Abstract

The efficiency of biosynthesis silica nanoparticles at removal of heavy metals Cr and Cu from aqueous solutions

Mohammad Hossein Sayadi¹, Masoumeh Siami², Mohsen Esmaeilpour³, Mahmoud Hajiani²

Background and Aim: Nanotechnology considered as one of the main management strategy in reducing negative effects of water pollution, which leads to treating of water inexpensive and more effective. This study aimed to investigate the removal of Cr and Cu from aqueous solutions using nano-silicate which is synthesized by rice husk.

Materials and Methods: In the present study, functionalized nano-silica with rice husk was fabricated and characterized by FT-IR .TEM, SEM and XRD. The effect of adsorbent dosage, initial concentration and equilibrium of chromium and copper and contact time in removal of mentioned heavy metals were investigated. Finally, the adsorption isotherms were analyzed.

Results: The silica nanoparticles had nearly spherical morphology with a uniform size of about 80 nm. However, the obtained functionalized silica nanoparticles were spherical (about 90 nm in diameter). Results showed that optimum adsorption of Cr and Cu contaminant obtained at 100 minutes, while the optimum amount of adsorbent for Cr and Cu were 125 and 100 mg respectively. The optimal concentration of Cr and Cu was 2 mg/l. The correlation coefficients of adsorption isotherms of Cr ($R^2_{Langmuir} = 0.9946$) and Cu ($R^2_{Langmuir} = 0.999$) showed the good agreement between the adsorption data and Langmuir model.

Conclusion: The study showed that the silica nanoparticles can be produced using agricultural waste as a inexpensive and environmentally friendly method and can be used to removing of contaminants from the aquatic environment.

Key Words: Nano-silicate, Heavy metals, Adsorption isotherms, Rice husk.

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2017; 24 (1): 36-49.

Received: September 29, 2016

Accepted: February 19, 2017

¹ Corresponding Author; Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, University of Birjand, Birjand, Iran. Email: mh_sayadi@birjand.ac.ir Tel: +98 5632254068 Fax: +98 5632254066

² Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, University of Birjand, Birjand, Iran.

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Shiraz, Shiraz, Iran.

بررسی کارآیی نانوذرّات سیلیکا بیوسنتزشده در حذف فلزات سنگین کروم و مس از محلولهای آبی

محمدحسين صيادي¹، معصومه صيامي²، محسن اسماعيل پور³، محمود حاجياني²

چکیدہ

زمینه و هدف: فناوری نانو در کاهش اثرات منفی آلودگیهای آب، بهعنوان یکی از راهکارهای مدیریتی مطرح میباشد که به تصفیه آب ارزانقیمتتر، بادوامتر و مؤثّرتری منجر میشود. هدف از انجام این تحقیق، بررسی حذف کروم و مس از محلولهای آبی و پارامترهای مؤثّر بر آن، با استفاده از نانوسیلیکات سنتزشده از پوسته برنج بود.

روش تحقیق: در این مطالعه، نانوسیلیکات عاملدارشده با پوسته برنج ساخته شد و مشخصات نانوذرات شامل: ساختار ذرات و اندازه آن، با استفاده از دستگاههای TEM,SEM ،FT-IR و XRD بررسی گردید. تأثیر عوامل مقدار جاذب، غلظت اولیه و تعادلی کروم و مس و زمان تماس بر حذف فلزات سنگین مس و کروم مورد آزمایش قرار گرفت و تجزیه و تحلیلهای ایزوترمهای جذبی نیز انجام شد.

یافتهها: نانوذرات سیلیکا ساختهشده دارای ساختار و مورفولوژی تقریباً کروی با اندازه ذرات یکنواخت حدود 80 نانومتر بود؛ هر چند که نانوذرات سیلیکا عاملدارشده، بهصورت کروی با قطر حدود 90 نانومتر بودند. نتایج حذف آلایندهها نشان داد که حداکثر جذب کروم و مس در زمان بهینه 100 دقیقه بود؛ درحالی که مقدار بهینه جاذب برای کروم و مس بهترتیب: 125 و 100 میلی گرم بود. شرایط بهینه بیشترین مقدار جذب کروم و مس در غلظت 2 میلی گرم بر لیتر بود؛ همچنین حداکثر جذب در زمان 100 دقیقه و مقدار 125 میلی گرم بر گرم جاذب صورت گرفت. ایزوترمهای جذب کروم (09946)=لانگمویرR2) و مس (1999)=لانگمویرR2) بیشتر از مدل لانگمیر تبعیت میکنند.

نتیجه گیری: این تحقیق نشان داد که نانوذرّات سیلیکا میتواند با استفاده از پسماندهای کشاورزی تولید شود که بهعنوان روشی ارزانقیمت و دوستدار محیط زیست میباشد و میتواند برای حذف آلودگیها از محیطهای آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژههای کلیدی: نانوسیلیکات، فلزات سنگین، ایزوترمهای جذب، پوسته برنج

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. 1396؛ 24 (1): 36-49.

