

رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی جذب کادمیم از آب و فاضلاب با استفاده از ضایعات کشاورزی

نوید نوربخش^{۱*}، سیدحسن زوارموسوی^۲، اسکندر کلوری^۳، آيسان خلیق^۴

۱- کارشناس اداره توسعه و نگهداری آبفاز گیلان، navid_nourbakhsh@yahoo.com

۲- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، hzmousavi@semnan.ac.ir

۳- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، kolvari@gmail.com

۴- دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، akhalighv@gmail.com

چکیده

در این مقاله به بررسی حذف کادمیم از محلول‌های آبی توسط برگ درخت کیوی در ۲ حالت معمولی و اکتیو شده و مقایسه نتایج به دست آمده دو جاذب با یکدیگر پرداخته شده است. اثر پارامترهای مختلفی نظیر pH، دما، غلظت اولیه، و مقدار جاذب در حالت ناپیوسته بررسی شده است. از نتایج آزمایش‌ها چنین برآمده که افزایش pH تا ۷ و کاهش دما، کاهش غلظت اولیه، افزایش مقدار جاذب و کاهش اندازه ذرات سبب افزایش جذب گشته است. در ضمن از مدل‌های فریندلیچ و لانگمویر و تمکین برای به دست آوردن منحنی‌های تعادلی ایزوترم استفاده شده است. نتایج مطالعه با مدل لانگمویر با ضریب همبستگی بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها، تطابق بهتری نشان می‌دهد. نتایج مطالعات سینتیکی حاکی از وفق فرآیند بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم داشت. در نهایت مدل ترمودینامیکی برای این فرآیند به دست آمده است که نشان‌دهنده خودبخودی و گرمازا بودن این فرآیند جذب است.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، فلزات سنگین، ایزوترمهای جذب، ضایعات کشاورزی، ثابت ترمودینامیکی

۱- مقدمه

در دهه گذشته ورود آلاینده ها با منشاء انسانی مانند فلزات سنگین درون اکوسیستم، به مقدار زیادی افزایش یافته است که این به عنوان یک خطر جدی برای حیات اکوسیستم زمین به شمار می آید. از جمله رایج ترین آلاینده ها، فلزات سنگین هستند که معمولاً در غلظتهای بالا و در انواع مختلف فاضلاب، از جمله صنایع یافت می شوند و موجب آسیب به محیط های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان می گردند (۱). امروزه یکی از مهمترین مسایل زیست محیطی، تصفیه فاضلاب های صنعتی است که شامل فلزات سنگین نظیر سرب، مس، کروم، کادمیوم، نیکل، آهن، روی، آرسنیک، منگنز و جیوه می باشد (۲-۴). این فلزات به صورت محلول در آب و خاک وارد شده و باعث آلودگی آب های سطحی و زیر زمینی و خاک می شوند (۴). همچنین سبب بر هم زدن اکوسیستم هایی که به آن وارد می شوند، می گردند (۴). انتشار فلزات سنگین در محیط زیست که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت توأم می باشد یکی از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از کشورها می باشد (۵). فلزات سنگین می توانند در بدن موجودات زنده تجمع نموده و موجبات بیماریها و ناتوانی های مختلف را فراهم آورند. این فلزات قابل تجزیه زیستی نبوده و اثرات سمی آن ها در بدن موجودات زنده مزمن می باشد (۶).

بسیاری از این عناصر نه تنها برای حیات بیولوژیکی ضروری نیستند بلکه بسیار هم خاصیت سمی دارند. ارگانوسمهای زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند که به اصطلاح به آنها Trace

Elements می گویند مثل آهن، کبالات، مس، منیزیم، مولیبدن، وانادیم، استرینیم و روی و اگر از آن حداقل مورد نیاز و ضروری افزایش یابند باعث اختلال در رشد می گردند (۸ و ۷).

سایر فلزات سنگین مانند جیوه، سرب و کادمیم عناصر حیاتی نبوده و اثرات سود مندی بر حیات ارگانسیمهای زنده ندارند به طوریکه تجمع آنها در بدن موجودات زنده به خصوص پستانداران باعث بیماریهای خطرناکی می گردد. مسیره های ورود به بدن پستانداران به طور معمول از طریق هوای آلوده که در مناطق صنعتی پس از بارندگی وارد خاک و آب زیرزمینی می شوند و همچنین از طریق دریاها و اقیانوسها می باشد.

