

بررسی سینتیک و ایزوترم جذب مس از محلول‌های آبی توسط نی و پوشال نیشکر

معصومه فراستی^{۱*}، سمیرا حقیقی^۲ و شکوفه برون^۳

چکیده

در این پژوهش اثر گیاه نی و پوشال نیشکر بر حذف مس از محلول آبی بررسی می‌شود. به منظور بررسی حذف مس آزمایش‌های ناپیوسته انجام و بازدهی جاذب‌ها در حذف مس از محلول آبی تعیین شد. پارامترهای مختلفی از جمله pH، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت اولیه مس روی جذب مس مورد آزمایش قرار گرفت. pH بهینه برای هر دو جاذب برابر هفت، زمان تعادل برای جاذب نی برابر ۳۰ دقیقه و برای جاذب پوشال نیشکر برابر ۶۰ دقیقه و جرم بهینه هر دو جاذب برابر ۰/۵ گرم به دست آمد. برای جاذب نی و پوشال نیشکر با ۰/۵ گرم جاذب، به ترتیب بازدهی جذب ۸۷/۳۴ و ۹۳/۵۵ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت مس (۴۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، بازدهی جذب نی از ۸۸/۹ درصد به ۴۲/۵ درصد و برای جاذب پوشال نیشکر از ۹۳/۳۴ درصد به ۸۹/۸ درصد کاهش یافته است. در بین ایزوترم‌های مورد مطالعه، فرآیند جذب از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت کرد. از بین مدل‌های سینتیک داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیک لاگرگرن مطابقت بیشتری داشتند. نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب پوشال نیشکر اصلاح شده نسبت به جاذب نی، قابلیت بیشتری در حذف یون‌های مس داشت.

واژه‌های کلیدی: جذب، حذف مس، سینتیک جذب، مدل ایزوترم.

ارجاع: فراستی م. حقیقی س. و برون ش. ۱۳۹۶. بررسی سینتیک و ایزوترم جذب مس از محلول‌های آبی توسط نی و پوشال نیشکر. مجله پژوهش آب ایران. ۲۴: ۷۵-۸۴.

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

۲- کارشناس مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه.

۳- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، کارشناس آزمایشگاه مرجع، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی.

* نویسنده مسئول: Farasati2760@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۰۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۰

مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین از طریق تخلیه فاضلاب‌های صنعتی یک مشکل زیست محیطی در سراسر جهان است. مس از جمله فلزات سنگینی است که در فاضلاب‌های صنعتی وجود دارد (کیم و همکاران، ۲۰۱۲). بنابراین حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کربن فعال، از جاذب‌های مهم در حذف فلزات سنگین است. با توجه به گران بودن قیمت تجاری کربن، به ویژه در سطح وسیع، پژوهش‌گران جایگزین‌های متعدد دیگری را مطالعه و استفاده از آن‌ها را پیشنهاد کرده‌اند. علاوه بر آن حذف فلزات سنگین توسط جاذب‌های کم‌هزینه و مطلوب، از گزینه‌های کاربردی است (آیدین و همکاران، ۲۰۰۸). شاهین و همکاران (۲۰۱۲) در تحقیقی به حذف فلزات سنگین با استفاده از زئولیت پرداختند. نتایج نشان داده است که جاذب زئولیت قادر به حذف کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی به ترتیب با راندمان ۳۲، ۷۵، ۲۸، ۹۹ و ۵۵ درصد بوده است. با توجه به نتایج به دست آمده زئولیت طبیعی دارای پتانسیل بالایی در حذف فلزات سنگین کاتیونی از فاضلاب صنعتی است. شاهین و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از ضایعات کشاورزی به حذف فلزات سنگین پرداختند. راندمان حذف به ترتیب برای فلزات کادمیم، مس و روی ۷۲، ۶۹ و ۶۰ درصد به دست آمد. راندمان حذف جاذب‌های مورد مطالعه بر اساس فلز آلاینده و غلظت آن‌ها متفاوت بوده است. سینگ و کومار (۲۰۱۳) با استفاده از ضایعات کشاورزی به حذف مس از محلول آبی پرداختند. پارامترهای مختلف مانند pH اولیه، میزان جاذب، زمان تماس و دما مورد مطالعه قرار گرفت. pH بهینه جذب برابر شش شد. داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و هالسی و مدل سینتیک مرتبه دوم همخوانی داشتند. جاذب‌های نی و پوشال نیشکر، سازگار با محیط زیست، در دسترس، ارزان و تجدیدپذیر، و قادر به حذف خیلی از فلزات هستند (فراستی و همکاران، ۲۰۱۳). با توجه به اینکه تا کنون در زمینه حذف مس توسط جاذب‌های نی و پوشال نیشکر تحقیقی صورت نگرفته است، در پژوهش حاضر، اثر جاذب‌های نی و پوشال نیشکر بر جذب مس از محلول آبی بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