دريافت: 1395/07/08 پذيرش: 1395/12/01

^ا نویسنده مسؤول؛ گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران. آدرس: بیرجند- دانشگاه بیرجند- پردیس امیر آباد- دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی- گروه محیط زیست تلفن: 05632254066 نمابر: 05632254066 پست الکترونیکی:mh_sayadi@birjand.ac.ir

² گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

³ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

مقدمه

با افزایش جمعیت، مدرنیزه شدن و افزایش رفاه؛ آلاینده های زیادی به محیط زیست وارد می شوند که آثار سمّی بر روی اکوسیستمها دارند (1، 2). از جمله این آلاینده ها، فلزات سنگین هستند که به لحاظ اثرات زیان باری که بر در محیط زیست، بهداشت و سلامت انسان ها دارند، از مسائل مهم محسوب می گردند (3).

کروم و مس از فلزات سنگین بوده که بهدلیل عدم تجزیه پذیری و خاصیت تجمع پذیری و انتقال در زنجیره غذایی، مشکلات زیست محیطی فراوانی ایجاد کرده اند. آب ها با غلظت بالای کروم و مس، علاوه بر مشکلات زیست محیطی باعث تشدید سمیّت و مشکلات سرطان زایی و کم هوشی در انسان می شوند. بنابراین، حذف مقادیر مازاد این فلزات از منابع آب ضروری است (3). معمول ترین روش های حذف کروم و مس شامل فرآیندهای الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و تبادل یون می باشد (4، 5) که برای هزینه به نسبت بالا، عدم حذف کامل و همچنین دفع مواد زائد ناشی از آنها، دارای محدودیت های خاص خود می باشند؛ از طرفی روش جذب سطحی با توجه به کارآیی و کاربرد آسان، یکی از پرکاربردترین روش ها معرفی شده است (6، 7).

امروزه توسعه سنتزهای سریع و غیرسمّی سیستمهای مرتبط با شیمی سبز و کمهزینه از پسماندهای کشاورزی و زیست تودهها، بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. خاکستر پوسته برنج، یک مادّه دور ریز از آسیاب کردن صنعتی برنج می باشد و محتوای سیلیکای موجود در آن حدود 94% می باشد (8). سیلیکات تولیدشده از خاکستر پوسته برنج به طور موفقیت آمیزی به عنوان بسترهای عامل دارشده برای فرآیندهای گوناگون در صنایع شیمی و زیست شیمی مورد استفاده قرار می گیرد (9).

در پروژههای کوچک تصفیه پساب، از سبوس برنج استفاده شده است (10). در مطالعه Ajma و همکاران، حذف

کادمیوم از فاضلاب با استفاده از پوسته شلتوک برنج مورد مطالعه قرار گرفت (11). Abdel ghani و Hefny و Hefny مطالعه خود، با استفاده از جاذبهای ارزانقیمت (شلتوک برنج)، یون فلزی سرب را از محلولهای آبی حذف کردند. آنها تأثیر پارامترهای PH، زمان تماس و غلظت فلز را مورد مطالعه قرار دادند. در مطالعه آنها، میزان جذب سرب با افزایش PH از 2/5 تا 5/6 افزایش یافت و حداکثر جذب در توانایی بیشتری در جذب سطحی دارند، بنابراین تهیه توانایی بیشتری در جذب سطحی دارند، بنابراین تهیه نانوذرات سیلیکا با به کارگیری روشهای اقتصادی، سودمند و مفید از پوسته برنج قابل توجه میباشد. هدف از این مطالعه، سنتز نانوذرات سیلیکای عامل دارشده با استفاده از پوسته برنج و بهینهسازی شرایط جذب سطحی از جمله: زمان، مقدار جذبشونده و جاذب بود.

روش تحقيق

◄ مواد شيميايي

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایشها، با درجه خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد. همه حلالها، تقطیر و توسط روش استاندارد، خشک و خالص گردید. پوسته برنج از آسیاب برنج در شیراز بهدست آمد.

تهیه جاذب

تهیه سدیم سیلیکات از پوسته برنج:

در ابتدا پوسته برنج چندین بار با آب و اتانول بهمنظور حذف آلودگیها شسته شد؛ سپس در دمای 100 درجه سانتی گراد بهمدت 6 ساعت خشک گردید. پوسته برنج بهمدّت یک ساعت در دمای 400 درجه سانتی گراد و سپس بهمدّت 2ساعت در دمای 700درجه سانتی گراد در کوره حرارت داده شد. بهمنظور استخراج سیلیکا از خاکستر پوسته برنج شد. بهمنظور استخراج سیلیکا از خاکستر پوسته برنج (RHA)، 2 گرم RHA به 250 میلی لیتر از محلول یک مولار HNO₃ پودر سفید بهدست آمده، فیلتر و چندین بار با اتانول شسته شد

