

حذف یون کادمیم از محلول آبی توسط پودرهای  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  تهیه شده به روش سنتز احتراق

## محلولی

بنفشه پورگل محمد، سید مرتضی مسعودپناه\*، محمدرضا ابوطالبی

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۱/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۲/۸

**چکیده** در این پژوهش، پودرهای تک‌فاز فریت کبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) توسط روش سنتز احتراق محلولی با استفاده از نیترات‌های فلزی به عنوان اکسنده و گلایسین به عنوان سوخت در مقادیر متفاوت نسبت مولی سوخت به اکسنده ( $\phi$ ) برابر با ۰٫۵، ۰٫۷۵، ۱ و ۱٫۲۵ تهیه شدند. ساختار، مورفولوژی و مساحت سطح ویژه پودرهای فریت کبالت احتراق یافته توسط روش‌هایی چون پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و جذب-واجذب نیتروژن ارزیابی شدند. با افزایش مقدار سوخت، مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل به ترتیب از ۲۸۵ به ۳۵  $\text{m}^2/\text{g}$  و ۱٫۳۸ به ۰٫۱۷  $\text{cm}^3/\text{g}$  کاهش یافتند. پودرهای فریت کبالت احتراق یافته به عنوان جاذب برای حذف یون کادمیم از محلول آبی استفاده شدند. بررسی زمان تماس نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل شبه‌مرتب دوم پیروی می‌کند. ایزوترم‌های جذب به خوبی بر مدل فردلیچ منطبق شدند و بیشترین میزان ظرفیت جذب ( $694 \text{ mg/g}$ ) توسط پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در نسبت مولی سوخت به اکسنده برابر با ۰٫۷۵ به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** فریت کبالت، سنتز احتراق محلولی، مساحت سطح ویژه، جذب.

## Removal of Cadmium (II) Using $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Powders Synthesized by Solution Combustion Method

Banafsheh Pourgolmohammad, Seyed Morteza Masoudpanah\*, Mohammad Reza Aboutalebi

*Iran University of Science and Technology (IUST), School of Metallurgy & Materials Engineering, Tehran, Iran.*

**Abstract** Cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) powders were successfully prepared by solution combustion synthesis using metal nitrates as oxidant and glycine as fuel at various fuel to oxidant molar ratios ( $\phi=0.5, 0.75, 1$  and  $1.25$ ). The structure, morphology and specific surface area of as-combusted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption techniques. By increasing of fuel content, the specific surface area and pore volume decreased from 285 to 35  $\text{m}^2/\text{g}$  and 1.38 to 0.17  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectively. The as-combusted magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders were used as adsorbent for removal of Cd(II). The effect of the contact time showed the kinetics of adsorption process followed the pseudo-second-order model and was controlled by film diffusion process. The adsorption isotherms were also well fitted on the Freundlich model. The as-combusted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders at  $\phi=0.75$  exhibited excellent adsorption capacity ( $694 \text{ mg g}^{-1}$ ) and high adsorption rate.

**Keywords:**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , Solution combustion synthesis, Specific surface area, Adsorption.

## ۱- مقدمه

تخلخل و مساحت سطح ویژه زیادی هستند که مربوط به خروج محصولات گازی چون  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  در حین واکنش احتراق است. علی‌رغم حصول دمای نسبی بالا ( $700-800^\circ\text{C}$ ) در حین واکنش احتراق، سرمایش سریع محصولات توسط گازهای حاصل از احتراق منجر به تشکیل محصولات نانوساختار می‌شود [۱۳].

در این پژوهش، پودرهای فریت کبالت توسط روش سنتز احتراق محلولی تهیه شدند. خواص مغناطیسی چون مغناطش اشباع نسبی بالا و ناهمسانگردی مغناطیسی متوسط، پایداری شیمیایی و سهولت ساخت فریت کبالت توجه زیادی برای استفاده از این نوع فریت جهت حذف یون کادمیم به خود جلب کرده است. مساحت سطح ویژه پودرها که اهمیت زیادی در حذف کادمیم دارد توسط مقدار سوخت کنترل شد. اثرات زمان تماس و غلظت اولیه بر رفتار جذب کادمیم بررسی شدند. سینتیک و ظرفیت جذب کادمیم توسط پودرهای احتراق یافته به مساحت سطح ویژه و میزان تخلخلها ارتباط داده شدند.

