگی به ویژگی‌های جاذب دارد (Koushkbaghi, Koushkbaghi et al. 2020). نانو اکسیدها (مانند اکسید سربوم، اکسید آهن) به دلیل داشتن سطح جذب بسیار وسیع، مقاومت نفوذی کم و ظرفیت جذب بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند (Farokhi, Parvareh et al. 2018, Jafarnejad, Asli et al. 2021). اگر از نانو اکسیدها به تنهایی در فرایند جذب استفاده شود به علت مشکلات جداسازی محلول کلوییدی بعد از جذب و همچنین صرف هزینه‌های زیاد، از پایه‌های پلیمری مناسب مانند پلی وینیل الکل، کیتوسان و یا ترکیب آن‌ها که خواص مکانیکی و ساختاری را بهبود می‌بخشد استفاده می‌گردد (Bozorgi, Abbaszadeh et al. 2018, Farokhi, Parvareh et al. 2018). کیتوسان یک پلیمر طبیعی است که بصورت فراوان یافت می‌شود و دارای دو گروه عاملی آمینی و هیدروکسیل است که نسبت به یون‌های فلزات واکنش گر هستند. استفاده از کیتوسان به تنهایی به علت استحکام پایین در محلول آبی توصیه نمی‌شود. بنابراین، از پلیمرهای مصنوعی مانند پلی وینیل الکل برای بالا بردن استحکام جاذب استفاده شده است (Bozorgi, Abbaszadeh et al. 2018, Jafarnejad, Asli et al. 2020, Shafiee, Abedi et al. 2020). علاوه بر این، برای بهبود خواص جذبی نانوهیبریدها می‌توان از گروه‌های عاملی مناسب مانند گروه آمینی استفاده نمود. در واقع، گروه آمین به شدت نسبت به یون‌های فلزات واکنش گر هستند. به علاوه اتم‌های نیتروژن الکترون آزاد دارند که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهند و باعث جذب کاتیون‌های فلزی می‌شوند (Jafarnejad, Asli et al. 2021). یکی از روش‌های سنتز نانوهیبرید پلیمری / اکسید فلزی روش کستینگ است. تاکنون، تأثیر نانوذرات اکسید دوتایی آمین دار شده آهن-سربوم موجود در ساختار نانوهیبرید پلیمری سنتز شده با روش کستینگ بر جذب کاتیون‌های فلزی بررسی نشده است.

در این مطالعه، جاذب نانوهیبریدی اکسید دوتایی آمین-سربوم آمین دار شده / کیتوسان / پلی وینیل الکل با استفاده از روش کستینگ تهیه شد و به عنوان جاذب، برای جذب یون‌های مس و نیکل استفاده شده است. مشخصه یابی جاذب با استفاده از آنالیزهای FESEM، FTIR و BET انجام شده است. همچنین اثر میزان نانوذرات اکسید دوتایی آمین دار شده، pH، زمان تماس، غلظت اولیه کاتیون فلزی، و دما بر روی فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی رفتار جذب، معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دو اکسپوناسیبل مورد مطالعه قرار گرفته است، همچنین مدل‌سازی ایزوترم داده‌های تعادلی جذب نیز با معادلات همدمای لانگمویر، فرنلیچ و ردلیچ-پترسون برآزش شده است. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییر انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی نیز در دماهای مختلف محاسبه شده است. احیای جاذب و استفاده مجدد از جاذب نیز در پنج چرخه جذب-دفع انجام شد.

۲. روش‌شناسی پژوهش

۲-۱. مواد مورد نیاز

سربوم نیترات ۶ آبه ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) و نیترات آهن ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، کیتوسان (جرم مولکولی ۲۰۰۰۰۰)، پلی وینیل الکل (با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰)، استون، سدیم هیدروکسید (NaOH)، نیتریک اسید (HNO_3)، محلول گلاتار آلدئید ۲۵ درصد وزنی از شرکت آلدریچ تهیه شدند. همچنین محلول‌های یون فلزی مس و نیکل با حل کردن مقدار مشخصی نیترات

مس و نیکل (که از شرکت آلد ریچ خریداری شده اند) در آب مقطر تهیه شده است. در واقع، در این مرحله برای تهیه محلول مادر یون های Cu^{2+} و Ni^{2+} به غلظت 1000 mg/L ، از نمک های مس نیترات سه آبه و نیکل نیترات شش آبه با درجه خلوص $99/99$ درصد استفاده شد. بدین منظور ابتدا مقدار نمک مورد نیاز در آب مقطر حل شده و سپس به حجم مناسب رسید. روابط ۱ و ۲ نشان دهنده محاسبات انجام شده برای تهیه 1 L محلول مادر با غلظت 1000 mg/L می باشد:

$$1000 \text{ mg Cu}^{2+} \times \frac{1 \text{ g Cu}^{2+}}{1000 \text{ mg Cu}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{63.546 \text{ g Cu}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} \times \frac{241.6 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \times \frac{100}{99.99} = 3.802 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

$$1000 \text{ mg Ni}^{2+} \times \frac{1 \text{ g Ni}^{2+}}{1000 \text{ mg Ni}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}^{2+}}{58.693 \text{ g Ni}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}^{2+}} \times \frac{241.6 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{100}{99.99} = 4.99 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

در این مرحله به کمک رابطه ۳ حجم محلول مادر که برای ساختن محلول با غلظت های مورد نیاز لازم است، بدست می آید:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (3)$$

در رابطه ۳، C_1 غلظت محلول مادر، C_2 غلظت مورد نظر، V_1 حجم لازم از محلول مادر و V_2 حجم محلولی است که با غلظت مورد نظر ساخته می شود. به عنوان مثال برای ساختن 100 mL از محلول فلزی با غلظت 100 mg/L به 10 mL از محلول مادر نیاز است. بدین ترتیب، محلول یون فلزی تهیه شد. محققان دیگر نیز برای تهیه محلول یون فلزی از این روش استفاده کرده اند (Mahdi, El Hanandeh et al. 2019).

۲-۲. سنتز اکسید دوتایی آهن-سریوم ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CeO}_2$) آمین دار شده

نانوذرات دوتایی اکسید آهن-سریوم نیز با روش هم رسوبی سنتز شده است که 90 درصد آن اکسید آهن و 10 درصد آن اکسید سریوم هست که از محلول $0/1$ مولار نیترات آهن 9 آبه و نیترات سریوم شش آبه و سود 3 مولار به عنوان عامل رسوب استفاده شده است. ابتدا، $4/71$ گرم از نیترات آهن نه آبه و $0/25$ گرم نیترات سریوم شش آبه به حجم $122/4$ میلی لیتر رسانده شد تا محلول A تهیه گردد. سپس، $1/54$ گرم سود وزن شده به همراه 10 درصد اضافی و با آب مقطر به حجم $12/2$ میلی لیتر رسانده شده است (محلول B). پس از آماده سازی محلول ها، محلول B قطره قطره به محلول A تحت همزن مغناطیسی، اضافه شد تا واکنش انجام پذیرد. سپس، مخلوط با سانترفیوژ جدا شده و پس از چندین بار عملیات شستشو با استفاده از آب مقطر، در آون در دمای 120 درجه سانتیگراد به مدت 12 ساعت قرار داده می شود تا کاملاً خشک شود. برای تبدیل هیدروکسید دوتایی به نانوذرات اکسید آهن-سریوم، این رسوب خشک شده در دمای 600 درجه سانتیگراد به مدت 2 ساعت در کوره با جریان هوا قرار داده شد تا کلسینه شود و اکسید دوتایی حاصل گردد (Parimi, Sundararajan et al. 2019).

برای اصلاح سطح نانو ذره ی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CeO}_2$ با گروه آمینی، ابتدا 1 گرم از این نانو ذره به 10 میلی لیتر استون اضافه شد و سپس، $0/1$ گرم از APTES در 10 میلی لیتر آب حل شد. در این مرحله با استفاده از دستگاه اولتراسونیک مخلوط نانو ذره در محلول APTES به مدت دو ساعت پخش شد تا سطح نانو ذره دارای گروه عاملی آمینی شود. سپس نانوذرات با سانترفیوژ جدا شده و چند بار با آب مقطر شستشو داده شد تا مولکول های متصل نشده حذف گردند. در پایان، نانو ذرات اکسید دوتایی آمین دار شده تحت خلا برای 4 ساعت خشک شد و به صورت پودر درآمد.

