



# Copper Cation Removal from Aqueous Solutions Using Carboxymethyl Cellulose/ Itaconic Acid/ Bentonite Composite hydrogel by A Fixed Adsorption Column: Characterization and Kinetic Studies

M. Maleki Taleghani<sup>1</sup>, A. Dadvand Koochi<sup>2\*</sup>

1- M. Sc. in Chemical Engineering, University of Guilan

2- Associate Professor of Chemical Engineering, University of Guilan

Email: dadvand@guilan.ac.ir

## Abstract

*In this study, a composite hydrogel based on carboxymethyl cellulose/itaconic acid/bentonite was prepared using the free radical polymerization method, and the ability of this adsorbent to remove copper (II) ions from an aqueous solution was evaluated using an adsorption column with a fixed bed. The results of infrared Fourier transform spectrometry showed the presence of hydroxyl, carboxylic acid, and bentonite groups in the synthesized hydrogel. Scanning electron microscope micrographs clearly showed the presence of bentonite particles and the adsorption of copper ions by the hydrogel. The maximum equilibrium time and adsorption capacity were obtained at pH=5.5. The effect of the parameters of (1.5, 2 and 3 cm), initial concentration of copper cation (500, 750 and 1000 mg/L) and linear feed speed (3, 5.5 and 8 mL/min) on adsorption capacity and breakthrough time was investigated. The obtained results showed that the maximum equilibrium adsorption capacity (132 mg/g) was obtained at a height of 1.5 cm, an initial concentration of 500 mg/L, and a flow rate of 5.5 mL/min. The maximum and minimum equilibrium time was 204 and 22 minutes, respectively. Three synthetic models (Adams-Bohart, Thomas, BDST) were used to fit the experimental data. Adams-Bohart model and BDST had the best fit with the experimental data.*

Received: 5 August 2024

Accepted: 8 January 2025

Page Number: 48-62

## Keywords:

Adsorption,  
Hydrogel Composite,  
Carboxymethyl Cellulose,  
Itaconic Acid,  
Fixed Bed

## Please Cite this Article Using:

Maleki Taleghani, M., & Dadvand Koochi, A. (2025). Copper Cation Removal from Aqueous Solutions Using Carboxymethyl Cellulose/ Itaconic Acid/ Bentonite Composite hydrogel by A Fixed Adsorption Column: Characterization and Kinetic Studies. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(141), 48-62, [In Persian].



## حذف کاتیون مس از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز / ایتاکونیک اسید / بنتونیت به وسیله یک بستر جذب ثابت: مشخصه‌یابی و مطالعات سینتیک

مریم ملکی طالقانی<sup>۱</sup>، احمد دادوند کوهی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

پیام‌نگار: [dadvand@guilan.ac.ir](mailto:dadvand@guilan.ac.ir)

### چکیده

در این مطالعه، با استفاده از روش پلیمریزاسیون (بَسپارش) رادیکال آزاد هیدروژل کامپوزیتی بر پایه کربوکسی متیل سلولز/ ایتاکونیک اسید/ بنتونیت تهیه شد و در ادامه، توانایی این جاذب برای حذف یون مس (II) از محلول آبی با استفاده از یک ستون جذب بستر ثابت ارزیابی شد. نتایج آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید و بنتونیت را در هیدروژل سنتز شده نشان داد. ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به خوبی حضور ذرات بنتونیت و جذب یون مس را به وسیله هیدروژل نشان داد. بیشترین زمان تعادل و ظرفیت جذب در pH برابر با ۵/۵ به دست آمد. تأثیر مشخصه‌های ارتفاع جاذب (۱/۵، ۲ و ۳ cm)، غلظت اولیه کاتیون مس (۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ mg/L) و سرعت خطی خوراک (۵/۵، ۳ و ۸ mL/min) روی ظرفیت جذب، زمان‌های فرسودگی و تعادل مس بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب تعادلی در ارتفاع ۱/۵ cm، غلظت اولیه ۵۰۰ mg/L و دبی ۵/۵ mL/min برابر ۱۳۲ mg/g به دست آمد. بیشترین و کمترین زمان تعادل به ترتیب ۲۰۴ و ۲۲ دقیقه حاصل شد. از سه مدل سینتیکی (آدامز-بوهارت، توماس، BDST) برای برازش داده‌های تجربی استفاده شد؛ مدل آدامز-بوهارت و BDST بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی نشان دادند.

### کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،  
کامپوزیت،  
کربوکسی متیل سلولز،  
ایتاکونیک اسید،  
بستر ثابت

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۵  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۹  
شماره صفحات: ۴۸ تا ۶۲

\* رشت، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

### استناد به مقاله:

ملکی طالقانی، مریم، و دادوند کوهی، احمد. (۱۴۰۴). حذف کاتیون مس از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز/ ایتاکونیک اسید/ بنتونیت به وسیله یک بستر جذب ثابت: مشخصه‌یابی و مطالعات سینتیک، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۱)، ۴۸-۶۲.

## ۱. مقدمه

آلودگی ناشی از فعالیت‌های صنعتی و انسانی یکی از چالش‌های مهم قرن حاضر است. فلزات سنگین برخلاف دیگر مواد سمی، به دلیل زیست‌تجزیه‌ناپذیری می‌توانند در زنجیره غذایی جمع شوند؛ به عبارت دیگر، این فلزات آلودگی‌های پایداری هستند که بعد از ورود به زیست‌بوم آبی در بافت و اندام آبزیان گردمی‌آیند و به زنجیره غذایی انسان‌ها وارد می‌شوند و مقدار این مواد بیش از حد مجازش افزایش می‌یابد [۱ و ۲]. در میان تمام فلزات سنگین، به یون مس (II) به دلیل ضروری بودن و کاربرد آن در فعالیت‌های مختلف صنعتی (مانند واحدهای آبکاری، معدن، استخراج و چاپ) توجه خاصی شده است [۳]. از سوی دیگر، کاتیون مس یکی از ریزمغذی‌های لازم برای سلامتی انسان است، اگرچه زمانی که غلظت آن از حد مجازش بیشتر شود به عنوان یک ماده سمی و خطرناک به‌شمار می‌رود و غلظت آن ممکن است به بیشتر از  $1000 \text{ mg/L}$  برسد [۴ و ۵]. زمانی که مقدار مس جذب‌شده، از حد مجازش عبور کند می‌تواند باعث آسیب به کلیه و کبد، سرطان، کم‌خونی و حتی مرگ شود. همچنین، می‌تواند برای ریزاندامگان آبی سمی باشد [۶]. بنابراین، سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت مجاز مس در آب را ۲ میلی‌گرم در لیتر توصیه کرده است [۵]. تاکنون روش‌های مختلفی، شامل: ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون، اکسایش، تبادل یون و جذب سطحی بر روی کربن فعال برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته شده است. روش‌های ترسیب شیمیایی در غلظت کم فلزات ( $100-1 \text{ mg/L}$ ) نامؤثر است و در غلظت‌های بالا به‌کار می‌رود و مقادیر زیادی لجن تولید می‌کند. روش‌های تبادل یون و جذب کربن در مقیاس بزرگ خیلی گران است [۷ و ۸].

به‌تازگی، برای غلبه بر محدودیت‌های ذکر شده، توجه ویژه‌ای بر روی هیدروژل‌ها و نانوکامپوزیت‌ها شده است [۹ و ۱۰]. هیدروژل‌ها - به دلیل خصوصیات مناسبی هم‌چون تورم، قیمت مناسب، قابلیت استفاده مجدد و پایداری فیزیکی و شیمیایی - جاذب مناسبی برای حذف فلزات سنگین به‌شمار می‌رود. با افزودن نانوذرات مختلف، مانند: هیدروکسی‌آپاتیت، مونت‌مورلونیت، آتاپولگیت و بتونیت به شبکه پلیمری و برهم‌کنش بین این مواد و تولید نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی‌ساکاریدهای بهبود یافته، خواص هیدروژل‌ها بهتر شده و به‌طور گسترده‌ای در حذف یون‌های فلزی استفاده شده است [۱۱-۱۵].