## ۲- روش تحقیق

همه مواد پیش‌ساز از شرکت مرک تهیه شده بودند. مقادیر لازم از نیترات آهن نه آبه ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )، نیترات کبالت شش آبه ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و گلیسین ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) با نسبت‌های مولی متفاوت سوخت به اکسنده در آب حل شدند. محلول حاصل حرارت داده شده تا به ژل تبدیل شود. با افزایش دمای آن به  $250^\circ\text{C}$  ژل شروع به سوختن می‌کند. پودرهای احتراق یافته حاصل در هاون سرامیکی خرد شدند.

تحول فازی توسط پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل PANalytical X'pert با استفاده از تابش تکفام  $\text{CuK}\alpha$  بررسی شد. مورفولوژی و ریزساختار پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی TESCAN Vega II مشاهده شدند.

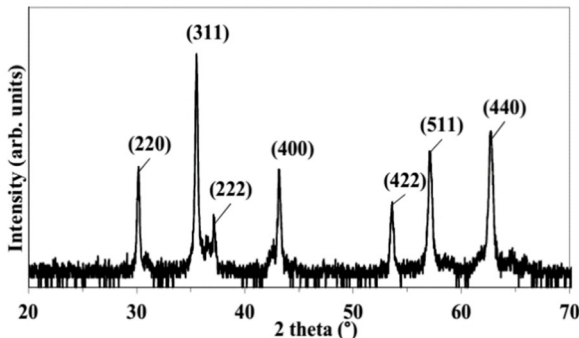
مساحت سطح ویژه و میزان تخلخل پودرها توسط روش جذب-واجذب گاز نیتروژن در دمای  $77\text{ K}$  با استفاده از دستگاه PHS-1020 اندازه‌گیری شدند. برای این منظور در ابتدا نمونه‌ها در دمای  $250^\circ\text{C}$  به مدت پنج ساعت گاززدایی شدند.

یون‌های کادمیم محیط را از طریق پساب‌های فرآیندهای صنعتی چون ساخت باتری نیکل-کادمیم، آبکاری و غیره آلوده می‌کنند. حضور کادمیم در آب آشامیدنی (بیش از حد مجاز  $0.05\text{ mg L}^{-1}$ ) می‌تواند منجر به کم‌خونی، اسهال، بیماری‌های عصبی و کلیوی و غیره شود [۱-۳]. بنابراین، چندین روش شامل رسوب شیمیایی، سماتاسیون، تعویض یونی، استخراج حلالی و جذب برای حذف کادمیم از پساب‌های صنعتی به‌کاربرده شده‌اند [۴-۶]. اما روش جذب به دلیل دارا بودن مزایایی چون سادگی، بازده زیاد حذف و هزینه کم، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تاکنون، یون‌های کادمیم توسط جاذب‌های متفاوتی چون کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و جاذب‌های زیستی حذف شده‌اند. اما این جاذب‌ها به دلیل ظرفیت جذب پایین یا دشواری جدا کردن جاذب پس از فرآیند نمی‌توانند در مقیاس صنعتی در تصفیه آب به‌کاربرده شوند [۷-۱۰].

