

کارایی روش سطح پاسخ در بهینه سازی فرآیند حذف مس از محلول‌های آبی با استفاده از بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده در یک ستون با بستر ثابت

زهرا ترک شونند^{۱،۲}، میترا غلامی^{۳*}، مهدی فرزاد کیا^{۳،۴}، علی اسرافیلی^۳، علی آذری^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران ۲. مرکز تحقیقات بهداشت کار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران ۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران ۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران * نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۱۸۸۷۷۹۱۱۸ فکس: ۰۲۱۸۸۷۷۹۴۸۷ ایمیل: gholamim@tums.ac.ir

چکیده

زمینه و هدف: فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های مهم در منابع آب محسوب می‌شوند، برخلاف آلاینده‌های آلی، غیرقابل تجزیه بوده و تمایل بالایی به تجمع در بدن موجودات زنده دارند. هدف از این مطالعه بررسی عملکرد بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با لیگاند APTES (3-aminopropyltriethoxysilane)، جهت حذف یون مس از محلول‌های آبی بود.

روش کار: روش انجام تحقیق با توجه به ماهیت آن بر اساس داده‌های آزمایشگاهی و یک سیستم عملی و اجرایی از نوع مطالعات تجربی و بنیادی- کاربردی بود. از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken، جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل از جمله میزان جریان، pH محلول، غلظت اولیه و سایز بیدهای شیشه‌ای بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف یون مس) استفاده شد.

یافته‌ها: شرایط بهینه در حذف مس از محلول‌های آبی، در محدوده $pH \geq 6$ ، دبی 30 ml min^{-1} و سایز بیدهای شیشه‌ای ۳۸ الی ۶۳ میکرون مشاهده شد. مطالعه آزمایشات جذب نشان داد جذب مس از محلول‌های آبی از ایزوترم لانگمیر و از مدل Pseudo-Second-Order تبعیت می‌کند.

نتیجه گیری: همه نتایج حاکی از این مطلب است که بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده به عنوان یک جاذب موثر در حذف یون مس از محلول‌های آبی عمل می‌کند.

واژه‌های کلیدی: فرآیند جذب، یون مس، بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده، روش سطح پاسخ

دریافت: ۹۲/۵/۲۱ پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۱

مقدمه

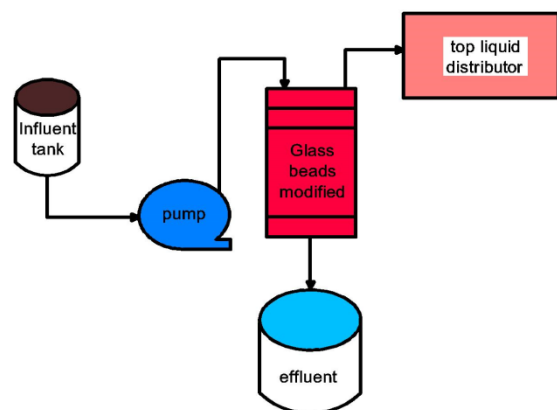
فراهم آوردن امکان دسترسی به آب آشامیدنی سالم و بهداشتی به عنوان یک ابزار مهم برای بهبود سلامت عمومی تلقی می‌شود (۱). فلزات سنگین، هیدروکربن‌های پلی آروماتیک و هیدروکربن‌های نفتی معدنی به عنوان آلاینده‌های خطرناک برای منابع آبی شناخته شده‌اند، به خصوص فلزات سنگین که از نگرانی‌های بزرگ در منابع آبی محسوب می‌شوند (۲). برخلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین غیرقابل تجزیه بوده، و تمایل بالایی به تجمع در بدن

موجودات زنده دارند (۳). یکی از انواع فلزات سنگین که آلودگی‌های متعددی ایجاد کرده و در صنایع مختلف مانند استخراج معادن، ذوب فلزات، خوردگی لوله‌ها و صنایع آبکاری مورد استفاده قرار می‌گیرد، مس می‌باشد (۴). مصرف مداوم مس توسط انسان منجر به اسپهال، استفراغ، دردهای شکمی، بیماری ویلسون (۴)، تغییرات نکرودر کبد و کلیه، سوزش مخاط، گسترش آسیب‌های مویرگی، افسردگی، تحریک دستگاه گوارش و سرطان ریه می‌شود (۵). طبق قانون آب آشامیدنی سالم، حد مجاز مس برای

مصرف کننده حدود $1/3 \text{ mg/dm}^3$ گزارش شده است (۵). از این رو لازم است این آلاینده‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست حذف شوند. روش‌های زیادی برای جداسازی یون مس از پساب وجود دارد که از آن میان می‌توان به ته‌نشینی شیمیایی (۶)، تبادل یون (۷)، روش الکتروشیمیایی (۹،۸)، اسمز معکوس، جذب (۱۰)، فیلتراسیون غشایی (۳)، تبخیر (۱۱) و انعقاد و لخته‌سازی اشاره کرد (۱۲). کاربرد فرآیندهای تصفیه متداول نیاز به صرف هزینه و استفاده از مواد شیمیایی دارد. بدین منظور استفاده از فرآیندهای تصفیه آسان، موثر، اقتصادی و کارآمد بسیار ضروری می‌باشد. در طی چند دهه اخیر جستجو برای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس افزایش یافته است (۱۳). از جاذب‌های متعددی مثل کربن فعال (۱۱،۱۴)، جلبک سارگوسوم (۲)، سیوس (۱۳)، آئروژل‌های کربنی (۱۵)، پوست پرتقال اصلاح شده (۱۶)، چیتوسان (۱۷)، پوسته تخم مرغ اصلاح شده (۱۸)، نیشکر اصلاح شده (۷) و خاکستر فرار (۱۹)، برای حذف یون مس از فاضلاب و محیط‌های آبی استفاده شده است. در این پژوهش بیدهای شیشه‌ای به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف مس از محلول‌های آبی استفاده گردید. بیدهای شیشه‌ای در صنعت کاربردهای فراوانی دارند و دارای ویژگی‌هایی مثل سطح یک دست، بدون ناخالصی و قابل شستشو می‌باشند. پس از استفاده می‌توان آن‌ها را دوباره احیا کرد و مورد استفاده مجدد قرار داد، آلودگی خاصی ایجاد نمی‌کنند و می‌توانند به عنوان یک روش نسبتاً ارزان مطرح شوند. همچنین از روش طراحی Box- Behnken برای دستیابی به یک سطح پاسخ مناسب استفاده شده است که دارای مزایای متعددی از جمله کاهش تعداد مراحل آزمایش، زمان، هزینه و همچنین صرفه‌جویی در مصرف مواد می‌شود (۲۳-۲۰). هدف از این مطالعه بررسی عملکرد بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با اسید کلریدریک و لیگاند

