



دانشگاه ارومیه و منابع آب

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و ششم، شماره پنجم، ۱۳۹۸
۵۹-۷۵

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2020.16540.3186

جذب مس و روی از محلول‌های آبی به وسیله دیاتومیت: سینتیک و ترمودینامیک

*مرضیه پیری^۱، ابراهیم سپهر^۲، عباس صمدی^۳، خلیل فرهادی^۴ و محمد علیزاده خالدآباد^۵

^۱دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ^۲دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه،

^۳استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه، ^۴استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۱۳

چکیده

سابقه و هدف: فلزات سنگین از طریق تخیله پساب‌های صنعتی و فاضلاب‌های شهری وارد محیط می‌شوند. فلزات مس و روی در مقادیر کم از عناصر ضروری زندگی به‌شمار می‌روند ولی در غلظت‌های زیاد باعث مشکلات زیست‌محیطی می‌شوند. روش‌های مختلفی حذف فلزات از منابع آب‌های آلوده وجود دارد که یکی از آنها جذب با استفاده از جاذب‌های معدنی ارزان‌قیمت می‌باشد.

مواد و روش‌ها: دیاتومیت به‌عنوان جاذب مس و روی از معدن بیرجند تهیه شد. در این مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب مس و روی از محلول‌های آبی به‌وسیله دیاتومیت در سیستم ناپوسته (Batch) مورد بررسی قرار گرفت. به‌طوری‌که برای مطالعات سینتیک مقدار ۰/۱ گرم از دیاتومیت در لوله ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های مس و روی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم افزوده شده و در زمان‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ ثانیه، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه و ۲، ۴، ۶ ساعت) هم زده شد و ترمودینامیک جذب فلزات در دماهای (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفت. رفتار جذب فلزات سنگین (مس و روی) در زمان‌های مختلف توسط مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و تابع توانی مورد ارزیابی قرار گرفت. هم‌چنین مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دو‌بینین-رادوشکویچ برای برازش داده‌های جذب در دماهای (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) به‌کار برده شدند.

یافته‌ها: نتایج این پژوهش نشان داد، با افزایش زمان تماس میزان جذب هر دو فلز توسط دیاتومیت افزایش پیدا کرد و زمان لازم برای ایجاد تعادل میان فلز جذب‌شده روی سطح جامد و کسر باقی‌مانده در محلول برای فلزات مورد مطالعه مس و روی به ترتیب حدود ۴۰ و ۱۲۰ دقیقه به‌دست آمد. هم‌چنین میزان جذب مس به‌وسیله دیاتومیت بیش‌تر از روی به‌دست آمد، به‌طوری‌که در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر جذب مس و روی (q_{max}) به‌وسیله دیاتومیت به ترتیب ۵۶ و ۲۷ میلی‌گرم بر گرم شد. نتایج جذب فلزات در زمان‌های مختلف با مدل شبه درجه دوم برازش بهتری

* مسئول مکاتبه: ma.piri@urmia.ac.ir

نشان داد ($R^2=0/99$). با افزایش دما میزان جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت افزایش یافت، مدل لانگمویر برازش بهتری با داده‌های جذب در دماهای مختلف دارد ($R^2=0/99-0/96$). پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشان داد که فرایند جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت در دمای ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد خودبه‌خودی و گرماگیر است. انرژی جذب مدل دوپینین-رادوشکوویچ (E) نشان داد جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت احتمالاً از مکانیسم فیزیکی کنترل می‌شود ($E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

نتیجه‌گیری: با توجه به حضور فلزات سنگین در آب‌های آلوده و اهمیت حذف آن‌ها، استفاده از دیاتومیت به عنوان یکی از جاذب‌های ارزان‌قیمت، ارزان و قابل‌دسترس می‌تواند در حذف فلزات سنگین به‌ویژه مس و روی از منابع آب‌های صنعتی آلوده مؤثر باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب، دیاتومیت، روی، سینتیک، مس

مقدمه

پیامدهایی مانند دل‌پیچه، تهوع و اسهال دارد و در طولانی‌مدت به بیماری‌های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده، کاهش کلسترول خوب خون، آسم و سرطان پوست منجر می‌شود (۴۷). سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت روی در آب‌های آشامیدنی را ۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (۴۸). بسیاری از مواد غذایی حاوی غلظت خاصی از روی هستند، آب آشامیدنی نیز حاوی مقدار معینی روی است که ممکن است هنگامی که در مخازن فلزی نگهداری می‌شود، بالاتر رود، پساب کارخانه‌های صنعتی نیز با توجه به داشتن مقادیر زیاد روی، آلوده به روی هستند (۳۴).

روش‌های متنوعی برای کاهش آلودگی‌های آب و حذف فلزات سنگین از آن وجود دارد که یکی از آن‌ها جذب با استفاده از جاذب‌های آلی و معدنی است (۱۱). در سال‌های اخیر برای حذف فلزات سنگین تمایل به استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت، در دسترس و با هزینه آماده‌سازی پایین به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافته است (۴ و ۲۳).

دیاتومیت ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ماده معدنی با منشأ زیستی که از بقایای اسکلت موجودات آبی به نام دیاتومه (جلبک تک‌سلولی دریایی) تشکیل شده است (۶). حضور سیلیکا در دیاتومیت ساختار منحصر به فرد

با توجه به بحران کمبود منابع آبی در کشور استفاده مجدد از آب‌های آلوده به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیرآلی به یکی از چالش‌های اساسی تبدیل شده است. فلزات سنگین به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و اثرات نامطلوب بر سلامتی انسان و جانداران، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست‌بوم دارند (۵ و ۸).

مس 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 (۵۰). سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت مجاز مس در آب آشامیدنی را کم‌تر از ۱/۵ تا ۲ میلی‌گرم در لیتر پیشنهاد کرده است (۲۸). غلظت بالای مس در بدن انسان منجر به ایجاد مشکلاتی مانند آسیب گسترده مویرگی، آسیب کبد، مشکلات گوارشی، کم‌خونی، اختلالات کلیه، تحریک سیستم عصبی و به دنبال آن افسردگی می‌شود (۴۲).