و در نهایت در دمای 80درجه سانتی گراد به مدّت 4ساعت خشک گردید. سپس 1/5 گرم از سیلیکات (SiO₂) استخراج شده با یک گرم NaOH مخلوط و در دمای 000درجه سانتی گراد به مدّت 2ساعت حرارت داده شد. پودر به دست آمده در 250میلی لیتر آب حل و محلول سدیم سیلیکات فیلتر گردید. برای تهیه نانوذرات سیلیکات، معلول سدیم سیلیکات اضافه و محلول به دست آمده با دستگاه فراصوت با قدرت بالا مورد تابش دهی قرار گرفت. سپس محلول یک مولار ICH قطره به قطره همراه با همزدن شدید توسط دستگاه Heilscher (ساخت کشور آلمان)، در مدّت به دست آمده به مدت 2 ساعت در دمای 80درجه سانتی گراد به دست آمده به مدت 2 ساعت در دمای 90 درجه سانتی گراد به دست آمده به مدت 2 ساعت در دمای 90 درجه سانتی گراد به دست آمده به مدت 2 ساعت در دمای 90 درجه سانتی گراد به دست آمده به مدت 2 ساعت در دمای 90 درجه سانتی گراد

۲ تهیه نانوذرّات

یک گرم از نانوذرّات SiO2 به 10 میلی لیتر اتانول و 3-كلروترياتوكسى پروپيل سيلان (10 ميلى مول) اضافه و مخلوط حاصل بهمدت 10 ساعت تحت دمای محیط و pH خنثی در شرایط رفلاکس قرار گرفت. بعد از رفلاکس، مخلوط تا دمای اتاق سرد شد و محصول بهوسیله سانتریفیوژ جداسازی و سپس چندین بار با آب و اتانول بهمنظور حذف گونههای واکنش ناپذیر شسته و در نهایت بهمدّت 4ساعت در دمای 80درجه سانتی گراد خشک گردید. محصول بهدست آمده در این مرحله نانوذرّات nSiO2-Cl بود. 1/2 میلیلیتر (10میلیمول) بیس(3-آمینوپروپیل) آمین به یک سوسیانسیون از یک گرم nSiO₂-Cl در 10میلی لیتر دىمتىل فرم آميد و ترى اتيل آمين (10ميلى مول) اضافه گرديد. سپس محصول جامد بهدست آمده بهوسیله سانتریفیوژ جداسازی و با مقدار کافی آب مقطر شسته و خشک شد که منجر به توليد نانوذرّات nSiO2-NH2 گرديد. تغييرات سطحى nSiO2-NH2 با سالسيل الدئيد از طريق تشكيل

دوره 24، شماره 1، بهار 1396

لیگاند بین گروهای آمینی و گروه کربونیل فعال در سالسیل آلدئید انجام گرفت (14).

اً آمادهسازی محلولها محلولهای کروم:

برای تهیّه محلولهایی با غلظتهای مختلف از کروم، ابتدا محلول استوکی با غلظت 1000mg/ml از یون کروم آماده شد.؛ سپس با رقیقسازیهای متوالی، غلظتهای 0/5، 1، 2، 3، 4، 5، 6، 7 و 8 میلی گرم بر لیتر از محلول کروم تهیه شد.

محلولهای مس:

بهطریق مشابه، ابتدا با حل کردن 380 میلی گرم از نیترات مس در 100 میلی لیتر آب مقطر، محلول استو کی با غلظت 1000 میلی گرم بر میلی لیتر از مس تهیه و سپس با رقیق سازی های متوالی غلظت های 5/0، 1، 2، 3، 4، 5، 6، 7 و 8 میلی گرم بر لیتر از محلول مس آماده شد.

> ۲۰ بررسی ایزوترمهای جذبی ایزوترم جذبی لانگمویر: با توجه به رابطه زیر

$$\frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} = \frac{C_e}{q_e}$$

که در آن q_m بیشترین مقدار فلز جذب شده به صورت Tb مقدار قلز جذب شده معدار فلز تک لایه، K ثابت ایزوترم، Ce علظت تعادلی و C_e مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل می باشد. منحنی C_e/q_e در مقابل Ce مرسم گردید؛ بدین ترتیب شیب منحنی برابر $1/q_m$ و عرض از مبدأ آن برابر $1/q_m$ بود.

ایزوترم جذبی فرندلیچ: با توجه به رابطه

 $Lnq_e = LnK_f + (1/n)LnC_e$ که در آن K_f ثابت ایزوترم و n ثابت فرندلیچ می باشد،

1.400°C
HNO3

2.700°C
Image: Additional structure of the structur

شکل 1- سنتز نانوذرّات سیلیکات از پوسته برنج

سپس سنتز و خصوصیات نانوذرّات سیلیکات عامل دارشده با شیف بیس لیگاند¹ مورد بررسی قرار گرفت. شکل 2 طریقه سنتز این جاذب را نشان می دهد. هدف از این کار بررسی تأثیر نانوذرّات سیلیکات عامل دار شده با شیف بیس لیگاند در حذف مستقیم یون های (II) Cu و (VI) از محلول های آبی بود.

