

آزمایش ناپیوسته حذف مس از محلول آبی توسط نانوساختار نی

هدی کهریزی، معصومه فراستی^{*}، علی بافکار
گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۶/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۱۴

چکیده

زمینه و اهداف: آلودگی آب و خاک به فلزات سنگین، تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامت بشر است. یافتن روشی مؤثر برای پالایش این فلزات از آب اهمیت فراوانی دارد. هدف از انجام این پژوهش، استفاده از جاذب گیاه نی در مقیاس میکرو و نانو به عنوان جاذب گیاهی و بررسی کارایی آن برای حذف فلز مس از محلول های آبی بود. **مواد و روش ها:** جاذب طبیعی نی، از نیزارهای خوزستان تهیه گردید و ویژگی های جاذب با استفاده از آنالیز PSA، SEM، IDIX و FTIR تعیین شدند. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، pH در نقطه بار صفر، زمان تماس، دز جاذب و غلظت اولیه یون مس بر حذف مس بررسی گردید. **یافته ها:** نتایج نشان داد بالاترین راندمان حذف مس، در pH=۶ برای میکرو و نانو جاذب نی به ترتیب ۸۰/۲۲ و ۹۰/۸۵ درصد اتفاق می افتد. از بین مدل های سینتیک مورد مطالعه، بیشترین همخوانی و کمترین مقدار خطا مطابق با مدل الویچ و مقدار ضریب همبستگی برای میکرو و نانو جاذب نی به ترتیب برابر با ۰/۸۵ و ۰/۹۹ بود. برازش داده های متناسب با مدل لانگمویر بود و ظرفیت جذب لانگموئر برای میکرو و نانوذرات ۵/۲۵ و ۸/۵۹ میلی گرم بر گرم بود. **نتیجه گیری:** به طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد نانو جاذب نی می تواند به عنوان یک گزینه مناسب برای حذف مس از آبهای آلوده مد نظر قرار بگیرد.

کلمات کلیدی: حذف مس، محلول آبی، میکرو و نانو جاذب نی، ایزوترم جذب.

مقدمه

فلزات سنگین به لحاظ طبیعت غیر قابل تجزیه، سمیت شدید، قابلیت تجمع و سرطان زائی نه تنها حیات موجودات آبی را به مخاطره می اندازند، بلکه آب های پذیرنده را جهت مصارف گوناگون از جمله آشامیدن نا مطلوب می سازند.^۱ عملیات استخراج و فراوری مس و استفاده وسیع این ماده در آفت کش های با پایه مس همانند هیدروکسید مس و سولفات مس برای کنترل قارچ، باکتری، بی مهرگان و جلبک به عنوان یک عامل سمیت مس برای گیاهان و آلودگی خاک مطرح

است.^{۲،۳} روش های متنوعی برای حذف فلزات سنگین شامل ته نشینی، فیلتراسیون، اکسیداسیون و احیا، تبادل یونی و جداسازی غشایی وجود دارد. وقتی فلزات در حجم زیاد و غلظت کم محلول می باشند، این روش ها اغلب کم اثر یا گران می باشند.^{۴،۵} محققان، جاذبهای ارزان و مؤثری با استفاده از مواد طبیعی حاصل از فعالیتهای کشاورزی و صنعتی را برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی به کار برده اند. اما هنگام استفاده از جاذب های طبیعی، نکته ای که باید مد نظر قرار گیرد، مسئله جداسازی جاذب از محلول آبی پس از جذب

^{*} گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
ایمیل: Farasati2760@gmail.com - شماره تماس: ۰۹۱۸-۸۳۰۰۷۸۳

فلزات سنگین است.

دمای 20 ± 2 درجه سلسیوس و در ارلن ۱۰۰ میلی لیتری به عنوان ظرف واکنش و اضافه کردن ۴۰ میلی لیتر از محلول یون فلزی انجام شد. آزمایشات جذب ناپیوسته برای بررسی تأثیر فاکتورهای مختلف نظیر pH محلول برابر ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷، زمان تماس در ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب برابر ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ گرم در ۴۰ میلی لیتر محلول مس با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت مس ۵، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. pH محلول با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال HCl و NaOH تنظیم شد.^{۱۱} در طول زمان، محتویات ظرف روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه قرار داده شد و پس از اتمام زمان واکنش، جاذب‌ها را از کاغذ صافی عبور داده و غلظت باقیمانده یون مس با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله ای (Varian220, Italy) اندازه گیری شد. درصد بازدهی حذف و میزان جذب مس به ترتیب از روابط (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (2)$$

که در روابط بالا: q_e ، میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)؛ C_i ، غلظت اولیه ماده حل شونده (میلی گرم بر لیتر)؛ C_f ، غلظت باقیمانده ماده حل شونده (میلی گرم بر لیتر) در محلول؛ m مقدار جاذب (g) و V ، حجم محلول (L) می‌باشد.

همچنین به منظور تعیین اندازه ذرات، گروههای عاملی، مورفولوژی جاذب، درصد وزنی عناصر موجود در ساختار جاذب و سطح ویژه جاذب به ترتیب آنالیز دانه بندی ذرات، آزمون FTIR، تصاویر SEM، آنالیز ایدکس و روش متیلن بلو انجام گرفت.

آزمایشات واجذب

تحقیقات زیادی در زمینه حذف فلزات سنگین صورت گرفته است که می‌توان به تحقیقات هجازی با استفاده از جاذب های پوسته برنج و خاکستر،^۶ صبری و همکاران با استفاده از کیتوزان (CH)، پوسته تخم مرغ (ES)، نمک های آلی و معدنی پتاسیم (HK) و قند کارخانه چغندر (SBFL) برای حذف کادمیم (Cd)، مس (Cu)، سرب (Pb) و روی (Zn) از فاضلابها،^۷ شاهین و همکاران با استفاده از ضایعات کشاورزی،^۸ سینگ و کومار^۹، السدادی و عبدالوهاب با استفاده از پوسته بذر نخل^{۱۰} اشاره نمود.