معمولاً به‌منظور افزایش ظرفیت جذب هیدروژل‌ها در حذف فلزات سنگین، جاذب‌های پلیمری با مونومرهای (تک‌پارها) مختلفی، مانند: اکریل‌آمید، ایتاکونیک‌اسید [۱۶]، اکریل‌آمید و ۲-اکریل‌آمید-۲-متیل-۱-پروپان‌سولفونیک‌اسید [۱۷] کولپلیمریزه یا پیوندزده می‌شوند. این گروه‌ها با داشتن گروه‌های مؤثر در فرایند جذب هم‌چون کربوکسیلات، آمید و سولفونات باعث افزایش مقدار جذب و بازده جذب می‌شود. در بین پلی‌ساکاریدهای مختلف، سلولز و مشتقات آن فراوان‌ترین پلیمر زیستی در طبیعت است که به‌طور گسترده‌ای مشتقات آن به‌منظور حذف فلزات سنگین از پساب به‌کار رفته است. کربوکسی‌متیل‌سلولز به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مشتقات سلولز و با داشتن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در کربوکسی‌متیل‌سلولز می‌تواند به‌عنوان قسمت فعال و کیلیت‌کننده یون‌های فلزی عمل کند [۱۸ و ۱۹]. همچنین، نتایج مطالعات نشان داده است که افزودن خاک رس مانند بنتونیت به ساختار کامپوزیت‌های پلیمری، باعث افزایش مقدار جذب، تورم، استحکام مکانیکی و دمایی هیدروژل می‌شود [۲۰].

از طرف دیگر، فرایندهای جذب به‌صورت ناپیوسته به‌طور گسترده مطالعه شده است، ولی فرایند ناپیوسته تصفیه پساب عموماً به مقیاس کوچک محدود می‌شود و برای مقیاس صنعتی جذب دینامیکی، شامل یک ستون با بستر ثابت برای حذف آلاینده‌های مختلف از محیط‌های آبی مطلوب است [۲۱]. در مقایسه با حالت ناپیوسته، جذب در سیستم‌های پیوسته ستونی به دلیل کاربرد در مقیاس صنعتی بسیار مفید است و می‌تواند حجم زیادی از پساب را با درجه بالایی از دقت تصفیه کند [۲۲-۲۴]. دینامیک جذب در یک ستون با بستر ثابت، یک فرایند پیچیده انتقال جرم و نیازمند به مطالعه تعادل سیستم و سینتیک جذب است. برای ارزیابی عملکرد جذب در عملیات مستمر بستر ثابت، لازم است شرایط عملیاتی مختلف، مانند: عمق بستر، سرعت جریان خطی از بستر و غلظت آلاینده ورودی بررسی شود. این بسترها از لحاظ عملیاتی بسیار ساده و ارزان هستند و به راحتی می‌توان از آن‌ها در مقیاس آزمایشگاهی استفاده کرد. تاکنون مطالعات کمی در زمینه استفاده از هیدروژل‌های پلیمری در ستون‌های جذب انجام شده است [۲۵ و ۲۶].

با توجه به مطالعات در زمینه افزایش بازده، ظرفیت و سرعت جذب، طراحی و توسعه جاذب‌های جدید هنوز ضروری به‌نظر می‌رسد.

حاصل شود. در ادامه، آمونیوم پرسولفات به مقدار ۰/۰۲ گرم به مخلوط پلیمر و بنتونیت اضافه و دما به ۷۰ °C رسانده شد. بعد از ۱۵ دقیقه و تشکیل رادیکال‌های آزاد، دمای مخلوط به ۴۰ °C رسانده شد. در مرحله آخر، مونومر ایتاکونیک‌اسید (۱g) و متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید (۰/۲g) به مخلوط قبلی اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ °C و در حضور نیتروژن عمل اختلاط ادامه یافت. هیدروژل کامپوزیتی به دست آمده به مدت ۳ روز در آب مقطر قرار گرفت تا مونومرهای واکنش‌ن داده از شبکه ژل خارج شود. هیدروژل‌های به دست آمده در هوای آزاد به مدت ۵ الی ۷ روز خشک شد و برای آزمایش‌های جذب در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

### ۲-۳ سامانه آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی (ستون بستر ثابت با جریان پیوسته) که در این تحقیق به کار رفت، شامل قسمت‌های زیر است: یک ستون شیشه‌ای به طول ۲۰ cm و قطر داخلی ۱/۵ cm، و یک عدد نگهدارنده، شامل: توری پلاستیکی به قطر داخلی ۱/۵ cm، پمپ پرستالتیک (Zist Co. model: P466) برای ایجاد جریان یک‌نواخت و پیوسته از محلول، پایه نگهدارنده ستون، مخازن ورودی و خروجی و شلنگ‌های مربوطه برقراری جریان (شکل (۱)). بعد از قرار دادن جاذب در داخل بستر محلول حاوی کاتیون مس به وسیله پمپ از بالا به داخل ستون تزریق شد. برای جلوگیری از خروج جاذب در انتهای ستون از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۵ استفاده شد.

### ۲-۴ دستگاه‌های آنالیز

از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ مدل SRG1100G (شرکت بوم کانادا) برای تعیین گروه‌های عاملی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده و با استفاده از روش KBR pallet استفاده شد. ریخت‌شناسی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده قبل و بعد از جذب با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ایکس XL30 ساخت شرکت فیلیپس هلند انجام شد. دستگاه طیف‌نورسنج (Model: Cary 50 bio UV/Vis spectrophotometer, Varian Inc., Australia) برای تعیین مقدار کاتیون مس در محلول استفاده شد. برای اندازه‌گیری ایزوترم‌های جذب/ واجذب و سطح تماس از تئوری (BET) Brunauer-Emmett-Teller، از دستگاه BELSORP، BEL، MINI ژاپن استفاده شد.

هم‌چنین، استفاده از پلی‌ساکاریدهای ارزان و حاوی گروه‌های فعال یونی و مونومرهای حاوی گروه عاملی کربوکسیل، مانند ایتاکونیک‌اسید می‌تواند باعث افزایش ظرفیت جذب هیدروژل کامپوزیتی مربوطه در محلول‌های آبی شود. هم‌چنین، بنتونیت به‌عنوان یکی از خاک رس‌های فراوان در طبیعت می‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی هیدروژل شود. به‌همین دلیل در این پژوهش کارایی هیدروژل کامپوزیتی پلی‌ساکارید کربوکسی‌متیل سلولز/ ایتاکونیک‌اسید/ بنتونیت برای جذب کاتیون مس به‌صورت پیوسته در یک ستون بستر ثابت از محلول آبی بررسی شد. ابتدا با استفاده از آزمون‌های FTIR، SEM و BET به‌ترتیب گروه‌های عاملی، ریخت‌شناسی و مشخصات سطح و حفره‌های هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده تعیین و سپس، اثر مشخصه‌های مؤثر بر فرایند جذب دینامیکی - مانند غلظت اولیه آلاینده، pH، ارتفاع ستون و دبی جریان - بر روی کارایی حذف کاتیون مس و نمودارهای شکست بررسی شد. در ادامه، داده‌های آزمایشگاهی بر روی مدل‌های مختلف موجود برازش و نتایج بررسی و تحلیل شد.

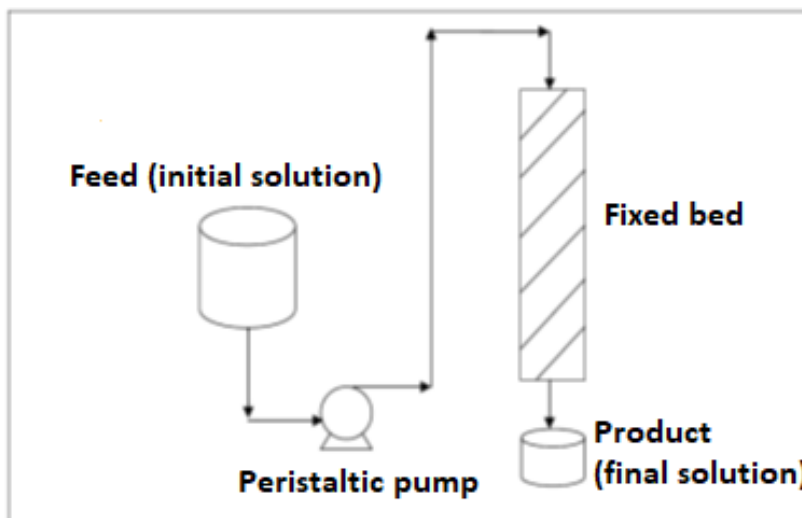
## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲-۱ مواد

کربوکسی‌متیل سلولز از شرکت PDH لهستان (بدرجه خلوص ۹۹/۵٪) تهیه شد. متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید، آمونیوم پرسولفات، کلرید مس دوآبه و آمونیاک از شرکت مرک تهیه شد. بنتونیت از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. هم‌چنین، مونومر ایتاکونیک‌اسید از شرکت Daejoung کره جنوبی تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ مولار HCl و یا NaOH استفاده شد. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

### ۲-۲ سنتز هیدروژل کامپوزیتی

برای تهیه هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی‌متیل سلولز/ ایتاکونیک‌اسید/ بنتونیت از روش پلی‌میریزاسیون رادیکال آزاد استفاده شد [۱۱]. ابتدا کربوکسی‌متیل سلولز (۱g) و ۰/۲g گرم بنتونیت به‌ترتیب در ۵۰ و ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مدت ۶۰ دقیقه و در دمای اتاق همگن شد. سپس، محلول پلیمر و بنتونیت به مدت ۶۰ دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند تا محلول همگنی



شکل ۱. طرحواره سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای آزمایش جذب پیوسته.

