

## اندازه گیری ظرفیت جذب و پارامترهای ترمودینامیکی حذف مس دو ظرفیتی از محلول های آبی توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا- نانو لوله کربنی

ایمان مباشرپور<sup>۱\*</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۲</sup>، هادی برزگر بفرؤئی<sup>۳</sup>، محسن ابراهیمی<sup>۴</sup>

۱. هیات علمی، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج (iman.mobasherpour@gmail.com)

۲. هیات علمی، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج (kesalahi@yahoo.com)

۳. دانشجوی دکتری، دانشکده مواد، دانشگاه تربیت مدرس تهران (hadi.merc@gmail.com)

۴. دانشجو کارشناسی ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج (ebrahimi186@yahoo.com)

### چکیده

حضور فلزات سنگین در پسماند و فاضلاب های روان یکی از مشکلات اساسی است که باعث بروز مشکلات شده و بر روی سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان تاثیر می گذارد. حذف فلزات سنگین به وسیله فرآیند جذب و رسوب دهی به عنوان سازوکارهای عمومی کاهش آسیب ناشی از فلزات سنگین مورد توجه است. در این پژوهش امکان ارزیابی حذف یون  $Cu^{2+}$  از محلول های آبی به وسیله نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی از دیدگاه ترمودینامیکی بررسی شد. نتایج نشان داد که اطلاعات تعادلی جذب به دست آمده، از مدل فرندلیش بهتر از مدل های لانگمیر و DKR پیروی می کنند و بیشینه ظرفیت جذب به دست آمده به وسیله مدل تک دمای جذب فرندلیش برابر با  $17/20$  میلی گرم بر گرم است. عامل های گوناگون ترمودینامیک، چون  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  محاسبه شد. عامل های ترمودینامیکی اندازه گیری شده در سیستم جذب در نظر گرفته شده، نشان داد که فرآیند جذب به صورت طبیعی خودبخود و گرماگیر می باشد.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۲ آذر ۹۰

دریافت پس از اصلاح: ۳۱ فروردین ۹۱

پذیرش نهایی: ۵ اردیبهشت ۹۱

کلمات کلیدی:

نانو کامپوزیت

گاما آلومینا

نانو لوله کربنی

$Cu^{2+}$

حذف

ایزوترم جذب

\* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

فلزات سنگین در نتیجه فرسایش طبیعی خاک، فوران های ولکانیک، بارش های اتمسفریک، تخلیه پساب حاصل از صنایع گوناگون (از جمله صنایع ذوب فلز، آبکاری، تولید و مصرف مواد حاوی فلزات، کاغذسازی، رنگرزی، دباغی، ...) و فعالیت هایی همچون کال کنی، نیروگاه ها و ... به اکوسیستم آبی وارد می شوند.

حضور فلزات سنگین در پساب ها و فاضلاب ها، یکی از مسایل اساسی است که باعث بروز مشکل شده و بر سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان اثر می گذارد. به همین علت قوانین استاندارد و سخت گیرانه ای برای کنترل محیط زیست وضع شده است. فاضلاب صنعتی و شهری، اغلب دارای کاتیون های فلزی است که می توانند برای زندگی جانداران آبی و سلامت بشر مفید باشند، اما مقدار بیشتر برخی از آن ها، همواره اثر مخرب و جبران ناپذیری را بر محیط زیست و جانداران وارد می کند. فلزات سنگین شامل سرب، جیوه، روی، مس، نیکل، کرم، کادمیم و غیره می باشند. وجود فلزات سنگین، در غلظت بیش از مقدار استاندارد، در آب آشامیدنی باعث عوارض مختلف نظیر مسمومیت، حساسیت شدید، ضایعات کروموزومی، عقب افتادگی ذهنی، فراموشی، پارکینسن، سنگ کلیه، نرمی استخوان و انواع سرطان می شود [۱].

معمولاً ما انسانها در معرض آلودگی با مس قرار داریم. مس در انواع مختلف غذاها، آب آشامیدنی و هوا وجود دارد. به همین دلیل روزانه ما مقدار قابل توجهی مس از طریق خوردن، آشامیدن و تنفس دریافت می کنیم. جذب مس برای بدن انسان حیاتی است. زیرا مس جزء عناصر کمیابی است که بدن انسان به آن نیاز دارد. مس به عنوان مرکز فعال کوپر آنزیم هایی نظیر سیتوکروم اکسیداز c که جزیی از زنجیره تنفسی میتوکندری ها است عمل می کند. کمبود جزئی مس در تعدادی از جوامع انسانی دیده شده است. در یک بررسی در تعدادی از بچه هایی که دچار کمبود مس بودند علائمی نظیر هیپوترمی، اختلالات ذهنی، مشکلاتی در مو، ناخن، پوست و بعضی بافتها مشاهده گردید. در مقابل مسمومیت با مس نیز موجب اختلالات ژنتیکی می شود. میزان مجاز مس موجود در رژیم غذایی در آمریکا و کانادا برای بزرگسالان ۹ میلی گرم در روز و حداکثر مقدار آن ۱۰ میلی گرم در روز تعیین شده است. اگرچه بدن انسان می تواند مقدار زیاد مس را تحمل کند، اما مقدار زیاد آن برای سلامت انسان ضرر دارد.

گزارشهای زیادی در مورد مسمومیت با مس در نتیجه بلع مشروبات (حاوی آب) که با مس آلوده شده بودند و همچنین بخاطر مصرف نمکهای حاوی مقادیر بالای مس وجود دارد. در محیط کار، انتشار مس منجر به ایجاد عوارض آنفولانزا ماندی می شود که به نام تب فلز شناخته می شود. این عوارض بعد از دو روز از بین می رود و در اثر حساسیت بیش از اندازه ایجاد می شود. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض مس، باعث آبریزش بینی، دهان و چشم، سردرد، دل درد، سرگیجه و اسهال و استفراغ، اسهال، تپش قلب و مشکلات تنفسی می شود. در بسیاری از مقالات علمی، رابطه میان قرار گرفتن در معرض غلظت بالای مس برای مدت طولانی و کاهش هوش در نوجوانان مشخص شده است. ارتباط آن با ایجاد سرطان در انسان مورد بررسی است [۲].

در این میان، تکنیک های گوناگونی برای کاهش غلظت فلزات سنگین وجود دارد که می توان به هم رسوبی شیمیایی، پدیده اسمز معکوس، تبخیر، تعویض یونی و جذب اشاره کرد [۳].

