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

Mohammad Hossein Sayadi[1], Masoumeh Siami[2], Mohsen Esmaeilpour[3], Mahmoud Hajiani[2]

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.*

مقاله اصیل پژوهشی

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

محمدحسین صیادی[1]، معصومه صیامی[2]، محسن اسماعیل‌پور[3]، محمود حاجیانی[2]

چکیده

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 نانوذرّات شامل: ساختار ذرّات و اندازه آن، با استفاده از دستگاه‌های FT-IR، TEM,SEM 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: نانوذرّات سیلیکا ساخته‌شده دارای ساختار و مورفولوژی تقریباً کروی با اندازه ذرّات یکنواخت حدود 80 نانومتر بود؛ هر چند که نانوذرّات 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 میلی‌گرم بود. شرایط بهینه بیشترین مقدار جذب کروم و مس در غلظت 2 میلی‌گرم بر لیتر بود؛ همچنین حداکثر جذب در زمان 100 دقیقه و مقدار 125 میلی‌گرم بر گرم جاذب صورت گرفت. ایزوترم‌های جذب کروم (0/9946=لانگمویرR2) و مس (0/999=لانگمویرR2) بیشتر از مدل لانگمیر تبعیت می‌کنند.

نتیجه‌گیری: 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.

دریافت: 1395/07/08 **پذیرش: 1395/12/01**

[1] **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: 05632254068 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، مدرنیزه‌شدن و افزایش رفاه؛ آلاینده‌های زیادی به محیط زیست وارد می‌شوند که آثار سمّی بر روی اکوسیستم‌ها دارند (1، 2). از جمله این آلاینده‌ها، فلزات سنگین هستند که به لحاظ اثرات زیان‌باری که بر در محیط زیست، بهداشت و سلامت انسان‌ها دارند، از مسائل مهم محسوب می‌گردند (3).

کروم و مس از فلزات سنگین بوده که به‌دلیل عدم تجزیه‌پذیری و خاصیت تجمع‌پذیری و انتقال در زنجیره غذایی، مشکلات زیست‌محیطی فراوانی ایجاد کرده‌اند. آب‌ها با غلظت بالای کروم و مس، علاوه بر مشکلات زیست‌محیطی باعث تشدید سمیّت و مشکلات سرطان‌زایی و کم‌هوشی در انسان می‌شوند. بنابراین، حذف مقادیر مازاد این فلزات از منابع آب ضروری است (3). معمول‌ترین روش‌های حذف کروم و مس شامل فرآیندهای الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و تبادل یون می‌باشد (4، 5) که برای دیگر فلزات سنگین نیز کاربرد دارند. اینگونه فرآیندها به دلیل هزینه به نسبت بالا، عدم حذف کامل و همچنین دفع مواد زائد ناشی از آنها، دارای محدودیت‌های خاص خود می‌باشند؛ از طرفی روش جذب سطحی با توجه به کارآیی و کاربرد آسان، یکی از پرکاربردترین روش‌ها 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 آسیاب‌کردن صنعتی برنج می‌باشد و محتوای سیلیکای موجود در آن حدود 94% می‌باشد (8). سیلیکات تولیدشده از خاکستر پوسته برنج به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان بسترهای عامل‌دارشده برای فرآیندهای گوناگون در صنایع شیمی و زیست‌شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد (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 نیز در 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 6/5 افزایش یافت و حداکثر جذب در 120دقیقه اختلاط رخ داد (12). از آنجایی که **نانوذرّات** توانایی بیشتری در جذب سطحی دارند، بنابراین تهیه **نانوذرّات** سیلیکا با به‌کارگیری روش‌های اقتصادی، سودمند و مفید از پوسته برنج قابل توجه می‌باشد. هدف از این مطالعه، سنتز نانوذرّات سیلیکای عامل‌دارشده با استفاده از پوسته برنج و بهینه‌سازی شرایط جذب سطحی از جمله: زمان، مقدار جذب‌شونده و جاذب بود.

روش تحقیق

◂ مواد شیمیایی

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 چندین‌بار با آب و اتانول به‌منظور حذف آلودگی‌ها شسته شد؛ سپس در دمای 100 درجه سانتی‌گراد به‌مدت 6 ساعت خشک گردید. پوسته برنج به‌مدّت یک ساعت در دمای 400 درجه سانتی‌گراد و سپس به‌مدّت 2ساعت در دمای 700درجه سانتی‌گراد در کوره حرارت داده شد. به‌منظور استخراج سیلیکا از خاکستر پوسته برنج (RHA)، 2 گرم RHA به 250 میلی‌لیتر از محلول یک‌مولار HNO_3 اضافه و به‌مدّت 6ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. پودر سفید به‌دست آمده، فیلتر و چندین‌بار با اتانول شسته شد

و در نهایت در دمای 80درجه سانتی‌گراد به‌مدّت 4ساعت خشک گردید. سپس 1/5 گرم از سیلیکات (SiO_2) استخراج‌شده با یک‌گرم NaOH مخلوط و در دمای 600درجه سانتی‌گراد به‌مدّت 2ساعت حرارت داده شد. پودر به‌دست‌آمده در 250میلی‌لیتر آب حل و محلول سدیم سیلیکات فیلتر گردید. برای تهیه نانوذرّات سیلیکات، 300میلی‌گرم پلی‌استیرن (PS 35000) به 10 میلی‌لیتر از محلول سدیم‌سیلیکات اضافه و محلول به‌دست‌آمده با دستگاه فراصوت با قدرت بالا مورد تابش‌دهی قرار گرفت. سپس محلول یک‌مولار HCl قطره به قطره همراه با همزدن شدید توسط دستگاه Heilscher (ساخت کشور آلمان)، در مدّت 45دقیقه به آن اضافه و سپس سانتریفیوژ گردید. پودر به‌دست‌آمده به‌مدت 2 ساعت در دمای 80درجه سانتی‌گراد تحت خلأ خشک و سپس در دمای 750 درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک‌ساعت حرارت داده شد (13).