مطالعه اخیر، با هدف بررسی راندمان جذب مس در محلول های آبی با استفاده از میکرو و نانو جاذب نی به عنوان یک جاذب در دسترس و ارزان می باشد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی میکرو و نانو جاذب نی

گیاه نی از نزارهای استان خوزستان جمع آوری گردید. این مواد پس از شستشو و خشک شدن، به مدت ۴ و ۹ ساعت توسط دستگاه لوس آنجلس ریزتر شده تا به ابعاد میکرو و نانومتر تبدیل شود. به منظور تهیه میکرو جاذب نی، نمونه‌ها از الک عبور داده شد و اندازه ذرات ۲۵۰-۶۰۰ میکرومتر به دست آمد. همچنین اندازه ذرات نانو نی از طریق آنالیز دانه بندی تعیین گردید.

آزمایشات جذب ناپیوسته

در این پژوهش، تمام محلول های آزمایش به طور مصنوعی با استفاده از نمک سولفات مس CuSO_4 و آب دیونیزه تهیه شدند. برای این منظور، ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر محلول Cu(II) به وسیله انحلال ۳/۹۲۹ گرم سولفات مس پنج آبه $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. آزمایش های جذب ناپیوسته برای هر دو مقیاس جاذب، در

لیتر) و مخرج مقدار مس جذب شده (میلی گرم بر لیتر) می باشد.

یافته‌ها

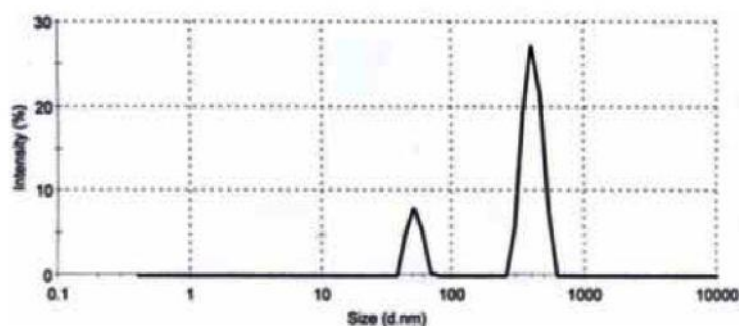
ویژگی جاذب‌ها

نتایج آنالیز دانه بندی ذرات نانو جاذب نی در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به شکل ۱، ۱۸/۵ درصد ذرات جاذب در محدوده نانوذره با قطر کمتر از ۵۱/۴۷ نانومتر و ۸۱/۵ درصد ذرات در محدوده نانوساختار با قطر کمتر از ۴۰۶ نانومتر بودند. همانطور که مشاهده می گردد جاذب نی به ذرات نانوساختار تبدیل گردیده، اما درصدی از جاذب نی به صورت نانو ذره بوده که در جذب آلاینده‌ها بیشتر مؤثر می باشد.

پس از انجام آزمایش‌های جذب جهت انجام آزمایش واجذب، ۴۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال به مقادیر بهینه جاذب اضافه نموده و روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه گذاشته شد. بعد از گذشت زمان بهینه تعیین شده در آزمایش‌های جذب، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شده و غلظت نهایی نمونه‌های واجذب شده تعیین شد. جاذب‌های باقیمانده در مرحله اول، برای استفاده مجدد در مرحله‌های بعد قرار گرفت. فرآیند واجذب طی سه مرحله صورت گرفت. درصد مس جذب شده به وسیله جاذب توسط رابطه زیر تعیین گردید:

$$(۳) \quad \text{واجذب (درصد)} = \frac{\text{مقدار یون واجذب شده}}{\text{مقدار یون جذب شده}}$$

که در صورت کسر، مقدار مس واجذب شده (میلی گرم بر



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	406.0	81.5	64.09
Peak 2:	51.47	18.5	5.964
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۱: توزیع اندازه نانو جاذب نی

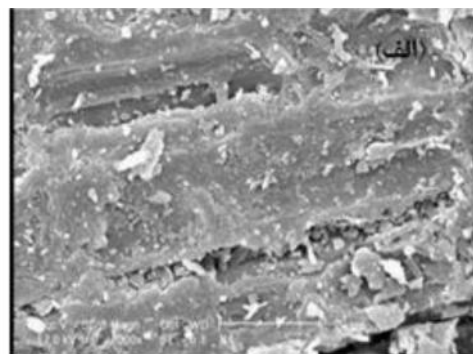
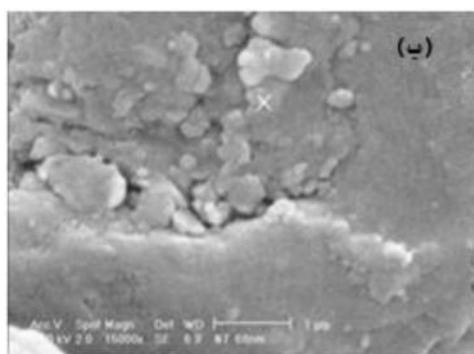
جدول ۱: آنالیز کمی جاذب مورد مطالعه

نوع جاذب	منیزیم (درصد وزنی)	سدیم (درصد وزنی)	سیلیسیم (درصد وزنی)	گوگرد (درصد وزنی)	کلر (درصد وزنی)	کلسیم (درصد وزنی)	روی (درصد وزنی)	پتاسیم (درصد وزنی)
نی میکرو	۰/۴۸	۰/۳۵	۴۳/۲۷	۲۲/۴۵	۶/۱۶	۱۵/۷۱	۱۴/۰۳	۲/۹
نی نانو	۸/۲۹	۴/۹۲	۳۰/۰۷	۱۲/۱۶	۱۹/۱۳	۱۰/۲۴	۱۳/۳۳	۱/۸۷

ذرات دیده می شود که این نشاندهنده جذب ضعیف و تاثیر این قسمت ها در حذف آلاینده ها، می باشد.^{۱۳} با توجه به نتایج آنالیز SEM، انتظار می رود که نانوجاذب نی در جذب مس موثرتر باشد.

