

## 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 شوند<sup>۱,۲\*</sup>، میترا غلامی<sup>۳\*</sup>، مهدی فرزاد کیا<sup>۳</sup>، علی اسرافیلی<sup>۳</sup>، علی آذری<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشدمهندسی 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 ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشدمهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۱۸۸۷۷۹۴۸۷. فکس: ۰۲۱۸۸۷۷۹۱۱۸. ایمیل: gholamim@tums.ac.ir

### چکیده

**زمینه و هدف:** فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های مهم در منابع آب محسوب می‌شوند، برخلاف آلاینده‌های آبی، 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) است.

**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  $6 \leq \text{pH} \leq 10$ ،  $\text{ml min}^{-1}$  ۳۰ و سایز بیدهای شیشه‌ای ۳۸ الی ۶۳ میکرون مشاهده شد. مطالعه آزمایشات جذب نشان داد جذب مس از محلول‌های آبی از ایزووترم 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

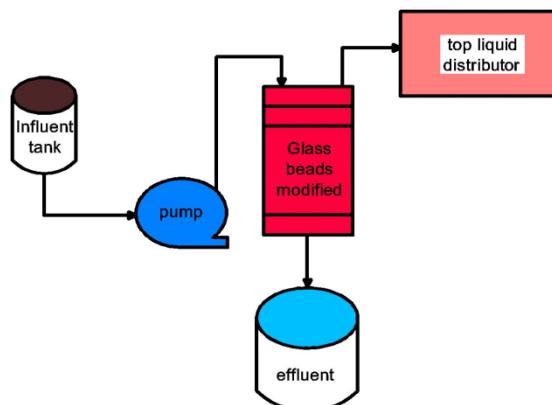
موجودات زنده دارند (۳). یکی از انواع فلزات سنگین که آلودگی‌های متعددی ایجاد کرده و در صنایع مختلف مانند استخراج معدن، ذوب فلزات، خوردگی، لوله‌ها و صنایع آبکاری مورد استفاده قرار می‌گیرد، مس می‌باشد (۴). مصرف مداوم مس توسط انسان منجر به اسهال، استفراغ، دردهای شکمی، بیماری ویلسون (۴)، تغییرات تکروز در 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

**مقدمه**  
فراهم آوردن امکان دسترسی به آب آشامیدنی سالم و بهداشتی به عنوان یک ابزار مهم برای بیوود 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 آبی، فلزات سنگین غیرقابل تجزیه بوده، و تمایل بالایی به تجمع در بدن

جهت (3-amino propyltriethoxysilane) APTES حذف فلز مس از محلول‌های آبی است. در این راستا، تاثیر تغییرات میزان جریان، pH محلول، غلظت اولیه و سایز بیدهای شیشه‌ای بر عملکرد حذف مس از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

### 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 One-Factor at the Time تعیین حجم نمونه، روش بود. برای انجام این پژوهش، ابتدا پایلوتی شامل مخزن محلول ورودی، الکتروپمپ برای تامین فشار، ستون پلگسی‌گلاس و مخزن پساب خروجی ساخته شد (شکل ۱).



شکل ۱. شماتیک از پایلوت مورد استفاده

بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده در یک ستون پلگسی‌گلاس 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 ۱٪ مولار NaOH و HCl تنظیم می‌شد. نمونه‌ها در فواصل زمانی مناسب از خروجی