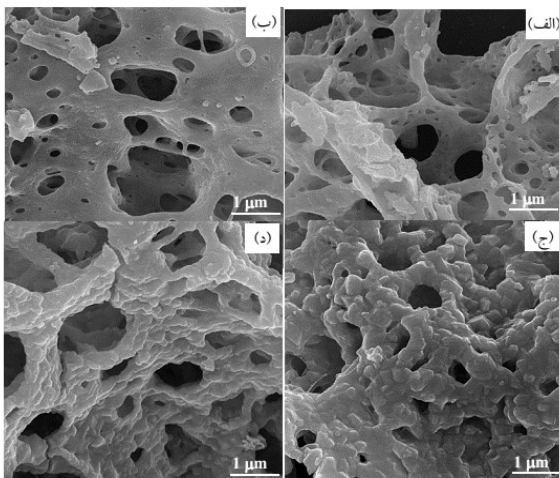
به‌تازگی توجه زیادی به فریت‌های اسپینل مغناطیسی به عنوان جاذب برای حذف موثر فلزات سنگین شده است. فریت‌های اسپینل خواص فیزیکوشیمیایی چون پایداری شیمیایی، اندازه و شکل قابل کنترل، تنوع سطحی (قابلیت عامل‌دار شدن توسط لیگاندهای متفاوت) و خواص مغناطیسی قابل کنترل دارند [۱۱]. فریت‌های اسپینل به دلیل اینکه از عناصر فراوان در طبیعت ساخته شده‌اند ارزان قیمت هستند. به‌علاوه، قابلیت بازیافت فریت‌های اسپینل تحت اعمال میدان مغناطیسی خارجی، جداسازی جاذب از پساب‌ها را آسان می‌کند.

تاکنون، از روش‌های سنتز متفاوتی مانند هم‌رسوبی، هیدروترمال، تجزیه حرارتی و سنتز احتراق محلولی برای تهیه پودرهای مغناطیسی به عنوان جاذب استفاده شده است [۱۲]. در بین این روش‌ها، روش سنتز احتراق محلولی دارای ویژگی‌هایی چون سادگی، هزینه کم و سریع بودن است. انرژی لازم برای تشکیل محصول نهایی از گرمای آزاد شده در واکنش گرمای بین یک سوخت آلی (اوره، گلیسین، اسید سیتریک و غیره) و اکسندها (به‌طور عمده نیترات‌ها، استات‌ها و غیره) تامین می‌شود. به‌علاوه، محصولات احتراق یافته دارای

یافته در نسبت مولی سوخت به اکسنده برابر با ۰/۵، متخلخل و اسفنجی شکل است. میزان تخلخل با افزایش مقدار سوخت کاهش می‌یابد. خروج محصولات گازی و دوره کوتاه واکنش احتراق منجر به ساختار اسفنجی با مقدار زیادی تخلخل می‌شود. اما با افزایش مقدار سوخت، علی‌رغم افزایش مقدار گازهای خروجی که باید مساحت سطح ویژه و تخلخل را افزایش دهد، میزان تخلخل‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۱. الگوی XRD پودر فریت کبالت احتراق یافته در نسبت سوخت به اکسنده برابر با یک.



شکل ۲. تصاویر ریزساختاری پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در مقادیر متفاوت نسبت مولی سوخت به اکسنده (الف) ۰/۵، (ب) ۰/۷۵، (ج) ۱ و (د) ۱/۲۵.

شکل ۳ (الف) ایزوترم های جذب- واجذب پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در نسبت مولی سوخت به اکسنده برابر با یک را نشان می‌دهد. ایزوترم جذب از نوع IV با هیستریزس H3 براساس طبقه‌بندی IUPAC است که مربوط به انبوه‌های متخلخل ترد است [۱۵]. مساحت سطح ویژه برای مقادیر  $\phi$  برابر با ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۲۵ به ترتیب برابر با ۲۸۵، ۱۸۵، ۶۶ و  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  است. حجم تخلخل نیز به ترتیب

آزمون‌های جذب به شیوه تک‌باری انجام شدند. مقدار زیادی از محلول ۰/۰۰۱ مولار کادمیم تهیه و به غلظت‌های موردنظر رقیق شد. آزمون‌های سینتیکی با استفاده از محلول های حاوی ۰/۸ گرم بر لیتر پودرهای فریت کبالت احتراق یافته انجام شدند. در فواصل زمانی مناسب، پنج میلی لیتر از محلول برداشته و با استفاده از مغناطیس دائم قوی پودرهای جامد فریت کبالت آن جدا شدند تا بتوان غلظت یون کادمیم باقی مانده آن را تعیین کرد. آزمون‌های ایزوترم جذب کادمیم با استفاده از محلول‌هایی با غلظت اولیه متفاوت یون کادمیم و غلظت ثابت جاذب انجام شدند. ظرفیت جذب ( $q_e$ ) پودرهای فریت کبالت احتراق یافته از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1) \text{ معادله}$$