تهیه نانوذرّات

یک‌گرم از نانوذرّات SiO2 به 10 میلی‌لیتر اتانول و 3-کلروتریاتوکسی‌پروپیل سیلان (10 میلی‌مول) 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 چندین‌بار با آب و اتانول به‌منظور حذف گونه‌های واکنش‌ناپذیر شسته و در نهایت به‌مدّت 4ساعت در دمای 80درجه سانتی‌گراد خشک گردید. محصول به‌دست‌آمده در این مرحله نانوذرّات nSiO2-Cl بود. 1/2 میلی‌لیتر (10میلی‌مول) بیس(3-آمینوپروپیل) آمین به یک سوسپانسیون از یک‌گرم $nSiO_2$-Cl در 10میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرم‌آمید و تری‌اتیل‌آمین (10میلی‌مول) اضافه گردید. سپس محصول جامد به‌دست‌آمده به‌وسیله سانتریفیوژ جداسازی و با مقدار کافی آب مقطر شسته و خشک شد که منجر به تولید نانوذرّات nSiO2-NH2 گردید. تغییرات سطحی nSiO2-NH2 با سالسیل‌آلدئید از طریق تشکیل لیگاند بین گروهای آمینی و گروه کربونیل فعال در سالسیل‌آلدئید انجام گرفت (14).

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 میلی‌گرم بر لیتر از محلول کروم تهیه شد.

محلول‌های مس:

به‌طریق مشابه، ابتدا با حل‌کردن 380 میلی‌گرم از نیترات مس در 100 میلی‌لیتر آب مقطر، محلول استوکی با غلظت 1000 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از مس تهیه و سپس با رقیق‌سازی‌های متوالی غلظت‌های 0/5، 1، 2، 3، 4، 5، 6، 7 و 8 میلی‌گرم بر لیتر از محلول مس آماده شد.

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 جذب‌شده به‌صورت تک‌لایه، K ثابت ایزوترم، C_e غلظت تعادلی و q_e مقدار فلز جذب‌شده در حالت تعادل می‌باشد. منحنی C_e/q_e در مقابل C_e رسم گردید؛ بدین‌ترتیب شیب منحنی برابر $1/q_m$ و عرض از مبدأ آن برابر $1/q_mK$ 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 می‌باشد،

منحنی Lnq_e در مقابل LnC_e رسم گردید. شیب و عرض از مبدأ به‌ترتیب $1/n$ و LnK_f محاسبه شد.

بهینه‌سازی فرآیند جذب

اثر زمان:

به‌منظور بررسی اثر زمان بر میزان جذب فلزات کروم و مس، با توجه به مطالعات قبلی در pH خنثی و دمای محیط (12)، 120 میلی‌گرم از نانوذرّات سیلیکات عامل‌دارشده به 100 میلی‌لیتر از محلول‌هایی با غلظت 3 میلی‌گرم بر لیتر از کروم و مس اضافه شد؛ سپس مقدار فلز جذب‌شده در زمان‌های 10، 30، 60، 90، 100، 120، 150، 180 و 240 دقیقه محاسبه گردید.

اثر مقدار جاذب:

به‌منظور 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، 180 و 200 میلی‌گرم) به 100 میلی‌لیتر از محلول‌هایی با غلظت 3 میلی‌گرم بر لیتر از کروم و مس اضافه و مقدار فلز جذب شده در زمان بهینه محاسبه گردید.

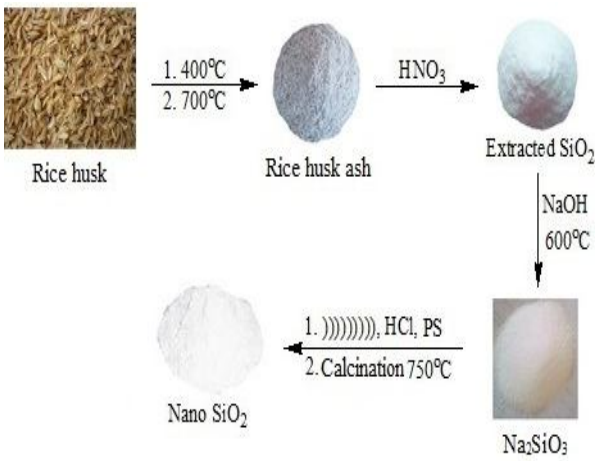
اثر غلظت اولیه فلز:

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 میلی‌گرم بر لیتر) اضافه و مقدار بهینه فلز جذب‌شده محاسبه گردید.

یافته‌ها

سنتز و بررسی خصوصیات جاذب

شکل یک، روش آزمایشگاهی برای تهیه نانوذرّات سیلیکات ($nSiO_2$) را به‌صورت مرحله به مرحله نشان می‌دهد.