برای رسیدن به اهداف این پژوهش، آزمایش‌ها در دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه انجام شد. گیاه نی از نزارهای اهواز و گیاه پوشال نیشکر از مزارع توسعه نیشکر امیرکبیر (اطراف اهواز) تهیه شد. این مواد پس از شست‌وشو و خشک شدن توسط آسیاب گلوله‌ای (لس آنجلس) به اندازه‌های در حد میکرو خرد شدند و سپس از الک شماره ۲۰۰ عبور داده شدند. برای تعیین گروه‌های عاملی و سطح ویژه جاذب به ترتیب آزمون FTIR و تصاویر SEM از جاذب‌ها تهیه شد. تمام محلول‌های آزمایش به طور مصنوعی با استفاده از نمک سولفات مس و آب دیونیزه تهیه شدند. pH اولیه محلول‌های مصنوعی با استفاده از HCl و NaOH ۰/۱ مولار و به وسیله یک pH متر در مقادیر دلخواه تنظیم شد. آزمایش‌های جذب ناپیوسته، در دمای 2 ± 20 درجه سلسیوس و در ظروف پلی‌پروپیلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به عنوان ظرف واکنش و اضافه کردن ۴۰ میلی‌لیتر از محلول یون فلزی انجام شد. جذب مس از محلول آبی توسط جاذب نی و پوشال با جرم ۰/۱ تا ۲ گرم، غلظت اولیه مس از ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH و زمان تعادل بررسی شد. در طول زمان واکنش، محلول روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت و پس از اتمام زمان واکنش از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت باقیمانده یون فلز مس با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل VARIAN 220 ساخت کشور استرالیا اندازه‌گیری شد. درصد بازدهی حذف و میزان جذب مس به ترتیب از معادله (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 معادله بالا، q_e میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (mg g^{-1})؛ C_i غلظت اولیه ماده حل شونده (mg L^{-1})؛ C_f غلظت باقی‌مانده ماده حل شونده (mg L^{-1}) پس از سپری شدن زمان تعادل؛ m مقدار جاذب (g) و V حجم محلول (L) است. معادلات تعادلی یا ایزوترم‌های جذب: روش مناسب برای تعیین قابلیت‌های جاذب‌ها در حذف آلاینده، به دست آوردن ایزوترم جذب است. مدل‌های

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (11)$$

$$q_t = at^b \quad (12)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (13)$$

که در معادله بالا q_e (mg g^{-1})، ظرفیت جذب تعادلی؛ k_1 (min^{-1}) مقدار مس جذب شده در زمان t و k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ثابت معادله هوو و k_i ثابت معادله انتشار درون ذره‌ای، C عرض از مبدأ معادله انتشار درون ذره‌ای، α سرعت جذب اولیه ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)، β ثابت واجذب (g mg^{-1})، q_t مقدار مس جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) و a و b ثابت‌های معادله توانی و در مدل الویچ، α نشان‌دهنده سرعت جذب اولیه است.

معیار ارزیابی مدل‌ها

برای ارزیابی مدل‌های مورد استفاده در این پژوهش، از معیار X^2 و RMSE استفاده شد. هرچه مقدار RMSE و X^2 کمتر باشد، نشان می‌دهد که برازش صورت گرفته با دقت بهتری انجام شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_c)^2}{n}} \quad (14)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (q_{\text{exp}} - q_m)^2}{q_m} \quad (15)$$

در این معادله، q_e مقدار به دست آمده از برازش مدل، q_c مقدار به دست آمده از آزمایش؛ n تعداد مؤلفه‌های آزمایش، q_m مقادربه دست آمده از برازش مدل، q_{exp} مقدار به دست آمده از آزمایش است.

نتایج و بحث

نتایج اندازه‌گیری SEM روی جاذب‌های نی و پوشال نیشکر در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ نشان داد که سطح نی دارای گودی‌های زیادی و زبری است. همچنین پوشال نیشکر دارای سطح نرم‌تر و منافذ عمیق‌تری نسبت به جاذب نی است. با توجه به نتایج آنالیز

ایزوترم جذب فروندلیچ^۱، لانگمویر^۲، تمکین^۳، هالسی^۴ و هارکینز^۵ برای بررسی جذب مس به کاربرده شدند که به ترتیب با معادله (۳) تا (۷) نشان داده شده است:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}} b} + \frac{C_e}{q_{\text{max}}} \quad (4)$$

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

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

$$\frac{1}{q_e^2} = \left[\frac{B}{A}\right] - \left[\frac{1}{A}\right] \log C_e \quad (7)$$

در این معادله q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})؛ C_e ، غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg L^{-1})؛ a و b ثابت‌های ایزوترم، n شاخص ناهمگنی (مقدار $1/n$ در محدوده صفر و یک است)؛ b ، ثابت تعادلی ایزوترم فروندلیچ (L mg^{-1})؛ K_f ، b_T ، K_T و b_T ثابت ایزوترم تمکین، nH و KH ثابت ایزوترم هالسی، A و B ثابت ایزوترم هارکینز هستند. برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمویر از ضریب لانگمویر (RL) استفاده می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (8)$$

مقدار C_0 غلظت اولیه محلول است. اگر مقدار $R_L > 1$ باشد، استفاده از مدل نامناسب، اگر $R_L = 1$ باشد، استفاده از حالت خطی مدل مناسب است. اگر $0 < R_L < 1$ باشد، مدل مناسب و اگر $R_L = 0$ باشد، مدل ناکارآمد است (رامش و همکاران، ۲۰۰۷).

