

بررسی راندمان حذف روی و مس از محلول آبی با استفاده از جاذب

نانوساختار نی

علی بافکار^{۱*}، هدی کهریزی^۲ و معصومه فراستی^۳

۱- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه

۲- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران

۳- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس

(تاریخ دریافت ۹۶/۰۵/۱۷ - تاریخ پذیرش ۹۶/۱۲/۲۰)

چکیده:

هدف از این پژوهش تعیین کارایی نانوساختار نی در حذف یون های روی و مس از محلول های آبی بود. برای این منظور نانوساختار نی تهیه شد و اثر عواملی چون pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه فلزات بر کارایی حذف روی و مس در سیستم ناپیوسته بررسی و مدل های جذب ایزوترم و سینتیک برازش داده شد و در انتها فرایند واجذب یون های روی و مس از جاذب مورد مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین ویژگی های جاذب از آزمون های SEM، PSA، FTIR استفاده شد. تصویر برداری از نانو جاذب تولیدی با میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ۱۸/۵ درصد ذرات جاذب^۱ در محدوده نانوذره نانومتر و ۸۱/۵ درصد ذرات در محدوده نانوساختار بودند. نتایج نشان داد که مقدار بهینه pH برای هر دو فلز ۶، زمان تماس ۹۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۵ گرم و غلظت اولیه یون های فلزی ۱۰ میلی گرم بر لیتر بود. از بین مدل های ایزوترم مدل لانگمویر برای هر دو یون روی و مس با بیشترین مقدار R^2 (به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹) و کمترین مقدار RMSE (به ترتیب ۰/۱۱ و ۰/۰۴) بیشترین همبستگی را با داده های آزمایشی داشت. همچنین در بین مدل های سینتیک برازش داده شده مدل هوو برای هر دو یون روی و مس با بیشترین مقدار R^2 (به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۸) و کمترین مقدار RMSE (به ترتیب ۰/۰۴ و ۰/۰۷) بیشترین همخوانی را داشت. نتایج واجذب فلزات از جاذب نی طی سه چرخه نشان داد که راندمان واجذب برای یون های روی و مس (به ترتیب ۷۲ و ۷۵ درصد) در چرخه اول اتفاق افتاد.

کلید واژگان: نانو جاذب نی، سینتیک، ایزوترم، روی و مس، محلول آبی

۱. 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 نامطلوب می سازند (Afkhami *et al.*, 2010). روی در کوتاه مدت باعث عوارضی چون دل پیچه، اسهال، تهوع و در طولانی مدت منجر به بیماری های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده و کاهش کلسترول می گردد (Asadi, 2002). مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت میکند. غلظت بالای این فلز، جمعیت میکروبی اکوسیستم را تحت تاثیر قرار می دهد (Hosseini *et al.*, 2013).

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 (Ding *et al.*, 2014, El-Sadaawy and Abdelwahab, 2014). در سال های اخیر، استفاده از جاذب های ارزان قیمت به عنوان جایگزینی برای کربن فعال، به دلیل هزینه بالای مراحل فعال سازی آن، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. جاذب های ارزان قیمت، عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت های صنعتی و به خصوص کشاورزی تهیه می شوند. این جاذب ها به فراوانی یافت شده، هزینه آماده سازی آنها پایین بوده و بیشتر پایه سلولزی دارند (Mehrabi and Farahmand Kia, 2008).

نانو ذرات به دلیل کارایی جذب بالا، سطح ویژه و مکان های فعال زیاد، در پژوهش های زیادی به عنوان جاذب به کار برده شده اند. در این زمینه پژوهش هایی صورت گرفته است از جمله حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم، مس و کروم از آب های حاوی سولفات بوسیله غشای نانو فیلتر NF، مدل حلزونی- مارپیچی مورد بررسی قرار گرفته است، طبق پژوهش انجام شده غشای NF راندمان بالایی در حذف فلزات مورد بررسی داشته و راندمان حذف در حضور یون های سولفات و افزایش دبی تا یک محدوده مشخص، افزایش یافت (Malakoutian *et al.*, 2014). حذف فلزهای سنگین نیکل، روی و مس از فاضلاب آبکاری بوسیله یک غشای نانو فیلتراسیون مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان داد که افزایش فشار، زمان و دز جاذب عامل مثبتی در افزایش میزان حذف و افزایش غلظت موجب کاهش راندمان حذف گردید (Dai Niaki *et al.*, 2013). حذف یون های سرب، کادمیم، مس و نقره بوسیله نانو فیبرهای فسفری PAN مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان داد نانو فیبرهای فسفری PAN بیشترین بازده حذف را در آزمایشات جذب و واجذب نشان داد (Zhao *et al.*, 2015). حذف یون های مس، سرب، نیکل و کادمیم به وسیله سه نوع سیلیکای متخلخل (KIT-15, SBA-6 و SBA-16) مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان داد که فرآیند جذب فلزات سنگین توسط سیلیکای متخلخل با راندمان بالایی صورت گرفت (Ezzedine *et al.*, 2015). حذف فلزات مس، نیکل، کروم و روی توسط نوعی گز روغنی مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان داد که جاذب مورد بررسی راندمان بالایی در حذف فلزات داشته و همبستگی خوبی با مدل های جذب ایجاد گردید (Matouq *et al.*, 2015). حذف یون های آهن، سرب، روی، نیکل، کادمیم و مس توسط نانو ذرات مگنتیت مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان داد که در بین مدل های ایزوترم مدل لانگمویر و در بین مدل های سینتیک مدل هوو و همکاران

۲.۲. تهیه جاذب

در این پژوهش گیاه نی از نزارهای استان خوزستان جمع آوری گردید و پس از شستشو و خشک شدن در آون دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت، به مدت ۹ ساعت توسط دستگاه آسیاب گلوله ای ریزتر شد تا به ابعاد نانومتر تبدیل شود. اندازه ذرات نانو نی از طریق آنالیز دانه بندی تعیین گردید.