روش های متفاوتی نظیر تعویض یون، جداسازی بوسیله غشاء، رسوب دهی و ته نشینی، استخراج بوسیله حلال و جذب بر روی کربن فعال جهت کاهش مقدار این عنصر در پسابهای صنعتی قبل از تخلیه به محیط زیست وجود دارد. بسیاری از روشهای فوق پیچیده و برخی دیگر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نخواهند بود و یا اینکه در غلظتهای کم قابلیت حذف این عناصر را ندارند. در گذشته از کربن فعال جهت حذف فلزات سنگین استفاده می شده است ولی با توجه به هزینه تهیه این ماده امروزه تمایل زیادی به استفاده از ضایعات صنایع مختلف نظیر کشاورزی وجود دارد. با توجه به اینکه کیوی یکی از محصولات گیاهی است که در استان گیلان بیشترین تولید را دارا است، و برگ درخت این میوه به عنوان یک ضایعه کشاورزی بوده و کاربرد دیگری ندارد، سعی بر آن شد که در این تحقیق از این ضایعات به عنوان فرصتی برای حذف یکی از خطرناک ترین فلزات سنگین بهره ببریم. در تحقیق حاضر، رفتار جذبی، Ca^{2+} را بر روی برگ درخت کیوی و کربن فعال تهیه شده از آن را نشان می دهد. پارامترهای جذب و ترمودینامیکی در فاز ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها

۲-۱ وسایل

یک دستگاه اندازه گیری جذب اتمی Agilent ، مدل AA-200 برای اندازه گیری جذب فلزات به کار رفت.

یک دستگاه - pH متر HORIBA مدل F12 برای اندازه گیری و تنظیم pH بکار رفت.

و یک دستگاه آسیاب صنعتی برقی مدل ایران خودساز.

مواد شیمیایی

نمکهای استاندارد نیترات کادمیم و نیترات روی و نیترات کبالت از شرکت (MERCK) برای تهیه محلولهای حاوی یونهای فلزی .

اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم برای تغییر و رساندن به pH های مورد نظر از شرکت (MERCK) و آب دیونیزه.

۲-۲ جاذب

ابتدا برگ درخت کیوی را تهیه کرده سپس با آب مقطر شسته و ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک کرده و سپس به دستگاه آسیاب منتقل کرده و آسیاب می کنیم. سپس آنها مجدداً شسته و در آون خشک می کنیم. سپس آنرا درون کوره الکتریکی و در دمای ۲۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت قرار می دهیم. پس از خارج کردن از کوره کربن فعال ما آماده می باشد.

(0.5 – 0.125) mm	75%
(0.125 – 0.063) mm	21%

< 0.063 mm 4%

۳-۲ روش انجام کار

روش کلی آزمایش برای اندازه گیری میزان حذف کادمیم، به شرح زیر می باشد:
در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول کادمیم (کادمیم نیترات) فلزی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به کاتیون ها ریخته شد و برای مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه و ۰/۱۰ گرم جاذب هم زده شد. سپس محلول توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲، صاف شد و مقدار یون های فلزی موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. این آزمایش به دفعات تکرار شد و در هر مرحله تأثیر یک پارامتر بر روی حذف فلزات مورد نظر مورد مطالعه قرار گرفت.

۴-۲ مدل های جذب

در یک سیستم ناپیوسته غلظت فلز بر روی جاذب زیاد می شود تا زمانی که یک تعادل بین فاز مایع و جامد در سیستم بوجود بیاید. غلظت فلز در یک حالت میانی محاسبه می شود که با غلظت اصلی فلز در محلول متفاوت است و غلظت اندازه گیری شده از فاز مایع بعد از تماس اندازه گیری می شود. سه مدل عمومی دو پارامتری تعادل جذب سطحی هم دما، مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین است. بررسی داده های ایزوترمی و تطابق آن با داده های تجربی مرحله مهم در پیدا کردن یک مدل مناسب ایزوترمی است که با استفاده از آن بتوان در هر لحظه میزان جز جذب شده را تعیین نمود. تعادل جرم بوسیله رابطه ی زیر توصیف می شود:

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

۵-۲ ایزوترم لانگمویر^۱

این مدل در ابتدا برای توصیف جذب شیمیایی بر روی سایت های مجزا از همدیگر بر روی جاذب پیشنهاد شد (۱۰). ایزوترم لانگمویر به صورت ذیل است:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