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی کادمیم در محلول،  $V$  حجم محلول برحسب لیتر و  $m$  جرم جاذب برحسب گرم است. غلظت یون کادمیم در محلول توسط طیف‌سنج جذب اتمی مدل Varian AA240 با دقتی در حدود 0.01 ppm اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

الگوی XRD پودرهای کبالت احتراق یافته در نسبت مولی سوخت به اکسنده برابر با یک در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های اندیس گذاری شده (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی  $Fd3m$  است. بنابراین پودرهای تک‌فاز فریت کبالت به‌طور مستقیم پس از احتراق محلولی و بدون نیاز به عملیات حرارتی بعدی به‌دست آمدند. تولید انرژی گرمایی کافی توسط واکنش گرمای احتراق و اختلاط کاتیون‌ها در سطح مولکولی تشکیل پودر فریت کبالت را بلافاصله پس از احتراق تضمین می‌کند [۱۴]. به‌علاوه، دمای نسبی بالا ( $^{\circ}\text{C}$ ) در حین فرآیند احتراق محلولی می‌تواند در تشکیل فریت کبالت بدون نیاز به کلسیناسیون بعدی موثر باشد [۱۲].

شکل ۲ ریزساختارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در مقادیر متفاوت نسبت مولی سوخت به اکسنده را نشان می‌دهد. پودرهای احتراق

فعال سطحی نسبت به زمان، نرخ جذب کادمیم آهسته‌تر می‌شود. بر این اساس، فرآیند جذب در طی ۱۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. این زمان کمتر از مقادیر گزارش شده در مورد سایر جاذب‌ها است [۱۷ و ۱۸]. پارامترهای مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای برای پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در نسبت سوخت به اکسنده برابر با ۰/۷۵ در جدول ۱ ارائه شده‌اند. داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده براساس ضریب تعیین تعدیلی مقایسه شده‌اند.

شکل خطی مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول عبارت است از

[۱۹]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{معادله (۲)}$$

که در آن  $k_1$  ثابت سرعت شبه‌مرتبه اول،  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و ظرفیت جذب در زمان موردنظر را نشان می‌دهد. به دلیل مقدار ضریب تعیین تعدیلی نسبی کم، می‌توان گفت که این مدل برای تشریح سینتیک فرآیند جذب مناسب نیست. مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم عبارت است از [۲۰]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله (۳)}$$

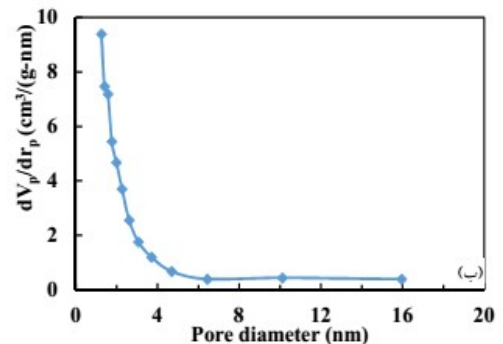
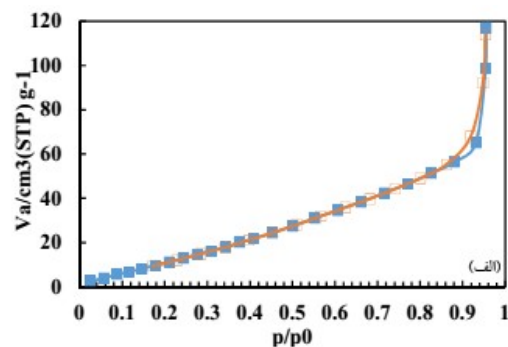
که در آن  $k_2$  ثابت سرعت جذب شبه‌مرتبه دوم است. مقدار زیادتر ضریب تعیین تعدیلی نشان می‌دهد که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند.

