

بررسی تاثیر دمای تکلیس بر ویژگی‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و ارزیابی سینتیکی فرآیند جذب سطحی یون‌های روی (II) از محلول آبی توسط آن‌ها

نوع مقاله: علمی پژوهشی

همین عبداللہی حق^۱، نسیم رضایی^۲، طیبہ باقری لطف‌آباد^{۲*}، امیر حیدری نسب^۱، سهیلا یغمایی^۳

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه مهندسی شیمی، تهران، ایران
^۲ پژوهشکده زیست فناوری صنعت و محیط زیست، پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و زیست فناوری، تهران، ایران
^۳ دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

* bagheril@nigeb.ac.ir

چکیده:

هدف از این مطالعه، تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تکلیس شده در دماهای مختلف جهت به کارگیری برای جذب سطحی یون‌های روی از محیط آبی و سپس بررسی سینتیکی و ایزوترمی فرآیند جذب سطحی است. بدین منظور، نانوذرات با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده و سپس در دماهای 450°C و 800°C مورد تکلیس قرار گرفتند. ویژگی‌های ساختاری، سطحی و شیمیایی نانوذرات سنتز شده توسط آنالیزهای BET، XRD، FTIR و SEM بررسی گردید. نتایج مطالعات جذب سطحی نشان داد که در محلول حاوی روی با غلظت اولیه 10 mg/l تحت شرایط $\text{pH}=7$ غلظت جذب 0.3 g/l و دمای 25°C ، بیش‌ترین راندمان جذب سطحی مشاهده می‌شود. مشخص شد که در بهترین شرایط، ماده‌های جذب تهیه شده در دماهای 450°C و 800°C به ترتیب دارای راندمان جذب روی به میزان 99% و 92% بودند. مطالعات ایزوترمی نشان داد که به ترتیب ایزوترم‌های فرن‌دلیش، تمکین، لانگمویر و دوبینین-رادشوویچ، بهترین میزان همخوانی را با داده‌های تعادلی جذب داشتند. همچنین، نتایج بررسی مدل‌های سینتیکی بیانگر بهترین میزان همخوانی به ترتیب برای مدل‌های شبه مرتبه دوم، ایلوویچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بودند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ تیر ۱۴۰۱
 پذیرش: ۳ آبان ۱۴۰۱
 صفحه ۱۹ تا صفحه ۳۴
 در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
 زبان نشریه: فارسی
 شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲
 شاپا الکترونیکی:
 ۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نانو ذرات، دی‌اکسید تیتانیوم، دمای تکلیس، جذب سطحی، یون‌های روی.

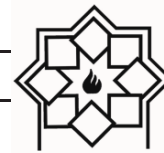
20.1001.1.23222352.1401.11.0.16.6

:DOR

۱- مقدمه

و با ازدیاد جمعیت و به سبب آن افزایش صنایع، آلاینده‌های

ابتدای خلقت بشریت اصلی‌ترین نیاز انسان‌ها آب بوده است؛ موجود در آب‌های سطحی و زیرزمینی افزایش یافت [۱]. در



طول سالیان اخیر، ورود فلزات سنگین گوناگون به منابع آبی و اکوسیستم که انباشت آن در بدن موجودات زنده را به دنبال خواهد داشت، تبدیل به معضلی جهانی و تهدیدی برای حفظ محیط زیست و سلامت جامعه شده است. از جمله یون‌های فلزات سنگین که جزء دسته مواد سمی و آلاینده طبقه‌بندی می‌شوند، می‌توان به جیوه، سرب، کادمیوم، کبالت، آرسنیک، مس و روی اشاره کرد. یون‌های مختلف فلزات سنگین به راحتی از بین نمی‌روند و با تغییرات محیط نیز تخریب نمی‌شوند [۲]. فلزات سنگین پس از ورود به بدن انسان دفع نشده و در بافت‌های بدن انباشته می‌شوند. که این امر، سبب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود. وجود بیش از حد برخی از این عناصر در بدن سبب به وجود آمدن مشکلاتی از جمله اختلالات عصبی، فقر مواد مغذی، برهم خوردن تعادل هورمون‌ها، چاقی، سقط جنین، مشکلات قلبی و عروقی، مشکلات کبدی، کم خونی، پیری زودرس، سرطان و غیره می‌گردد [۳]. عمده‌ترین راه‌های جذب این عناصر به بدن عبارتند از نوشیدن، خوردن، تنفس و تماس با پوست بدن، که در این میان، جذب آن‌ها از طریق پوست بسیار ضعیف است و معمولاً در صورت تماس مداوم باعث بروز مشکلات می‌گردد. چون بیش‌ترین احتمال آلوده شدن به این عناصر از طریق نوشیدن صورت می‌گیرد، در نتیجه بهترین راه برای پیشگیری و جلوگیری از ورود این عناصر به بدن، حذف آن‌ها از منابع آبی است. از این رو دانشمندان و محققان همواره بر این بوده‌اند تا بهترین روش برای حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی را ارائه دهند [۱]. یکی از آسان‌ترین و کارآمدترین راه‌های حذف فلزات سنگین که در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است، به

کارگیری روش جذب سطحی می‌باشد. استفاده از روش جذب سطحی، مستلزم وجود یک جاذب ارزان قیمت و در دسترس می‌باشد [۴].

از کاربردی‌ترین موادی که به عنوان جاذب برای انجام فرآیندهای جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به کربن فعال، مواد معدنی طبیعی (مانند زئولیت) و نانوذرات اشاره کرد؛ که نانوذرات شامل نانوذرات، نانوکامپوزیت‌ها و شکل‌های دیگر نانویی می‌باشند. در این بین، نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به سبب آسانی سنتز و کاربرد، و همچنین ارزان بودن مواد اولیه، بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. معروف‌ترین نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در حوزه جذب سطحی شامل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید آهن (مگنتیک)، اکسید مس، اکسید نیکل و برخی دیگر از گونه‌های فلزی می‌باشند. این نانوذرات دارای خاصیت استفاده مجدد به عنوان ماده جاذب هستند که همین امر سبب برتری آن‌ها نسبت به سایر مواد جاذب در فرآیند جذب سطحی می‌باشد [۵-۸].

دی‌اکسید تیتانیوم، به عنوان یک اکسید فلزی بی‌خطر در بسیاری از تحقیقات حذف آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است.

در سال ۲۰۰۷ گروهی از دانشمندان، فرآیند جذب سطحی فلز روی از پسابی با غلظت ۱۰۰ mg/l را بررسی کردند. نتایج آزمایشات نشان داد که نرخ جذب روی از پساب با افزایش pH زیاد می‌شود و در $pH=7$ به بیش‌ترین مقدار خود رسیده و از آن پس تقریباً ثابت است. همچنین، نتایج بررسی جذب روی با گذشت زمان نیز ثابت کرد که بیش‌ترین میزان جذب در ۲۰ دقیقه نخست فرآیند جذب اتفاق می‌افتد و پس از آن



تقریباً ثابت خواهد بود و تغییر چندانی ندارد [۹].

در سال ۲۰۱۱ گروهی از محققان، فرآیند جذب سطحی جیوه به وسیله نانو ذرات TiO_2 را از پساب سنتزی کلرید جیوه با غلظت 100 mg/l در $\text{pH} = 6$ بررسی نمودند. انجام فرآیند جذب در سه دمای مختلف ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه صورت گرفت. نتایج نشان داد که بیش‌ترین میزان جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد و هر چه دمای فرآیند جذب سطحی افزایش می‌یابد میزان غلظت باقی‌مانده از جیوه در پساب نیز بیش‌تر می‌شود [۱۰].

