

جذب مس از محلولهای آبی با پسماند چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت

احمد فرخیان فیروزی^۲
فریبا حیدری زاده^۴

سیده معصومه حسینی^۱
علی اکبر بابایی^۳

پذیرش (۹۱/۵/۱)

(دریافت ۹۱/۲/۱۹)

چکیده

آلودگی آب و خاک به فلزات سنگین تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامت بشر است. یافتن روشی مؤثر برای پالایش این فلزات از آب اهمیت فراوانی دارد. هدف از انجام این پژوهش امکان‌یابی اصلاح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت و بررسی کارایی آن برای حذف فلز مس از محلولهای آبی بود. به این منظور جاذب طبیعی از پسماند چای تولید و با نانو ذرات مگنتیت اصلاح گردید. ویژگی‌های جاذب با استفاده از SEM و طیف سنجی مادون قرمز تعیین شدند. اثر پارامترهای مختلف مانند زمان تماس، pH محلول مس، غلظت فلز و غلظت جاذب بر شدت حذف مس بررسی گردید. نتایج نشان داد با افزایش pH از ۲ تا ۵، درصد حذف مس از ۸۷ به ۹۸ درصد افزایش یافت و حداکثر جذب در pH برابر ۵ حاصل شد. با افزایش غلظت اولیه مس، درصد حذف آن از ۹۸/۵ به ۸۹ درصد کاهش و با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف به ۹۴/۶ درصد افزایش یافت. همچنین نتایج نشان داد که جذب فلز مس از هر دو مدل همدمای لانگمیر و فروندلیچ پیروی می‌کند. ظرفیت جذب لانگمیر ۲۲/۴ میلی گرم بر گرم به دست آمد. به طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت توانایی بالایی در حذف مس از آبهای آلوده دارند. همچنین جداسازی جاذب پس از حذف فلزات آسان است.

واژه‌های کلیدی: حذف مس، پسماندهای چای اصلاح شده، ایزوترم جذب، نانو ذرات مگنتیت، محلول آبی

Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Modified Tea Waste with Magnetic Nanoparticles

Seyyede Masoumeh Hosseini¹ Ahmad Farrokhian Firouzi²
Ali Akbar Babaei³ Fariba Heidarizadeh⁴

(Received May 08, 2012

Accepted July 22, 2012)

Abstract

Water and soil pollution by heavy metals is a serious threat to environment and human health. Therefore finding an effective method for removing heavy metals from water is very important. Removal of heavy metals from water by adsorption method has increasingly received much attention in recent years because it is simple relatively low-cost and effective method. The main objective of this research is to investigate the possibility of removing Cu(II) from aqueous solution using modified tea waste with magnetite nanoparticles. Consequently, modified tea waste with magnetite nanoparticles were prepared and characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The effects of various parameters, such as contact time, pH, Cu concentration and adsorbent dosage were studied. The adsorption isotherm data were fitted to Langmuir and Freundlich equation. The results indicated that the sorption data can be represented by both

1. M.Sc. Student of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz
2. Assist. Prof. of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz (Corresponding Author) (+98 611) 3364054 A.farrokhian@Scu.ac.ir
3. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health and Member of Environmental Tech. Research Center, JondiShapour University of Medical Sciences, Ahwaz
4. Assist. Prof. of Chemistry, Faculty of Sciences, Shahid Chamran University, Ahwaz

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز
- ۲- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز (نویسنده مسئول) ۰۵۴۰۳۶۱۱ (۰۶۱۱) A.farrokhian@Scu.ac.ir
- ۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات فناوری‌های محیط زیستی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز
- ۴- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز

Langmuir and Freundlich isotherm models, and the Langmuir adsorption capacity, was found to be 22.4 mgg^{-1} . The results indicated that Cu(II) adsorption increased with increasing solution pH. Maximum removal of Cu(II) was obtained at pH=5.5. The results also showed the adsorption were decreased by increasing of initial Cu(II) concentration. An increase in adsorbent dosage increased the removal of Cu(II). The results also revealed that modified tea waste with magnetite nanoparticles can be an attractive option for metal removal from contaminated water.

Keywords: Removal of Cu, Modified Tea Waste, Adsorption Isotherm, Magnetite Nanoparticle, Aqueous Solution.