فرآیند انتقال یون‌های کادمیم از سطح خارجی به داخل حفرات پودرهای فریت کبالت می‌تواند توسط مدل نفوذ بین‌ذره‌ای تعیین شود. معادله مدل نفوذ بین‌ذره‌ای به صورت زیر است [۲۱]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{معادله (۴)}$$

که  $k_i$  ثابت نرخ نفوذ بین‌ذره‌ای و  $C$  یک ثابت است. اگر نتایج تجربی به‌طور کامل بر معادله (۴) منطبق شود، فرآیند جذب تنها توسط نفوذ بین‌ذره‌ای کنترل می‌شود در غیر این صورت ممکن است دو یا چند مرحله بیشتر وجود داشته باشد که در شکل ۴-د نشان داده شده‌اند. قسمت خطی اولیه مربوط به نفوذ کادمیم از محلول به سطح خارجی جاذب است. جذب تدریجی در ناحیه خطی دوم مربوط به نفوذ کادمیم از طریق

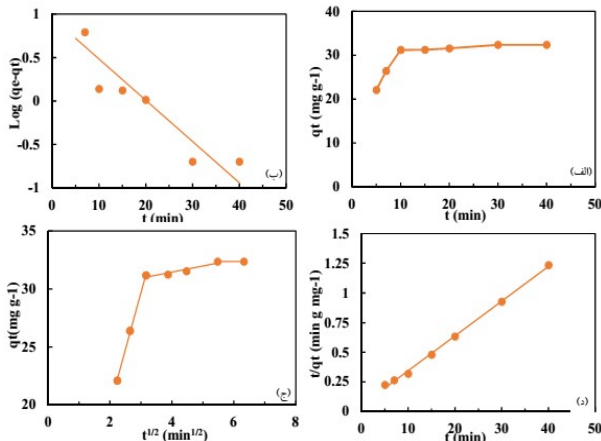
برابر با ۰/۳۸، ۱/۲۸، ۰/۲۵ و ۰/۱۷  $\text{cm}^3/\text{g}$  است. با افزایش مقدار سوخت، میزان محصولات گازی ناشی از احتراق افزایش می‌یابد که انتظار می‌رود مساحت سطح ویژه را از طریق خرد کردن ساختار متراکم افزایش دهد. اما در مقادیر زیاد سوخت، گرمای آزاد شده نیز بیشتر بوده و باعث سینتر شدن محصول و لذا کاهش مساحت سطح ویژه می‌شود. لذا مساحت سطح ویژه متناظر با نسبت مولی گازهای آزاد شده به سوخت تغییر می‌کند [۱۶]. توزیع اندازه حفرات در شکل ۳ (ب) نشان‌دهنده وجود میکروحفره<sup>۱</sup> (۱-۲ نانومتر) است. مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل به ترتیب از ۲۸۵ به  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  و ۱/۳۸ به  $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$  کاهش یافتند.



شکل ۳. الف) ایزوترم جذب-واحد نیتروژن و (ب) توزیع اندازه حفره پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در نسبت مولی سوخت به اکسنده برابر با ۱.

زمان رسیدن به تعادل یکی از مهمترین پارامترها در تصفیه پساب‌ها است که تعیین آن مستلزم بررسی‌های سینتیکی فرآیند جذب است. شکل ۴ الف نشان می‌دهد که حذف کادمیم در طی ۱۰ دقیقه اول به سرعت افزایش یافته و حدود ۸۸ درصد کادمیم حذف می‌شود. نرخ سریع جذب مربوط به وجود تعداد زیاد مکان‌های فعال سطحی بر سطح ماده جاذب برای حذف کادمیم است. با کاهش تدریجی تعداد مکان‌های

<sup>۱</sup> Micropore



شکل ۴. الف) جذب کادمیم بر سطح پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در نسبت سوخت به اکسنده برابر با ۰/۷۵، (ب) نمودار  $\log(q_e - q_t)$  برحسب زمان، (ج) نمودار  $t/q_t$  برحسب زمان، (د) نمودار  $q_t$  برحسب جذر زمان.