۳.۲. خصوصیات جاذب

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.

۴.۲. آزمایش های ناپیوسته

آزمایش های ناپیوسته برای تعیین تاثیر عوامل مختلف بر جذب، با استفاده از گیاه نی در مقیاس نانو، در pH های ۳ تا ۷، زمان تماس ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۱ تا ۱ گرم و غلظت های اولیه ۵، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون های روی و مس با دور اختلاط ۱۲۰ دور بر دقیقه انجام شد. سپس غلظت نمونه های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی (model VARIAN, 220) اندازه گیری شد (Afkhami et al., 2010, Karami, 2013). در این پژوهش درصد بازده حذف و ظرفیت جذب به ترتیب از روابط (۱) و (۲) تعیین شد (Afkhami et al., 2010, Rahmani et al., 2010):

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

(۱)

بیشتریت ظرفیت جذب را در حذف یون های فلزی داشت و بیان شد نانو ذرات مگنتیت توانایی حذف فلزات سنگین از آب را دارد (Karami, 2013). حذف یون های آهن، سرب، نیکل، کادمیم و مس از فاضلاب با استفاده از جاذب های ارزان قیمت پوسته برنج و خاکستر مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج نشان داد که میزان حذف یون ها به مقدار جاذب وابسته بود و جاذب های پوسته برنج خاکستر به طور نتیجه بخشی در حذف فلزات سنگین موثر است (Hegazi, 2013). از آنجایی که جاذب نی نانساختار (*Phragmites australis*) به عنوان یک جاذب در دسترس و ارزان قیمت در حذف آلودگی فلزات سنگین روی و مس از محلول های آبی در متون علمی مشاهده نشده است، لذا این مطالعه با هدف مقایسه قابلیت جذب روی و مس توسط نانو جاذب نی مورد بررسی قرار گرفت. برای یافتن شرایط بهینه حذف، برخی از منغیر ها از قبیل pH، زمان تعادل، مقدار جاذب و غلظت اولیه یون های فلزی ارزیابی شد. در ادامه، ایزوترم و سینتیک جذب سطحی روی و مس و فرایند واجذب یون های فلزی مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش ها

۱.۲. تهیه محلول

تمام محلول های آزمایش به طور مصنوعی با استفاده از نمک سولفات مس ($CuSO_4$) و نیترات روی ($ZnNO_3$) و آب دیونیزه تهیه شدند. برای این منظور ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول استوک $Cu(II)$ و $Zn(II)$ تهیه شد. در کلیه آزمایش ها حجم محلول مورد استفاده ۴۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. همچنین دمای محیط 2 ± 20 درجه تنظیم شد.

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 ضریب ثابت مربوط به گرمای جذب (J/mol)، K_T ضریب ثابت تعادل تجربی تمکین- Lg (1)، n_H ضریب توانی و K_H ضریب ثابت هالسی می باشند.

۲.۴.۲. سینتیک های جذب

به منظور ارزیابی داده های جذب از مدل های سینتیک لاگرگرن، هوو، الویج و انتشار درون ذره ای استفاده شد (معادله ۱۰-۷) (Freundlich, 1906,) (Temkin and Pyzhev, 1940, Teng and Hsieh, 1999, Ulman *et al.*, 2003).

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_1 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

$$qt = \frac{1}{b_1} \ln(a_1 b_1) + \frac{1}{b_1} \ln(t + t_0) \quad (9)$$

$$qt = k_1 t^{0.5} + c \quad (10)$$

که در آن $q_e(mgg - 1)$ ظرفیت جذب یون های فلزی، $qt(mgg - 1)$ ظرفیت جذب تعادلی در زمان $t(\min)$ ، k_1 ضریب مربوط به معادله لاگرگرن، K ضریب مربوط به معادله هوو، $a_1(mgg - 1 \min - 1)$ مقدار اولیه ی جذب، $b_1(gmg - 1)$ مربوط به پوشش سطح و k_1 ضریب انرژی فعال برای جذب شیمیایی است. ضرایب مدل مربوط به انتشار درون ذره ای است. ضرایب مدل لاگرگرن، k_1 و q از شیب منحنی و رگرسیون گیری خطی از $\ln(qt - q)$ و t ، ضریب مدل هوو k از رگرسیون گیری پارامترهای معادله، در مدل اولیج مقادیر a شیب منحنی و b از طریق رگرسیون گیری خطی بین پارامترهای معادله، در مدل انتشار درون ذره ای k شیب منحنی و c از طریق رگرسیون گیری بدست آمد.