روی در مقادیر کم برای بدن ضروری است اما اگر غلظت روی در انسان از حد معمول آن که ۲ میلی‌گرم در روز است، فزونی یابد در کوتاه‌مدت

ذخایر زیادی از دیاتومیت در ایران در ناحیه آذربایجان، استان‌های خراسان جنوبی (مرکزیت بیرجند شهرستان سربیشه- بخش مود- روستای اسفزار) و زنجان یافت شده است. استفاده از دیاتومیت موجود در معادن ایران در حذف آلاینده‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی به‌طور گسترده بررسی نشده است. با توجه به این‌که رفتار جذب فلزات به‌وسیله جاذب‌های مختلف تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله ویژگی‌های ساختاری و نوع جاذب، درجه حرارت، غلظت، مدت‌زمان تماس بین جاذب و محلول حاوی آلاینده است (۳۱)، بنابراین هدف اصلی این پژوهش بررسی جذب عناصر مس و روی توسط دیاتومیت تحت تأثیر عوامل زمان تماس و دما می‌باشد، به‌علاوه پارامترهای ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) نیز محاسبه شده است.

مواد و روش‌ها

ماده معدنی دیاتومیت به‌عنوان جاذب فلزات سنگین مربوط به معدن بیرجند بود که از شرکت زرین خاک قاین تهیه شد و در آزمایشگاه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه تحقیقات انجام شد. برخی خصوصیات جاذب مانند ساختار بلورهای اجزای ترکیبی نمونه‌ها از روش پراش‌سنجی پرتوایکس^۱، طیف‌نگاری فلورسانس پرتوایکس^۲، ساختارشناسی نمونه‌ها با به‌کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳، ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع‌سازی با استات سدیم (۹) و سطح ویژه دیاتومیت با استفاده از روش سریش^۴ (۲) به‌وسیله پیری و سپهر (۲۰۱۷) مورد بررسی قرار گرفته است (۳۸).

استحکام، پایداری و مقاومت مناسب در برابر سایش را در آن ایجاد کرده است. فضاهای خالی (۹۰ تا ۸۰ درصد)، اندازه کوچک ذرات، سطح ویژه ۱۶ تا ۷۰ مترمربع بر گرم و ظرفیت جذب خوب، ازجمله ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی مناسب دیاتومیت است (۶). دیاتومیت به‌عنوان یک کانی سیلیکاتی با منشأ آلی دارای گروه‌های سیلانول است که این گروه‌های فعال تمایل زیادی برای واکنش با ترکیبات قطبی و سایر گروه‌ها دارند (۶). پژوهش‌های متعددی بر روی جذب فلزات سنگین مانند روی (۷)، کروم (۱۹)، کادمیم، مس و سرب (۲۷) از محلول‌های آبی توسط دیاتومیت با منشأهای مختلف در سراسر جهان انجام شده است.

نتایج جذب کادمیم، سرب، روی و کروم از محلول‌های آبی بر روی دیاتومیت منشأ گرفته از معدن مکزیک نشان داد که حداکثر ظرفیت دیاتومیت برای جذب کادمیم، مس، سرب و کروم به‌ترتیب ۰/۷۳، ۰/۲۳، ۰/۱۷ و ۰/۱۶ میلی‌اکی‌والان بر گرم به‌ترتیب در pH ۷، ۶، ۴ و ۴ می‌باشد (۱۶). بیلگین و تولون (۲۰۱۵) جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از دیاتومیت معدن آنکارا بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد که بیش‌ترین کارایی حذف سرب ۹۸٪ که در pH برابر ۶ و دمای ۲۵°C بود (۶). کریشه و همکاران (۲۰۰۴) در بررسی تأثیر دیاتومیت از معادن عمان در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده مشاهده کردند که حداکثر ظرفیت دیاتومیت برای جذب سرب، مس و کادمیم بر روی دیاتومیت به‌ترتیب ۲۴/۹، ۲۷/۶ و ۱۶/۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد (۲۷). شنگ و همکاران (۲۰۰۹) جذب سرب از محلول‌های آبی بر روی دیاتومیت را بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد که در $pH < 7$ جذب سرب به قدرت یونی محلول بستگی دارد و در pHهای کم‌تر از ۷ جذب سرب به‌صورت برون‌کره‌ای یا تبادل یونی می‌باشد (۴۴).

- 1- X-ray diffraction (XRD)
- 2- X-ray fluorescence (XRF)
- 3- Scanning electron microscopy (SEM)
- 4- Sears

بررسی سینتیک جذب: مقدار ۰/۱ گرم دیاتومیت در اندازه ۰/۱۵-۰/۱ میلی‌متر در لوله‌های آزمایش ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های مس و روی (از نمک‌های سولفات مس و سولفات روی) با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم (NaNO₃) با اسیدیته (pH) برابر ۶ افزوده شد و در زمان‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ ثانیه، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه و ۲، ۴، ۶ ساعت) هم زده و پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار مس و روی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300 AA) قرائت شد. به منظور بررسی رفتار سینتیکی جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت از مدل‌های سینتیکی مانند شبه درجه اول (۴۳)، شبه درجه دوم (۲۱)، ایلوویچ (۲۵) و دو ثابت (۲۲) استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱- مدل‌های سینتیکی.

Table 1. Kinetic models.

پارامترها	معادله	مدل
K ₁ : ثابت سرعت درجه اول (min ⁻¹)	(۱) $q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	درجه اول Pseudo-first order
K ₂ : ثابت سرعت درجه دوم (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(۲) $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	درجه دوم Pseudo-second order
α: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g ⁻¹ .min ⁻¹) β: ثابت سرعت جذب (mg g ⁻¹)	(۳) $q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Ln}(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Lnt}$	ایلوویچ Elovich
a: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g ⁻¹ .min ⁻¹) b: ثابت سرعت جذب (mg g ⁻¹)	(۴) $q_t = at^b$	تابع توانی Fractional power

ترمودینامیک جذب: مطالعات ترمودینامیکی در مقدار ۰/۱ گرم از دیاتومیت در محلول‌های مس و روی با غلظت اولیه ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با قدرت یونی ثابت ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم (NaNO₃) pH ثابت ۶±۰/۳ در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دماهای ذکر شده در دستگاه شیکرانکوباتور تکان داده شدند. برای جداسازی محلول رویی،

نمونه‌ها را به مدت ده دقیقه با دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه در سانتریفیوژ کرده و غلظت مس و روی را در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد و میزان جذب فلزات با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. معادلات لانگمیر (۱)، فروندلیچ (۱۷)، تمکین (۴۶) و دوینین-رادشکویچ (۱۴) برای برازش داده‌های جذب به کار برده شد (جدول ۲) و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید (۲۰).

جدول ۲- مدل‌های جذب.

Table 2. Sorption models.