۱- مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می‌رود. از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره کرد. فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و آثار زیان بار فیزیولوژیک بر جانداران، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست بوم دارند [۱]. مس (II) یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می‌کند. فعالیتهای بشری مانند: معدن کاوی، ذوب فلزات، کاربرد لجن فاضلابهای خانگی و صنعتی در زمین‌های کشاورزی، استفاده از مس به عنوان قارچ کش و آفت کش موجب آلوده شدن آب و خاک به فلز مس می‌شود [۲]. غلظتهای بالای این فلز، جمعیت میکربی اکوسیستم را تحت تأثیر قرار می‌دهد. حذف یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلابهای صنعتی بسیار مهم است و توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. روشهای مختلفی مانند تبادل یونی، اسمز معکوس، رسوب الکتروشیمیایی، تعویض یونی، فرایندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلولهای آبی استفاده شده است. از میان این روشها، در سالهای اخیر روش جذب به دلیل اینکه روشی ساده، کم هزینه و مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین است، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است [۳-۵]. محققان جذبهای ارزان و مؤثری با استفاده از مواد طبیعی حاصل از فعالیتهای کشاورزی و صنعتی مانند، پیت، خاک اره، زئولیت و پسماندهای چای را برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی به کار برده‌اند [۱ و ۹-۵]. اما هنگام استفاده از جذبهای طبیعی، نکته‌ای که باید مد نظر قرار گیرد، مسئله جداسازی جذب از محلول آبی پس از جذب فلزات سنگین است. نانو ذرات مغناطیسی به دلیل خواص مغناطیسی منحصر به فرد خود توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. این نانو ذرات مغناطیسی، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله جداسازی مواد معدنی، دستگاههای ذخیره مغناطیسی، کاتالیست‌ها، سیستم تبرید مغناطیسی، برنامه انتقال گرما در سیستم دارو رسانی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۱، درمان سرطان و جداسازی

سلول‌های مغناطیسی دارند [۱۰]. استفاده از مگنتیت در زمینه پالایش آلاینده‌های آب یک رویکرد جالب در تحقیقات است. جداسازی مغناطیسی روشی مفید برای جداسازی فاز جامد-مایع است. به منظور تسهیل بازیابی و تغییر جاذبها، خاصیت مغناطیسی با آنها گنجانده شده است. خاصیت مغناطیسی نانو ذرات مگنتیت سبب اتصال بهتر با فلز و ویژگی‌های جذب انتخابی با قابلیت جداسازی آسان می‌شود [۴، ۱۱-۱۴].

نانو ذرات به دلیل کارایی جذب بالا، سطح ویژه و مکان‌های فعال زیاد، در پژوهشهای زیادی به عنوان جاذب به کار برده شده‌اند. اما پژوهشهای بسیار اندکی در زمینه ایجاد خاصیت مغناطیسی در پسماندهای حاصل از فعالیتهای کشاورزی و کاربرد آن برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی صورت گرفته است. چانگ^۲ و چن^۳ در سال ۲۰۰۵ در پژوهشی نانو ذرات مگنتیت متصل به کیتوسان را برای جذب یون‌های مس در محلولهای آبی به کار برده‌اند. نتایج آنان نشان می‌دهد که جذب مس به نانو ذرات از همدمای لانگمیر پیروی می‌نماید. بیشترین ظرفیت جذب $21/5$ میلی‌گرم بر گرم و ثابت تعادل جذب لانگمیر برابر $0/165$ لیتر بر میلی‌گرم بوده و همچنین ظرفیت جذب به طور معنی داری با افزایش pH در pH های ۲ تا ۵ افزایش یافت. گولین و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۹ جذب مس از محلولهای آبی با نانو ذرات مگنتیت متصل به کیتوسان و نانو ذرات مگنتیت پوشیده شده با اپی کلروهیدرین را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که همدمای جذب لانگمیر نسبت به همدمای فروندلیچ برآزش بهتری بر داده‌های آزمایش دارد و بیشترین ظرفیت جذب مس $78/13$ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شده است. سینتیک‌های جذب در این پژوهش با معادله سرعت درجه اول لاگ‌گرن مرتبط بود [۱۵]. در پژوهشی شی^۵ و دانگ^۶ در سال ۲۰۰۹ جذب عناصر کروم و مس را با نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار داده‌اند. نتایج نشان می‌دهد با افزایش pH از ۱ تا ۵، مقدار جذب مس افزایش می‌یابد

² Chang

³ Chen

⁴ Golin et al.

⁵ Shih

⁶ Dong

¹ Magnetic Resonance Imaging (MRI)

و در pH های بالاتر به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیلی، هیچ‌گونه جذبی صورت نمی‌گیرد [۱۶]. سالانه حجم زیادی از پسماندها در بخش کشاورزی و صنایع تبدیلی تولید می‌شود. این پسماندها می‌تواند عامل مهمی به منظور جلوگیری از آلودگی‌های محیط زیستی باشد. هدف از این پژوهش بررسی امکان اصلاح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت و بررسی کارایی آن برای حذف فلز مس از محلولهای آبی آلوده بود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- آماده‌سازی پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات

مگنتیت

در ابتدا تفاله‌های چای با آب دیونیزه شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس جوشانده شدند. این عمل چندین بار تکرار شد تا رنگ چای کاملاً از بین برده شد. سپس در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند و با آسیاب پودر و از الک ۱۰۰ میکرومتر (۰/۱۵ میلی‌متر) عبور داده شدند. در این پژوهش روش به‌کار برده شده توسط سی و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۴ برای سنتز نانو ذرات مگنتیت تغییر داده و به‌کار برده شد [۱۵]. برای اصلاح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت، محلول کلرید آهن با چهار ملکول آب (۵ گرم در لیتر آهن)، قطره قطره به مخلوط ۰/۱ درصد (وزنی / حجمی) پودر چای اضافه و همزده شد. مخلوط به‌دست آمده بلافاصله به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ثابت هم زده شد. تا محلول همگن آهن - پودر چای به‌دست آید. سپس pH محیط با هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار افزایش داده شد. مخلوط واکنش متعاقباً به مدت یک ساعت با سرعت ثابت همزده شد. سپس پسماندهای چای چندین بار با آب دیونیزه شسته شدند و با آهنربای مغناطیسی با میدان مغناطیسی ۱/۶ تسلا جداسازی شدند و در دمای حدود ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. ویژگی‌های ذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ و طیف سنجی مادون قرمز^۳ تعیین شدند.

۲-۲- آزمایش‌های حذف مس

در این پژوهش همه محلولها به‌صورت روزانه و با آب دیونیزه تهیه گردید. کلیه آزمایش‌ها در دمای 25 ± 2 درجه سلسیوس انجام شد. از نمک نیترات مس برای تهیه محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مس و از ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری به‌عنوان ظرف آزمایش استفاده شد [۴]. غلظتهای ۷۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با رقیق‌سازی

محلول استوک تهیه شدند. آزمایش‌های پیمانه‌ای برای بررسی تأثیر فاکتورهای زمان تماس در ۱۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه، pH محلول ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، غلظت مس ۷۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت جاذب ۱/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۱ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر، بر شدت حذف مس بررسی گردید [۴]. آزمایش‌های پیمانه‌ای برای بررسی ایزوترم‌های جذب با مخلوط کردن ۵۰ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و مقادیر ۱/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۱ گرم جاذب انجام شد. pH محلول با استفاده از HCl و NaOH تنظیم شد [۱۶]. در طول زمان واکنش محتویات ظرف روی شیکر با دور ۱۵۰ rpm قرار داده شدند و بعد از اتمام زمان واکنش، جاذب با آهنربای مغناطیسی جداسازی شده و غلظت مس در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل ساوانت AA^۴ تعیین شد. مقدار مس حذف شده با محاسبه تفاوت بین غلظت اولیه و نهایی به‌دست آمد. درصد حذف مس با استفاده از رابطه‌های زیر محاسبه شد [۴]

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (2)$$

که در این روابط

C_0 غلظت اولیه، C_e غلظت نهایی مس در محلول، q_e مقدار مس حذف شده، m مقدار جاذب و v حجم محلول مس است.

برای بیان کمی فرایند حذف مس، با پسماندهای چای اصلاح شده، از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل فروندلیچ به ناهمگنی سطوح جاذب اشاره دارد و مدل لانگمیر به در دست بودن سطح محدودی از ماده برای جذب سطحی اشاره دارد. رابطه لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود [۱۷ و ۱۸]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

که در این رابطه

C_e غلظت تعادلی محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار فلز جذب شده در زمان تعادلی برحسب میلی‌گرم بر گرم، Q_0 برحسب میلی‌گرم بر گرم، b برحسب لیتر بر میلی‌گرم به‌ترتیب فاکتورهای مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند. رابطه فروندلیچ به این صورت بیان می‌شود