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

در این روابط:

q_e ، میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب ($mg.g^{-1}$)، C_i ، غلظت اولیه ماده حل شونده (mg)، C_f ؛ غلظت باقی مانده ماده حل شونده (mg)، L^{-1} در محلول؛ m ، مقدار جاذب (g) و V ، حجم محلول (L) می باشد. پس از آن برای توصیف چگونگی ماده جذب شونده با جاذب و همچنین برآورد مقادیر بهینه جاذب مصرفی از مدل های سینتیک و ایزوترم جذب استفاده شد.

۱.۴.۲. مطالعات ایزوترم

مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و هالسی به منظور بررسی فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. 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، مدل هالسی به جذب چند لایه ای عناصر روی و 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 (معادله ۶-۳) (Langmuir, 1918, Freundlich, 1906,) (Temkin and Pyzhev, 1940, Teng and Hsieh, 1999):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

$$q_e = b_T \ln K_T + b_T \ln C_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n} \right) \ln K_H \right] - \left(\frac{1}{n} \right) \ln \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

در معادلات فوق $C_e(mg/l)$ غلظت تعادلی محلول، $q_e(mg/g)$ مقدار فلز جذب شده در زمان تعادلی، و $q_{max}(mg/g)$ فاکتور مربوط به ظرفیت جذب و

۵.۲. آزمایشات واجذب

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. نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه و سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شده و غلظت نهایی نمونه‌های واجذب شده تعیین شد. فرآیند واجذب طی سه مرحله صورت گرفت. درصد روی و مس واجذب شده از جاذب توسط معادله زیر تعیین گردید:

$$\text{مقدار یون واجذب شده} = \frac{\text{مقدار یون جاذب شده}}{\text{مقدار یون واجذب شده}} \text{ (درصد)} \quad (11)$$

که در صورت کسر مقدار یون واجذب شده (میلی گرم بر لیتر) و مخرج مقدار یون جاذب شده (میلی گرم بر لیتر) می باشد.

۳. نتایج

۱.۳. خصوصیات جاذب

شکل ۱، نتایج دانه بندی ذرات (PSA) را نشان می دهد. باتوجه به شکل ۱۸/۵ درصد ذرات جاذب در محدوده نانوذره با قطر کمتر از ۵۱/۴۷ نانومتر و ۸۱/۵ درصد ذرات در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از ۴۰۶ نانومتر بودند. طبق نتایج آزمایش جاذب متیلن بلو، سطح ویژه جاذب مورد مطالعه در این پژوهش ۷۱/۱۴ مترمربع بر گرم بود.

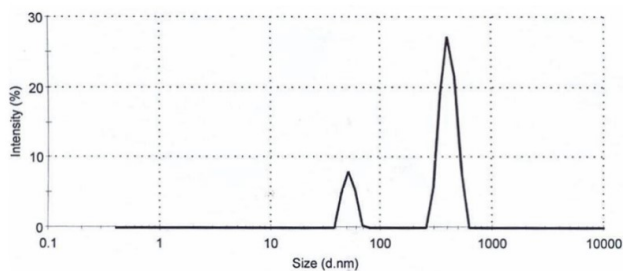
جدول (۱) نتایج آنالیز کمی جاذب مورد مطالعه را با استفاده از آنالیز ایدکس نشان می دهد. با توجه به جدول، ساختار میکرو و نانو جاذب نی دارای عناصر شیمیایی اصلی منیزیم، سدیم، سیلیسیم، گوگرد، کالر، کلسیم، روی و پتاسیم می باشد.

نتایج اندازه گیری سطح و مورفولوژی نانوجاذب نی با استفاده از آنالیز SEM در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق شکل، سطح نانوجاذب نی صاف و منظم بوده که نشان دهنده حذف ناخالصی های آن و قابلیت جذب بهتر آلاینده ها توسط این جاذب می باشد.

شکل (۳) طیف مربوط به نانو ذرات نی خالص را نشان می دهد. مطابق شکل برای نانو جاذب نی، پیک فرکانسی ۳۴۱۴/۸۰ مربوط به پیوند OH، فرکانس ۲۹۲۱/۲۸ مربوط به پیوند C-H کششی، طول موج ۱۶۳۷/۸۰-۱۷۳۱/۲۱ مربوط به پیوند C=O کششی و پیک جذب ۱۰۶۱/۳۳ مربوط به پیوند C-O می باشد. مطابق شکل فعالترین پیوند در جذب پیوند OH می باشد که مطابق شکل برای نانو ذرات نی پهن تر است که نشانه پیوند هیدروژنی قوی در این جاذب می باشد. با توجه به پیوند های موجود در جاذب ها میتوان بیان داشت که جاذب مورد نظر توانایی خوبی در حذف فلزات از محلول آبی دارد.

۲.۳. تاثیر pH اولیه بر بازده حذف روی و مس

شکل ۴، تاثیر pH اولیه محلول ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ بر بازده جذب روی و مس را نشان می دهد. pH بهینه جذب برای هر دو عنصر برابر ۶ بود. همانطور که مشاهده می شود حداقل بازده حذف برای یون های روی و مس در pH برابر ۳ به ترتیب ۶۳ و ۷۴ درصد و حداکثر مقدار آن در pH برابر ۶ به ترتیب ۸۲ و ۹۳ درصد بود. با توجه به نتایج جذب فلزات سنگین بر روی جاذب از طریق جذب سطحی صورت می گیرد، بنابر این مقدار pH محلول تاثیر بسیاری در جذب فلزات دارد.