۲-۳. روش ساخت جاذب نانوهیبرید $Fe_3O_4@CeO_2-NH_2/CS/PVA$

ابتدا محلول پلیمری کیتوسان/پلی وینیل الکل تهیه شد. برای تهیه محلول CS/PVA ابتدا، یک گرم PVA در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و یک گرم کیتوسان در ۱۰ میلی لیتر استیک اسید ۰/۵ مولار حل شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت تا حلالیت کامل گردد. سپس، محلول‌های پلی وینیل الکل و کیتوسان به مدت ۲۰ ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفتند. سپس، مقادیر مختلف اکسید دوتایی عاملدار شده (۰-۲۰ درصد وزنی) به محلول پلیمری اضافه شد و ۱/۵ میلی لیتر محلول گلو تار آلدیید تحت همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه به محلول اضافه شد تا پیوند عرضی نانوفیبر انجام شود و در نهایت به مدت دو ساعت تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس محلول پلیمری/ اکسید فلزی عاملدار شده درون یک پتری دیش قرار گرفته و در نهایت در هوای آزاد به مدت سه شبانه روز خشک شد تا جاذب نانوهیبریدی کست داده شده $Fe_3O_4@CeO_2-NH_2/CS/PVA$ آماده شد.

۲-۴. مشخصات جاذب‌های تهیه شده

از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه ی مادون قرمز FTIR (مدل Vector22-Bruker Company, Germany) در بازه ۴۰۰۰-۴۰۰ بر سانتیمتر برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب سنتز شده استفاده شد. مقایسه مورفولوژی سطح جاذب نانوهیبرید سنتز شده به روش کستینگ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, Hitachi S-4160) انجام شده است. برای تعیین غلظت یون‌های مس و نیکل از دستگاه اسپکترومتر نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) (Thermo Jarrel Ash, Model Trace) استفاده شد. برای تعیین نقطه pHPZC ابتدا ۵۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار NaCl را در ارلن‌های ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و با استفاده از محلول ۰/۱ مولار HCl و ۰/۱ مولار NaOH، pH اولیه بین ۷-۲ تنظیم شد. سپس ۰/۱ گرم جاذب تهیه شده به داخل ارلن مایر ریخته و به مدت ۲ روز هم زده شد و سپس pH نهایی اندازه گرفته شد. با تقاطع نمودار pH اولیه با pH نهایی، pHPZC بدست آمد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH متر (مدل 827-pH lab, Switzerland) استفاده شد.

۲-۵. آزمایشات جذب ناپیوسته

جذب یون‌های مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی تهیه شده، بر حسب تابعی از میزان اکسید دوتایی آمین دار شده، pH، زمان تماس، غلظت اولیه یون فلزی و دما مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات تاثیر میزان اکسید دوتایی آمین دار شده بر جذب فلزات مس و نیکل در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، pH برابر ۶، زمان تماس ۴ ساعت و غلظت اولیه یون فلزی برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. به منظور بررسی اثر PH در بازه ۷-۲، pH اولیه محلول توسط اسید نیتریک ۰/۱ مولار یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تنظیم شد. آزمایشات ناپیوسته در ارلن‌هایی حاوی ۰/۱ گرم جاذب و ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی مورد نظر با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان تماس ۴ ساعت انجام گردید. برای تاثیر اثر زمان تماس بر روی جذب یون فلزی آزمایشاتی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر یون فلزی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و PH بهینه انجام شد و نمونه برداری در زمان‌های مشخص به عمل آمد. برای تعیین اثر غلظت اولیه محلول فلزی و دما، غلظت یون فلزی در محدوده ۱۰ الی ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تغییر داده شد و میزان جذب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد محاسبه شد. ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌های نانوفیبری طبق رابطه (۴) محاسبه می شود (Shafiee, Abedi et al. 2020, Shoja and Amani 2020):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (4)$$

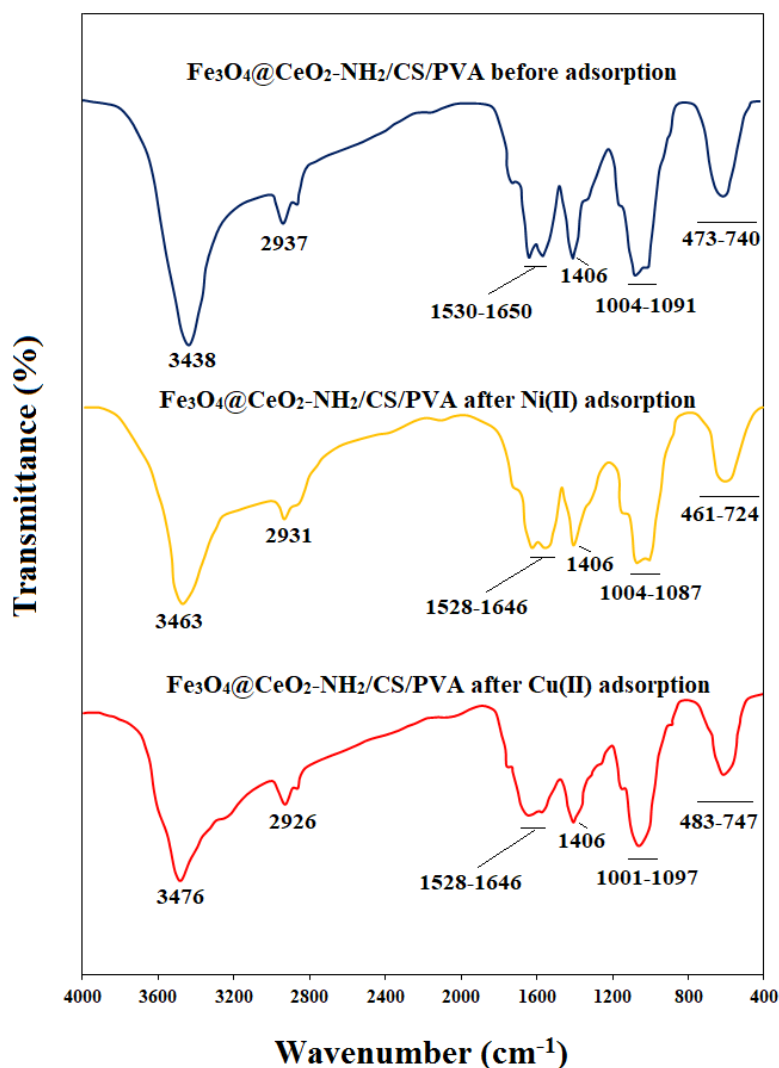
در این رابطه C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی محلول فلزی بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول نمک فلزی بر حسب لیتر، M جرم جاذب‌های خشک بر حسب گرم، q_e ظرفیت جذب کاتیون‌های فلزی بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب می‌باشد.

۳. یافته‌های پژوهش

۳-۱. مشخصات جاذب تهیه شده

آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای بررسی گروه‌های عاملی جاذب نانوهیبرید $Fe_3O_4@CeO_2-NH_2$ قبل و بعد از جذب

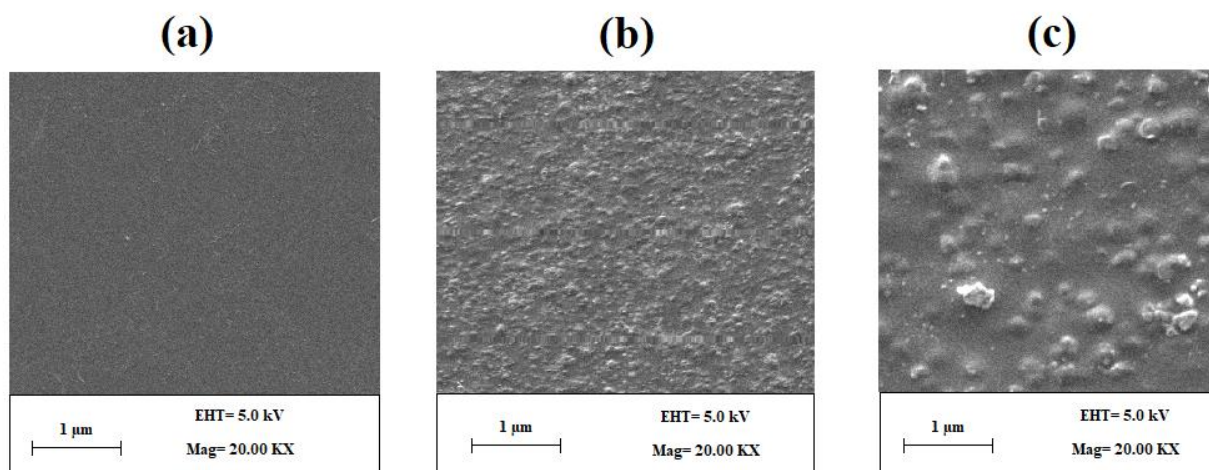
یون‌های مس و نیکل انجام شده و نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. آنالیز FTIR برای جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ قبل و بعد از جذب مس و نیکل

همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، پیک‌های جذبی در محدوده $740 - 473 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی Fe-O و Ce-O نسبت داده شده‌اند که مشخصه وجود نانوذرات Fe_3O_4 و CeO_2 در ساختار نانوکامپوزیت می‌باشند (Farokhi, Parvareh et al. 2018). پیک‌ها در محدوده $1091 - 1004 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی C-O و باند پیک‌های جذبی در 1404 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات خمشی C-H بوده است. پیک واقع در محدوده $1650 - 1530 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی آمید (N-H) و گروه آمینی بوده است. پیک جذبی 2937 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-H ارجاع داده شده‌اند. پیک جذبی پهن در محدوده 3438 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H بوده است (Bozorgi, Abbasizadeh et al. 2018, Farokhi, Parvareh et al. 2018). شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های OH- و آمینی بعد از جذب یون‌های مس و نیکل، کاهش یافته است. همچنین، موقعیت پیک‌ها بعد از جذب تا حدودی تغییر یافته است. این نشان‌دهنده برهمکنش شیمیایی بین گروه‌های عاملی نانوهیبرید و یون‌های دو ظرفیتی مس و نیکل است. کاهش شدت پیک‌های OH- و آمین نشان داد که این گروه‌های عاملی در فرایند جذب شرکت کرده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت این پیک‌ها بعد از جذب مس ضعیف‌تر از شدت این پیک‌ها بعد از جذب نیکل شده است. این بدان معنی است که جذب مس توسط نانوهیبرید نسبت به نیکل بیشتر بوده است.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای مقایسه مورفولوژی سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ با درصد وزنی مختلف نانوذرات اکسید دوتایی عاملدار شده، استفاده شده است و نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای برای جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ با (a) ۰ و (b) ۱۰ و (c) ۲۰ درصد وزنی نانوذرات عاملدار شده

همان‌طور که در شکل ۲ الف مشخص است، ناهیبیرید دارای سطح یکنواخت، متراکم و همواری بوده است که هیچ گونه کلوخگی یا انباشتگی ندارد. همچنین، شکل ۲ ب نشان می‌دهد نانوذرات اکسید دوتایی عاملدار شده بدون کلوخگی و به خوبی در ماتریس پلیمری، توزیع شده است. با افزایش میزان نانوذرات اکسید دوتایی آمین دار شده (۲۰ درصد وزنی) کلوخگی ذرات و توزیع غیریکنواخت ذرات در ماتریس پلیمری مشاهده شده است که این باعث میشود تا سطح فعال قابل دسترس جاذب کاهش یابد. کل مساحت سطح حجم کل منافذ برای نانوهیبریدهای سنتز شده با درصدهای مختلف نانوذرات اکسید آهن، اکسید آهن-سریوم و اکسید آهن-سریوم آمین دار شده با استفاده از روش چند نقطه BET تحت گاز نیتروژن در دمای ۷۷ کلین تعیین شدند. مقادیر بدست آمده برای پارامترهای ذکر شده در جدول ۱ آورده شده اند.

جدول ۱. کل مساحت سطح و حجم منافذ نانوهیبریدهای سنتز شده با درصدهای مختلف نانوذرات اکسیدی به روش کستینگ

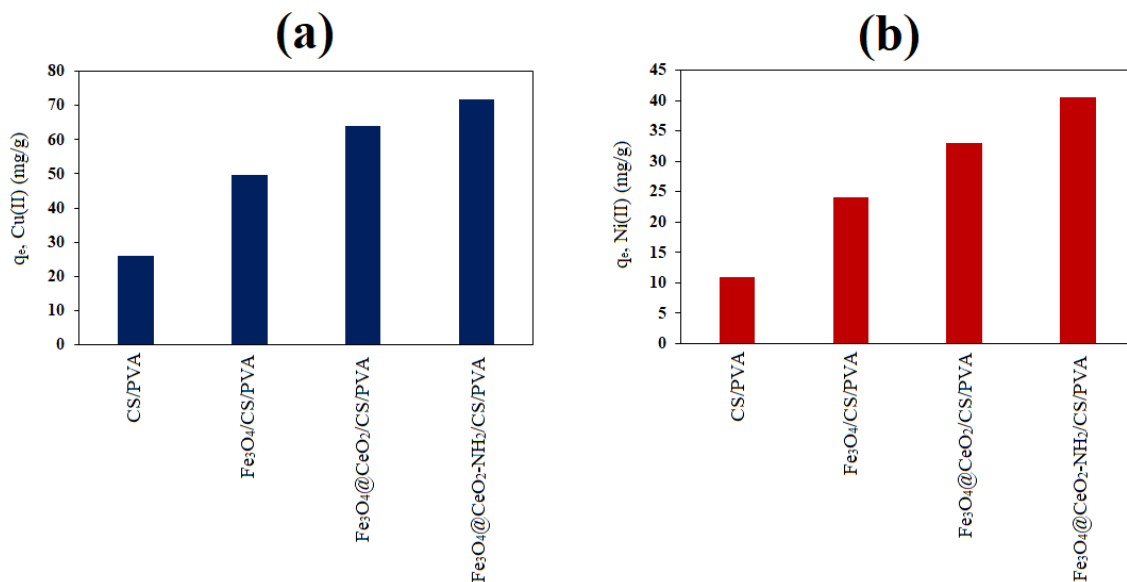
نانوفیبر	سطح ویژه (m^2/g)	حجم کل حفرات (cm^3/g)
CS/PVA	76	0.065
CS/PVA/ Fe_3O_4 (10wt%)	91	0.077
CS/PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ (10wt%)	99	0.085
CS/PVA/Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ (10wt%)	94	0.080
CS/PVA/Aminated $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ (20wt%)	83	0.070

همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، سطح ویژه BET و حجم کل حفرات برای نانوهیبریدهای CS/PVA بعد از افزایش ۱۰ درصد وزنی نانوذره اکسید آهن به طور معناداری از ۷۶ به ۹۱ مترمربع بر گرم افزایش یافت که به علت حضور نانوذرات اکسید آهن در ساختار نانوهیبرید پلیمری بوده است. علاوه بر این، سطح ویژه BET و حجم کل حفرات برای نانوهیبرید بعد از افزایش ۱۰ درصد وزنی نانوذره اکسید دوتایی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ به طور معناداری به ۹۹ مترمربع بر گرم افزایش یافت که به علت حضور نانوذرات اکسید دوتایی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در ساختار نانوهیبرید پلیمری بوده است. لازم به ذکر است که اندازه ذرات اکسید دوتایی کوچکتر از اکسید تکی آهن بوده است؛ بنابراین، سطح ویژه اکسید دوتایی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ بیشتر از اکسید تکی آهن است. سطح BET و حجم کل حفرات بعد از اصلاح

نانوذره با گروه‌های آمینی (۱۰ درصد وزنی) تغییر چندانی نداشته است که نشان دهنده این است که مولکول‌های APTES حفرات جاذب را مسدود نکرده است و به خوبی سطح را اصلاح کرده‌اند. سطح ویژه BET و حجم کل حفرات برای نمونه نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ - NH_2 (10wt%)/CS/PVA بترتیب برابر با ۹۴ متر مربع بر گرم و ۰/۰۸۰ سانتیمتر مکعب بر گرم بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش بیشتر در میزان نانوذرات عامل‌دار شده (۲۰ درصد وزنی) باعث کاهش سطح ویژه تا ۸۳ متر مربع بر گرم و کاهش حجم حفرات تا ۰/۰۷۰ سانتیمتر مکعب بر گرم شده است که این کاهش می‌تواند به علت کلوخگی نانوذرات در میزان بالای آن (۲۰ درصد وزنی) در ساختار نانوهیبرید باشد که منجر به انسداد حفرات و کلوخگی و تجمع نانوذرات شده است.

۲-۳. تاثیر افزودن اکسید آهن، اکسید آهن-سریوم و گروه عاملی آمینی بر میزان ظرفیت جذب

تاثیر افزودن نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ و APTES برمیزان جذب کاتیون‌های مس و نیکل در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، pH برابر ۶/۰، غلظت اولیه یون فلزی برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، بررسی شده است و نتایج آن برای یون فلزی مس و نیکل در شکل ۳ آورده شده است.