روش کار

در این پژوهش که با توجه به ماهیت آن بر اساس داده‌های آزمایشگاهی و یک سیستم عملی و اجرایی از نوع مطالعات تجربی و بنیادی- کاربردی است، کارایی بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با لیگاند APTES جهت حذف یون مس از محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفت. روش آماری مورد استفاده برای تعیین حجم نمونه، روش One-Factor at the Time بود. برای انجام این پژوهش، ابتدا پایلوتی شامل مخزن محلول ورودی، الکتروپمپ برای تامین فشار، ستون پلگسی گلاس و مخزن پساب خروجی ساخته شد (شکل ۱).

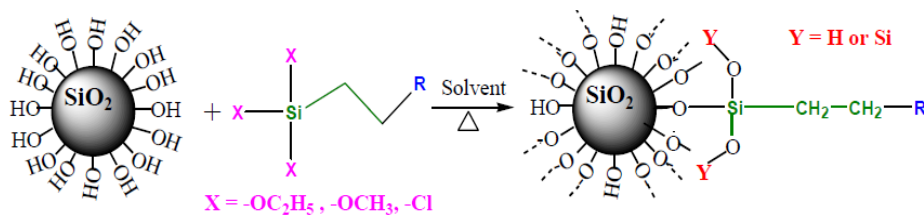


شکل ۱. شمایی از پایلوت مورد استفاده

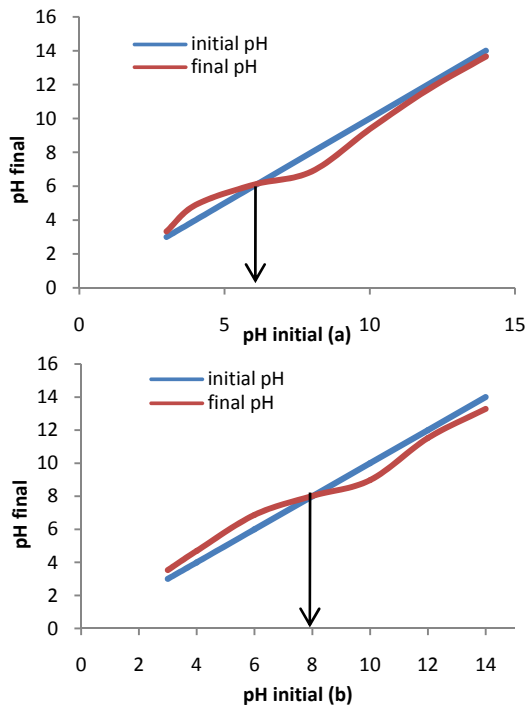
بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده در یک ستون پلگسی گلاس با قطر داخلی ۳cm و ارتفاع ۵۰cm قرار داده شد تا برای انجام آزمایشات از آن‌ها استفاده شود. محلول‌های فلزی توسط پمپ به داخل ستون مورد نظر پمپاژ می‌شدند. pH محلول‌های فلزی توسط محلول ۰/۱ مولار NaOH و HCl تنظیم می‌شد. نمونه‌ها در فواصل زمانی مناسب از خروجی

مصرف کننده حدود $1/3 \text{ mg/dm}^3$ گزارش شده است (۵). از این رو لازم است این آلاینده‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست حذف شوند. روش‌های زیادی برای جداسازی یون مس از پساب وجود دارد که از آن میان می‌توان به ته‌نشینی شیمیایی (۶)، تبادل یون (۷)، روش الکتروشیمیایی (۹،۸)، اسمز معکوس، جذب (۱۰)، فیلتراسیون غشایی (۳)، تبخیر (۱۱) و انعقاد و لخته‌سازی اشاره کرد (۱۲). کاربرد فرآیندهای تصفیه متداول نیاز به صرف هزینه و استفاده از مواد شیمیایی دارد. بدین منظور استفاده از فرآیندهای تصفیه آسان، موثر، اقتصادی و کارآمد بسیار ضروری می‌باشد. در طی چند دهه اخیر جستجو برای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس افزایش یافته است (۱۳). از جاذب‌های متعددی مثل کربن فعال (۱۱،۱۴)، جلبک سارگوسوم (۲)، سیوس (۱۳)، آئروژل‌های کربنی (۱۵)، پوست پرتقال اصلاح شده (۱۶)، چیتوسان (۱۷)، پوسته تخم مرغ اصلاح شده (۱۸)، نیشکر اصلاح شده (۷) و خاکستر فرار (۱۹)، برای حذف یون مس از فاضلاب و محیط‌های آبی استفاده شده است. در این پژوهش بیدهای شیشه‌ای به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف مس از محلول‌های آبی استفاده گردید. بیدهای شیشه‌ای در صنعت کاربردهای فراوانی دارند و دارای ویژگی‌هایی مثل سطح یک دست، بدون ناخالصی و قابل شستشو می‌باشند. پس از استفاده می‌توان آن‌ها را دوباره احیا کرد و مورد استفاده مجدد قرار داد، آلودگی خاصی ایجاد نمی‌کنند و می‌توانند به عنوان یک روش نسبتاً ارزان مطرح شوند. همچنین از روش طراحی Box- Behnken برای دستیابی به یک سطح پاسخ مناسب استفاده شده است که دارای مزایای متعددی از جمله کاهش تعداد مراحل آزمایش، زمان، هزینه و همچنین صرفه‌جویی در مصرف مواد می‌شود (۲۳-۲۰). هدف از این مطالعه بررسی عملکرد بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با اسید کلریدریک و لیگاند

بیدهای شیشه‌ای از محلول اسید کلریدریک (۲ mol/dm³) استفاده گردید (۲۴). سپس وزن مشخصی از بیدهای شیشه‌ای به محلول ۰/۱ مولار ۳- آمینو پروپیل تری اکسی سیلان اضافه و به مدت ۸ ساعت روی شیکر قرار داده می‌شد. محلول مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در همان حالت ثابت نگه داشته شده، بعد از طی این مدت زمان، بیدهای شیشه‌ای با آب مقطر شسته شده و در آون با دمای ۶۰ درجه خشک می‌گردید (۲۵). سطح بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با لیگاند APTES



شکل ۳. تعیین pH_z بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده (a: نتایج اصلاح با اسید کلریدریک، b: نتایج اصلاح با لیگاند)

جمع‌آوری و غلظت محلول‌های فلزی موجود در نمونه ورودی و خروجی توسط اسپکترو فتومتر جذب اتمی (مدل ElmerPerkin 200, Analyst) تعیین می‌گردید.