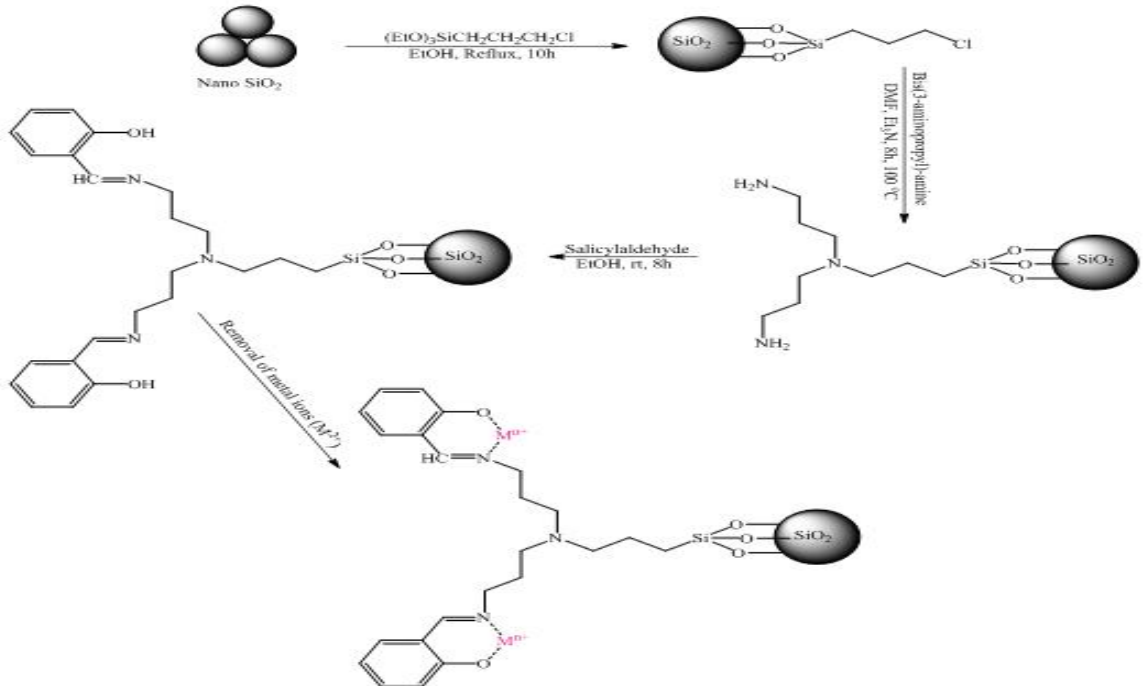


شکل 1- سنتز نانوذرّات سیلیکات از پوسته برنج

سپس سنتز و خصوصیات نانوذرّات سیلیکات عامل‌دارشده با شیف‌بیس لیگاند[1] مورد بررسی قرار گرفت. شکل 2 طریقه سنتز این جاذب را نشان می‌دهد. هدف از این کار بررسی تأثیر نانوذرّات سیلیکات عامل‌دار شده با شیف‌بیس لیگاند در حذف مستقیم یون‌های Cu (II) و Cr (VI) از محلول‌های آبی بود.

شکل 3 طیف مادون قرمز نانوسیلیکا ($n-SiO_2$)، n-SiO_2-Cl، n-SiO_2-NH2 و نانوذرّات n-SiO2/Schiff base ligand را نشان می‌دهد. پیک‌های متمرکزشده در اطراف $3400cm^{-1}$ و $1620cm^{-1}$ به‌ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی O-H و ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب دارد. پیک‌های جذبی در $1101\ cm^{-1}$ و 789 به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si در ساختار چهاروجهی اکسیژن-سیلیکا می‌باشد (شکل a3). شکل b3 طیف FT-IR نانوذرّات n-SiO_2-Cl را نشان می‌دهد و حضور پیک‌ها در 696، 1150-1000 و $1479cm^{-1}$ به‌ترتیب با پیوندهای C-Cl (ارتعاشات کششی)، Si-O-Si (کششی نامتقارن) و CH_2 (ارتعاشات خمشی) نسبت دارد. همچنین حضور چندین باند با شدّت متوسط در ناحیه‌های $2912-2843\ cm^{-1}$، به ارتعاشات کششی C-H گروه‌های پروپیل اختصاص دارد. حضور باندهای ارتعاشی در

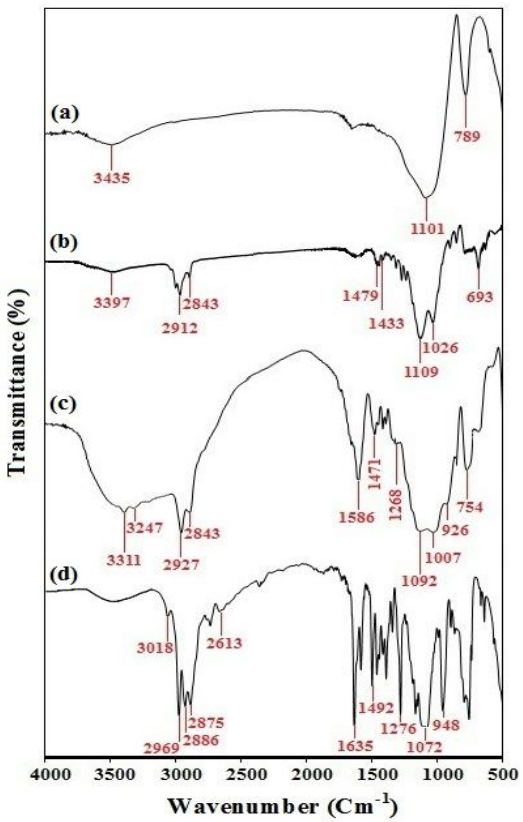
[1] *Schiff base ligand*



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

1000-1150، 1260-1350، 1471، 1586، 2912-2843 و 3160-3311 به‌ترتیب به‌خاطر پیوندهای Si-O-Si (کششی)، C-N (کششی)، CH_2 (خمشی)، N-H (خمشی)، C-H (کششی) و N-H (کششی) است که حضور نانوذرّات $n\text{-}SiO_2\text{-}NH_2$ را در طیف نشان می‌دهند (شکل c3).

در طیف مادون قرمز n-SiO2/Schiff base ligand، یک پیک جدید در $1635\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود که به‌دلیل ارتعاشات کششی در C=N گروه آزومتین تشکیل‌شده می‌باشد. همچنین باند جدید پدیدارشده در اطراف $1492cm^{-1}$ به‌دلیل ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. بنابراین این باندها اثبات می‌کنند که سالسیل‌آلدئید به‌طور موفقیت‌آمیزی بر روی نانوذرّات $n\text{-}SiO_2\text{-}NH_2$ پیوند زده است (شکل d3).