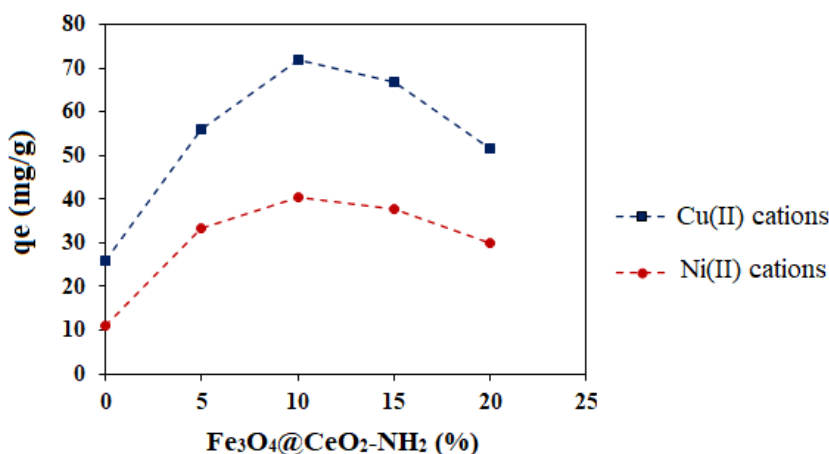


شکل ۳. تاثیر افزودن نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ و APTES برمیزان جذب کاتیون‌های مس و نیکل (a) و (b) نیکل

همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، میزان نانوذرات استفاده شده برابر ۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن کل پلیمرها بوده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان ظرفیت جذب فلزات انتخابی مس و نیکل با افزودن اکسید آهن به نانوهیبرید CS/PVA، میزان ظرفیت جذب از ۲۶/۰ به ۴۹/۵ میلی گرم بر گرم برای کاتیون مس و از ۱۱/۰ به ۲۴/۰ برای کاتیون نیکل افزایش یافته است که به علت افزودن نانوذرات اکسید فلزی به ماتریس پلیمری بوده است. همچنین، ظرفیت جذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ /CS/PVA نسبت به Fe_3O_4 /CS/PVA بالاتر بوده است. یکی از مهم‌ترین دلایل آن سطح ویژه و حجم حفرات بالاتر اکسید دوتایی نسبت به اکسید آهن تنها است. میزان ظرفیت جذب فلزات مس و نیکل توسط نانوهیبرید عامل‌دار شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ /CS/PVA نسبت به $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ /CS/PVA بالاتر بوده است. افزایش میزان ظرفیت جذب فلزات انتخابی با افزایش APTES به این دلیل است که میزان سایت‌های فعال آمینی جاذب افزایش پیدا کرده در نتیجه دسترسی یون‌های مس و نیکل در محلول به داخل منافذ جاذب بیشتر شده است (Koushkbaghi, Zakialamdari et al. 2018). بنابراین، جاذب نانوفیبر $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ /CS/PVA جهت انجام آزمایشات جذب و بررسی پارامترهای موثر، انتخاب شده است.

۳-۳. تأثیر درصد اکسید دوتایی آمین دار شده در ساختار نانوهیبرید بر میزان ظرفیت جذب

برای تعیین اثر $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ بر میزان جذب کاتیون‌های مس و نیکل، جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ با درصدهای وزنی مختلف اکسید دوتایی اصلاح شده (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) ساخته شده است. میزان جذب مس و نیکل توسط جاذب تهیه شده در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، pH برابر ۶ غلظت اولیه یون فلزی برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، بررسی شده است و نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴. تأثیر میزان $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ بر جذب کاتیون‌های مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبرید عاملدار شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$

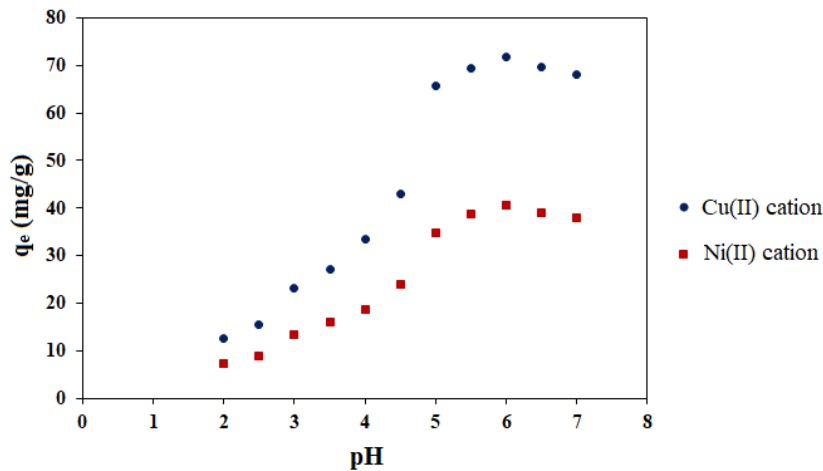
همانطور که در شکل ۴ مشخص است، میزان جذب مس و نیکل با افزایش مقدار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ از ۰ تا ۱۰ درصد، افزایش می‌یابد؛ علت این است که ترکیب نانوذرات به درون ماتریس پلیمری به بهبود آنی ویژگی‌های جاذب مانند نسبت سطح به حجم بالا و حجم حفرات بالا و سایتهای فعال بیشتر، منجر می‌شود. امواج مکانیکی اولتراسونیک برای پراکندگی نانوذرات استفاده می‌شوند، که به پخش یکنواخت نانوذرات نیز کمک می‌کند و بدین صورت ظرفیت جذب با افزایش نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ تا ۱۰ درصد، افزایش می‌یابد. وقتی که درصد $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ بالاتر برود وجود نیروهای فیزیکی مانند نیروی واندروالس، موجب کلوخه‌ای شدن نانوذرات می‌شوند و تجمع ذرات باعث کاهش سایتهای فعال جاذب و کاهش نفوذ یون‌های فلزات سنگین به درون جاذب می‌شوند و میزان جذب را پایین می‌آورد.

۳-۴. تأثیر pH بر میزان ظرفیت جذب

تأثیر میزان pH محلول کاتیون فلزی بر میزان جذب یون مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه یون فلزی برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، بررسی شده است و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، در pH‌های پایین، به علت رقابت بین گونه‌های یون مثبت فلزی و یون هیدرونیوم موجود در محلول اسیدی یون‌های مس و نیکل جذب ناچیزی دارند (Tehrani, Abbasizadeh et al. 2017, Jafarnejad, Asli et al. 2021). در pH‌های پایین‌تر از pH_{pzc} ، بار سطحی جاذب نانوهیبریدی، مثبت است. با توجه به اینکه گونه غالب یون فلزی نیز در این محدوده M^{2+} می‌باشد، بین کاتیون فلزی و سطح جاذب دافعه برقرار می‌گردد که به همین دلیل ظرفیت جذب فلز در این محدوده کم خواهد بود. (Tehrani, Abbasizadeh et al. 2017). میزان pH_{pzc} جاذب نانو فیبری برابر با ۴/۶ بدست آمده است. پس از نقطه PZC، با توجه به جاذبه الکتروستاتیکی مناسبی که بین M^{2+} و سطح منفی جاذب نانوهیبریدی، وجود دارد، جذب افزایش خواهد یافت. در pH‌های بالای ۶، تشکیل رسوب‌های هیدروکسیدی مس و نیکل باعث تخریب سطح جاذب شده است که این خود باعث می‌شود که برخی از سایتهای فعال از بین

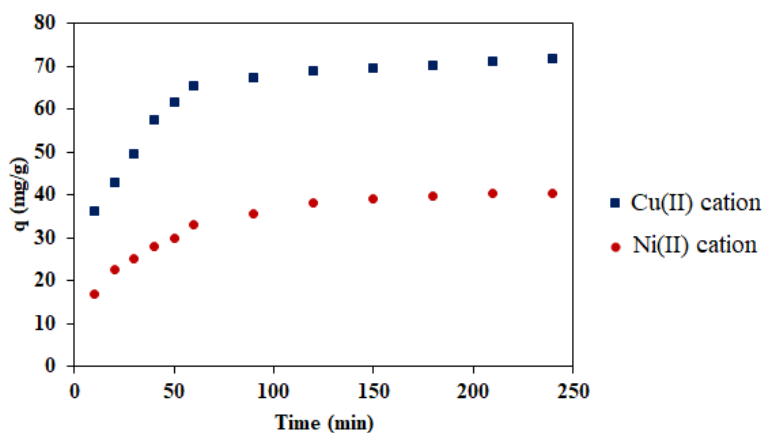
بروند و میزان ظرفیت جذب جاذب کاهش یابد (Tehrani, Abbasizadeh et al. 2017). بنابراین، pH بهینه برای هر دو یون برابر ۶ بدست آمد.