سطح ویژه جاذب مورد استفاده در این تحقیق، با استفاده از روش جذب متیلن بلو محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می گردد به دلیل افزایش خلل و فرج و ریزتر بودن ساختار، سطح ویژه جاذب ها در مقیاس نانو بسیار بیشتر از جاذب های میکرو بود. با مقایسه سطح ویژه میکرو و نانو جاذب نی ۲۳/۵ و ۴۵ (مترمربع بر گرم)، نانوجاذب نی دارای سطح ویژه بیشتری بوده که احتمالاً به دلیل ساختار متخلخل آن بر اساس نتایج آنالیز SEM می باشد و جاذب نی میکرو به دلیل تخلخل کمتر، دارای سطح ویژه کمتری نسبت به نانو جاذب بوده است. نتایج مشابهی توسط سایر محققان به دست آمده است.^{۱۳}

جدول ۱، نتایج آنالیز کمی جاذب مورد مطالعه را با استفاده از آنالیز ایدکس نشان می دهد. با توجه به جدول، ساختار میکرو و نانو جاذب نی دارای عناصر شیمیایی اصلی منیزیم، سدیم، سیلیسیم، گوگرد، کلر، کلسیم، روی و پتاسیم می باشد. نتایج اندازه گیری سطح و مورفولوژی میکرو و نانوجاذب نی با استفاده از آنالیز SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل، در میکرو جاذب نی، گودی های عمیق و نامنظمی ایجاد شده که نشان دهنده افزایش سطح ویژه جاذب، توزیع انرژی ناهمگن روی سطح جاذب و جذب بهتر آلاینده ها می باشد. سطح نانوجاذب نی، صاف تر و منظم تر بوده که نشاندهنده حذف ناخالصی های آن و قابلیت جذب بهتر آلاینده ها توسط این جاذب می باشد. با توجه به شکل ۲، مشاهده می شود که ذرات نانو تمایل زیادی به کلوخه شدن دارند. با توده و کلوخه ای شدن نانوذرات، اندازه آنها تغییر می کند و این عامل به مقدار جاذب در محلول بستگی دارد.^{۱۲} همچنین مطابق شکل، بی نظمی هایی در سایز و شکل



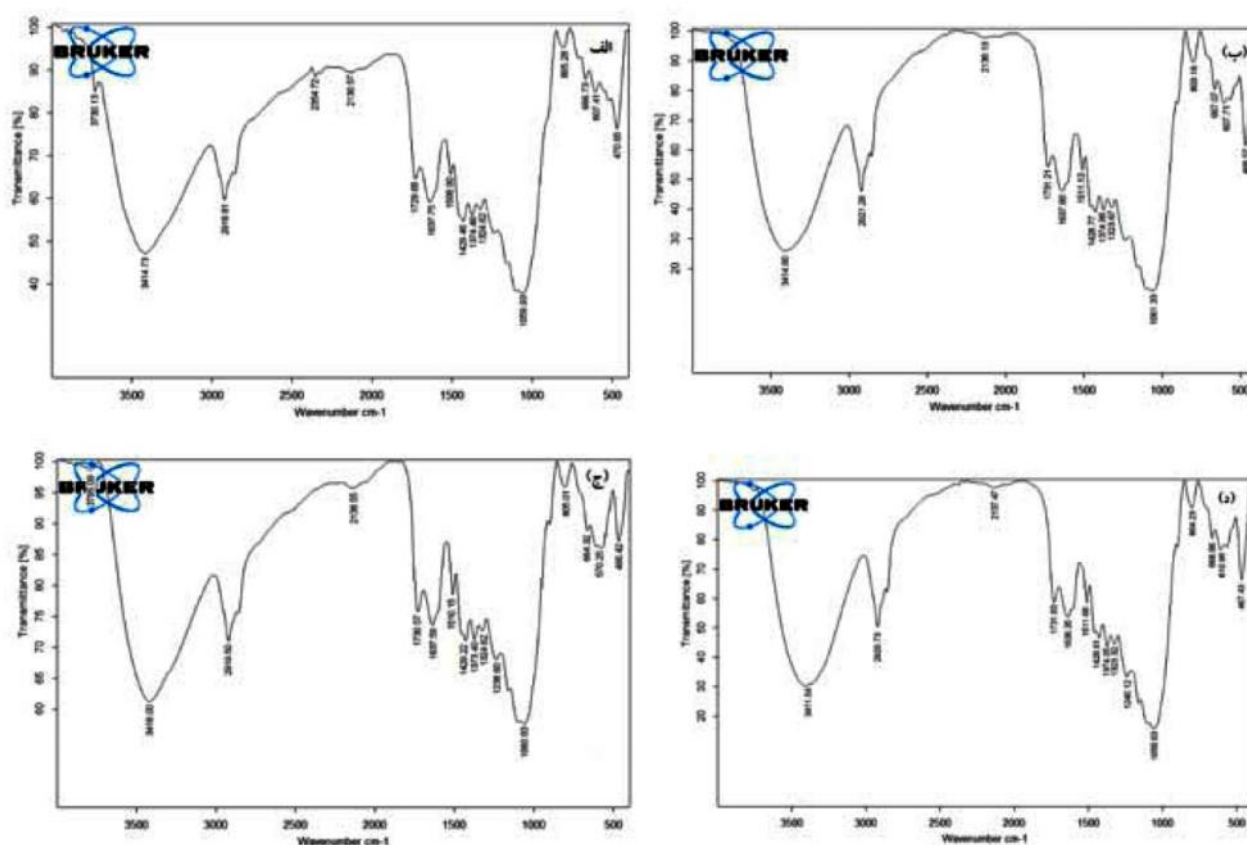
شکل ۲: تصاویر SEM (الف) میکرو و (ب) نانو جاذب نی