n-SiO2/Schiff و نانونیایکا ($n-SiO_2$) م. -n SiO2/Schiff و $n-SiO_2-NH2$ م.SiO2-Cl اbase ligand اbase ligand را نشان میدهد. پیکهای متمرکزشده در 1620 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} اطراف $^{1-}$ 3400 و ارتعاشات خمشی مولکولهای آب اطراف O-H و ارتعاشات خمشی مولکولهای آب دارد. پیکهای جذبی در O-H و ارتعاشات خمشی مولکولهای آب دارد. پیکهای جذبی در O-H و ارتعاشات خمشی مولکول های آب مارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si در ساختار چهاروجهی اکسیژن -سیلیکا میباشد (شکل 33). ماختار چهاروجهی اکسیژن -سیلیکا میباشد (شکل 33). میدهد و حضور پیکها در 696، 1000- را نشان میدهد و حضور پیکها در 696، 1000- مرا نشان میدهد و حضور پیکها در 696، 1000- مرا نشان میدهد و حضور پیکها در 696، 1000- مانیک کششی). میدهد و حضور پیکها در 696، 1000- مانیک میدهد و حضور پیکها در 696، 1000- دانیک Si-O-Si نامیهای امتقارن) و CH2 (ارتعاشات کششی). Si-O-Si نسبت دارد. همچنین حضور چندین باند با شدّت متوسط در ناحیههای I-P (ستا مانیک (I-P (ارتعاشات کششی). CH2 ناتیهای دخور جادی در مانورد از مانیک (I-P (ارتعاشات کششی). Si-O-Si ناحیههای I-P (ارتعاشات کششی CH3 (ارتعاشات کششی). کروههای پروپیل اختصاص دارد. حضور باندهای ارتعاشی در ناحیههای I-P (ارتعاشات کششی C-H3 (I-P (ارتعاشات کششی C-H3) دارد. همچنین حضور جندین باند با شدت متوسط در کروههای پروپیل اختصاص دارد. حضور باندهای ارتعاشی در منحنی Lnq_e در مقایب LnC_e رسم گردید. شیب و عرض از مبدأ بهترتیب 1/n و LnK_f محاسبه شد.

۲ بهینهسازی فرآیند جذب اثر زمان:

به منظور بررسی اثر زمان بر میزان جذب فلزات کروم و مس، با توجه به مطالعات قبلی در pH خنثی و دمای محیط (12)، 120 میلی گرم از نانوذرّات سیلیکات عامل دارشده به 100 میلی لیتر از محلول هایی با غلظت 3 میلی گرم بر لیتر از کروم و مس اضافه شد؛ سپس مقدار فلز جذب شده در زمان های 10، 30، 60، 90، 100، 120، 150، 180 و 240 دقیقه محاسبه گردید.

اثر مقدار جاذب:

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب فلزات کروم و مس، در pH خنثی، دمای محیط و زمان بهینه بدست آمده، مقادیر مختلفی از نانوذرّات جاذب (10، 30، 60، 100، 120، 140، 160، و 200 میلی گرم) به 100 میلی لیتر از محلول هایی با غلظت 3 میلی گرم بر لیتر از کروم و مس اضافه و مقدار فلز جذب شده در زمان بهینه محاسبه گردید.

اثر غلظت اوليه فلز:

برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز بر میزان جذب فلزات کروم و مس در pH خنثی، دمای محیط، زمان و مقدار جاذب بهینه بهدستآمده، به 100 میلیلیتر از محلولهایی با غلظتهای مختلف از کروم و مس (0/5، 1، 2، 3، 4، 5، 6، 7 و 8 میلی گرم بر لیتر) اضافه و مقدار بهینه فلز جذب شده محاسبه گردید.

يافتهها

سنتز و بررسی خصوصیات جاذب

شکل یک، روش آزمایشگاهی برای تهیه نانوذرّات سیلیکات (nSiO₂) را بهصورت مرحله به مرحله نشان میدهد.

¹ Schiff base ligand



شکل 2- سنتز نانوذرات سیلیکات عاملدار شده با شیفبیس لیگاند و کاربرد آن در حذف یونهای فلزی سنگین

و 2843-2912، 1586، 1471، 260-1350، 2002 و 2843-2912 (کششی)، Si-O-Si (کششی)، Si-O-Si (کششی)، C-N (خمشی)، N-H (خمشی)، N-H (کششی) و N-H (کششی) است که حضور نانوذرات n-SiO₂-NH₂



شكل 3- طيف n-SiO2-Cl (b ،n-SiO2 (a .FT-IR، شكل 3- طيف n-SiO2/Schiff base ligand (d او n-SiO2-NH2 (c

لت المدر ا

ساختار و مورفولوژی مادههای سنتزی در ابتدا بهوسیله تصاوير ميكروسكوپ الكترونى عبورى (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر TEM اطلاعات بیشتری را در مورد مورفولوژی و ساختار نانوذرّات برآورده می کند. !Error Reference source not found. نشان میدهد که نانوذرّات سیلیکا دارای ساختار و مورفولوژی تقریباً کروی با اندازه ذرّات يكنواخت حدود 80 نانومتر مىباشند. شكل 4 تصاویر TEM ویژه نانوذرّات n-SiO₂/Schiff base n-SiO₂/Schiff را نشان میدهد. نانوذرّات کروی ligand base ligand با قطر حدود 90 نانومتر بهطور قابل ملاحظهای بزرگتر از نانوذرّات سیلیکای مربوطه میباشند. این مشاهدات آشکار می سازد که شیف بیس لیگاند بر روی سطح نانوذرّات کروی سیلیکا با موفقیت قرار گرفته است. در Error! Reference source not found. ذرّات تاريک مربوط به نانوذرّات n-SiO2 می باشد؛ در حالی که ذرّات خاکستری مربوط به شیفبیس لیگاندها می باشد.