پارامترها	معادله	مدل
در تمامی معادله‌های ذکر شده، C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده وزن q_e (mg L^{-1}); C_i غلظت اولیه جذب‌شونده (mg L^{-1}); q_e وزن جذب‌شونده در واحد وزن جذب‌کننده	(۵) $q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{M}$	
K_L : ضریب لانگمویر، نشانگر قدرت اتصال جذب‌شونده به ماده جاذب q_{\max} : حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر (mg g^{-1})	(۶) $q_e = \frac{(K_L C_e q_{\max})}{(1 + K_L C_e)}$	لانگمویر Langmuir
K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب	(۷) $q_e = K_F C_e^{1/n}$	فروندلیچ Freundlich
$RT/b=B$ و A ضرایب معادله تمکین	(۸) $q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$	تمکین Temkin
q_e تعریف قبلی (mol g^{-1}), ثابت β : مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), q_m : حداکثر ظرفیت جذب, ε : پتانسیل پلانی (J mol^{-1}) از رابطه ۱۰ محاسبه می‌شود (۱۳), R : ثابت گازها (8.314) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T : دما (K), C_e : غلظت تعادلی (mol L^{-1}), طبق این مدل تغییرات $\ln q_e$ در مقابل ε^2 کشیده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب β قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با استفاده از رابطه قابل تخمین است (۱۲).	(۹) $q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ (۱۰) $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ (۱۱) $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$	دوبینین-رادوشکویچ Dubinin-Radushkevich

(رابطه ۱۴). هرچه مقدار این ضریب به یک نزدیک‌تر
باشد، نشان‌دهنده برازش بهتر با مدل موردنظر است.

$$R^2 = \frac{\sum(q_{\text{mod}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2}{\sum(q_{\text{mod}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2 + \sum(q_{\text{mod}} - q_{\text{exp}})^2} \quad (14)$$

که در آن، q_{mod} و q_{exp} به ترتیب مقدار عنصر جذب
شده (میلی‌گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از
آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و q_{exp}
نشان‌دهنده میانگین عنصر جذب‌شده در آزمایش
می‌باشد. برای برازش بهتر بین نتایج حاصل از
آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل، از خطای
استاندارد (SE) استفاده شد:

$$SE = \left(\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}}}{n-2} \right)^{0.5} \quad (15)$$

که در آن، q_{mod} و q_{exp} همانند رابطه ۱۳ و n تعداد
سری غلظتی می‌باشد.

پارامترهای ترمودینامیکی فرایند از رسم منحنی
 $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ محاسبه شد (رابطه ۱۲). 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 ۱۳ محاسبه
شد:

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

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) \quad (13)$$

برازش معادلات با استفاده از برنامه Solver در
اکسل انجام شد و پارامترهای هر یک از معادلات
محاسبه شد. برای بررسی برازش بهتر مدل‌ها با
داده‌های جذب از ضریب تبیین (R^2) استفاده شد

نتایج و بحث

دیاتومیت از اکسید سیلیس (SiO_2) تشکیل شده است و شامل درصد کمی از اکسیدهای آلومینیوم، آهن، منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌باشند.

ویژگی‌های دیاتومیت: جدول ۳ نتایج تجزیه شیمیایی دیاتومیت با استفاده از طیف‌نگار فلورسانس پرتوایکس را نشان می‌دهد. بیش‌ترین ترکیب

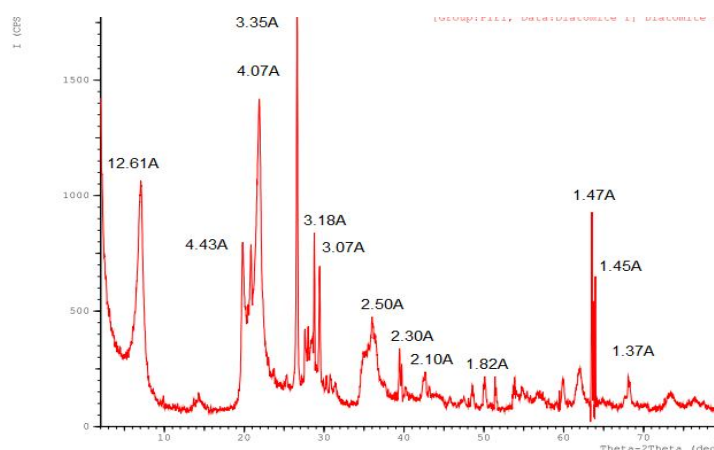
جدول ۳- تجزیه شیمیایی دیاتومیت.

Table 3. Chemical analysis of diatomite.

CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب
1.3	0.5	1.0	1.5	1.5	10.6	73.2	مقدار(%)

کریستوبالیت باشد، به‌علاوه پیک‌ها در محدوده $19/76$ و $26/56$ درجه 2θ مربوط به SiO_2 به شکل کوارتز می‌باشد.

شکل ۱ الگوی پراش‌سنجی پرتوایکس دیاتومیت را نشان می‌دهد. پیک‌ها در محدوده $21/8$ و $35/82$ درجه 2θ می‌تواند به‌علت حضور SiO_2 به شکل



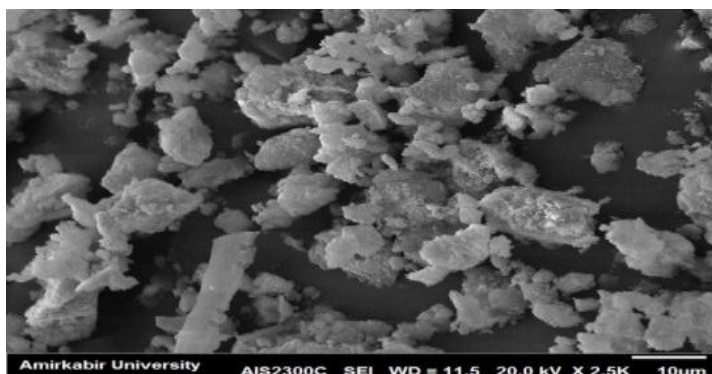
شکل ۱- الگوی پراش‌سنجی پرتوایکس دیاتومیت.

Figure 1. XRD pattern of the diatomite.

ذرات دیاتومیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی در شکل ۲ نشان داده شده است، دیاتوم‌های با اسکلت خارجی به شکل بیضی^۱ و گرد^۲ غالب می‌باشند.