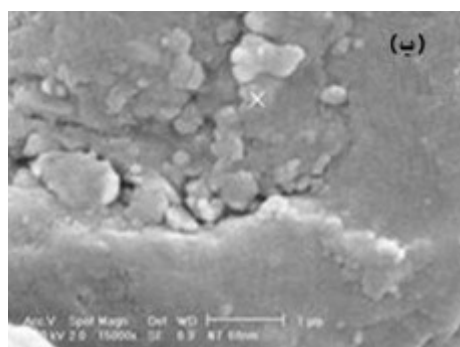


	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	406.0	81.5	64.09
Peak 2:	51.47	18.5	5.964
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

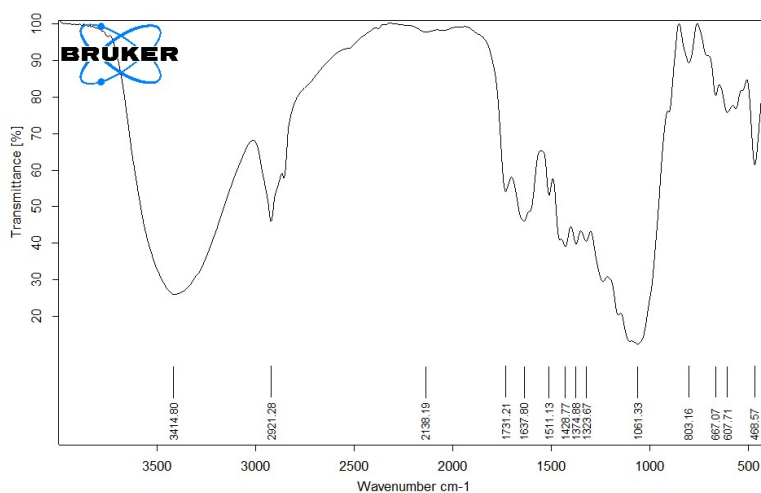
شکل ۱- توزیع اندازه ذرات نانو ساختار جاذب نی

جدول ۱- آنالیز کمی جاذب مورد مطالعه

نوع جاذب	Mg (%)	Na (%)	Si (%)	S (%)	Cl (%)	Ca (%)	Zn (%)	K (%)
نی	۸/۲۹	۴/۹۲	۳۰/۰۷	۱۲/۱۶	۱۹/۱۳	۱۰/۲۴	۱۳/۳۳	۱/۸۷



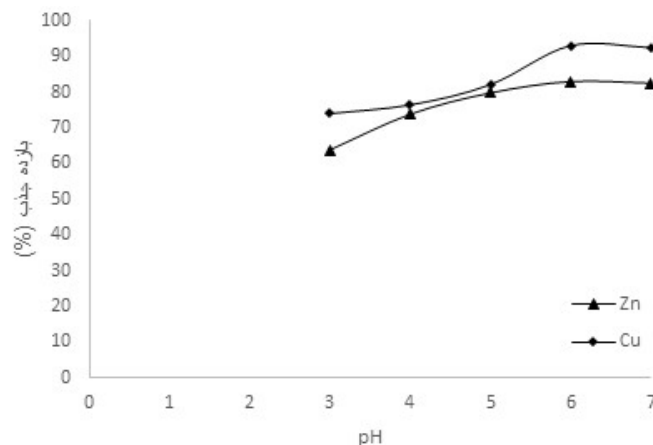
شکل ۲- تصاویر SEM از جاذب نی نيزار - نانوساختار (بزرگنمایی ۱۵۰۰۰)



شکل ۳- نتایج آنالیز FTIR نانوذرات نی

نتیجه آن افزایش جذب سطحی جاذب است (Escudero *et al.*, 2013, Dos Santos and Masini, 2007). کاهش جذب در pH های بیشتر از ۶ احتمالاً به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدوکسیلی و رسوب فلزات بوده است (Gupta *et al.*, 2003, Shin and Dong, 2009):

در pH پایین یون‌های هیدروژن به عنوان رقیبی در محیط محسوب می‌شوند در نتیجه مقدار جذب روی و مس کاهش می‌یابد (Rahmani *et al.*, 2010, Kumar, 2006). در pH های ۵ و ۶ به علت افزایش مقدار OH⁻، جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و بازده جذب بالا می‌رود. علاوه بر آن با کاهش غلظت یون H⁺، بار منفی سطح جاذب افزایش یافته که



شکل ۴- اثر pH بر جذب روی و مس توسط نانو جاذب نی

(زمان تماس ۹۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۵ گرم و غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