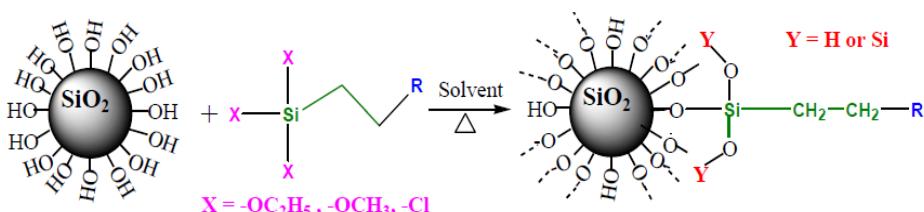
صرف کننده حدود  $1/3 \text{ mg/dm}^3$  گزارش شده است<sup>(۵)</sup>. از این رو لازم است این آلینده‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست حذف شوند. روش‌های زیادی برای جداسازی یون مس از پساب وجود دارد که از آن میان می‌توان به تهشیین شیمیایی<sup>(۶)</sup>، تبادل یون<sup>(۷)</sup>، روش الکتروشیمیایی<sup>(۸)</sup>، اسمز معکوس، جذب<sup>(۹)</sup>، فیلتراسیون غشایی<sup>(۱۰)</sup>، تبخیر<sup>(۱۱)</sup> و انعقاد و لخته‌سازی اشاره کرد<sup>(۱۲)</sup>. کاربرد فرآیندهای تصوفیه متداول نیاز به صرف هزینه و استفاده از مواد شیمیایی دارد. بدین منظور استفاده از فرآیندهای تصوفیه 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<sup>(۱۳)</sup>. از جاذبهای متعددی مثل کربن فعال<sup>(۱۱,۱۴)</sup>، جلک سارگوسوم<sup>(۱۲)</sup>، سبوس<sup>(۱۳)</sup>، آئروژل‌های کربنی<sup>(۱۵)</sup>، پوست<sup>(۱۶)</sup>، چیتوسان<sup>(۱۷)</sup>، پوسته تخم مرغ اصلاح شده<sup>(۱۸)</sup>، نیشکر اصلاح شده<sup>(۷)</sup> و خاکستر فرار<sup>(۱۹)</sup>، برای حذف یون مس از فاضلاب و محیط‌های آبی استفاده شده است. در این پژوهش بیدهای شیشه‌ای به عنوان یک جاذب ارزان قیمت دارند و دارای ویژگی‌های 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<sup>(۲۳-۲۰)</sup>. هدف از این مطالعه بررسی عملکرد بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با اسید کلریدریک و لیگاند

بیدهای شیشه‌ای از محلول اسید کلریدریک (۲ mol/dm<sup>3</sup>) استفاده گردید (۲۴). سپس وزن مخصوص از بیدهای شیشه‌ای به محلول ۱ / ۰ 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.

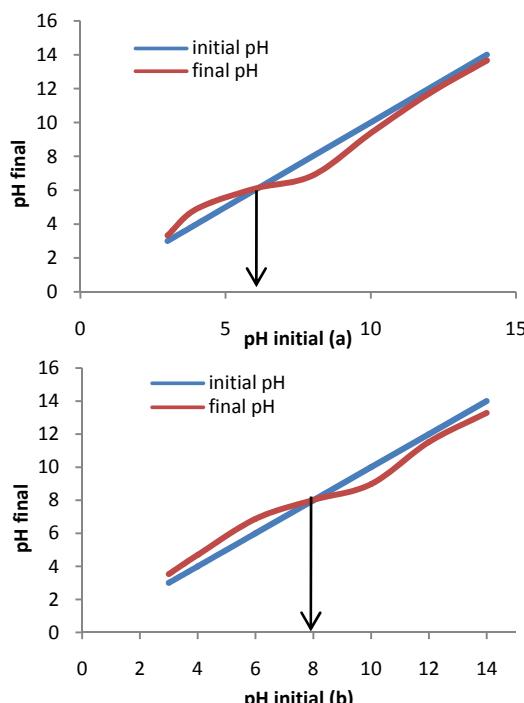
جمع‌آوری و غلظت محلول‌های فلزی موجود در نمونه ورودی و خروجی توسط اسپکترو فتو متر جذب اتمی (مدل ElmerPerkin AAnalyst200) تعیین می‌گردد.

#### روش تهیه جاذب

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



شکل ۲. بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده با لیگاند APTES



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

#### تعیین پتانسیل زتا

برای تعیین پتانسیل زتا از محلول ۱ / ۰ مولار کلریدپتاسیم استفاده شده و pH نمونه‌ها بین ۳ تا ۱۴ تنظیم می‌شد. سپس داخل هر ظرف نمونه ۳۰ ml از محلول ۱ / ۰ مولار کلریدپتاسیم ریخته شده و pH این ظروف به ترتیب روی ۳، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ تنظیم می‌گردد. برای تنظیم pH از محلول ۱ / ۰ مولار HCl و NaOH استفاده شد. در مرحله آخر کار حدود ۵ / ۰ 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.