کانی‌های کریستوبالیت و کوارتز پلی‌مورف‌های سیلیکا هستند. الگوی پراش‌سنجی پرتوایکس دیاتومیت در شکل ۱ شباهت زیادی با الگوی گزارش‌شده برای دیاتومیتی از چین دارد (۴۴). برخی پژوهشگران دیگر گزارش کردند که بیش‌ترین جزء ترکیبی دیاتومیت، اوپال ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (2θ) در محدوده 22 تا 33 می‌باشد (۲۹). مورفولوژی سطح

1- Pennate
2- Centric



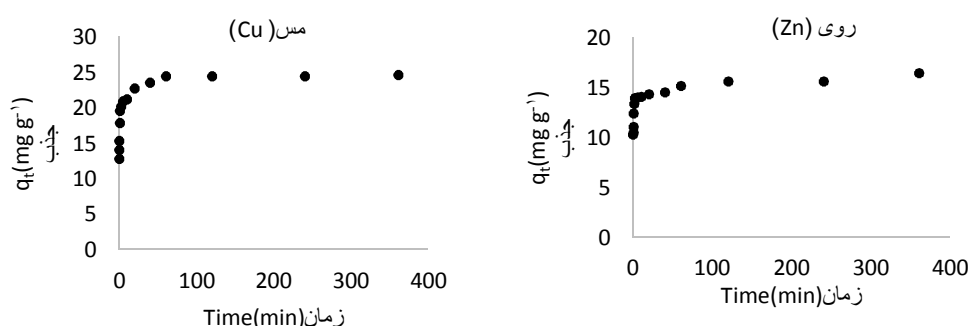
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی دیاتومیت.

Figure 2. Scanning electron micrograph of diatomite.

از دیاتومیت از معدن سربیا میزان CEC را ۵۰ (سانتی مول بر کیلوگرم) گزارش کردند (۳۶). سیستیک جذب روی و مس به وسیله دیاتومیت: با افزایش زمان تماس میزان جذب مس و روی بروی دیاتومیت افزایش یافت (شکل ۳) و زمان لازم برای ایجاد تعادل بین فلز جذب شده روی دیاتومیت و مقدار باقی مانده در محلول برای فلزات مورد مطالعه مس و روی به ترتیب حدود ۴۰ و ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. با گذشت زمان، سرعت جذب کاهش و بعد از زمان تعادل، مقدار جذب فلزات ثابت شد. در فرایند جذب، در ابتدا سایت های جذب بسیاری بر روی سطح جاذب وجود دارد، بنابراین هیچ رقابتی بین یون های فلزی برای سایت های جذب رخ نمی دهد، اما با گذشت زمان، سایت های قابل دسترس برای جذب یون های دیگر محدود شده و به دلیل نیروی دافعه بین یون های فلزی در سطح جاذب و یون های موجود در محلول، جذب بیشتر یون های فلزی محدود می شود (۳۷).

بیوپلیمر دیاتومیت از رسوب اسکلت جلبک های تک سلولی به نام دیاتوم با بیش از ۱۰۰۰۰ گونه مختلف تشکیل شده است، هر یک از گونه ها دارای شکل هایی مجزا و اندازه هایی کم تر از ۵ میکرون و بیش تر از ۱۰۰ میکرون هستند. بسیاری از گونه های دیاتومه به مناطقی با pH، شوری و مواد غذایی خاص محدود می شوند (۴۰). در بررسی تأثیر دیاتومیت از منابع اردن برای حذف فلزات سنگین از آب های آلوده مورفولوژی سطح دیاتومیت را بیضی و گرد گزارش کردند (۲۷).

سطح ویژه دیاتومیت با استفاده از روش سریز و ظرفیت تبادل کاتیون (CEC) آن به ترتیب ۵۵ (مترمربع بر گرم) و ۸۰ (سانتی مول بر کیلوگرم) تعیین شد. مکانیسم اصلی جذب، در حذف کاتیون ها به وسیله دیاتومیت در تبادل کاتیون های قابل تبادل مانند کلسیم، منیزیم، پتاسیم و سدیم دخیل است (۳۶). پژوهشگران مقادیر متفاوت CEC برای دیاتومیت از معادن دیاتومیت مناطق مختلف گزارش کردند، به طوری که در بررسی حذف سزیم با استفاده



شکل ۳- اثر زمان تماس در میزان جذب مس و روی.

Figure 3. Effect of time on sorption of Zn and Cu.

دیاتومیت برازش بهتری با مدل شبه درجه دوم و زمان تعادل را ۱۲۰ دقیقه گزارش کردند (۷). در بررسی جذب فلزات سنگین مس، آهن، منگنز و کروم از محلول‌های آبی به‌وسیله نانودیاتومیت مشاهده کردند که سینتیک جذب فلزات از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند (۳۹). ابراهیم و همکاران (۲۰۱۲) در حذف فلزات سنگین کادمیم، سرب، روی، مس و نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از دیاتومیت اصلاح‌شده با اسید مشاهده کردند که زمان تعادل کادمیم و روی ۱۵ دقیقه، مس ۳۰ دقیقه و نیکل و سرب ۶۰ دقیقه می‌باشد (۲۴). سیکویی و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی جذب کروم از محلول‌های آبی مشاهده کردند که با افزایش زمان تماس کارایی جذب بیشتر شده و مدل سینتیک درجه دو برازش بهتری با داده‌های جذب نشان داد (۲۶).

نتایج حاصل از برازش داده‌های جذب فلزات مس و روی به‌وسیله دیاتومیت بر روی مدل‌های سینتیک در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مدل شبه درجه دوم با داشتن R^2 بالا اول (۰/۸۵ - ۰/۸۳)، ایلویچ (۰/۹۴ - ۰/۹۲) و R^2 و SE پایین نسبت به شبه درجه تابع‌نمایی (۰/۹۰ - ۰/۸۳) برازش بهتری بر داده‌های سینتیک نشان داده است.

مقایسه مقدار ضرایب سرعت k_1 و k_2 برای مس و روی نشان داد که سرعت جذب سطحی مس بیش‌تر از روی بر روی دیاتومیت است (جدول ۴). همچنین مقدار جذب (q_e) عناصر مس و روی از معادله شبه درجه دوم به ترتیب ۲۲ و ۱۵ میلی‌گرم بر گرم بود که بیانگر ظرفیت جذب بالای مس در مقایسه با روی می‌باشد. برخی پژوهشگران در بررسی سینتیک جذب روی از محلول‌های آبی به‌وسیله

جدول ۴- پارامترهای سینتیک جذب مس و روی توسط دیاتومیت.