جاذب‌های با مساحت سطح ویژه بیشتر به دلیل تامین تعداد زیاد مکان‌های فعال سطحی برای جذب یون‌ها ظرفیت جذب بیشتری دارند. اما پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در نسبت سوخت به اکسنده برابر با ۰/۵، علی‌رغم داشتن مساحت سطح ویژه بیشتر ظرفیت جذب کمتری دارند که ممکن است به دلیل بلورینگی کمتر آن باشد [۲۵].

جدول ۱. پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم.

شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول
$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )=0.1094	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )=0.1094
$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )=34.15	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )=9.12
Adj. $R^2$ =0.9975	Adj. $R^2$ =0.8330

مدل ایزوترم D-R بدون در نظر گرفتن خواص سطح جاذب، کلی‌تر از مدل لانگمویر است و می‌تواند به صورت ذیل تشریح شود [۲۶]:

$$q_e = Q_0 \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{معادله (۷)}$$

که در آن  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی است که به صورت ذیل تعریف می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{معادله (۸)}$$

که در آن  $R$  ثابت گازها و  $T$  دمای مطلق است.  $\beta$  به عنوان ضریب فعالیت شناخته شده و می‌توان براساس آن تغییر انرژی آزاد انتقال یک مول یون از محلول به سطح جاذب را از

حفرات جاذب است. غلظت بسیار کم کادمیم باقی‌مانده در محلول آبی منجر به آهسته شدن نفوذ بین‌ذره‌ای می‌شود. به علاوه، نفوذ بین‌ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت در فرآیند جذب نیست. نفوذ بین‌ذره‌ای و نفوذ لایه‌ای به‌طور هم‌زمان در فرآیند جذب رخ می‌دهند [۲۲].

شکل ۵ ایزوترم‌های جذب یون‌های کادمیم توسط پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در مقادیر متفاوت نسبت سوخت به اکسنده را نشان می‌دهد. برای بررسی ایزوترم‌های جذب از مدل‌های لانگمویر<sup>۱</sup>، فردلیچ<sup>۲</sup> و دوین-رادوشکوویچ<sup>۳</sup> (D-R) استفاده شد.

جذب یون‌ها بر مکان‌های معادل از نظر انرژی روی سطح جاذب می‌تواند توسط مدل لانگمویر تشریح شود. شکل خطی این مدل عبارت است از [۲۳]:

$$\frac{C_e}{q_t} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad \text{معادله (۵)}$$

که در آن  $K_L$  مربوط به انرژی جذب و  $Q_0$  مقدار جذب تک‌لایه لانگمویر است. سطح همگن جاذب منجر به جذب به صورت نمایی در غلظت‌های کم و متوسط براساس مدل فردلیچ می‌شود [۲۴]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله (۶)}$$

که در آن  $K_F$  و  $n$  به ترتیب مقدار و شدت جذب توسط جاذب را نشان می‌دهد. شکل‌های ۵ (الف) و (ب) به ترتیب ایزوترم‌های جذب منطبق شده بر مدل‌های لانگمویر و فردلیچ را نشان می‌دهند.

پارامترهای این مدل‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. بر اساس ضریب تعیین تعدیلی، مدل فردلیچ بهتر می‌تواند فرآیند جذب را تشریح نماید. این امر مربوط به همگنی سطح پودرهای فریت کبالت احتراق یافته است. به علاوه، بیشترین میزان ظرفیت جذب ( $Q_0$ ) برابر با ۶۹۴  $\text{mg/g}$  مربوط به نسبت سوخت به اکسنده برابر با ۰/۷۵ است که با افزایش مقدار  $\phi$  به دلیل کاهش مساحت سطح ویژه کاهش می‌یابد.