روش تهیه جاذب

پس از تهیه بیدهای شیشه‌ای چندین دفعه با آب مقطر شستشو داده شد تا ناخالصی‌های موجود حذف گردد و در آون با دمای ۶۰°C به مدت ۲۴-۴۸ ساعت خشک گردید. سپس به مدت ۲۴-۱۸ ساعت با اسید کلریدریک ۶ مولار جوشانده و بعد از طی این مدت زمان دوباره با آب مقطر شسته شده و در آون در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴-۴۸ قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. لازم به ذکر است که برای احیاء

تعیین پتانسیل زتا

برای تعیین پتانسیل زتا از محلول ۰/۱ مولار کلریدپتاسیم استفاده شده و pH نمونه‌ها بین ۳ تا ۱۴ تنظیم می‌شد. سپس داخل هر ظرف نمونه ۳۰ ml از محلول ۰/۱ مولار کلریدپتاسیم ریخته شده و pH این ظروف به ترتیب روی ۳، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ تنظیم می‌گردید. برای تنظیم pH، از محلول ۰/۱ مولار NaOH و HCl استفاده شد. در مرحله آخر کار حدود ۰/۵ گرم از بیدهای شیشه‌ای به هر ظرف نمونه اضافه و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر با دور ۱۲۰ rpm قرار داده می‌شدند. بعد از طی این مدت زمان pH نمونه‌ها توسط pH متر قرائت می‌شد (۱۸). نتایج حاصل از تعیین پتانسیل زتا برای بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با اسید کلریدریک و لیگاند APTES در شکل ۳ نشان داده شده است.

بهینه سازی فرآیند جذب با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف یون مس) استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل pH محلول (X_1)، غلظت اولیه (X_2)، میزان جریان (X_3) و سایز بیدهای شیشه‌ای (X_4) در سه سطح حداقل، متوسط و حداکثر به سه صورت -۱، ۰ و ۱ بودند (جدول ۱). تعداد مراحل آزمایش با استفاده از معادله $N=2k$ $C_0 + (k-1)$ که در آن K تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و C_0 تعداد تکرار مراحل آزمایش می‌باشد، تعیین می‌گردد (۲۶، ۲۷). در این مطالعه مجموع کل آزمایشات بر مبنای روش طراحی Box-Behnken

برابر با ۵۸ آزمایش بود. از داده‌های روش طراحی Box-Behnken جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم به صورت معادله شماره ۱ استفاده شد (۲۳، ۲۸-۲۹). شرایط تجربی و نتایج حاصل از بیدهای اصلاح شده در حذف مس با توجه به طراحی فاکتوریل در جدول ۲ آمده است.

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

جدول ۱. متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آن‌ها

متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
pH محلول	X_1	۳	۶	۹
غلظت اولیه	X_2	۱۰	۳۰	۵۰
میزان جریان	X_3	۳۰	۴۵	۶۰
سایز بیدهای شیشه‌ای	X_4	۵۰	۱۵۰	۲۵۰

جدول ۲. طراحی آزمایش و نتایج آن

Run	X_1 : pH	X_2 = metal concentration (mg/l)	X_3 = flow rate (ml/min)	X_4 : particle size (μ)	X_5 : Modification	Cu removal
1	6	30	45	150	Modification by acid	0.87
2	6	10	60	150	Modification by ligand	0.8657
3	9	50	45	150	Modification by acid	0.8930
4	3	50	45	150	Modification by ligand	0.2834
5	6	30	30	50	Modification by acid	0.9476
6	6	30	45	150	Modification by ligand	0.8220
7	6	30	30	250	Modification by ligand	0.7643
8	6	50	60	150	Modification by ligand	0.7288
9	6	30	45	150	Modification by acid	0.87
10	9	30	45	250	Modification by ligand	0.8290
11	3	30	45	50	Modification by ligand	0.29
12	6	10	45	250	Modification by acid	0.8910
13	6	50	60	150	Modification by acid	0.8031
14	3	30	60	150	Modification by acid	0.3220
15	6	10	60	150	Modification by acid	0.9150
16	6	30	45	150	Modification by acid	0.87
17	6	50	45	250	Modification by acid	0.8470
18	6	30	45	150	Modification by acid	0.87
19	6	50	45	250	Modification by ligand	0.7890
20	6	30	45	150	Modification by acid	0.87
21	6	30	45	150	Modification by ligand	0.8220
22	6	30	45	150	Modification by ligand	0.8220
23	3	10	45	150	Modification by ligand	0.3128
24	6	50	45	50	Modification by ligand	0.8346
25	3	30	45	50	Modification by acid	0.3323
26	6	30	45	150	Modification by ligand	0.8220
27	3	30	30	150	Modification by acid	0.3594
28	9	30	45	50	Modification by ligand	0.8980
29	9	30	45	50	Modification by acid	0.9430
30	6	50	45	50	Modification by ligand	0.8346
31	3	30	45	250	Modification by acid	0.3327
32	3	10	45	150	Modification by ligand	0.3228
33	6	10	30	150	Modification by ligand	0.9184
34	6	10	45	250	Modification by ligand	0.8998

ادامه جدول ۲.