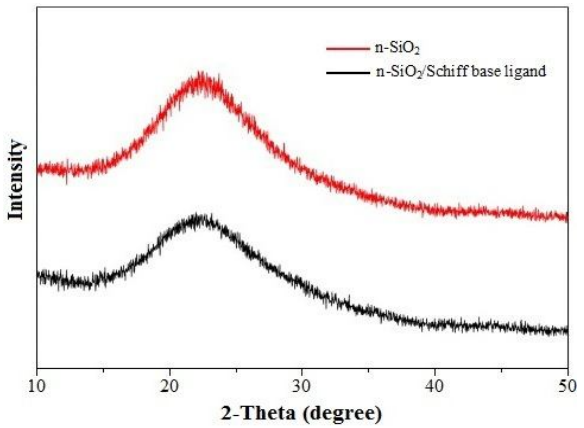


شکل 3- طیف FT-IR، a) n-SiO2، b) n-SiO2-Cl، c) n-SiO2-NH2 و d) n-SiO2/Schiff base ligand

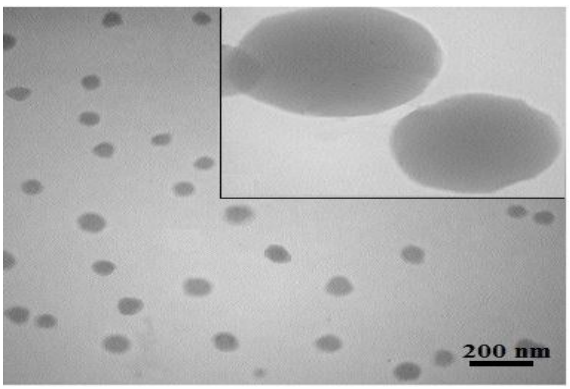
Error! Reference source not found. طرح‌های پراش اشعه ایکس (XRD) را برای نانوذرّات $n\text{-}SiO_2$ و n-SiO_2/Schiff base ligand نشان می‌دهد. همان‌طور که در طرح $n\text{-}SiO_2$دیده می‌شود، پیک پهن پدیدارشده در اطراف 2θ برابر با 23° به‌طور واضح نشان می‌دهد که نانوسیلیکات خاکستر پوسته برنج، به‌طور عمده ماهیت بی‌شکل دارند. شدت پیک‌ها برای نانوذرّات n-SiO2/Schiff base ligand در مقایسه با طرح اشعه ایکس $n\text{-}SiO_2$ تقریباً بدون تغییر می‌ماند که نشان‌دهنده این است که درجه تخلخل (خلل و فرج) حتی بعد از تغییرات سطحی در سراسر نمونه وجود دارد.

ساختار و مورفولوژی ماده‌های سنتزی در ابتدا به‌وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر TEM اطلاعات بیشتری را در مورد مورفولوژی و ساختار نانوذرّات برآورده می‌کند. Error! Reference source not found. نشان می‌دهد که نانوذرّات سیلیکا دارای ساختار و مورفولوژی تقریباً کروی با اندازه ذرّات یکنواخت حدود 80 نانومتر می‌باشند. شکل 4 تصاویر TEM ویژه نانوذرّات n-SiO_2/Schiff base ligand را نشان می‌دهد. نانوذرّات کروی n-SiO_2/Schiff base ligand با قطر حدود 90 نانومتر به‌طور قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از نانوذرّات سیلیکای مربوطه می‌باشند. این مشاهدات آشکار می‌سازد که شیف‌بیس لیگاند بر روی سطح نانوذرّات کروی سیلیکا با موفقیت قرار گرفته است. در Error! Reference source not found.، ذرّات تاریک مربوط به نانوذرّات n-SiO2 می‌باشد؛ در حالی که ذرّات خاکستری مربوط به شیف‌بیس‌لیگاندها می‌باشد.

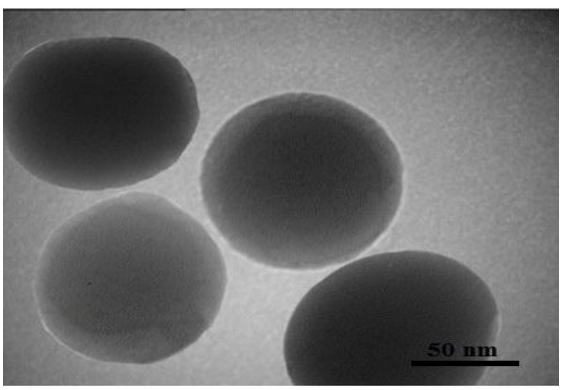
شکل تصویر SEM نانوذرّات n-SiO2/Schiff base ligand را نشان می‌دهد. این ذرّات در کل دارای مورفولوژی کروی شکل می‌باشند و قطر آنها در دامنه 80 تا 120 نانومتر می‌باشد. بنابراین تصویر TEM با تصویر SEM سازگار می‌باشد و توزیع اندازه ذرّات را در بزرگ‌نمایی بزرگ‌تر تأیید می‌کند.