استفاده از تکنیک جذب، یکی از تکنیک های موثر و کاربردی است. امروزه مطالعات و پژوهش های بسیاری در استفاده از تکنیک جذب به کمک مواد جاذب ارزان قیمت ارایه شده است. بنابراین نیاز به پیدا کردن جاذب های موثر و اقتصادی از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

## ۲- مروری بر منابع مطالعاتی

Shahwan و همکاران در سال ۲۰۱۱ کوشیدند کامپوزیت نانوالومینا-نانو آهن صفر ظرفیتی را برای حذف یون مس (II) بکار برند. برای تهیه این کامپوزیت ۵/۳۴ گرم  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  در ۲۵ میلی لیتر محلول اتانول-آب حل و ۲۰ دقیقه اولتراسونیک شد. سپس محلول سدیم بروهایدراید به محلول تحت شرایط همزدن ثابت اضافه گردید. پودر نانو آلومینا-نانو آهن سه مرتبه بعد از فیلتر شدن با اتانول خالص شستشو داده شد. این گروه توانست نشان دهد که کامپوزیت سنتز شده ظرفیت بالایی در مقایسه با پودر نانوالومینا و یا نانو آهن صفر ظرفیتی به تنهایی دارد. همچنین نشان دادند این کامپوزیت در استفاده های مکرر بخصوص در میزان اولیه کم حضور یون مس (II) نیز مفید است [۴].

Gupta و همکاران در سال ۲۰۱۱، نانولوله کربنی با پوشش آلومینا تهیه نمودند و آن را برای حذف یون سرب در فرآیند ناپیوسته و بستر ثابت بکار بردند. در فرآیند ناپیوسته

### ۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت گاما آلومینا- نانولوله کربن

جهت سنتز پودر نانوکامپوزیت، ابتدا مقدار مناسبی نیترات آلومینیوم در ۲ لیتر آب مقطر حل شد. سپس با استفاده از محلول آمونیاک pH در محدوده ۸/۵-۷/۵ تنظیم شد تا رسوب سفید رنگی به دست آید. رسوب سفید رنگ پس از پیر سازی توسط کاغذ صافی فیلتر شد و مجدداً در ۲ لیتر آب پراکنده شد. در ادامه pH رسوب سفید رنگ تهیه شده با استفاده از اسیدنیتریک، در محدوده ۴-۴/۵ تنظیم و آن را به نانولوله های کربنی پراکنده شده با استفاده از SDS (sodium dodecyl sulfate) در حالی که آلتراسونیک می شد، اضافه شد. در نهایت سل آماده شده بر روی صفحه داغ در دمای C ۸۰° حرارت داده شد تا به ژل تبدیل شود. ژل به دست آمده ابتدا به مدت ۱۲ ساعت در دمای C ۸۰° و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای C ۲۰۰° خشک شد. جهت سنتز پودر نانوکامپوزیت، پودرهای تهیه شده در دماهای C ۵۰۰°، تحت اتمسفر آرگون کلسینه شد.

### ۳-۳- فرآیند جذب مس

برای تهیه محلول های آبی دارای یون دو ظرفیتی مس، از نیترات مس ۳ آبه (CuNO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) شرکت Merck Art No.1027521000 استفاده شد. برای آماده سازی محلول جذب شونده، غلظت مشخصی از نمک این عنصر، در آب مقطر حل و با توجه به غلظت مشخص این نمک، میزان عنصر سنگین اولیه در محلول تعیین شد. باید توجه کرد که برای بررسی میزان فرایند جذب توسط ماده جاذب، غلظت های اولیه گوناگونی از یون فلزی به ترتیب برابر با ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. برای بررسی پدیده جذب، ۵۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت های اولیه اشاره شده در بالا با مقدار ۰/۲ گرم از نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو تیوب کربن، در شرایط معین با هم مخلوط شدند. عملیات مخلوط شدن در یک بشر شیشه ای تمیز و بر روی یک همزن در دمای C ۲۰° و pH= ۶/۵ محیط انحلال با دور ثابت ۷۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. برای اندازه گیری میزان غلظت مس باقیمانده در محلول، در زمان های مشخص ۵، ۲۰، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه، محلول خارج گشته و پس از سانتریفوژ و عبور از کاغذ صافی Whatman Grade6 غلظت مس سنجیده شد. اندازه گیری های غلظت دوبار انجام شد. برای اندازه گیری غلظت، از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مدل AAS:GBC 932 plus استفاده شد. در مراحل بعدی سایر

اثرات زمان ماند، نرخ همزدن، میزان جاذب و pH محلول و در ستون جذب نیز ضخامت جاذب در ستون و دبی جریان ورودی به عنوان متغیرهای کنترل بررسی شدند. نانولوله کربنی پوشش خورده از اضافه شدن قطره قطره نیترات آلومینا به محلول دیسپرس نانولوله کربنی که عملیات اسیدی روی آن صورت گرفته است، حاصل شده است. نشان داده شده که زمان ۳۰ دقیقه برای زمان ماند جذب سرب بر جاذب مناسب است و ظرفیت جذب نانولوله کربنی پوشش خورده بسیار بیشتر از آلومینای بدون پوشش بوده است [۵].

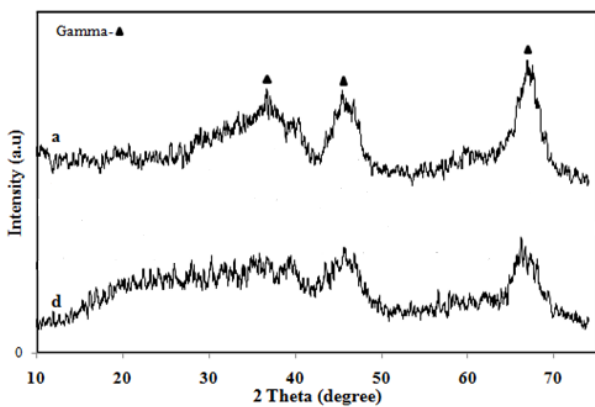
گروه تحقیقاتی Y.C. Sharma در سال ۲۰۱۱ از نانو پودر آلومینا سنتز شده به روش سل-ژل با مساحت ویژه m<sup>2</sup>/g ۷۸/۷۹ و تخلخل ۰/۵۱ و سایز نانوذرات ۱۵ الی ۲۰ نانومتر برای حذف نیکل (II) استفاده نمودند. متغیرهای کنترل را سرعت همزدن، غلظت اولیه نیکل و زمان ماند بوده است که شرایط بهینه حذف در دور rpm ۱۰ و pH= ۷/۹ بدست آمد [۶]. هدف از اجرای این پژوهش، بررسی امکان استفاده از کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله های کربنی، به عنوان یک ماده جاذب برای حذف فلزات سنگین مس از محلول های آبی می باشد. سابقه ای از اجرای چنین تحقیقاتی در داخل و خارج از کشور یافت نشده است.