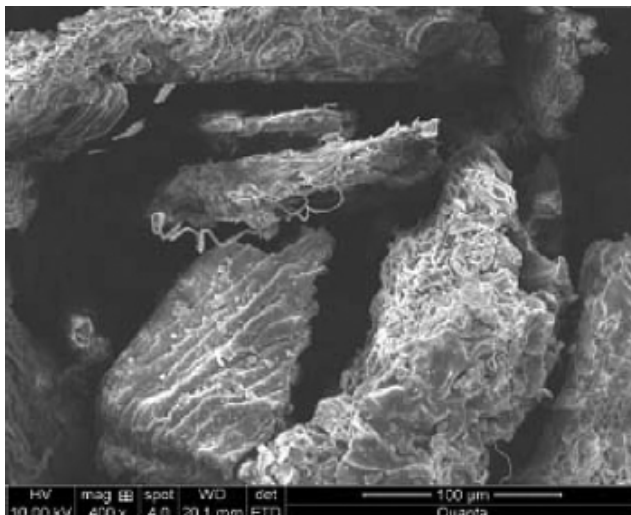
$$q_e = k_f C_e^n \quad (4)$$

⁴ Savant AA

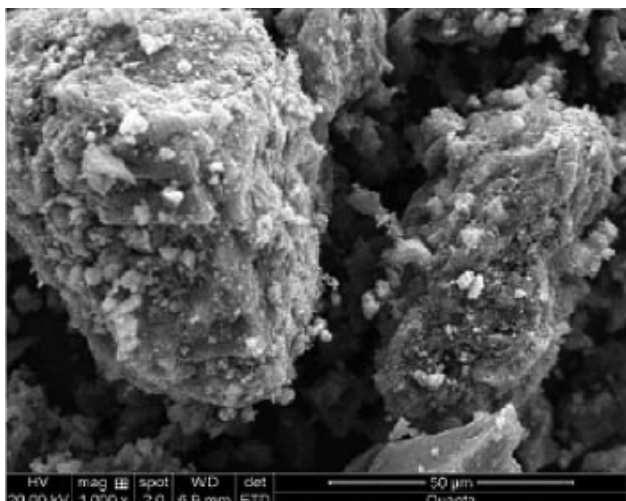
¹ Si et al.

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

³ Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FTIR)

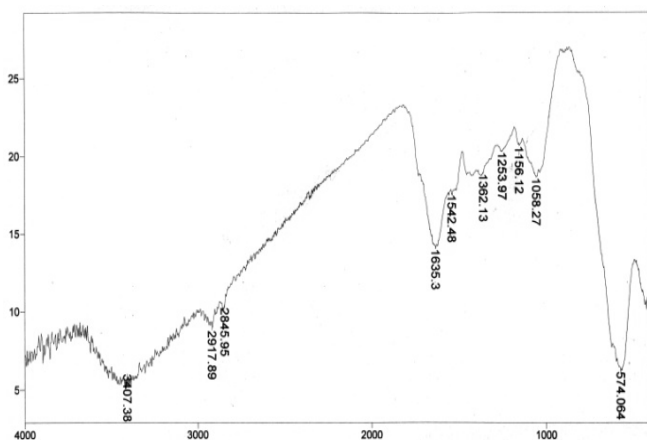


(الف)



(ب)

شکل ۱- الف- تصویر SEM از پسماندهای چای و ب- پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به پسماندهای چای

$$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (5)$$

که در این روابط k_f و n به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند.

۳- نتایج و بحث

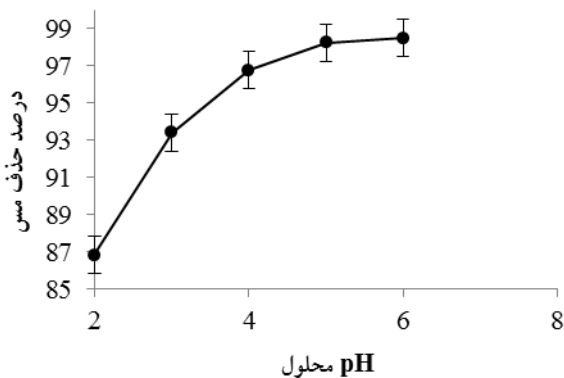
۳-۱- ویژگی‌های پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت

تصویر SEM مربوط به سطح پسماندهای چای و پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت ستر شده در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱- الف نشان می‌دهد که پسماندهای چای دارای سطح فیبری و مکان‌های جذب فعال زیادی هستند که با بزرگنمایی ۱۰۰ میکرومتر به طور واضح دیده می‌شوند. همچنین شکل ۱- ب با بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر تهیه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود حفره‌های سطح پسماندهای چای افزایش یافته است و سطح جذب و مکان‌های فعال افزایش یافته است. چانگ و چن و گولین و همکاران نیز چنین نتایجی را گزارش کرده‌اند و دلیل آن را پوشیده شدن سطح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت دانسته‌اند.

شکل ۲ طیف FTIR مربوط به پسماند چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت، شکل ۳ طیف مربوط به پسماند چای و شکل ۴ طیف مربوط به پسماند چای اصلاح شده و بارگذاری شده با مس را نشان می‌دهد. طیفهای مشاهده شده در فرکانس ۳۴۳۳ تا ۳۴۰۷ (cm^{-1}) مربوط به گروه عاملی OH، طیفهای مشاهده شده در فرکانسهای ۲۸۵۶ تا ۲۹۲۳ (cm^{-1}) مربوط به گروه عاملی C-H و طیف ۱۶۳۶ (cm^{-1}) احتمالاً مربوط به گروه عاملی کربوکسیل است. در فرکانس ۱۶۳۶ (cm^{-1}) گروه عاملی C=O مزدوج با NH_2 دیده می‌شود [۱] و [۱۹]. همچنین پیک مشاهده شده در فرکانسهای ۱۵۲۱ (cm^{-1}) مربوط به گروههای عاملی دوگانه آمین است. در مقایسه شکلهای ۳ و ۴ تفاوتی که در فرکانس ۶۲۵ (cm^{-1}) دیده می‌شود مربوط به گروه عاملی Fe-O است و پیک مشاهده شده در فرکانس ۳۴۳۳ (cm^{-1}) مربوط به گروه عاملی OH های روی سطح مگنتیت است. همچنین در شکل ۴ ملاحظه می‌شود که با جذب مس، شدت فرکانسهای مربوط به گروههای عاملی آمین (۱۵۲۱ و ۱۴۳۰ (cm^{-1})))، گروه عاملی OH (۳۴۳۳ و ۳۴۱۴ (cm^{-1}))) و گروه عاملی کربوکسیل (۱۶۳۵ و ۱۶۴۳ (cm^{-1}))) تحت تأثیر قرار گرفته است اما فرکانسهای جذبی تغییر نکرده است. به نظر می‌رسد که جذب مس تحت تأثیر این گروههای عاملی بوده است.

کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یون‌های Cu^{2+} می‌شود. همچنین رقابتی بین یون‌های H^+ موجود در محیط و یون‌های Cu^{2+} برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می‌گردد. در pH های ۵ و ۶ به علت افزایش مقدار OH^- در محیط، بازده و ظرفیت جذب کاتیون‌های Cu^{2+} افزایش می‌یابد [۲۰-۲۴].

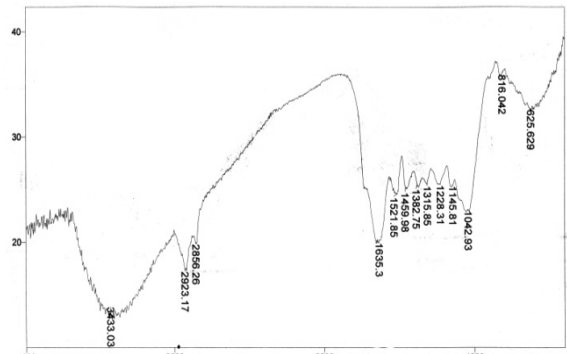
بنابراین در pH های پایین، ظرفیت جذب مس پایین است. برابر ۵ که در آن افزایش درصد حذف مس صورت گرفته است، به عنوان pH بهینه برای انجام آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. کوئین و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۹ نیز در پژوهشی در مورد جذب مس با نانو ذرات اکسیدهای آهن چنین نتایجی را گزارش کرده‌اند [۱۶].



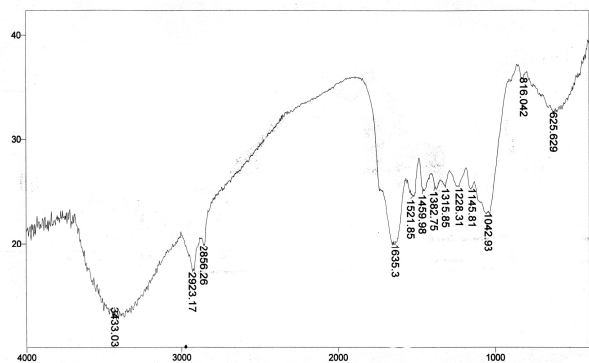
شکل ۵- تأثیر pH بر جذب مس توسط پسماندهای چای اصلاح شده
با نانو ذرات مگنتیت (مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مس، سرعت هم زدن ۱۰۰ دور بر دقیقه، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس، pH برابر با ۵ و زمان تماس ۳ ساعت)

۳-۳- تأثیر غلظت اولیه و زمان تماس بر شدت حذف مس
زمان تماس و غلظت فلز سنگین، دو پارامتر بسیار مؤثر بر شدت حذف آن هستند [۴، ۱۳، ۱۶].

در این قسمت از پژوهش تأثیر غلظت اولیه مس و زمان تماس بر شدت حذف آن بررسی شد (شکل ۶). به این منظور مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول مس، pH برابر با ۵ و سرعت هم زدن ۱۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت مس از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف مس از ۹۸/۵ به ۸۹ درصد در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه کاهش یافت (شکل ۶). همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس از ۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه، درصد حذف مس افزایش یافته است. سرعت جذب در ابتدا کند بوده و در



شکل ۳- طیف FTIR مربوط به پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت



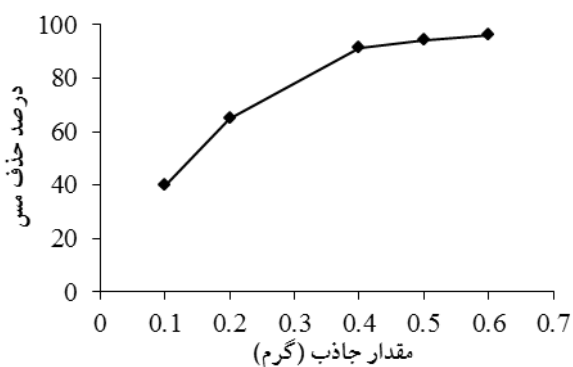
شکل ۴- طیف مادون قرمز مربوط به پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت و بارگذاری شده با مس