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



شکل 5- تصاویر TEM نانوذرات$n\text{-}SiO_2$



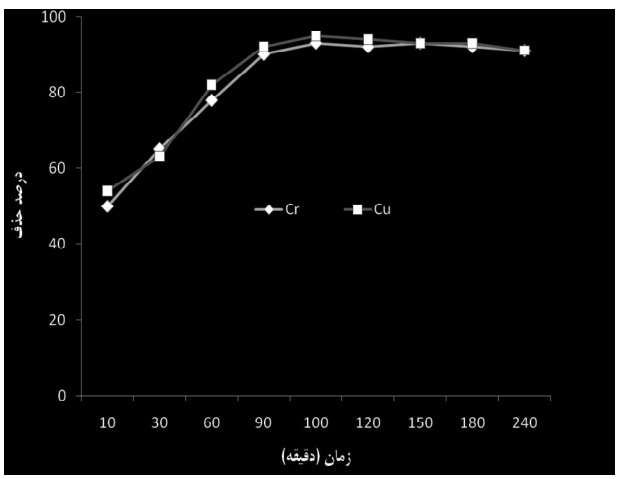
شکل 4- تصاویر TEM نانوذرات n-SiO2/Schiffbase ligand

محاسبات توزیع اندازه ذرّات (DLS) نیز برای اندازه‌گیری قطر هیدرودینامیک نانوذرّات انجام گرفت. قبل از عامل‌دارشدن سطحی، قطر میانگین $n\text{-}SiO_2$ 85نانومتر به‌دست آمد (نمودار 1). اندازه ذرّات $n\text{-}SiO_2$/Schiff base ligand بزرگ‌تر از $n\text{-}SiO_2$ بود که به‌دلیل پیوندزنی شیف‌بیس‌لیگاند بر روی نانوذرّات سیلیکا برابر با 90 نانومتر می‌باشد (نمودار 2).

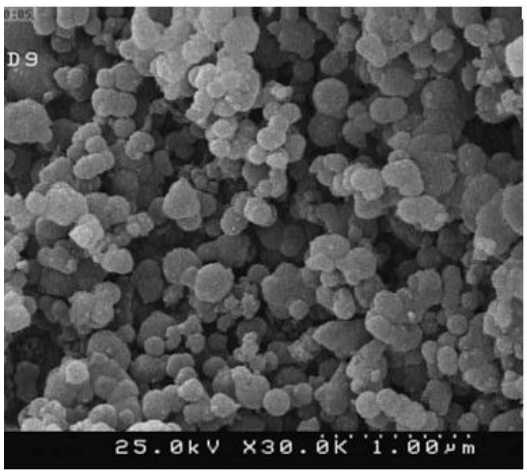
بهینه‌سازی فرآیند جذب یون کروم و مس

♦ اثر زمان

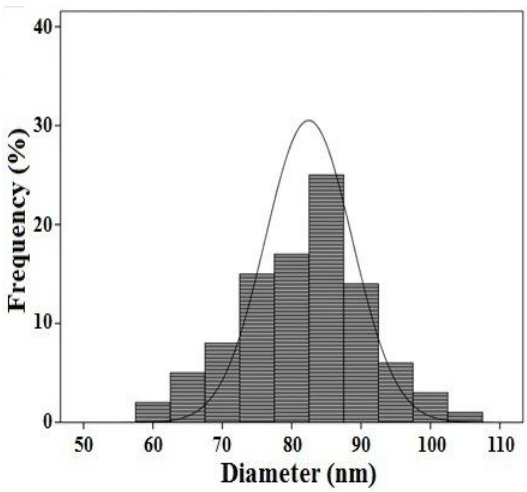
یکی از عوامل بسیار مؤثر در جذب سطحی ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب مدت زمان در تماس بودن این دو ماده با یکدیگر است. نمودار 37، اثر زمان را بر درصد حذف کروم زمانی که غلظت آن 3 میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوذرّات سیلیکا عامل‌دارشده با شیف‌بیس‌لیگاند به‌عنوان جاذب 120 میلی‌گرم می‌باشد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس از 10 دقیقه به 100 دقیقه، درصد حذف افزایش چشمگیری یافت. افزایش مدّت‌زمان تماس بیشتر از 100 دقیقه تأثیر چندانی بر جذب نداشت. نمودار 3 اثر زمان را بر درصد حذف مس زمانی که غلظت آن 3میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوذرّات سیلیکا عامل‌دار شده به‌عنوان جاذب 100 میلی‌گرم می‌باشد، نشان می‌دهد.



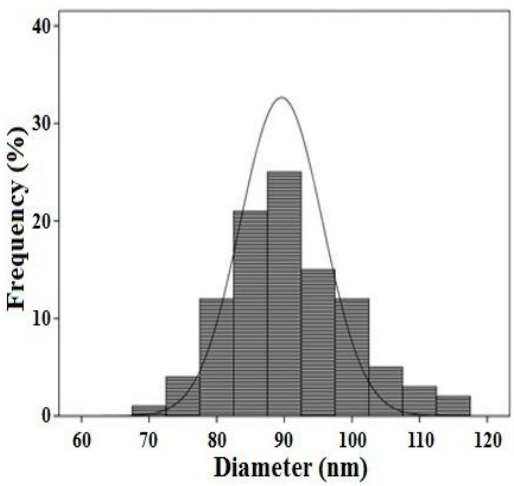
نمودار 37- اثر زمان بر جذب یون‌های کروم و مس توسط نانوذرات جاذب