<sup>1</sup> Langmuir Dubinin-Radushkevich (D-R)

<sup>2</sup> Freundlich

<sup>3</sup> Dubin-Radushkevich (D-R)

معادله ذیل به دست آورد:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{معادله (۹)}$$

بر اساس مقدار E می توان سازوکار فرآیند جذب یون بر سطح جاذب را تخمین زد. برای مقادیر E در محدوده kJ/mol ۱۶-۸ فرآیند جذب به صورت تعویض یون شیمیایی است در حالی که برای جذب فیزیکی ضعیف مقدار E کمتر از kJ/mol ۸ است [۲۷]. جدول ۲ نشان می دهد که فرآیند جذب برای پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در مقادیر  $\phi$  بیش از ۰٫۷۵ به صورت تعویض یون شیمیایی است در حالی که سازوکار جذب فیزیکی برای  $\phi$  برابر با ۰٫۵ حاکم است که می تواند به دلیل بلورینگی کمتر پودرهای فریت کبالت احتراق یافته باشد.

جدول ۲. پارامترهای محاسبه شده برای ایزوترم های جذب بر اساس مدل های متفاوت.

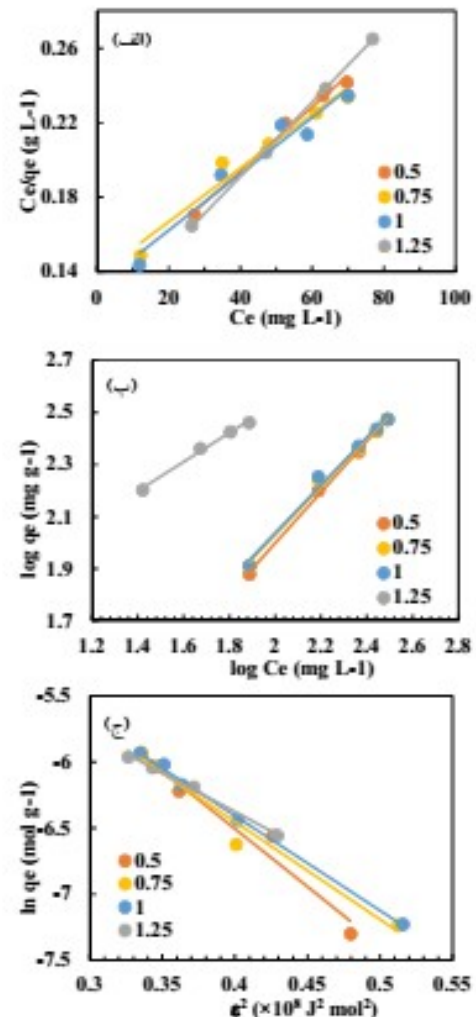
پارامترها			$\phi$	مدل
Adj. R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )		
0.9843	0.0136	584	0.5	لانگمویر
0.9474	0.0104	694	0.75	
0.9371	0.0114	662	1	
0.9993	0.0178	502	1.25	
پارامترها			$\phi$	مدل
Adj. R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mg <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> )		
0.9974	1.03	1.11	0.5	فردلیچ
0.9872	1.09	1.54	0.75	
0.9831	1.09	1.57	1	
0.9904	1.79	25.84	1.25	
Adj. R <sup>2</sup>	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	D-R
0.9537	7.55	5624	8.77×10 <sup>-9</sup>	
0.9605	8.23	3384	7.38×10 <sup>-9</sup>	
0.9966	8.35	3267	7.17×10 <sup>-9</sup>	
0.9944	9.26	1973	5.84×10 <sup>-9</sup>	

#### ۴ - نتیجه گیری

پودرهای تک فاز فریت کبالت توسط روش سنتز احتراق محلولی در مقادیر متفاوت نسبت مولی سوخت به اکسنده  $\phi$  تهیه شدند. با افزایش مقدار سوخت، مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل های پودرهای احتراق یافته کاهش یافتند. تاثیر زمان تماس نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم و نفوذ لایه ای پیروی می کند. ایزوترم های جذب بر مدل فردلیچ بهتر منطبق شدند. ظرفیت جذب حداکثر برای مقادیر  $\phi$  بیش از ۰٫۷۵، با افزایش مقدار سوخت به دلیل کاهش مساحت سطح ویژه کاهش یافت. اما علی رغم مقدار زیاد مساحت سطح ویژه برای مقدار  $\phi$  برابر با ۰٫۵ ظرفیت جذب کمتر از مقدار مربوط به ۰٫۷۵ است. این به دلیل حاکم بودن سازوکار جذب فیزیکی ضعیف برای پودرهای فریت کبالت احتراق یافته با بلورینگی کمتر بود.

