

تعیین ضرایب سینتیکی و ترمودینامیکی و حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس

رقیه حمزه نژاد^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، عباس صمدی^۳، میرحسین رسولی صدقیانی^۳ و حبیب خداوردیلو^۲

۱) دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲*) دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: e.sepehr@urmia.ac.ir

۳) استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۱۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۰۷

چکیده:

در تحقیق حاضر، سنتتیک و ترمودینامیک جذب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) و نانو اکسید مس (nCuO) از محلول‌های آبی تحت غلظت‌های اولیه، دما و زمان‌های مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس، کارایی حذف و ظرفیت جذب عناصر افزایش یافت. در بین معادلات سینتیکی برازش داده شده برای جذب عناصر، مدل شبه درجه دوم با ضریب تبیین ۰/۹۹ تا ۱/۰۰ در مقایسه با مدل شبه درجه اول، ایلویچ و تابع نمایی برازش بهتری داشت. داده‌های آزمایشی با مدل جذب لانگمیر نسبت به مدل‌های فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ برازش بهتری داشتند. میزان جذب عناصر توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشتر از نانو اکسید مس بدست آمد، به طوری که حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمیر (q_{max}) برای عناصر کادمیم، سرب، مس و روی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به ترتیب ۲۱۸، ۲۳۹، ۲۴۲ و ۲۱۵ میلی‌گرم بر گرم و توسط نانو اکسید مس به ترتیب ۹۰، ۱۷۶، ۱۰۰ و ۷۶ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. مقادیر انرژی آزاد جذب (E) محاسبه شده از طریق معادله دوینین-رادوشکوویچ و پارامتر انرژی آزاد گیبس (ΔG) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی نانو ذرات و خودبخودی واکنش جذب است. فاکتور جداسازی لانگمیر (RL) برای نانو ذرات مورد بررسی ۰/۵۰-۰/۰۳ بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب عناصر بر روی نانو ذرات می‌باشد.

کلید واژه‌ها: سنتتیک و ترمودینامیک جذب؛ نانو اکسید مس؛ نانو ذره آهن صفر ظرفیتی؛ همدم‌های جذب؛ لانگمیر

مقدمه

ورود فلزات سنگین به محیط زیست در نتیجه توسعه سریع صنایع و تکنولوژی روز به روز در حال افزایش است و سمیت حاصل از این مواد و تجمع زیستی آن‌ها در زنجیره غذایی، تبدیل به یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت بشر شده است. سرب یکی از آلودگی‌های گسترده خاک در بیشتر مناطق است که از

راه‌هایی گوناگون، از جمله نهشته‌های اتمسفری، دود اتومبیل‌ها، کاربرد پسماندهای صنعتی و لجن فاضلاب به خاک راه می‌یابد و با ایجاد آثار سمی شدید در انسان و دیگر جانداران خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورد (Tiller, 1989). کادمیم از جمله آلاینده‌هایی است که سمیت آن به دلیل جذب کمتر و تحرک بیشتر در مقایسه با سایر فلزات سنگین، چشمگیر است. از مهمترین پیامدهای آن می‌توان به دردهای طاقت فرسا در استخوان‌ها، تخریب

خواص الکتریکی و اپتیکی خوب، به گونه‌ای گسترده در کاربردهای مختلف استفاده می‌گردد (Luna et al., 2015).

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و خصوصیات احیاکنندگی بالای آن منجر به استفاده آن‌ها در زدودن سریع آلاینده‌های محیط زیستی شده است. Yaacob و همکاران (۲۰۱۲) با سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به روش احیای شیمیایی نشان دادند که نانو ذره آهن صفر ظرفیت جذب و کارایی حذف مس (بالای ۹۷ درصد) از محلول‌های آلوده را دارد. همچنین Rashmi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای نشان دادند که استفاده از نانو ذرات آهن صفر برای حذف کروم از محلول‌های آبی، روشی موثر و کم‌هزینه بوده و نانو ذرات آهن صفر قابلیت حذف کروم را دارد. Taman و همکاران (۲۰۱۵) بیشینه گنجایش جذب کادمیم بر روی نانو ذرات اکسید مس را ۸۵ میلی‌گرم درگرم بدست آوردند، و همدمای لانگمیر نسبت به مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب تعادلی داشت. Boparai و همکاران (۲۰۱۰) سینتیک و ترمودینامیک جذب کادمیم را از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر بررسی کردند. سینتیک جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی نمود و ایزوترم لانگمیر نسبت به مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب تعادلی داشت و ماکزیمم ظرفیت جذب کادمیم بر روی نانو ذرات آهن را ۷۶۹ میلی‌گرم درگرم بدست آوردند. همچنین با افزایش دما میزان جذب کادمیم افزایش یافت که بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب کادمیم توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بود. ستوده و همکاران (۱۳۸۹) نیز سنتیک حذف سرب از آب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده را مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که با افزایش زمان تماس، میزان حذف سرب به شدت افزایش یافت و پس از گذشت ۲۵ دقیقه از آزمایش، میزان حذف تغییر چندانی نکرد و به تعادل رسید.

کلیه‌ها، آسیب‌های کبدی و افزایش فشارخون اشاره نمود (Manahan, 2003). روی یکی از فراوانترین عناصر پوسته زمین است که در مقادیر کم برای بدن ضروری است. اگر غلظت بالای روی در انسان باعث عوارضی مانند دل‌پیچه، تهوع و اسهال و در طولانی مدت منجر به بیماری‌های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده، کاهش کلسترول مناسب خون و سرطان پوست می‌شود و احتمال ابتلا به آسم بسیار زیاد می‌باشد (Rahmani et al., 2010). مس نیز یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است، اما مقدار زیاد آن با ایجاد اختلال در جذب آهن و روی، باعث کم‌خونی و فقر آهن در بدن می‌شود (Xu et al., 2006). سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت کادمیم، سرب، مس و روی در آب‌های آشامیدنی را بترتیب ۰/۰۰۳، ۰/۰۱، ۰/۲ و ۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (WHO, 2008).

روش‌های مختلفی برای حذف و کنترل فلزات سنگین وجود دارد که شامل رسوب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب سطحی است (Marder et al., 2003). روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع مختلف آنها در مقایسه با سایر روش‌ها روشی ساده و جالب توجه است به علاوه امکان استفاده مجدد از جاذب از دیگر مزایای این روش می‌باشد (Kurniwan et al., 2006) و در بین مواد جاذب‌ها، نانو ذرات به دلیل داشتن قطر کم و سطح ویژه بالا و در نتیجه جذب بیشتر آلودگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در این بین نانو ذرات، آهن صفر ظرفیتی (nZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها نظیر کادمیم، سرب، مس، روی از آب‌های زیرزمینی بیشتر مورد توجه بوده است (Wan et al., 2012). نانو ذرات اکسید مس (CuO) نیز واکنش‌پذیری شیمیایی ویژه‌ای را به علت تراکم بالای جابجاشدگی و سطح ویژه بالا دارند و بدلیل تولید ارزان، غیر سمی بودن،

با توجه به گسترش صنایع و معادن و افزایش عناصر سنگین در پساب‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی و لزوم حذف این فلزات به دلیل اثرات مضر آلودگی آن‌ها بر سلامت انسان و همچنین با در نظر گرفتن سطح ویژه بالا و توانایی بالای نانو ذرات در حذف آلاینده‌ها، هدف از این پژوهش، بررسی سنتیک و ترمودینامیک جذب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی توسط نانو ذره آهن-صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس از محلول‌های آبی است.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی سنتیک و ترمودینامیک جذب فلزات کادمیم، سرب، مس و روی توسط نانو ذره آهن-صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس، آزمایشی در سال ۱۳۹۵ در آزمایشگاه گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه انجام شد. نانو ذره آهن-صفر ظرفیتی با استفاده از روش Rashmi و همکاران (۲۰۱۳) و نانو اکسید مس با استفاده از روش Luna و همکاران (۲۰۱۵) سنتز گردید.