در سال ۲۰۱۶ آروالو و همکارانش نمونه‌ای از TiO_2 را با استفاده از درصدهای وزنی مختلف از آهن دوپ شده به روش سل-ژل روی تهیه نمودند. 0.25 g/l از جاذب سنتز شده برای حذف آرسنیک سه ظرفیتی از پساب سنتزی آرسنیک (5 mg/l) در $\text{pH} = 7$ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش‌ترین مقدار جذب آرسنیک سه ظرفیتی به وسیله جاذب سنتز شده حاوی ۱ درصد وزنی آهن صورت گرفت [۱۱].

در تحقیق دیگری در سال ۲۰۱۶، جذب سطحی جیوه به وسیله TiO_2 و نانو لوله‌های TiO_2 بررسی گردید. برای تحلیل و بررسی ساختار نانو ذرات سنتز شده از فناوری‌های TEM، SEM و XRD استفاده شد. همچنین، برای فرآیند جذب از پساب سنتزی نمک کلرید جیوه (HgCl_2) با غلظت 2 mg/l و با pH های مختلف از جمله ۲، ۴/۵، ۷ و ۱۰ استفاده شد. پس از گذشت سه ساعت از فرآیند جذب سطحی، نانو لوله‌های TiO_2 در $\text{pH} = 7$ بهترین نتایج جذب را نشان داد و غلظت جیوه در پساب را تا 4 mg/l کاهش داد. همچنین، نتایج نشان

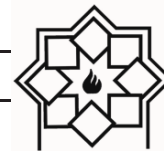
داد که تقریباً میزان جذب پس از گذشت ۳۰ دقیقه تا مدت زمان سه ساعت تغییر چندانی ندارد و به یک مقدار ثابت می‌رسد [۱۲].

علاوه بر این، برخی از محققین ایزوترم و سینتیک جذب فلزات سنگین توسط TiO_2 را مورد بررسی قرار داده‌اند. طی پژوهشی در سال ۲۰۱۲، برای اولین بار از نانو بلورهای دی‌اکسید تیتانیوم برای جذب یون‌های جیوه از محلول‌های آبی استفاده شد. اثرات پارامترهای مختلف مانند pH ، دما، غلظت اولیه فلز و زمان تماس بر روی فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. تعادل جذب در ۴۲۰ دقیقه ایجاد شد و حداکثر جذب جیوه روی TiO_2 در $\text{pH} = 8$ مشاهده شد. همچنین، داده‌های جذب با ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر، دوبینین-رادوشوویچ و تمکین همبستگی داشتند. ایزوترم فروندلیچ بهترین برازش را با داده‌های تعادلی نشان داد [۱۳]. با توجه به اینکه یون‌های روی از جمله آلاینده‌هایی می‌باشد که وجود آن در پساب‌های بسیاری از صنایع مانند خودروسازی، ساخت ابزارآلات، کارگاه‌های ساخت ظروف آشپزی اجتناب‌ناپذیر است، در این تحقیق، مورد نظر است تا از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که سنتز شده و در دماهای مختلفی تکلیس گردیده‌اند به منظور حذف یون‌های روی (II) از محلول‌های آبی استفاده شده است. تاثیر دمای تکلیس بر ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده، بررسی گردیده و مطالعه سینتیکی و ایزوترمی جذب سطحی انجام پذیرفته است.

۲- بخش تجربی یا فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش، از تیتانیوم ایزوپروپوکساید (۹۹٪) و اسید



نیتریک از شرکت مرک آلمان استفاده شد. هیدروکسی پروپیل سلولز (۹۹٪) از شرکت سیگما آلمان تهیه شد. اتانول (۹۶٪) از شرکت رازی ایران خریداری شد.

برای تعیین ساختار بلوری نانو ذرات سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مدل EMMA ساخت شرکت EWAI کشور چین استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل SIGMA VP شرکت ZEISS کشور آلمان برای ریخت‌شناسی ذرات مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، سطح ویژه ذرات با استفاده از آنالیز BET دستگاه (II) BELSORP-mini ساخت شرکت BEL کشور نروژ تعیین شد. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز FTIR با استفاده از دستگاه مدل NEXUS 870 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا انجام گرفت.

۲-۲- روش سنتز

برای سنتز نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، از روش سل-ژل، بر اساس مطالعه حسینی و همکارانش در سال ۱۳۹۶ استفاده شده است [۱۴]. برای این منظور، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر اتانول درون بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و بر روی هیتر همزن‌دار قرار گرفت. در تمام مراحل دور همزن بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) و دمای همزن در مراحل اولیه بر روی ۵۰°C تنظیم شد. ۵ میلی‌لیتر از TTiP به اتانول اضافه شد و همزدن به مدت ۱۵ دقیقه ادامه یافت. سپس، مقدار ۵ گرم HPC به آرامی به محلول اضافه گردید و مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه بر روی هیتر همزن‌دار قرار گرفت تا شبکه اولیه نانوذرات شروع به تشکیل نماید. سپس، ۵ میکرولیتر اسید نیتریک به محلول تهیه شده اضافه گردید و همزدن به مدت ۱۵ دقیقه ادامه یافت تا محلول اولیه کاملاً یکنواخت شود. سپس، روی بشر به وسیله پارافیلیم پوشانده شد و با نوک قیچی سوراخ‌هایی در

پارافیلیم ایجاد گردید و به مدت ۴۸ تا ۷۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا حلال اضافی (اتانول) آن تبخیر شود. پودر سفید رنگ حاصل در دو دمای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C درون کوره تکلیس گردید و در هاون عقیق ساییده شد. ماده سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و BET مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳- ارزیابی نانوذرات سنتز شده در فرآیند جذب

به منظور سنجش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده، در فرآیند حذف روی، از محلول نیترات روی با غلظت‌های مختلف (۱۰ mg/l تا ۱۰۰ mg/l) استفاده شد. pH این محلول روی مقادیر مختلف (۲ تا ۹) تنظیم گردید. مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۱ g/l تا ۰/۵ g/l) به محلول فوق اضافه شد و روی هیتر همزن‌دار قرار گرفت. دمای فرآیند روی مقادیر مختلف (۲۵°C، ۳۵°C و ۴۵°C) تنظیم گردید و برای مدت معین (بین ۳۰ تا ۲۱۰ دقیقه) به هم‌زده شد. نمونه‌ها در زمان‌های مشخص تهیه شد و غلظت یون‌های روی با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل NEXUS 870 در هر نمونه تعیین گردید.

راندمان جذب سطحی با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید:

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C_0 و C_e به ترتیب مربوط به غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌های روی بر حسب mg/l می‌باشند که بر اساس نتایج دستگاه جذب اتمی گزارش می‌شوند.

همچنین، برای محاسبه قدرت جذب از رابطه (۲) استفاده می‌شود:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{x} \times v \quad (2)$$

که در آن، q معرف قدرت جذب بر حسب میلی‌گرم ماده جذب



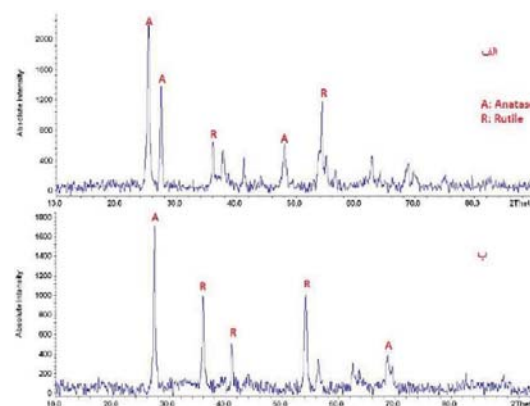
شده به ازای یک گرم ماده جاذب می‌باشد. x و v به ترتیب مربوط به مقدار ماده جاذب (برحسب گرم) و حجم نمونه (بر حسب لیتر) می‌باشند.