معادله لانگمویر را میتوان به صورت خطی زیر مرتب کرد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

۶-۲ ایزوترم فروندلیچ^۲

این ایزوترم در اصل تقریبی است اما بعد به عنوان مدلی برای جذب در سطوح ناهمگن تفسیر شد (۱۱):

¹ - Langmuir Isotherm

² - Freundlich Isotherm

معادله فروندلیچ به صورت مقابل است:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

این رابطه به شکل لگاریتمی به صورت خطی به فرم زیر در می آید:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (۵)$$

این مدل ایزوترمی حقایق زیر را فرض می کند:

• گرمای جذب سطحی تمام مولکولها در لایه ها به صورت خطی به دلیل برهمکنش های جذب شونده و جاذب کاهش می یابد.

• جذب سطحی به وسیله انرژی های پیوندی یکسان توصیف می شود.

ایزوترم تمکین به فرم مقابل است:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (۶)$$

که می توان آن را به فرم خطی زیر نوشت:

$$B = \frac{RT}{b} \quad (۷)$$

C_0 : غلظت اولیه محلول بر حسب (ppm)

C_e : غلظت تعادلی محلول بر حسب (ppm)

q_e : میزان فلز جذب شده بر واحد جرم جاذب بر حسب (mg/g)

V : حجم محلول بر حسب (Lit)

K_f : اندازه ظرفیت جذب

$1/n$: شدت جذب

q_m : ظرفیت خطی تک یون

A_T : ثابت پیوند در حال تعادل

B_T : پارامتری که به گرمای جذب مربوط می شود (لیتر بر گرم)

T : دما بر حسب کلوین

R : ثابت عمومی گازها (8.314 J/mol K)

b : ثابتی که به گرمای جذب مربوط می شود (ژول بر مول)

۲-۷ مدل سینتیکی

به منظور بررسی سرعت در مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر مرحله انتقال جرم و میزان پیشرفت واکنش مورد نظر، از مدل های سینتیکی استفاده می شود. سینتیک جذب سطحی، سرعت جذب ماده حل شده را توصیف می کند که این دلالت بر زمان تماس دارد و این مورد یکی از خصوصیات مهمی است که کارایی ماده جاذب را تعیین می کند.

مدل شبه مرتبه دوم

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (۸)$$

که در این رابطه، q_e مقدار یونهای فلزی جذب شده در حالت تعادل و q_t مقدار یونهای فلزی جذب شده در زمان t بر حسب (mg/g) هستند. K_2 هم ثابت سرعت شبه - مرتبه دوم بر حسب (g/mg) جذب در دقیقه) می باشد. با رسم نمودار خطی t/q_t ، k_2 عرض از مبدا و q_e شیب نمودار می باشد.

۲-۸ مدل ترمودینامیکی

هدف از این مرحله محاسبه انرژی آزاد گیبس و میزان آنتالپی استاندارد و میزان آنتروپی است. بدین منظور تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس ΔG° را میتوان بر اساس معادله زیر محاسبه نمود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (9)$$

که K_C از رابطه مقابل بدست می آید:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

K_C : ثابت تعادل

R : ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K)

T : دما (K)

q_e : مقدار فلز جذب شده بر واحد جرم جاذب (mg/g)

C_e : غلظت تعادلی یونهای فلزی در محلول (mg/l)

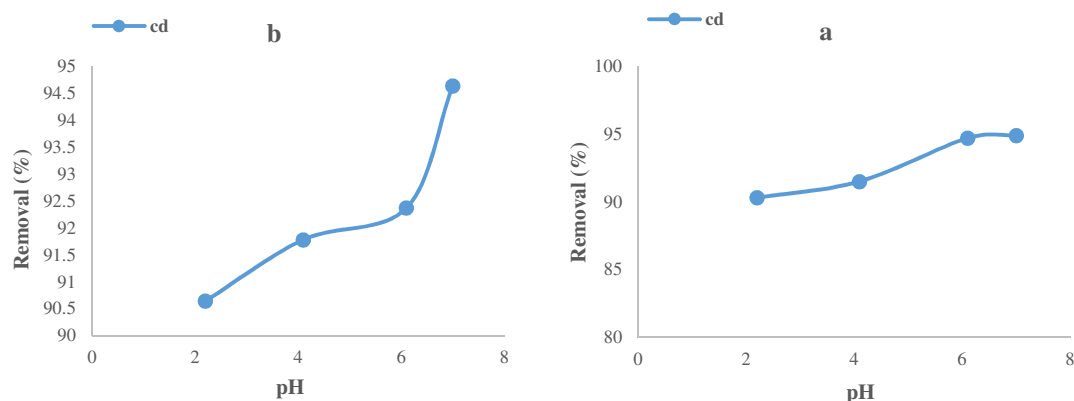
تغییرات آنتالپی استاندارد ΔH° از معادله وانت هوف به صورت زیر به دست می آید:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