تهیه نانو ذرات

نانو ذره آهن-صفر ظرفیتی برای سنتز نانو ذره آهن، مطابق روش Rashmi و همکاران (۲۰۱۳)، ابتدا مقدار ۰/۵۴۰۶ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در محلولی حاوی ۲۴ میلی‌لیتر اتانول و ۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس مقدار ۰/۳۷۸۳ گرم سدیم-برویدرید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل گردید و قطره قطره به محلول اولی افزوده و پیوسته هم زده شد (هر قطره در عرض ۲ ثانیه). پس از مشاهده ذرات سیاه، هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت. ذرات آهن سیاه رنگ تولید شده توسط فیلتر جدا شده و ۳ بار با استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شد و در نهایت نمونه به مدت یک شب در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (Rashmi et al., 2013).

نانو ذره اکسید مس

برای سنتز نانو ذرات اکسید مس، مطابق روش Luna و همکاران (۲۰۱۵)، ۹/۰ گرم کلرید مس $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$ و ۵/۴ گرم هیدروکسید سدیم (NaOH) جداگانه در مقداری الکل حل شدند. سپس محلول هیدروکسید سدیم قطره قطره به محلول کلرید مس افزوده و پیوسته هم زده شد. رنگ محلول از سبز به سبز آبی و بلاخره به رنگ سیاه تغییر رنگ داد. ذرات سیاه رنگ تولید شده (هیدروکسید مس)، توسط فیلتر جدا شده و پس از شستشو با آب و الکل، در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. جهت تهیه نانو ذرات اکسید مس، نمونه ب مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه قرارگرفت (Luna et al., 2015).

ویژگی‌های نانو ذرات

تعیین اندازه ذرات

برای تعیین اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (SEM, AIS-2100, 5.0) (kV, Korea) استفاده شد.

تعیین سطح ویژه

برای تعیین سطح ویژه نانو ذرات به روش تیتراسیون، بر روی ۱/۵ گرم از نانو ذره مقداری آب مقطر افزوده و pH سوسپانسیون با اسید کلریدریک بین ۳ تا ۳/۵ تنظیم شد. ۳۰ گرم سدیم کلرید به سوسپانسیون اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس سوسپانسیون با NaOH ۰/۱ نرمال تیترا شد. سطح ویژه (S) از طریق حجم سود مصرف‌شده (V) برای رساندن pH محلول از ۴ به ۹، با استفاده از فرمول پیشنهادی Ghos و Debnath (۲۰۰۹) محاسبه گردید:

$$S = 32V - 25 \quad (1)$$

سنتتیک جذب

شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. مقدار فلز در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) اندازه‌گیری گردید. سپس برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی با معادلات لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^۳ و دوپینین-رادیشکویچ^۴ با برنامه Excel-SOLVER انجام شد.

معادله لانگمویر:

$$q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (6)$$

معادله فروندلیچ:

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

معادله تمکین:

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (8)$$

معادله (D-R) Dubinin-Radushkevich

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (9)$$

qe : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_{\max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (L mg^{-1})، K_F : ثابت معادله فروندلیچ (L mg^{-1})، n : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A و K_T به ترتیب برابر است با عرض از مبدا و شیب معادله تمکین، β ثابت دوپینین-رادیشکویچ مربوط به انرژی جذب ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) و ε پتانسیل پولانی، R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T دما (۲۹۸ درجه کلوین).

از ویژگی‌های ضروری و مهم همدمای لانگمویر، پارامتر تعادلی R_L می‌باشد که ضریب بدون واحد وابسته به فاکتور جداسازی است (رابطه ۱۰). مقدار R_L بیانگر طبیعت جذب می‌باشد، که اگر $R_L < 1$ باشد، جذب نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، $1 < R_L < 10$ جذب مطلوب و

برای بررسی سنتتیک جذب عناصر، ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر عناصر بر روی ۰/۱ گرم از نانو ذرات ریخته و در زمان‌های مختلف (۰، ۰/۰۸، ۰/۱۷، ۰/۳۳، ۰/۶۷، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه) تکان داده شدند. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار عناصر با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) اندازه‌گیری گردید. سپس نتایج بر روی معادلات سینتیک برازش داده شد.

معادله شبه درجه اول:

$$\text{Log}(q_e - q_i) = \text{Log} q_e - k_1 t / 2.303 \quad (2)$$

معادله شبه درجه دوم:

$$t/q_i = (1/K_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

معادله ایلوویچ:

$$q_i = (1/\beta) \text{Ln}(\alpha\beta) + (1/\beta) \text{Lnt} \quad (4)$$

معادله توانی یا نمایی:

$$q_i = at^b \quad (5)$$

در معادلات فوق، k_1 و K_2 ، ثابت‌های سرعت جذب (گرم بر میلی گرم بر دقیقه)، q_e و q_i به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t (میلی گرم بر گرم)، α ، (میلی گرم بر گرم بر دقیقه) و β (گرم بر میلی گرم)، ضرایب معادله ایلوویچ a و b ثابت‌های معادله توانی می‌باشند.

آزمایش جذب

آزمایش جذب بصورت سیستم batch در غلظت‌های مختلف عناصر (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در $\text{pH} = 5 \pm 0.05$ با محلول زمینه نیترات سدیم بر روی ۰/۱ گرم از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس انجام گرفت. بدین صورت که ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های عناصر ($0-200 \text{ mg L}^{-1}$) تهیه و پس از تنظیم pH محلول در سه سطح بر روی جاذب‌ها افزوده شده و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Temkin
- 4- Dubinin-Radushkevich

(q_e) به ترتیب با استفاده از روابطه (۱۴) و (۱۵) بدست آمد:

$$RE = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad (14)$$

$$q_e = (C_i - C_e) * (V/m) \quad (15)$$

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی عناصر (میلی گرم در لیتر)، q مقدار یون جذب شده (میلی گرم بر گرم)، m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) است. برای برازش بهتر بین نتایج حاصل از آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل، از اشتباه استاندارد (SE) (رابطه ۱۶) استفاده شد:

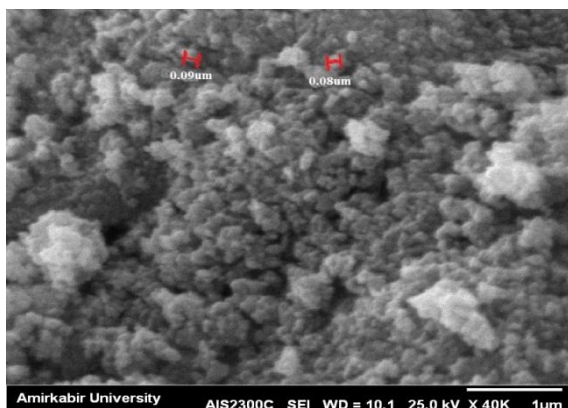
$$SE = ((q_e - q_m)^2 / n - 2)^{0.5} \quad (16)$$

q_e و q_m به ترتیب مقدار عناصر جذب شده (میلی گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و n تعداد سری غلظتی می‌باشد.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM، نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس دارای ذرات کروی و مجزا با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. سطح ویژه نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس به ترتیب ۴۳۶ و ۲۸۶ مترمربع بر گرم بدست آمد.