شکل ۵. تاثیر pH محلول بر میزان جذب کاتیون‌های مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$

۳-۵. اثر زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب

اثر زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب کاتیون‌های مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و pH بهینه در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. اثر زمان تماس بر میزان جذب کاتیون‌های مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبرید $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ در pH بهینه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، جذب در زمان‌های ابتدایی بسیار سریع است و حدود ۹۴/۱ درصد کل جذب برای مس و حدود ۹۶/۰ درصد کل جذب روی در ۱۲۰ دقیقه ابتدایی انجام می‌شود. جذب سریع در ۱۲۰ دقیقه اول مربوط به سایت‌های سطحی قابل دسترس جاذب برای جذب یون‌های فلزی انتخابی می‌باشد. پس از طی این مرحله سریع، سرعت جذب کاهش یافته و بعد از گذشت حدود ۲۴۰ دقیقه جذب به تعادل می‌رسد. در ابتدا به دلیل این که اکثر مراکز جذب خالی است، یون‌های فلزی به سرعت جذب می‌شوند؛ اما با گذشت زمان مراکز جذب به تدریج پر می‌شوند و نفوذ یون‌های داخل محلول از بین یون‌های جذب شده و اتصال به مراکز خالی جذب مشکل‌تر می‌گردد (Bozorgi, Abbasizadeh et al. 2018).

داده‌های سینتیکی جذب مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول،

شبه مرتبه دوم، دواکسپونانسیلی و مدل نفوذ درون ذره‌ای بررسی شده است. مدل‌های ذکر شده طبق روابط ۵ تا ۸ بیان شده است (Bozorgi, Abbaszadeh et al. 2018, Shafiee, Abedi et al. 2020).

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{مدل شبه مرتبه اول:} \quad (۵)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{مدل شبه مرتبه دوم:} \quad (۶)$$

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \quad \text{مدل دواکسپونانسیلی:} \quad (۷)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad \text{مدل نفوذ درون ذره ای:} \quad (۸)$$

که q_t (mg/g) و q_e (mg/g) به ترتیب مقادیر ظرفیت جذب مس و نیکل در زمان t و زمان تعادل و k_1 برحسب min^{-1} مقدار ثابت شبه مرتبه اول و k_2 بر حسب $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ مقدار ثابت مدل شبه مرتبه دوم است. D_1 و D_2 بر حسب میلی گرم بر لیتر، ثابت‌های معادله که مرحله سریع و کند واکنش را نشان می‌دهند و K_{D1} و K_{D2} بر حسب $(\text{min})^{-1}$ ثوابت مربوط به مکانیزم کنترل کننده می‌باشد و m_{ads} غلظت جاذب بر حسب گرم بر لیتر می‌باشد. k_{id} ثابت مدل نفوذ درون ذره‌ای بر حسب $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ می‌باشد و C ثابتی است که مرتبط با ضخامت لایه مرزی می‌باشد. مدل شبه مرتبه دوم و مدل شبه مرتبه اول واکنش شیمیایی را به عنوان مقاومت اصلی در مقابل جذب در نظر می‌گیرد؛ با این تفاوت که در مدل شبه اول شدت پر شدن مراکز جذب به صورت خطی متناسب با تعداد مراکز خالی جذب (نیروی محرکه جذب) می‌باشد ولی در مدل شبه مرتبه دوم شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است. مدل دو اکسپونانسیلی شامل دو مرحله جدا می‌باشد، مرحله اول، مرحله سریع جذب است که در آن نفوذ خارجی مرحله کنترل کننده سرعت کلی جذب است و مرحله دوم، مرحله کند جذب است که در آن، نفوذ داخلی یون‌های فلزات سنگین به داخل جاذب، مرحله کنترل کننده سرعت کلی جذب است. در مدل نفوذ درون ذره ای فرض بر آن است که مرحله سوم (نفوذ به مراکز جذب داخلی) مرحله کنترل کننده سرعت کلی جذب است. اکثر مواقع نفوذ داخلی مهم‌ترین مقاومتی است که فرآیند جذب با آن روبرو است. به منظور تشخیص اینکه نفوذ داخلی مرحله کنترل کننده سرعت هست یا نه، می‌توان از روش پیشنهاد شده توسط موریس و وبر استفاده نمود. داده‌های سینتیکی جذب توسط جاذب نانوهیبریدی CS/PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CeO}_2 - \text{NH}_2$ با مدل‌های سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دواکسپونانسیلی برای هر دو کاتیون مس و نیکل بررسی شده و نتایج سینتیک غیرخطی آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

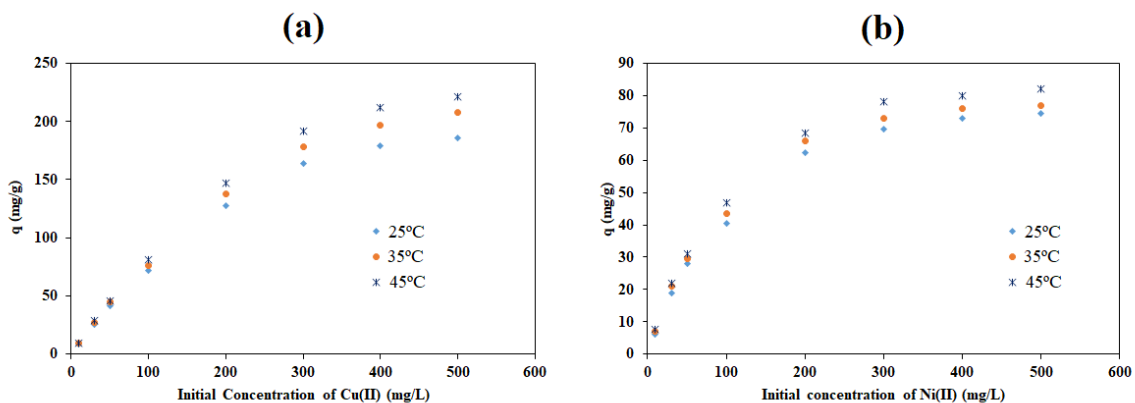
همانطور که در جدول ۲ مشخص است، با مقایسه ضریب همبستگی این معادلات، مشخص شد که مدل دواکسپونانسیلی (≥ 0.989) از دو مدل دیگر بهتر بوده که نشان دهنده این است که جذب دارای هر دو مرحله سریع و کند توسط جاذب نانوهیبریدی CS/PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CeO}_2 - \text{NH}_2$ بوده است. با توجه به میزان ضریب همبستگی مدل نفوذ درون ذره ای و همچنین مقدار بالای C ، مدل نفوذ درون ذره ای تنها مکانیزم کنترل کننده نیست. در نتیجه جذب یون‌های نیکل و مس توسط نانوهیبریدی CS/PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CeO}_2 - \text{NH}_2$ ممکن است شامل جذب سطحی خارجی، نفوذ یون‌های دو ظرفیتی به درون حفرات جاذب و مرحله تعادلی پایانی باشد. همچنین، مدل شبه مرتبه دوم از مدل شبه مرتبه اول برآزش بهتری داشته است که نشان دهنده این است که شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است.

جدول ۲. پارامترهای سینتیکی جذب مس و نیکل توسط نانوفیبر CS/PVA/Aminated Fe₃O₄@CeO₂

فلز	مدل شبه مرتبه اول						
	K ₁ (min ⁻¹)	q(mg/g)	RMSE	R ²			
مس (II)	۰/۰۴۹۴	۶۹/۳۶	۳/۴۵	۰/۹۲۵			
	۰/۰۳۶۳	۳۸/۸۴	۲/۳۴	۰/۹۱۹			
نیکل (II)	مدل شبه مرتبه دوم						
	K ₂ (g/mg.min)	q(mg/g)	RMSE	R ²			
مس (II)	۰/۰۰۱۰۰	۷۶/۰۹	۲/۱۱	۰/۹۷۲			
	۰/۰۰۱۱۵	۴۳/۷۲	۱/۰۸	۰/۹۸۳			
نیکل (II)	مدل دو اکسپونانسیلی						
	D ₁ (g/L)	K _{D1} (min ⁻¹)	D ₂ (g/L)	K _{D2} (min ⁻¹)	q(mg/g)	RMSE	R ²
مس (II)	۰/۰۲۹۶	۵۵/۰	۴۹/۵۳	۰/۰۳۱	۷۰/۸۹	۱/۶۰	۰/۹۸۹
	۰/۰۴۶۷	۴۴/۰	۲۸/۲۷	۰/۰۲۱	۴۰/۴۸	۰/۵۰	۰/۹۹۷
نیکل (II)	مدل نفوذ درون ذره ای						
	K _p (mg/(g.min))	C(mg/g)	RMSE	R ²			
مس (II)	۲/۶۰۷	۳۷/۰۴	۵/۷۹	۰/۷۸۹			
نیکل (II)	۱/۸۲۴	۱۵/۶۱	۲/۵۲	۰/۹۰۷			

۳-۶. اثر غلظت اولیه محلول های آبی و دما

تاثیر غلظت اولیه محلول های یونی فلزی مس و نیکل، در محدوده ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و در سه دمای مختلف ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد بر میزان جذب توسط جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن برای یون مس و نیکل در شکل ۷ ارائه شده است.