۳- نتایج

۳-۱ اثر pH

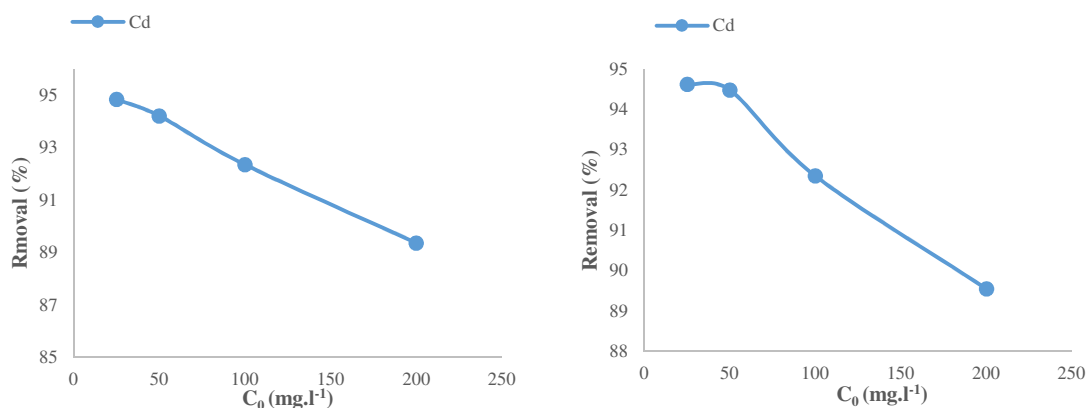
کنترل pH، محلول های آبی یکی از مهمترین پارامترهای اساسی در فرآیند جذب می باشد. اثر pH بر روی جذب بر روی جاذب ها در دمای اتاق مطالعه شد. اثر تنظیم pH های مختلف برای محلول از نتایج در نمودار ۱ آمده است.



شکل ۱- اثر pH، بر جذب a: برگ کیوی، b: کربن اکتیو تهیه شده از برگ کیوی

۲-۳ اثر غلظت اولیه

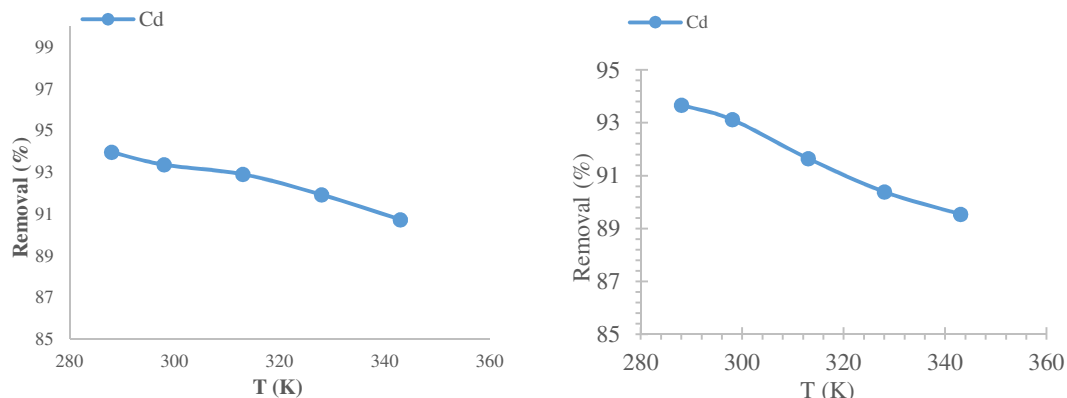
با افزایش یافتن مقدار غلظت اولیه نسبت سطح جاذب به مقدار کاتیونها کاهش می یابد. در نتیجه بایستی مقدار جذب کاهش یابد. که نتایج در شکل (۲) نشان داده شده اند. در این شکل با افزایش مقدار غلظت اولیه درصد جذب فلزات کاهش می یابد که با نتایج مورد انتظار کاملاً توافق دارد.