Figure 1. Schematic of the laboratory set up used for the continuous adsorption experiment.

## ۲-۵ شرایط آزمایش

تمام آزمایش‌های مربوط به تعیین ظرفیت جذب ستون برای حذف مس در دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  انجام شد. قبل از برقراری جریان محلول خوراک، جریان آب دیونیزه به مدت ۳۰ دقیقه از ستون حاوی جاذب عبور داده شد تا گرد و غبار درون بستر گرفته شود و ستون از نظر ارتفاع، به حالت پایدار برسد. برای بررسی pH و تعیین مقدار بهینه مقادیر ۳، ۴ و ۵/۵ در ارتفاع ۱/۵ cm، غلظت اولیه  $1000\text{ mg/L}$  و دبی جریان  $5/5\text{ mL/min}$  آنالیز شد. لازم به ذکر است که در pH های بالاتر از ۵/۵ رسوب هیدروکسید مس رخ می‌دهد [۱۱]. تأثیر ارتفاع بستر جاذب (۱/۵، ۲ و ۵ cm) روی ظرفیت جذب ستون، با استفاده از  $1/77$ ،  $2/66$  و  $33/53$  گرم از جاذب، در دبی جریان  $5/5\text{ mL/min}$  و غلظت اولیه  $1000\text{ mg/L}$  انجام شد. در ادامه، اثر غلظت اولیه کاتیون مس ( $500$ ،  $750$  و  $1000\text{ mg/L}$ ) روی ظرفیت جذب ستون در دبی جریان  $5/5\text{ mL/min}$  و ارتفاع  $1/5\text{ cm}$  انجام شد. تأثیر دبی جریان روی مقدار ظرفیت جذب و عملکرد ستون با مقادیر ۳، ۵/۵ و  $8\text{ mL/min}$  در غلظت اولیه  $1000\text{ mg/L}$  و ارتفاع  $1/5\text{ cm}$  انجام شد. غلظت محلول خروجی از ستون در زمان‌های مختلف به وسیله دستگاه طیف‌نورسنج و نمودار کالیبره‌بندی از قبل تهیه شده تعیین شد و سپس، منحنی شکست مربوط به هر آزمون ترسیم شد.

## ۲-۶ آنالیز منحنی‌های شکست

با استفاده از منحنی شکست<sup>۱</sup> کارایی هیدروژل کامپوزیتی در جذب کاتیون مس ارزیابی شد. نمودار  $C_t/C_0$  بر حسب زمان به عنوان منحنی شکست شناخته می‌شود.  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت آلاینده در جریان ورودی و خروجی است. در این مطالعه، نقطه شکست و فرسودگی به ترتیب  $C_t/C_0 = 0.1$  و  $C_t/C_0 = 0.9$  تعریف شد. این منحنی ممکن است بر حسب شرایط مختلف انجام آزمایش دارای شیب بسیار تند و یا نسبتاً پهن باشد و در برخی موارد، شکل کشیده‌ای داشته باشد. اگر فرایند جذب خیلی سریع رخ دهد، منحنی شکست به فرم یک خط عمودی ترسیم می‌شود. منحنی شکست، عموماً تابع مشخصات جریان، ستون جذب و سرعت انتقال جرم است [۲۷]. با محاسبه مساحت زیر منحنی غلظت جذب شده  $(C_{ad} = C_0 - C_t)$  بر حسب زمان (min) حداکثر ظرفیت جذب ستون ( $q_{total}$ ) بر حسب میلی‌گرم در یک دبی و غلظت اولیه ثابت با رابطه (۱) به دست می‌آید [۲۸]:

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (1)$$

که در آن  $Q$  و  $A$  به ترتیب کل زمان جریان محلول (min)، دبی حجمی ( $\text{mL/min}$ ) و مساحت زیر منحنی شکست است. ظرفیت تعادلی ستون ( $\text{mg/g}$ ) با رابطه (۲) حساب شد:

1. Breakthrough Curve

مدل BDST یکی از پرکاربردترین مدل‌های سینتیکی برای توصیف جذب سطحی در ستون‌های بستر ثابت است. دو فرض مهم در این مدل عبارت‌است از: (۱) واکنش سطحی بین ماده جذب‌شونده و جایگاه‌های خالی جاذب، میزان جذب را کنترل می‌کند و (۲) مقاومت انتقال جرم درون‌ذره‌ای نسبت به مقاومت فیلم خارجی ناچیز است. در این مدل، رابطه خطی بین زمان فرسودگی و ارتفاع بستر با رابطه (۶) بیان می‌شود [۲۴ و ۳۰]:

$$t = \frac{N_0}{C_0 F} Z - \frac{1}{K_a C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (6)$$

در این معادله،  $F$  سرعت خطی (cm/min)،  $K_a$  ثابت سرعت جذب مدل BDST و  $N_0$  مقدار جذب پیوسته است. برای سادگی می‌توان رابطه (۶) را به فرم رابطه (۷) نشان داد:

$$t = aZ - b \quad (7)$$

$$a = \frac{N_0}{C_0 F} \quad (8)$$

$$b = \frac{1}{K_a C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (9)$$

مقادیر  $K_a$  و  $N_0$  را می‌توان از رسم  $t$  بر حسب  $Z$  به دست آورد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ هیدروژل کامپوزیتی قبل و بعد از جذب در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک ارتعاش کششی O-H در گستره  $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک ظاهر شده در  $1640 \text{ cm}^{-1}$  و  $1730 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید (-COOH) مونومر ایتاکونیک اسید است. ارتعاش خمشی C-H گروه‌های -CH، -CH<sub>2</sub> و -CH<sub>3</sub> و ارتعاش کششی S=O آمونوم پرسولفات در طول موج  $1420 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی C-O در طول موج  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین، طول موج‌های ظاهر شده در  $530$  و  $462 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به مد خمشی چهاروجهی Si-O-Al و Si-O-Mg است که نشانگر حضور ذرات خاک رس بنتونیت در ترکیب هیدروژل کامپوزیتی

$$q_{eq(\text{exp})} = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (2)$$

$m$  جرم جاذب خشک (g) است. کل یون‌های فلزی فرستاده شده به ستون (mg) نیز از رابطه (۳) به دست آمد [۳]:

$$W_{\text{total}} = \frac{C_0 Q_{\text{total}}}{1000} \quad (3)$$

#### ۲-۶-۱ مدل سازی منحنی شکست

در این تحقیق، برای مدل سازی فرایند جذب در ستون بستر ثابت و توصیف منحنی شکست از مدل‌های ریاضی توماس<sup>۱</sup>، BDST<sup>۲</sup> و آدامز-بوهارت<sup>۳</sup> استفاده شد. مدل آدامز-بوهارت به عنوان یک مدل بر پایه تئوری جذب سطحی، عموماً برای توصیف ناحیه ابتدایی منحنی شکست مناسب است. فرم خطی این مدل به صورت رابطه (۴) است [۲۹]:

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} \right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \left( \frac{Z}{F} \right) \quad (4)$$

که در آن  $K_{AB}$  ( $\frac{L}{\text{mg} \cdot \text{min}}$ ) ثابت سینتیکی،  $F$  (cm/min) دبی خطی،  $Z$  (cm) ارتفاع بستر،  $N_0$  ( $\frac{\text{mg}}{L}$ ) غلظت اشباع و  $t$  (min) زمان است. مقادیر  $K_{AB}$  و  $N_0$  از رگرسیون خطی  $\ln \left( \frac{C_0}{C_t} \right)$  بر حسب  $t$  به دست می‌آید.