n-SiO2/Schiff base نانوذرّات SEM شکل تصویر SEM نانوذرّات ligand را نشان میدهد. این ذرّات در کل دارای مورفولوژی کروی شکل می باشند و قطر آنها در دامنه 80 تا 120 نانومتر می باشد. بنابراین تصویر TEM با تصویر SEM سازگار

. Error! Reference source not found طرحهای می باشد و توزیع اندازه ذرّات را در بزرگنمایی بزرگتر تأیید Error! مرکند. می اشعه ایکس (XRD) را برای نانوذرّات n-SiO₂ و n-



شکل 4- طرحهای پراش اشعه ایکس برای n-SiO2/Schiff base و n-SiO2/Schiff base نانوذرات



شكل 5- تصاوير TEM نانوذرات2-n-SiO



شكل 4 - تصاوير TEM نانوذرات n-SiO2/Schiffbase ligand

قطر هیدرودینامیک نانوذرّات انجام گرفت. قبل از عاملدارشدن سطحی، قطر میانگین n-SiO₂ 85نانومتر بهدست آمد (نمودار 1). اندازه ذرّات n-SiO₂/Schiff base یوندزنی اigand بزرگتر از n-SiO₂ بود که بهدلیل پیوندزنی شیفبیسلیگاند بر روی نانوذرّات سیلیکا برابر با 90 نانومتر می باشد (نمودار 2).

> بهینهسازی فرآیند جذب یون کروم و مس ∢ اثر زمان

یکی از عوامل بسیار مؤثر در جذب سطحی ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب مدت زمان در تماس بودن این دو ماده با یکدیگر است. نمودار 37، اثر زمان را بر درصد حذف کروم زمانی که غلظت آن 3 میلیگرم بر لیتر و مقدار نانوذرّات سیلیکا عاملدارشده با شیف بیس لیگاند به عنوان جاذب 120 میلیگرم می باشد را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش زمان تماس از 10 دقیقه به 100 دقیقه، می شود، با افزایش چشمگیری یافت. افزایش مدت زمان تماس بیشتر از 100 دقیقه تأثیر چندانی بر جذب نداشت. نمودار 3 اثر زمان را بر درصد حذف مس زمانی که غلظت آن میلیگرم بر لیتر و مقدار نانوذرّات سیلیکا عامل دار شده به عنوان جاذب 100 میلی گرم می باشد، نشان می دهد.



نمودار 37- اثر زمان بر جذب یونهای کروم و مس توسط نانوذرات جاذب



شكل 7- تصوير SEM نانوذرات SEM منكل 7- تصوير



نمودار 1- نتايج توزيع اندازه بر اساس تعداد ذرات براى2-n-SiO



نمودار 26- نتایج توزیع اندازه بر اساس تعداد ذرات برای SiO2/Schiffbase ligand

اثر مقدار جاذب

برای رسیدن به جذب سطحی با کارآیی مناسب لازم است تناسبی بین مقدار ماده جاذب و ماده جذب شونده وجود داشته باشد. نمودار 4 تغییرات حذف کروم را زمانی که محلول 3 میلی گرم بر لیتر آن بهمدّت زمان 100 دقیقه در مجاورت مقادیر مختلفی از نانوذرّات جاذب قرار می گیرد نشان می دهد. همان طور که مشخص است افزایش مقدار جاذب به حدود 125 میلی گرم باعث افزایش میزان حذف کروم می شود و افزایش بیش از آن، تأثیر چشم گیری بر میزان حذف ندارد. نمودار 4 تغییرات حذف مس را زمانی که محلول 3 میلی گرم بر لیتر آن به مدّت 100 دقیقه در مجاورت مقادیر مختلفی از

بر نیبر آن بهمدت ۲۰۰۰ دقیقه در مجاورت مفادیر محتقی از نانوذرات جاذب قرار می گیرد، نشان میدهد. همانطور که مشخص است افزایش مقدار جاذب به حدود 100 میلی گرم، باعث افزایش میزان حذف مس می شود و افزایش بیش از آن تأثیر چشم گیری بر میزان حذف ندارد.

♦ اثر مقدار اوليه جذب شونده

نمودار 5 اثر افزایش غلظت اولیه کروم را بر میزان حذف

آن زمانی که مقدار جاذب برابر 125 میلی گرم و مدّتزمان تماس 100 دقیقه میباشد، نشان میدهد. برای رسیدن به کارآیی مطلوب لازم است تناسب مناسبی بین مقدار ماده جذبشونده و جاذب وجود داشته باشد. در غلظتهای پایین تا حدود 3میلی گرم بر لیتر از کروم، تمام فلز بر سطح جاذب جذب شده و میزان حذف 100درصد بود؛ اما افزایش غلظت جذبشونده در حالی که مقدار جاذب ثابت بود، منجر به کاهش جذب و در نهایت حذف شد.