شکل ۲- اثر غلظت اولیه، بر جذب a: برگ کیوی، b: کربن اکتیو تهیه شده از برگ کیوی

۲-۳ اثر دما

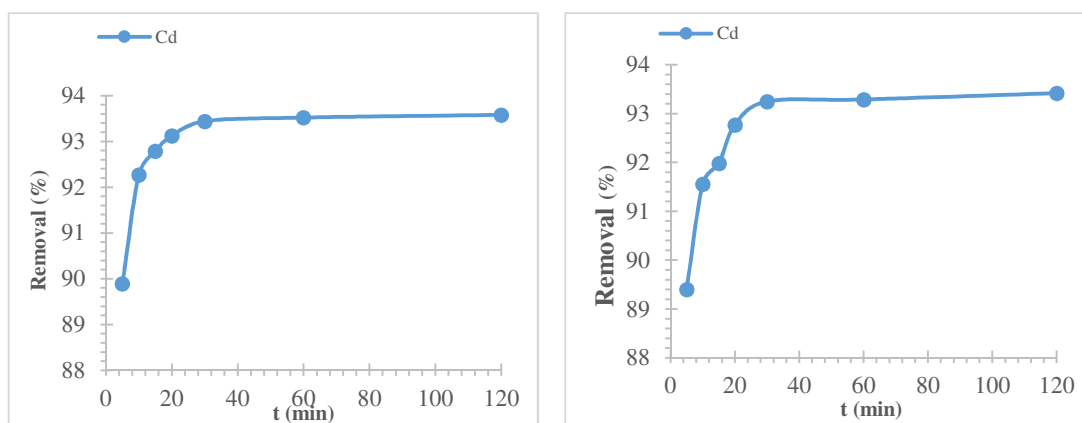
در دماهای مختلف برای یک غلظت یکسان عمل جذب انجام گرفته است و نتایج در شکل (۳) آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده همانگونه که در شکل (۳) واضح است با افزایش دما مقدار جذب کاهش می یابد. در نتیجه با برخورد این یونها با جاذب عمل جذب صورت می گیرد به عبارت دیگر پدیده های شیمیایی بر فیزیکی برتری داشته در نتیجه عمل جذب یک فرآیند شیمیایی بوده است که این نتیجه با نتایج قبلی تطابق دارد.



شکل ۳- اثر دما، بر جذب a: برگ کیوی، b: کربن اکتیو تهیه شده از برگ کیوی

۳-۳ اثر زمان

چند محلول با حجم ۱۰۰ CC با غلظت ۱۰۰ ppm از فلزات تهیه شده و با جاذب تماس داده می شوند و در زمانهای مختلف از محلول ها نمونه برداری شده و غلظت کروم تعیین می گردد که نتایج در شکل (۴) آورده شده است. همانگونه که از شکل (۴) بر می آید زمان تعادل در حدود ۳۰ min می باشد بنابراین تمامی آزمایشات در مدت ۳۰ min انجام گرفته اند تا از رسیدن به حالت تعادل اطمینان حاصل شود.



شکل ۴- اثر زمان، بر جذب: a: برگ کیوی، b: کربن اکتیو تهیه شده از برگ کیوی

۳-۴ نتایج مدل های جذبی

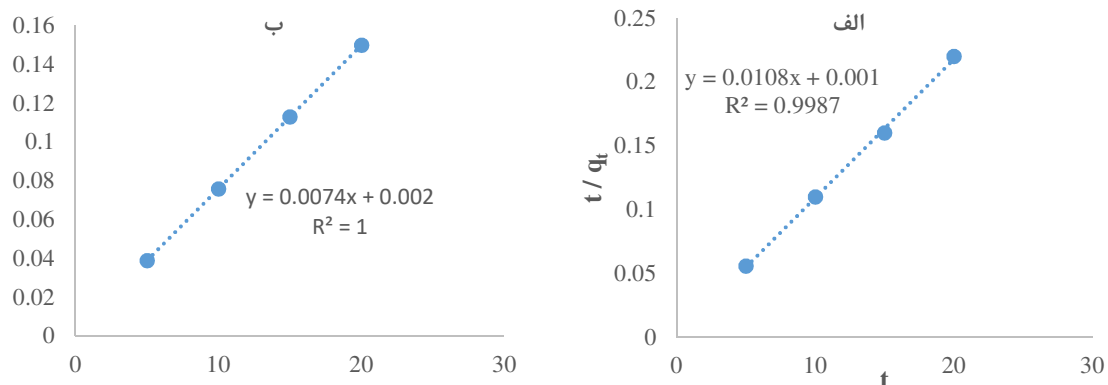
با بررسی های به عمل آمده مشاهده گردید که نتایج آزمایشات حذف کادمیم توسط برگ درخت کیوی در دو حالت خام و اکتیو شده، با مدل جذبی لانگمویر تطابق بیشتری نشان می دهد، لذا مدل لانگمویر به عنوان مدل جذبی تعادلی انتخاب گردید. نتایج این بخش با مطالعات انجام شده در این زمینه در گذشته مطابقت دارد (۱۱ و ۱۵ و ۱۷).