در ادامه، مطابقت ایزوترم جذب یون‌های روی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، با هر یک از معادلات ایزوترمی فرنلش، لانگمویر، دوینین- رادوشوویچ و تمکین بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار بلوری نانوذرات

شکل ۱ نشان‌دهنده نتایج آنالیز XRD می‌باشد.



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس نانوذرات دی‌اکسید

تیتانیوم تکلیس شده در دمای (الف) ۴۵۰°C و (ب) ۸۰۰°C

پیک‌های موجود در نمودارهای شکل ۱، نشان‌دهنده فازهای مواد سنتز شده می‌باشند. پیک‌های مربوط به زوایای پراش (2θ) برابر با ۲۷، ۲۸، ۳۸ و ۷۰ درجه مربوط به فاز آناتاز و پیک‌های مشاهده شده در زوایای پراش ۳۶، ۴۲ و ۵۴ مربوط به فاز روتایل می‌باشد [۱۵-۱۸]. با توجه به تحلیل‌های صورت گرفته، مشخص است که تنها دو فاز آناتاز و روتایل

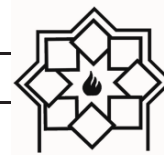
برای ماده‌های سنتز شده به دست آمده و همچنین، برای نانوذرات تکلیس شده در دمای ۸۰۰°C، در مقایسه با نانوذرات تکلیس شده در دمای ۴۵۰°C، پیک‌های بیش‌تری برای فاز روتایل مشاهده می‌شود. اندازه بلورهای پیک شاخص نمونه‌های نانو ذرات TiO₂ تهیه شده، با استفاده از فرمول دبای-شرر محاسبه گردید. متوسط اندازه بلورهای سازنده برای ذرات تکلیس شده در دماهای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C به ترتیب معادل ۶۰/۹۶ و ۶۵/۳۳ نانومتر برآورد گردید. با توجه به اینکه سایز ذرات در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارد، می‌توان گفت مواد سنتز شده جزء مواد در مقیاس نانو محسوب می‌شوند. از طرفی، نتایج نشان می‌دهد که دمای تکلیس، تاثیر قابل توجهی بر اندازه ذرات نداشته است.

۳-۲- سطح ویژه ذرات

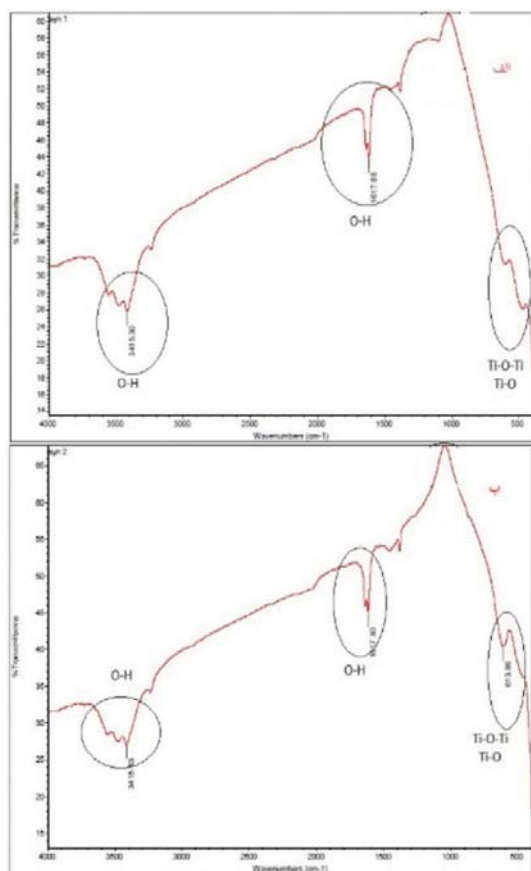
یکی از ویژگی‌های مهم جاذب در مبحث جذب سطحی، میزان سطح ویژه جاذب است. زیرا، هر چه سطح ویژه جاذب بیش‌تر باشد، سطح تماس در فرآیند جذب افزایش یافته و لذا راندمان جذب افزایش خواهد یافت. از اینرو، سطح ویژه برای نمونه‌های متفاوت تهیه شده برآورد گردیده است. آنالیز BET نشان داد که سطح ویژه نانو ذرات تکلیس شده در دمای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۶۸ m²/gr و ۱۷۱ m²/gr می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که دمای تکلیس، تاثیر قابل توجهی بر میزان سطح ویژه ذرات نداشته است.

۳-۳- بررسی ریخت‌شناسی ذرات

نتایج میکروسکوپ الکترونی (SEM) در شکل ۲ نشان می‌دهد که ماده سنتز شده در مقیاس نانو ذرات می‌باشد، زیرا آنالیز SEM اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ nm را نشان می‌دهد. این امر، بیانگر

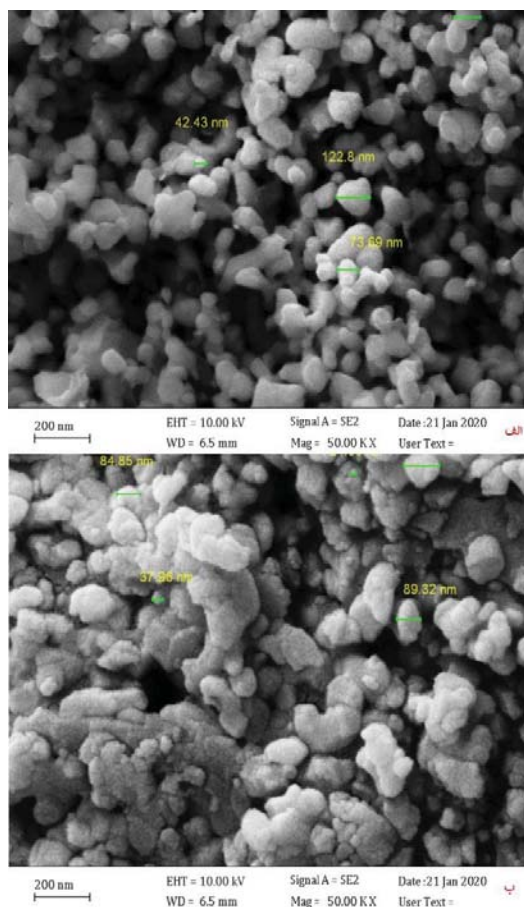


پیک په‌ن در ناحیه حدود 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH است، زیرا در طی فرآیند آبکافت TTIP مقداری زیادی ایزوپروپیل الکل تولید شده و سبب ظهور پیوند هیدروکسیل در سطح می‌شود [۱۹]. پیک‌های نواحی حدود 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی O-H ملکول‌های جذب شده آب است. پیک در منطقه حدود 600 cm^{-1} به ارتعاش کششی Ti-O اختصاص دارد [۲۰]. همانطور که مشاهده می‌شود، نانو ذرات تکلیس شده در هر دو دما از الگوی FTIR مشابهی برخوردارند.



شکل ۳- طیف عبوری FTIR نانو ذرات سنتز شده دی‌اکسید تیتانیوم تکلیس شده در دمای (الف) 450°C و (ب) 800°C

این مطلب است که ماده سنتز شده در دسته نانو مواد قرار دارد. همچنین، مشاهده می‌شود که ذرات تکلیس شده در دمای 450°C ، در مقایسه با ذرات تکلیس شده در دمای 800°C ، حالت کلوخه‌ای کم‌تری داشته و از توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تری برخوردار است.