35	6	30	45	150	Modification by ligand	0.8220
36	6	10	45	50	Modification by acid	0.9687
37	3	30	45	250	Modification by ligand	0.2682
38	9	50	45	150	Modification by ligand	0.8246
39	6	30	60	250	Modification by ligand	0.7264
40	6	50	30	150	Modification by ligand	0.7933
41	9	30	30	150	Modification by ligand	0.9090
42	3	30	30	150	Modification by acid	0.3794
43	6	30	30	250	Modification by acid	0.8030
44	3	50	45	150	Modification by acid	0.3047
45	6	30	60	250	Modification by acid	0.7790
46	6	10	30	150	Modification by ligand	0.9084
47	3	30	60	150	Modification by ligand	0.3197
48	6	30	30	50	Modification by acid	0.9476
49	6	30	60	50	Modification by acid	0.8560
50	9	30	30	150	Modification by acid	0.9398
51	9	10	45	150	Modification by acid	0.9310
52	6	30	60	50	Modification by ligand	0.8152
53	6	50	30	150	Modification by acid	0.89
54	9	30	60	150	Modification by acid	0.9229
55	9	30	45	250	Modification by acid	0.8974
56	6	10	45	50	Modification by acid	0.9487
57	9	10	45	150	Modification by ligand	0.9450
58	9	30	60	150	Modification by ligand	0.8610

مدل‌های سینتیک جذب

برای انجام مطالعات سینتیکی جذب توسط جاذب مورد مطالعه، غلظت مشخصی (۱۰ میلی گرم بر لیتر) از مس تهیه شده و توسط پمپ به داخل ستون حاوی بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده پمپاژ گردید. pH این محلول بر روی ۷ تنظیم شد. محلول مورد نظر از ستون عبور داده شده و در فواصل زمانی مشخص از خروجی نمونه‌هایی گرفته شد. با استفاده از دستگاه جذب اتمی غلظت مس در محلول خروجی اندازه‌گیری شد. در نهایت از دو مدل Pseudo-First-Order و Pseudo-Second-Order برای سنجش داده‌های حاصل از آزمایش استفاده شد. معادله ۲ مدل Pseudo-First-Order را بیان می‌کند (۲۴):

$$\ln \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = -k_1 \times t \quad (2)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب مقادیر یون جذب شده در زمان تعادل و زمان t و k_1 ثابت جذب می‌باشد. مقدار k_1 از رسم $(\log q_e - q_t)$ در مقابل زمان به دست می‌آید. همچنین مدل Order

Pseudo-Second-Order به صورت معادله زیر نشان داده شده است (۱۰):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

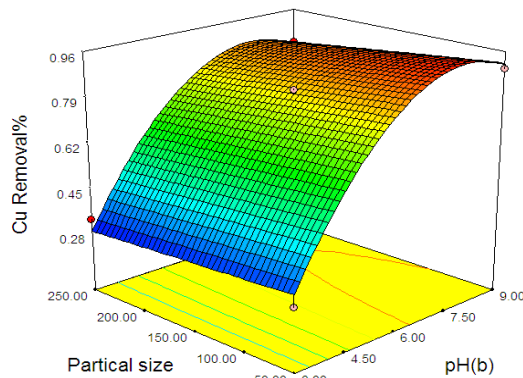
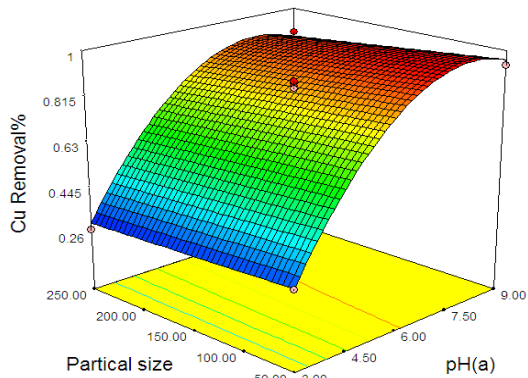
در این معادله k_2 (min.g/mg) ثابت جذب می‌باشد. برای محاسبه ضرایب موجود در این معادله باید نمودار t/q_t در مقابل t رسم شود. با رسم این نمودار خط راستی با شیب $1/q_e$ و عرض از مبدا $1/k_2 q_e^2$ به دست می‌آید. سپس از این طریق ثابت‌های مدل محاسبه می‌شود.

یافته‌ها و بحث

تاثیر میزان جریان بر جذب مس از محلول‌های آبی
در سری اول از آزمایشات تاثیر میزان جریان (۳۰ تا ۶۰ میلی لیتر در دقیقه)، روی جذب یون مس از محلول‌های آبی توسط بیدهای شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ از یک پلات ۳ بعدی جهت تعیین مقدار حذف یون مس با تغییرات pH و میزان جریان استفاده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش میزان جریان، زمان تماس بین بیدهای شیشه‌ای و یون‌های فلزی و

تأثیر سایز بیدهای شیشه‌ای

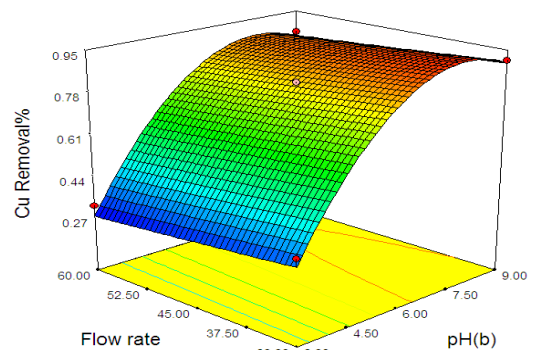
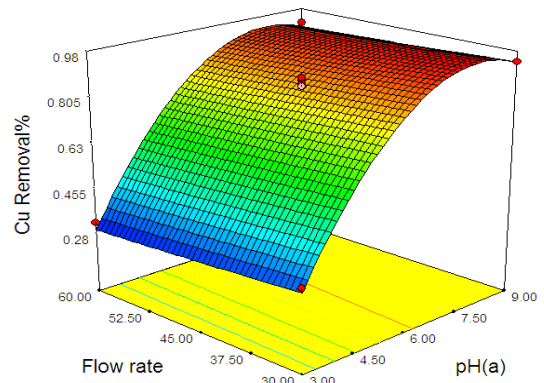
در مرحله دوم آزمایشات، تأثیر سایز بیدهای شیشه‌ای روی جذب یون مس از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵).