(ب)



اگر $R_L = 0$ باشد، جذب غیر قابل برگشت است (Webber and Chakravarti, 1974).

$$R_L = 1 / (1 + (1 + K_L C_i)) \quad (10)$$

متوسط انرژی آزاد فرایند جذب (E) بر حسب (kJ mol⁻¹) از طریق رابطه (۱۱) تعیین شد.

$$E = 1 / \sqrt{2} \beta \quad (11)$$

ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب و گرمایزا و یا گرماگیر بودن فرایند جذب، مطالعات ترمودینامیکی بر روی ۰/۰۱ گرم از نانو ذرات و محلول‌های عناصر با غلظت اولیه صفر تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) انجام گردید. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند مطابق رابطه (۱۲) از رسم منحنی $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ محاسبه شد.

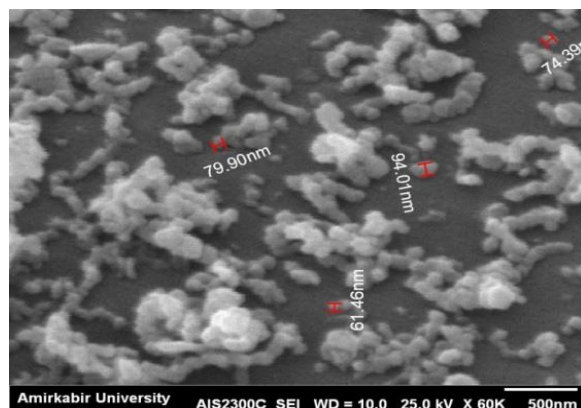
$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

که در آن ΔH آنتالپی فرایند بر حسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرایند جذب بر حسب ژول بر کلوین مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر ΔS است. همچنین انرژی آزاد گیبس (ΔG) از رابطه زیر بدست آمد:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13)$$

کارایی حذف عناصر (RE) و ظرفیت جذب روی

(الف)

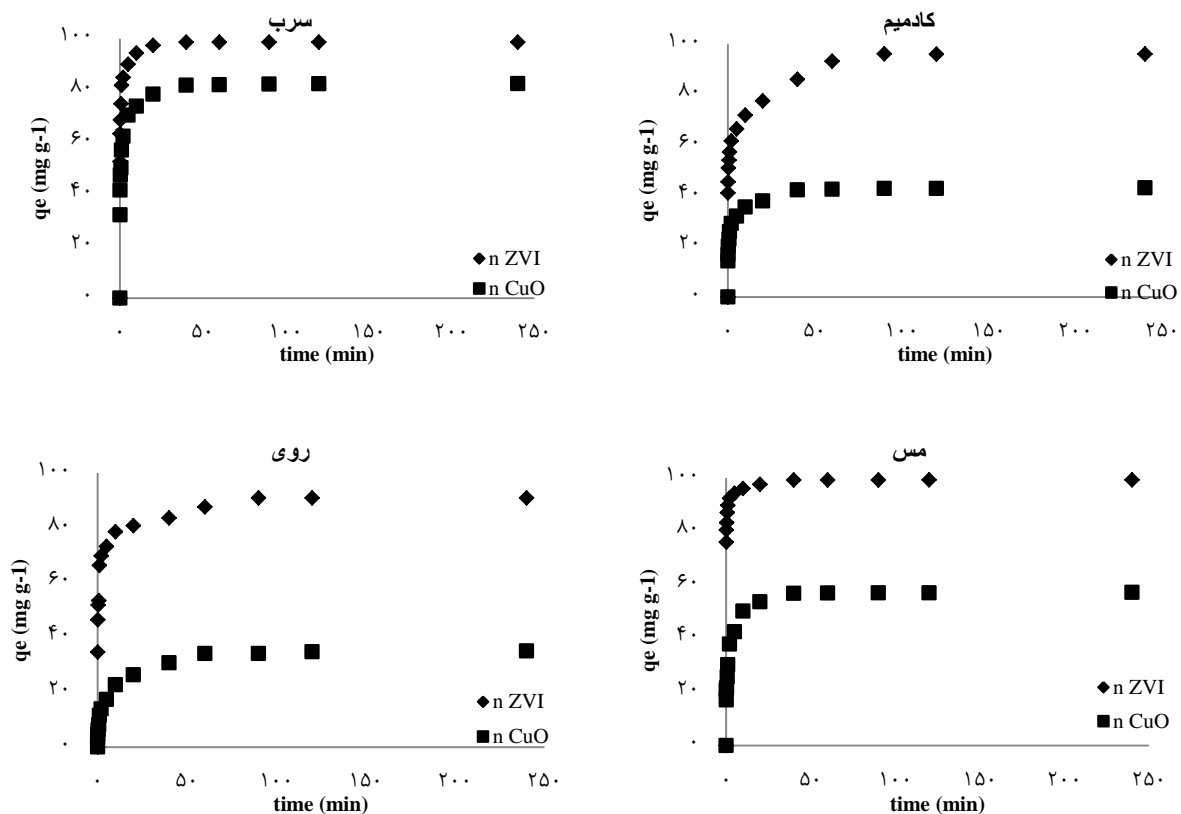


شکل ۱- تصویر نانو ذره آهن صفر ظرفیتی (الف) و نانو ذره اکسید مس (ب)، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف کادمیم

با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب و کارایی حذف عناصر توسط نانو ذرات افزایش و در یک زمان مشخص به تعادل رسید (شکل ۲). با گذشت زمان، سرعت جذب کاهش و بعد از زمان تعادل، مقدار جذب فلزات ثابت شد. در فرایند جذب، در ابتدا سایت‌های جذب بسیاری بر روی سطح جاذب وجود دارد، بنابراین هیچ رقابتی بین یون‌های فلزی برای سایت‌های جذب رخ نمی‌دهد، اما با گذشت زمان، سایت‌های قابل دسترس برای جذب یون‌های دیگر محدود شده و بدلیل نیروی دافعه بین یون‌های فلزی در سطح جاذب و یون‌های موجود در محلول، جذب بیشتر یون‌های فلزی مشکل می‌شود (Hossain *et al.*, 2012). بنابراین، سرعت جذب با گذشت زمان تا رسیدن به زمان تعادل کاهش می‌یابد. زمان تعادل برای جذب عناصر توسط نانو ذره آهن صفر

ظرفیتی ۹۰ دقیقه (کادمیم و روی) و ۴۰ دقیقه (مس) و ۴۰ دقیقه (سرب) و برای جذب عناصر توسط نانو اکسید مس ۴۰ دقیقه (برای کادمیم، سرب و مس) و ۶۰ دقیقه (روی) بدست آمد. مدت زمان تعادل عناصر به ویژگی‌های جاذب و ویژگی‌های عناصر بستگی داشته و افزایش مدت زمان جذب عناصر بر روی سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت به نانو اکسید مس با خواص نانو ذره و محل-های فعال سطحی آن در ارتباط است (ملکوتیان و خزایی، ۱۳۹۳). ویژگی‌های فلز از قبیل شعاع هیدراته فلز، وزن مولکولی، الکترونگاتیوی و ثابت هیدرولیز بر انتخاب پذیری نسبی جاذب برای جذب فلزات سنگین مؤثرند و هر چه الکترونگاتیویته و ثابت هیدرولیز فلز بیشتر و وزن مولکولی و شعاع هیدراته کم باشد، تمایل فلز به جذب بیشتر می‌باشد.