برای بررسی عملکرد و تعیین سازوکار جذب در بسترهای جذب ثابت، بیشتر از مدل توماس با فرض جریان پلاگ در داخل بستر استفاده می‌شود. این مدل از سینتیک مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. فرم خطی سازی شده مدل توماس به صورت رابطه (۵) بیان می‌شود [۳۰]:

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (5)$$

که  $K_{Th}$  ( $\frac{\text{mL}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$ ) ثابت مدل توماس،  $Q$  دبی حجمی (mL/min)،  $q_0$  ( $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ) ظرفیت تعادلی ستون،  $m$  (mg) جرم جاذب خشک و  $t$  (min) زمان است. مقادیر  $K_{Th}$  و  $q_0$  را می‌توان از راه رگرسیون خطی  $\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right)$  بر حسب  $t$  به دست آورد.

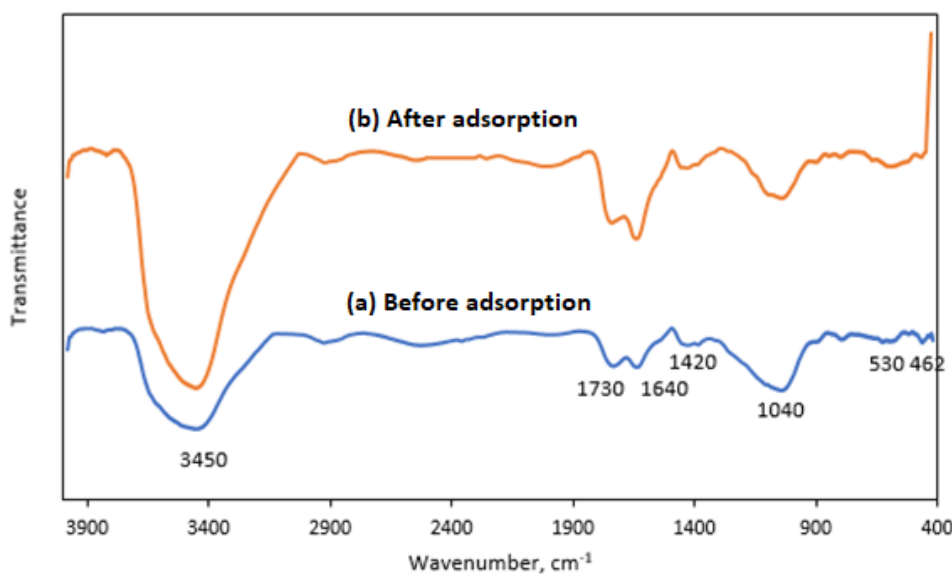
1. Thomas
2. Bed-Depth / Service Time
3. Adams- Bohart

جاذب سنتز شده در شکل (۳) نشان داده شده است. به دلیل اتصالات عرضی ایجاد شده بین زنجیره‌های پلیمر و مونومر و همچنین حضور ذرات بنتونیت (دایره‌های سرخ‌رنگ در شکل (۳-a))، سطح جاذب را به فرم ناهمگن و به صورت یک ماتریس به هم پیوسته و دارای خلل و فرج نشان می‌دهد (شکل (۳-b)). بعد از جذب تعداد منافذ بسیار کم شده که ممکن است به دلیل جذب کاتیون‌های مس به وسیله جایگاه‌های اتصال کامپوزیت باشد (شکل (۳-b)) [۱۰ و ۳۳].

است [۳۲ و ۳۱ و ۱۵]. افزایش شدت پیک کربوکسیلات نشان‌دهنده نقش این گروه عاملی در جذب کاتیون مس است. همچنین، تغییر شدت و پهنای ارتعاش کششی O-H به خوبی درگیر شدن گروه‌های هیدروژل را به یون‌های مس تأیید می‌کند [۱۱]. از سوی دیگر پیک جدیدی بعد از جذب مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده جذب سطحی و عدم واکنش شیمیایی کاتیون مس با هیدروژل است.

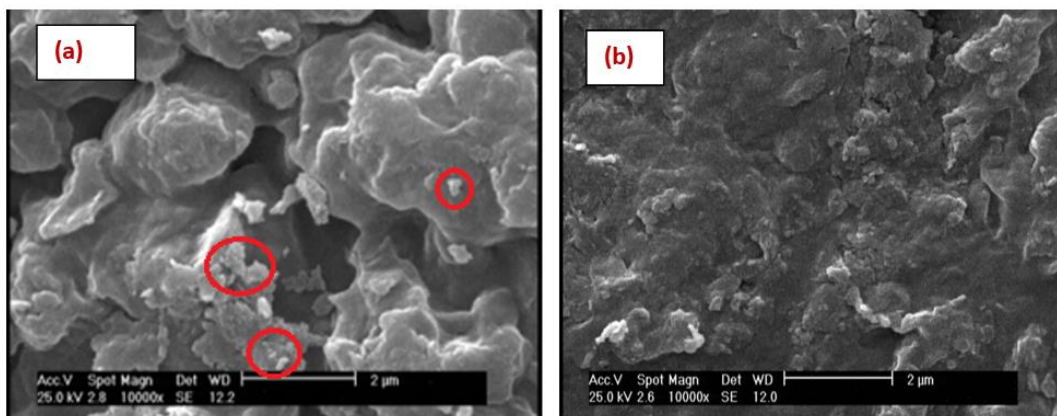
### ۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل (۳) تصویر ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی



شکل ۲. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ هیدروژل (a) قبل از جذب و (b) بعد از جذب.

Figure 2. FTIR spectra of hydrogel (a) before adsorption and (b) after adsorption.



شکل ۳. ریزنگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی هیدروژل (a) قبل و (b) بعد از جذب.

Figure 3. SEM micrographs of a hydrogel (a) before adsorption and (b) after adsorption.

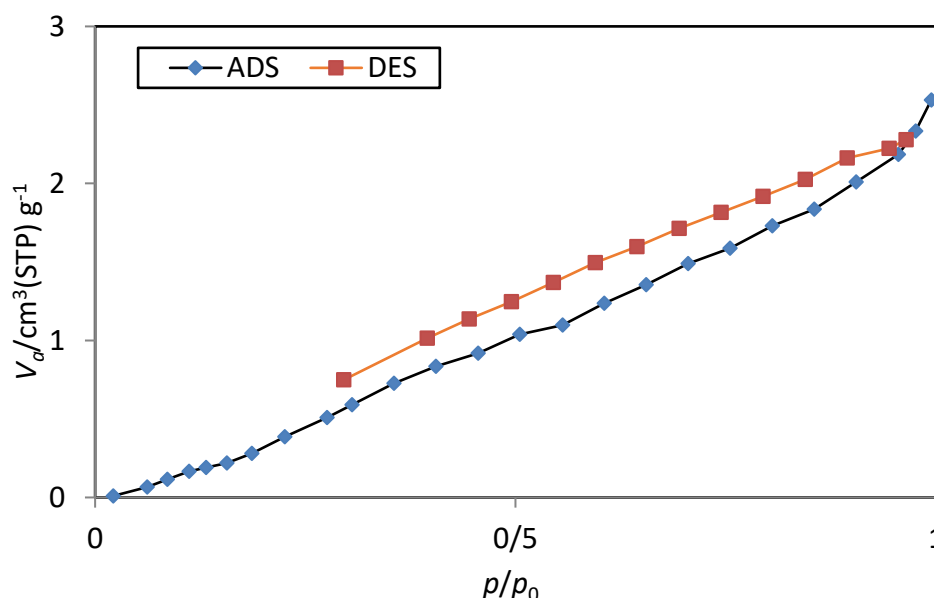
هیدروکسیل جاذب به فرم پروتونه درآمده و در نتیجه، در محیط‌های اسیدی از توانایی جذب آن‌ها کاسته می‌شود [۳۰ و ۱۱]. هم‌چنین، برای تحلیل توانایی جاذب در جذب یون‌های مثبت و منفی می‌توان از نقطه بار صفر جاذب ( $pH_{pzc}$ ) استفاده کرد. برای تعیین  $pH_{pzc}$  (که در آن بار سطحی مثبت و منفی سطح جاذب با هم برابر می‌شوند) از محلول ۰/۰۱ مولار NaCl استفاده شد. ابتدا محلول‌هایی در محدوده  $pH$  ۳ تا ۱۱ تهیه و سپس، ۰/۱ گرم از جاذب خشک سنتز شده به هر کدام از محلول‌ها اضافه شد و محلول‌ها ۴۸ ساعت دور از نور نگهداری شدند. در پایان، نمودار  $pH$  اولیه محلول نسبت به  $pH$  نهایی ترسیم شد (شکل (۶)). سطح جاذب در  $pH$ های کمتر از  $pH_{pzc}$  دارای بار مثبت و در  $pH$ های بیشتر از  $pH_{pzc}$  دارای بار منفی است [۱۵]. در این پژوهش،  $pH_{pzc}$  برابر با ۷/۴ به دست آمد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش  $pH$  توانایی جاذب برای جذب کاتیون‌های فلزی افزایش می‌یابد. باتوجه به مطالب ارائه شده در قسمت‌های قبل (آنالیز FTIR و  $pH$ ) سازوکار جذب کاتیون مس با هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده در شکل (۷) نشان داده شده است. برای افزایش کارایی ستون جذب آزمایش‌های بعدی در  $pH=5/5$  انجام شد.