#### مراجع

- Rao, K.S., Mohapatra, M., Anand, S., Venkateswarlu, P., Review on cadmium removal from aqueous solutions, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2 (2010) 81-103.
- Mohammed, A.S., Kapri, A., Goel, R., Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies, *Bio-management of Metal-Contaminated Soils*, 20 (2011) 1-28.
- Volesky, B., Naja, G., Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and Radionuclides in the Environment, *Heavy Metals in the Environment*, CRC Press, (2009).
- Lin, X., Burns, R.C., Lawrance, G.A., Heavy Metals in Wastewater: The Effect of Electrolyte Composition on the Precipitation of Cadmium(II) Using Lime and Magnesia, *Water, Air, and Soil Pollution*, 165 (2005) 131-152.
- Younesi, S.R., Alimadadi, H., Alamdari, E.K., Marashi, S.P.H., Kinetic mechanisms of cementation of cadmium



شکل ۵. ایزوترم های جذب یون کادمیم بر پودرهای فریت کبالت احتراق یافته در مقادیر متفاوت  $\phi$  بر طبق مدل (الف) لانگمویر، (ب) فردلیچ و (ج) رادوشکوچ.

21. Chen, Y., Hu, J., Wang, J., Kinetics and thermodynamics of Cu(II) biosorption on to a novel magnetic chitosan composite bead, *Environmental Technology*, 33 (2012) 2345-2351.
22. Han, L., Sun, H., Ro, K.S., Sun, K., Libra, J.A., Xing, B., Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars, *Bioresource Technology*, 234 (2017) 77-85.
23. Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 234-246.
24. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 616-645.
25. Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.-Y., Lowry, G.V., Jolivet, J.-P., Wiesner, M.R., Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nat Nano*, 4 (2009) 634-641.
26. Tripathy, S.S., Raichur, A.M., Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 1043-1051.
27. Pehlivan, E., Altun, T., Ion-exchange of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 299-307.
- ions by zinc powder from sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, 84 (2006) 155-164.
6. Kocaoba, S., Akcin, G., Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions, *Desalination*, 180 (2005) 151-156.
7. Kumar, V., Kumar, M., Jha, M.K., Jeong, J., Lee, J.-c., Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene, *Hydrometallurgy*, 96 (2009) 230-234.
8. Li, Y.-H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., Wu, D., Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon*, 41 (2003) 1057-1062.
9. Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., Çelik, A., Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 492-501.
10. Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 555-562.
11. Reddy, D.H.K., Yun, Y.-S., Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coordination*, 315 (2016) 90-111.
12. Varma, A., Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S., Manukyan, K.V., Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 14493-14586.
13. Wen, W., Wu, J.-M., Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, *RSC Advances*, 4 (2014) 58090-58100.
14. Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S., Aruna, S.T., Combustion synthesis in nanostructured reactive systems, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 954-976.
15. Sing, K.S.W., et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
16. Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, S.M., Aboutalebi, M.R., Synthesis of  $CoFe_2O_4$  powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor, *Ceramics International*, 43 (2017) 3797-3803.
17. Chen, G., Shah, K.J., Shi, L., Chiang, P.-C., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: Performance and mechanisms, *Applied Surface Science*, 409 (2017) 296-305.
18. Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., Fan, X., Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 679-698.
19. Duan, S., Tang, R., Xue, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Zhang, W., Zhang, J., Wang, B., Zeng, S., Sun, D., Effective removal of Pb(II) using magnetic  $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$  micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469 (2015) 211-223.
20. Ho, Y.S., McKay, G., Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper (II) on to Peat, *Adsorption Science & Technology*, 20 (2002) 797-815.