### ۳- فعالیت های تجربی

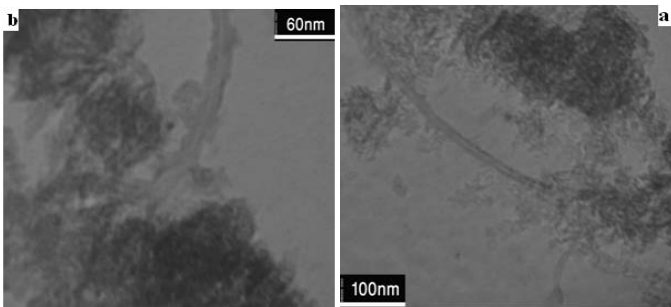
#### ۳-۱- مواد اولیه مورد استفاده

در این پروژه، جهت سنتز پودر نانوکامپوزیت از مواد اولیه شامل نیترات آلومینیوم، نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT)، اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، آمونیاک، SDS و Triton X-100 استفاده شد. جهت تهیه سل بوهمیت از نیترات آلومینیوم نه آبه (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>9H<sub>2</sub>O) تهیه شده از شرکت Merck آلمان استفاده شد. نانولوله کربن چند دیواره مورد استفاده در این کار از شرکت Plasma Chem آلمان تهیه شد که قطر و طول آنها به ترتیب ۱۰-۳۰ nm و ۱-۱۰ μm می باشد. جهت تنظیم pH و انجام عملیات اسیدشوئی از اسید نیتریک (Merck, 65%)، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک (Merck 98%) و آمونیاک (Merck, 25%) استفاده شد. جهت پراکنده کردن نانولوله ها کربنی در محیط آبی، از سورفکتانت (Sodium Dodecyl Sulfate) SDS و Triton X-100 استفاده شد.

پهنای پیک‌ها افزایش می‌یابد که می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانولوله کربن، منجر به کاهش اندازه بلورک‌ها می‌شود. در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر نانوکامپوزیت گاما آلومینا با ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی مشاهده می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که اندازه ذرات گاما آلومینا سنتز شده زیر ۱۰ نانومتر است. همچنین شکل (۲-ا) نشان می‌دهد که MWCNT به صورت کاملاً یکنواخت و بدون آگلومره شدن در پودر کلسینه شده پخش شده است. در شکل (۲-ب) سطح ناهموار و فشرده نانولوله‌ها در پودر کامپوزیت مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که سطح نانولوله‌ها با گاما آلومینا پوشش داده شده است.



شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس گاما آلومینا سنتز شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت. (a) گاما آلومینا، و (d) گاما آلومینا با ۵ درصد حجمی CNT



شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر نانوکامپوزیت گاما آلومینا با ۵ درصد حجمی CNT سنتز شده در دمای ۵۰۰°C

#### ۲-۴- فرآیند جذب

در بررسی فرآیند جذب، در ابتدا دو عامل اساسی و اثرگذار بر این فرآیند معرفی می‌شوند. عامل اول مقدار فلز سنگین جذب شده بر روی ماده جاذب به ازای واحد جرم ماده

متغیرها، مانند، دما، و pH تغییر داده شد و نتایج در همان زمان‌های مشخص شده مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تنظیم pH از اسید هیدروکلریک و آمونیاک شرکت Merck استفاده شد و اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه Metrohm 691 صورت گرفت.

#### ۳-۴- بررسی‌های ساختاری

برای تعیین فازهای به دست آمده بعد از سنتز و مطالعه ساختار آنها از روشهای پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید.

الگوهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰Kv و جریان ۲۵mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس Cu k $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۴Å استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده رویش بین ۲۰ تا ۷۰ درجه انتخاب گردید. فازهای موجود با مقایسه زاویه تفرق پیکهای XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در کارتهای ASTM شناسایی شدند.

#### ۳-۵- مطالعات میکروسکوپی

برای بررسی اندازه و مرفولوژی ذرات تهیه شده، پس از سنتز و همچنین بررسی مرفولوژی و اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips استفاده شد. جهت نمونه سازی در میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌های پودر به صورت سوسپانسیون تهیه شد. این سوسپانسیون بر روی یک سری فیلم کربنی ریخته و مجموعه بر روی یک شبکه فلزی از جنس مس قرار گرفت. با استفاده از تصاویر حاصل، اندازه ذرات پودر تعیین و بررسی شد.

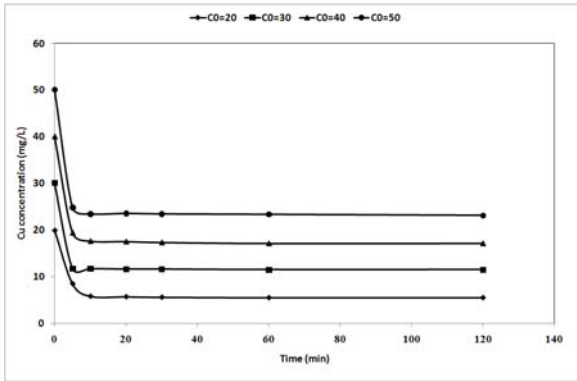
#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- بررسی جاذب

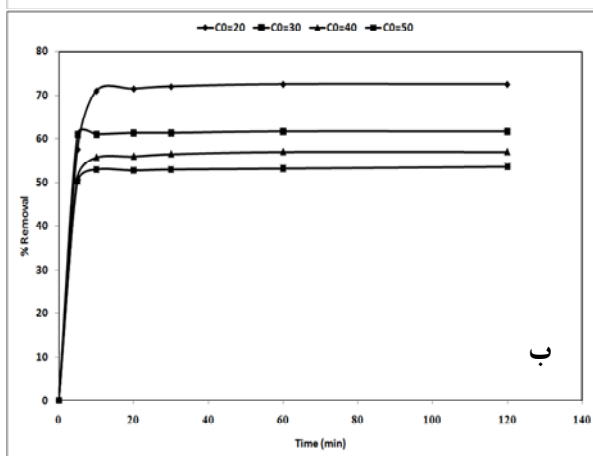
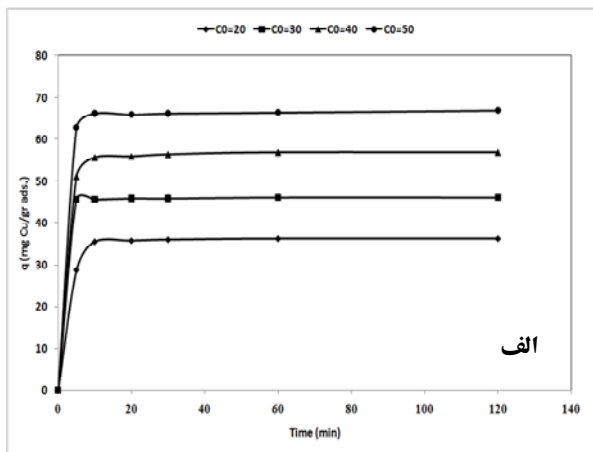
در شکل ۱ الگوی پراش اشعه X بوهمیت و ترکیب بوهمیت با ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی کلسینه شده در دماهای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت ارائه شده است. مشاهده می‌شود که بعد از کلسینه کردن در دماهای ۵۰۰°C بوهمیت به طور کامل به گاما آلومینا با ساختار اسپینل (JCPDS PDF No 29-63) تبدیل می‌شود که این استحاله از طریق آب‌زدایی آب‌های داخلی می‌باشد. در شکل ۱ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانولوله کربن، در دماهای ۵۰۰°C

## اندازه گیری ظرفیت جذب و پارامترهای ترمودینامیکی حذف مس دو ظرفیتی از محلول های آبی...

کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی با سرعت واجذب آن برابر شده است. از زمان ۲۰ دقیقه به بعد، این تغییرات غلظت ناچیز بوده ولی برای اطمینان از رسیدن به شرایط تعادلی، اندازه گیری ها تا زمان ۱۲۰ دقیقه ادامه پیدا کرده و این زمان به عنوان زمان رسیدن به حالت تعادل در نظر گرفته شد.