۲-۳- تأثیر pH بر درصد حذف مس

اتصال یون‌های فلزی توسط گروه‌های عاملی به شدت وابسته به pH است، لذا pH محلول آبی پارامتری بسیار مهم در فرایند جذب است. تأثیر pH در جذب مس توسط ذرات در محدوده ۲ تا ۶ (در pH های بالاتر از ۶ رسوب مس اتفاق می‌افتد) مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. سایر متغیرها مانند مقدار جاذب، سرعت هم زدن، زمان تماس و دما ثابت در نظر گرفته شدند. همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد حداقل درصد حذف مس در pH برابر ۲ و برابر با ۸۷ درصد بود. با افزایش pH، درصد حذف مس از محلول (درصد مس جذب شده توسط جاذب) افزایش می‌یابد به طوری که در pH برابر با ۵ به حداکثر مقدار، یعنی ۹۸ درصد می‌رسد. در pH های پایین غلظت یون‌های H^+ در محلول زیاد است و باعث ایجاد رقابت بین یون‌های Cu^{2+} و یون‌های H^+ برای جذب در مکان‌های خالی سطح جاذب می‌شود. در آب دیونیزه گونه‌های مس به فرم‌های Cu^{2+} ، $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ، $\text{Cu}(\text{OH})_2^+$ ، $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ موجود هستند [۹]. غلظت گونه هیدرولیز شده به غلظت مس و pH محلول بستگی دارد. یون‌های Cu^{2+} تنها گونه یونی حاضر در محلول در pH کوچک‌تر از ۶ هستند [۳]. در pH های اسیدی ۲ و ۳ گروه‌های

¹ Qian et al.

مس ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. در این حالت ۹۴/۶ درصد مس از محلول آبی حذف شد. مقایسه این نتایج با سایر پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت از توانایی نسبتاً خوبی برای حذف مس برخوردار است. مقدار جاذب بهینه در پژوهش زوارموسوی و همکاران ۰/۴ گرم، پائولینو و همکاران^۴ ۱۰۰ میلی‌گرم، سعیدی و همکاران ۲ گرم در لیتر برای جاذب گردو و ۵ گرم در لیتر برای جاذب بادام، قربانی و همکاران ۱ گرم در لیتر، حاجی آقابابایی و همکاران ۲۵ میلی‌گرم و سمرجیان و همکاران^۵ ۱۰ گرم در لیتر گزارش شده است [۲۶-۲۹].

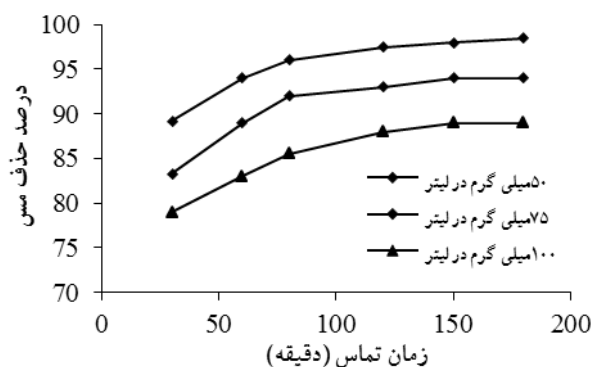


شکل ۷- تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف مس توسط پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت (۵۰ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۵، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس و سرعت هم زدن ۱۰۰ دور بر دقیقه)

۳-۵- ایزوترم‌های جذب

در شکل ۸ ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمیر نشان داده شده‌اند. نمودار C_e/q_e در برابر C_e نشان دهنده ایزوترم لانگمیر و نمودار $\text{Log}(q_e)$ در برابر $\text{Log}(C_e)$ نشان دهنده ایزوترم فروندلیچ هستند. در جدول ۱ مقادیر پارامترهای مختلف آورده شده است. مقادیر بالای R^2 در این روابط نشان می‌دهد که داده‌های آزمایش از هر دو رابطه فروندلیچ و لانگمیر تبعیت می‌کند، اما مدل فروندلیچ برازشی بهتر بر داده‌های آزمایش دارد. همچنین نتایج مطالعات ایزوترم نشان دهنده این است که ثابت n برای مدل فروندلیچ بزرگ‌تر از ۱ است که نشان دهنده شرایط مناسب برای فرایند جذب مس با پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت است. شایان ذکر است که سایر ایزوترم‌های جذب نیز بر داده‌های آزمایش برازش داده شدند. اما به دلیل این که برازش خوبی نداشتند، نتایج گزارش نشده است.

زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است. مطالعات مشابهی توسط پژوهشگران برای بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان حذف فلزات سنگین صورت گرفته و نتایج حاصل از آنها نیز متنوع است. به عنوان مثال زمان تماس بهینه در مطالعه زوارموسوی و همکاران ۱۸۰ دقیقه و حاجی آقابابایی و همکاران ۱۵ دقیقه به دست آمده است [۲۳-۲۵]. هوانگ^۱ و چن^۲ در سال ۲۰۰۹ و ازمن و همکاران^۳ در سال ۲۰۱۰ در حذف مس و دیگر کاتیون‌های فلزی از محلول‌های آبی با نانو ذرات مگنتیت به این نتیجه رسیده‌اند که سرعت جذب بسیار سریع و جذب تعادلی برای همه فلزات در عرض چند دقیقه صورت می‌گیرد. آنان دلیل به تعادل رسیدن سریع در یک زمان کوتاه را عدم مقاومت در برابر انتشار داخلی دانسته‌اند [۲۶].



شکل ۶- تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه مس بر درصد حذف آن توسط پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت (مقدار جاذب ۰/۴ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول مس، pH برابر با ۵، دما 25 ± 2 درجه سلسیوس و سرعت هم زدن ۱۰۰ دور بر دقیقه)

۳-۴- تأثیر مقدار جاذب بر شدت حذف فلز مس از محلول آبی

مقدار جاذب، پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب فلز با جاذب است. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های جذب در دسترس برای فلز مس افزایش یافته و جذب بهتر صورت می‌گیرد. برای تعیین تأثیر مقدار جاذب بر شدت حذف فلز مس، مقدار جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر و غلظت فلز مس ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. سایر شرایط آزمایش مانند pH، زمان تماس و دور شیکر ثابت در نظر گرفته شدند. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف مس از محلول افزایش یافت. بیشترین درصد حذف مس هنگامی به دست آمد که مقدار جاذب ۰/۶ گرم و غلظت

⁴ Paulino et al.
⁵ Semerjian et al.

¹ Huang
² Chen
³ Ozmen et al.

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم‌های جذب مس با پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت

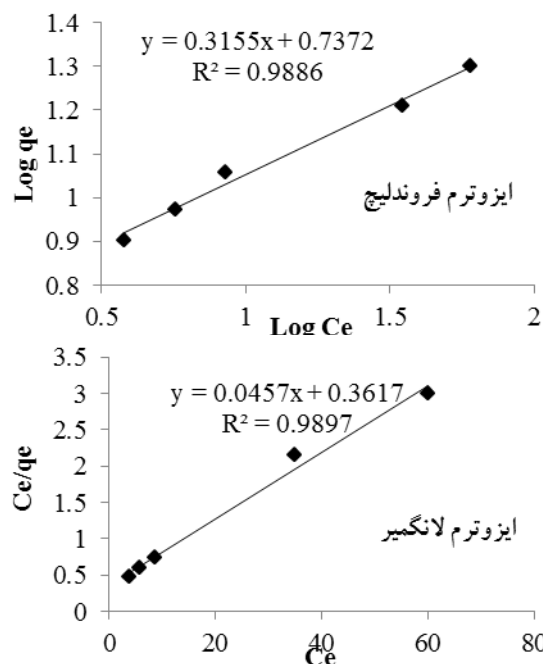
مدل	پارامتر	میانگین	R ²
فروندلیچ	$k_f (l. g^{-1})$	۳/۱۵	۰/۹۸۹
	n_f	۱/۲۳	-
لانگمیر ۴	$Q_0 (mg.g^{-1})$	۲۲/۴	۰/۹۸۸
	$b (l. g^{-1})$	۰/۱۴۴	-

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان اصلاح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت و کارایی آن برای حذف مس از محلولهای آبی بررسی شد. با توجه به این که یکی از مزایای اصلاح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت کمک به جداسازی دو فاز جامد و محلول است، نتایج FTIR و تصاویر SEM مربوط به ذرات نشان داد که اصلاح پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت به خوبی صورت گرفته است. نتایج آزمایش‌های جذب مس نیز نشان داد که درصد حذف مس بسیار وابسته به pH است. با افزایش غلظت مس در محلول، درصد حذف آن کاهش یافت. جذب این آلاینده از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ پیروی می‌کند، اما مدل فروندلیچ برآزش بهتری دارد. بیشترین ظرفیت جذب لانگمیر ۲۲/۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که ظرفیت جذبی بسیار مناسب است. نتایج این پژوهش نشان داد که پسماندهای چای با نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی بسیار مناسب و کارآمد هستند. ضمن این که جداسازی پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت پس از جذب مس از محلولهای آبی راحت‌تر انجام می‌شود.