شکل ۲- تصاویر آنالیز SEM نانو ذرات سنتز شده دی‌اکسید تیتانیوم تکلیس شده در دمای (الف) 450°C و (ب) 800°C

۳-۴- طیف‌سنجی FTIR

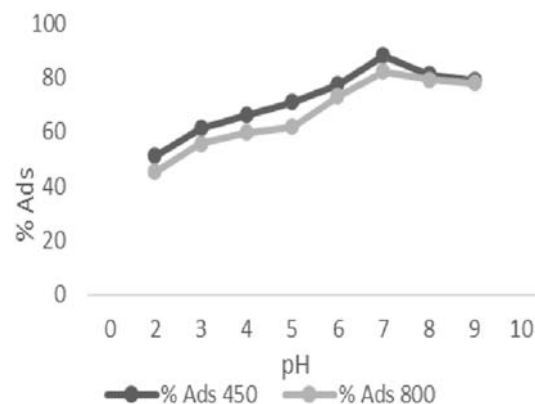
شکل ۳، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه به دست آمده از نانوذرات تکلیس شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.



۳-۵- سنجش تاثیر عوامل مختلف محیطی بر جذب سطحی

۳-۵-۱- بررسی تاثیر pH

pH یکی از فاکتورهای مهم در جذب فلزات سنگین از پساب‌های مختلف می‌باشد، به طوری که کنترل آن تاثیر بسزایی در راندمان جذب دارد. تاثیر pH بر عملکرد نانو ذرات تهیه شده جهت حذف یون‌های روی در شکل ۴ نشان داده شده است. برای این منظور، از محلول با غلظت اولیه یون‌های روی به میزان ۲۵ mg/l و جذب با غلظت ۰/۲ g/l استفاده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، راندمان حذف یون‌های روی برای نانو ذرات تکلیس شده در هر دو دمای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C، در محدوده pH خنثی به بیشینه خود می‌رسد. ضمناً محدوده اسیدی دارای کم‌ترین مقدار راندمان می‌باشد.

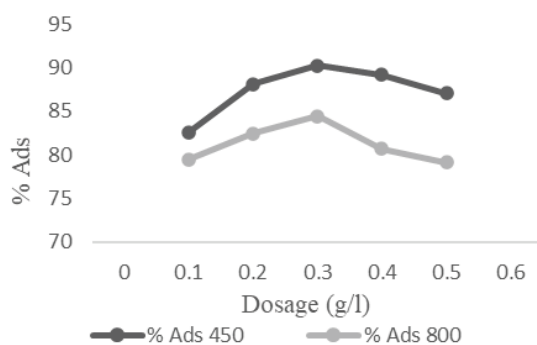


شکل ۴- بررسی تاثیر مقدار pH بر راندمان جذب سطحی روی توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، در شرایطی که غلظت اولیه یون‌های روی در محلول معادل ۲۵ mg/l، دما ۲۵°C، غلظت جذب ۰/۲ g/l و مدت فرآیند ۶۰ دقیقه است.

کم‌تری را از خود نشان می‌دهند که هم‌راستا با نتایج مطالعات سایر محققین می‌باشد. در مطالعات دیگر نیز که هدف جذب یون‌های روی از پساب با استفاده از سایر مواد جذب بوده است، بیش‌ترین راندمان جذب در pH حدود ۷ اتفاق افتاده است [۲۱-۲۳]. جذب مناسب در محدوده خنثی احتمالاً به این دلیل است که در محدوده اسیدی و بازی به ترتیب یون‌های هیدروکسید و هیدروژن آزاد شده در محیط افزایش می‌یابند که این امر سبب اشغال شدن شبکه ماده جذب شده و راندمان جذب یون‌های روی کاهش یابد [۲۴].

۳-۵-۲- بررسی تاثیر غلظت جذب

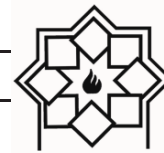
با توجه به نتایج قسمت قبل، برای تعیین تاثیر غلظت جذب، تمامی آزمایشات در pH خنثی انجام گرفت تا از بیش‌ترین مقدار راندمان جذب برخوردار باشد. جهت بررسی تاثیر غلظت جذب بر راندمان فرآیند جذب، از جذب با غلظت‌های ۰/۱ g/l، ۰/۲ g/l، ۰/۳ g/l، ۰/۴ g/l و ۰/۵ g/l استفاده شده است. نتایج نمایش داده شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که حضور نانو ذرات با غلظت ۰/۳ گرم بر لیتر، بیش‌ترین راندمان حذف یون‌های روی را به همراه داشته است.



شکل ۵- بررسی تاثیر مقدار جذب بر راندمان جذب سطحی در

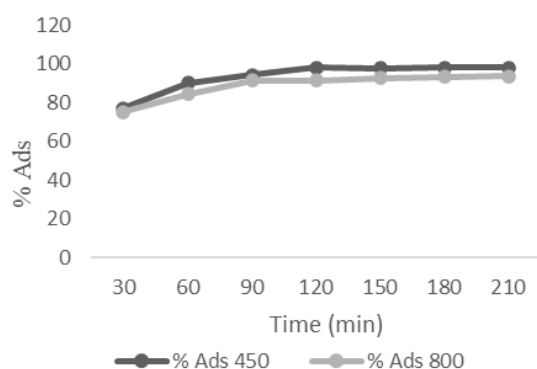
شرایطی که غلظت اولیه یون‌های روی در محلول معادل ۲۵ mg/l، دما ۲۵°C، pH=۷ و مدت فرآیند ۶۰ دقیقه است.

در مطالعه حاضر، محیط‌های اسیدی و بازی برای جذب یون‌های روی از پساب نسبت به حالت خنثی راندمان



۳-۵-۴- بررسی تاثیر زمان

به منظور بررسی تاثیر مدت زمان فرآیند بر میزان جذب سطحی یون‌های روی، نمونه‌گیری در زمان‌های مختلفی صورت پذیرفت و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان فرآیند از ۳۰ دقیقه تا ۹۰ دقیقه، راندمان جذب سطحی برای هر دو نوع نانو ذرات تهیه شده، به عنوان ماده جاذب، افزایش یافته است، اما پس از ۹۰ دقیقه راندمان تقریباً در سطح ثابتی باقی می‌ماند. این امر می‌تواند مربوط شود به اینکه در طی مدت زمان ۹۰ دقیقه از فرآیند جذب، بیش‌تر سایت‌های خالی جاذب پر شده و عملاً مکانی برای جذب بیش‌تر یون‌های آلاینده وجود نخواهد داشت. بنابراین افزایش جذب عملاً توقف پیدا می‌کند [۲۸].



شکل ۷- تعیین تاثیر زمان جذب سطحی در شرایطی که غلظت اولیه یون‌های روی در محلول معادل ۲۵ mg/l، دما ۲۵°C، غلظت جاذب ۰/۳ g/l و pH=۷ است.

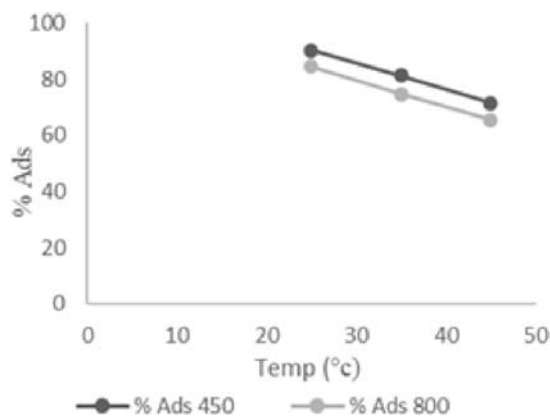
۳-۵-۵- بررسی تاثیر غلظت اولیه یون‌های روی در محلول

با توجه به نتایجی که از بررسی شرایط محیطی در بخش‌های قبلی به دست آمد، به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه یون‌های روی بر راندمان جذب، فرآیند در شرایط

افزایش مقدار نانو ذرات به غلظتی بالاتر از ۰/۳ گرم بر لیتر، نه تنها سبب افزایش راندمان حذف یون‌های روی نمی‌شود بلکه کاهش راندمان را نیز به همراه داشته است. دلیل این امر می‌تواند به سبب افزایش برخورد مولکول‌های جاذب با جاذب باشد که باعث می‌شود مولکول‌های آلاینده با ماده جاذب برخورد کم‌تری نسبت به حالت‌های قبلی پیدا کند [۲۵].