نمودار 5 اثر افزایش غلظت اولیه مس را بر میزان حذف آن زمانی که مقدار جاذب برابر 100 میلی گرم و مدت زمان تماس 100 دقیقه بود، نشان می دهد. همان طور که اشاره شد برای رسیدن به کارآیی مطلوب لازم است تناسب مناسبی بین مقدار ماده جذب شونده و جاذب وجود داشته باشد. در غلظت هایی پایین تا حدود 2 میلی گرم بر لیتر از مس، تمام فلز بر سطح جاذب جذب شده و میزان حذف 100 درصد بود و پس از آن با افزایش غلظت کروم و مس، درصد حذف کاهش یافت.



نمودار 4- اثر مقدار جاذب بر جذب یون های کروم و مس



نمودار 5- اثر غلظت اولیه جذبشونده بر جذب یونهای کروم و مس توسط نانوذرّات جاذب

بحث

با افزایش زمان تماس از 10 دقیقه به 100 دقیقه، میزان جذب و حذف آلایندهها افزایش می یابد، اما افزایش مدت زمان تماس بیشتر از 100 دقیقه تأثیر چندانی بر جذب ندارد. Zhou و همکاران در مطالعه خود بر روی حذف مس دوظرفیتی از محیط آبی با کمک نانوذرّات مغناطیسی، به خوبی نشان دادند که با افزایش مدّت زمان، جذب نیز افزایش می یابد؛ به طوری که حداکثر جذب در 150 دقیقه اول حاصل میگردد و پس از آن، مقدار جذب کاهش یافته و به مقدار ثابتی میرسد (15). قائمی و همکاران حذف مس از محلولهای آبی را توسط نانوذرّات اکسید آهن بررسی کردند. آنها در مطالعه خود نشان دادند که در زمانهای اولیه، سرعت جذب بالا بوده و با گذشت زمان، بازده جذب نیز افزایش و بعد از آن، مقدار جذب بهصورت جزئی کاهش مییابد. به عبارت دیگر، پس از گذشت زمان، یک تعادل بین فاز جامد و محلول در هر دو مقياس جاذب به وجود مي آيد (16). بابائي و همکاران نیز در مطالعه خود بر روی جذب کروم توسط نانوالیاف آلومینای اصلاحشده نشان دادند که با افزایش زمان، راندمان جذب نيز افزايش يافته و در طي 60 دقيقه اول بسيار

سریع بوده و بعد از آن، تقریباً ثابت باقی می ماند (17). نتایج نشان داد که افزایش مقدار جاذب به حدود 125میلی گرم برای کروم و 100 میلی گرم برای مس، باعث افزایش میزان حذف کروم و مس می شود؛ اما مقادیر بیشتر جاذب، تأثیر چشم گیری بر میزان حذف کروم و مس از محلول آبی ندارد. نتایج حاصل از مطالعه Lii و همکاران نیز به خوبی نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، مکانهای جذب در دسترس برای فلز مس افزایش یافته و جذب بهتر صورت می گیرد و پس از گذشت مدت زمان، مقدار جذب کاهش یافته تا به مقدار ثابتی می رسد (18). بابایی و همکاران نیز در مطالعه خود بر روی حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات نشان دادند که

نیز افزایش مییابد، اما این روند تا مقدار مشخصی از جاذب ادامه دارد و پس از آن میزان جذب ثابت باقی میماند (19). افزایش غلظت جذبشونده در حالی که مقدار جاذب ثابت است، منجر به کاهش جذب می گردد؛ هر چند که مقدار حذف آلاینده با افزایش جاذب افزایش مییابد که این امر بهدلیل وجود محلهای اتصال میباشد (6). بابائی و همکاران نیز در مطالعه خود نشان دادند که با افزایش غلظت آلاینده در مقدار ثابتی از جاذب، مقدار جذب کاهش مییابد (17).

نمودار 6 منحنی مقدار کروم جذب شده را در مقابل غلظتهای مختلفی از محلول کروم نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه محلول کروم مقدار کروم جذب شده توسط نانوذرّات سیلیکا افزایش می یابد. در غلظتهای بالاتر، افزایش چشمگیری در مقدار کروم جذب شده مشاهده نمی گردد.



نمودار 6- مقدار کروم جذب شده در مقابل غلظت اولیه آن نمودار 7، منحنی مقدار کروم جذب شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن را نشان می دهد. همان طور که مشخص است، در ابتدا منحنی بر محور عمودی مماس است. این بیان گر این است که در سه غلظت ابتدایی محلول کروم جذب به صورت 100درصد اتفاق می افتد، اما در غلظت های بالاتر از این مقدار، مقداری از یون کروم به صورت جذب نشده در محیط موجود می باشد. ایزوترم جذبی لانگمویر بهعنوان ایزوترم با تطابق بالاتر برای مدل های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ فلز کروم را مورد بررسی قرار دادند. مقادیر ضرایب همبستگی لانگمویر و فروندليچ بهترتيب: 0/905 و 0/918 بهدست آمد كه نشان میدهد یونهای کروم از هر دو مدل پیروی میکند (20).