شکل ۵. نمای سه بعدی راندمان حذف یون مس با تغییرات pH و سایز بیدهای شیشه‌ای (a: نتایج اصلاح با اسید کلریدریک، b: نتایج اصلاح با لیگاند)

با توجه به شکل ۵ ملاحظه می‌گردد که با کاهش سایز بیدهای شیشه‌ای راندمان حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد. علت این است که با افزایش سایز بیدهای شیشه‌ای، زمان تماس و سطح تماس فلزات سنگین با جاذب کاهش می‌یابد و فلزات سنگین فرصت کافی برای تماس با جاذب را نخواهند داشت که نتیجه این امر کاهش راندمان حذف فلزات سنگین خواهد بود. می‌توان گفت که سطح خارجی بیدهای شیشه‌ای نقش کمتری در جذب فلزات سنگین دارد و سایت‌های داخلی مسئول اصلی تبادل کاتیونی می‌باشند. نتایج مشابهی توسط بنهیم^۱

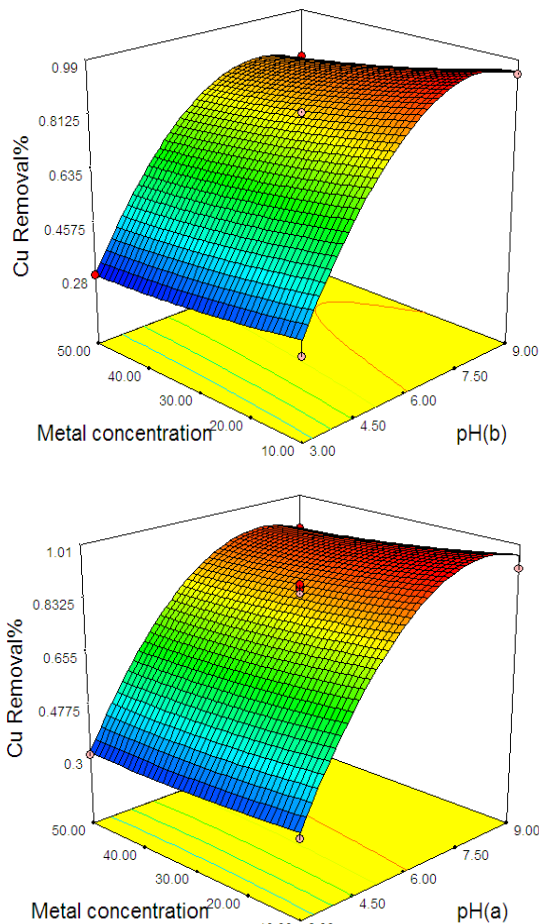
در نتیجه جذب یون‌های فلزی کاهش می‌یابد و با افزایش pH راندمان حذف افزایش می‌یابد. اما در میزان جریان‌های پایین فیلم مایع و لایه مرزی اطراف بیدهای شیشه‌ای کاهش می‌یابد، بنابراین جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد (۳۰، ۳۱). نتایج به دست آمده از مطالعه‌ای که روی حذف مس از آب با استفاده از فیلترهای شن و ماسه اشباع شده و اشباع نشده انجام گرفت، نشان‌دهنده افزایش ظرفیت جذب یون‌های فلزات سنگین با کاهش دبی بود (۸). همچنین در مطالعه‌ای که توسط هان و همکاران روی جذب یون‌های فلزی مس و سرب از محلول‌های آبی در یک ستون با بستر ثابت انجام شد، رنج تغییرات میزان جریان از ۳/۶ تا ۸/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش میزان جریان، ظرفیت جذب سریع‌تر به حالت اشباع می‌رسد که باعث اثر منفی بر راندمان انتقال جرم یون‌های فلزی می‌شود (۱۳).



شکل ۴. نمای سه بعدی راندمان حذف یون مس با تغییرات pH و میزان جریان (a: نتایج اصلاح با اسید کلریدریک، b: نتایج اصلاح با لیگاند)

^۱ Benhima

اثبات کرد که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد (۱۲). در مطالعه‌ای که توسط مالایراجان^۳ و همکاران روی حذف فلزات سنگین سمی از فاضلاب صنایع توسط فن‌آوری کربن فعال زیستی انجام شد، نیز نتایج مشابهی حاصل شد (۳۴).



شکل ۶. نمای سه بعدی راندمان حذف یون مس با تغییرات pH و تغییرات غلظت (a: نتایج اصلاح با اسید کلریدریک، b: نتایج اصلاح با لیگانند)

تأثیر pH بر جذب مس از محلول‌های آبی

pH یکی از فاکتورهای مهم و تأثیرگذار بر فرآیند جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی می‌باشد (۲۵). تغییرات pH بر فعالیت شیمیایی یون‌های فلزی موجود در محلول‌های آبی و همچنین فعالیت گروه‌های پایه در سطح بیومس و رقابت یون‌های

و همکاران روی حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی به دست آمد (۳۲). همچنین مطالعه تیزائویی^۱ و همکاران که بر روی حذف مس از منابع آبی انجام شد، نشان داد که حذف موثر و کامل یون مس و زمان اشباع بیشتر در سایزهای کوچک‌تر شن و ماسه حاصل می‌شود (۴).

تأثیر غلظت بر جذب مس از محلول‌های آبی

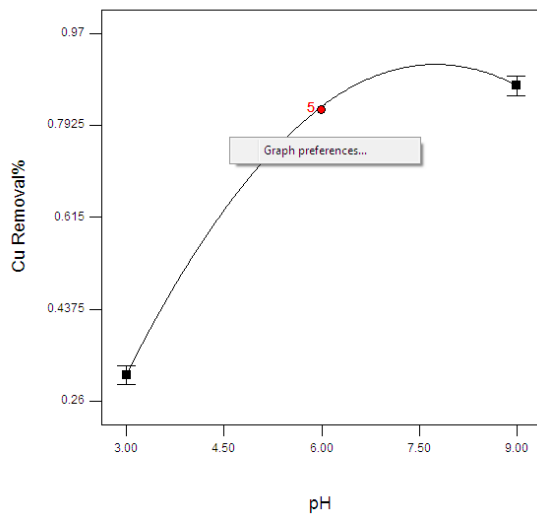
تأثیر تغییرات غلظت اولیه فلز مس بر ظرفیت جذب بیدهای شیشه‌ای در شرایط بهینه (pH=7، اندازه ذرات ۶۳-۳۸ میکرون، و میزان جریان ۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه) در شکل ۶ نشان داده شده است. تغییرات غلظت مس از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج ارائه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که با ثابت‌بودن سایر شرایط (سایز بیدهای شیشه‌ای، میزان جریان و pH) میزان حذف فلزات سنگین با افزایش غلظت کاهش می‌یابد، طوری که بیشترین راندمان حذف در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. با افزایش غلظت تعداد یون‌های فلزی در محلول‌های آبی، رقابت برای دسترسی به محل‌های اتصال افزایش و تمامی محل‌های اتصال در مواجهه با برخورد با یون‌ها قرار می‌گیرند. در نهایت می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش غلظت سطح بیومس سریع اشباع می‌شود و جذب یون‌های فلزی و درصد حذف کاهش می‌یابد. به عبارتی در غلظت‌های پایین، جایگاه‌های جذبی موثر بیشتری برای جذب برای کاتیون‌های فلزات سنگین در دسترس است، اما در غلظت‌های بالاتر تعداد کاتیون‌های فلزی در مقایسه با جایگاه‌های جذبی بر روی جاذب به مراتب بیشتر است، بنابراین جذب کاتیون‌ها به غلظت اولیه وابسته است و با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش می‌یابد (۱۴،۳۳). پژوهشی توسط کاتسو^۲ و همکاران روی جذب فلزات سنگین مثل نیکل و روی انجام شد. نتایج آن‌ها