جدول ۲: خصوصیات جاذب مورد مطالعه

نام جاذب	اندازه ذرات	سطح ویژه (مترمربع/گرم)	حلالیت در آب (درصد)	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	رطوبت (درصد)
نی	میکرو	۲۳/۵	۶	۰/۲۴	۲/۹
	نانو	۴۵	۹/۳۳	۰/۳۷	۴/۵

شده با مس به ترتیب پیک فرکانسی ۳۴۱۱/۵۴ و ۳۴۱۴/۸۰ مربوط به پیوند OH، فرکانس ۲۹۲۱/۲۸ و ۲۹۲۰/۷۳ مربوط به پیوند C-H کششی، طول موج ۱۶۳۷/۸۰-۱۷۳۱/۲۱ و ۱۶۳۶/۳۵-۱۷۳۱/۸۳ مربوط به پیوند C=O کششی و پیک جذب ۱۰۶۱/۳۳ و ۱۰۵۸/۶۳ مربوط به پیوند C-O می باشد. مطابق شکل فعالترین پیوند در جذب مس پیوند OH می باشد که مطابق شکل برای نانو ذرات نی این پیوند پهن تر است که نشانه پیوند هیدروژنی قوی در مقایسه با میکرو ذرات می باشد. با توجه به پیوندهای موجود در جاذب ها، می توان بیان داشت که جاذب مورد نظر توانایی خوبی در حذف فلزات از محلول آبی دارد.

از روی طیف IR یک جسم مجهول می توان به گروه های عاملی مختلف موجود در آن پی برد. همچنین طیف IR اطلاعاتی را در مورد ساختمان شیمیایی یک مولکول در اختیار می گذارد. شکل ۳، طیف مربوط به میکرو و نانو ذرات نی خالص و بارگذاری شده با مس را نشان می دهد. مطابق شکل، برای میکرو ذرات نی خالص و بارگذاری شده به ترتیب طول موج ۳۴۱۴/۷۳ و ۳۴۱۸ مربوط به پیوند OH، طول موج ۲۹۱۹/۸۱ و ۲۹۱۹/۵۰ مربوط به پیوند C-H کششی، طول موج ۱۶۳۷/۷۵-۱۷۲۹/۶۸ و ۱۶۳۷/۵۹-۱۷۳۰/۵۷ مربوط به پیوند C=O کششی، پیک جذب ۱۰۵۹/۹۳ و ۱۰۶۰/۸۳ مربوط به پیوند C-O می باشد. برای نانو جاذب نی خالص و بارگذاری



شکل ۳: نتایج آنالیز FTIR (الف) میکرو ذرات نی قبل از جذب، (ب) نانو ذرات نی قبل از جذب، (ج) میکرو جاذب بعد از جذب و (د) نانو جاذب بعد از

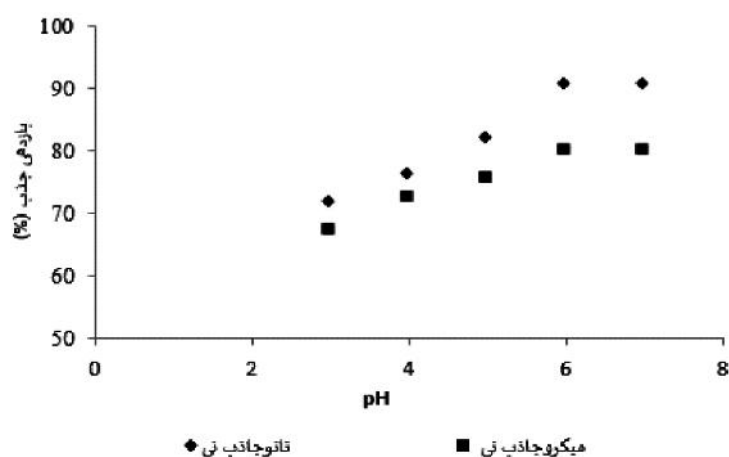
بوده و بعد از این مقدار با افزایش pH، بازده جذب افزایش یافته است.

همچنین مقدار pH بهینه برای میکرو و نانو جاذب نی ۶ شد که در این مقدار، بازده جذب به ترتیب ۸۰/۲۲ و ۹۰/۸۵ درصد به دست آمد. مطابق داده ها، بازده جذب نانو ذرات نی توانایی بیشتری را در حذف مس از محیط آبی دارا می باشند. pH نقطه بار صفر (pH_{pzc}) به عنوان یک پارامتر مهم، برای آنالیز بار سطحی الکتروستاتیکی میکرو و نانو جاذب نی در جذب مس به ازای مقادیر مختلف pH در محدوده ۲-۸ تعیین گردید. مطابق شکل ۵، مقدار آن برای میکرو و نانو جاذب نی به ترتیب ۵/۹ و ۴/۴۲ بدست آمد.