### ۳-۳ آنالیز BET

نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به وسیله جاذب سنتز شده در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودار جذب و واجذب از نوع IV طبقه‌بندی IUPAC پیروی می‌کند که نشان‌دهنده حضور حفره‌ها در ابعاد مزو است [۱۵]. با استفاده از تجزیه و تحلیل BET سطح تماس، میانگین قطر حفره و حجم کل حفره‌ها به ترتیب  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $1/39 \text{ nm}$  و  $0.038 \text{ cm}^3/\text{g}$  به دست آمد. مساحت سطح به دست آمده با مقادیر گزارش شده هیدروژل‌های کامپوزیتی دیگر مطابقت خوبی دارد [۱۵ و ۱۴].

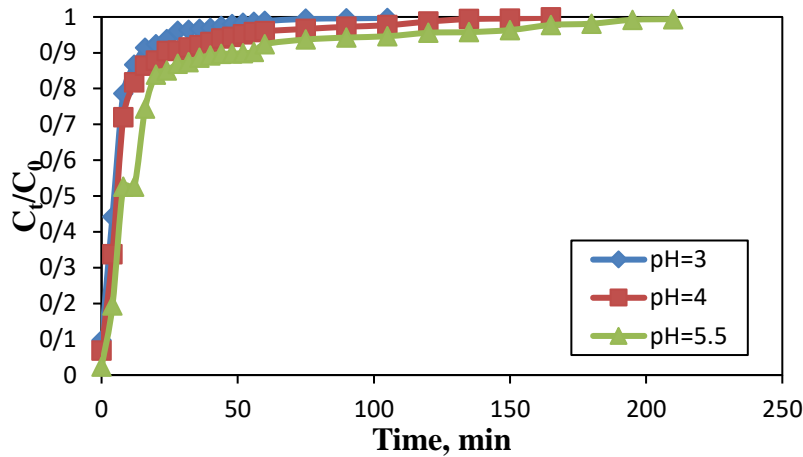
### ۳-۴ اثر مشخصه‌های مختلف روی منحنی شکست

اثر  $pH$  اولیه محلول (شکل (۵)) نشان می‌دهد که با افزایش  $pH$  از ۳ به ۵/۵ منحنی‌های شکست از چپ به راست جابه‌جایی می‌شوند که بیانگر افزایش زمان فرسودگی و ظرفیت جذب ستون است. در شرایط اسیدی، یون‌های  $H^+$  با یون‌های  $Cu^{2+}$  بر روی جایگاه‌های اتصال دارای بار منفی روی سطح جاذب رقابت می‌کنند و از طرفی، در محیط‌های اسیدی گروه‌های کربوکسیلات ایتاکونیک اسید و



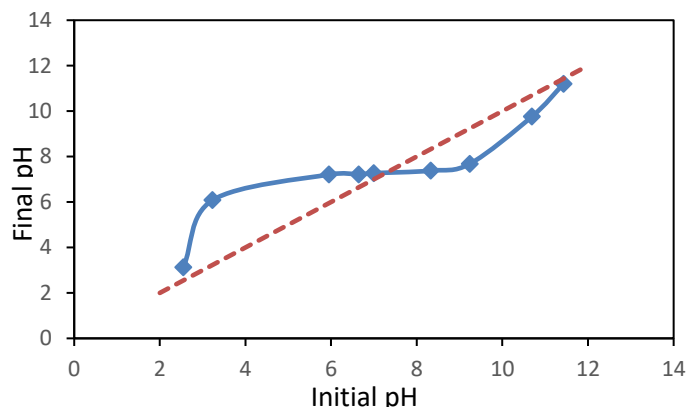
شکل ۴. ایزوترم جذب-دفع نیتروژن هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده.

Figure 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of synthesized composite hydrogel.



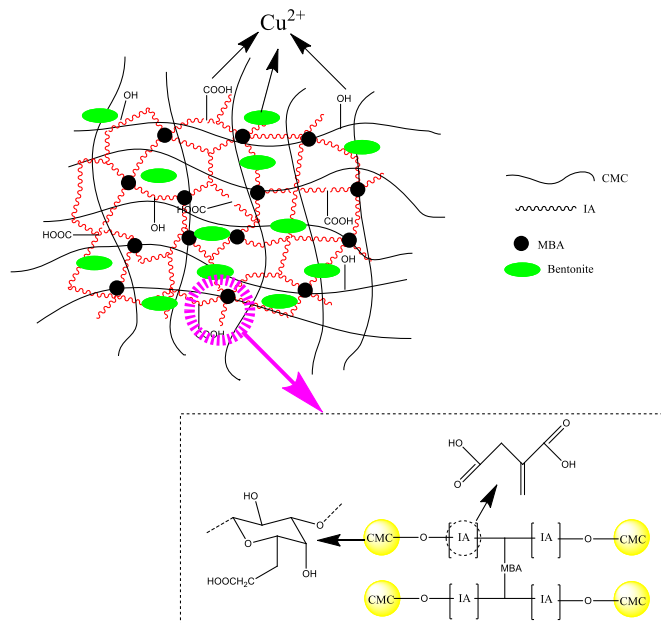
شکل ۵. اثر pH اولیه محلول روی منحنی شکست (ارتفاع بستر ۱/۵ cm و دبی جریان ۵/۵ mL/min و غلظت اولیه ۱۰۰۰ mg/l).

Figure 5. Effect of initial pH on the breakthrough curve ( $Z=1.5$  cm,  $C_0=1000$  mg/L and  $Q=5.5$  mL/min).



شکل ۶.  $pH_{pzc}$  برای هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده.

Figure 6.  $pH_{pzc}$  of synthesized composite hydrogel.



شکل ۷. سازوکار جذب با هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز - ایتاکنیک اسید - بنتونیت.

Figure 7. Adsorption mechanism by carboxymethyl cellulose-itaconic acid-bentonite hydrogel composite.

دیگر، در دبی‌های بالا، آشفتنگی فیلم نفوذ مایع اطراف جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه، چسبندگی کاتیون‌های مس روی سطح جاذب کاهش می‌یابد و بنابراین، ظرفیت جذب بستر کاهش می‌یابد [۲۶ و ۳]. در شکل (۹) تصاویر جذب کاتیون مس در ستون جذب در زمان‌های مختلف به وسیله هیدروژل سنتز شده نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که منطقه انتقال جرم با گذشت زمان بیشتر و سرانجام، کامل می‌شود. علت افزایش ارتفاع بستر در حین جذب تورم هیدروژل است.