۵- قدردانی

نویسندگان این تحقیق از دانشگاه شهید چمران اهواز، مرکز تحقیقات و فناوری‌های زیست محیطی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو دفتر ریاست جمهوری به خاطر حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.



شکل ۸- ایزوترم‌های جذب فلز مس توسط پسماندهای چای اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت

۶- منابع

- 1- Cay, S., Uyanik, A., and Ozasik, A. (2004). "Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste." *J. of Sep. Purif. Technol.*, 38, 273-280.
- 2- Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J., and Wang, Y. (2006). "Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil." *J. of Chemosphere*, 62, 602-607.
- 3- Özcan, A., and Özcan, A.S. Tunali, S., Akar, T., and Kiran. I. (2005). "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of Capsicum annum." *J. of Hazard. Mater.*, 124, 200-208.
- 4- Chang, Y., and Chen, D. (2005). "Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions." *J. of Colloid and Interface Science*, 283, 446-451.
- 5- Prasad, M., and Saxena, S. (2004). "Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1512-1522.
- 6- Ho, Y.S., Jhonwase, D.A., and Forster, C.F. (1995). "Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum moss peat." *J. of Water Res.*, 29, 1327-1332.
- 7- Acar, F.N., and Malkoc, E. (2004). "The removal of chromium (VI) from aqueous solution by Fagus orientalis L, Bioresour." *J. of Technol.*, 94, 13-15.
- 8- Malkoc, E., and Nuhoglu, Y. (2006). "Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on fixed bed column." *J. of Hazard. Mater.*, 135, 328-336.

- 9- Malkoc, M., and Nuhoglu, Y. (2005). "Investigation of Ni(II) removal from aqueous solution using tea factory waste." *J. of Hazard. Mater.*, 127, 120-128.
- 10- Alibeigi, S., and Vaezi, M. (2008). "Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe²⁺: Fe³⁺." *J. of Chem. Eng. Technol.*, 31(11), 1591-1596.
- 11- Clifford, D.A., and Ghurye, G.L. (2002). *Environmental chemistry of arsenic*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 12- Goya, G.F., Berquo, T.S., and Fonseca, F.C. (2003). "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles." *J. of Appl. Phys.*, 94, 3520-3528.
- 13- Shih, H., and Dong, H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163, 174-179.
- 14- Ziemniak, S.E., Anovitz, L.M., Machesky, M.L., Benezeth, P., and Palmer, D.A. (2004). *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*, Elsevier, London.
- 15- Si, S., Kotal, A., Mandal, T.K., Giri, S., Nakamura, H., and Kohara, T. (2004). "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes." *J. of Chem Mater.*, 16, 3489-3496.
- 16- 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.
- 17- Freundlich, H.M.F. (1906). "Over the adsorption in solution." *J. of Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- 18- Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." Part. 1. Solids, *J. of Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
- 19- Kapoor, A., and Viraragavan, T. (1998). "Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresour.*" *J. of Technol.*, 61, 221-227.
- 20- Mobasherpour, I., Salahi, E., and Pazouki, M. (2011). "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite." *J. of Desalination*, 266(1-3), 142-148.
- 21- Krishnan, A.A., and Anirudhan, T.S. (2003). "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies." *J. of Water Research*, 29(2), 147-156.
- 22- Raji, C., and Anirudhan, T.S. (1997). "Chromium (VI) adsorption by sawdust carbon: kinetics and equilibrium." *Indian J. of Chemical Technology*, 4, 228-236.
- 23- Zavvar Mousavi, S.H., Fazli, M., and Rahmani, A. (2011). "Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured γ -alumina." *J. of Water and Wastewater*, 80, 9-20. (In Persian)
- 24- Zavvar Mousavi, S.H., and Arjmandi, A. (2010). "Removal of heavy metals from industrial wastewater by sheep gut waste." *J. of Water and Wastewater*, 73, 63-68. (In Persian)
- 25- Hajiaghababaei, L., Badieli, A., Ganjali, M.R., Heydari, S., Khaniani, Y., and Mohammadi Ziarani, G. (2011). "Highly efficient removal and preconcentration of lead and cadmium cations from water and wastewater samples using ethylenediamine functionalized SBA-15." *J. of Desalination*, 266, 182-187.
- 26- Paulino, A.T., Belfiore, L.A., Kubota, L.T., Muniz, E.C., and Tambourgi, E.B. (2011). "Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions." *J. of Chem. Eng.*, 168 (1), 68-76.
- 27- Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi Abssi, O., and Bayat, J. (2009). "Removal of dissolved cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal: Comparison with granular activated carbon (GAC)." *J. of Water and Wastewater*, 70, 16-22. (In Persian)
- 28- Ghorbani, F., and Younesi, H. (2008). "Biosorption of Cadmium (II) ions by *saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
- 29- Semerjian, L. (2010). "Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated pinus halepensis sawdust." *J. of Hazard. Mater.*, 173 (1-3), 236-242.