شکل ۲- تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب و کارایی حذف عناصر توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس

مجموع این عوامل سبب کاهش زمان تعادل و افزایش ظرفیت جذب مس و سرب نسبت به کادمیم و روی بر روی نانو ذرات شد (Sengil et al., 2009). همچنین حذف فلزات مختلف توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با مکانیسم‌های مختلفی مانند رسوب، هم‌رسوبی، احیا، اکسایش، جذب و غیره انجام می‌گیرد که زمان تعادل را تحت تاثیر قرار می‌دهد (O'Carroll et al., 2013). Sheela و همکاران (۲۰۱۲) زمان تعادل ۶۰ دقیقه را برای حذف سرب و کادمیم به وسیله‌ی نانو ذرات اکسید نیکل و Boparai و همکاران (۲۰۱۰) زمان تعادل ۱۲ ساعت را برای حذف کادمیم توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از محلول‌های آبی گزارش کردند. مرادی و همکاران (۱۳۸۸) نیز زمان تعادل ۱۰ دقیقه را برای حذف مس و سرب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از محلول‌های آبی بدست آوردند

سینتیک جذب

سینتیک‌های جذب بمنظور درک بهتر دینامیک جذب فلز بر روی جاذب و تهیه یک مدل پیش بینی کننده که اجازه تخمین مقدار یون‌های جذب شده در طول زمان فرآیند را مهیا می‌کند، مورد بررسی قرار گرفت. معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم، ایلویچ و تابع نمایی با داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیک جذب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم برازش داده شد. در جدول ۱ نیز نتایج حاصل از برازش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، مدل شبه درجه دوم ($R^2=0/99-1/00$) نسبت به شبه درجه اول ($R^2=0/63-0/94$)، ایلویچ ($R^2=0/89-0/98$) و تابع نمایی ($R^2=0/85-0/99$) برازش بهتری یافته اند و فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرد.

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان بطور

مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد. در حالی که مدل شبه درجه دوم بر اساس ظرفیت جذب فاز جامد می‌باشد و سرعت جذب را وابسته به جذب شیمیایی فرض می‌کند. مقایسه‌ی مقدار ضرایب سرعت k_1 و k_2 برای شبه درجه اول و دوم برای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس نشان داد که سرعت جذب سطحی عناصر بر روی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی سریعتر از نانو اکسید مس می‌باشد (جدول ۱). همچنین مقدار ظرفیت جذب (q_e) عناصر کادمیم، سرب، مس و روی از معادله شبه درجه دوم برای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به ترتیب ۹۷، ۹۹، ۹۹ و ۹۱ میلی‌گرم بر گرم و برای نانو اکسید مس به ترتیب ۴۳، ۸۳ و ۵۷ بدست آمد که بیانگر ظرفیت جذب بالای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در مقایسه با نانو اکسید مس می‌باشد. مقدار q_e شبه درجه اول با مقدار q_e داده‌های آزمایش هم‌خوانی ندارد که دلیل این امر را می‌توان ناتوانی معادله شبه درجه اول در برازش داده‌های آزمایش و وجود تاخیر زمانی به علت لایه پیوندی یا مقاومت خارجی در شروع فرایند جذب دانست. در اکثر مطالعات، مدل شبه درجه اول برازش خوبی از داده‌های آزمایش را نشان نمی‌دهد و مقدار q_e را کم‌برآورد می‌کند، در حالی که مدل شبه درجه دوم برخلاف سایر معادلات، برازش خوبی برای طیف وسیعی از مطالعات ارائه می‌نماید (Reddad et al., 2002).

تاثیر غلظت اولیه بر جذب عناصر

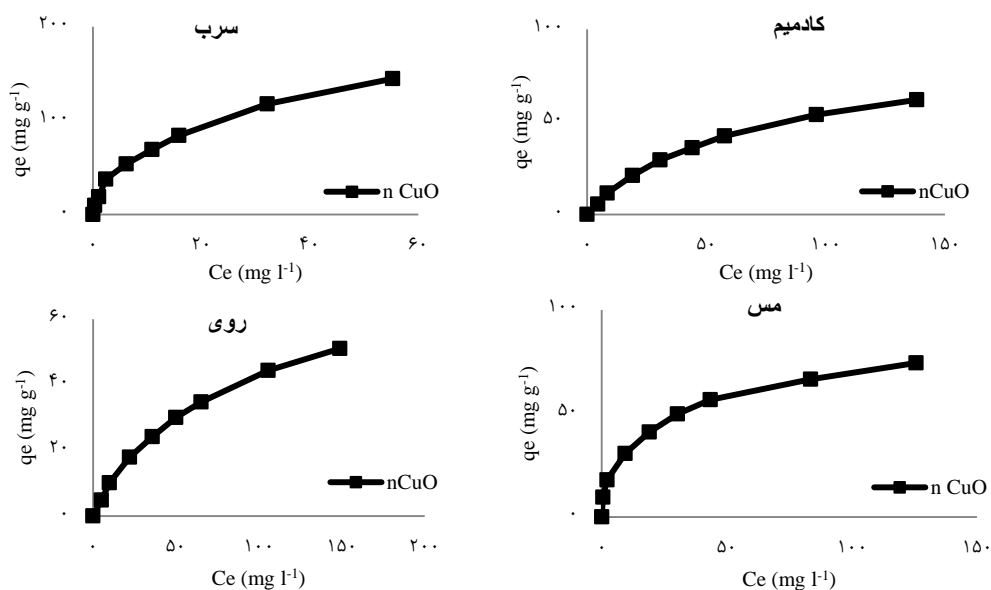
روند جذب کادمیم بر روی نانو ذرات در قدرت یونی $0/03$ مولار $NaNO_3$ در شکل (۳ و ۴) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه کادمیم از صفر تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات افزایش، ولی راندمان حذف کاهش یافت که میزان جذب عناصر بر روی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشتر از نانو اکسید مس بود.