معادلات غیرتعادلی یا سینتیک: به منظور مطالعه مکانیزم‌های کنترل کننده فرآیند جذب، مدل‌های سینتیک لاگ‌گرن^۶، مدل هوو^۷، مدل انتشار درون ذره‌ای^۸، مدل توانی^۹ و مدل الویچ^{۱۰} به کار برده شد.

- 1- frundlich
- 2- langmuir
- 3- Temkin
- 4- Halsey
- 5- Harkin
- 6- Pseudofirst_orderequation
- 7- Pseudo second_order equation
- 8- Pore diffusion, intra-particle diffusion
- 9- Power equation
- 10- Elovich

مس موثرتر باشد.

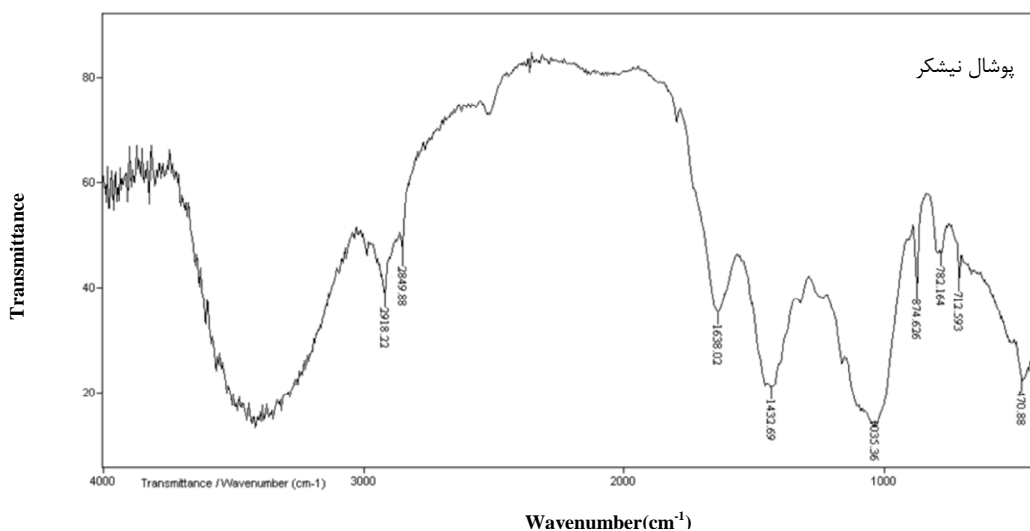
SEM انتظار می‌رود که جاذب پوشال نیشکر در جذب



شکل ۱- تصاویر SEM از جاذب‌های نی و پوشال نیشکر

و ۲۹۱۳/۷۴ را می‌توان به ارتعاشات پیوندهای (C-H) نسبت داد. با توجه به پیوندهای نشان داده شده در طیف IR، آزمون FT-IR وجود گروه‌های عاملی در ساختار پیوند جاذب‌ها را تأیید کند. بنابراین با توجه به نتایج FTIR، گروه‌های C-H و C-O نقش مهمی در جذب مس دارند.

برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب از آزمون FTIR استفاده شد (شکل ۲). با توجه به شکل ۲ پیک موجود در عدد موج $1058/08$ و $1035/36$ cm^{-1} مربوط به پیوند (C-O) به ترتیب برای جاذب‌های نی و پوشال نیشکر نسبت داد. برای جاذب‌های نی و پوشال نیشکر، فرکانس ارتعاشی موجود در عدد موج $2918/55$ cm^{-1}



شکل ۲- آزمون FTIR جاذب‌های نی و پوشال نیشکر

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH محلول از ۲ تا ۸، در جاذب‌های پوشال نیشکر و نی به ترتیب بازدهی حذف از ۴۸٪ تا ۹۲/۶۱ و از ۳۹/۵۹ تا ۸۵ افزایش یافته است. با توجه به شکل ۳ برای جاذب نی، کمترین بازدهی جذب در pH=۲ می‌باشد. در pH های پایین، افزایش یون هیدروژن باعث رقابت بیشتر H^+ با کاتیون‌های محلول گردیده و H^+ به جای مس جذب جاذب گشته در نتیجه مقدار جذب مس کاهش پیدا کرده است (محمد و همکاران، ۲۰۱۰). با افزایش تدریجی pH، به علت افزایش مقدار OH^+ مقدار جذب کادمیم بیشتر شده است و

نتایج آزمایش‌های ناپیوسته: اثر عواملی مانند pH، زمان تعادل، جرم جاذب، غلظت اولیه بر جذب مس آزمایش و نتایج به صورت زیر بیان شد. نتایج آزمایش تأثیر pH اولیه: pH اولیه محلول فلزی یکی از فاکتورهای مهم برای جذب توسط جاذب‌های مختلف است (سن و کومز، ۲۰۱۱). شکل ۳ تغییرات بازدهی جذب مس را به عنوان تابعی از pH در زمان تماس ۱/۵ ساعت با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۰/۵ گرم جاذب نی و پوشال نیشکر نشان می‌دهد.