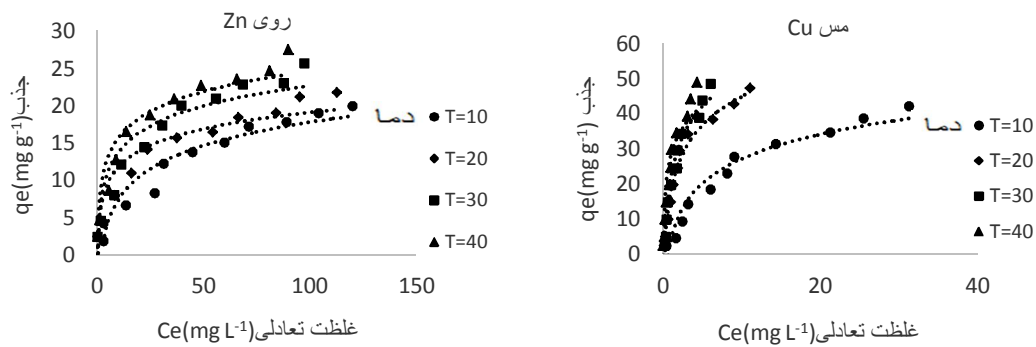
Table 4. Kinetic parameters the sorption of Cu and Zn by diatomite.

مدل سینتیکی	پارامتر مدل	مس (Cu)	روی (Zn)
شبه درجه اول pseudo-first order	K_1 ثابت سرعت درجه اول (g/mg.min)	6.83	6.14
	q_e (mg/g) میزان جذب	20.57	14.15
	R^2	0.85	0.83
	SE	1.27	0.94
شبه درجه دوم Pseudo-second order	K_2 ثابت سرعت درجه دوم (g/mg.min)	0.42	0.40
	q_e (mg/g) میزان جذب	21.69	15.28
	R^2	0.96	0.95
	SE	0.63	0.65
ایلوویچ Elovich	α ثابت سرعت جذب اولیه	2.58E+07	2.62E+05
	β ثابت سرعت جذب	1.08	0.97
	R^2	0.94	0.92
	SE	0.85	0.77
تابع توانی Fractional power	a ثابت سرعت جذب اولیه	18.58	11.66
	b ثابت سرعت جذب	0.05	0.09
	R^2	0.83	0.90
	SE	0.83	1.14

افزایش دما بر جذب روی و مس بر روی دیاتومیت: می‌شود (۱۰). Xu و همکاران (۲۰۰۸) وابسته بودن جذب نیکل به دما را به وسیله مونت موری لونیت گزارش کردند (۵۱).

با توجه به این که با افزایش دما جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت بیش تر شده است احتمال دارد با افزایش دما انرژی جنبشی ذرات جاذب افزایش یافته و بنابراین فرکانس برخورد بین جاذب و جذب شونده افزایش یافته و در نتیجه منجر به افزایش جذب می‌گردد (۳).

شکل تأثیر دمای واکنش بر میزان جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس مقدار جذب هر دو فلز توسط دیاتومیت افزایش می‌یابد (شکل ۴). شنگ و همکاران (۲۰۰۹) در بررسی جذب سرب به وسیله دیاتومیت از محلول‌های آبی مشاهده کردند که با افزایش دما میزان جذب سرب بر روی دیاتومیت افزایش می‌یابد (۴۴). هم‌چنین بیان کردند که سرب همراه با مولکول‌های آب بوده و برای جذب شدن بر روی دیاتومیت با



شکل ۴- جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت در دماهای مختلف (T).

Figure 4. Sorption of the Cu and Zn by diatomite in different temperature.

هم‌دماهای جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. در واقع هم‌دمای جذب چگونگی فعل‌وانفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را در یک دمای مشخص تشریح می‌کند. بنابراین همواره به‌عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب می‌باشد. برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت در دماهای مختلف با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین- رادوشکوویچ در جدول ۵ آورده شده است. معادله لانگمویر با داشتن ضریب تبیین (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) کم در مقایسه با مدل‌های دیگر برازش بهتری با داده‌های جذب مس و روی دارد (جدول ۵).

مقدار ضریب q_{max} برای جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس به ترتیب از ۵۶ به ۶۵ (میلی‌گرم بر گرم) (۱۶٪) و ۲۶ به ۲۹ (میلی‌گرم بر گرم) (۱۱٪) افزایش یافت. مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر (K_L) با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس برای جذب مس در حضور دیاتومیت از ۰/۰۹ به ۰/۶۹ (لیتر بر میلی‌گرم) و برای جذب روی از ۰/۰۲ به ۰/۰۸ (لیتر بر میلی‌گرم) افزایش یافت (جدول ۵).

میزان جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت علاوه بر شرایط آزمایش به نوع فلز نیز بستگی دارد که این برهمکنش‌ها می‌تواند به دلیل تفاوت در شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی باشد که با افزایش آن‌ها میزان جذب افزایش می‌یابد (۴۱). نکته قابل توجه در جذب، مقدار الکترونگاتیویته فلز می‌باشد، هرچه الکترونگاتیویته فلز بالا باشد، تمایل فلز به جذب بیشتر بوده و جذب فلز با قدرت بیشتری رخ می‌دهد. الکترونگاتیویته مس و روی به ترتیب ۱/۹۰ و ۱/۶۵ می‌باشد که بیانگر جذب قوی مس در مقایسه با روی است (۳۲).

علاوه بر این، هرچه شعاع هیدراته کوچک‌تر باشد، سرعت جذب بیشتر و جذب راحت‌تر صورت می‌گیرد. مقایسه شعاع هیدراته یون‌های مس (۴/۱۹) آنگستروم) و روی (۴/۳۰ آنگستروم) نیز نشان می‌دهد که با توجه به بیشتر بودن شعاع هیدراته در روی، فرآیند جذب روی توسط جاذب کندتر و جذب مس سریع‌تر می‌باشد (۴۹) چون فرآیند جذب فلز شامل انتقال یون‌های فلزی از توده محلول به سوی جاذب و جذب فلز روی سطح جاذب است. این نتایج موافق با نتایج مطالعه Merdy و همکاران (۲۰۰۲) است (۳۳).

جدول ۵- پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین- رادشکوویچ در دماهای مورد مطالعه.

Table 5. Parameters of the Langmuir, Freundlich and D-R equations parameters in different temperature.