جدول ۱- نتایج حاصل از برازش داده‌های عناصر بر روی مدل‌های سینتیکی جذب

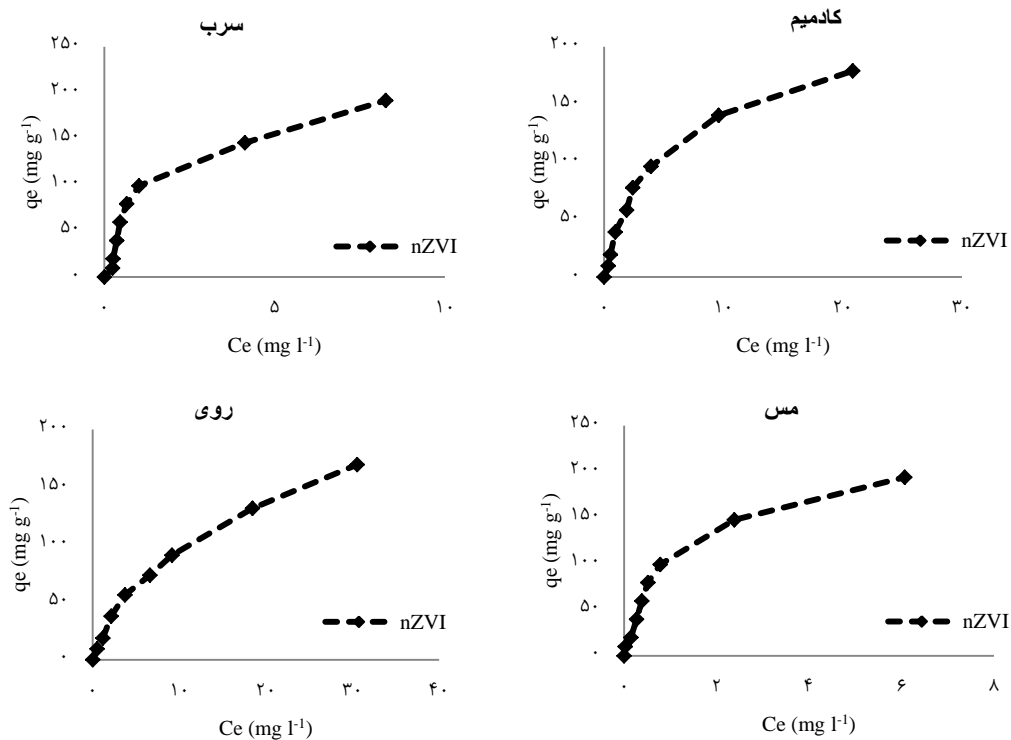
روی		مس		سرب		کادمیم		ضرایب ثابت	مدل
nCuO	nZVI	nCuO	nZVI	nCuO	nZVI	nCuO	nZVI	مدل	سینتیکی
۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۱۳	۰/۱۴	۰/۱۳	۰/۱۸	۰/۱۰	۰/۰۵	K_1 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	شبه درجه اول
۲۶/۱۶	۳۵/۱۲	۳۴/۶۷	۱۷/۹۳	۳۷/۴۲	۳۲/۳۹	۲۲/۷۲	۴۷/۸۳	q_e (mg g ⁻¹)	
۰/۹۴	۰/۷۷	۰/۹۱	۰/۶۳	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۰	۰/۹۱	R^2	
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۵۱	۰/۰۱	۰/۰۲	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	شبه درجه دوم
۳۵	۹۱	۵۷	۹۹	۸۳	۹۹	۴۳	۹۷	q_e (mg g ⁻¹)	
۰/۹۹	۰/۹۹	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۱/۶۹	۱۲۵	۱/۰۸×۱۰ ^۱	۷/۱۳×۱۰ ^۹	۱/۰۵×۱۰ ^۲	۷/۹۰×۱۰ ^۳	۳۳/۸۰	۴۹/۸۸	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	
۴/۶۲	۶/۸۵	۵/۹۰	۲/۸۷	۶/۵۳	۵/۵۵	۳/۹۸	۷/۵۸	β (g mg ⁻¹)	ایلوچ
۰/۹۸	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۱	۰/۹۵	۰/۸۹	۰/۹۸	۰/۹۸	R^2	
۹/۴۳	۵۷/۰۳	۲۸/۹۴	۸۷/۰۵	۵۲/۴۵	۷۶/۶۶	۲۳/۶۰	۵۶/۲۱	a	
۰/۳۰	۰/۱۱	۰/۱۶	۰/۰۳	۰/۱۱	۰/۰۷	۰/۱۴	۰/۱۱	b	نمایی
۰/۹۶	۰/۸۹	۰/۹۳	۰/۹۰	۰/۹۰	۰/۸۵	۰/۹۴	۰/۹۹	R^2	

جاذب با افزایش غلظت اولیه کادمیم در محلول بود. Mataka و همکاران (۲۰۱۰) کاهش کارایی جذب کادمیم با افزایش غلظت اولیه آن در محلول را به محدودیت مقدار کل مکان‌های فعال قابل دسترس برای اتصال یون‌های فلزی در روی یک مقدار مشخص از ماده جاذب نسبت دادند.

رفتار مشابهی در بررسی کارایی گئوتایت در حذف یون‌های سرب و کادمیم از محلول گزارش شده به‌طوری‌که با افزایش غلظت یون‌های سرب و کادمیم مقدار درصد جذب و کارایی حذف کاهش یافت (Abdus-Salam and Adekola, 2005). نتایج حاصل از تحقیقات Bahrami و همکاران در سال ۲۰۱۲ روی جذب کادمیم توسط اکسید آهن نیز نشان‌دهنده‌ی کاهش کارایی



شکل ۳- مقدار عناصر جذب شده توسط نانو اکسید مس



شکل ۴- مقدار عناصر جذب شده توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

همدماهای جذب

همدماهای جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب می باشد. در واقع همدمای جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح میکند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر می باشد. چندین مدل همدمای جذب در دسترس است که عمومی ترین آنها مدل جذب تک لایه‌ای است که توسط Langmuir (۱۹۱۸) پیشنهاد گردید. در مدل لانگمیر فرض بر این است که جذب در سایت‌های همگن بر روی جاذب اتفاق می افتد و در واقع به طور موفقیت آمیزی برای توصیف جذب تک‌لایه‌ای به کار می رود.

مقادیر ضرایب لانگمیر توسط برازش غیرخطی بدست آمد و در جدول ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین (R^2) برای جذب عناصر در محدوده ۰/۹۶ تا ۱/۰۰ است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک‌لایه‌ای لانگمیر برای جذب عناصر کادمیم، سر، مس و روی

توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس می باشد. ضریب همدمای لانگمیر (q_{max} (mg g⁻¹)) بیان کننده حداکثر مقدار جذب تک‌لایه ای تحت شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب می باشد، حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر (q_{max}) برای عناصر کادمیم، سر، مس و روی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به ترتیب ۲۱۸، ۲۳۹، ۲۴۲ و ۲۱۵ میلی گرم بر گرم و توسط نانو اکسید مس به ترتیب ۹۰، ۱۷۶، ۱۰۰ و ۷۶ میلی گرم بر گرم محاسبه گردید. ضریب q_{max} همه عناصر برای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشتر از نانو اکسید مس بود که می توان به سطح ویژه بالای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی نسبت به نانو اکسید مس نسبت داد. ظرفیت جذب عناصر توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بصورت مس < سر < کادمیم < روی و توسط نانو اکسید مس به صورت سر < مس < کادمیم < روی بود. نتایج متفاوتی در خصوص ظرفیت جذب عناصر توسط سایر جاذب‌ها ارائه شده است. به عنوان مثال در مطالعه ای که از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با مقدار نیم گرم در لیتر برای جذب کادمیم با

و در جدول ۱ نمایش داده شده است. مقادیر بالاتر K_F و n به ترتیب بیانگر شدت بالای جذب و مقدار جذب بالاتر خواهد بود، شدت جذب عناصر توسط نانو ذرات بترتیب سرب < مس < کادمیم < روی بود. همچنین پارامتر K_T در معادله تمکین مربوط به ثابت پیوند تعادلی می‌باشد که هرچه مقدار K_T بیشتر باشد، مقدار جذب بالاتر خواهد بود. مقدار K_T برای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشتر از نانو اکسید مس بود که بیانگر میزان جذب بالای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در مقایسه با نانو اکسید مس می‌باشد.