۳-۵-۳- بررسی تاثیر دما

نتایج بررسی راندمان حذف یون‌های روی در سه دمای ۲۵°C، ۳۵°C و ۴۵°C که در شکل ۶ نمایش داده شده است، نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان جذب روی در دمای ۲۵°C انجام گرفته است. این مشاهدات موید این مطلب است که چون فرآیند جذب سطحی نوعی فرآیند گرمازا است، افزایش دما می‌تواند تاثیر منفی بر پیشرفت این فرآیند داشته باشد. علاوه بر این، افزایش دما باعث ضعیف شدن نیروی اتصال بین یون‌ها و مکان‌های فعال در بستر نانو جاذب می‌شود [۲۶]. فونگ و همکارانش نیز قبلاً در مطالعه خود ثابت کردند که با افزایش دما، راندمان جذب فلزات سنگین کاهش می‌یابد [۲۷].



شکل ۶- تعیین تاثیر دما بر راندمان جذب سطحی در شرایطی که غلظت اولیه یون‌های روی در محلول معادل ۲۵ mg/l، pH=۷، غلظت جاذب ۰/۳ g/l و مدت فرآیند ۶۰ دقیقه است.



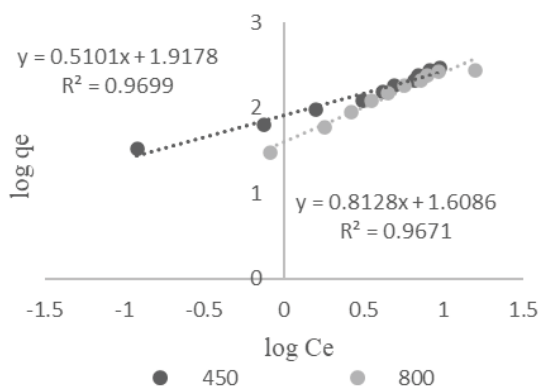
یکنواخت‌تر ذرات در دمای 450°C نسبت به ذرات سنتز شده در دمای 800°C باشد که این مطلب پیش‌تر نیز توسط تصاویر SEM (شکل ۲) نشان داده شده بود. زیرا، توزیع یکنواخت‌تر ذرات و کلوخگی کمتر آن‌ها، شرایط بهتری را برای تماس با یون‌های فلزی و لذا جذب بهتر آن‌ها فراهم می‌سازد. البته، این امر می‌تواند به آنتاز بودن فاز ساختار بلوری TiO_2 نانوذرات سنتز شده در دمای 450°C در مقایسه با روتایل بودن فاز ساختار بلوری TiO_2 نانوذرات سنتز شده در دمای 800°C نیز مربوط باشد که نیاز به مطالعات بیش‌تر در این زمینه دارد.

۳-۶- بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی

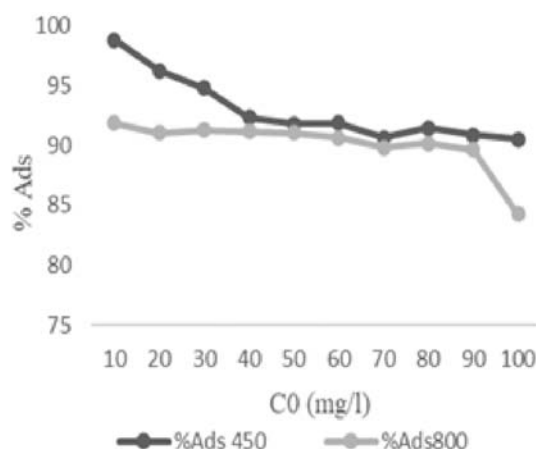
جهت بررسی ایزوترم جذب یون‌های روی، با استفاده از نانوذرات TiO_2 ، مطابقت داده‌های تعادلی با معادلات ایزوترمی فرنلیش، لانگمویر، دوبینین-رادوشوویچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج به شرح زیر می‌باشد:

۳-۶-۱- ایزوترم فرنلیش

شکل ۹ نمودارهای مربوط به ایزوترم فرنلیش را برای هر دو نوع نانو ذرات تهیه شده، نشان می‌دهد که بر اساس رابطه خطی رگرسیون این ایزوترم و داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده از مراحل تجربی، ترسیم شده است.

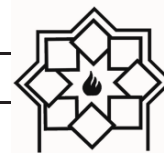


$\text{pH}=7$ ، دمای 25°C و مقدار جاذب 0.3 g/l با غلظت‌های مختلف از یون‌های روی در محلول انجام گرفت. نتایج نمایش داده شده در نمودار شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه یون‌های روی تا 100 mg/l ، راندمان به سطح 90% و 85% به ترتیب برای نانو ذرات تکلیس شده در دماهای 450°C و 800°C کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند مربوط شود به این مطلب که با افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده، بخش زیادی از مکان‌های فعال موجود روی سطح جاذب سطح ماده پر شده‌اند. در مطالعه گوپتا نیز این مسئله قبلاً به اثبات رسیده است [۲۸].



شکل ۸- تعیین تاثیر غلظت اولیه ماده آلاینده در شرایطی که دما 25°C ، غلظت جاذب 0.3 g/l ، $\text{pH}=7$ و مدت فرآیند ۶۰ دقیقه است.

به طور کلی، همانطور که شکل‌های ۴ تا ۸ نشان می‌دهند، تحت شرایط عملیاتی یکسان pH ، دما، غلظت اولیه یون‌های روی، غلظت جاذب و مدت زمان فرآیند، جذب سطحی یون‌های روی، توسط نانوذرات تکلیس شده در دمای 450°C از میزان بالاتری در مقایسه با نانوذرات تکلیس شده در دمای 800°C برخوردارند. این امر، می‌تواند مربوط به توزیع



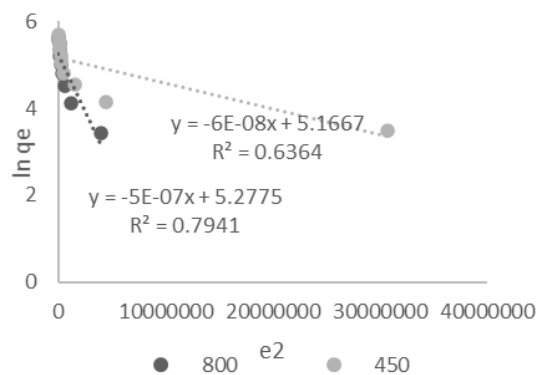
دمای 80.0°C همخوانی بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. محاسبات صورت گرفته برای ایزوترم لانگمویر برای هر دو نوع نانوذرات تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است، که نتایج R^2 بالاتری را برای نانوذرات تهیه شده در دمای 80.0°C نشان می‌دهد.