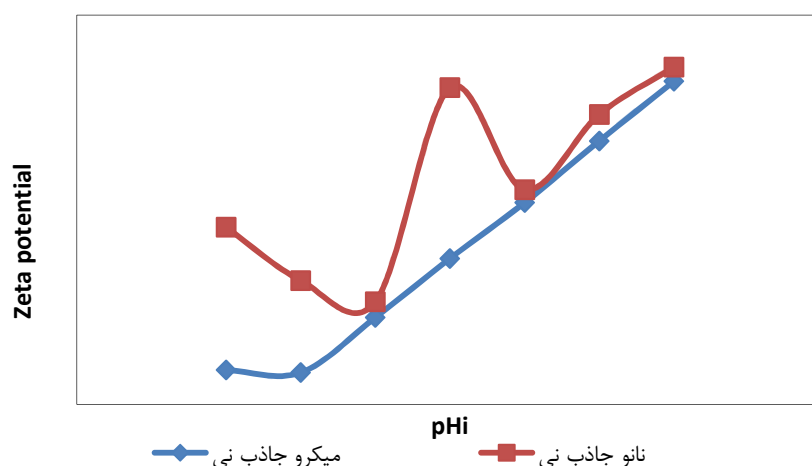
مطالعات جذب ناپیوسته

تاثیر مقدار اولیه pH

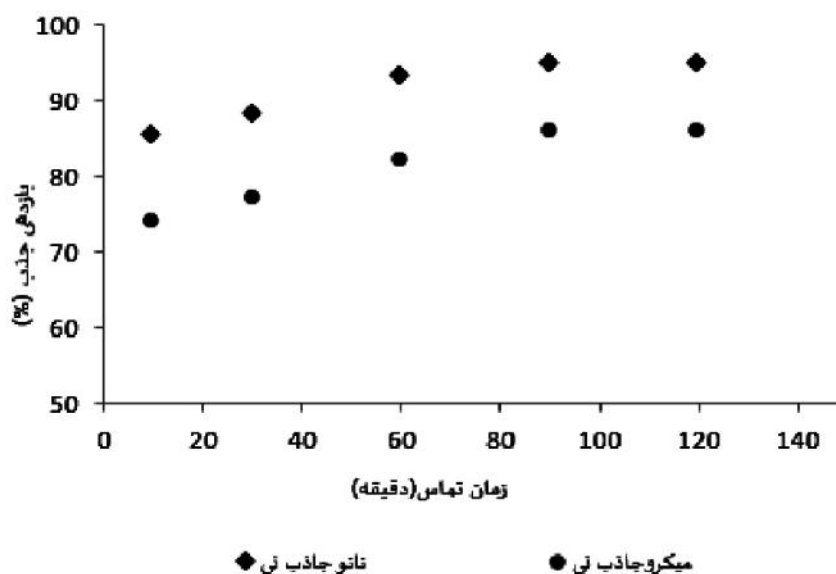
اهمیت تعیین مقدار دقیق pH در فرآیند جذب، به دلیل خاصیت شیمیایی یون فلزی در محلول و تاثیر خاصیت یونیزاسیون گروه های عاملی بر روی مکان های اتصال در جاذب می باشد.^{۱۴ و ۱۵} در این مطالعه به منظور بررسی تاثیر pH بر فرآیند جذب، مقدار pH در بازه ۳-۷ (۳، ۴، ۵، ۶ و ۷) با استفاده از HCl و NaOH ۰/۱ نرمال اصلاح شد (شکل ۴). سایر متغیرها مانند زمان تماس، مقدار جاذب، سرعت برهم زدن و غلظت اولیه یون فلزی، ثابت در نظر گرفته شد. مطابق شکل، برای جاذب میکرو و نانو نی تا pH=۵ بازده جذب کم



شکل ۴: اثر pH بر جذب مس توسط میکرو و نانو جاذب نی



شکل ۵: نمودار pH در نقطه بار صفر (pH_{pzc})



شکل ۶: تغییرات بازدهی جذب مس با زمان برای میکرو و نانو جاذب نی

تاثیر زمان تعادل

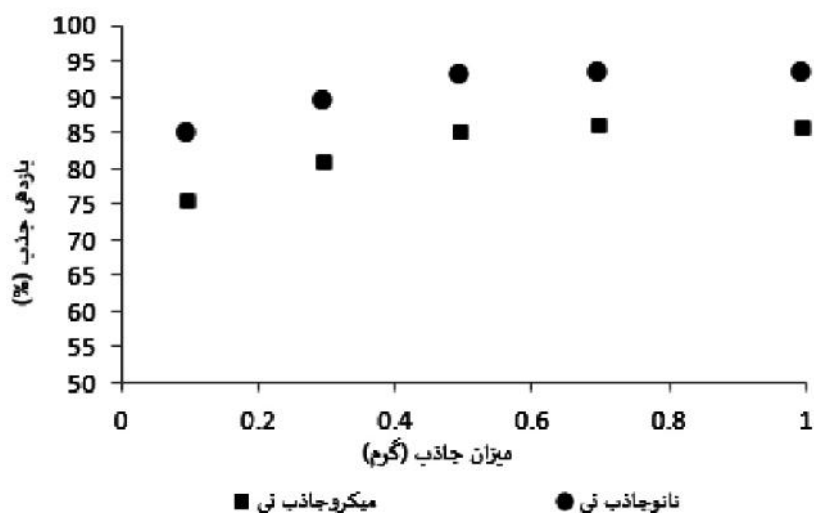
شکل ۶، تغییرات بازده را با گذشت زمان در بازه ۱۲۰-۱۰ (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰) دقیقه نشان می دهد. مطابق شکل، در زمان های اولیه سرعت جذب بالا بوده به طوری که در ۱۰ و ۶۰ دقیقه اول، بازده جذب برای میکرو جاذب نی به ترتیب ۷۴/۳۳، ۸۵/۵۴ و برای نانو جاذب نی ۸۲/۱۶، ۹۳/۴۸ درصد بود. نتایج نشان داد که بازده جذب با گذشت زمان افزایش یافت که در زمان ۹۰ دقیقه برای میکرو و نانو جاذب نی، به ترتیب به ۸۶/۲۲ و ۹۵/۱ درصد رسید و بعد از آن، مقدار جذب به صورت جزئی کاهش یافت. به عبارت دیگر، بعد از ۹۰ دقیقه یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه در هر دو مقیاس جاذب به وجود آمد.