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه ای دارد تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است (Romero-González *et al.*, 2006)، برای این منظور از رابطه دوبینین -رادشکوویچ استفاده می‌گردد. این معادله سطح جاذب را همگن فرض نمی‌کند و همچنین پتانسیل جذب را نیز بر روی سطح جاذب یکسان در نظر نمی‌گیرد. مقدار ضریب تعیین برای جذب عناصر توسط این مدل برابر 0.94 تا 1.00 بدست آمد و این نشان می‌دهد که این مدل نیز بخوبی داده‌های حاصل از مطالعه را توصیف می‌کند. متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک ضریب β قابل تخمین است که مقدار E برای جذب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی به ترتیب 6 ، 8 ، 7 و 4 کیلو ژول بر مول و توسط نانو اکسید مس به ترتیب 3 ، 6 ، 4 و 2 کیلو ژول بر مول بدست می‌آید. حال در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار E بین 8 تا 16 کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار E کمتر از 8 کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (Gupta *et al.*, 2001). بنابراین جذب عناصر توسط نانو ذرات در این مطالعه تحت تاثیر مکانیسم جذب فیزیکی انجام گرفت.

غلظتهای بین 25 تا 450 میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد، مقدار ظرفیت جذب معادل 769 میلی‌گرم بر گرم بدست آمد (Boparai *et al.*, 2010). در تحقیق دیگری، Mamindy-Pajany و همکاران (2011) کارایی چهار جاذب معدنی گئوتایت، هماتیت، مگنتیت و آهن صفر ظرفیتی را جهت حذف آرسنیک از محلول‌های آبی بررسی نمودند و حداکثر ظرفیت جذب را به ترتیب $1/4$ ، $3/0$ ، $4/5$ و 26 میکرومول بر مترمربع جاذب بدست آوردند. به‌هرحال باید توجه کرد که مقایسه مستقیم مطالعات مختلف مشکل است زیرا شرایط آزمایشات بسیار متفاوت است. به همین دلیل در مدل لانگمیر از یک ضریب بدون بعد بنام فاکتور تفکیک (R_L) جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم استفاده می‌شود که می‌توان از آن برای ارزیابی مناسبت نانو ذرات در جذب عناصر استفاده کرد. با توجه به مقدار غلظت عناصر در این مطالعه که در محدوده صفر تا 200 میلی‌گرم در لیتر می‌باشد مقدار فاکتور تفکیک در محدوده 0.03 تا 0.50 برای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و 0.12 تا 0.50 برای نانو اکسید مس محاسبه و مطابق جدول ۳ بدست آمد که جذب مطوب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی و کارایی دو جاذب در حذف کادمیم از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد.

از سایر مدل‌ها می‌توان به مدل جذب چندلایه‌ای جذب اشاره کرد که در سال 1906 توسط فروندلیچ برای تشریح سیستم‌های ناهمگون بیان گردید (Dang *et al.*, 2009). طبق مقدار ضریب تعیین ($R^2=0.93-0.99$) مدل فروندلیچ نیز به خوبی جذب عناصر را توصیف می‌نماید. ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n که به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای جذب یون‌های فلزی می‌باشند، توسط برازش غیرخطی بدست آمده است

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ

مدل سینتیکی	ضرایب ثابت		کادمیم		سرب		مس		روی	
	مدل	مدل	nCuO	nZVI	nCuO	nZVI	nCuO	nZVI	nCuO	nZVI
لانگمیر	$q_{max}(mg\ g^{-1})$		۹۰	۲۱۸	۱۷۶	۲۳۹	۱۰۰	۲۴۲	۷۶	۲۱۵
	$K_L(L\ mg^{-1})$		۰/۰۲	۰/۲۰	۰/۰۷	۰/۵۵	۰/۰۳	۰/۸۰	۰/۰۱	۰/۰۹
	R^2		۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹
	SE		۰/۵۶	۳/۹۲	۷/۴۳	۱۴/۱۴	۷/۰۱	۷/۲۳	۲/۶۷	۵/۹۳
فروندلیچ	$K_F(L\ mg^{-1})$		۴	۴۶	۳۵	۷۹	۱۵	۹۳	۴	۲۴
	1/n		۰/۵۶	۰/۴۶	۰/۳۳	۰/۴۲	۰/۳۴	۰/۴۴	۰/۵۸	۰/۵۷
	R^2		۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۹
	SE		۲/۴	۱۱/۶	۱۱/۸	۱۸/۳	۲/۰	۱۳/۳	۴/۷	۴/۹
تمکین	$B(J\ mol^{-1})$		۱۷	۴۲	۲۶	۴۸	۲۱	۴۹	۱۶	۳۹
	$K_T(L\ g^{-1})$		۰/۲۴	۲/۸۶	۲/۱۹	۶/۴۵	۰/۵۴	۱۱/۳۷	۰/۳۱	۱/۵۰
	R^2		۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۲	۰/۹۸	۰/۸۳	۰/۸۸	۰/۹۹	۰/۹۴
	SE		۳/۳۴	۷/۴۴	۱۳/۱۸	۸/۵۷	۱۷/۸۸	۳۱/۷۹	۲/۱۴	۱۵/۱۷
دوبینین-رادوشکوویچ	$q_D(mmol\ g^{-1})$		۰/۵۸	۲/۱۲	۰/۸۲	۱/۵۸	۱/۰۸	۴/۴۰	۰/۷۷	۳/۰۰
	$\beta(mol^2\ J^{-2})$		۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱۰	۰/۰۳
	$E(KJmol^{-1})$		۳/۱	۶/۲	۵/۸	۷/۹	۴/۱	۷/۲	۲/۳	۴/۴
	R^2		۰/۹۸	۱/۰۰	۰/۹۸	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۹۹
	SE		۰/۱۹	۰/۵۲	۰/۲۴	۰/۲۹	۰/۴۰	۱/۰۰	۰/۲۷	۰/۸۸