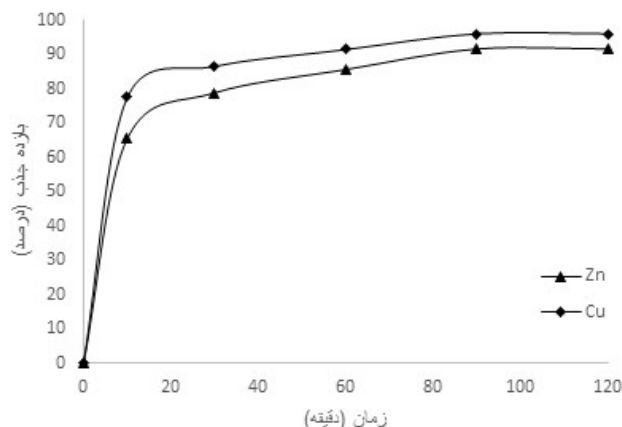
۴.۳. تاثیر مقدار جاذب بر بازده حذف روی و مس

شکل ۶ اثر مقادیر مختلف ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ گرم از جاذب بر بازده حذف یون‌های روی و مس را در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر نشان می‌دهد. مطابق شکل برای روی و مس با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم بازده حذف روی از ۷۱ تا ۸۸ درصد و برای مس از ۸۴ تا ۹۴ درصد افزایش یافت که این عامل در اثر افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب بود. برای هر دو محلول با افزایش مقدار جاذب درصد حذف کاهش یافت، به این دلیل که نانو مواد، سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالاتری دارند و با افزایش مقدار جاذب در محلول با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه در می‌آیند که سطح ویژه آنها کاهش

۳.۳. تاثیر زمان تماس بر بازده حذف روی و مس

شکل ۵ تغییرات بازده حذف روی و مس را با زمان‌های مختلف ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، توسط جاذب نانوساختار نی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود سرعت جذب یون‌ها با گذشت زمان افزایش یافت. به طوری که حداقل بازده حذف یون‌های روی و مس به ترتیب ۶۵ و ۷۷ درصد در ۱۰ دقیقه اول و حداکثر بازده حذف یون‌های روی و مس به ترتیب ۹۱ و ۹۶ درصد، پس از ۹۰ دقیقه تماس محلول و جاذب رخ داد. بنابراین زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه جذب در نظر گرفته شد.

می یابد و بازده حذف یون های فلزی، توسط این ذرات کاهش می یابد (Rahmani et al., 2010). بر اساس نتایج بدست آمده بازدهی حذف یون مس بیشتر از روی بوده است.



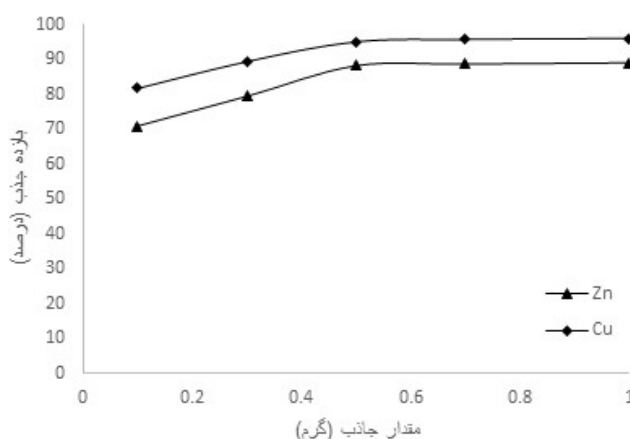
شکل ۵- اثر زمان تماس بر جذب روی و مس توسط نانو جاذب نی

(مقدار جاذب ۰/۵ گرم و غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و pH بهینه)

لاگرگرن دارای بیشترین مقدار RMSE برای یون های روی و مس (به ترتیب ۳/۲۳ و ۰/۸۴) و مدل هوو برای یون های روی و مس با بیشترین مقدار R^2 (به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۸) و کمترین مقدار RMSE (به ترتیب ۰/۰۴ و ۰/۰۷) بیشترین همخوانی را با داده های جذب داشت و به عنوان بهترین مدل برای توصیف فرایند جذب انتخاب شد.

۶.۳. برازش مدل های سینتیک جذب

نتایج برازش مدل های سینتیک مرتبه اول (لاگرگرن)، سینتیک مرتبه دوم (هوو و همکاران)، الوویچ و درون ذره ای بر داده های جذب یون های روی و مس در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول از بین مدل های مورد مطالعه مدل



شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر جذب روی و مس توسط نانو جاذب نی

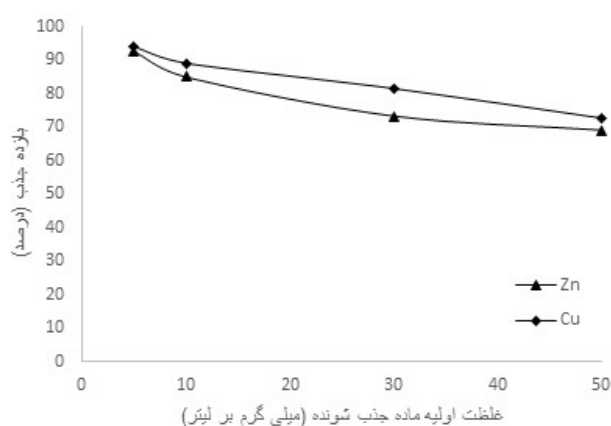
(غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و pH و زمان تماس بهینه)

برای جذب غلظت های بالاتر روی از ۹۲ به ۶۹ درصد و برای مس از ۹۵ به ۷۹ درصد کاهش یافت. مطابق نتایج در غلظت های پایین، یون های فلزی با مکان های جذب موجود بر سطح جاذب بر هم کنش داشته و لذا درصد جذب بیشتری صورت می گیرد. در غلظت های بالاتر به دلیل اشباع شدن موقعیت های جذب راندمان جذب نیز کاهش می یابد (Karami, Farasati et al., 2013).