مقدار جاذب، پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب فلز است. با افزایش مقدار جاذب، مکان های جذب در دسترس برای فلز مس افزایش یافته و جذب بهتر صورت می گیرد. برای تعیین تاثیر مقدار جاذب بر شدت حذف فلز مس، میزان جاذب در بازه ۰/۱-۰/۱ (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱) گرم در ۴۰ میلی لیتر محلول، و غلظت فلز مس ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. سایر شرایط آزمایش، مانند pH و زمان تعادل، به صورت مقدار بهینه در نظر گرفته شد. همانگونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم، بازده جذب برای میکرو جاذب نی به ترتیب ۸۴/۷۲، ۷۵/۵۰ و برای نانو جاذب ۸۹/۴۳، ۸۰/۷۷ درصد بوده است. بازده جذب در دو مقیاس میکرو و نانو، به ازای مقدار ۰/۵ گرم از جاذب، به ترتیب ۹۳/۱ و ۸۵/۲۲ درصد شد. بنابراین مقدار ۰/۵ گرم، به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب مس انتخاب گردید.

تاثیر مقدار جاذب

مطالعات ایزوترم

مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، هالسی و هارکینز به منظور بررسی فرآیند جذب مس از محلول آبی استفاده شد و تحلیل های آماری، معیار گزینش بهترین مدل قرار گرفت.



شکل ۷: اثر میزان جاذب بر حذف مس از محلول توسط میکرو و نانو جاذب

$$b \square \ln Ce \quad (6)$$

مدل ایزوترم هالسی:^{۲۱}

$$\ln qe = \left[\left(\frac{1}{n_H} \right) \ln K_H \right] - \quad (7)$$

$$(V) \left(\frac{1}{n_H} \right) \ln \left(\frac{1}{Ce} \right)$$

در روابط فوق C_e (mg/L) غلظت تعادلی محلول، q_e (mg/g) مقدار فلز جذب شده در زمان تعادلی، q_{max} (mg/g) فاکتور مربوط به ظرفیت جذب و b (L/mg) فاکتور مربوط به انرژی جذب هستند، K_f و n به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب، b_T (J/mol) و K_T (L/g) به ترتیب ضریب ثابت مربوط به گرمای جذب و ضریب ثابت تعادل تجربی تمکین، n_H و K_H ضریب توانی و ضریب ثابت هالسی می باشند. مقادیر ضرایب و شاخص های آماری استفاده شده برای هر مدل، در جدول ۳ آمده است.

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می گردد، از بین مدل

مدل لانگمویر به در دسترس بودن سطح محدودی از ماده برای جذب سطحی، مدل فروندلیچ به ناهمگنی سطوح جاذب، مدل تمکین به ارزیابی جذب سطحی پتانسیل های جاذب در فرآیند جذب (جذب مس از محلول آبی)، مدل هالسی به جذب چند لایه ای مس و مدل هارکینز به جذب چند لایه ای جاذب به همراه توزیع منافذ ناهمگن در سطح جاذب اشاره داد. مدل های مورد استفاده به قرار زیر می باشند:

مدل ایزوترم لانگمویر:^{۱۸}

$$\left(\frac{Ce}{qe} \right) = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{Ce}{q_{max}} \quad (8)$$

مدل ایزوترم فروندلیچ:^{۱۹}

$$\log qe = \log Kf + \quad (9)$$

$$\left(\frac{1}{n} \right) \log Ce$$

مدل ایزوترم تمکین:^{۲۰}

$$qe = b \square \ln K \square + \quad (10)$$

های ایزوترم بررسی شده بر فرآیند حذف مس، مدل لانگمویر با بیشترین ضریب همبستگی و کمترین مقدار خطا به عنوان بهترین مدل جهت بررسی فرآیند حذف مس انتخاب گردید که مقدار ظرفیت جذب آن ۵/۲۳ و ۸/۵۹ به ترتیب برای میکرو و نانو جاذب نی، و ضریب همبستگی آن برای میکرو و نانو

جدول ۳: بررسی مدل های ایزوترم جذب

مدل لانگمویر	$\frac{q}{q_{max}}$	b	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۵/۲۳	۰/۰۲۹	۰/۹۵	۰/۷۲
نانو جاذب نی	۸/۵۹	۰/۰۲۴	۰/۹۴	۰/۵۹
مدل فروندلیچ	K_f	n	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۳/۷۷	۱/۰۴	۰/۹۷	۲۸/۴۰
نانو جاذب نی	۴/۸۴	۱/۰۷	۰/۹۵	۲۹/۵۴
مدل تمکین	b_T	K_T	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۱/۰۴	۰/۷۵	۰/۹۱	۰/۳۰
نانو جاذب نی	۱/۰۶	۰/۹۲	۰/۸۷	۰/۳۸
مدل هالسی	K_H	n_H	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۰/۰۱۹	۲/۷۷	۰/۹۷	۰/۱۸
نانو جاذب نی	۰/۰۱۲	۲/۹۰	۰/۷۳	۱/۶۸

سینتیک های جذب

به منظور ارزیابی داده های جذب از مدل های سینتیک لاگ رگرن، هوو، الویج و انتشار درون ذره ای استفاده شد.