شکل (۳) تغییرات کاهش غلظت مس دو ظرفیتی با زمان در حضور نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی (دما ۲۰°C، pH=۶/۵ و rpm=۷۰۰)



شکل (۴) (الف) تاثیر غلظت اولیه یون مس دو ظرفیتی بر میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب (ب) تاثیر غلظت اولیه یون مس دو ظرفیتی بر درصد حذف مس (دما ۲۰°C، pH=۶/۵ و rpm=۷۰۰)

جاذب است که با نماد  $q$  نشان داده شده و با رابطه (۱) تعریف می شود.

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (1)$$

در این رابطه  $C_i$  و  $C_f$  غلظت اولیه و نهایی عنصر فلز سنگین،  $V$  حجم محلول دارای یون فلز سنگین بر حسب لیتر و  $m$  جرم ماده جاذب (در این پژوهش نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی) بر حسب گرم است. عامل دوم درصد حذف بوده که به صورت زیر معرفی شده است.

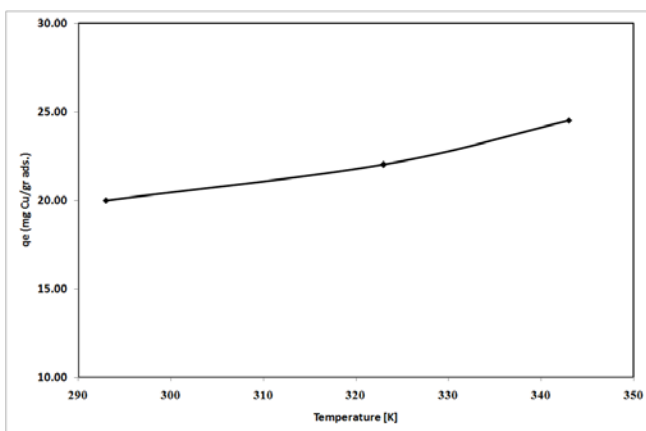
$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه نیز  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی عنصر فلز سنگین است. پس از رسیدن به زمان تعادل یعنی هنگامی که سرعت جذب با سرعت واجذب بر روی ماده جاذب برابر شده و تغییر چشمگیری در غلظت یون فلز سنگین با گذشت زمان دیده نشود، به ترتیب دو عامل  $q_e$  و  $\% \text{Removal}_e$  موسوم به میزان فلز سنگین جذب شده بر روی ماده جاذب، به ازای واحد جرم جاذب، در حالت تعادل و درصد حذف در تعادل تعریف می شوند.

در شکل ۳ نمودار میزان کاهش غلظت یون مس دو ظرفیتی با زمان نشان داده شده است. با توجه به نتایج این نمودار دیده می شود که بیشترین سرعت جذب یون مس دو ظرفیتی در لحظات اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه رخ داده که این امر نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب مس توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی است. به عبارت دیگر سینتیک فرآیند جذب توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی بسیار سریع به نظر می رسد. با توجه به نتایج به دست آمده دیده می شود که به ترتیب برای غلظت های اولیه ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر از یون مس در ۱۰ دقیقه اول از فرآیند جذب، غلظت ها به مقادیر ۵/۸، ۱۱/۷، ۱۷/۷ و ۲۳/۵ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است.

در شکل ۴ نمودار میزان جذب فلز مس به ازای واحد جرم و درصد حذف در چهار غلظت اولیه ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر از عنصر مس با زمان نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه، میزان جذب تقریباً ثابت شده و تغییر در غلظت محلول ناچیز است، پس می توان نتیجه گرفت که پس از این زمان، فرآیند جذب به حالت تعادلی رسیده و سرعت فرآیند جذب مس توسط نانو

عوامل فعال سطحی ماده جاذب باشند، خواهد شد. همچنین افزایش دما ممکن است باعث پدید آمدن حالت انبساطی در سطوح داخلی نانو کامپوزیت به عنوان ماده جاذب شده و در نتیجه به وجود آمدن چنین قابلیت یون های فلزات سنگین موجود دارای قابلیت نفوذ بیشتری در ساختار هستند که این امر نیز خود افزایش میزان جذب را به همراه دارد [۸]. باید توجه کرد که در این قسمت از آزمایش ها به دلیل افزایش دما امکان رسوب هیدروکسید های فلز مس وجود دارد که برای رفع این مشکل pH به سمت محیط اسیدی و برابر با ۵/۵ تنظیم شد تا مشکل رسوب دهی اتفاق نیفتد.



شکل (۵) تاثیر دما بر مقدار جذب مس به ازای واحد جرم ماده جاذب (۵/۵ pH، ۷۰۰ rpm، و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر از یون مس)

#### ۴-۴- تاثیر pH بر فرآیند جذب

همانطور که در شکل ۶ دیده می شود، با تغییر pH اولیه از محیط اسیدی (۳ pH) به محیط قلیایی (۹ pH) به ترتیب مقدار جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب از ۱۰ به ۱۰۵ میلی گرم یون مس به ازای یک گرم جاذب افزایش یافته است. در pH محیط انحلال (۶/۵ pH) میزان جذب ۶۷ میلی گرم یون مس به ازای واحد جرم جاذب است. در محیط اسیدی، به دلیل وجود یون  $H^+$ ، فعالیت عامل های کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل که عامل های جذب یون فلز سنگین در سطح جاذب می باشند کاهش می یابد. که در نتیجه میزان جذب یون مس به دلیل عدم جذب سطحی مناسب کاهش دارد. شکل ۷ ارتباط بین مقدار نسبی جزء یونی مس را با pH محلول نشان می دهد. با توجه به این شکل دیده می شود که یون  $Cu^{2+}$  جزء اصلی محلول آبی تا حدود pH=۷ است. عامل باردار مثبت  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  در گستره pH ۹-۶/۵ پایدار بوده و

با توجه به شکل های ۴-الف و ۴-ب دیده شد که میزان جذب به ازای واحد جرم جاذب و درصد حذف برای غلظت های اولیه ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر از عنصر مس در تعادل به ترتیب برابر با ۳۶/۲۵، ۴۶/۲۵، ۵۷ و ۶۷ میلی گرم مس به ازای یک گرم نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی و ۷۲/۵۰، ۶۱/۶۷، ۵۷ و ۵۳/۶۰ درصد است. با استفاده از نتایج به دست آمده دیده شد که حذف یون فلز سنگین با استفاده از نانو ذرات کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی با افزایش میزان غلظت یون فلز سنگین میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می یابد. در حقیقت با داشتن یک غلظت اولیه بالاتر، یک نیروی محرک برای غلبه بر همه موانع انتقال جرم از آلوده کننده یون فلز سنگین، بین محلول و فاز جامد پدید می آید [۷]. بنابراین افزایش میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب دیده شد. ولی از طرف دیگر به دلیل افزایش یون فلز سنگین در محلول و رسیدن به حالت اشباع در حالت تعادل، درصد حذف کاهش یافته است. در ادامه جهت بررسی سایر متغیرها غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر از عنصر مس به عنوان غلظت اولیه انتخاب شد.