نیشکر در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا بود؛ به گونه‌ای که بعد از ۶۰ دقیقه، بازدهی جذب به حداکثر مقدار خود رسید (۹۳/۵۵ درصد) و بعد از گذشت این زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نشد و شدت جذب مس کاهش یافت. علت این پدیده را می‌توان به کامل شدن ظرفیت جذب نی و پوشال نیشکر تعیین شد. با توجه به نتایج به دست آمده بازدهی جذب مس توسط جذب پوشال نیشکر بیشتر از نی بوده است. در جذب پوشال نیشکر، افزایش زمان تماس جذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون با گروه‌های عاملی جذب‌های مورد مطالعه مرتبط دانست. با اشباع شدن جذب‌ها، میزان جذب مس از محلول کاهش یافته، دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل رسیده و نرخ جذب مس به سطح جذب و نیز نرخ برگشت یون از سطح ذرات جذب به درون محلول برابر گردیده است که با نتایج تحقیق فراستی و همکاران (۲۰۱۳) همخوانی داشته است. بنابراین زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب مس توسط جذب موجود در ساختار جذب (مکان‌های جذب)، مقدار جذب را افزایش داده و سطح ویژه جذب پوشال بیشتر از جذب نی بوده است.

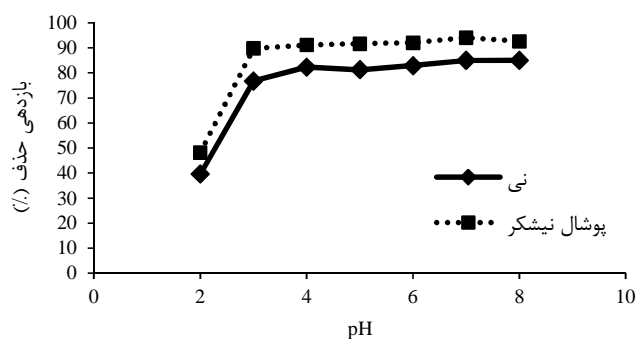
اثر میزان جذب بر حذف مس: از دیگر عوامل مؤثر در میزان جذب، مقدار جذب است. در این مرحله از آزمایش‌ها، مقادیر مختلف از جذب (۰/۱، ۰/۵، ۱/۵ و ۲ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول) با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس، زمان تعادل ۱۰ دقیقه، pH ۷ برای جذب نی و زمان تعادل ۳۰ دقیقه، pH ۷ برای جذب پوشال نیشکر و زمان تعادل ۶۰ دقیقه به بررسی راندمان جذب پرداخته شد. اثر جرم جذب بر حذف مس توسط جذب‌های نی و پوشال نیشکر در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود جذب نی با جرم ۰/۵ گرم، بیشترین درصد جذب (۸۷/۳۴ درصد) را داشته و افزایش جرم جذب از ۰/۵ به ۲ گرم تأثیر چندانی بر بازدهی حذف مس نداشته است. دلیل آن ناشی از اشباع شدن جایگاه‌های جذب نی توسط مس با بازدهی حذف ۸۷/۳۴ درصد بوده است. افزایش جرم جذب درصد حذف مس را افزایش نداده است زیرا غلظت مس در جذب نی با غلظت مس در محلول به تعادل رسیده است. کاهش جذب به ازای واحد جرم جذب با گذشت زمان رفتاری