جدول ۳- پارامترهای مدل جذب لانگمیر برای نانو ذرات

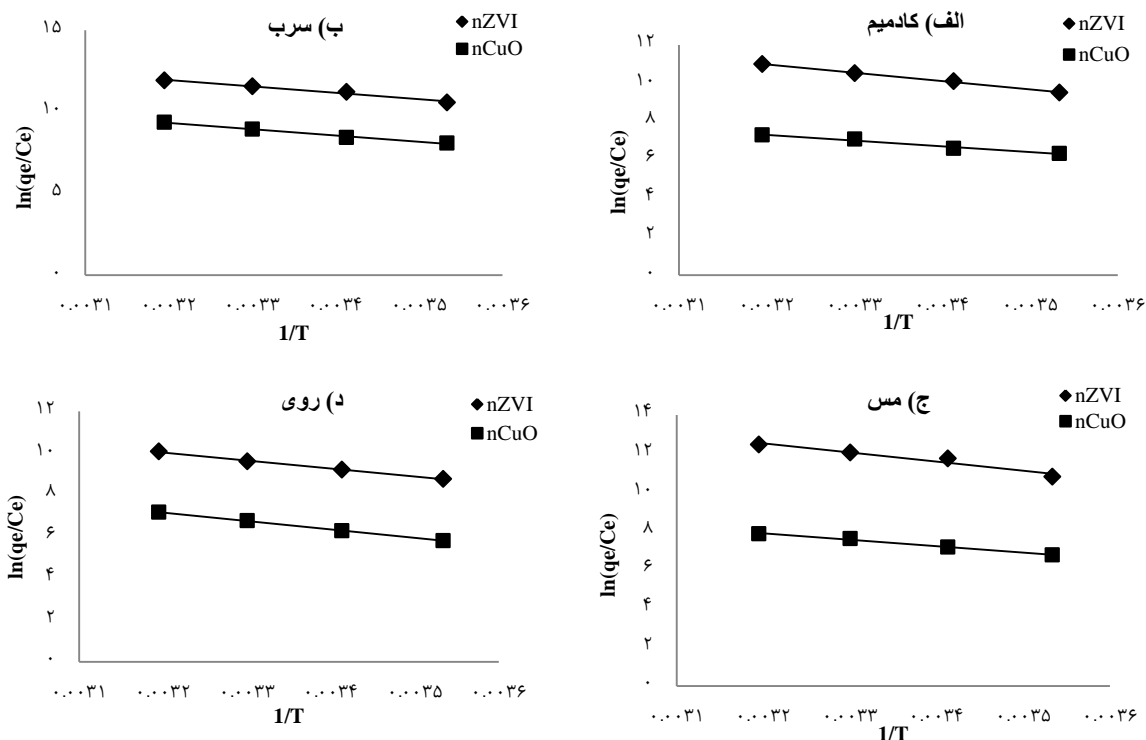
جاذب	کادمیم	سرب	مس	روی
nZVI	۰/۰۳-۰/۵۰	۰/۰۳-۰/۵۰	۰/۰۳-۰/۵۰	۰/۰۸-۰/۵۰
nCuO	۰/۲۳-۰/۵۰	۰/۱۲-۰/۵۰	۰/۲۰-۰/۵۰	۰/۲۶-۰/۵۰

تاثیر دما بر میزان جذب کادمیم

با افزایش دمای محیط میزان جذب عناصر در هر دو جاذب افزایش یافت که این امر نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش است. بنابراین مقدار جذب سطحی با افزایش دما افزایش یافته و با کاهش دما مقادیر جذب کاهش می یابد. با افزایش دما، تعداد برخوردهای بین ذرات و سطح جاذب زیاد شده و میزان جذب زیاد می شود (De la Rosa et al., 2008). با افزایش دمای محیط از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس، میزان جذب کادمیم از ۱۷۴ به ۱۹۰، میزان جذب سرب از ۱۸۵ به ۱۹۶، میزان جذب مس از ۱۹۱ به ۱۹۸ و میزان جذب روی از ۱۶۱ به ۱۸۲ در نانو ذره آهن

صفر ظرفیتی افزایش یافت. همچنین با افزایش دمای محیط از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس میزان جذب کادمیم از ۵۵ به ۹۰، میزان جذب سرب از ۱۳۴ به ۱۶۳، میزان جذب مس از ۶۰ به ۱۰۱ و میزان جذب روی از ۴۱ به ۷۹ در نانو اکسید رسید.

شکل ۵ نمودار $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر عناصر را نشان می دهد که تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) به ترتیب شیب خط و عرض از مبدا منحنی هستند. داده‌های ترمودینامیکی جذب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی توسط نانو ذرات در جدول ۴ ارائه شده است.



شکل ۵- نمودار Ln K در مقابل دما در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر عناصر کادمیم (الف)، سرب (ب)، مس (ج) و روی (د).

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب عناصر توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس

عنصر	جاذب	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)			
				۴۰	۳۰	۲۰	۱۰
کادمیم	nZnO	-۰/۵۲	۰/۰۰۳	-۲۲	-۲۵	-۲۷	-۲۹
	nCuO	-۰/۳۶	۰/۰۰۲	-۱۵	-۱۶	-۱۸	-۱۹
سرب	nZnO	-۰/۴۷	۰/۰۰۳	-۲۵	-۲۷	-۲۹	-۳۱
	nCuO	-۰/۴۶	۰/۰۰۳	-۱۹	-۲۱	-۲۳	-۲۴
مس	nZnO	-۰/۵۷	۰/۰۰۳	-۲۵	-۲۹	-۳۰	-۳۲
	nCuO	-۰/۴۰	۰/۰۰۲	-۱۶	-۱۷	-۱۹	-۲۰
روی	nZnO	-۰/۴۶	۰/۰۰۳	-۲۱	-۲۲	-۲۴	-۲۶
	nCuO	-۰/۴۹	۰/۰۰۲	-۱۴	-۱۵	-۱۷	-۱۹

مقدار مثبت ΔS نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) نیز ماهیت خود به خودی بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد (Gautam *et al.*, 2014). تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب عناصر توسط نانو ذرات به صورت خودبخودی است و با افزایش دما انرژی

مقدار مثبت ΔH نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب و مکان اتصال محکم بین یون فلزی و جاذب است، در حالی که مقدار منفی ΔH بیانگر گرمازا بودن فرایند جذب یون فلزی توسط جاذب است. مقادیر مثبت ΔH برای نانو ذره آهن صفر ظرفیتی (۰/۴۶ تا ۰/۵۷) و نانو اکسید مس (۰/۳۶ تا ۰/۴۹) نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب کادمیم توسط نانو ذرات می‌باشد. همچنین

گیس (ΔG) نشان داد که جذب عناصر کادمیم، سرب، مس و روی بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو اکسید مس بصورت فیزیکی و خودبخودی می‌باشد و فاکتور جداسازی لانگمیر (RL) برای نانو ذرات مورد بررسی $0/50 - 0/3$ بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب عناصر بر روی نانو ذرات است. میزان جذب عناصر توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشتر از نانو اکسید مس می‌باشد، به طوری که نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، عناصر کادمیم، سرب، مس و روی را به ترتیب $2/4$ ، $1/4$ ، $2/4$ و $2/8$ برابر بیش از نانو اکسید مس جذب کرد. بنابراین آزمایشات تکمیلی در مورد نانو ذره آهن صفر ظرفیتی در شرایط ستونی و اعمال روش‌های مهندسی بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی جهت کاهش زمان تعادل پیشنهاد می‌گردد.

آزاد گیس منفی‌تر شده است. در مطالعه Boparai و همکاران (۲۰۱۰) نیز فرآیند جذب کادمیم توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی گرماگیر و خودبه خودی انجام گرفت. همچنین مقادیر انرژی آزاد گیس بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی نانو ذرات می‌باشد. در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار ΔG بین ۰ و -20 کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند فیزیکی پیروی میکند و در صورتیکه مقدار ΔG بین -80 و -400 کیلو ژول بر مول باشد، جذب شیمیایی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود (Sun et al., 2014).