#### ۴-۳- تاثیر دما بر فرآیند جذب

برای بررسی تاثیر عامل دما بر حذف یون های دو ظرفیتی فلز سنگین مس به وسیله نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی، سه دمای ۲۰، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد (۲۹۳، ۳۲۳ و ۳۴۳ درجه کلوین) انتخاب و فرآیند جذب برای این عنصر در شرایط تعادلی انجام شد. در مورد مس دیده شد که مقدار جذب یون مس دو ظرفیتی بر نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی با افزایش دما از ۲۰ به ۷۰°C از ۲۰ میلی گرم به ازای یک گرم نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی به ۲۴/۵ میلی گرم به ازای یک گرم نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر در شرایط تعادلی افزایش یافته است. نتایج به دست آمده در شکل ۵ ارائه شده است.

در حقیقت با افزایش دما، افزایشی در مقدار جذب تعادلی یون های فلز سنگین مس مورد بررسی، دیده شد. دلیل این امر ممکن است در نتیجه افزایش قابلیت تحرک (موبیلیته) یون های نسبتا بزرگ فلز سنگین مورد بررسی با دما دانست که در نتیجه باعث افزایش در تعداد مولکول هایی که ممکن است دارای انرژی کافی برای ایجاد یک برهم کنش با

## اندازه گیری ظرفیت جذب و پارامترهای ترمودینامیکی حذف مس دو ظرفیتی از محلول های آبی...

عامل های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، تغییرات انتالپی و تغییرات انتروپی را می توان با استفاده از تغییرات ثابت تعادل با دما در حالت تعادلی مورد بررسی و محاسبه قرار داد. تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش جذب به وسیله معادله (۳) محاسبه می شود.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (3)$$

در این رابطه  $\Delta G^0$  تغییرات انرژی آزاد استاندارد با واحد ژول، R ثابت عمومی گازها با مقدار ۸/۳۱۴ ژول بر مول درجه کلوین و T دمای مطلق براساس درجه کلوین است. ثابت تعادل نیز با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می شود.

$$k_d = \frac{\text{مقدار فلز سنگین جذب شده}}{\text{مقدار فلز سنگین باقیمانده}} \times \frac{V}{m} \quad (4)$$

که در آن V حجم محلول براساس میلی لیتر و m جرم ماده جاذب بر اساس گرم است.

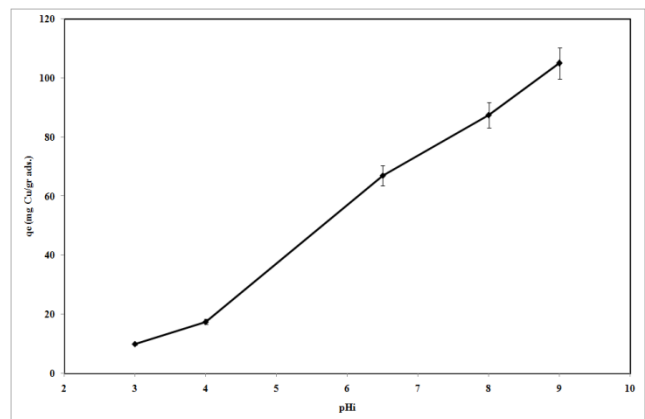
پس با تغییر دما و اندازه گیری و محاسبه ثابت تعادل می توان تغییرات انرژی آزاد استاندارد را با تغییرات دما به دست آورد. از طرف دیگر با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد با دما به کمک رابطه (۵) می توان تغییرات انتروپی استاندارد جذب و تغییرات انتالپی استاندارد جذب را حساب کرد.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

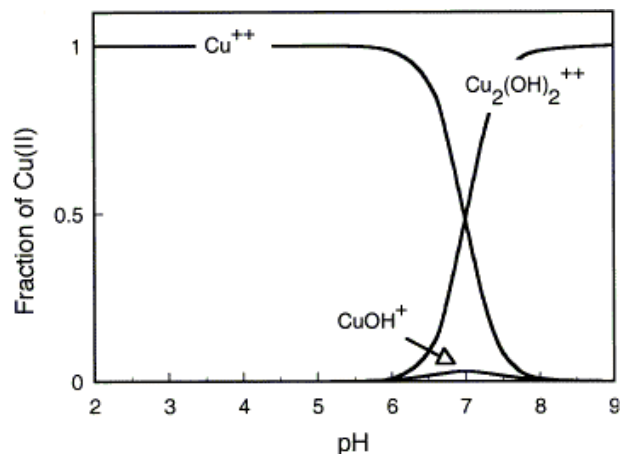
با توجه به رابطه بالا، با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس فرآیند جذب با دما، با استفاده از شیب خط، تغییرات انتروپی و عرض از مبدا، تغییرات انتالپی فرآیند جذب محاسبه می شود.

شکل ۸ نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس فرآیند جذب یون دو ظرفیتی مس با دما را نشان می دهد. با توجه به این نمودار دیده می شود که با افزایش دما انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم کاهش می یابد. از طرف دیگر تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس با دماهای گوناگون نشان می دهد که رفتار خطی با ضریب همبستگی مناسب ( $R^2=0.998$ ) بین این دو عامل وجود دارد. تغییرات انتالپی استاندارد و تغییرات انتروپی استاندارد فرآیند جذب یون مس توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی، به ترتیب با

در حدود pH=۹ به بیشینه مقدار خود می رسد. پس می توان نتیجه گرفت که در محدوده اسیدی و pH های ۳ و ۴ چون تنها سازوکار جذب سطحی فعال بوده و از طرف دیگر سطح دارای بار مثبت می شود میزان جذب یون  $Cu^{2+}$  کم است. با افزایش pH به ۶/۵، در نتیجه افزایش بار منفی سطح به دلیل افزایش عامل های با بار منفی میزان جذب افزایش می یابد. در محدوده pH بازی و در pH های ۸ و ۹ به دلیل این که جزء غالب در این محدوده هیدروکسید مس باردار بوده و همچنین به دلیل وجود جذب سطحی هر دو سازوکار جذب سطحی و رسوب کردن فاز هیدروکسیدی به طور موازی عمل کرده که این امر منجر به افزایش میزان جذب شده است.