۵.۳. تاثیر غلظت اولیه یون های روی و مس بر

بازده حذف

شکل ۷ اثر غلظت های اولیه ۵، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون های روی و مس بر بازدهی جذب توسط نانو جاذب نی را نشان می دهد. مطابق شکل با افزایش غلظت اولیه روی و مس از ۵ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، بازدهی جذب به دلیل کمبود سطح کافی



شکل ۷- اثر مقدار غلظت اولیه یون های فلزی بر راندمان جذب توسط نانو جاذب نی

(pH، زمان تماس و جرم جاذب بهینه)

لاگرگرن دارای بیشترین مقدار RMSE برای یون های روی و مس (به ترتیب ۳/۲۳ و ۰/۸۴) و مدل هوو برای یون های روی و مس با بیشترین مقدار R^2 (به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۸) و کمترین مقدار RMSE (به ترتیب ۰/۰۴ و ۰/۰۷) بیشترین همخوانی را با داده های جذب داشت و به عنوان بهترین مدل برای توصیف فرایند جذب انتخاب شد.

۶.۳. برازش مدل های سینتیک جذب

نتایج برازش مدل های سینتیک مرتبه اول (لاگرگرن)، سینتیک مرتبه دوم (هوو و همکاران)، الوویچ و درون ذره ای بر داده های جذب یون های روی و مس در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول از بین مدل های مورد مطالعه مدل

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیک بر جذب یون‌های روی و مس توسط جاذب نی نانوساختار

مدل لاگرگرن	یون فلزی	K (min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	RMSE
نی-نانوساختار	روی	۰/۰۰۴	۰/۴۱۴	۰/۸۲	۳/۲۳
نی-نانوساختار	مس	۰/۰۷۶	۳/۷۹۶	۰/۹۴	۰/۸۴
مدل هوو و همکاران	یون فلزی	K (g.mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	RMSE
نی-نانوساختار	روی	۰/۰۵۸	۳/۷۶۱	۰/۹۹	۰/۰۴
نی-نانوساختار	مس	۰/۰۴۷	۴/۶۹۷	۰/۹۸	۰/۰۷
مدل درون ذره ای	یون فلزی	c	k _i (g.mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	RMSE
نی-نانوساختار	روی	۲/۳۹۹	۰/۱۲۴	۰/۸۹	۰/۱۲
نی-نانوساختار	مس	۳/۰۲۶	۰/۱۵۲	۰/۸۹	۰/۱۵
مدل الوویچ	یون فلزی	a	b	R ²	RMSE
نی-نانوساختار	روی	۰/۱۱۹	۰/۷۹۵	۰/۸۵	۰/۱۴
نی-نانوساختار	مس	۰/۱۵۴	۰/۶۴۷	۰/۸۶	۰/۱۷

توجه به شرایط بهینه بدست آمده از آزمایش‌های جذب در سه چرخه متوالی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده حداکثر بازدهی واجذب یون‌های روی و مس از جاذب مورد مطالعه (به ترتیب ۷۲ و ۷۵ درصد) در چرخه اول اتفاق افتاد و اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال دارای ظرفیت واجذب بالایی بود و با افزایش چرخه‌های واجذب بازدهی واجذب کاهش یافت به طوری که در چرخه سوم بازدهی واجذب یون‌های روی و مس از جاذب مورد مطالعه (به ترتیب ۴ و ۵ درصد) به حداقل مقدار رسید.

مقایسه درصد واجذب یون‌های روی و مس در هر سه چرخه نشان داد که نانوذرات نی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را خصوصاً در چرخه اول دارد که با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد (Afkhami *et al.*, 2010, Boparai *et al.*, 2011, Xing *et al.*, 2010).

۷.۳. مطالعات جذب ایزوترم

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر، تمکین و هالسی بر داده‌های جذب یون‌های روی و مس در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده تمامی مدل‌های مورد بررسی همبستگی خوبی با داده‌های آزمایشی داشت اما با توجه به مقادیر نتایج برای جذب یون‌های روی و مس مدل لانگمویر با بیشترین مقدار R² (به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹) و کمترین مقدار RMSE (به ترتیب ۰/۱۱ و ۰/۰۴) بیشترین مطابقت را با داده‌های آزمایشی داشت که نشان دهنده جذب فیزیکی و برگشت پذیر است.