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 (۲۳-۲۹). 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

+1	0	-1	نماد	متغیر
۹	۶	۳	X <sub>1</sub>	pH محلول
۵-	۳۰	۱۰	X <sub>2</sub>	غلظت اولیه
۶-	۴۵	۳۰	X <sub>3</sub>	میزان جریان
۲۵-	۱۵۰	۵۰	X <sub>4</sub>	سایز بیدهای شیشه‌ای

### 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<sub>1</sub>)، غلظت اولیه (X<sub>2</sub>)، میزان جریان (X<sub>3</sub>) و سایز بیدهای شیشه‌ای (X<sub>4</sub>) در سه سطح حداقل، متوسط و حداکثر به سه صورت ۰، ۱ و ۲ بودند (جدول ۱). تعداد مراحل آزمایش با استفاده از معادله N=2k تعداد K در آن (k-1) + C<sub>0</sub> تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و C<sub>0</sub> تعداد تکرار مراحل آزمایش می‌باشد، تعیین می‌گردد (۲۷، ۲۶). در این مطالعه مجموع کل آزمایشات بر مبنای روش طراحی Box-Behnken

جدول ۲. طراحی آزمایش و نتایج آن

Run	X <sub>1</sub> : pH	X <sub>2</sub> = metal concentration (mg/l)	X <sub>3</sub> = flow rate (ml/min)	X <sub>4</sub> : particle size (μ)	X <sub>5</sub> : 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

						دادمه 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

Pseudo-Second-  
orde ر است 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 مبدأ  $1/k_2 \cdot q_e^2$  به دست می‌آید. سپس از این طریق ثابت‌های مدل محاسبه می‌شود.

### یافته ها و بحث

تأثیر 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 پلاس 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

### مدل‌های سینتیک جذب

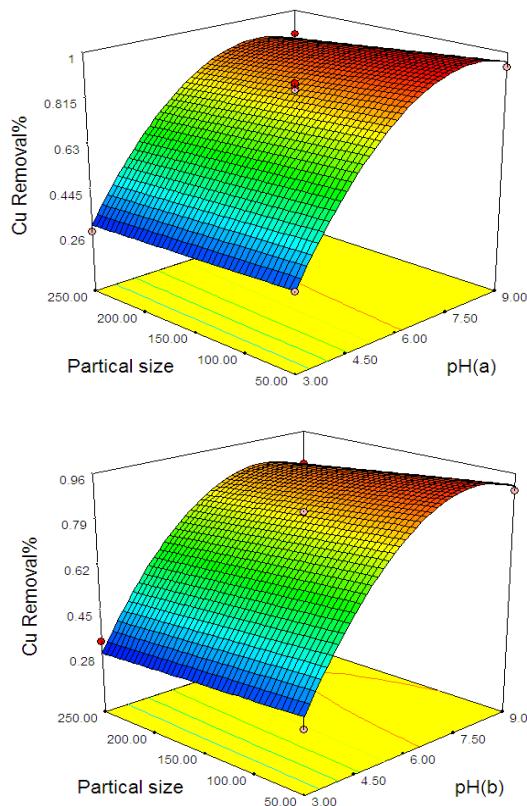
برای انجام مطالعات سینتیکی جذب توسط جاذب مورد مطالعه، غلظت مشخصی (۱۰ میلی گرم بر لیتر) از مس تهیه شده و توسط پمپ به داخل ستون حاوی بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده پمپاژ گردید. pH این محلول بر روی ۷ تنظیم شد. محلول مورد نظر از ستون عبور داده شده و در فواصل زمانی مشخص از خروجی نمونه‌هایی گرفته شد. با استفاده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