شکل ۷. تاثیر غلظت اولیه یون فلزی بر میزان جذب کاتیون های مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی سنتز شده Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA در سه دمای مختلف ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد

همان طور که در شکل ۷ مشخص است، در غلظت های پایین کاتیون فلزی، سایت های قابل دسترس روی سطح جاذب بیشتر است و به آسانی توسط کاتیون های مس و نیکل پر شده اند؛ بنابراین، ظرفیت جذب فلزات انتخابی توسط جاذب نانوهیبریدی CS/PVA/Fe₃O₄@CeO₂-NH₂ با افزایش غلظت یون های فلزی، به تدریج افزایش یافته است. با این وجود، هنگامی که غلظت کاتیون فلزی بالا می رود، بیشتر سایت های قابل دسترس، پر می شوند و ظرفیت جذب به مقدار ثابتی می رسد. در واقع، این افزایش ظرفیت جذب در غلظت یون فلزی بالاتر مربوط به افزایش گرادیان غلظت است که بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و سایت های فعال جاذب غالب شده و باعث بیش تر شدن میزان ظرفیت جذب شده است (Shafiee, Abedi et al. 2020). در غلظت های بالای محلول ثابت شدن تقریبی ظرفیت جذب

به علت اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب می باشد. ظرفیت جذب از ۸/۸ تا ۱۸۶/۰ میلی گرم بر گرم برای یون مس و ۶/۱ تا ۷۴/۴ میلی گرم بر گرم برای یون نیکل در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد افزایش یافته است. همچنین، افزایش دما ظرفیت جذب فلزات انتخابی را افزایش می دهد که نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب فلزات مس و نیکل بوده است. این افزایش می تواند به علت سرعت دهی برخی از مراحل جذب یا تحرک بیشتر کاتیون‌ها در دمای بالاتر باشد.

۳-۷. ایزوترم‌های تعادلی جذب

داده‌های تعادلی جذب مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ با سه مدل همدمای لانگمیر، فرنللیچ و ردلیچ-پترسون مدل سازی شد. این مدل‌ها در روابط ۹ تا ۱۱ آمده است (Moazezi, Baghdadadi et al. 2018, Shafiee, Abedi et al. (2020).

$$\text{Langmuir isotherm: } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

$$\text{Freundlich isotherm: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$\text{Redlich-Peterson model: } q_e = \frac{P C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (11)$$

مدل لانگمیر، یک معادله دو پارامتری است که نشان دهنده سطح هموزن با انرژی‌های یکنواخت از جایگاه‌های فعال می باشد که در این رابطه، q_m (mg/g) و K_L (L/mg) ثوابت لانگمیر می باشند که به ترتیب به حداکثر میزان جذب تک لایه و انرژی جذب مرتبط می باشند. q_e (mg/g) و C_e (mg/L) به ترتیب نشان دهنده میزان جذب تعادلی و غلظت تعادلی جزء جذب شونده هستند. برای بررسی مطلوب بودن فرایند جذب، پارامتر بدون بعد R_L مطابق رابطه (۷) تعریف شده است. که در آن، C_0 (mg/L) حداکثر غلظت اولیه جزء جذب شونده می باشد. اگر R_L از یک بزرگ تر باشد، جذب نامطلوب است؛ درحالی که R_L برابر با یک نشان دهنده ایزوترم خطی، $0 < R_L < 1$ نشان دهنده جذب مطلوب و R_L برابر صفر نشان دهنده جذب برگشت ناپذیر می باشد. در ایزوترم فرنللیچ، جذب بر روی سطوح ناهمگن را توصیف می کند که K_F ثابت فرنللیچ برحسب $\text{mg/g} \times (\text{L/mg})^{1/n}$ است که مرتبط با ظرفیت جذب می باشد و $1/n$ ثابت بدون بعد فرنللیچ است و هر چه n بیشتر باشد نیروی جاذبه بین جاذب و جذب شونده قوی تر خواهد بود. ترکیب ایزوترم لانگمیر و فرنللیچ با ایزوترم ردلیچ-پترسون نشان داده شده است. اگر پارامتر β نزدیک صفر باشد به مدل فرنللیچ نزدیک بوده است و اگر β به یک نزدیک باشد، به مدل لانگمیر نزدیک می شود. نتایج حاصل از مدل سازی داده‌های تعادلی با سه مدل ایزوترم فرنللیچ، لانگمیر و ردلیچ-پترسون در جدول ۳ نشان داده شد. همان طور که در جدول ۳ مشخص است، نتایج نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم ردلیچ-پترسون نسبت به دو مدل دیگر بهتر برآزش شده است. همچنین، مقادیر β بدست آمده اثبات کرد که جذب یون‌های فلزی بر روی جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ به صورت تک لایه بوده است؛ زیرا مقادیر β نزدیک یک بدست آمده است. این نتیجه نشان می دهد که داده‌های جذب به مدل لانگمیر نزدیک تر از مدل فرنللیچ است. بنابراین، سطح جاذب نانوفیبری همگن و با انرژی‌های یکنواخت از سایت‌های فعال می باشد. همچنین مقادیر R_L برای هر دو فلز بین صفر و یک بدست آمده است که نشان دهنده مطلوب بودن فرایند جذب است. علاوه بر این، مقادیر n بزرگتر از یک در هر سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد برای سرب و نیکل در معادله فرنللیچ نشان دهنده میل بالای جذب این فلزات توسط جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ می باشد. ماکزیمم ظرفیت جذب فلز مس و نیکل بترتیب ۲۴۶/۹ و ۸۸/۶ میلی گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد بدست آمده است.

جدول ۳. پارامترهای ایزوترم جذب مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA در دماهای مختلف

فلز	دما	ایزوترم لانگمویر				
		q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	RMSE	R ²
مس (II)	۲۵°C	۲۱۶/۶	۰/۰۲۱	۰/۰۸۷	۹۳/۵	۰/۹۹۴
	۳۵°C	۲۳۷/۰	۰/۰۲۴	۰/۰۷۷	۱۰/۴۲	۰/۹۸۶
	۴۵°C	۲۴۶/۹	۰/۰۳۰	۰/۰۶۳	۱۱/۹۵	۰/۹۸۴
نیکل (II)	۲۵°C	۸۳/۲	۰/۰۲۱	۰/۰۸۷	۲/۸۱	۰/۹۹۱
	۳۵°C	۸۴/۶	۰/۰۲۵	۰/۰۷۴	۳/۴۲	۰/۹۸۷
	۴۵°C	۸۸/۶	۰/۰۲۷	۰/۰۶۹	۳/۶۲	۰/۹۸۶
ایزوترم فرنرلیچ						
		K _F (mg/g)	n	RMSE	R ²	
مس (II)	۲۵°C	۱۹/۵۸	۲/۴۵۴	۱۴/۷۲	۰/۹۶۴	
	۳۵°C	۲۴/۳۲	۲/۵۵۳	۱۴/۳۲	۰/۹۷۲	
	۴۵°C	۳۰/۶۵	۲/۷۳۲	۱۶/۳۱	۰/۹۶۹	
نیکل (II)	۲۵°C	۸/۹۳	۲/۷۴۰	۶/۰۶	۰/۹۵۶	
	۳۵°C	۱۰/۶۸	۲/۹۳۰	۶/۳۵	۰/۹۵۵	
	۴۵°C	۱۲/۰۷	۳/۰۱۹	۶/۰۵	۰/۹۶۳	
ایزوترم ردلیچ-پترسون						
		P (L/mg)	α (L/mg)	β	RMSE	R ²
مس (II)	۲۵°C	۴/۹۱	۰/۰۲۹	۰/۹۵۷	۶/۳۹	۰/۹۹۵
	۳۵°C	۱۰/۶۳	۰/۱۳۹	۰/۸۰۷	۹/۷۱	۰/۹۸۹
	۴۵°C	۱۵/۵۸	۰/۱۸۶	۰/۸۱۲	۱۱/۳۱	۰/۹۸۸
نیکل (II)	۲۵°C	۲/۰۹	۰/۰۴۲	۰/۹۱۷	۲/۷۹	۰/۹۹۱
	۳۵°C	۲/۸۲	۰/۰۶۱	۰/۸۹۹	۳/۳۷	۰/۹۹۰
	۴۵°C	۳/۷۴	۰/۰۹۲	۰/۸۶۹	۳/۰۱	۰/۹۹۳