جدول ۲- نتایج محاسباتی ایزوترم لانگمویر

پارامتر	مقدار	
	45.0°C	80.0°C
R^2	۰/۷۸۹۸	۰/۸۵۵۱
q_m	۳۸۴/۶۲	۵۵۵/۵۶
K_L	۰/۲۳	۰/۰۸
R_L	۰/۱۴	۰/۳۳
معادله ایزوترم	$q_e = \frac{88.46C_e}{1 + 0.23C_e}$	$q_e = \frac{44.44C_e}{1 + 0.08C_e}$

۳-۶-۳- ایزوترم دویینین-رادوشوویچ

نتایج ترسیم نمودارهای ایزوترم دویینین-رادوشوویچ برای هر دو ماده جاذب تهیه شده در این مطالعه در شکل ۱۱ آورده شده است.



شکل ۱۱- نمودارهای ایزوترم دویینین-رادوشوویچ

با توجه به نمودارهای شکل ۱۱ در بین ایزوترم‌های مورد مطالعه، ایزوترم دویینین-رادوشوویچ کمترین میزان

با توجه به نمودارهای فوق و مقدار ضریب همبستگی داده‌های به دست آمده که در جدول ۱ مشخص است، نتایج مربوط به هر دو نوع نانوذرات، همخوانی بالایی با داده‌های آزمایشگاهی دارند و بنابراین می‌توان این ایزوترم را برای توجیه عملکرد جذب سطحی به وسیله نانوذرات جاذب تهیه شده، مناسب دانست.

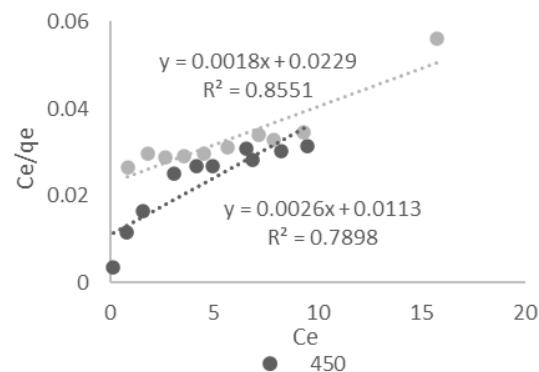
جدول ۱ نشان‌دهنده پارامترهای محاسبه شده این ایزوترم برای مطالعه حاضر می‌باشد.

جدول ۱- پارامترهای محاسباتی ایزوترم فرنلیش

پارامتر	مقدار	
	45.0°C	80.0°C
R^2	۰/۹۶۹۹	۰/۹۶۷۱
n	۱/۹۶	۱/۲۳
K_F	۸۲/۷۶	۴۰/۶۱
معادله ایزوترم	$q_e = 82.76C_e^{0.51}$	$q_e = 40.61C_e^{0.81}$

۳-۶-۲- ایزوترم لانگمویر

شکل ۱۰ نمودار مربوط به ترسیم ایزوترم لانگمویر برای هر دو ماده جاذب تهیه شده، را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- نمودارهای ایزوترم لانگمویر

با توجه به نمودار فوق، نتایج برای نانوذرات تهیه شده در



بوده و به ویژه برای نانو ذرات تهیه شده در دمای تکلیس 800°C در سطح مناسبی می باشد. نتایج محاسباتی مربوط به ایزوترم تمکین در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- نتایج محاسباتی ایزوترم تمکین

مقدار		پارامتر
800°C	450°C	
۰/۹۴۳۵	۰/۷۹۳۶	R^2
۲۵/۳۹	۴۱/۹۲	b
۱/۲۱	۶/۱۱	K_T
$q_e = \frac{RT}{25.39} \ln(1.21C_e)$	$q_e = \frac{RT}{41.92} \ln(6.11C_e)$	معادله ایزوترم

۳-۷- مدل سازی سینتیکی

جهت بررسی سینتیک جذب یون های روی با استفاده از نانوذرات TiO_2 ، مطابقت داده های آزمایشگاهی با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و ایلوویچ مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج به شرح زیر می باشد:

۳-۷-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

نتایج مدل سازی سینتیکی با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با استفاده از داده های آزمایشگاهی به دست آمده در شکل ۱۳ قابل مشاهده است.

همخوانی داده های آزمایشگاهی و مدل سازی سینتیکی شبه مرتبه اول برای جاذب تهیه شده در دمای 800°C بهتر می باشد. نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول در جدول ۵ آورده شده است.

۳-۷-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

نتیجه نمودارهای ترسیم شده برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای هر دو ماده جاذب تهیه شده در این مطالعه در شکل

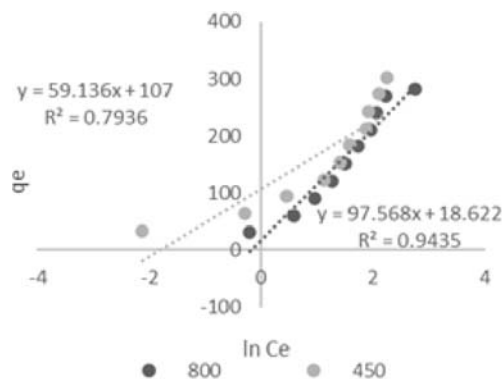
همخوانی با داده های آزمایشگاهی را دارد، به ویژه این موضوع برای نانو ذرات تهیه شده در دمای 450°C بیش تر صدق می کند زیرا میزان ضریب همبستگی داده های آزمایشگاهی و رگرسیون صورت گرفته برابر با ۰/۶۳۶۴ می باشد (داده های جدول ۳).

جدول ۳- نتایج محاسباتی ایزوترم دوبینین- رادوشوویچ

مقدار		پارامتر
800°C	450°C	
۰/۷۹۴۱	۰/۶۳۶۴	R^2
۱۹۵/۸۸	۱۷۵/۳۳	q_m
5×10^{-7}	6×10^{-8}	K_D
۱	۲/۸۹	E
$\ln q_e = 5.27 - (5 \times 10^{-7})\varepsilon^2$	$\ln q_e = 5.17 - (6 \times 10^{-8})\varepsilon^2$	معادله ایزوترم

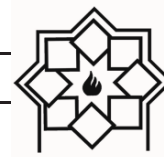
۳-۶-۴- نتایج ایزوترم تمکین

نمودارهای مربوط به مدل سازی ایزوترم تمکین برای نتایج آزمایشگاهی جذب سطحی یون های روی به وسیله هر دو ماده جاذب در شکل ۱۲ آورده شده است.



شکل ۱۲- نمودارهای ایزوترم تمکین

همخوانی داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل سازی به وسیله ایزوترم تمکین نیز با توجه به نمودارهای فوق، قابل قبول



۱۴ آورده شده است.

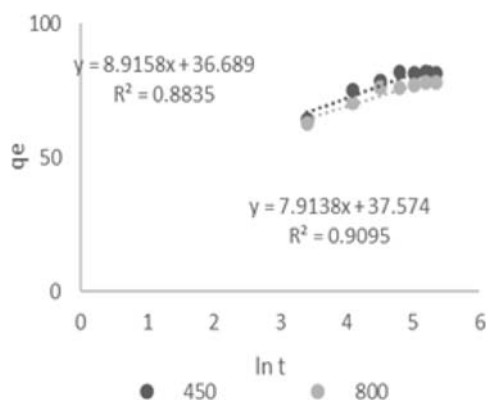
مشخص است که داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی سینتیکی با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارای ضریب همبستگی بسیار مناسبی بوده و از این جهت می‌توان این مدل را برای توجیه رفتار سینتیکی جاذب‌های تهیه شده بسیار مناسب دانست.