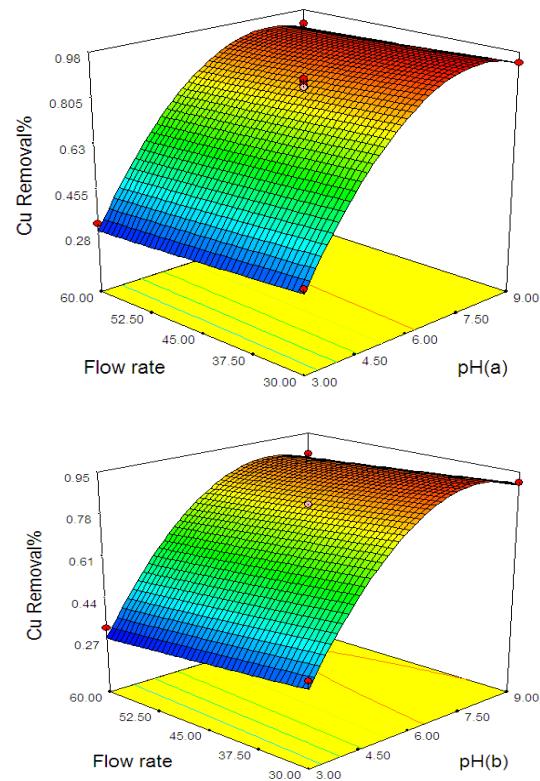
تاثیر سایز بیدهای شیشه‌ای در مرحله دوم آزمایشات، تاثیر سایز بیدهای شیشه‌ای روی جذب یون مس از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵).



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 تبادلات کاتیونی می‌باشند. نتایج مشابهی توسط بنهمیما<sup>۱</sup>

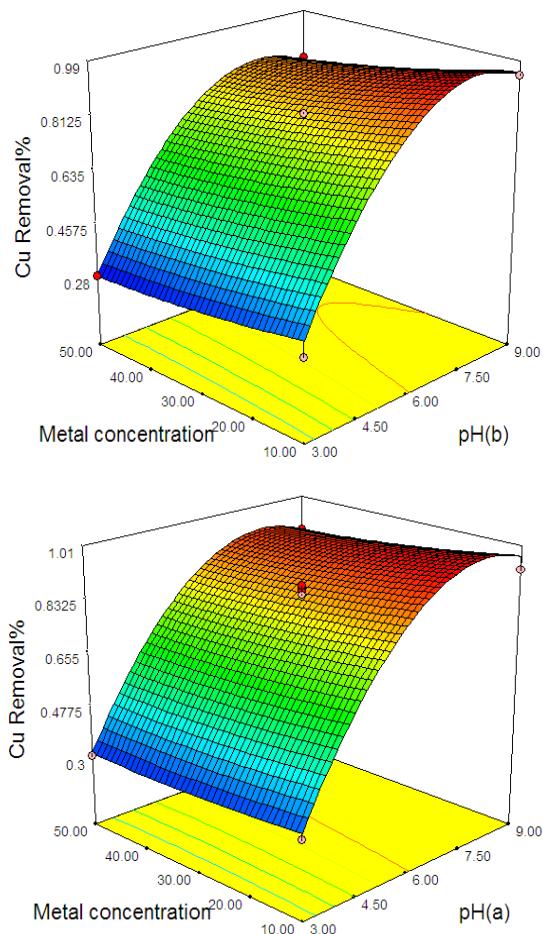
در نتیجه جذب یون‌های فلزی کاهش می‌یابد و با افزایش pH راندمان حذف افزایش می‌یابد. اما در میزان جریان‌های پایین فیلم مایع و لایه مرزی اطراف بیدهای شیشه‌ای کاهش می‌یابد، بنابراین جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد (۳۰، ۳۱). نتایج به دست آمده از مطالعه‌ای که روی حذف مس از آب با استفاده از فیلترهای شن و ماسه اشباع شده و اشباع نشده انجام گرفت، نشان‌دهنده افزایش ظرفیت جذب یون‌های فلزات سنگین با کاهش دبی بود (۴). همچنین در مطالعه‌ای که توسط هان و همکاران روی جذب یون‌های فلزی مس و سرب از محلول‌های آبی در یک ستون با بسترهای ثابت انجام شد، رنج تغییرات میزان جریان از  $\frac{3}{6}$  تا  $\frac{8}{3}$  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 ۶. نمای سه بعدی راندمان حذف یون مس با تغییرات pH و میزان جریان (a: نتایج اصلاح با اسید کلریدریک، b: نتایج اصلاح با لیگاند)