شکل (۶) تاثیر pH بر میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب در حالت تعادل (دما ۲۰°C، جرم ماده جاذب ۰/۴ گرم در لیتر، rpm=۷۰۰ و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر یون مس)



شکل (۷) نمودار توزیع جزء یونی مس به عنوان تابعی از pH در محلول آبی [۹]

## ۴-۶- تک دماهای جذب

بررسی و کمی کردن داده‌های تعادلی در فرآیند جذب، یکی از مهمترین راه‌های توسعه نتایج به دست آمده در طراحی هدف نهایی که همان معرفی یک ماده جاذب مناسب برای حذف فلزات سنگین است می‌باشد. چندین معادله تک دما گوناگون جهت مدل کردن اطلاعات جذب ارائه شده و وجود دارد. در این پژوهش، سه معادله تک دما جذبی که نسبت به سایر معادلات کاربرد بیشتری داشته، مورد استفاده قرار گرفته است. معادلات تک دما مورد استفاده معادله تک دما جذب لانگمیر، معادله تک دما جذب فرنلیشو معادله تک دما جذب DKR هستند.

در مورد فرایند جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی بر روی مواد جاذب، رابطه تک دمای جذب لانگمیر به صورت رابطه (۶) ارائه شد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (6)$$

در این رابطه  $Q_0$  و  $K$  ثابت لانگمیر بوده که به ترتیب وابسته به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند.  $Q_0$  در حقیقت بیشینه ظرفیت جذب ماده جاذب است که به صورت تک لایه با جذب شونده پوشش یافته و  $K$  معیاری از انتالپی جذب است. با رسم منحنی خطی  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  شیب خط برابر با  $1/Q_0$  و عرض از مبدا برابر با  $1/Q_0 \cdot K$  است که به کمک آنها می‌توان بیشینه ظرفیت جذب و  $K$  را مورد محاسبه قرار داد. در مورد تک دما جذب فرنلیشو نیز هم اشاره شد که معادله تک دما آن به صورت رابطه (۷) می‌باشد.

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

که در آن  $k_f$  و  $n$  ثابت های مدل فرنلیشو می‌باشند. برای محاسبه این ثابت در ابتدا باید از معادله (۷) لگاریتم گرفته و در ادامه با رسم منحنی خطی  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  شیب خط برابر با  $1/n$  و عرض از مبدا برابر با  $\ln k_f$  به دست می‌آید. بدین صورت ثابت های مدل فرنلیشو نیز مورد محاسبه قرار می‌گیرد.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

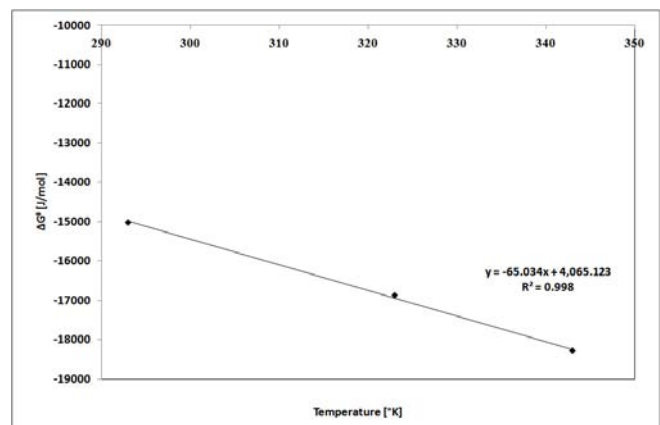
اندازه‌گیری عرض از مبدا و شیب این نمودار خطی (شکل ۸) به دست آمده است. محاسبات مربوط به این اندازه‌گیری در جدول ۱ دیده می‌شود. با توجه به این جدول، مقادیر  $40.65/12$  ژول بر مول و  $65/0.3$  ژول بر مول درجه کلوین به ترتیب برای تغییرات استاندارد انتالپی و تغییرات استاندارد انتروپی به دست آمده است.

جدول (۱) عامل‌های ترمودینامیکی جذب مس دو ظرفیتی

توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی

| T °K | $K_d$  | $\Delta G^0$<br>(J/mol) | $\Delta H^0$<br>(J/mol) | $\Delta S^0$<br>(J/mol.°K) |
|------|--------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ۲۹۳  | ۴۷۶/۱۹ | -۱۵۰۱۹/۹۰               |                         |                            |
| ۳۲۳  | ۵۳۳/۹۸ | -۱۶۸۶۵/۴۰               | ۴۰۶۵/۱۲                 | ۶۵/۰۳                      |
| ۳۴۳  | ۶۰۹/۴۵ | -۱۸۲۸۶/۲۰               |                         |                            |

منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم نشان دهنده آن است که این فرآیند جذب به صورت خودبخودی صورت می‌گیرد. در ادامه باید اشاره کرد که مثبت بودن تغییرات انتالپی استاندارد واکنش جذب، نشانه گرماگیر بودن فرآیند است. مثبت بودن تغییرات انتروپی استاندارد سیستم نیز نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب جامد/محلول است. به عبارت دیگر مثبت بودن تغییرات انتروپی استاندارد سیستم، نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی در فرآیند جذب یون مس دو ظرفیتی نسبت به حالت اولیه قبل از فرآیند جذب است و با توجه به این موضوع می‌توان پیشنهاد کرد که تغییر و افزایش بی‌نظمی در ساختار نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی، در فرآیند جذب اتفاق افتاده است.

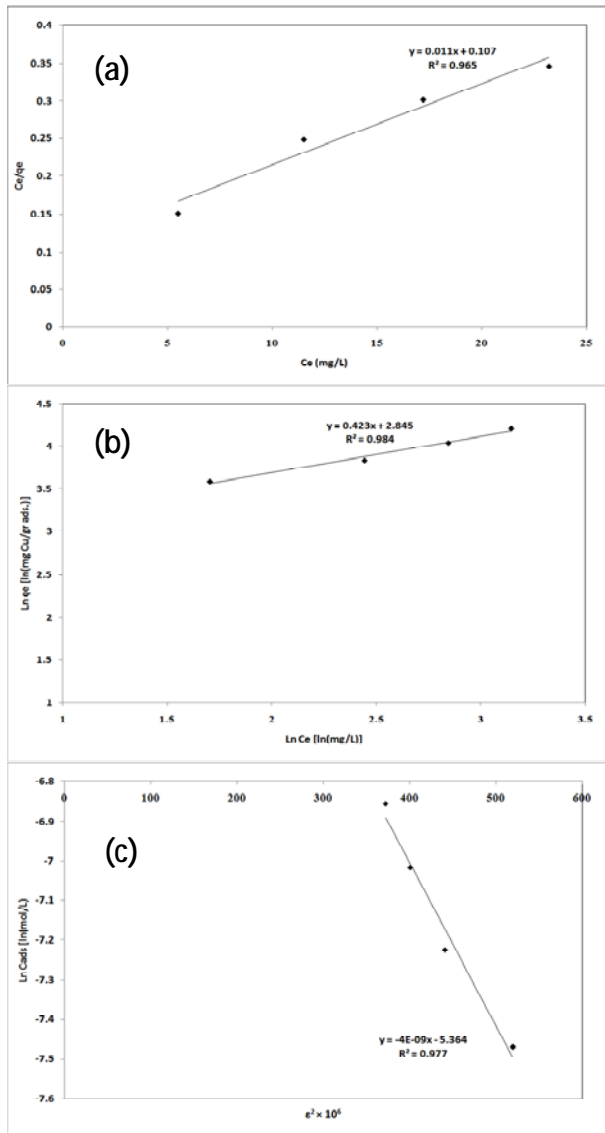


شکل (۸) تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم جذب مس دو ظرفیتی توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی با دما