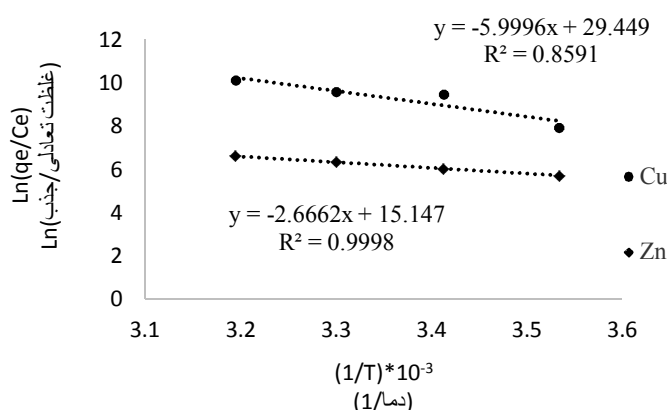
Zn روی				Cu مس				پارامتر مدل	مدل ایزوترمی
دما (T)=40	دما (T)=30	دما (T)=20	دما (T)=10	دما (T)=40	دما (T)=30	دما (T)=20	دما (T)=10		
°C				°C					
29.46	28.91	27.56	26.84	65.12	64.36	56.28	56.04	$q_{max}(mg\ g^{-1})$ حداکثر جذب	
0.08	0.05	0.04	0.02	0.69	0.43	0.41	0.09	$K_L (L\ mg^{-1})$ ضریب لانگمویر	لانگمویر Langmuir
0.98	0.98	0.96	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	R^2	
0.15	0.14	0.12	0.03	0.25	0.22	0.21	0.03	SE (خطای استاندارد)	
5.90	4.49	4.11	2.02	23.70	18.54	16.52	7.20	$K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1})$ ظرفیت جذب	
0.34	0.38	0.36	0.49	0.50	0.54	0.46	0.52	1/n شدت جذب	فروندلیچ Freundlich
0.97	0.98	0.99	0.97	0.96	0.96	0.92	0.96	R^2	
1.40	1.13	0.76	1.12	3.08	3.29	4.32	2.75	SE (خطای استاندارد)	
4.04	3.90	3.35	3.03	13.42	12.48	11.73	10.08	B ضریب معادله	
4.76	3.34	3.12	1.95	9.19	5.85	4.58	1.48	A ضریب معادله	تمکین Tempkin
0.91	0.89	0.91	0.71	0.96	0.96	0.98	0.94	R^2	
2.84	2.77	2.20	2.73	10.72	3.12	2.35	3.69	SE (خطای استاندارد)	
0.40	0.38	0.32	0.31	1.17	1	0.87	0.77	$q_D (mmol\ g^{-1})$ حداکثر ظرفیت جذب	
0.03	0.04	0.03	0.07	0.01	0.01	0.01	0.02	$\beta (mol^2\ J^{-2})$ متوسط انرژی آزاد جذب	دوبینین- رادوشکوویچ
4.08	3.54	4.08	2.67	7.07	7.07	7.07	5	E (KJmol ⁻¹) انرژی جذب	D-R
0.97	0.96	0.95	0.95	0.97	0.93	0.93	0.99	R^2	
1.42	1.36	1.67	1.16	2.63	2.15	1.87	1.64	SE (خطای استاندارد)	

انرژی جذب (E) در مدل دوپینین- رادوشکویچ در صورتی که کم‌تر از ۸ باشد جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی و اگر در محدوده ۸ تا ۱۶ باشد، جذب یون فلزی توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون صورت می‌گیرد (۳۰). متوسط انرژی آزاد جذب در جذب عناصر مس و روی کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول به‌دست آمد، بیانگر این است که جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب فلزات مس و روی به‌وسیله دیاتومیت محسوب می‌شود.

پارامترهای ترمودینامیک: پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) در فرایند جذب مس و روی به‌وسیله دیاتومیت در جدول ۵ آورده شده است. آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) براساس معادله وانت‌هوف و با رسم نمودار $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ به‌دست می‌آید (شکل ۵).

مقادیر ضریب فروندلیچ (K_F) که نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب است؛ برای جذب مس و روی با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب از ۷ به $5 \text{ (mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n} \text{ kg}^{-1})$ و از ۲ به $5 \text{ (mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n} \text{ g}^{-1})$ افزایش یافت. پارامتر $1/n$ با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس برای جذب مس از ۰/۵۲ به ۰/۵۰ و برای جذب روی از ۰/۴۹ به ۰/۳۴ کاهش یافت (جدول ۴) که بیانگر افزایش شدت جذب هر دو فلز با افزایش دما می‌باشد. با کاهش $1/n$ در یک غلظت تعادلی مقدار بیش‌تری از فلز جذب می‌شود (۳۵). هم‌چنین مقدار $1/n$ کم‌تر از ۱ (یا n بین ۱ تا ۱۰) نشان‌دهنده جذب مطلوب و سودمند است (۳۵). ضرایب مدل تمکین (A و B) نیز با افزایش دما روند مشابه افزایشی نشان دادند.

برای اطلاع از نوع جذب، از هم‌دمای دوپینین- رادوشکویچ استفاده می‌شود (۳۰). مقادیر پارامتر



شکل ۵- منحنی $\ln(q_e/C_e)$ در برابر $1/T$ برای جذب مس و روی به‌وسیله دیاتومیت.

Figure 5. Plots of $\ln(q_e/C_e)$ vs. $1/T$ for sorption of Cu and Zn on diatomite.

از جمله مس، آهن، منگنز و کروم (۳۹) و سرب (۶) نیز فرایند حذف فلزات سنگین مورد مطالعه به‌وسیله دیاتومیت را فرایندی گرماگیر گزارش کردند.

مقدار مثبت ΔH برای مس و روی به‌ترتیب ۰/۷۲ و ۰/۳۲ نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب این دو فلز به‌وسیله دیاتومیت است (جدول ۶). برخی پژوهشگران دیگر در بررسی حذف برخی فلزات

جذب را نشان می‌دهد (۱۸). تغییرات منفی انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب مس و روی توسط دیاتومیت به صورت خودبه‌خودی است و با افزایش دما انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده است و در نتیجه میزان خودبه‌خودی بودن واکنش افزایش می‌یابد (۱۵).

هم‌چنین مقدار مثبت ΔS نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در سطح جامد- محلول در طی عمل جذب می‌باشد، مقدار ΔS برای هر دو فلز مثبت به دست آمد. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) ماهیت خودبه‌خودی بودن فرایند جذب و مقادیر مثبت انرژی آزاد گیبس نیز ماهیت غیرخودبه‌خودی بودن فرایند

جدول ۶- پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند جذب مس و روی بر روی دیاتومیت.

Table 6. Thermodynamic parameters for the sorption of Cu and Zn on diatomite.