شکل 7- تصویر SEM نانوذرات n-SiO2/Schiff base ligand



نمودار 1- نتایج توزیع اندازه بر اساس تعداد ذرات برای $n\text{-}SiO_2$



نمودار 26- نتایج توزیع اندازه بر اساس تعداد ذرات برای SiO_2/Schiffbase ligand

اثر مقدار جاذب

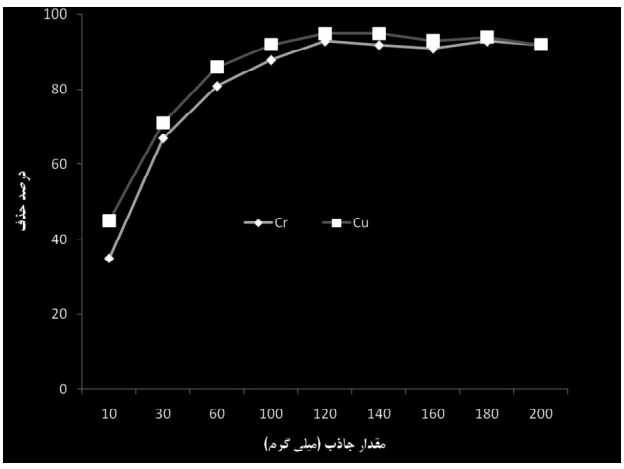
برای رسیدن به جذب سطحی با کارآیی مناسب لازم است تناسبی بین مقدار ماده جاذب و ماده جذب‌شونده وجود داشته باشد. نمودار 4 تغییرات حذف کروم را زمانی که محلول 3 میلی‌گرم بر لیتر آن به‌مدّت زمان 100 دقیقه در مجاورت مقادیر مختلفی از نانوذرّات جاذب قرار می‌گیرد نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است افزایش مقدار جاذب به حدود 125 میلی‌گرم باعث افزایش میزان حذف کروم می‌شود و افزایش بیش از آن، تأثیر چشم‌گیری بر میزان حذف ندارد.

نمودار 4 تغییرات حذف مس را زمانی که محلول 3 میلی‌گرم بر لیتر آن به‌مدّت 100 دقیقه در مجاورت مقادیر مختلفی از نانوذرّات جاذب قرار می‌گیرد، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است افزایش مقدار جاذب به حدود 100 میلی‌گرم، باعث افزایش میزان حذف مس می‌شود و افزایش بیش از آن تأثیر چشم‌گیری بر میزان حذف ندارد.

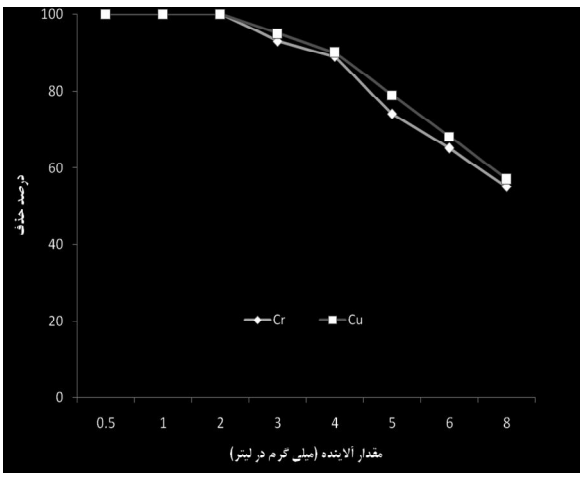
اثر مقدار اولیه جذب‌شونده

نمودار 5 اثر افزایش غلظت اولیه کروم را بر میزان حذف آن زمانی که مقدار جاذب برابر 125 میلی‌گرم 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 3میلی‌گرم 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 میلی‌گرم و مدت زمان تماس 100 دقیقه بود، نشان می‌دهد. همان‌طور که اشاره شد برای رسیدن به کارآیی مطلوب لازم است تناسب مناسبی بین مقدار ماده جذب‌شونده و جاذب وجود داشته باشد. در غلظت‌هایی پایین تا حدود 2 میلی‌گرم 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 یون‌های کروم و مس



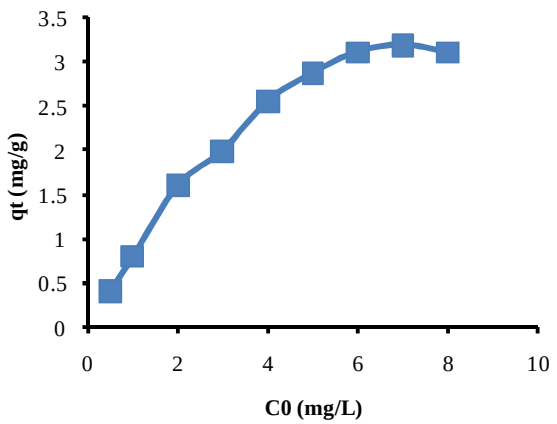
نمودار 5- اثر غلظت اولیه جذب‌شونده بر جذب یون‌های کروم و مس توسط نانوذرّات جاذب

بحث

با افزایش زمان تماس از 10 دقیقه به 100 دقیقه، میزان جذب و حذف آلاینده‌ها افزایش می‌یابد، 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 می‌یابد؛ به‌طوری 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 مقیاس جاذب به وجود می‌آید (16). بابائی و همکاران نیز در مطالعه خود بر روی جذب کروم توسط نانوالیاف آلومینای اصلاح‌شده نشان دادند که با افزایش زمان، راندمان جذب نیز افزایش یافته و در طی 60 دقیقه اول بسیار سریع بوده و بعد از آن، تقریباً ثابت باقی می‌ماند (17).

نتایج نشان داد که افزایش مقدار جاذب به حدود 125میلی‌گرم برای کروم و 100 میلی‌گرم برای مس، باعث افزایش میزان حذف کروم و مس می‌شود؛ اما مقادیر بیشتر جاذب، تأثیر چشم‌گیری بر میزان حذف کروم و مس از محلول آبی ندارد. نتایج حاصل از مطالعه Lü 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 می‌گیرد و پس از گذشت مدت زمان، مقدار جذب کاهش یافته تا به مقدار ثابتی می‌رسد (18). بابایی و همکاران نیز در مطالعه خود بر روی حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از نانوذرّات مگنتیت اصلاح‌شده با سدیم دو دسیل سولفات نشان دادند که با افزایش جاذب به‌دلیل افزایش سطح آن، میزان جذب کروم 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 می‌گردد؛ 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).