نتیجه‌گیری

مقادیر انرژی آزاد جذب (E) و پارامتر انرژی آزاد

منابع مورد استفاده

- ستوده، ا.، احمدی مقدم، م.، مرتضوی، م.س.، و آقایی، ب. ۱۳۸۹. بررسی کارایی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف سرب از آب. اولین همایش ملی دانشجویی مدیریت و فناوری‌های نوین در علوم بهداشتی، سلامت و محیط زیست، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ۹ و ۱۰ آذر ۱۳۸۹. ۹ صفحه.
- مرادی، م. ۱۳۸۸. مطالعه تجربی جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی توسط نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشانده شده با پلی وینیل الکل. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی. ۱۸۷ صفحه.
- ملکوتیان، م. و خزایی، ع. ۱۳۹۳. مقایسه کارایی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی در حذف یون کادمیم از محیط‌های آبی. مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایلام. ۲۲(۲): ۹۳-۱۰۳.
- Abdus-Salam, N. and Adekola, F.A. 2005. The influence of the pH and adsorbent concentration on adsorption of Pb and zn on a natural Geothite.. African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series, 6(2): 55 – 66.
- Bahrani, M., Boroomandnasab, S., Kashkuli, H.A., Farrokhan Firoozi, A. and Babaei, AA. 2012. Removal Of Cd(II) From Aqueous Solution Using Modified Fe₃O₄ Nanoparticles. Report and Opinion 4(5): 31-40.
- Boparai, H.K., Joseph, M. and O'Carroll, D.M. 2010. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of Hazardous Materials, 186(1): 458-465.
- Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T. and Lohi, A. 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. Bioresource Technology, 100: 211-9.
- De la Rosa, G., Reynel-Avila, H.E., Bonilla, A., Cano-Rodriguez, Z., Velasco Santos, C. and Martinez, A.L. 2008. Recycling Poultry Feathers for Pb Removal from Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. World Academy of Science, Engineering and Technology, 47: 394-402.
- Debnath, S. and Ghos, U.C. 2009. Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni(II) adsorption behavior. Chemical Engineering Journal, 152(2): 480-491.
- Gautam, R.K., Mudhoo, A., Lofrano, G. and Chattopadhyaya, M.C. 2014. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2(1): 239-259.

- Gupta, V.K., Gupta, M. and Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solution Using Red "Mud- An Aluminium Industry Waste". *Journal of Water Research*, 35(5): 1125-1134.
- Hossain, M.A., Hao Ngo, H., Guo, W.S. and Nguyen, T.V. 2012. Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent. *International Journal of Geomate*, 2(2):227-234.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W.H. and Babel, S. 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366(2): 409-426.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361-1367.
- Luna, I.Z., Hilary, L.N., Chowdhury, A.M.S., Gafur, M.A., Khan, N. and Khan, R.A. 2015. Preparation and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Synthesized via Chemical Precipitation Method. *Open Access Library Journal*, 2(03): 1-8.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. and Roméo, M. 2011. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 28: 193-99.
- Manahan, S.E. 2003. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. CRC Press, Florida, 425 pp.
- Marder, L., Sulzbach, G.O., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z. and Braz, J. 2003. Removal of Cadmium and Cyanide from aqueous solutions through Electrodialysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(4): 610-615.
- Mataka, L.M., Sajidu, S.M.I., Masamba, W.R.L. and Mwatseteza, J.F. 2010. Cadmium sorption by Moringa stenopetala and Moringa oleifera seed powders: Batch, time, temperature, pH and adsorption isotherm studies. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 2(3): 50-59.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. and Kocur, C. 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 51: 104-122.
- Rahmani, A., Zavvar Mousavi, H. and Fazli, M. 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253: 94-100.
- Rashmi, S.H., Madhub, G.M., Kittura, A.A. and Sureshc, R. 2013. Synthesis, characterization and application of zero valent iron nanoparticles for the removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 1: 37-42.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., and le Cloirec, P. 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*. 36(9): 2067-2073.
- Romero-González, J., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Delgado, M. and Gardea-Torresdey, J.L. 2006. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresource Technology*. 97(1): 178-182.
- Sengil, I.A. and Özacar, M. 2009. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3): 1488-1494.
- Sheela, T., Nayaka, Y.A., Viswanatha, R., Basavanna, S. and Venkatesha, T.G. 2012. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*, 217:163-170.
- Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L. and Song, Z. 2014. Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106: 226-231.
- Taman, R., Ossman, M.E., Mansour, M.S. and Farag, H.A. 2015. Metal Oxide Nano-particles as an Adsorbent for Removal of Heavy Metals. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 5: 3-7.
- Tiller, K.G. 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in soil science*, 9: 113-142
- Wan, Y., Wan, Z., Kamaruzaman, N. and Samsudin, A.R. 2012. Development of Nano-Zero Valent Iron for the Remediation of Contaminated Water. *Italian association of chemical engineering*, 28: 14-23.
- Webber, T.N. and Chakravarti, R.K. 1974. Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbents. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, 20: 228-238.
- World Health Organization, 2008. *World malaria report 2008*. World Health Organization.
- Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J. and Wang Y. 2006. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Chemosphere*, 62: 602-607.
- Yaacob, W.Z.W., Kamaruzaman, N. and Rahim, A. 2012. Development of nano-zero valent iron for the remediation of contaminated water. *Chemical Engineering*, 28: 25-30.



ISSN 2251-7480

Determination of kinetic and thermodynamic parameters of heavy metal removal from aqueous solution by nano zero valent iron (NZVI) and nano copper oxide (nCuO)

Roghayeg Hamzenejad¹, Ebrahim Sepehr^{2*}, Abass Samadi³, Mir Hossein Rasouli-Sadaghiani³ and Habib Khodaverdiloo²

1) PhD student, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

2¹) Associate Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

*Corresponding author email: e.sepehr@urmia.ac.ir

3) Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

Received: 28-05-2017

Accepted: 01-06-2018

Abstract

In order to study the equilibrium, kinetic and thermodynamic of cadmium (Cd), lead (Pb), copper (Cu) and zinc (Zn) adsorption by nano zero valent iron (nZVI) and nano copper oxide (nCuO), batch experiments carried out with different initial concentration of the metals at different time and temperature. The results showed that the removal efficiency and adsorption capacity of nano particles increased with increasing initial concentration. Among adsorption kinetic models, pseudo second order model was better fitted for experimental data ($R^2=0.99-1.00$). The adsorption data were well fitted with Langmuir model compared to Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. Maximum mono layer adsorption (q_{max}) of Cd, Pb, Cu and Zn were obtained 218, 239, 242 and 215 $mg\ g^{-1}$ for nano zero valent iron and 90, 176, 100 and 76 for nano copper oxide respectively. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich isotherm and Gibbs free energy change (ΔG) indicated that the metals adsorption processes were physical and spontaneous. The separation factor of Langmuir (R_L) indicated that the sorption reactions of metals by the nano particles is favorable ($R_L=0.03-0.50$).

Keywords: adsorption kinetic and thermodynamic, adsorption isotherm, langmuir, nano copper oxide, nano zero valent iron