### ۳-۵ مدل‌های سینتیکی

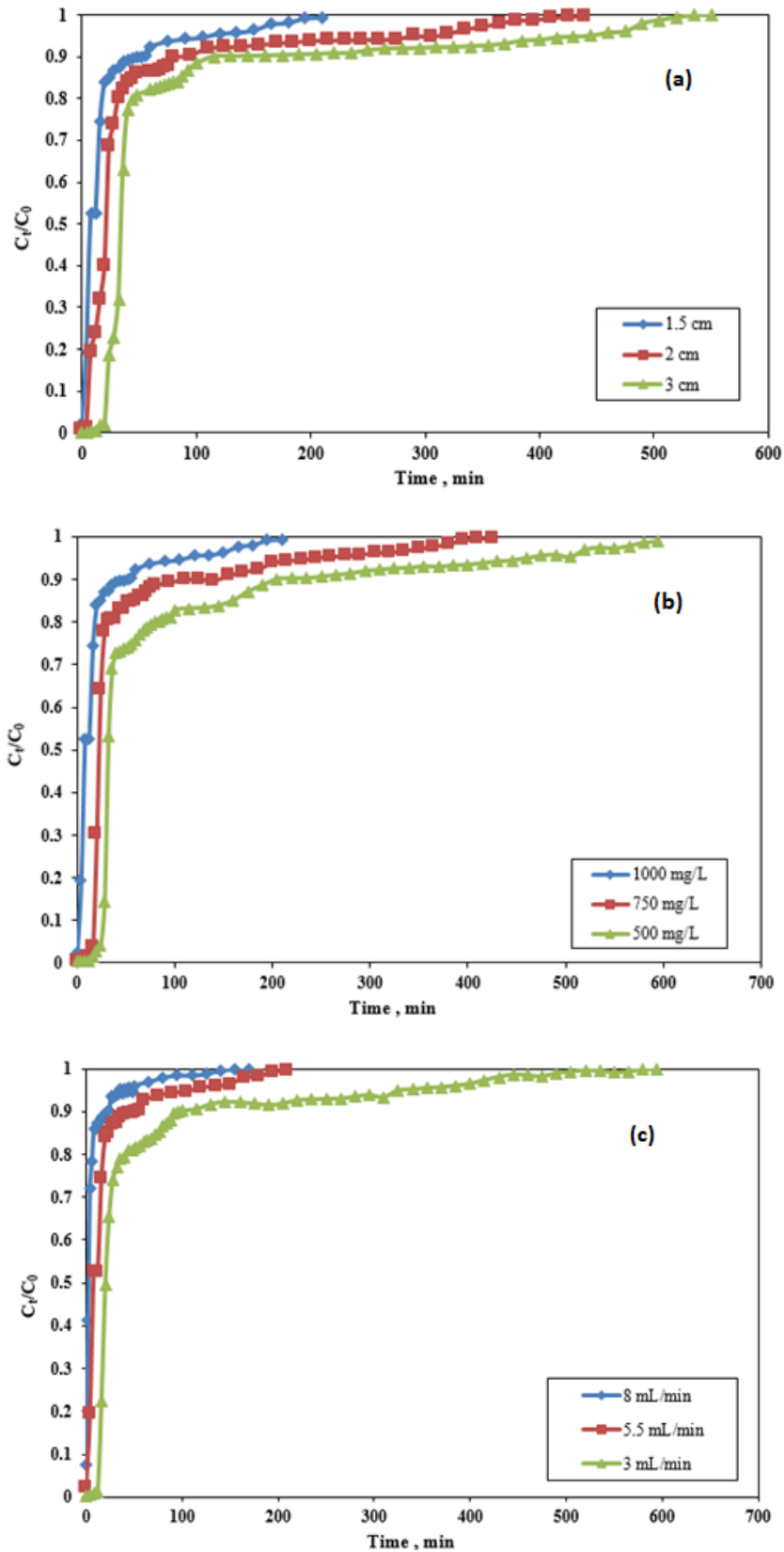
نتایج برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های آدامز-بوهارت، توماس و BDST به ترتیب در جدول (۲)، (۳) و (۴) آورده شده است. چنان که در جدول (۲) مشاهده می‌شود با افزایش ارتفاع بستر و کاهش غلظت اولیه و دبی جریان، مقدار  $N_0$  افزایش پیدا کرده است [۳۵]. ضریب انتقال جرم ( $K_{AB}$ ) با افزایش ارتفاع و غلظت اولیه خوراک و کاهش دبی جریان کاهش پیدا کرده است که نشان می‌دهد سینتیک کلی به وسیله انتقال خارجی کنترل می‌شود. با توجه به مقادیر ضریب رگرسیون مدل‌های مختلف، می‌توان نتیجه گرفت که ناحیه ابتدایی منحنی‌های شکست به خوبی به وسیله مدل آدامز-بوهارت برازش شده است. مدل توماس، تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی نداشت و در نتیجه، فرض جریان پلاگ در داخل بستر صدق نمی‌کند و پراکندگی محوری در بستر وجود دارد و قابل چشم‌پوشی نیست [۲۳]. به طور کلی، جذب سطحی در یک بستر ثابت تابع مقاومت انتقال جرم فیلم مایع، نفوذ درون ذره‌ای و پراکندگی محوری است. در دبی‌های بالا، مقاومت

در ادامه، تأثیر ارتفاع بستر، غلظت ورودی و سرعت جریان ورودی روی ظرفیت تعادلی ستون و کل یون‌های فلزی فرستاده شده به ستون در جدول (۱) آورده شده است. همچنین، تأثیر ارتفاع بستر روی منحنی شکست در شکل (۸-a) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع بستر جذب، زمان فرسودگی و ظرفیت جذب افزایش یافته است. افزایش ارتفاع بستر به دلیل افزایش مقدار جاذب داخل ستون است. بنابراین، جایگاه‌های اتصال بیشتری در اختیار کاتیون مس قرار می‌گیرد و ظرفیت جذب بیشتر می‌شود. با کاهش ارتفاع بستر پراکندگی محوری مکانیسم حاکم بر انتقال جرم خواهد بود و در نتیجه، زمان کافی برای نفوذ کاتیون‌های مس وجود نخواهد داشت و زمان فرسودگی کاهش پیدامی‌کند [۳۴]. تأثیر غلظت اولیه خوراک به بستر روی منحنی شکست در شکل (۸-b) ترسیم شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه محلول خوراک ورودی، زمان فرسودگی و ظرفیت جذب بستر کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالا، بستر خیلی زود اشباع می‌شود و فرسودگی به سرعت فرامی‌رسد و در نتیجه، تمام جایگاه‌های فعال جاذب پر نمی‌شود و ظرفیت جذب کاهش پیدامی‌کند [۳۰]. از سوی دیگر، کاهش غلظت اولیه محلول ورودی باعث کاهش نیروی محرکه انتقال جرم بین جاذب و جذب‌شوند می‌شود و در نتیجه، زمان فرسودگی افزایش پیدامی‌کند [۲۳]. منحنی شکست مربوط به اثر سرعت جریان ورودی در شکل (۸-c) نشان داده شده است. افزایش دبی جریان، باعث افزایش شیب منحنی شکست و در نتیجه، کاهش زمان فرسودگی و ظرفیت جذب بستر می‌شود. از یک طرف، با کاهش دبی جریان، زمان کافی برای نفوذ کاتیون به درون منافذ جاذب وجود دارد و بنابراین، ظرفیت جذب بستر افزایش یافته است. از طرف

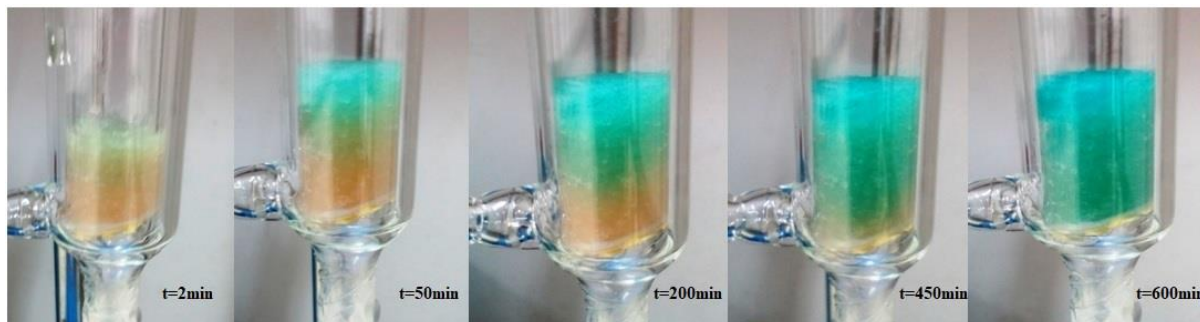
جدول ۱. مشخصه‌های ستون جذب (ارتفاع بستر، غلظت یون مس ورودی و سرعت جریان).