<sup>1</sup> Benhima

اثبت کرد که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد (۱۲). در مطالعه‌ای که توسط مالایراجان<sup>۳</sup> و همکاران روی حذف فلزات سنگین سمی از فاضلاب صنایع توسط فن آوری 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 لیگاند)

**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 شیمایی 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 تیزائوی<sup>۱</sup> 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=۷، اندازه ذرات ۳۸-۶۳ 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 مرتب بیشتر است، بنابراین جذب کاتیون‌ها به غلظت اولیه وابسته است و با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش می‌یابد (۱۴,۳۳).

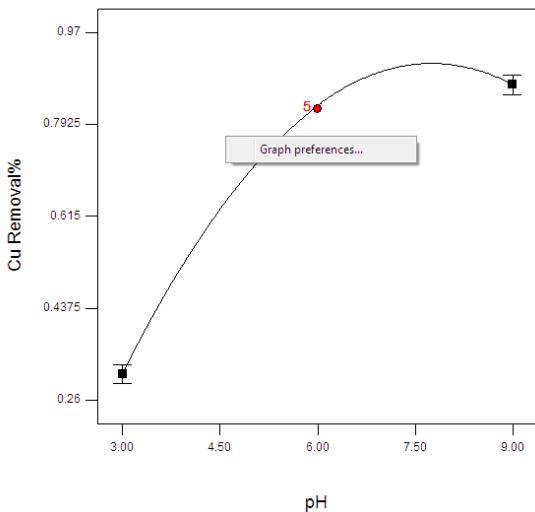
پژوهشی توسط کاتسو<sup>۲</sup> و همکاران روی جذب فلزات سنگین مثل نیکل و روی انجام شد. نتایج آن‌ها

<sup>3</sup> Malairajan

<sup>1</sup> Tizaoui

<sup>2</sup> Katsou

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



شکل ۷. تأثیر pH در حذف مس از محلول‌های آبی توسط بیدهای شیشه‌ای اصلاح شده

#### تجزیه و تحلیل آماری

امروزه از روش RSM جیت 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 مس 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  $R^2$  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 تأثیر pH بر جذب یون مس از محلول‌های آبی در غلظت ۱۰ mg/l، میزان جریان ۳۰ ml/min و سایز بیدهای شیشه‌ای ۳۸-۶۳ میلی‌لتر 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 پروتونه‌شدن گروههای آمین افزایش می‌یابد و میزان جذب یون‌های فلزات سنگین کاهش می‌یابد (۳۵). در مطالعه‌ای که توسط فرزاد کیا و همکاران (۳۶) در 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 با عث 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 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 پیش‌بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش‌بینی می‌باشد. چنانچه این نسبت بیشتر از

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

	proof	f	مقدار	Mean square	df	مجموع مربعات	منع
معنی دار	□/۰...۰۱	۱۶۳/۲۹		.۱۶	۱۹	۲/۹۶	مدل
-	-	-		۹/۵۳۳	۳۸	.۰/۰۳۶	باقي مانده
-	./۰...۰۱	۱۸/۳۱		۱/۱۹	۳۰	.۰/۰۳۶	فقدان برآش
-	-	-		۶/۵	۸	۵/۲	خطای خالص
					۵۲	۲/۹۹	Cor total