¹ Tizaoui

² Katsou

³ Malairajan

بدین معنی می‌باشد که در $\text{pH} \geq 6$ حذف فلزات سنگین بیشتر می‌باشد.



شکل ۷. تاثیر pH در حذف مس از محلول های آبی توسط بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده

تجزیه و تحلیل آماری

امروزه از روش RSM جهت طراحی آزمایش، همچنین ارائه روابط منطقی بین متغیرها، به صورت گسترده در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شود (۳۷، ۳۸). با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله شماره ۴ که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است، به دست آمد:

$$Y = 0.14X_1 - 0.04X_2 - 0.0027X_3 - 0.033X_4 - 0.014X_1X_2 + 4.025X_1X_3 - 0.012X_1X_4 - 0.02X_1^2 + 0.24X_2^2 + 2.358X_3^2 - 2.35X_4^2 \quad (4)$$

با این توضیح که X_1 برابر pH نمونه، X_2 برابر غلظت مس (میلی گرم در لیتر)، X_3 برابر میزان جریان (میلی لیتر بر دقیقه) و X_4 برابر با سایز بیدهای شیشه‌ای می‌باشد. با توجه به پارامترهای آماری ذکر شده در جدول ۳، روش‌های آزمایش و همچنین تحلیل آماری مدل مشخص شد که مقدار بالای R^2 (۰/۹۸۷۹) بیانگر این مطلب است که حذف مس توسط بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده می‌تواند به وسیله این مدل تعریف شود. معنی‌داری مدل برای حذف یون مس با بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده به

فلزی با یکدیگر بسیار موثر است. نتایج حاصل از تاثیر pH بر جذب یون مس از محلول‌های آبی در غلظت 10 mg/l ، میزان جریان 30 ml/min و سایز بیدهای شیشه‌ای $3 \mu\text{m}$ – $6 \mu\text{m}$ در شکل ۷ نمایش داده شده است. با افزایش pH، گروه‌های باردار منفی در سطح جاذب و یونیزاسیون محل‌های اتصال در گروه‌های پایه (کربوکسیلات و فسفات) در دیواره سلولی افزایش می‌یابد، در نتیجه حذف یون مس از محلول‌های آبی و مقدار ظرفیت جذب بیدهای شیشه‌ای افزایش می‌یابد. در حالی که در pH پایین، یون H^+ موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مس رقابت می‌کند، وجود دارد. در این شرایط درصد پروتونه شدن گروه‌های آمین افزایش می‌یابد و میزان جذب یون‌های فلزات سنگین کاهش می‌یابد (۳۵). در مطالعه‌ای که توسط فرزاد کیا و همکاران روی جذب کروم از محیط‌های آبی با استفاده از جلبک سارگوسوم انجام شد، افزایش pH سبب افزایش درصد جذب یون کروم گردید (۳۶). در تحقیقی که توسط کرمی و همکاران روی حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی توسط نانومیله‌های مغناطیسی انجام گرفت، مشاهده گردید که در pH کمتر از ۵ ظرفیت جذب فلزات سنگین بسیار پایین می‌باشد. آن‌ها دو دلیل برای این پدیده بیان کردند، اولین دلیل را بالابودن غلظت یون H^+ در محیط آزمایش دانستند که باعث اشغال محل‌های اتصال در سطح جاذب می‌شود و رقابت بیشتری برای جذب سطحی از خود نشان می‌دهد؛ و دلیل دوم را به بار سطحی جاذب نانو لوله‌های مغناطیسی در محیط اسیدی نسبت دادند (۱۰). همچنین با توجه به شکل ۳، pH_{PZC} برای بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با اسید کلریدریک و اصلاح شده با لیگاند APTES به ترتیب برابر ۶ و ۸ به دست آمد. پس می‌توان به این نتیجه دست یافت که با افزایش pH بار سطحی بیدهای شیشه‌ای از مثبت به منفی گرایش دارد و این

ع باشد، تمایز مناسب مدل را نشان می‌دهد که این مقدار در یافته‌های حاصل از این پژوهش ۳۸/۶۰۹ بود.

وسیله مقدار F بیان می‌شود که برابر با ۱۶۳/۲۹ می‌باشد. مقدار Adeq-Precision، بیانگر اختلاف مقدار پاسخ پیش‌بینی‌شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش‌بینی می‌باشد. چنانچه این نسبت بیشتر از

جدول ۴. آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف مس توسط بیدهای شیشه‌ای