فلز	دما °C	انرژی آزاد گیبس (ΔG) KJ mol ⁻¹	آنترپی (ΔS) KJ mol ⁻¹	آنتالپی (ΔH) KJ mol ⁻¹
مس Cu	10	-19	0.004	0.72
	20	-23		
	30	-24		
	40	-26		
روی Zn	10	-13	0.002	0.32
	20	-15		
	30	-16		
	40	-17		

می‌یابد و مقادیر مثبت ΔH ، ΔS و مقدار ΔG بین ۰ و ۲۰- کیلو ژول بر مول به دست آوردند، جذب سرب نیز از یک فرایند گرماگیر، فیزیکی و خودبه‌خودی پیروی می‌کرد (۶). پیری و سپهر در بررسی جذب سرب و کادمیم از محلول‌های آبی به وسیله دیاتومیت یکسان از معدن بیرجند فرایند جذب کادمیم و سرب را گرماگیر، خودبه‌خودی و فیزیکی گزارش شده است (۳۸).

نتیجه‌گیری کلی

نتایج این پژوهش نشان داد زمان تعادل جذب مس و روی به وسیله دیاتومیت به ترتیب در ۴۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه می‌باشد و جذب مس و روی در زمان‌های مورد مطالعه با مدل سینتیکی شبه درجه دوم

در صورتی که در یک فرایند جذب مقدار ΔG بین ۰ و ۲۰- کیلوژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرایند فیزیکی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار ΔG بین ۸۰- و ۴۰۰- کیلوژول بر مول باشد، جذب شیمیایی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (۴۵). کالیسکن و همکاران (۲۰۱۱) در بررسی جذب روی بر روی دیاتومیت مقادیر مثبت ΔH ، ΔS و مقدار ΔG بین ۰ و ۲۰- کیلوژول بر مول به دست آوردند و بیان کردند که جذب روی به وسیله دیاتومیت از یک فرایند گرماگیر، فیزیکی و خودبه‌خودی پیروی می‌کند (۷). در بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از دیاتومیت معدن آنکارا نتایج نشان داد که با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب افزایش

با داده‌های جذب در دماهای مختلف نشان داد. با توجه به ثابت‌های ترمودینامیکی (ΔH و ΔS , ΔG) مشخص شد که فرایند جذب مس و روی به‌وسیله دیاتومیت فرایندی گرماگیر، خودبه‌خودی و فیزیکی است. بنابراین می‌توان از دیاتومیت به‌عنوان یک جاذب قابل‌دسترس و مقرون‌به‌صرفه برای جذب مس و روی از آب‌های آلوده استفاده کرد.

برازش بهتری نشان داد. پارامترهای مدل‌های جذب با افزایش دمای واکنش روند افزایشی برای هر دو فلز سنگین نشان داد و میزان جذب فلز مس در مقایسه با روی به‌وسیله دیاتومیت بیش‌تر بود. هم‌دمای جذب لانگمویر با داشتن ضریب رگرسیون (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) کم نسبت به مدل‌های فروندلیچ، تمکین، دوپینین - رادشکوچ برازش بهتری

منابع

1. Aivalioti, M., Vamvasakis, I., and Gidaracos, E. 2010 BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *J. Hazard Mater.* 178: 136-143.
2. Al-Degs, A., Kharasheh, M.A.M., and Tutunji, M.F. 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Res.* 35: 3724-3728.
3. Allinor, I.J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel.* 86: 853-857.
4. Babel, S., and Kurniawan, T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. A review. *J. Hazard. Mater.* 97: 219-243.
5. Benjamin, M.M., Hayes, K.F., and Leckic, J.O. 1982. Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation. *Res. J. WPCF.* 54: 11. 1472-1481.
6. Bilgin, M., and Tulun, S. 2015. Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics. *Biotechnol Biotechnol Equip.* 29: 4. 696-704, DOI: 10.1080/13102818.2015.1039059.
7. Caliskan, N., Kul, A.R., Alkan, S., Sougut, E.G., and Alacabey, I. 2011. Adsorption of zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 193: 27-36.
8. Cay, S., Uyanik, A., and Ozasik, A. 2004. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *J. Sep. Purif. Technol.* 38: 273-280.
9. Chapman, H.D. 1965. Cation Exchange Capacity by ammonium saturation. In: C.A. Black (ed.). *Methods of Soil Analysis. Agron. Part II, No. 9, Am. Soc. Agron.*
10. Chen, C.L., and Wang, X.K. 2006. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind. Eng. Chem.* 45: 9144-9149.
11. Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G., and Sinan, F. 2011. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *J. Environ. Chem. Ecotox.* 4: 5. 91-102.
12. Curses, A., and Bayrakceken, S. 1995. Adsorption of CTAB a lignite-aqueous solution interface. *Fuel process.* 45: 75-84.
13. Dang, V.B., 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. *Bioresour Technol.* 1100: 1. 211-219.
14. Dubinin, M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem Rev.* 60: 235-241.
15. Eser, A., Nüket Tirtom, V., Aydemir, T., Becerik, S., and Dinçer, A. 2012. Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chem. Eng. J.* 210: 590-96.
16. Flores-Cano, J.V., Layva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., and Mendoza-Barron. 2013. Adsorption of heavy metals on diatomite: Mechanism and effect of operating variables. *Adsorpt Sci. Technol.* 213: 31. 275-291.

17. Freundlich, H.M.F. 1906 Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57: 385-471.
18. 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. *J. Environ. Chem. Eng.* 2: 1. 239-259.
19. Guru, M., Venedik, D., and Murathan. 2008. Removal of trivalent chromium from water using low-cast natural diatomite. *J. Hazard. Mater.* 160: 2-3. 318-23.
20. Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.* 147: 381-394.
21. Ho, Y.S., and McKay, G. 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health.* 34: 1179-1204.
22. Ho, Y.S., and McKay, G. 2002. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science and Technology.* 20: 797-815.
23. 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. *Inter. J. Geomate.* 2: 2. 227-234.
24. Ibrahim, S.S., Ibrahim, H.S., Ammar, N., Abdel Ghafar, H.H., Jamil, T.S., and Farahat, M. 2012. Applicability of Egyptian diatomite for uptake of heavy metals. *Desalin water treats.* Pp: 1-8.
25. Juang, R.S., and Chen, M.L. 1997. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 813-820.
26. Khashei Siuki, A., Shahidi, A., Taherian, P., and Zeraatkar, Z. 2017. Exploring the possibility of removing chromium(IV) from aqueous solution using zeolite clinoptilolite. *J. Water Soil Cons.* 24: 4.
27. Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y., and Meminn. 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chem. Engin.* 99: 177-184.
28. Larous, S., and Meniai, A.H. 2012. Removal of copper (II) from aqueous solution by agricultural by-products-sawdust. *Energy Procedia.* 18: 915-923.
29. Li, X.W., Li, X.X., and Wang, G.C. 2007. Surface modification of diatomite using polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, 102, 140-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014>.
30. Malik, U.R., Nasany, S.M., and Subhani, M.S. 2005. Sorption potential of sunflower stern for Cr (III) ions from aqueous solution and its kinetic and thermodynamic profile. *Talanta.* 66: 166-173.
31. Malkoc, E., and Nuhoglo, Y. 2005. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *J. Hazard. Mater.* 127: 1-3. 120-8.
32. McKay, G., and Porter, J.F. 1997. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69: 309-320.
33. Merdy, P., Guillon, E., Dumonceau, J., and Aplincourt, M. 2002. Spectroscopic study of copper (II)- wheat straw cell wall residue surface complexes. *Environ Sci Technol.* 36: 1728-1733.
34. Mohammadi, H., and Eslami, A. 2007. Quantity and quality of special wastes in Zanjan province. Research report. Zanjan Department of Environment. 1: 51-56.
35. Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., and Das, S.K. 2008. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. *J. Coll. Interf. Sci.* 325: 48-56.
36. Nenadović, S., Kljajević, Lj., Marković, S., Omerašević, M., Jovanović, U., Andrić, V., and Vukanac, I. 2015. Natural Diatomite (Rudovci, Serbia) as Adsorbent for Removal Cs from Radioactive Waste Liquids. *Sci. Sinter.* 47: 299-309.