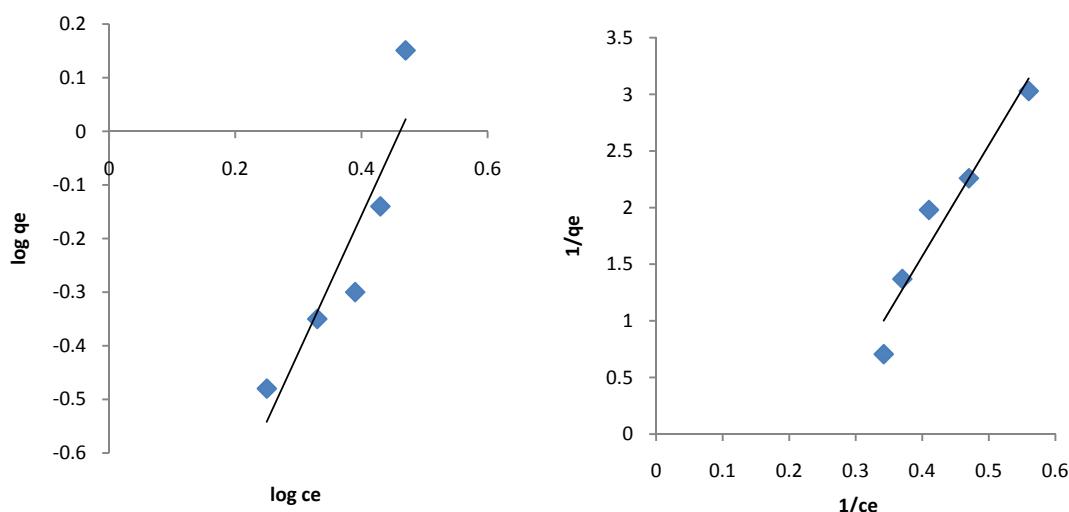
 $R^2 = 0.9879$  $R^2_{adjusted} = 0.9819$ 

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 فرونديج 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 فرونديج استفاده شد. مدل جذب لانگمیر مربوط به جذب تک لیه‌ای است و فرض بر این است که سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی هستند. منحنی مربوط به ایزوترم لانگمیر و فرونديج در شکل ۸



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

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

نوع فلز	ایزوترم لانگمیر	ایزوترم فرونديج	نوع فلز
یون مس	a = .۴۴۵ b = .۲۴۸	R <sup>2</sup> = .۹۳۴۱ K <sub>n</sub> = .۰۶۶ n = .۳۹ R <sup>2</sup> = .۸۳۸۸	

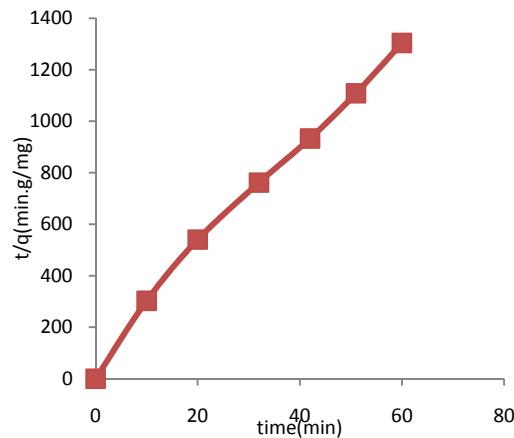
آبی با استفاده از نانوذرات کیتوزان انجام دادند، نیز نتایج مشابهی حاصل گردید (۴۰).

### 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 میکروم و غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج مطالعات ایزووترم در غلظت  $10\text{ mg/l}$  نشان داد که برای جاذب بیدهای شیشه‌ای می‌توان از مدل لانگمیر به عنوان مدل ایزووترم جذب استفاده نمود. داده‌های 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 ارزان‌قیمت و در دسترس در کشور ما می‌باشد.

### آزمایشات جذب سنتیک

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 شبه درجه 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 کیمیک در جذب مس

	نوع	
	pseudo-second-order	pseudo-first order
فلز		
یون	$K_2 = 7/04$	$R^2 = 0/9978$
مس	$qe = 0/48$	$K_1 = 0/009$
		$R^2 = 0/974$

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, Algarni 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<sup>2+</sup> 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, Guilló 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, Chibani 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/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) 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<sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Modified Glass Beads in a Fixed-Bed Column

Torkshavand Z<sup>1,2</sup>, Gholami M\*<sup>3,2</sup>, Farzadkia M<sup>3,2</sup>, Esrafili A<sup>3</sup>, Azari A<sup>4</sup>

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](mailto: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 pH $\geq$ 6, flow rate of 30 ml min<sup>-1</sup>, and a glass beads size of 38-63 $\mu$ . Absorption results indicated that Cu<sup>2+</sup> 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.