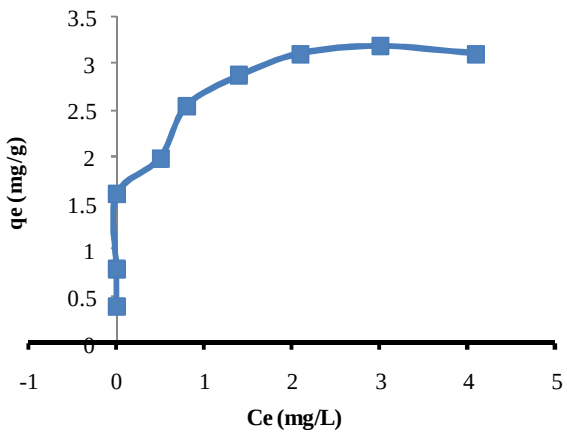
نمودار 6 منحنی مقدار کروم جذب‌شده را در مقابل غلظت‌های مختلفی از محلول کروم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه محلول کروم مقدار کروم جذب‌شده توسط نانوذرّات سیلیکا افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر، افزایش چشمگیری در مقدار کروم جذب‌شده مشاهده نمی‌گردد.



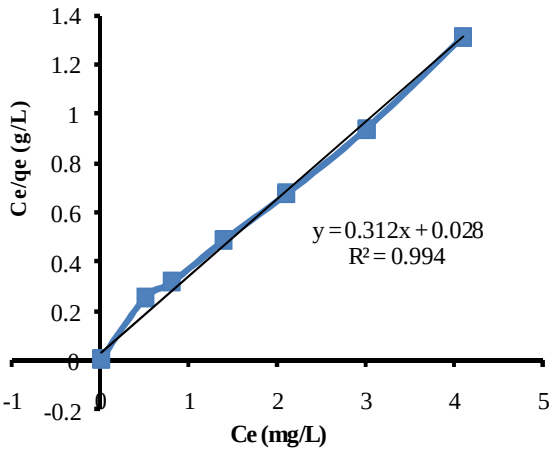
نمودار 6- مقدار کروم جذب‌شده در مقابل غلظت اولیه آن

نمودار 7، منحنی مقدار کروم جذب‌شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، در ابتدا منحنی بر محور عمودی مماس است. این بیان‌گر این است که در سه غلظت ابتدایی محلول کروم جذب به‌صورت 100درصد اتفاق می‌افتد، اما در غلظت‌های بالاتر از این مقدار، مقداری از یون کروم به‌صورت جذب‌نشده در محیط موجود می‌باشد.

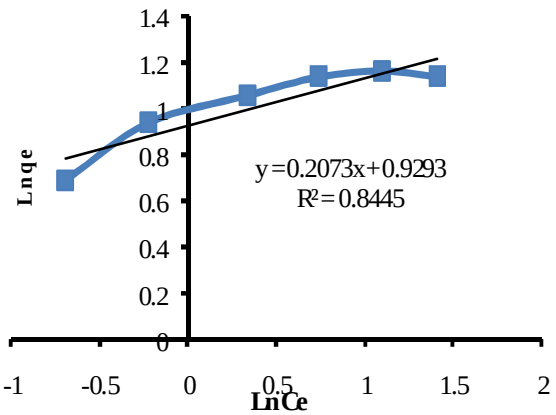
به‌منظور بررسی ایزوترم جذب کروم بر سطح نانوذرّات جاذب، دو ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ بر روی داده‌های جذبی کروم اعمال شد. منحنی‌های مربوطه به همراه معادلات آنها در نمودار 8 و نمودار 9 ارائه شده است. همان‌طور که این نمودارها نشان می‌دهند، معادلات ایزوترم جذب لانگمویر در مقایسه با معادلات فرندلیچ، مطابقت بیشتری با داده‌های جذبی کروم بر روی سطح نانوذرّات جاذب نشان داد ($R^2_{لانگمویر}$=0/9946 در مقابل $R^2_{فرندلیچ}$=0/8445). بنابراین ایزوترم جذبی لانگمویر به‌عنوان ایزوترم با تطابق بالاتر برای جذب کروم بر روی سطح نانوذرّات جاذب در نظر گرفته شد و مقادیر q_m و K به‌ترتیب 20/3 میلی‌گرم بر گرم و 0/11 به‌دست آمد. عبدالشاهی و همکاران در مطالعه خود نیز مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ فلز کروم را مورد بررسی قرار دادند. مقادیر ضرایب همبستگی لانگمویر و فروندلیچ به‌ترتیب: 0/995 و 0/918 به‌دست آمد که نشان می‌دهد یون‌های کروم از هر دو مدل پیروی می‌کند (20).



نمودار 7- مقدار کروم جذب‌شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن



نمودار 8- ایزوترم جذبی لانگمویر مربوط به یون کروم



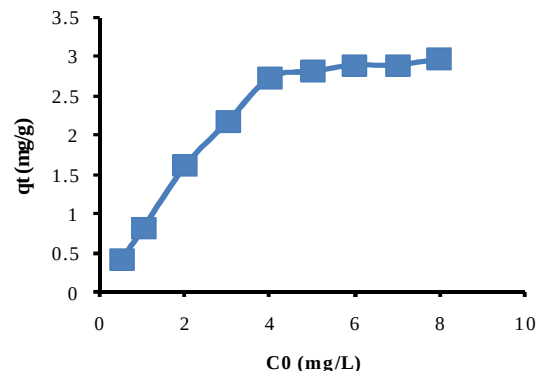
نمودار 9- ایزوترم جذبی فرندلیچ مربوط به یون کروم

نمودار 10 منحنی مقدار مس جذب‌شده را در مقابل غلظت‌های مختلفی از محلول مس نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه محلول مس از 0/5 تا 6 میلی‌گرم بر لیتر، مقدار مس جذب‌شده بر سطح 125 میلی‌گرم نانوذرّات سیلیکا افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر از 6 میلی‌گرم بر لیتر، افزایش چشمگیری در مقدار مس جذب‌شده مشاهده نمی‌گردد و این احتمالاً به‌دلیل اشباع‌شدن سایت‌های فعال بر روی نانوذرّات سیلیکا می‌باشد.