Table 1. Adsorption column parameters (bed height, copper ion concentration and flow rate).

Z(cm)	Q (mL/min)	$C_0$ (mg/L)	$t_b$ (min)	$t_c$ (min)	$q_{total}$ (mg)	$q_{eq}$ (mg/g)	$W_{total}$ (mg)
1.5	5.5	1000	2	53	112	63	291
2	5.5	1000	6	86	248	93	473
3	5.5	1000	22	115	403	114	632
1.5	5.5	750	17	125	204	116	516
1.5	5.5	500	26	204	234	132	561
1.5	3	1000	14	99	167	94	267
1.5	8	1000	<1	22	67	38	176



شکل ۸. تأثیر (a) ارتفاع بستر (b) غلظت اولیه و (c) سرعت جریان ورودی روی منحنی شکست.  
Figure 8. Effect of a) bed height b) initial concentration and c) inlet flow velocity on the breakthrough curve.



شکل ۹. تصاویر جذب کاتیون مس در ستون جذب در زمان‌های مختلف ( $Q=3\text{ mL/min}$ ,  $Z=1.5\text{ cm}$ ,  $C_0=1000\text{ mg/L}$ ).

Figure 9. Images of copper cation adsorption in the absorption column at different times ( $Q=3\text{ mL/min}$ ,  $Z=1.5\text{ cm}$ ,  $C_0=1000\text{ mg/L}$ ).

افزایش مقدار جذب به ترتیب افزایش و کاهش پیدا کرده است. در جدول (۵) مقایسه‌ای بین ظرفیت جذب سنتز شده با جذب‌های دیگر انجام شده است. با توجه به مقادیر سایر جذب‌ها، هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده نشان‌دهنده ظرفیت جذب مناسب و امیدوارکننده‌ای برای کاتیون مس در یک ستون جذب است [۲۳ و ۳۰].

فیلیم مایع کم می‌شود، یون‌های مس به سرعت به سطح جذب می‌رسد و در نتیجه، منجر به اشباع سریع می‌شود (مقدار  $q_0$  با افزایش دبی جریان کاهش پیدا کرده است). مقادیر به دست آمده از برآزش داده‌های آزمایشگاهی با مدل BDST در جدول (۴) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر ضرایب رگرسیون، مدل BDST بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. مقدار  $K_a$  و  $N_0$  با

جدول ۲. مشخصه‌های آدامز-بوهارت در شرایط مختلف با استفاده از تحلیل رگرسیون خطی.

Table 2. Adams-Bohart parameters at different conditions using linear regression analysis.

Z(cm)	Q(mL/min)	$C_0$ (mg/L)	$K_{AB} \times 10^4$ (L/mg min)	$N_0 \times 10^{-4}$ (mg/L)	$R^2$
1.5	5.5	1000	3.8	1.94	0.9585
2	5.5	1000	2.3	4.54	0.9253
3	5.5	1000	1.78	7.9	0.9523
1.5	5.5	750	2.79	4.15	0.9311
1.5	5.5	500	3.2	4.47	0.9309
1.5	3	1000	2.8	2.57	0.9736
1.5	8	1000	5.6	1.29	0.9219

جدول ۳. مشخصه‌های توماس در شرایط مختلف با استفاده از تحلیل رگرسیون خطی.

Table 3. Thomas parameters at different conditions using linear regression analysis.

Z(cm)	Q(mL/min)	$C_0$ (mg/L)	$K_{th} \times 10^4$ (mL/min mg)	$q_0 \times 10^{-4}$ (mg/g)	$R^2$
1.5	5.5	1000	0.7	7.8	0.6409
2	5.5	1000	0.6	18	0.6375
3	5.5	1000	0.7	34	0.7461
1.5	5.5	750	0.81	24	0.7095
1.5	5.5	500	0.67	20	0.613
1.5	3	1000	0.4	10.32	0.6166
1.5	8	1000	1.2	1.36	0.6112

جدول ۴. ثابت‌های حساب‌شده مدل BDST برای جذب  $\text{Cu}^{2+}$ .

Table 4. Calculated constants of BDST model for the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ .

$C_t/C_0$	a(min/cm)	b(min)	$K_a \times 10^5$ (L/mg min)	$N_0 \times 10^{-4}$ (mg/L)	$R^2$
0.2	14.286	18.286	7.5	4.4	0.9893
0.4	17.286	17.786	2.28	5.3	0.9559
0.6	18.286	-4.7143	0.5	5.6	0.9935

جدول ۵. مقایسه حداکثر ظرفیت هیدروژل کامپوزیتی کربوکسی‌متیل سلولز- ایتاکنیک اسید- بنتونیت با جاذب‌های دیگر.

Table 5. Comparison of the maximum adsorption capacity based on Langmuir isotherm of similar adsorbents.

Reference	Experiment Conditions	$q_{eq}$ (mg/g)	Adsorbent
[36]	$\begin{cases} z = 15 \text{ cm} \\ Q = 5.4 \text{ mL/min} \\ C_0 = 20 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 5.5 \end{cases}$	21.7	Zeolite/Cellulose Acetate Blend Fiber
[30]	$\begin{cases} z = 11 \text{ cm} \\ Q = 8 \text{ mL/min} \\ C_0 = 60 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 4 \end{cases}$	16.2	Iron Oxide-Coated Zeolite
[34]	$\begin{cases} z = 2.3 \text{ cm} \\ Q = 0.2 \text{ mL/min} \\ C_0 = 500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 4 \end{cases}$	26.52	Chitosan Immobilized on Bentonite
[26]	$\begin{cases} z = 13 \text{ cm} \\ Q = 3 \text{ mL/min} \\ C_0 = 30 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 5 \end{cases}$	35.66	Cellulose-g-Hydroxyapatite Granules
[6]	$\begin{cases} z = 3 \text{ cm} \\ Q = 2 \text{ mL/min} \\ C_0 = 100 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 5.5 \end{cases}$	28.6	Activated Carbon Derived from Sewage Sludge
Present Work	$\begin{cases} z = 1.5 \text{ cm} \\ Q = 5.5 \text{ mL/min} \\ C_0 = 500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \text{pH} = 5.5 \end{cases}$	132	Carboxymethyl Cellulose/Itaconic Acid/Bentonite Hydrogel

کاتیون مس و ارتفاع بستر وابسته است. نتایج نشان داد که افزایش pH تا ۵/۵ بیشترین ظرفیت جذب و زمان تعادل را ارائه می‌کند. همچنین، بیشترین و کمترین مقدار جذب کاتیون مس به ترتیب ۱۳۲ و ۳۸ mg/g در شرایط  $Z=1.5 \text{ cm}$ ,  $Q=5.5 \text{ mL/min}$ ,  $C_0=500 \text{ mg/L}$  و  $Z=1.5 \text{ cm}$ ,  $Q=8 \text{ mL/min}$ ,  $C_0=1000 \text{ mg/L}$  به دست آمد. نمودارهای شکست با استفاده از مدل‌های مختلف مدل‌سازی شد و نتایج نشان داد که مدل آدامز- بوهارت و BDST عملکرد مطلوب‌تری با داده‌های آزمایشگاهی دارند. مقایسه بین ظرفیت جذب حداکثر جاذب سنتز شده با جاذب‌های دیگر نشان‌دهنده عملکرد مناسب آن بود.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، هیدروژل کامپوزیتی بر پایه پلی‌ساکارید کربوکسی‌متیل سلولز، مونومر (تک‌پار) ایتاکنیک اسید و خاک رس بنتونیت با روش پلیمریزاسیون (بسپارش) رادیکال آزاد سنتز شد و در ادامه، پس از مشخصه‌یابی، برای ارزیابی عملکرد ستون بستر ثابت حذف Cu (II) از محلول آبی استفاده شد. نتایج SEM، FTIR و BET نشان داد که هیدروژل سنتز شده، می‌تواند یک جاذب مؤثر برای حذف مس (II) از محلول آبی باشد. گروه‌های عامل هیدروکسیل، کربوکسیلات بیشترین تأثیر را در سازوکار جذب هیدروژل کامپوزیتی داشتند. مطالعات جذب نشان داد که مقدار زمان فرسودگی و مقدار کل جذب به شدت به دبی خوراک، غلظت اولیه