۸.۳. فرآیند واجذب

جدول ۴ نتایج واجذب یون‌های روی و مس را با استفاده از محلول اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال با

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های ایزوترم بر جذب یون‌های روی و مس توسط جاذب نی نانوساختار

مدل لانگمویر	b (L/mg)	q _{max} (mg/g)	RMSE	R ²
روی	۰/۴۵	۵/۱۷	۰/۱۱	۰/۹۸
مس	۰/۴۴	۶/۲۹	۰/۰۴	۰/۹۹
مدل فروندلیچ	n	K _f	RMSE	R ²
روی	۱/۸۸	۱/۸۸	۰/۱۶	۰/۹۷
مس	۱/۹۶	۱/۹۶	۰/۱۱	۰/۹۸
مدل تمکین	b _T (KJ/mole)	K _T	RMSE	R ²
روی	۱/۱۹	۱/۳۸	۰/۲۱	۰/۹۶
مس	۱/۴۶	۱/۲۰	۰/۱۱	۰/۹۷
مدل هالسی	n _H	K _H	RMSE	R ²
روی	۱/۷۶	۰/۷۹	۰/۲۳	۰/۹۶
مس	۱/۶۸	۰/۹۳	۰/۱۴	۰/۹۷

جدول ۴- نتایج واجذب یون‌های روی و مس توسط جاذب مورد مطالعه

نوع جاذب	یون فلزی	غلظت یون جذب شده (میلی گرم بر لیتر)	بازدهی جذب (درصد)	چرخه واجذب	غلظت یون دفع شده (میلی گرم بر لیتر)	بازدهی واجذب (درصد)
نی	روی	۲/۳۵	۸۷/۹۷	چرخه اول	۱/۷۰	۷۲/۰۵
				چرخه دوم	۰/۲۱	۹/۰۲
				چرخه سوم	۰/۱۰	۴/۳۵
مس	۲/۷۵	۹۲/۲۳	۹۲/۲۳	چرخه اول	۲/۰۸	۷۵/۴۵
				چرخه دوم	۰/۳۲	۱۱/۷۳
				چرخه سوم	۰/۱۳	۴/۷۹

۴. بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش اثر جاذب نانوساختار نی بر حذف یون‌های روی و مس از محلول آبی با استفاده از آزمایش‌های جذب ناپیوسته بررسی گردید. در آزمایش‌های ناپیوسته، اثر عواملی مانند pH، زمان

تعادل، جرم بهینه جاذب، غلظت اولیه یون‌های روی و مس مطالعه شد. همچنین به منظور بررسی کارایی جاذب مورد مطالعه و استفاده از آن در آزمایش‌های ناپیوسته، آزمایشات واجذب انجام گردید.

طبق نتایج این پژوهش، pH بهینه جذب یون‌های روی و مس جاذب نی نانوساختار pH=۶ به دست

آمد. با افزایش بیشتر pH محلول از حد بهینه، میزان جذب یون‌های روی و مس و بازدهی جذب تقریباً ثابت ماند.

نتایج حاصل از بررسی زمان تعادل نشان داد که با افزایش زمان تماس، بازدهی جذب افزایش یافت به طوری که در زمان ۹۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسید و بعد از آن ثابت ماند که این روند به دلیل خالی بودن مکان‌های سطح جاذب در زمان‌های اولیه جذب بوده است و با گذشت زمان به دلیل کاهش مکان‌های خالی در دسترس مقدار جذب یون‌های فلزی کاهش یافت. طبق نتایج حاصل از بررسی مقادیر مختلف جاذب، با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش مکان‌های جذب در دسترس بازدهی جذب افزایش یافت تا در مقدار ۰/۵ گرم به بیشترین مقدار خود رسید و بعد از آن تفاوت معنی داری در میزان بازدهی مشاهده نشد. بنابراین مقدار ۰/۵ گرم به عنوان جرم بهینه جاذب در نظر گرفته شد.

اثر غلظت اولیه یون‌های روی و مس نشان داد که با افزایش غلظت اولیه یون‌های مورد مطالعه، بازدهی جذب به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون‌های روی و مس کاهش یافت. بنابراین غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار بهینه یون‌های فلزی در نظر گرفته شد.

مدل‌های سینتیک جذب سرعت جذب اولیه و ظرفیت جذب یون‌های روی و مس را توسط جاذب

نانوساختار نی نشان می‌دهد. مطابق نتایج آزمایش‌های سینتیک از بین مدل‌های مورد مطالعه، بیشترین مقدار R^2 و RMSE برای یون‌های روی و مس (۰/۹۹ و ۰/۹۸) و (۰/۰۴ و ۰/۰۷) متعلق به مدل هوو بود.

همچنین مطالعات جذب ایزوترم به منظور درک مکانیزم جذب یون‌های روی و مس توسط جاذب مورد مطالعه بررسی می‌شود. برای مطالعات ایزوترم از بین مدل‌های بررسی شده، مدل لانگمویر برای یون‌های روی و مس با بیشترین مقدار R^2 (۰/۹۸) و کمترین مقدار RMSE (۰/۱۱ و ۰/۰۴) بیشترین همخوانی را با داده‌های آزمایشی داشت. نتایج واجذب یون‌های روی و مس طی سه چرخه متوالی نشان داد که حداکثر بازدهی واجذب یون‌های روی و مس از جاذب مورد مطالعه (به ترتیب ۷۲ و ۷۵ درصد) در چرخه اول اتفاق افتاد و با افزایش چرخه‌های واجذب بازدهی واجذب کاهش یافت. بنابر این با توجه به توانمندی‌های فناوری نانو در زمینه حذف و کنترل آلودگی، می‌توان از آن به عنوان ابزاری مناسب برای دستیابی به توسعه پایدار یاد کرد، ولی نکته قابل توجه اینکه برای حذف آلاینده در مقیاس آزمایشگاهی، نمی‌توان تنها به محلول‌های تک آلاینده‌ای بسنده کرد و لازم است پژوهش‌ها در محلول‌هایی با دو یا چند آلاینده بررسی شود تا نتایج واقع بینانه‌تری بدست آید.