بازدهی جذب نیز افزایش یافته، علاوه بر آن با کاهش غلظت یون H^+ ، بار منفی سطح جذب افزایش یافته که نتیجه آن، افزایش جذب سطحی کادمیم بوده است (ال سادوی و عبدالوهاب، ۲۰۱۴). در pH های بیشتر از ۷، مس روی جذب رسوب کرده و جذب آن تقریباً ثابت مانده است. برای جذب پوشال نیشکر نیز کمترین بازدهی جذب در pH = ۲ است. با افزایش تدریجی pH، بازدهی جذب نیز افزایش یافته است. بیشترین بازدهی حذف برای نی و پوشال نیشکر به ترتیب ۸۵/۰۱ و ۹۴/۰۴ در pH ۷ است. در pH های بیشتر از هفت، جذب مس تقریباً ثابت شده است. نتایج مشابهی توسط سامیا و همکاران (۲۰۱۲) در حذف کادمیم، مس و سرب با استفاده از نانولوله‌های کربنی و تحقیق باناچریا و گوپتا (۲۰۱۱) در حذف کرم و آهن با استفاده از کاتولینیت اصلاح شده به دست آمده است که در pH اسیدی ظرفیت جذب جذب‌ها پایین بوده و با افزایش pH، جذب افزایش یافته است، بنابراین pH بهینه جذب مس برای جذب نی و پوشال ۷ به دست آمد. در pH بهینه جذب، در بین جذب‌های نی و پوشال نیشکر، پوشال نیشکر قابلیت بیشتری در جذب مس داشته است. در توجیه این مسأله می‌توان به بالا بودن سطح ویژه آن و افزایش تعداد گروه‌های عاملی در آن‌ها اشاره کرد که با نتایج به دست آمده توسط تهرانی و همکاران (۲۰۱۱) در حذف متیلن بلو^۱ توسط جذب کاتولینیت مطابقت داشته است. اثر زمان تماس: شکل ۴ تغییرات بازدهی جذب مس را با زمان در pH بهینه ۷ با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۰/۵ گرم جذب نی و پوشال نیشکر نشان می‌دهد. برای تعیین زمان تعادل، آزمایش‌ها برای زمان تماس‌های مختلف ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ دقیقه انجام شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، برای جذب نی، با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه بازدهی جذب افزایش و از ۸۳/۷۵ به ۸۷/۳۴ درصد افزایش یافته است؛ اما با گذشت زمان، شدت جذب تقریباً ثابت شده است؛ بنابراین زمان تعادل سی دقیقه برای حذف بهینه مس توسط جذب نی در نظر گرفته شد. با قرار دادن مس در تماس با جذب پس از زمان تعادل، تأثیر چندانی بر مقدار جذب نخواهد داشت. نتایج این تحقیق با نتایج سایر پژوهش‌گران همخوانی داشته است (وانگ و همکاران، ۲۰۱۰). در جذب پوشال

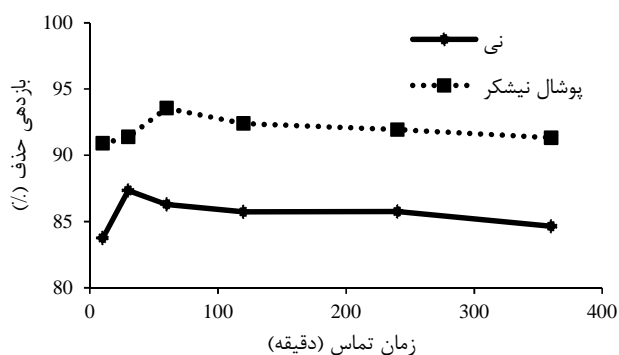
۰/۵ گرم در جاذب نی و پوشال نیشکر حذف مس اضافی خیلی کم بوده، بنابراین افزایش جرم جاذب، درصد حذف مس را افزایش نداد. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش میزان جاذب‌های نی و پوشال، میزان جذب به همان نسبت افزایش نیافته است. علت آن می‌تواند این باشد که با افزایش میزان جاذب، مقداری از جاذب‌ها به هم چسبیده و تعداد زیادی از حفره‌های جذب به این دلیل از بین رفته است (فراستی و همکاران، ۲۰۱۳). مقایسه دو جاذب نشان داد که بازدهی حذف مس در pH بهینه برای جاذب پوشال نیشکر بیشتر از نی بوده است که نشان‌دهنده عملکرد بهتر این جاذب در حذف مس است.

است که در پژوهش‌های دیگران نیز مشاهده شده است (گوپتا و باهاتاچریا، ۲۰۰۸).

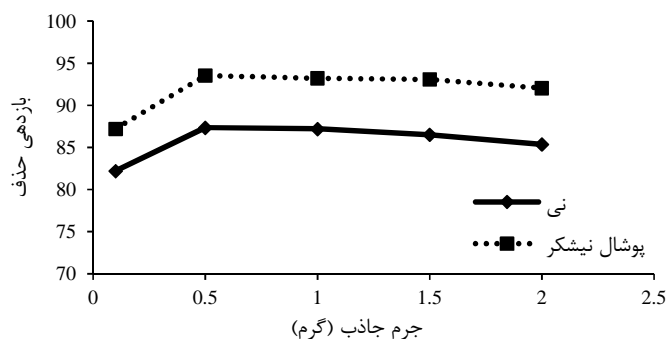
برای جاذب پوشال نیشکر با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب از ۸۷/۲۱ به ۹۳/۵۵ افزایش یافته که دلیل آن بیشتر بودن سطح موجود برای جذب با غلظت اولیه ثابت مس بوده است. اما با افزایش جرم جاذب از ۰/۵ به ۲ گرم، بازدهی حذف تقریباً ثابت شده است. بنابراین ۰/۵ گرم جاذب پوشال برای حذف مس با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کافی می‌باشد. دلیل افزایش بازدهی جذب با افزایش میزان جاذب، افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب بیشتر بوده است. در جرم‌های بیشتر از