۳-۸. پارامترهای ترمودینامیکی

در این مطالعه، پارامترهای ترمودینامیکی جذب شامل ΔH° ، ΔG° و ΔS° مورد بررسی قرار گرفتند. ثابت تعادل فرایند جذب (K_C) را می‌توان به صورت رابطه (۱۲) تعریف نمود و از آن برای محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) استفاده نمود (Shafiee, Abedi et al. 2020):

$$K_C = \lim_{c_e \rightarrow 0} \frac{C_{es}}{C_{el}} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_C) \quad (13)$$

در رابطه (۹)، C_{el} و C_{es} به ترتیب نشان‌دهنده غلظت تعادلی یون فلزی بر روی جاذب و در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند. مقادیر منفی ΔG° بیان‌گر خودبخودی بودن و امکان‌پذیری فرایند مورد نظر می‌باشد و هر چه این مقدار منفی، قدر مطلق بزرگتری داشته باشد، آن فرایند مطلوب‌تر خواهد بود. از رابطه ترمودینامیکی وانتیهوف که به صورت رابطه (۱۴) بدست می‌آید می‌توان ΔH° و ΔS° را محاسبه نمود (Tehrani, Abbasizadeh et al. 2017, Shoja and Amani 2020):

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

با رسم نمودار وانتیهوف (ترسیم $\ln(K_C)$ برحسب $1/T$) می‌توان پارامترهای ترمودینامیکی را بدست آورد. نتایج پارامترهای ترمودینامیکی جذب مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی جذب مس و نیکل توسط نانوهیبرید CS/PVA/Aminated Fe₃O₄@CeO₂

پارامتر	دما	یون های فلزی	
		یون مس (II)	یون نیکل (II)
K _c	۲۵۵°C	۶/۰۴۶	۱/۶۹۱
	۳۰°C	۷/۵۳۶	۱/۸۹۸
	۳۵°C	۹/۵۰۳	۲/۳۳۹
	۴۰°C	۱۱/۷۲۰	۲/۵۷۸
	۴۵°C	۱۴/۳۰۹	۲/۹۴۸
ΔG°(J/mol)	۲۵۵°C	-۴۴۶۰/۴	-۱۳۰۲/۲
	۳۰°C	-۵۰۹۰/۴	-۱۶۱۵/۱
	۳۵°C	-۵۷۶۸/۶	-۲۰۶۵/۰
	۴۰°C	-۶۴۰۸/۱	-۶۵۲۴/۶
	۴۵°C	-۷۰۲۸/۳	-۲۸۵۹/۷
ΔH°(J/mol)		۳۳۹۷۶/۸	۲۱۹۱۱/۶
ΔS°(J/mol.K)		۱۲۸/۹	۷۷/۸

همان طور که در جدول ۴ مشخص است، مقادیر مثبت آنتالپی نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب مس و نیکل توسط جاذب نانوهیبریدی می باشد. برای جذب شدن ابتدا یون فلزی مورد نظر، باید فرم آب پوشیده خود را بشکند که به آن آب زدایی گفته می شود. سپس باید در خلل و فرج های جاذب نفوذ کرده و با سطح جاذب اتصال برقرار کند. مرحله آب زدایی یک فرایند گرماگیر است و برای انجام آن نیاز است تا یون آب پوشیده انرژی دریافت کند. این در حالی است که فرایند اتصال یون به سطح جاذب یک فرایند گرمازا است. در نتیجه گرماگیر بودن فرایند جذب به این معنا است که مقدار گرماگیری آب زدایی بیشتر از مقدار گرمایی اتصال یون به سطح جاذب وابسته بوده است. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده خودبه خود بودن فرایند جذب می باشد. تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی تر شده که این موضوع نشان دهنده میل بالای جذب فلزات انتخابی توسط جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA در ماهای بالاتر می باشد. مقدار تغییر انرژی آزاد گیبس بدست آمده بین صفر تا -۲۰ کیلوژول بر مول نشان دهنده این است که فرایند جذب انجام شده ترکیبی از جذب های فیزیکی و شیمیایی می باشد (Shafiee, Abedi et al. 2020). همچنین، با توجه با اینکه تغییرات آنتالپی بین ۲۱ تا ۸۰ کیلوژول بر مول بدست آمده است مکانیزم جذب غالب هر دو جذب شیمیایی و فیزیکی بوده است. تغییرات آنتروپی برای فرایند جذب مس و نیکل مثبت به دست آمده است که این مساله نشان دهنده افزایش بی نظمی در لایه مرزی جامد- محلول می باشد.

۳-۹. احیای جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA

از آن جهت که احیای جاذب از لحاظ اقتصادی بسیار مهم است، مطالعات جذب-دفع برای ۵ بار متوالی تکرار شد. برای بررسی احیای جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA محلول ۰/۱ مولار اسید نیتریک به عنوان عامل دفع در دمای محیط، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر و غلظت ابتدایی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۶، استفاده شد. میزان ظرفیت جذب جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA می باشد قبل از دفع ۴۰/۵ میلی گرم بر گرم برای یون نیکل و ۷۱/۸ میلی گرم بر گرم برای یون مس بدست آمده است. میزان ظرفیت جذب بعد از اولین، دومین، سومین و چهارمین مرحله دفع بترتیب برابر ۳۹/۸، ۳۹/۲، ۳۸/۵ و ۳۷/۸ میلی گرم بر گرم برای یون نیکل و ۷۰/۲، ۶۹/۴، ۶۸/۷، ۶۷/۹ میلی گرم بر گرم برای یون مس بوده است. نتایج نشان داد که میزان ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط جاذب نانوهیبریدی Fe₃O₄@CeO₂-NH₂/CS/PVA می باشد فقط ۶/۶۶ درصد برای یون نیکل و ۵/۴۳ درصد برای یون مس، کاهش یافته است. کاهش ظرفیت جذب جاذب به این دلیل است که تعدادی از گروه های آمینی، هیدروکسیل و مقداری از نانوذرات اکسیدی (به علت لیچینگ) توسط اسید از بین رفته است.

۳-۱۰. مقایسه جذب تهیه شده با جاذب‌های دیگر

میزان ماکزیم ظرفیت جذب جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ تهیه شده به روش کستینگ با ماکزیم ظرفیت جذب جاذب‌های سنتز شده توسط دیگران مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵. مقایسه ماکزیم ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای کاتیون‌های مس و نیکل

مراجع	$q_{m, \text{Ni(II)}} \text{ (mg/g)}$	$q_{m, \text{Cu(II)}} \text{ (mg/g)}$	دما (°C)	جاذب
(Ceglowski, Gierczyk et al. 2018)	۲۱/۱۶	۲۷/۱۹	۲۵	HDI-IC-DETA polymer
(Ceglowski, Gierczyk et al. 2018)	۲۶/۴۳	۶۲/۶۸	۲۵	HDI-IC-PEHA polymer
(Bozorgi, Abbasizadeh et al. 2018)	۴۹/۹۵	---	۴۵	PVA/chitosan/ZnO-NH ₂ nanofiber
(Bozorgi, Abbasizadeh et al. 2018)	۲۷/۸۲	---	۴۵	Cast PVA/chitosan/ZnO-NH ₂
(Kumar, Sharma et al. 2019)	۷۴/۶۸	۸۲/۹۲	۲۵	Cellulose/N-isopropylacrylamide- glycidyl methacrylate
(Yang, Li et al. 2019)	---	۶۹/۲۷	۲۵	CS-PGMA-PEI electrospun nanofiber
(Jafarnejad, Asli et al. 2021)	۸۷/۴۰	---	۴۵/۴۵	APTES-TMPTMS-Fe ₃ O ₄ /chitosan/poly ether sulfone
(Xiaorui, Cong et al. 2022)	---	۱۵۲/۲۰	۲۵	Copper ion-imprinted bacterial cellulose
(Wu, Li et al. 2022)	۲۵/۲۴	۳۴/۷۹	۲۵	Chitosan/PVP/PVA nanofiber
این پژوهش	۸۸/۶۰	۲۴۶/۹۰	۴۵	Cast CS/PVA/ Fe ₃ O ₄ @CeO ₂ -NH ₂