1.4 1.2 Ce/qe (g/L) 1 0.8 0.6 y = 0.312x + 0.028 $R^2 = 0.994$ 0.4 0.2 -1 2 3 4 5 1 -0.2 Ce (mg/L)

نمودار 8- ایزوترم جذبی لانگمویر مربوط به یون کروم

بهمنظور بررسی ایزوترم جذب کروم بر سطح نانوذرّات جاذب، دو ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ بر روی دادههای جذبی کروم جذب کروم بر روی سطح نانوذرّات جاذب در نظر گرفته شد و اعمال شد. منحنیهای مربوطه به همراه معادلات آنها در مقادیر q_m و K بهترتیب 20/3 میلی گرم بر گرم و 0/11 نمودار 8 و نمودار 9 ارائه شده است. همانطور که این بهدست آمد. عبدالشاهی و همکاران در مطالعه خود نیز نمودارها نشان میدهند، معادلات ایزوترم جذب لانگمویر در مقایسه با معادلات فرندلیچ، مطابقت بیشتری با دادههای جذبی کروم بر روی سطح نانوذرّات جاذب نشان داد =0/9946)=_{لانگمور} R² در مقابل =0/8445 _{فرندلیج} R²). بنابراین



نمودار 7- مقدار كروم جذب شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن



نمودار 9- ايزوترم جذبي فرندليچ مربوط به يون كروم

دو ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ بر روی دادههای جذبی مس اعمال شد. منحنیهای مربوطه بههمراه معادلات آنها در نمودارهای 12 و 13 آمده است. همان طور که این نمودارها نشان میدهد، معادله ایزوترم جذب لانگمویر در مقایسه با معادله فرندلیچ، مطابقت بیشتری با دادههای جذبی مس بر روی سطح نانوذرّات سیلیکا نشان میدهد **(0/9992=**_{لانگمید} R² در مقابل 0/7759=فرندليه²R)؛ بنابراين ايزوترم جذبي لانگموير بهعنوان ایزوترم با تطابق بالاتر برای جذب مس بر روی K و q_m و q_m مطح نانوذرّات جاذب در نظر گرفته شد و مقادیر بهترتیب: 90/2 میلیگرم بر گرم و 9/25 بهدست آمد. قدرتنیا و صمدی نیز در مطالعه خود بر روی حذف یونهای مس توسط نانو کامیوزیت ها، ایزوترمهای جذب لانگمویر و فروندلیچ را مورد بررسی قرار دادند. در مطالعه آنها مقادیر ضرايب همبستكي لانكموير و فروندليچ بهترتيب: 0/8863 و 0/9628 بود که نشان میدهد ایزوترم جذبی لانگمویر تطابق بيشتري دارد (21). نمودار 10 منحنی مقدار مس جذب شده را در مقابل غلظتهای مختلفی از محلول مس نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه محلول مس از 0/5 تا 6 میلی گرم بر لیتر، مقدار مس جذب شده بر سطح 125 میلی گرم نانوذرّات سیلیکا افزایش می یابد. در غلظتهای بالاتر از 6 میلی گرم بر لیتر، افزایش چشمگیری در مقدار مس جذب شده مشاهده نمی گردد و این احتمالاً به دلیل اشباع شدن سایت های فعال بر روی نانوذرّات سیلیکا می با شد.

نمودار 11، منحنی مقدار مس جذب شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن را نشان می دهد. همان طور که مشخص است در ابتدا منحنی بر محور عمودی مماس است. این بیان گر این است که در سه غلظت ابتدایی محلول مس یعنی 7/0، 1 و 2 میلی گرم بر لیتر، جذب به صورت 100درصد اتفاق می افتد، اما در غلظت های بالاتر از این مقدار، مقداری از یون مس به صورت جذب نشده در محیط موجود می باشد. به منظور بررسی ایزوترم جذب مس بر سطح نانوذرات جاذب،





نمودار 13- ايزوترم جذبي فرندليچ مربوط به يون مس



نمودار 128- ایزوترم جذبی لانگمویر مربوط به یون مس

نتيجه گيري

یکی از اهداف این مطالعه، تهیه جاذبی طبیعی و مس بر روی سطح نانوذرّات جاذب در نظر گرفته شد. ارزان قیمت بود که تأثیری بر رنگ، طعم و بوی آب بعد از فرآیند جذب نداشته باشد. پوسته برنج ویژگیهای یک جاذب 🛛 **تقدیر و تشکر** طبيعي ارزان قيمت را دارا بود. نتايج نشان داد كه نانوسيليكات تهیه شده از پوسته برنج علاوه بر دارابودن ویژگی ارزان بودن و رشته مهندسی محیط زیست با کد مصوب طبيعي بودن، توانايي بالايي در حذف عناصر آلاينده /IR د/1393/13767/دانشگاه بيرجند مي باشد. نويسندگان محلولهای آبی دارد. نتایج نشان داد که نانوسیلیکات مقاله بر خود لازم میدانند که از مسئولین محترم دانشکده عاملدار شده به عنوان جاذب نقش مؤثّری در حذف دو فلز منابع طبیعی و محیط زیست و مسئول آزمایشگاه آلودگی کروم و مس از آب دارد. بر اساس نتایج بهدست آمده از دانشگاه بیرجند برای فراهم کردن بخشی از مواد و وسایل و ایزوترمهای جذب؛ فرآیند جذب کروم و مس بهخوبی از مدل 🦷 همچنین از زحماتی که برای انجام این مطالعه انجام کشیدند، لانگمویر و فرندلیچ تبعیت می کند؛ اما ایزوترم جذبی تشکر و قدردانی نمایند. منابع:

لانگمویر، بهعنوان ایزوترم با تطابق بالاتر برای جذب کروم و

مقاله حاصل بخشی از پایاننامه مقطع کارشناسی ارشد

1- Rezaei A, Sayadi MH. Long-term evolution of the composition of surface water from the River Gharasoo, Iran: a case study using multivariate statistical techniques. Environ Geochem Health. 2015; 37(2): 251-61.

2- Zojaji F, Hassani AH, Sayadi MH. Bioaccumulation of chromium by Zea mays in wastewater-irrigated soil: An experimental study. Proc Int Acad Ecol Environ Sci. 2014; 4(2):62-7.

3- Sayadi MH, Torabi S. Geochemistry of soil and human health: A review. Pollution Research. 2009;28(2):257-62.

4- Hafez AI, El-Manharawy MS, Khedr MA. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. Desalination. 2002; 144(1-3): 237-42.

5- Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere. 2004; 56(2):91-106.

6- Sajadi F, Sayadi M H, Hajiani M. Study of optimizing the process of Cadmium adsorption by synthesized silver nanoparticles using Chlorella vulgaris. J Birjand Univ Med Sci. 2016; 23(2): 119-29. [Persian]

7- Arsiya F, Sayadi MH, Sobhani S. Green synthesis of palladium nanoparticles using Chlorella vulgaris. Mater Lett. 2017; 186: 113-5.

8- Shawkataly OB, Jothiramalingam R, Adam F, Radhika T, Tsao TM, Wang MK. Ru-nanoparticle deposition on naturally available clay and rice husk biomass materials-Benzene hydrogenation catalysis and synthetic strategies for green catalyst development. Catal Sci Technol. 2012; 2(3): 538-46.

9- Adam F, Sugiarmawan IA. A porous ruthenium silica catalyst modified with amino benzoic acid for the oxidation of butanol with molecular oxygen. J Porous Mater. 2009; 16(3): 321.

10- Daifullah AA, Girgis BS, Gad HM. Utilization of agro residues(rice husk) in small wastewater treatment plants. Mater Lett. 2003; 57(11): 1723-31.

11- Ajmal M, Rao RA, Anwar S, Ahmad J, Ahmad R. Adsorption study on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from waste water. Bioresour Technol. 2003; 86(2): 147-9.

12- Abdel-Ghani NT, Hefny M, El-Chaghaby GA. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. Int J Environ Sci Technol. 2007; 4(1): 67-73.

13- Esmaeilpour M, Sardarian AR, Javidi J. Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions. Appl Catal A Gen. 2012; 445-446: 359-67.

14- Esmaeilpour M, Javidi J, Dehghani F. Preparation, characterization and catalytic activity of dendrimer-encapsulated phosphotungstic acid nanoparticles immobilized on nanosilica for the synthesis of 2H-indazolo [2, 1-b] phthalazine-triones under solvent-free or sonochemical conditions. J Iran Chem Soc. 2016; 13(4): 695-714.

15- Zhou YT, Nie HL, Branford-White C, He ZY, Zhu LM. Removal of Cu 2+ from aqueous solution by chitosancoated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. J Colloid Interface Sci. 2009; 330(1): 29-37.

16- Ghaemi N, Madaeni SS, Daraei P, Rajabi H, Zinadini S, Alizadeh A, et al. Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe3O4 nanoparticles. Chem Eng J. 2015; 263: 101-12.

17- Babaieshekardasht M, Gharbani P. Adsorption study of chromium onto salicylic acid modified alumina nano-fiber. the Application of Chemistry in Environment. 2015; 6(22): 19-23. [Persian]

18- Lü H, Wang X, Yang J, Xie Z. One-step synthesis of CDTA coated magnetic nanoparticles for selective removal of Cu (II) from aqueous solution. Int J Biol Macromol. 2015; 78: 209-14.

19- Babaei AA, Baboli Z, Ahmadi M, Jaafarzadeh N, Goudarzi G, Mostufi A. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by nano-sized magnetite modified with SDS. Iran South Med J. 2015; 18(5): 944-959. [Persian]

20- Abdolshahy SA, Borghei, SM, Seyedi M. Removal of hexavalent chromium ferrite nanoparticles by, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2014; 34(1): 29-37. (persian)

21- Ghodratnia S, Samadi S. Copper removal from aqueous solutions by composite nano TiO_2 / pectin / bentonite, 2016. Proceedings of the Second International Conference on Advances research in chemistry and chemical engineering; Tehran, Iran 5 May 2016. [Persian]