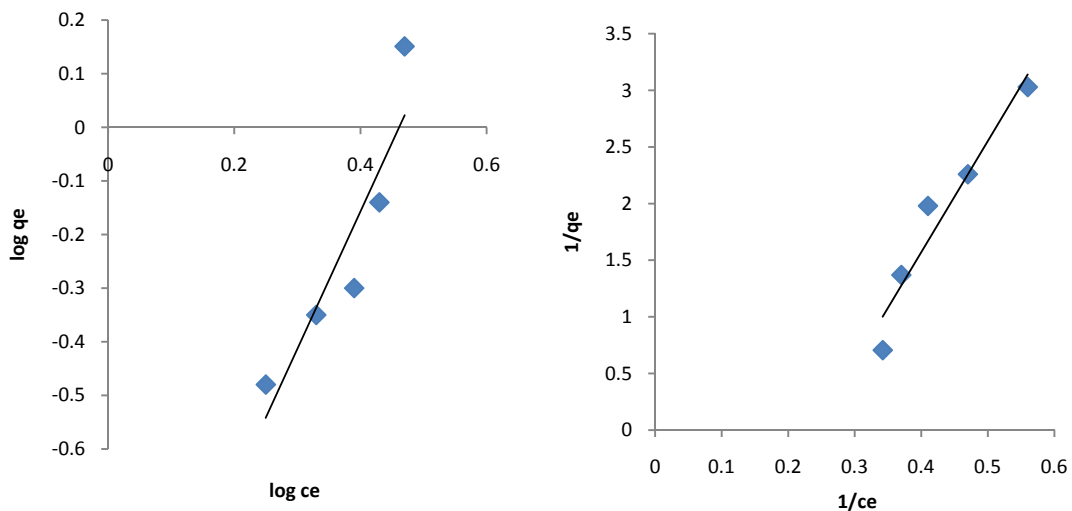
منبع	مجموع مربعات	df	Mean square	مقدار f	proof	معنی دار
مدل	۲/۹۶	۱۹	۰.۱۶	۱۶۳/۲۹	□/۰۰۰۱	-
باقی مانده	۰/۰۳۶	۳۸	۹/۵۳۳	-	-	-
فقدان برازش	۰/۳۶	۳۰	۱/۱۹	۱۸/۳۱	۰/۰۰۰۱	-
خطای خالص	۵/۲	۸	۶/۵	-	-	-
Cor total	۲/۹۹	۵۷				

$R^2 = 0.9879$ $R^2_{adjusted} = 0.9819$ Adeq-precision = 38.604

نشان داده شده است. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، جذب یون مس روی بیدهای شیشه‌ای از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند. ثابت‌های مربوط به ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر در جدول ۳ نشان داده شده است (۳۹).

ایزوترم‌های جذب سطحی

در این پژوهش، برای مدل‌سازی ایزوترم جذب یون فلزی مس از مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل جذب لانگمیر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و فرض بر این است که سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی هستند. منحنی مربوط به ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در شکل ۸



شکل ۸. ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جذب مس روی بیدهای شیشه‌ای

جدول ۳. پارامترهای جذب ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر در جذب مس

ایزوترم لانگمیر		ایزوترم فروندلیچ		نوع فلز	
a	b	R^2	K_n	n	R^2
۰/۴۲۵	۰/۲۳۸	۰/۹۳۴۱	۰/۰۶۶	۰/۳۹	۰/۸۳۸۸

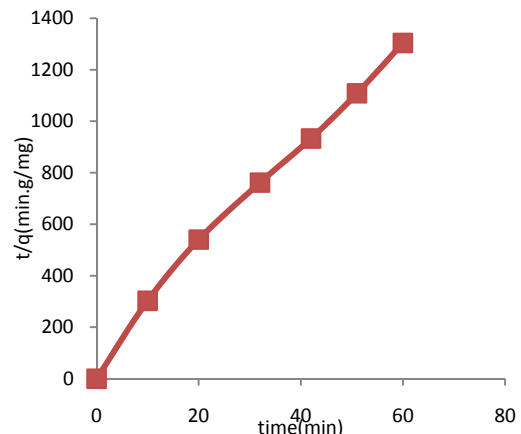
آبی با استفاده از نانوذرات کیتوزان انجام دادند، نیز نتایج مشابهی حاصل گردید (۴۰).

نتیجه گیری

در این مطالعه از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken، جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل از جمله میزان جریان، pH محلول، غلظت اولیه و سایز بیدهای شیشه‌ای بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف یون مس) استفاده شد. بهترین شرایط برای حذف یون مس در $pH \geq 6$ ، سرعت جریان ۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، سایز بیدهای شیشه‌ای ۵۰ میکرون و غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج مطالعات ایزوترم در غلظت ۱۰ mg/l نشان داد که برای جاذب بیدهای شیشه‌ای می‌توان از مدل لانگمیر به عنوان مدل ایزوترم جذب استفاده نمود. داده‌های حاصل از آزمایش با استفاده از دو مدل Pseudo-First-Order و Pseudo-Second-Order مورد سنجش قرار گرفت، نتایج حاصله نشان داد که جذب یون‌های فلزی سرب و کادمیوم روی بیدهای شیشه‌ای از مدل Pseudo-Second-Order تبعیت می‌کند. در نهایت می‌توان گفت از آنجا که فرایند جذب یک فرایند تقریباً متداول در تصفیه آب می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که با وجود هزینه بالای تهیه کربن فعال به عنوان یک جاذب تجاری، بیدهای شیشه‌ای به عنوان جاذب، جایگزینی ارزان قیمت و در دسترس در کشور ما می‌باشد.

آزمایشات جذب سنتتیک

نتایج حاصل از سینتیک جذب در حذف مس توسط بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده در شکل ۹ نشان داده شده است. همچنین، پارامترهای جذب سینتیک شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم در حذف مس توسط بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده در جدول ۴ بیان گردیده است.



شکل ۹. مدل Pseudo-Second-Order برای جذب مس روی بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده

جدول ۴. پارامترهای جذب سینتیک در جذب مس

نوع فلز	pseudo-second-order			pseudo-first order		
	K_2	qe	R^2	K_1	qe	R^2
یون مس	۷/۰۴	۰/۰۴۸	۰/۹۹۷۸	۰/۰۰۹	۰/۰۲۶	۰/۹۷۴

نتایج حاصله نشان داد جذب یون مس روی بیدهای شیشه‌ای از مدل Pseudo-Second-Order تبعیت می‌کند. در مطالعه‌ای که حیدری و همکاران روی جذب انتخابی سرب، نیکل و کادمیوم از محلول‌های

References

- 1- Ahammed MM, Meera V. Metal oxide/hydroxide-coated dual-media filter for simultaneous removal of bacteria and heavy metals from natural waters. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):788-93.
- 2- Vijayaraghavan K, Teo TT, Balasubramanian R, Joshi UM. Application of Sargassum biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):1019-23.
- 3- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of environmental management*. 2011;92(3):407-18.
- 4- Tizaoui C, Rachmawati SD, Hilal N. The removal of copper in water using manganese activated saturated and unsaturated sand filters. *Chemical Engineering Journal*. 2012.