جدول ۶- نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

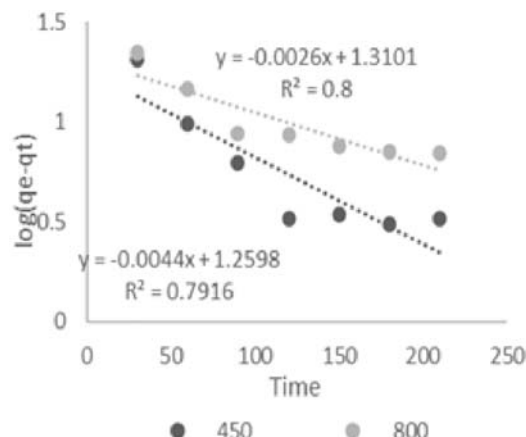
مقدار		پارامتر
۸۰۰°C	۴۵۰°C	
۰/۹۹۹۷	۰/۹۹۹۵	R ²
۸۱/۳	۸۵/۴۷	q _e
۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۱۳	k ₂
معادله سینتیک		
t/q _t =0.1013+t/81.3		t/q _t =0.0967+t/85.47

۳-۷-۳- مدل سینتیکی ایلوویچ

نتایج مدل سینتیکی ایلوویچ در شکل ۱۵ آورده شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۱۵ و نتایج جدول ۷ می‌توان دریافت که مدل سینتیکی ایلوویچ نسبت به مدل شبه مرتبه اول همخوانی بهتری دارد اما نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در سطح پایین‌تری قرار دارد. این موضوع برای هر دو ماده جاذب تهیه شده صادق است.



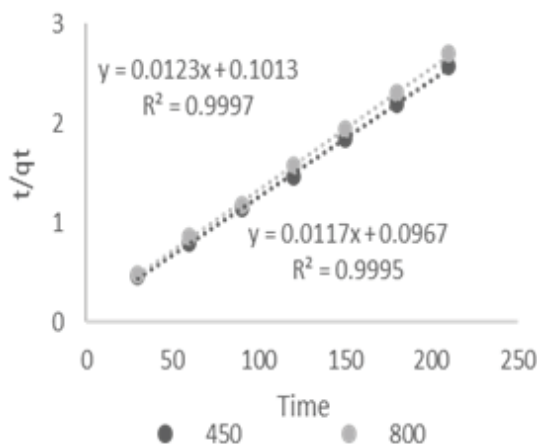
شکل ۱۵- نمودارهای مدل سینتیکی ایلوویچ



شکل ۱۳- نمودارهای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

جدول ۵- نتایج محاسباتی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مقدار		پارامتر
۸۰۰°C	۴۵۰°C	
۰/۸	۰/۷۹۱۶	R ²
۲۰/۴۲	۱۸/۱۸	q _e
۰/۰۰۶	۰/۰۱	k ₁
معادله سینتیک		
log (20.42-q _t)=1.3101-0.0026 t		log (18.18-q _t)=1.2598-0.0044 t



شکل ۱۴- نمودارهای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

با توجه به نمودارهای شکل ۱۵ و نتایج مندرج در جدول ۶



جدول ۷- نتایج محاسباتی مدل سینتیکی ایلوویج

پارامتر	مقدار	
	۸۰۰°C	۴۵۰°C
R ²	۰/۹۰۹۵	۰/۸۸۳۵
α	۹۱۳/۲۴	۵۴۶/۱۴
β	۰/۱۲۶	۰/۱۱۲
معادله سینتیک	$q_t = 37.574 + (1/0.126) \ln(t)$	$q_t = 36.689 + (1/0.112) \ln(t)$

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این مطالعه، بررسی عملکرد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تکلیس شده در دماهای مختلف برای جذب سطحی یون‌های روی از محیط آبی بود، که در ادامه، بررسی سینتیکی و ایزوترمی عملیات جذب سطحی نیز صورت پذیرفت. برای این منظور، نانوذرات TiO₂ با استفاده از روش سل- ژل سنتز گردید. مواد جاذب سنتز شده، در دو دمای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C تحت فرآیند تکلیس قرار گرفتند. نتایج نشان داد که فاز عمده تشکیل دهنده نانوذرات تکلیس شده در دماهای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C، به ترتیب، آنازاز و روتایل بودند.

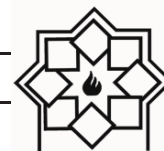
فرآیند جذب سطحی یون‌های روی (II) با استفاده از نانو ذرات تهیه شده، تحت شرایط محیطی مختلف pH، دما، غلظت اولیه یون‌های روی، غلظت جاذب و مدت زمان مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج، بیشترین مقدار راندمان جذب را تحت شرایط pH محدوده ۷، غلظت جاذب معادل ۰/۳ g/l، دمای حدود ۲۵°C، زمان ۹۰ دقیقه و غلظت اولیه یون‌های روی برابر با ۱۰ mg/l نشان داد. در بهترین شرایط محیطی، مشخص شد که ماده‌های جاذب تهیه شده در دماهای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C به ترتیب دارای راندمان جذب یون‌های روی (II) معادل ۹۹ و ۹۲ درصد بودند.

همچنین، مطالعات ایزوترمی و سینتیکی صورت گرفته نشان داد که معادله ایزوترم جذب فرنلش و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، بهترین میزان همخوانی با داده‌های آزمایشگاهی جذب یون‌های روی (II) توسط جاذب دی اکسید تیتانیوم تکلیس شده در دماهای ۴۵۰°C و ۸۰۰°C را دارا بودند.

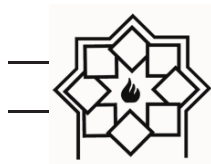
یونپه‌وان و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۲۹] گزارش نمودند که رفتار جذب یون‌های روی (II) توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از معادله ایزوترم اصلاح شده فرنلش پیروی می‌کند. در تحقیقی که قاسمی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ [۳۰] در مورد جذب یون‌های جیوه (II) توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم انجام دادند، مشاهده شد که ایزوترم جذب از معادله فرنلش و سینتیک جذب، از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می‌نماید. سید لرووا و همکارانش در سال ۲۰۱۶ [۳۱] در بررسی جذب یون‌های سرب توسط جاذب دی اکسید تیتانیوم گزارش نمودند که ایزوترم جذب هم از معادله فرنلش و هم معادله لنگمویر پیروی می‌کند. مطالعه مصطفی و همکارانش در سال ۲۰۲۲ [۳۲] نشان داد که جذب یون‌های سرب (II) توسط دی اکسید تیتانیوم از معادله ایزوترم جذب لنگمویر و معادله سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

مراجع

- [1]. V. Masindi, Kh. L. Muedi, "Environmental Contamination by Heavy Metals," heavy metals, 2018, 10, 115-132.
- [2]. H. K. Lim, T. T. Teng, M. H. Ibrahim, A. Ahmad, H. T. Chee, "Adsorption and removal of Zinc (II) from aqueous solution using powdered fish bones," APCBEE procedia, 2012, 1, 96-102.
- [3]. D. Del Mundo Dacera, S. Babel, "Removal of heavy metals from contaminated sewage sludge using Aspergillusniger fermented raw