- [1] Pawar, R. R., Lalhmunsiam, Ingole, P. G., & Lee, S. M. (2020). Use of activated bentonite-alginate composite beads for efficient removal of toxic Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions from aquatic environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 3145–3154. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.130>
- [2] Ahmadifar, Z., & Davvand Koohi, A. (2018). Characterization, preparation, and uses of nanomagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> impregnated onto fish scale as more efficient adsorbent for Cu<sup>2+</sup> ion adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(20), 19687–19700. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2058-3>
- [3] Marszałek, A., & Puszczalo, E. (2023). Removal of copper and lead ions from rainwater with an alginate-bentonite composite: batch and column studies. *Desalination and Water Treatment*, 311, 100–110. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29969>
- [4] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- [5] Sadat, R., Cata, N. M., Bazan, C., Zendejboudi, S., & Albayati, T. M. (2023). Heliyon Adsorption of copper from water using TiO<sub>2</sub> -modified activated carbon derived from orange peels and date seeds: Response surface methodology optimization. *Heliyon*, 9(11), e21420. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21420>
- [6] Al-mahbashi, N., Kutty, S. R. M., Jagaba, A. H., Al-nini, A., Ali, M., Saeed, A. A. H., Ghaleb, A. A. S., & Rathnayake, U. (2022). Column study for adsorption of copper and cadmium using activated carbon derived from sewage sludge. *Advances in Civil Engineering*, 2022, ID 3590462. <https://doi.org/10.1155/2022/3590462>
- [7] Liu, Y., Wang, H., Cui, Y., & Chen, N. (2023). Removal of copper ions from wastewater: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(5), 3885.
- [8] Moradi Zadeh, A. and Malek Mohammadi, M. M. (2023). Use of turnip peel bioadsorbent to remove chromium (VI) from water. *Iranian Chemical Engineering Journal*, in press. In Persian. <https://doi.org/10.22034/ijche.2023.406957.1333>
- [9] Tang, S., Yang, J., Lin, L., Peng, K., Chen, Y., Jin, S., & Yao, W. (2020). Construction of physically crosslinked chitosan / sodium alginate / calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124728. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124728>
- [10] Alimohammadzadeh, A., & Davvand Koohi, A. (2018). Synthesis of Xanthan/Itaconic Acid/Clay Composite and Its Structural Analysis and Performance on Copper (II) Ions Adsorption from Aqueous Solution. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*, 37(4), 89–108, [In Persian].
- [11] Jalali, M. A., Davvand Koohi, A., & Sheykhan, M. (2016). Experimental study of the removal of copper ions using hydrogels of xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite: kinetic and equilibrium study. *Carbohydrate Polymers*, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.033>
- [12] Zhu, H., Chen, S., & Luo, Y. (2023). Adsorption mechanisms of hydrogels for heavy metal and organic dyes removal: A short review. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, 100552. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100552>
- [13] Mohafezatkar Gohari, R., Safarnia, M., Davvand Koohi, A., & Baghban Salehi, M. (2022). Adsorptive removal of cationic dye by synthesized sustainable xanthan gum-g p(AMPS-co-AAm) hydrogel from aqueous media: Optimization by RSM-CCD model. *Chemical Engineering Research and Design*, 188, 714–728. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.028>
- [14] Jourbonyan, M., Safarnia, M., Raji, F., & Koohi, A. D. (2023). Magnetic sodium alginate / hydroxyapatite nanocomposite as an efficient biosorbent for rapid adsorption of methylene blue. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 40(1), 124–135. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1203-3>
- [15] Rahmani, M., Koohi, A. D., & Faculty, E. (2021). Adsorption of malachite green on the modified montmorillonite/ Xanthan xanthan gum-sodium alginate hybrid nanocomposite. *Polymer Bulletin*. 79, 8241–8267.
- [16] Alberto, J., Ortega, C., Hern, J., Hern, R., Gabriel, A., & Mendoza, A. (2023). Effective removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous media using poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels in a semi-continuous process. *Gels*, 9(9), 702.
- [17] Pishnamazi, M., Ghasemi, S., Khosravi, A., & Zabihisahebi, A. (2021). Removal of Cu(II) from industrial wastewater using poly (acrylamide-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid)/ graphene oxide/sodium alginate hydrogel: Isotherm, kinetics, and optimization study. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102144. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102144>
- [18] Gomathi, T., Susi, S., Mujahid, M., Al-sehemi, A. G., Radha, E., Pazhanisamy, P., & Vijayakumar, S. (2024). Copper(II) ion removal from aqueous solutions using alginate nanoparticles/carboxymethyl

- cellulose/polyethylene glycol ternary blend: Characterization, isotherm and kinetic studies. *Polymer Testing*, 130, 108321.
- [19] Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y., & Luo, C. (2015). Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Carbohydrate Polymers*, 137, 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.002>
- [20] Datta, S., Mandal, A., Dey, A., & Chakrabarty, D. (2020). Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel. *Applied Clay Science*, 185, 105405. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105405>
- [21] Kohkzadeh S, Mobasherpour I, Molaee MJ, et al (2024) Studying the effect of adsorption process variables on adsorption capacity and removal percentage of toluene from aqueous solutions by magnetic hydroxyapatite nanoparticles. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(134), 7-19, [In Persian]. <https://doi.org/10.22034/ijche.2023.376256>. 1261
- [22] Mani, S. K., Bhandari, R., This, C., & Omega, A. C. S. (2022). Efficient fluoride removal by a fixed-bed column of self-assembled Zr(IV)-, Fe(III)-, Cu(II)-complexed polyvinyl alcohol hydrogel beads. *ACS Omega*, 7, 15048-15063. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00834>
- [23] Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 1-17. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- [24] Ghaemi A, Hemmati A, Amani P (2020) Modeling and simulation of copper biosorption process in a fixed bed column. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 19(112), 22-37, [In Persian].
- [25] Muhammad, M., Aslam, A., Den, W., & Kuo, H. (2021). Removal of hexavalent chromium by encapsulated chitosan-modified magnetic carbon nanotubes: Fixed-bed column study and modelling. *Journal of Water Process Engineering*, 42(May), 102143. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102143>
- [26] Marrane, S. E., D'anoun, K., Essamlali, Y., Aboulhrouz, S., Sair, S., Amadine, O., Jioui, I., Rhihila, A., & Zahouily, M. (2023). Fixed-bed adsorption of Pb(II) and Cu(II) from multi-metal aqueous systems onto cellulose-g-hydroxyapatite granules: optimization using response surface methodology. *RSC Advances*, 13, 31935-31947. <https://doi.org/10.1039/d3ra04974d>
- [27] Ghasemi, M., Reza, A., Dabbagh, R., & Safdari, S. J. (2011). Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.011>
- [28] Du, Z., Zheng, T., & Wang, P. (2018). Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu(II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber. *Powder Technology*, 338, 952-959. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.015>
- [29] Ansari R, Mahmoudi N, Ostevar F (2016) Application of manganese dioxide nanocomposite to remove malachite green color in fixed bed column system. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 15(87):74-85, [In Persian].
- [30] Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., & Wang, Y. (2009). Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 149, 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.015>
- [31] Zhang, H., Omer, A. M., Hu, Z., Yang, L.-Y., Ji, C., & Ouyang, X. (2019). Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/ sodium alginate hydrogel beads for Cu (II) adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 490-500. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.185>
- [32] Shakib, F., Koochi, A. D., & Kamran-Pirzaman, A. (2017). Adsorption of methylene blue by using novel chitosan-g-itaconic acid/bentonite nanocomposite-equilibrium and kinetic study. *Water Science and Technology*, 75(8), 1932-1943. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.077>
- [33] Azin, A., Dadvand, A., & Bahare, K. (2022). Chitosan-collagen/hydroxyapatite and tripolyphosphate nanocomposite: characterization and application for copper removal from aqueous solution. *Polymer Bulletin*, 79, 10251-10275. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03998-y>
- [34] Morales, C., Kan, C., Lourdes, M., Pascua, C., & Wan, M. (2011). Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 697-704. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.043>
- [35] Zhou, Y., Wang, X., Yang, Y., Jiang, L., Wang, X., Tang, Y., & Xiao, L. (2024). Enhanced copper removal by magnesium modified biochar derived from *Alternanthera philoxeroides*. *Environmental Research*, 251(P2), 118652. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118652>
- [36] Ji F, Li C, Xu J & Liu P (2013) Dynamic adsorption of Cu (II) from aqueous solution by zeolite / cellulose acetate blend fiber in fixed-bed. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 434, 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.045>