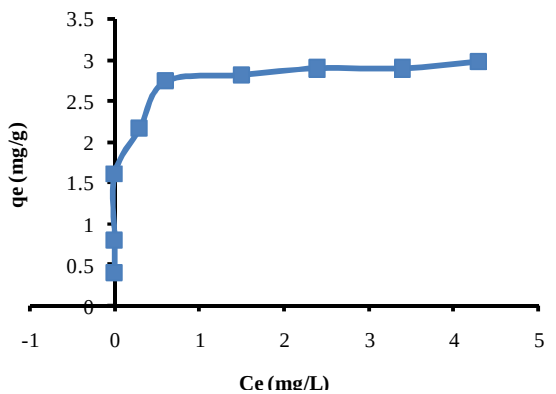
نمودار 11، منحنی مقدار مس جذب‌شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است در ابتدا منحنی بر محور عمودی مماس است. این بیان‌گر این است که در سه غلظت ابتدایی محلول مس یعنی 0/5، 1 و 2 میلی‌گرم بر لیتر، جذب به‌صورت 100درصد اتفاق می‌افتد، اما در غلظت‌های بالاتر از این مقدار، مقداری از یون مس به‌صورت جذب‌نشده در محیط موجود می‌باشد.

به‌منظور بررسی ایزوترم جذب مس بر سطح نانوذرّات جاذب، دو ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ بر روی داده‌های جذبی مس اعمال شد. منحنی‌های مربوطه به‌همراه معادلات آنها در نمودارهای 12 و 13 آمده است. همان‌طور 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 ($R^2_{لانگمویر}$=0/9992) در مقابل ($R^2_{فرندلیچ}$=0/7759)؛ بنابراین ایزوترم جذبی لانگمویر به‌عنوان ایزوترم با تطابق بالاتر برای جذب مس بر روی سطح نانوذرّات جاذب در نظر گرفته شد و مقادیر q_m و K به‌ترتیب: 90/2 میلی‌گرم بر گرم و 9/25 به‌دست آمد.

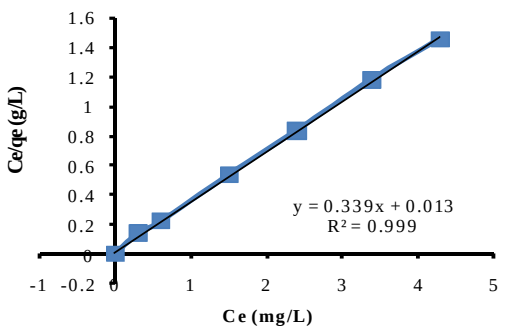
قدرت‌نیا و صمدی نیز در مطالعه خود بر روی حذف یون‌های مس توسط نانوکامپوزیت‌ها، ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ را مورد بررسی قرار دادند. در مطالعه آنها مقادیر ضرایب همبستگی لانگمویر و فروندلیچ به‌ترتیب: 0/8863 و 0/9628 بود که نشان می‌دهد ایزوترم جذبی لانگمویر تطابق بیشتری دارد (21).



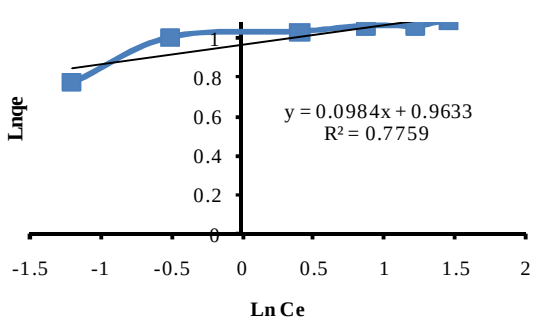
نمودار 10- مس جذب‌شده در مقابل غلظت اولیه آن



نمودار 11- مس جذب‌شده در حالت تعادل در مقابل غلظت تعادلی آن



نمودار 128- ایزوترم جذبی لانگمویر مربوط به یون مس



نمودار 13- ایزوترم جذبی فرندلیچ مربوط به یون مس

نتیجه‌گیری

یکی از اهداف این مطالعه، تهیه جاذبی طبیعی و ارزان‌قیمت بود که تأثیری بر رنگ، طعم و بوی آب بعد از فرآیند جذب نداشته باشد. پوسته برنج ویژگی‌های یک جاذب طبیعی ارزان‌قیمت را دارا بود. نتایج نشان داد که نانوسیلیکات تهیه‌شده از پوسته برنج علاوه بر دارابودن ویژگی ارزان‌بودن و طبیعی‌بودن، توانایی بالایی در حذف عناصر آلاینده محلول‌های آبی دارد. نتایج نشان داد که نانوسیلیکات عامل‌دار شده به‌عنوان جاذب نقش مؤثّری در حذف دو فلز کروم و مس از آب دارد. بر اساس نتایج به‌دست آمده از ایزوترم‌های جذب؛ فرآیند جذب کروم و مس به‌خوبی از مدل لانگمویر و فرندلیچ تبعیت می‌کند؛ اما ایزوترم جذبی لانگمویر، به‌عنوان ایزوترم با تطابق بالاتر برای جذب کروم و مس بر روی سطح نانوذرّات جاذب در نظر گرفته شد.

تقدیر و تشکر

مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی محیط زیست با کد مصوب IR/د/1393/13767/دانشگاه بیرجند می‌باشد. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از مسئولین محترم دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست و مسئول آزمایشگاه آلودگی دانشگاه بیرجند برای فراهم‌کردن بخشی از مواد و وسایل و همچنین از زحماتی که برای انجام این مطالعه انجام کشیدند، تشکر و قدردانی نمایند.

منابع:

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 byion-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 chitosan-coated 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]