رابطه سینتیک مرتبه اول (لاگ رگرن) ^{۲۲}:

$$\log(q_{\infty} - qt) = \log q_{\infty} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۸)$$

رابطه سینتیک مرتبه دوم (هوو) ^{۲۳}:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{e^2}} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (۹)$$

مدل الویج ^{۲۴}:

$$qt = \frac{1}{b_1} \ln(a_1 b_1) + \frac{1}{b_1} \ln(t + t_0) \quad (۱۰)$$

مدل انتشار درون ذره ای ^{۲۵}:

$$qt = k t^{0.5} + c \quad (۱۱)$$

که در آن q_{∞} (mgg⁻¹) ظرفیت جذب یون های فلزی،

k_1 qt (mgg^{-m}) ظرفیت جذب تعادلی در زمان t (min)،

ضریب مربوط به رابطه لاگ رگرن، K_2 ضریب مربوط به رابطه

هوو، a_1 (mgg⁻¹min⁻¹) مقدار اولیه جذب، b_1 (mg^{-g})

مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعال برای جذب

شیمیایی است. k_2 ضریب مربوط به انتشار درون ذره ای است

و c از طریق رگرسیون گیری به دست آمد و با مقایسه R^2

RMSE برای هر یک از مدل های ذکر شده، بهترین مدل

جذب برای داده های آزمایش به دست آمد (جدول ۴).

نتایج نشان داد که مدل های سینتیک لاگرتن، هوو و مدل انتشار درون ذره ای دارای ضریب همبستگی پایین تر از مدل الویچ می باشند (جدول ۴). بنابراین جذب سینتیک با مدل الویچ، برای میکرو و نانو جاذب نی، بیشترین همخوانی را دارا بوده و به عنوان موثرین مدل در جذب مس توسط جاذب نی شناخته شد.

مطالعات واجذب

مطالعات واجذب با هدف بررسی وضعیت جذب فلزات و بازسازی جاذب انجام می شود. در طی فرآیند واجذب، H^+ از HCl به راحتی جایگزین پیوند یون فلزی در جاذب می شود.

جدول ۴: بررسی مدل های سینتیک جذب

مدل لاگرتن	k_1	Q_{ecal}	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۰/۰۵۳	۰/۰۹۶	۰/۴۱	۲/۱۳
نانو جاذب نی	۰/۰۱۴	۰/۰۰۴	۰/۰۳	۲/۹۴
مدل هوو	K_2	Q_{ecal}	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۰/۱۹۸	۳/۰۴	۰/۴۲	۰/۱۲
نانو جاذب نی	۰/۴۲۱	۳/۰۶	۰/۷۱	۰/۰۵
مدل الویچ	b_1	a_1	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۱۷/۸۵	۴/۹۵	۰/۸۵	۰/۰۸
نانو جاذب نی	۲۷/۰۳	۹/۹۳	۰/۹۹	۰/۰۴
مدل انتشار درون ذره ای	K_i	C	R^2	RMSE
میکرو جاذب نی	۰/۰۱۹	۲/۷۷	۰/۷۷	۰/۰۳
نانو جاذب نی	۰/۰۱۲	۲/۹۰	۰/۹۷	۰/۰۱

بوده و بعد از این مقدار با افزایش pH بازده جذب افزایش یافته که به دلایل زیر می باشد: (۱) در pH های کمتر، غلظت پروتون از غلظت یون های فلزی بیشتر بوده و بنابراین، مکان های اتصال میکرو و نانو جاذب نی توسط یون های پروتون اشغال شده و جذب یون های فلزی کاهش می یابد. (۲) دلیل دیگر مربوط به بار سطحی میکرو و نانو جاذب نی در محیط اسیدی می باشد.^{۱۶}

با توجه به اینکه مقدار pH_{pzc} با pH بهینه تقریباً برابر شده است، نشان دهنده افزایش برهمکنش جاذب و جذب شونده شده است.

در این پژوهش، مطالعات واجذب در طی سه مرحله با مقدار ۴۰ میلی گرم بر لیتر HCl و برای نانو جاذب نی انجام شد.^{۲۶} پس از انجام سه مرحله واجذب، بازده جذب نانو جاذب نی برای یون مس از ۷۰/۵۶٪ به ۶۷/۹۳٪، ۷/۱۷٪ و ۴/۲۳٪ کاهش یافت. مطابق نتایج حداکثر مقدار واجذب شده یون مس در مرحله اول واجذب اتفاق افتاده است.

بحث

برای جاذب میکرو و نانو نی تا $pH=5$ ، بازده جذب کم

وابسته بود. بیشترین جذب در $\text{pH}=6$ به دست آمد. زمان تماس بهینه جذب توسط میکرو و نانو جاذب نی ۹۰ دقیقه گردید. جرم بهینه جاذب در حذف مس برای هر دو مقیاس جاذب نی ۰/۵ گرم به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه مس، بازدهی جذب کاهش یافت. فرآیند جذب از مدل ایزوترم جذب تمکین برای میکرو و نانو جاذب نی تبعیت کرد. همچنین جذب سینتیک با مدل الوویچ برای میکرو و نانو جاذب نی بیشترین همخوانی را دارا بود و به عنوان موثرین مدل در جذب مس توسط جاذب نی شناخته شد. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از جاذب نی برای حذف مس از محلول آبی یک تکنولوژی کم هزینه بوده و استفاده مجدد از ضایعات محصولات برای تصفیه فاضلاب امیدوارکننده می باشد.

افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون با گروه های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان های جذب)، مقدار جذب را افزایش داده است. مطابق نتایج، حداکثر جذب در زمان ۹۰ دقیقه اتفاق افتاد و برای نانو جاذب نی بازده جذب بیشتر از میکرو جاذب بود که نشان دهنده توانایی بیشتر نانو جاذب در یون مس می باشد. اگرچه با افزایش میزان جاذب، بازده جذب افزایش یافت؛ اما نسبت افزایش بازده به ازای افزایش جرم خصوصاً زمانی که مقدار جاذب از آلاینده بیشتر بود یکسان نبود.^{۱۷} از طرفی تغییر محسوسی در بازده مشاهده نشد.