جدول ۱- مقایسه نتایج داده های ایزوترمی مربوط به حذف کادمیم بر روی برگ کیوی (خام و اکتیو شده)

	لانگمویر				فرنلیدج			تمکین		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L^*	R^2	K_F	n	R^2	K_T (L/mg)	B_T (KJ/mol)	R^2
جاذب خام										
Cd (II)	277.8	0.091	0.099	0.999	25.79	1.48	0.974	1.24	53.52	0.986
جاذب اکتیو شده										
Cd (II)	344.83	0.134	0.069	0.993	44.97	1.66	0.990	1.78	67.73	0.968

۳-۵ بررسی رفتار سینتیکی جذب

یکی از فاکتورهای حساس در سیستم‌های جذبی، پیش‌بینی سرعت واکنش‌های جذب است چرا که از این طریق می‌توان مکانیسم جذب را معین نمود. برای رسیدن به این هدف مطالعات سینتیکی لازم و ضروری است. سینتیک‌های جذب سطحی برای تعیین مکانیسم کنترل فرایند جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌شوند.



شکل ۶- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای حذف توسط برگ کیوی الف) کادمیم بروی جاذب طبیعی ب) کادمیم بر روی جاذب اکتیو شده

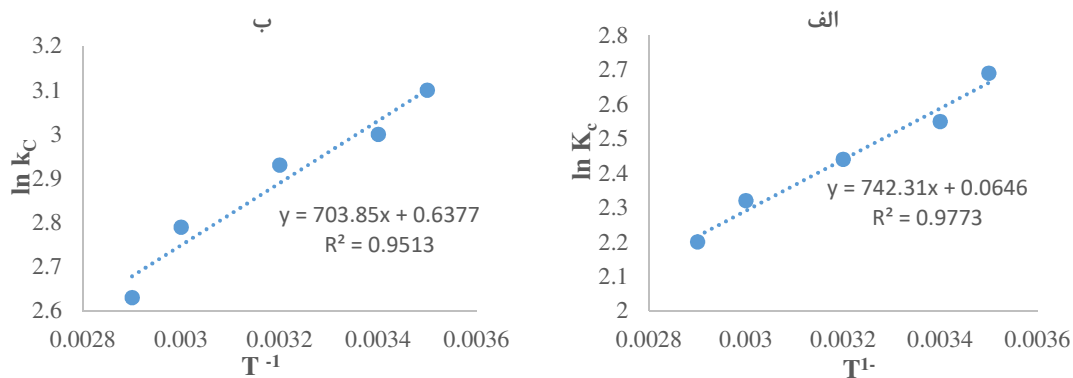
جدول ۲- نتایج آزمون مدلسازی سینتیکی

Metal ions	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم			نفوذ ذره ای		
	q_1 (mg/g)	K_1	R^2	q_2 (mg/g)	K_2	R^2	K_i	C_i	R^2
کیوی خام									
Cd (II)	7.73	0.025	0.966	92.59	0.117	0.9987	1.455	86.42	0.939
کیوی اکتیو شده									
Cd (II)	9.71	0.029	0.9804	135.14	0.027	1	2.044	124.4	0.882

مدل سینتیکی شبه - مرتبه دوم با ضریب همبستگی و q_e بالاتری که نسبت به سایر مدل‌ها دارد، به عنوان مدل برتر برای جاذب برگ‌گزیده شد. پیروی فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه - مرتبه دوم نشان می‌دهد که در فرآیند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند نتایج این بخش با مطالعات انجام شده در این زمینه در گذشته مطابقت دارد (۱۲ و ۱۳ و ۱۹).