شکل ۳- اثر pH بر جذب نیترات توسط جاذب‌های نی و پوشال نیشکر



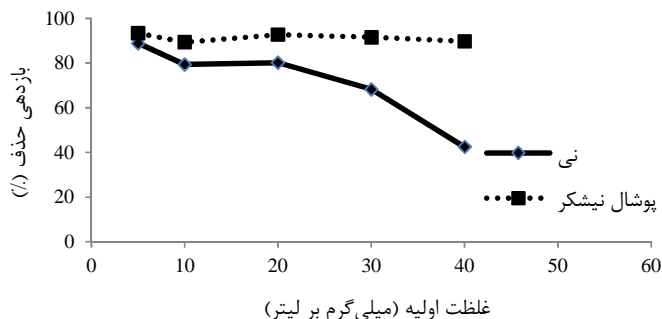
شکل ۴- تغییرات بازدهی حذف با زمان برای جاذب نی و پوشال نیشکر



شکل ۵- اثر میزان جاذب بر حذف مس از محلول با جاذب‌های نی و پوشال نیشکر

جذب به ۴۲/۵ درصد رسید که دلیل آن می‌تواند پر شدن سایت‌های جاذب برای جذب مس و کاهش جذب غلظت‌های بالا باشد. نتایج این پژوهش با نتایج سایر پژوهش‌گران هماهنگی داشته است (دینگ و همکاران، ۲۰۱۴). در جاذب پوشال نیشکر با افزایش غلظت اولیه مس از ۵ به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی حذف از ۹۳/۳۴۲ درصد به ۸۹/۸ درصد کاهش یافته است. کاهش بازدهی حذف مس در جاذب نی نسبت به جاذب پوشال شیب تندتری داشته و در غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر بازدهی حذف در نی و پوشال به ترتیب ۴۲/۵ و ۸۹/۸ درصد شده است. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده جاذب پوشال دارای سطح ویژه و مکان‌های جذب بیشتری نسبت به جاذب نی بوده است. با توجه به شکل ۶، در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر مس بازدهی حذف در هر دو جاذب به طور تقریبی یکسان بوده اما با افزایش غلظت اولیه، کاهش شدت بازدهی حذف در جاذب نی بیشتر بوده و با شیب تندتری کاهش یافته که به دلیل کمتر بودن ظرفیت این جاذب در جذب مس بوده است.

اثر غلظت اولیه مس: اثر غلظت اولیه مس به وسیله جاذب نی و پوشال نیشکر با غلظت‌های اولیه مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از ۰/۵ گرم جاذب نی و پوشال نیشکر در $pH=7$ ، در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶، در جاذب نی، با افزایش غلظت اولیه مس از ۵ به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب از ۸۸/۹ درصد به ۴۲/۵ درصد کاهش یافته است. در غلظت‌های پایین مس سطح ویژه و مکان‌های جذب بالا بوده و یون‌های مس می‌توانند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم‌کنش داشته باشند و بازدهی جذب بیشتر بوده است. با افزایش غلظت اولیه، هر چند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذبی با ماده جذب شونده، در غلظت‌های بالا، بازدهی جذب کاهش یافته است. بنابراین به دلیل ثابت بودن مقدار جاذب (۰/۵ گرم)، درصد جذب با افزایش غلظت مس، کاهش یافته است. تا غلظت اولیه کمتر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی جذب حدود ۸۸/۹ درصد بود اما وقتی غلظت اولیه مس تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت بازدهی



شکل ۶- اثر غلظت اولیه بر حذف مس از محلول با جاذب‌های نی و پوشال نیشکر

لانگمویر، حداکثر ظرفیت تبدلی جاذب‌های نی و پوشال نیشکر به ترتیب ۶/۱۳ و ۹/۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده است. مقدار b در ایزوترم لانگمویر برای جاذب نی و پوشال نیشکر برابر با ۶/۷۹ و ۱۲/۶۲ لیتر بر میلی‌گرم به دست آمد. تغییرات ضریب RL را با تغییر در غلظت‌های اولیه مس در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌های به دست آمده پارامتر RL بین صفر و یک بوده که نشان می‌دهد جاذب‌های نی و پوشال نیشکر دارای قابلیت حذف مس از محلول آبی با استفاده از جذب سطحی بوده است. با توجه به اینکه معیار بررسی کارآمد

در این پژوهش داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم‌های مختلف برازش داده شدند. مقادیر ضریب تبیین (R^2)، کای اسکویر (χ^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) برای مدل‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

با توجه به ضریب همبستگی مدل‌های ایزوترم ارائه شده در جدول ۱ و ۲، داده‌های فرآیند جذب از مدل لانگمویر و هارکینز پیروی کرده است. مدل هالسی به دلیل RMSE و χ^2 بالا با هیچکدام از داده‌ها همخوانی نداشت. همچنین مشاهده شد که مدل لانگمویر نسبت به مدل‌های مورد بررسی، دارای R^2 بالا و RMSE پایین تری بود. در ایزوترم