References:

- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. and Bagheri, H. (2010). Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. 181: 836–834.
- Asadi, F. (2002). "Removal of heavy metals from industrial wastewater by rice husk, sawdust and soil" M.S thesis, Esfahan University, Iran (Thesis).
- Boparai, H.K., Joseph, M., and O'Carroll, D.M. (2011). Kinetics and thermodynamics of Cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles *Journal of Hazardous Materials*. 186 (1), 458-465.
- Dai Niaki, S.M., Takdastan. A., Zouli M.A. and Mortazavi, M.S. (2013). "Nano-filtration efficiency for the removal of heavy metals from wastewater." *Journal of Water and Wastewater*, No 1, 125-131.
- Ding, D., Lei, Zh, Feng, Ch. and Zhang, Zh. (2014). Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue-walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*. 270: 187–195.
- Dos Santos, A., and Masini, J. (2007). "Evaluating the removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from a Wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite." *J. of Applied Clay Science*, 37(1/2), 167-174.
- El-Sadaawy M, Abdelwahab O. (2014). Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. 2014; *Alexandria Engineering Journal* 53:399–408.
- Escudero, C., Poch, J., and Villaescusa, I. (2013). "Modelling of breakthrough curves of single and binary Mixtures of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) sorption onto grape stalks waste." *Chem. Eng. Journal*, 217, 129-138.
- Ezzedine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y., Hamad, H., Saad, Z. and Kazpard, V. (2015). Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate. *Microporous and Mesoporous Materials*. 212: 125-136.
- Farasati, M., Seyedian, M., Boroomandnasab, S., Jaafarzadeh, N., Moazed, H. and Ghamarnia, H. (2013). Batch and column studies on the evaluation of micrometer and nanometer *Phragmites australis* for nitrate removal, *Desalination and Water Treatment*. 51:28-30.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physics and Chemical*. 7:385–470.
- Gupta, V., Jain, C., Ali, I., Sharma, M., and Saini, V. (2003). "Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste." *J. of Water Research*, 37, 4038-4044.
- Hegazi, H.A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* 9, 276–282.
- Hosseini, S.M., Farokhian Firoozi. A., Babai, A.A. and Heidari zade, F. (2013). "Copper absorption from aqueous solution with modified tea waste with magnetite nanoparticles." *J. of Water and Wastewater*, No 4, 112-119.
- Karami H. (2013). Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chemical Engineering Journal*. 219: 209–216.
- Kumar, U. (2006). "Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater." *Journal of A Review. Scientific Research and Essay*, 1(2), 33-37.
- Langmuir, I. (1918). *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1361.
- Malakoutian, M., Golpaygani. A.A., and Rajabi zade, A. (2014). "Performance evaluation of nano-filtration process to remove heavy metals lead, cadmium, hexavalent chromium and copper from water containing sulfate." *Journal of Water and Wastewater*, No 5, 13-20.
- Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M. and Hindeyeh, M. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from 2 wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, on press.
- Mehrasbi, M., and Farahmand kia. Z. (2008). "Removal of heavy metals from aqueous solution

by adsorption on modified banana skins Beverage areas.” *Journal of Health and Environment*, 1 (1), 57-66.

Ngomsik A.F., Bee A., Siaugue J.M., Talbot D., Cabuil V., Cote .(2009).Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272, *J. Hazard. Mater.* 166:1043–1049.

Qian, Q., Mochidzuki, K., Fujii, T., and Sakoda, A. (2009). Removal of copper from aqueous solution using iron-containing adsorbents derived from methane fermentation sludge. *J. of Hazardous Materials*, 172: 1137-1144.

Rahmani, A., Zavvar Mousavi. H., and Fazli, M. (2010). “Effect of nanostructure alumina on adsorption of Heavy metals.” *J. of Desalination*, 253(1-3), 94-100.

Sabry M.S, Fawzy I.E, Khaled M.Gh, Hala M.G. (2013). Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of Environmental Management* 128: 514-521.

Shih, H., and Dong, H. (2009). “Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by anamino-functionalized magnetic nano-adsorbent.” *J. of Hazardous Materials*, 163,

174-179.

Temkin M.J., Pyzhev V. (1940). Recent modifications of Langmuir isotherms, *Acta Physiochin.URSS* 12: 217–222.

Teng H., Hsieh C.T. (1999). Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 292–297.

Ulmanu M, Marañón E, Fernández Y, Castrillón L, Anger I, Dumitriu D. (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, Air, and Soil Pollution.* 142(1-4):357-73.

Xing, X., Gao, Q.Q., Yue, B. and Zhong, Q. (2010). Preparation of agricultural byproduct based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresource Technology.* 101:8558 8564.

Zhao, R., Li, X., Sun, B., Shen, M., Tan, X., Ding, Y., Jiang, Z. and C. Wang. (2015). Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal. *Chemical Engineering Journal.* 268: 290–299.