۳-۶ بررسی رفتار ترمودینامیکی جذب

از داده‌ها و نتایج حاصل این مطالعات می‌توان فهمید که جاذب مورد نظر گرماگیر^۱ یا گرمازا^۲ است. ضمن اینکه با توجه به انرژی آزاد آن، خود به خودی یا غیر خودی بودن واکنش آشکار می‌گردد. برای رسم نمودارهای ترمودینامیکی کاتیون‌های مورد نظر، از داده‌های قسمت اثر دما بهره برده شد. در ادامه با رسم بهترین خط، شیب و عرض از مبدأ نمودارها به دست آمد و با استفاده از آن پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید و در جداول مربوطه درج شد.



شکل ۷- گراف ترمودینامیکی جذب فلزات بر روی: الف: برگ کیوی خام، ب: برگ درخت کیوی اکتیو شده

جدول ۳- نتایج آزمون مدلسازی ترمودینامیکی

Metal ions	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
کیوی خام			
Cd (II)	-6.33	-6.17	0.0050
کیوی اکتیو شده			
Cd (II)	-7.42	-5.85	0.0053

وجود علامت منفی (ΔH)، نشان از گرمازا بودن جذب فلزات سنگین بر روی جاذب‌های مورد نظر دارد، همچنین وجود علامت منفی در انرژی آزاد گیبس حاکی از این موضوع است که جذب بر روی جاذب خام مطلوب بوده و به صورت خود به خودی انجام می‌شود. با توجه به اینکه واکنش گرمازا است و آنتالپی منفی واکنش به خوبی موید این موضوع است، لذا با افزایش دما، انرژی آزاد گیبس نیز منفی تر می‌شود و جذب کم تری بر روی جاذب صورت می‌گیرد. همچنین علامت مثبت آنتروپی (ΔS)، جاذب نشان می‌دهد که جذب مولکول‌ها بر روی جاذب باعث کاهش بی‌نظمی می‌گردد که عامل موثر در خود به خودی بودن واکنش است. نتایج این بخش با مطالعات انجام شده در این زمینه در گذشته مطابقت دارد (۲۰ و ۲۱ و ۲۲).

¹ Endothermic

² Exothermic

۴- بحث و نتیجه گیری

براساس آنچه که در مورد حذف فلزات سنگین کادمیوم، روی و کبالت، توسط برگ درخت کیوی و کرین اکتیوی که از برگ درخت کیوی تهیه شد، مورد مطالعه قرار گرفت نتایج بدست آمد.

نتایج بدین گونه بود که در گام نخست نشان داد که جاذبه‌های فوق برای جذب این فلزات بسیار مناسب می باشند (راندمان ۹۵٪ برای حذف روی و کادمیوم دلیلی برای این مدعا بود). نه تنها این فلزات بلکه سایر فلزات سنگین هم می توانند با این جاذب ها جذب شوند. همچنین این جاذب دارای این پتانسیل از جمله ارزان قیمت بودن و وفور آن در کشور هستند که در ساختارهای محیط زیستی بکار گرفته شوند. دیگر نتیجه انطباق ایزوترم ها و توانایی مدلسازی بر طبق ایزوترم های فرندلیچ و لانگمویر بود. همچنین توانایی جذب بالای جاذب در دمای پایین. همچنین نتایج مطالعات سینتیکی حاکی از و فق فرآیند بر اساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم داشت. در نهایت مدل ترمودینامیکی برای این فرآیند بدست آمده است که نشان دهنده خودبخودی و گرما زا بودن این فرآیند جذب می باشد.

نمودارها نشان دادند که با افزایش دما میزان جذب کم می شود، از دیگر اثرات بررسی شده بود. همچنین کاهش میزان جذب در صورت افزایش غلظت اولیه از دیگر اثرات محیطی بر روی میزان جذب بود. همچنین کنترل میزان جذب با کنترل pH محلول ها از دیگر مزایای کار با این روش بود.