با توجه به شکل ۷، با افزایش غلظت اولیه مس، مقدار RL به سمت صفر میل پیدا کرده که نشان می‌دهد در غلظت‌های بالای مس، جذب یون مس روی جاذب نی و پوشال نیشکر به طور مطلوبی انجام نشده‌است. در مدل فروندلیچ، با افزایش k_f ، ظرفیت جذب افزایش یافته است. مقدار k_f برای جاذب‌های نی و پوشال نیشکر به ترتیب برابر با ۷/۱۸ و ۱۰/۶۴ لیتر بر گرم به دست آمده است که نشان دهنده افزایش ظرفیت جذب پوشال نیشکر نسبت به نی برای جذب مس بوده است. در این بررسی ضریب‌های $1/n$ (ثابت فروندلیچ) در محدوده ۰/۱۴ و ۰/۳۸ به دست آمده که نشان می‌دهد جذب مطلوب در محدوده صفر و یک است. بنابراین شرایط جذب مطلوب بوده است. همچنین مقدار ضریب همبستگی به نسبت پایین ایزوترم فروندلیچ نشان داد که فرآیند جذب غیرهمگن نبوده است. در مقایسه دو جاذب نی و پوشال نیشکر، جاذب پوشال نیشکر دارای ظرفیت جذب بیشتری بوده که شاید به دلیل ساختار متخلخل و نرم سطح جاذب پوشال است (بر اساس نتایج آنالیز SEM). جدول ۳ و ۴، نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک یون مس با جاذب نی و پوشال نیشکر را نشان می‌دهد.

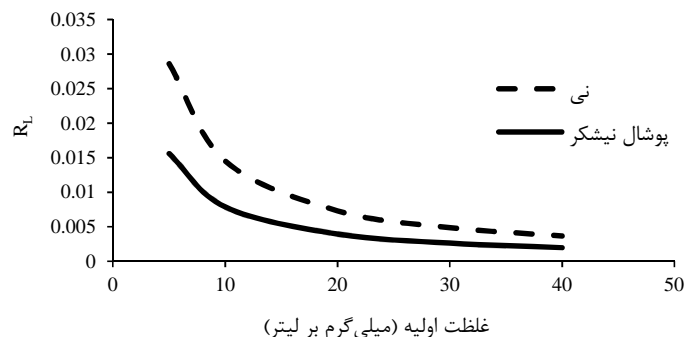
بودن یا نبودن مدل لانگمویر، استفاده از ضریب RL است و با توجه به مثبت بودن پارامتر b در تمامی نتایج، این ضریب همواره بین صفر و یک بوده، در نتیجه استفاده از مدل لانگمویر برای برازش داده‌ها مناسب بوده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم بر جذب مس با جاذب نی (pH=۷، زمان تعادل برابر ۳۰ دقیقه)

مدل	RMSE	X^2	R^2
فروندلیچ	۲/۷۸	۶/۸۷	۰/۱۳۱
لانگمویر	۰/۳۲	۴/۱۶	۰/۹۵
تمکین	۰/۹۹۷	۵/۱۵	۰/۱۷۴
هالسی	۳/۹۰	۷/۵	۰/۸۴
هارکینز	۲/۴۰	۴/۴۱	۰/۹۲

جدول ۲- نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم بر جذب مس با جاذب پوشال نیشکر (pH=۷، زمان تعادل برابر ۶۰ دقیقه)

مدل	RMSE	X^2	R^2
فروندلیچ	۳/۳۵	۸/۳۷	۰/۳۰
لانگمویر	۰/۹۷	۳/۴۱	۰/۹۸
تمکین	۳/۲۴	۶/۱۹	۰/۵۵
هالسی	۳/۲۸	۹/۱۴	۰/۵۴
هارکینز	۱/۷۶	۴/۶۹	۰/۹۵



شکل ۷- تغییرات در ضریب R_L با تغییر در غلظت اولیه مس برای جاذب‌های نی و پوشال نیشکر

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر جذب یون مس با جاذب نی

مدل	RMSE	X^2	R^2
هوو	۰/۳۹	۴/۰۵	۰/۳۰
لاگرگرن	۰/۲۷	۳/۱۸	۰/۹۲
درون ذره ای	۲/۵۳	۶/۱۰	۰/۲۷
توانی	۲/۲۶	۶/۱۴	۰/۳۰
الوویچ	۲/۲۵	۶/۰۹	۰/۳۲

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر جذب یون مس با جاذب پوشال نیشکر

مدل	RMSE	X ²	R ²
هوو	۵/۶۱	۲/۶۱	۰/۲
لاگرگرن	۰/۱۰	۱/۰۱۲	۰/۸۷
درون ذره ای	۲/۵۳	۵/۴۵	۰/۲۷
توانی	۵/۵۲	۲/۰۴	۰/۳
الوویج	۰/۳	۱/۳۴	۰/۸۲

تماس و میزان جاذب بازدهی جذب مس افزایش یافت تا اینکه در زمان تماس ۳۰ و ۶۰ دقیقه و ۰/۵ گرم جاذب به ترتیب برای جاذب نی و پوشال نیشکر بازدهی جذب ثابت شد و برعکس با افزایش غلظت اولیه مس، بازدهی جذب کاهش یافت. فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کرد. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب با مدل سینتیک لاگرگرن هماهنگی کامل داشت. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از جاذب‌های نی و پوشال نیشکر برای حذف مس از محلول آبی یک تکنولوژی کم هزینه بوده و استفاده دوباره از ضایعات محصولات برای تصفیه فاضلاب امیدوارکننده است. بین دو جاذب مورد مطالعه، پوشال نیشکر دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب نی بود که نشان دهنده سطح ویژه بیشتر و در نتیجه قابلیت بالاتر پوشال نیشکر در حذف مس است.