## اندازه گیری ظرفیت جذب و پارامترهای ترمودینامیکی حذف مس دو ظرفیتی از محلول های آبی...

مدل های جذب رسم شد. در شکل ۹ نمودار خطی رسم شده معادلات تک دماهای جذب مربوط به جذب مس دو ظرفیتی بر سطح نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی دیده می شود که به ترتیب (a) مربوط به تک دما جذب لانگمیر، (b) مربوط به تک دما جذب فرندلیش و (c) مربوط به تک دما جذب DKR است.



شکل (۹) نمودار خطی مدل های تک دما جذب (a) لانگمیر (b) فرندلیش و (c) DKR برای جذب مس دو ظرفیتی بر سطح نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی

با توجه به ضریب همبستگی دیده می شود که بین مدل های تئوری و اطلاعات حاصل از نتایج تجربی، تطابق مناسب و خوبی وجود دارد. همچنین با توجه به این ضرایب همبستگی که به ترتیب برای تک دما جذب لانگمیر  $R^2=0.965$ ، برای تک دما جذب فرندلیش  $R^2=0.984$  و برای

معادله تک دما فرندلیش هیچ پیش بینی در مورد اشباع سطح جاذب با ماده جذب شونده ارائه نمی دهد. بنابراین با این تک دما جذب، ایجاد یک پوشش سطحی نامحدود و جذب چند لایه ای بر سطح، قابل پیش بینی است. تک دمای جذب دیگری که عمدتاً برای توصیف رفتار جذب فلزات سنگین بر سطح جاذب های معدنی به خصوص در زمینه اندازه گیری انرژی جذب مورد استفاده قرار می گیرد، تک دما جذب DKR است.

$$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (9)$$

$X_m$  بیشینه ظرفیت جذب با واحد (mol/g)،  $\beta$  ضریب اکتیویته وابسته به متوسط انرژی جذب و  $\varepsilon$  پتانسیل Polanyi می باشد که خود از رابطه (۱۰) به دست می آید.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10)$$

با رسم منحنی خطی مدل DKR بر اساس  $\ln q_e$  بر حسب  $\varepsilon^2$  شیب خط برابر با  $-\beta$  و عرض از مبدا برابر با  $X_m$  می باشد که بدین صورت می توان  $\beta$  و  $X_m$  را محاسبه کرد. پتانسیل جذب سطحی به دما بستگی دارد، ولی باید توجه کرد که تغییر در طبیعت ماده جذب شونده و ماده جاذب نیز باعث تغییر در آن می شود. بر همین اساس انرژی جذب را می توان بر طبق رابطه ۱۱ مورد محاسبه قرار داد.

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

همچنین با اندازه گیری این انرژی، با توجه به این نوع تک دما جذب می توان شاخص مناسبی برای تعیین نوع جذب به دست آورد. به طوری که اگر انرژی جذب کمتر از ۸ kJ/mol باشد، پدیده جذب را می توان از نوع جذب فیزیکی دانست. در صورتی که انرژی جذب بین ۸-۱۶ kJ/mol باشد نوع جذب را می توان به وسیله سازوکار تعویض یونی در نظر گرفت و اگر انرژی جذب بیشتر از ۱۶ kJ/mol باشد سازوکار جذب یک سازوکار شیمیایی قوی تر از تعویض کاتیونی می باشد [۱۲-۱۰].

با استفاده از اطلاعات جذب یون مس دو ظرفیتی در دمای محیط (۲۰ درجه سانتی گراد) و با غلظت های اولیه ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر، نمودارهای مربوط به

جدول (۲) ظرفیت‌های جذب برای جذب یون مس دو ظرفیتی توسط جاذب‌های مختلف

| جاذب   | ظرفیت جذب (mg/g) | مرجع          |
|--|------------------|---------------|
| Fly ash  | ۸/۱۰             | [۱۳]          |
| Inactivated lichen                                   | ۷/۶۹             | [۱۳]          |
| Green macroalga                                      | ۵/۵۷             | [۱۳]          |
| AC cloths:CS1501                                     | ۱۵/۳۰            | [۱۳]          |
| RS 1301  | ۱۱/۵۰            | [۱۳]          |
| Kaolinite  | ۱۱/۰۴            | [۱۳]          |
| Granular biomass                                     | ۵۵/۰۰            | [۱۳]          |
| Sugar beet pulp                                      | ۲۱/۱۶            | [۱۳]          |
| Nano composite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MWCNT | ۱۷/۲۰            | در پژوهش حاضر |

## ۵- نتیجه گیری

بررسی‌های انجام شده در پژوهش حاضر نشان داد که: نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی از توانایی مناسبی برای حذف یون‌های دو ظرفیتی فلز سنگین مس برخوردار است.

عمده فرآیند حذف یون دو ظرفیتی مس در لحظه‌های اولیه و در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی شروع واکنش رخ داده است که این پدیده نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب مس توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی خواهد بود. به عبارت دیگر سرعت فرآیند جذب توسط نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی، بسیار سریع است.

جذب یون فلز سنگین با استفاده از نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی با افزایش میزان غلظت یون فلز سنگین میزان جذب به‌ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می‌یابد.

افزایش دما در محلول‌های آبی باعث افزایش فرآیند جذب شده و از این رو فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین را می‌توان یک فرآیند گرماگیر دانست.

با افزایش pH از محیط اسیدی (pH=۳) به محیط قلیایی (pH=۹) میزان جذب به‌ازای واحد جرم ماده جاذب از ۱۰ به ۱۰۵ میلی‌گرم یون مس به‌ازای یک گرم جاذب افزایش یافته است.

منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس در سیستم جذب نشان دهنده آن است که فرآیند جذب مس به‌صورت خودبخودی صورت می‌گیرد. مثبت بودن تغییرات انتالپی استاندارد واکنش جذب نشانه گرماگیر بودن فرآیند در سیستم

تک دما جذب DKR برابر با  $R^2=0.977$  است مشخص می‌شود که تک دما جذب فرندلیش بهترین تک دما بین معادلات موجود بوده و با نتایج تجربی سازگاری بیشتری دارد. بیشینه ظرفیت جذب مس به‌دست آمده از معادله لانگمیر  $Q_0$  برابر با ۹۰/۹۰ میلی‌گرم به‌ازای یک گرم نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی بوده در حالی که ثابت لانگمیر K برابر با ۰/۱۰۳ لیتر بر میلی‌گرم است.