37. Orumwense, F.O. 1996. Removal of lead from water by adsorption on a kaolintic clay. *Chem. Tech. Biotechnol.* 65: 363-369.
38. Piri, M., and Sepehr, E. 2017. The feasibility of using of diatomite for removal of lead and cadmium from aqueous solutions by batch system. 10.22059/ijswr.2017.224958.667613, Iran. *J. Soil Water Res.* 49: 125-134. (In Persian)
39. Seifpanahi Shabani, K.S., Doulati Ardejani, F., Badii Ebrahim K., and Olya, M. 2013. Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems. *Arab. J. Chem.* Pp: 1-20.
40. Selim, A.Q., El-Midany, A.A., and Ibrahim, S.S. 2010. Microscopic evaluation of diatomite for advanced applications: Case study. *JOTSE.* 3: 2174-2181.
41. Sengil, I.A., and Özacar, M. 2009. Competitive biosorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *J. Hazard. Mater.* 166: 2-3. 1488-1494.
42. Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S.D., and Sivanesan, S. 2011. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 266: 1. 63-71.
43. Shawabkeh, R.A., and Tununji, M.F. 2003. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Appl. Clay Sci.* 24: 111-120.
44. Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., and Wang, X. 2009. Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 339: 159-166.
45. Sun, Y.B., Sun, G.H., Xu, Y.M., Wang, L., Lin, D.S., Liang, X.F., and Shi, X. 2012. Insitu stabilization remediation of cadmium contaminated soils of wastewater irrigation region using sepiolite. *J. Environ. Sci. China.* 24: 10. 1799-1805.
46. Temkin, M.I. 1941. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non-homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chem.* 15: 296-332.
47. Veli, S., and Alyuz, B. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *J. Hazard. Mater.* 149: 226-233.
48. World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed.; WHO: Geneva, Switzerland, 2011; Pp: 155-202.
49. Xiao, B., and Thomas, K.M. 2004. Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon. *Langmuir.* 20: 11. 4566-4578.
50. 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.
51. Xu, D., Zhou, X., and Wang, X.K. 2008. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Appl. Clay Sci.* 39: 133-141.



Adsorption of Cu and Zn from aqueous solutions on diatomite: The kinetic and thermodynamic

*M. Piri¹, E. Sepehr², A. Samadi³, Kh. Farhadi⁴ and M. Alizadeh Khaledabad⁵

¹Ph.D. Graduate, Dept. of Soil Science, Urmia University, ²Associate Prof., Dept. of Soil Science, Urmia University, ³Professor, Dept. of Soil Science, Urmia University, ⁴Professor, Dept. of Chemistry, Urmia University, ⁵Professor, Dept. of Food Industry, Urmia University

Received: 04.27.2019; Accepted: 12.04.2019

Abstract

Background and Objectives: Heavy metals enter the environment through the discharge of industrial wastewater and urban wastewater. Zinc (Zn) and copper (Cu) are considered as an essential element for life and act as micronutrients when present in trace amounts, but at high concentrations they cause environmental problems. There are several method to remove the heavy metals from aqueous solutions, one of which is adsorption using inexpensive inorganic sorbents.

Materials and Methods: The raw diatomite as a sorbent for removal of Cu and Zn was supplied from Birjand mine. In this study, batch experiments were conducted for evaluation of the kinetic and thermodynamic adsorption of Cu and Zn from aqueous solutions by diatomite. The kinetic parameters of metal ions sorption by diatomite (0.1g) were determined with 25mL solutions containing 100 mg L⁻¹ Cu and Zn concentrations at 0, 10, 20, 30, 40, 50 sen 2, 5, 10, 20, 40, 60 min 2, 4, 6 hr at (at background solution 0.03 mol L⁻¹ NaNO₃). For thermodynamic studies the solutions were stirred in a thermally controlled shaker at 10, 20, 30 and 40 °C. The adsorption behavior of heavy metals (Cu and Zn) in different time was conducted by pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and fractional power models. Also, Freundlich, Langmuir, Tempkin, Dubinin-Radushkevich isotherms models have also been used to the equilibrium adsorption at data 10, 20, 30 and 40 °C.

Results: The results showed that the adsorption capacity of diatomite increased with increasing contact time. The time required creating equilibrium between the adsorbed metals on the solid surface and the fraction remaining in the solution for Cu and Zn were 40 and 120 minutes, respectively, and the amount sorption of Cu was more than Zn by diatomite. The maximum adsorption of Cu and Zn (q_{max}) by diatomite at 20 °C was 56 and 27 mg g⁻¹, respectively. Among adsorption kinetic models, pseudo-second-order model was better fitted for experimental data ($R^2=0.99$). The values of adsorption by diatomite, increased with increasing temperature, the adsorption data were well fitted with Langmuir (R^2 : 0.96-0.99). The thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) indicated that the adsorption of Cu and Zn ions were feasible, spontaneous and endothermic at 10-40 °C. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich isotherm values indicated probably physical sorption reaction of the metals by the sorbent ($E < 8$ kJ mol⁻¹).

Conclusion: Considering the presence of heavy metals in contaminated water and the importance of their removal, administration of diatomite as one of the cheap and accessible absorbents can be effective in the removal of heavy metals from contaminated industrial water sources, especially Cu and Zn.

Keywords: Cu, Diatomite, Kinetic, Sorption, Zn

* Corresponding Author; Email: ma.piri@urmia.ac.ir