نتیجه گیری

آزمایش های ناپیوسته نشان داد که جذب بالای یون های فلزی به غلظت اولیه یون، زمان تماس، pH و میزان جاذب

منابع

1. Ulmanu M, Maranon E, Fernandez Y, et al. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water Air Soil Poll* 2003;142(1-4): 357-73.
2. Juang KW, Lai HY, Chen BC. Coupling bioaccumulation and phytotoxicity to predict copper removal by switchgrass grown hydroponically. *Eco J* 2011;20(4): 827-35.
3. Guo G, Yuan T, Wang W, et al. Bioavailability mobility and toxicity of Cu in soils around the Dexing Cu mine in China. *Environ Geo Health* 2010;33(2): 217-24.
4. Blanco A, Sanz B, Llama MJ, Serra JL. Biosorption of heavy metals to immobilized *Phormidium laminosum* biomass. *J Biotech* 1999;69(2): 227-40.
5. Lee HS, Suh JH. Continuous biosorption of heavy metal ions by Ca-loaded *laminaria japonica* in fixed bed column. *Korean J Chem Eng* 2000;174: 477-9.
6. Hegazi H.A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC J* 2013;9: 276-82.
7. Sabry M.S, Fawzy I.E, Khaled M.Gh, Hala M.G. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *J Environ Manage* 2013;128: 514-21.
8. Shaheen SM, Fawzy IE, Khaled MG, et al. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *J Environ Manage* 2013;128: 514-21.
9. Singha B, Kumar Das S. Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Coll Surf B* 2013;107: 97-106.
10. El-Sadaawy M, Abdelwahab O. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. *Alexand Eng J* 2014;53: 399-408.
11. Qian Q, Mochidzuki K, Fujii T, and Sakoda A. Removal of copper from aqueous solution using iron-containing adsorbents derived from methane fermentation sludge. *J Hazard Mater* 2009;172: 1137-44.
12. Jaguaribe EF, Medeiros LL, Barreto MCS, Araujo L P. The Performance of activated carbons from sugarcane bagasse, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian J Chem Eng* 2005;22: 41-7.
13. Afkhami A, Tehrani MS, Hasan Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *J Hazard Mater* 2010;181: 836-44.
14. Ngomsik AF, Bee A, Siaugue JM, et al. Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272. *J Hazard Mater* 2009;166: 1043-9.

15. Heidari H, Younesi Z, Mehraban. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica. *Chem Eng J* 2009;153: 70-9.
16. Karami H. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chem Eng J* 2013;219: 209-16.
17. Dinga D, Leia Zh, Yanga Y, et al. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue-walnut shell. *J Hazard Mater* 2014;270: 187-95.
18. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 1918;40: 1361-8.
19. Freundlich H. Adsorption in solution. *J Phys Chem Soc* 1906;40: 1361-8.
20. Temkin MJ, Pyzhev V. Recent modifications of Langmuir isotherms. *Acta Physiochin USSR* 1960;12: 217-22.
21. Murthy ZVP, Prabhakar T, Kumar R. Isotherm, kinetics modeling of fluoride removal from industrial effluent by alumina. *Chem Prod Process Model* 2010;5(1): 345-57.
22. Lagergren S. For the theory of so-called adsorption of dissolved substances Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens handlingar. 1898; 24:1-39.
23. Ho YS, Mckay G, Wase DAJ, Foster C.F. Study of the sorption of divalent metal on to peat; *Adsorpt. SciTechnol* 2000;18: 639-50.
24. Teng H, Hsieh CT. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperature. *Ind Eng Chem Res* 1999;38: 292-7.
25. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div* 1963;89: 31-60.
26. Anirudhan, TS and Sreekumari SS. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *J Environ Sci* 2011;23: 1989-98.

Batch Experiment of Cu Removal from Aquous Solution by Phragmites Australis Nanostructure

Hoda Kahrizi, Masumeh Farasati*, Ali Bafkar

Department of water engineering, agricultural faculty, Razi University, Kermanshah, Iran

*E-mail: farsati2760@gmail.com

Received: 16 Aug 2014 ; Accepted: 5 Nov 2014

ABSTRACT

Background: Water and soil pollution by heavy metals is a serious threat to environment and human health. Therefore finding an effective method for removing heavy metals from water is very important. The main objective of this research is to investigate the possibility of removing Cu (II) from aqueous solution using Phragmites australis micro and nanoparticles.

Methods: Phragmites australis natural adsorbents were prepared from Khuzestan canebrakes and characterized by PSA, IDEX, SEM and FTIR. The effects of various parameters such as pH, pHpzc, contact time, adsorbent dosage, and primary copper ion concentration on cu removal were studied.

Results: The results indicated that the maximum removal of Cu (II) was equal to 80.22 and 90.85% for phragmites australis micro and nanosorbent. Amongst studied kinetic models, the most consistent and the least errors amount was accordance with Elovich model and the correlation coefficient for micro and nanosorbent was 85% and 99%, respectively. The adsorption isotherm data were fitted to Langmuir model and the Langmuir adsorption capacity for micro and nanosorbent was equal to 5.23 and 8.59 mg g⁻¹, respectively.

Conclusion: Overall, the results revealed that Phragmites australis nanosorbent can be an attractive option for copper removal from contaminated waters.

Keywords: Copper Removal, Aqueous Solution, Phragmites Australis Micro and Nanosorbent, Adsorption Isotherm