- "Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Hg (II) by nano-TiO₂ from aqueous solution," advanced powder technology, 2012, 23, 148-156.
- [14]. S. S. Hosseini Pakdaman, T. Bigdeli, M. Sami Pourgiri, S. Moradi Dehghi, "Removal of zinc (II) from the effluent by titanium nanoparticles doped with zirconium," The fifth international conference of oil , gas , refining & petrochemical with focus on relationship between government, university and industry, 2018, COI: OGP05_045, <https://civilica.com/doc/649638/>
- [15]. P. Anandgaonker, G. Kulkarni, S. Gaikwad, A. Rajbhoj, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical method and their antibacterial application," arabian journal of chemistry, 2019, 12, 1815-1822.
- [16]. A. Biswas, A. Corani, A. Kathiravan, Y. Infahsaeng, A. Yartsev, V. Sundstrom, S. De, "Control of the size and shape of TiO₂ nanoparticles in restricted media," nanotechnology, 2013, 24.
- [17]. A. Ebrahimian, P. Monazzam, B. Fakhari Kisomi, "Co/TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and its application for photocatalytic degradation of methylene blue," desalination and water treatment, 2017, 63, 283-292.
- [18]. M. M. Viana, V. F. Soares, N. D. S. Mohallem, "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles," Ceramics international, 2010, 36, 2047-2053.
- [19]. M. J. López Muñoz, A. Arencibia, L. Cerro, R. Pascual, Á. Melgar, "Adsorption of Hg (II) from aqueous solutions using TiO₂ and titanate nanotube adsorbents," applied surface science, 2016, 367, 91-100.
- [20]. J. Y. Lee, and W. K. Jo, "Control of Methyl Tertiary-Butyl Ether via Carbon-Doped Photocatalysts under Visible-Light Irradiation," Environmental Engineering Research, 2012, 17, 179-184.
- [21]. A .K .Bhattacharya, S. N. Mandal, S. K. Das, "Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents," Chemical engineering journal, 2006, 123, 43-51.
- [22]. E. Asrari, H. Tavallali, M. Haghshenas, "Removal of Zn (II) and Pb (II) ions Using Rice Husk in Food Industrial Wastewater," Journal of applied sciences and environmental management, 2010, 14, 159-162.
- [23]. N. Sharma, J. Singh, "Removal of Zn (II) ions liquid from pineapple wastes," bioresource technology, 2008, 99, 1682-1689.
- [4]. D. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, Sh. Guo, "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavymetals in aqueous solution," water research, 2004, 38, 2643-2650.
- [5]. J. Saleem, U. Ben Shahid, M. Hijab, H. Mackey, G. McKay. "Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones," biomass conversion and biorefinery, 2019, 9, 775-802.
- [6]. M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V. A L Roy, "Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds," royal society of chemistry, 2021, 2, 598-627.
- [7]. S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review," sustainable materials and technologies, 2016, 9, 10-40.
- [8]. T. Naseem, T. Durrani, "The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review," environmental chemistry and ecotoxicology, 2021, 3, 59-75.
- [9]. Y. h. Yang, H. Chen, G. Pan, "Particle concentration effect in adsorption/desorption of Zn (II) on anatase type nano TiO₂," journal of environmental sciences, 2007, 19, 1442-1445.
- [10]. B. Dou, V. Dupont, W. Pan, B. Chen, "Removal of aqueous toxic Hg (II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite," chemical engineering journal, 2011, 166, 631-638.
- [11]. J. I. Garza-Arevalo, I. Garcia-Montes, M. Hinojosa Reyes, J. L. Guzman-Mar, V. Rodriguez-Gonzalez, L. Hinojosa Reyes, "Fe doped TiO₂ photocatalyst for the removal of As (III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater," materials research bulletin, 2016, 73, 145-152.
- [12]. M. Mohammadi, Sh. Moradi, A. Vaziri, M. Nozari, "Preparation of nano-composite TiO₂/Sb on substrate of carboxylated nanotubes and investigation the photocatalytic activity for degradation of azo dyes," Journal of Applied Research in Chemistry, 2016, 9, 51-61.
- [13]. Z. Ghasemi, A. Seif, T. S. Ahmadi, B. Zargar, F. Rashidi, G. M. Rouzbahani,



- from aqueous solution using rice (*oryza sativa*) husk in a sequential bed adsorption column,” *International journal of environmental technology and management*, 2008, 12, 944-951.
- [24]. E. S. Hassan, Kh. Selim, M. Rostom, M. Youssef, N. Abdel Khalek, M. Abdel Khalek, “Surface modified bentonite mineral as a sorbent for Pb^{2+} and Zn^{2+} ions removal from aqueous solutions,” *Physicochemical problems of mineral processing*, 2020, 56, 145-157.
- [25]. N. Abdus Salam, S. K. Adekola, “Adsorption studies of zinc (II) on magnetite, baobab (*adansonia digitata*) and magnetite–baobab composite,” *Applied water science*, 2018, 222.
- [26]. E. Igberase, P. Osifo, A. Ofomaja, “The adsorption of Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd by modified ligand in a single component aqueous solution: equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies,” *International journal of analytical chemistry*, 2017, 2017.
- [27]. P. Fang, Z. J. Tang, X. B. Chen, J. H. Huang, Z. X. Tang, Ch. P. Cen, “Chloride ion removal from the wet flue gas desulfurization and denitrification wastewater using friedel’s salt precipitation method,” *Journal of chemistry*, 2018.
- [28]. R. Gupta, H. Mohapatra, “Microbial biomass: an economical alternative for removal of heavy metals from waste water,” *Indian J Exp Biol*, 2008, 41, 945-966.
- [29]. Y. Yu-huan, CH. Hao, P. Gang, “Particle concentration effect in adsorption/desorption of Zn(II) on anatase type nano TiO_2 ,” *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19, 1442–1445.
- [30]. Z. Ghasemi, A. Seif, T. S. Ahmadi c, B. Zargar, F. Rashidi, G. M. Rouzbahani, “Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of $Hg(II)$ by nano- TiO_2 from aqueous solution,” DOI: 10.1016/j.appt.2011.01.004
- [31]. J. Seidlerová, I. Šafařík, L. Rozumová, M. Šafaříková, O. Motyka, “ TiO_2 -based sorbent of lead ions,” *Procedia Materials Science*, 2016, 12, 147-152.
- [32]. N. G. Mostafa, A. F. Yunnus, A. Elawwad, “Adsorption of $Pb(II)$ from Water onto ZnO , TiO_2 , and Al_2O_3 : Process Study, Adsorption Behaviour, and Thermodynamics,”

Investigation of the Effect of Calcination Temperature on the Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles and Kinetic Evaluation of the Adsorption Process of Zinc (II) Ions from Aqueous Solution by them

H. Abdollahi Haghi¹, N. Rezaei², T. Bagheri Lotfabad^{2*}, A. Heydarinasab¹, S. Yaghmaei³

¹ Department of Chemical Engineering, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Industrial and Environmental Biotechnology, National Institute of Genetic Engineering and Biotechnology (NIGEB), Tehran, Iran

³ Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* bagheril@nigeb.ac.ir

Abstract: The aim of this study was to prepare titanium dioxide nanoparticles calcined at different temperatures to be used for adsorption of zinc ions from aqueous medium and then to investigate the kinetics and isotherms of the adsorption process. For this purpose, nanoparticles were synthesized using the sol-gel method and then calcinated at 450°C and 800°C. XRD, BET, FTIR, and SEM analyses were used to investigate the structural, surface, and chemical properties of the synthesized nanoparticles. Adsorption studies revealed that the solution containing zinc with an initial concentration of 10 mg/l had the highest adsorption efficiency under conditions of pH= 7, adsorbent concentration of 0.3 g/l, and temperature of 25°C. Under these conditions, adsorbents prepared at 450°C and 800°C achieved 99% and 92% adsorption efficiencies, respectively. Adsorption isotherm studies revealed that the Freundlich, Temkin, Langmuir, and Dubinin–Radushkevich isotherms had the best agreement with equilibrium sorption data, in that order. In addition, investigations on fitting into kinetic models revealed that the quasi-second-order, Elovich and the quasi-first-order equations had the best fit with experimental data, respectively.

Keywords: Nanoparticles, Titanium dioxide, Calcination temperature, Adsorption, Zinc ions.