- 5- Kosa SA, Al-Zhrani G, Abdel Salam M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*. 2011.
- 6- Ku Y, Chen S-W, Wang W-Y. Effect of solution composition on the removal of copper ions by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*. 2005;43(2):135-42.
- 7- Jiang Y, Pang H, Liao B. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(1):1-9.
- 8- Song J, Oh H, Kong H, Jang J. Polyrhodanine modified anodic aluminum oxide membrane for heavy metal ions removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;187(1):311-7.
- 9- Barakat M. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011;4(4):61-77.
- 10- Karami H. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chemical Engineering Journal*. 2013;219(0):209-16.
- 11- Huang J, Cao Y, Liu Z, Deng Z, Tang F, Wang W. Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers. *Chemical Engineering Journal*. 2011.
- 12- Katsou E, Malamis S, Haralambous KJ. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. *Chemosphere*. 2011;82(4):557-64.
- 13- Han R, Zhang J, Zou W, Xiao H, Shi J, Liu H. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;133(1):262-8.
- 14- Singanan M, Peters E. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013;1(4):884-90.
- 15- Meena AK, Mishra G, Rai P, Rajagopal C, Nagar P. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;122(1):161-70.
- 16- Feng N, Guo X, Liang S, Zhu Y, Liu J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(1):49-54.
- 17- Barakat MA, Ramadan MH, Alghamdi MA, Algarny SS, Woodcock HL, Kuhn JN. Remediation of Cu(II), Ni(II), and Cr(III) ions from simulated wastewater by dendrimer/titania composites. *Journal of environmental management*. 2013;117(0):50-7.
- 18- Ahmad R, Kumar R, Haseeb S. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012;5(3):353-9.
- 19- Gupta G, Torres N. Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials*. 1998;57(1):243-8.
- 20- Borkowski JJ. Spherical Prediction-Variance Properties of Central Composite and Box—Behnken Designs. *Technometrics*. 1995;37(4):399-410.
- 21- White C, Willis B, Keshav N, Dutton S. Identifying and estimating significant geologic parameters with experimental design. *SPE Journal*. 2001;6(3):311-24.
- 22- Lomasney AR, Guillo C, Sidebottom AM, Roper MG. Optimization of capillary electrophoresis conditions for a glucagon competitive immunoassay using response surface methodology. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2009;394(1):313-9.
- 23- Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box—Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1-3):551-62.
- 24- seawater using silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2003;59(1):201-5.
- 25- Ramkumar J, Chandramouleeswaran S, Sudarsan V, Mishra R, Kaushik C, Raj K, et al. Borosilicate glasses modified with organic ligands: A new selective approach for the removal of uranyl ion. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1):513-8.
- 26- Khajeh M. Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2009;22(4):343-6.
- 27- Khajeh M. Optimization of process variables for essential oil components from *Satureja hortensis* by supercritical fluid extraction using Box-Behnken experimental design. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011; 55(3):944-8.

- 28- Kiran B, Kaushik A, Kaushik CP. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium. *Chemical Engineering Journal*. 2007;126(2-3):147-53.
- 29- Can MY, Kaya Y, Algur OF. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource technology*. 2006;97(14):1761-5.
- 30- Gupta S, Babu B. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr (VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. *Bioresource Technology*. 2009;100(23):5633-40.
- 31- Sotelo JL, Ovejero G, Rodríguez A, Álvarez S, García J. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 2013(0).
- 32- Benhima H, Chiban M, Sinan F, Seta P, Persin M. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008;61(1):10-6.
- 33- marandi r, Amir Afshar h. Biological uptake of Zn(II) and Pb(II) by non-living biomass *Phanerochaete chrysosporium*. *Environmental Science and Technology*, Volume I, Number Four, Winter Special. 1386.
- 34- Malairajan S, Peters E. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013(0).
- 35- Han R, Zhang J, Zou W, Shi J, Liu H. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1-3):266-71.
- 36- Farzadkia M, Gholami M, Kermani M, Yaghmaeian K. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Chemically Modified Brown Algae of *Sargassum* sp. and Dried Activated Sludge. *Asian Journal of Chemistry*. 2012;24(11):5257-63.
- 37- Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*. 2012;87(6):614-20.
- 38- Chen Z-B, Cui M-H, Ren N-Q, Chen Z-Q, Wang H-C, Nie S-K. Improving the simultaneous removal efficiency of COD and color in a combined HABMR-CFASR system based MPDW. Part 1: Optimization of operational parameters for HABMR by using response surface methodology. *Bioresource technology*. 2011;102(19):8839-47.
- 39- Chakravarty S, Mohanty A, Sudha TN, Upadhyay A, Konar J, Sircar J, et al. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*). *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1):502-9.
- 40- Heidari A, Younesi H, Mehraban Z, Heikkinen H. Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013;61(0):251-63.

Efficiency of Response Surface Methodology for Optimizing Removal of Cu^{2+} from Aqueous Solution Using Modified Glass Beads in a Fixed-Bed Column

Torkshavand Z^{1,2}, Gholami M^{*3,2}, Farzadkia M^{3,2}, Esrafil A³, Azari A⁴

1. MSc Students of Environmental Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences
2. Occupational Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences.
3. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences.
4. MSc Students of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences.

* *Corresponding author.* Tel: +982188779118 Fax: +982188779487 E-mail: gholamim@tums.ac.ir

Received: Aug 12, 2013 Accepted: Jan 11, 2014

ABSTRACT

Background & Objective: Heavy metals are among the significant pollutants of water sources. Unlike organic contaminants, they are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms. The objective of the present work was to investigate efficiency of glass beads modified with APTES ligand (3-aminopropyltriethoxysilane) on copper ion removal from aqueous solution

Methods: Methodology of the research was experimental, basic and applicable based on the nature of the study and experimental data. Response surface methodology based on Box-Behnken design was used to assess the effect of independent variables including flow rate, solution pH, initial concentrations and size of glass beads on the response function (removal efficiency of copper ion).

Results: The optimum conditions to remove copper ion from aqueous solution was achieved at $\text{pH} \geq 6$, flow rate of 30 ml min^{-1} , and a glass beads size of $38\text{-}63\mu$. Adsorption results indicated that Cu^{2+} adsorption from aqueous solutions to fit with Langmuir isotherm and follow pseudo-second-order kinetic model.

Conclusion: All the results demonstrated that modified glass beads successfully absorb copper ion from aqueous solution.

Key words: Adsorption Process; Copper Ion; Modified Glass Beads; Response Surface Method.