ضرایب ثابت به‌دست آمده از مدل فرندلیش برای مس دو ظرفیتی نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۱۷/۲۰ میلی‌گرم به‌ازای یک گرم ماده جاذب است و ضریب n نیز برابر با ۲/۳۶ می‌باشد.

عامل‌های مربوط به معادله تک دما جذب DKR نیز به ترتیب به‌صورت زیر محاسبه و اندازه‌گیری شده است: بیشینه ظرفیت جذب ۲۹۷/۵۵ میلی‌گرم به‌ازای یک گرم ماده جاذب نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی  $\text{mol}^2/\text{J}^2 \times 10^{-4}$  برای ضریب اکتیویته و انرژی جذب برابر با ۱۱/۱۸ کیلوژول بر مول است. هنگامی که سیستم جذب در حالت تعادل قرار می‌گیرد، توزیع یون‌های دو ظرفیتی مس بین نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی و محلول یکی از عامل‌های اساسی و مهم در اندازه‌گیری بیشینه ظرفیت جذب به‌کمک معادلات تک دماهای جذب است. همچنین با توجه به انرژی جذب محاسبه شده توسط تک دما DKR، نوع جذب را می‌توان یک جذب با سازوکار تعویض یونی در نظر گرفت.

ظرفیت جذب، برخی جاذب‌های مختلف، برای جذب یون دو ظرفیتی مس با استفاده از نتایج پژوهش‌های صورت گرفته اخیر در جهان به‌صورت اختصار در جدول ۲ ارائه و با نتایج به‌دست آمده از این پژوهش، مقایسه شده است. روشن است که به‌دلیل شرایط مختلف تجربی و آزمایشگاهی مقایسه مستقیم نتایج به‌دست آمده، مشکل بوده ولی با توجه به این جدول دیده می‌شود که ظرفیت جذب به‌دست آمده برای نانو کامپوزیت گاما آلومینا-نانو لوله کربنی، یکی از بالاترین ظرفیت‌های جذب می‌باشد.

and their application for lead removal”, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 17–23.

- [6] V. Srivastava, C.H. Weng, V.K. Singh, Y.C. Sharma, (2011), “Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solutions by Nano Alumina: Kinetic, Mass Transfer, and Equilibrium Studies”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 1414–1422.
- [7] Z. Akus, S. Tezer, (2005), "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*", *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361.
- [8] M. Dogan, M. Alkan, (2003), "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite", *Chemosphere*, 50, 517-528.
- [9] C.L. Peacock, D.M. Sherman, (2004), “Copper (II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2623-2637.
- [10] S.H. Lin, R.S. Juang, (2002), "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite". *Journal of Hazardous Materials*, B 92, 315-326.
- [11] C.C. Wang, L.C. Juang, C.K. Lee, T.C. Hsua, J.F. Leeb, H.P. Chaob, (2004), "Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite" *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 27-35.
- [12] B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S.J. Prakash, (2000), "Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay". *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 230-236.
- [13] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Ebrahimi, (2011), “Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Saudi Chemical Society*, Article in press.

جذب است. مثبت بودن تغییرات انتروپی استاندارد سیستم نیز نشان دهنده افزایش بی نظمی در فصل مشترک فرآیند جذب جامد/محلول است.

با توجه به نتایج تکدماهای جذب رسم شده، دیده شد که معادله تک دمای جذب فرندلیش نسبت به سایر معادلات تکدما جذب دارای ضریب همبستگی بالاتر و مناسبتری است. بر همین اساس ضرایب ثابت به دست آمده از مدل فرندلیش برای مس دو ظرفیتی نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب برابر با  $17/20$  میلی گرم به ازای یک گرم ماده جاذب است می باشد.

- [۱] م. زیودار، ر. رحیمی، ع. شعرانی، ا. سهرابی کاشانی (۱۳۸۳) "بررسی و مقایسه روش های فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی" مجله مهندسی شیمی ایران، شماره ۱۰، ص. ۲۱-۱۵.
- [۲] ن.ل. نمرو. (۱۳۶۸) "فاضلاب صنعتی، خاستگاه، مشخصات و تصفیه"، ترجمه م. اسدی، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

- [3] K. Selvaraj, S. Manonmani, S. Pattabhi (2003) “Removal of hexavalent chromium using distillery sludge”, *Bioresource Technology*, 89 (2), 207–211.
- [4] D. Karabelli, S. Ünala, T. Shahwan, A.E. Eroglu, (2011), “Preparation and characterization of alumina-supported iron nanoparticles and its application for the removal of aqueous  $Cu^{2+}$  ions”, *Chemical Engineering Journal*, 168, 979–984.
- [5] V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh, (2011), “Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes

# Determination of Adsorption Capacity and Thermodynamic Parameters of $\text{Cu}^{2+}$ Removal from Aqueous Solution by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ Nano-composite

I. Mobasherpour<sup>1,\*</sup>, E. Salahi<sup>2</sup>, H. Barzegar Bafrooei<sup>3</sup>, M. Ebrahimi<sup>4</sup>

1. Assistant Professor, Ceramic Department, Materials & Energy Research Center, Karaj, Iran, (iman.mobasherpour@gmail.com)
2. Associate Professor, Ceramic Department, Materials & Energy Research Center, Karaj, Iran, (kesalahi@yahoo.com)
3. Ph.D. Student, Materials Department, Tarbiyat Modares University, Tehran, Iran, (hadi.merc@gmail.com)
4. MSc student, Ceramic Department, Materials & Energy Research Center, Karaj, Iran, (ebrahimi186@yahoo.com)

---

## ABSTRACT

The presence of heavy metals in the aqueous waste streams is a problem due to its harmful effects on human health and on the fauna and flora which receives water bodies. Metal immobilization through adsorption and precipitation is considered as a common mechanism to decrease the hazards of heavy metal. The objective of this study is the uptake of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{carbon}$  nano tube composite with thermodynamic viewpoint. The adsorption equilibrium data follow the Freundlich model better than the Langmuir and DKR models and the adsorption equilibrium was described well by the Freundlich isotherm model with maximum adsorption capacity of 17.20mg/g for  $\text{Cu}^{2+}$ . Various thermodynamic parameters, such as  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  have been calculated. The thermodynamics of the adsorption of all ions onto the nanocomposite of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$  system indicates spontaneous and endothermic nature of the process.

---

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: 2 Dec. 2011

Received in revised form: 19 Apr. 2012

Accepted: 24 Apr. 2012

---

Key words:

Nanocomposite

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$   $\text{Cu}^{2+}$

Removal

Thermodynamic Parameters

Adsorption Isotherms

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author