سپاس‌گزاری

این پژوهش بخشی از طرح دانشگاه رازی کرمانشاه بوده است. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه رازی بابت حمایت‌های مالی طرح تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

- Ad M. Maitra S. Ahmad N. Bustam A. Sen T. and Dutta B. 2010. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of hazardous materials*. 179: 363-372.
- Aydin H. Bulut Y. and Yerlikaya C. 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal environmental management*. 87: 37-45.
- Bhattacharyya K. G. and Gupta S. S. 2011. Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm. Kinetic and thermodynamics, *Desalination*. 272: 66-75.

با توجه به جدول ۳ و ۴، مدل لاگرگرن و الوویج با RMSE و X² کوچک‌تر و R² بزرگ‌تر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. در جاذب نی، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده مدل لاگرگرن (۵/۳۷ میلی‌گرم بر گرم) با ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش (۶/۷۳ میلی‌گرم بر گرم) هماهنگی داشته و مدل هوو، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۳/۱۴ میلی‌گرم بر گرم) را کمتر از ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش (۶/۷۳ میلی‌گرم بر گرم) برآورد کرده است. در جاذب پوشال نیشکر، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده مدل لاگرگرن (۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) با ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش (۳۱ میلی‌گرم بر گرم) هماهنگی داشته و مدل هوو، مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده (۱۲/۳۵ میلی‌گرم بر گرم) را کمتر از ظرفیت جذب داده‌های به دست آمده از آزمایش (۳۱ میلی‌گرم بر گرم) برآورد کرده است. با توجه به جدول ۳ و ۴ برای هر دو جاذب، معادله رگرسیونی به دست آمده از مدل انتشار درون‌ذره‌ای، دارای عرض از مبدا غیرصفر بوده (شکل q در مقابل t^{0.5} خطی نبوده)، بنابراین مدل انتشار درون‌ذره‌ای به تنهایی کنترل کننده مکانیزم سرعت اولیه جذب نبوده و مکانیزم جذب و انتشار درون‌ذره‌ای همزمان صورت گرفته است. مقایسه مقادیر R² و RMSE مدل‌ها نشان داد که فرایند جذب از مدل لاگرگرن (R² بالاتر و RMSE و X² کمتر) پیروی کرده است. همچنین بین دو جاذب مورد بررسی، پوشال نیشکر ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب نی داشت که نشان دهنده سطح ویژه بیشتر و در نتیجه قابلیت بالاتر پوشال نیشکر در حذف مس است.

نتیجه‌گیری

در این بررسی غلظت اولیه و میزان جاذب بهینه تأثیر زیادی بر حذف مس در pH و زمان تماس بهینه داشتند. بیشترین جذب مس در pH=۷ انجام شد. با افزایش زمان

- metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of Environmental Management*. 128: 514-521.
15. Singha B. and Kumar Das S. 2013. Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 107: 97-106.
 16. Tehrani-Bagha A. R. Nikkar H. Mahmoodi N. M. Markazi M. and Menger F. M. 2011. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*. 266: 274-280.
 17. Wang F. Y. Wang H. and Wei M. 2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials*. 177: 300-306.
 4. Ding S. Lei Z. Yang Y. Feng C. and Zhang Z. 2014. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue—walnut. *Journal of Hazardous Materials*. 270: 187-195.
 5. El-Sadaawy E. and Abdelwahab O. 2014. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. *Alexandria Engineering Journal* 53: 399-408.
 6. 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. *Journal of Desalination and Water Treatment*. 51(28-30): 5863-5872.
 7. Gupta S. S. and Bhattacharyya K. G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*. 87: 46-58.
 8. Kim K. Kim J. Park J. Kim M. Owens G. Youn G. and Lee J. 2012. Immobilizer-assisted management of metal-contaminated agricultural soils for safer food production. *Journal environmental management*. 102: 88-95.
 9. Mohammad M. Maitra S. Ahmad N. Bustam A. Sen T. and Dutta B. 2010. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of hazardous materials*. 179: 363-372.
 10. Ramesh A. Devi B. A. Hasegawa H. Maki T. and Ueda K. 2007. Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*. 86: 124-130.
 11. Samia A. K. Ghalia A. and Mohamed Abdel S. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*. 181-182: 159-168.
 12. Sen T. K. and Gomez D. 2011. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*. 267: 286-294.
 13. Shaheen S. M. Derbalah S. and Farahat S. M. 2012. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. *International Journal of Environmental Science and Development*. 3(4): 362-367.
 14. Shaheen S. M. Fawzy I. E. Khaled M. G. Hala M. G. and Fathia S. A. 2013. Heavy