۵- مراجع

1. Shokoohi R, Ehsani HR, Tarlaniazar M. *Removal of heavy metals lead and cadmium by calcareous granules from the blue coral. 12th National Conference on Environmental Health 5-7 November 2009; Tehran. Shahid Beheshti University of Medical Sciences p. 66-1354.*
2. Shakibayi MR, Khosravan A, Farahmand A, Zare S. *Remove the heavy metals copper and zinc from industrial waste from factories of Kerman by bacteria resistant mutant absorbing metal. Journal of Kerman University of Medical Sciences. 2009;16(1):34-13.*
3. Mohammadi M, Fotovat A, Haghniya G. *Efficiency of sand - soil - organic matter filter, the removal of heavy metals copper, nickel, zinc and chromium from industrial wastewater. Journal of Soil and Water (Agricultural Science and Technology). 2009;23:262-51.*
4. Tabatabayi SH, Tosani M, Layafat A. *Evaluate and determine the important physical properties of three types of zeolite filter to remove heavy metals, sewage. 4th National Congress on Environmental Health 8-6 november 2001; yazd. Yazd University of Medical Sciences. p. 7-810.*
5. Mahrasbi MR, Farahmandkia Z. *Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Banana Shell. Journal of Health and Environment. 2008;1:66-57.*
6. Nikazar, M. and N. Nourbakhsh, *Removal of heavy metals (Cd²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺) from aqueous solutions by the use of activated agricultural waste (rice hull, wheat husk, straw). Afinidad, 2006. 63(526): p. 468-477.*
7. Rana, S.V.S., *Metals and apoptosis: recent developments. Journal of trace elements in medicine and biology, 2008. 22(4): p. 262-284.*
8. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management, 2011. 92(3): p. 407-418.*
9. Farooq, U., et al., *Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. Bioresource technology, 2010. 101(14): p. 5043-5053.*
10. Langmuir I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J Am Chem Soc. 1916;38:2221-95.*
11. Freundlich HMF. *uber die adsorption in losungen. Zeitschrift fur physikalische Chemie. 1906;57:385-470.*
12. Ag Y, Aktay Y. *Kinetics studies of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, Chitosan and Rhizopus Arrhizus. Biochem Eng. 2002;12:143-53.*

13. Wang, J. and C. Chen, *Biosorbents for heavy metals removal and their future*. Biotechnology advances, 2009. **27**(2): p. 195-226.
14. Wang, J. and C. Chen, *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: a review*. Biotechnology advances, 2006. **24**(5): p. 427-451.
15. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. 2012: Elsevier.
16. Ottaway, P.B., *Food fortification and supplementation: Technological, safety and regulatory aspects*. 2008: Elsevier.
17. Memon SQ, Memon N, Shah SW, Khuhawar MY, Bhanger MI. *Sawdust—A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions*. *Journal of Hazardous Materials*. 2007(B139):116–21.
18. Kumar U, Bandyopadhyay M. *Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk*. *Bioresource Technology*. 2006;97:104-9.
19. El-Shafey EI. *Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk*. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147:546–55.
20. Pérez-Marín AB, Ballester A, González F, Blázquez ML, Muñoz JA, Sáez J, et al. *Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method*. *Bioresource Technology*. 2008;99:8101–6.
21. Zer AO, Pirinc, i HB. *The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran*. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;B137:849–55.
22. Rao RAK, Khan MA, Rehman F. *Utilization of Fennel biomass (Foeniculum vulgari) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase*. *Chemical Engineering Journal*. 2010:106–13.

Investigation of kinetic and thermodynamic behavior of cadmium adsorption from water and wastewater using agricultural waste (raw and active kiwi tree leaves)

**Navid Nourbakhsh^{*1}, Seyyed Hasan Zavar Mousavi²,
Eskandandar Kolvari³, Isan Khaliq⁴**

1- Department of Chemistry, Semnan University, Navid_nourbakhsh@yahoo.com

**2- Professor, Department of Chemistry, Semnan University,
hzmousavi@semnan.ac.ir**

**3- Associate Professor, Department of Chemistry, Semnan University,
kolvari@gmail.com**

4- Department of Chemistry, Semnan University, akhalighv@gmail.com

Abstract

In this paper, the removal of cadmium from aqueous solutions by Kiwi leaves in two normal and active modes and comparing two adsorbents has been investigated. The effect of different parameters such as pH, temperature, initial concentration, and adsorbent in batch mode have been investigated. The results of the experiments showed that increasing pH to 7.0 and decreasing temperature, reducing initial concentration, increasing the amount of adsorbent and reducing the particle size has increased absorption. Meanwhile, the Freundlich, Langmuir, and Tamkin models have been used to obtain the isotherm balance equations. The results are better than the Langmuir model. Also, the results of kinetic studies indicate the process of the process based on the second-order kinetic model. Finally, a thermodynamic model is obtained for this process, which shows the spontaneity and exothermic of this absorption process.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, Adsorption isotherms, Agricultural problems, Thermodynamic constant