همان‌طور که در جدول ۵ مشخص است، ماکزیم ظرفیت جذب فلز مس و نیکل بترتیب ۲۴۶/۹ و ۸۸/۶ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد توسط جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ در این پژوهش بدست آمده است. نتایج مقایسه ماکزیم ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف نشان داد که جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ که دارای گروه‌های عاملی آمینی و هیدروکسیلی و همچنین دارای اکسید دوتایی است، پتانسیل بالاتری نسبت به جاذب‌های سنتز شده توسط دیگر محققان در حذف کاتیون‌های مس و نیکل از محلول‌های آبی دارا بوده است.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ به روش کستینگ برای حذف کاتیون‌های فلزی نیکل و مس از محلول‌های آبی، تهیه شده است. جاذب‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، FESEM، BET و مشخصه‌یابی شدند. آنالیز FTIR نشان داد، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2$ بخوبی در ماتریس پلیمری قرار گرفته است. نتایج آنالیز FESEM نشان داد، ناهیبیرید سنتز شده دارای سطح یکنواخت، متراکم و همواری بوده است که هیچ‌گونه کلوخگی یا انباشتگی ندارد. همچنین، سطح ویژه BET و حجم کل حفرات برای نمونه ن جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2 (10\text{wt}\%)/\text{CS/PVA}$ بترتیب برابر با ۹۴ متر مربع بر گرم و ۰/۰۸۰ سانتیمتر مکعب بر گرم بدست آمد. نتایج آزمایشات جذب نشان داد، میزان ظرفیت جذب فلزات انتخابی مس و نیکل با اصلاح جاذب نانوفیبری با نانوذرات آمینی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ نسبت به اکسیدهای تکی Fe_3O_4 و دوتایی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ اصلاح نشده، افزایش بیش‌تری یافته است. شرایط بهینه جذب فلزات سنگین توسط جاذب نانوهیبریدی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ در ۱۰٪ وزنی اکسید دوتایی، زمان تماس ۴ ساعت، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۶ برای یون مس و یون نیکل بدست آمده است. نتایج مدل‌سازی سینتیکی نشان داد مدل دوکسپونانسیلی از دو مدل دیگر بهتر بوده است. نتایج مدل‌سازی ایزوترم نشان داد که جذب تک لایه بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS/PVA}$ غالب بوده است. حداکثر ظرفیت جذب جاذب نانوهیبریدی برای کاتیون‌های مس و نیکل که از مدل‌سازی ایزوترم لانگمیر بدست آمده است بترتیب برابر ۲۴۶/۹ و ۸۸/۶ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد بدست آمد. مطالعه ترمودینامیکی جذب گرماگیر و خودبخودی را برای هر دو کاتیون فلزی نشان داد. جاذب نانوهیبرید سنتز شده به آسانی بعد از پنج مرحله دفع-جذب احیا

شد. نتایج مقایسه ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف نشان داد که جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2\text{-NH}_2/\text{CS}/\text{PVA}$ پتانسیل بالاتری نسبت به جاذب‌های دیگر در حذف کاتیون‌های مس و نیکل از محلول‌های آبی در فرایند جذب دارد.

۵. منابع

- Bozorgi, M., Abbasizadeh, S., Samani, F., & Mousavi, S. E. (2018). Performance of synthesized cast and electrospun PVA/chitosan/ZnO-NH₂ nano-adsorbents in single and simultaneous adsorption of cadmium and nickel ions from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18): 17457-17472.
- Calabrò, P. S., Bilardi, S., & Moraci, N. (2021). Advancements in the use of filtration materials for the removal of heavy metals from multicontaminated solutions. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 20: 100241.
- Cegłowski, M., Gierczyk, B., Frankowski, M., & Popenda, Ł. (2018). A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 131: 64-74.
- Farokhi, M., Parvareh, A., & Keshavarz Moraveji, M. (2018). Performance of ceria/iron oxide nano-composites based on chitosan as an effective adsorbent for removal of Cr (VI) and Co (II) ions from aqueous systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(27): 27059-27073.
- Jafarnejad, M., Daghighi Asli, M., Afshar Taromi, F., & Manoochehri, M. (2020). Synthesis of multi-functionalized Fe₃O₄-NH₂-SH nanofiber based on chitosan for single and simultaneous adsorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous system. *International journal of biological macromolecules*, 148: 201-217.
- Jafarnejad, M., Daghighi Asli, M., Afshar Taromi, F., & Manoochehri, M. (2021). Preparation of cast chitosan/polyether sulfone/Fe₃O₄ modified with mercapto and amine groups as a novel nanohybrid adsorbent for heavy metal removal from single and binary aqueous systems. *Research on Chemical Intermediates*, 47(12): 5321-5351.
- Kayalvizhi, K., Alhaji, N. M. I., Saravanakkumar, D., Beer Mohamed, S., Kaviyarasu, K., Ayeshamariam, A., Al-Mohaimeed, A. M., AbdelGawwad, M. R., & Elshikh, M. S. (2022). Adsorption of copper and nickel by using sawdust chitosan nanocomposite beads—A kinetic and thermodynamic study. *Environmental Research*, 203: 111814.
- Koushkbaghi, S., Zakialamdari, A., Pishnamazi, M., Fasih Ramandi, H., Aliabadi, M., & Irani, M. (2018). Aminated-Fe₃O₄ nanoparticles filled chitosan/PVA/PES dual layers nanofibrous membrane for the removal of Cr (VI) and Pb (II) ions from aqueous solutions in adsorption and membrane processes. *Chemical Engineering Journal*, 337: 169-182.
- Kumar, R., Sharma, R. K., & Singh, A. P. (2019). Grafting of cellulose with N-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate for efficient removal of Ni (II), Cu (II) and Pd (II) ions from aqueous solution. *Separation and purification technology*, 219: 249-259.
- Lekgoba, T., Ntuli, F., & Falayi, T. (2021). Application of coal fly ash for treatment of wastewater containing a binary mixture of copper and nickel. *Journal of Water Process Engineering*, 40: 101822.
- Mahdi, Z., Hanandeh, A. E., & Yu, Q. J. (2019). Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5): 103379.
- Mo, L., Zhang, Sh., Qi, F., & Huang, A. (2022). Highly stable cellulose nanofiber/polyacrylamide aerogel via in-situ physical/chemical double crosslinking for highly efficient Cu (II) ions removal. *International journal of biological macromolecules*, 209: 1922-1932.
- Moazezi, N., Baghdadi, M., Hickner, M. A., & Moosavian, M. A. (2018). Modeling and experimental evaluation of Ni (II) and Pb (II) sorption from aqueous solutions using a polyaniline/CoFeC₆N₆ nanocomposite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(3): 741-750.
- Parimi, D., Sundararajan, V., Sadak, O., Gunasekaran, S., Sheik Mohideen, S., & Sundaramurthy, A. (2019). Synthesis of positively and negatively charged CeO₂ nanoparticles: investigation of the role of surface charge on growth and development of Drosophila melanogaster. *ACS omega*, 4(1): 104-113.
- Pohl, A. (2020). Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10): 1-17.
- Shafiee, M., Abedi, M. A., Abbasizadeh, S., Khalighi Sheshdeh, R., Mousavi, S. E., & Sohani, S. (2020). Effect of zeolite hydroxyl active site distribution on adsorption of Pb (II) and Ni (II) pollutants from water system by polymeric nanofibers. *Separation Science and Technology*, 55(11): 1994-2011.
- Shoja, F. & M. A. Amani (2020). Multi-modification of Na-Y zeolite with ZnO nanoparticles, amine, and mercapto functional groups for single and simultaneous heavy metal adsorption from water system. *Research on Chemical Intermediates*, 46(7): 3569-3591.

- Tehrani, M. M., Abbasizadeh, S., Alamdari, A., & Mousavi, S. E. (2017). Prediction of simultaneous sorption of copper (II), cobalt (II) and zinc (II) contaminants from water systems by a novel multi-functionalized zirconia nanofiber. *Desalin Water Treat*, 62: 403-417.
- Tekin, M. D., & Kalfa O. M. (2022). Preconcentration of Some Heavy Metals with Novel Electrospun Nanofiber Including Quince Seed Mucilage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(6): 1-14.
- Thaçi, B. S., & Gashi S. T. (2019). Reverse osmosis removal of heavy metals from wastewater effluents using biowaste materials pretreatment. *Polish Journal of Environal Studies*, 28(1): 337-341.
- Wu, S., Li, K., Shi, W., & Cai, J. (2022). Preparation and performance evaluation of chitosan/polyvinylpyrrolidone/polyvinyl alcohol electrospun nanofiber membrane for heavy metal ions and organic pollutants removal. *International journal of biological macromolecules*, 210: 76-84.
- Wu, S., Yan, P., Yang, W., Zhou, J., Wang, H., Che, L., & Zhu, P. (2021). ZnCl₂ enabled synthesis of activated carbons from ion-exchange resin for efficient removal of Cu²⁺ ions from water via capacitive deionization. *Chemosphere*, 264: 128557.
- Xiaorui, K., Cong, Z., Pin, X., Zhanwen, D., & Zhijiang, C. (2022). Copper ion-imprinted bacterial cellulose for selectively removing heavy metal ions from aqueous solution. *Cellulose*, 29(7): 4001-4019.
- Yang, D., Li, L., Chen, B., Shi, Sh., Nie, J., & Ma, G. (2019). Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer*, 163: 74-85.