



تهیه نانو ساختار کلینوپتیلولیت از سنگ معدن این زئولیت و استفاده از آن برای حذف آلاینده مس از آب

محسن شیدائی | علی بالانزاد قاسم سلطانلو | اسداله بیرقی*

دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده: در این کار پژوهشی نانوساختارهای کلینوپتیلولیت از سنگ معدن این زئولیت طبیعی تهیه و جهت حذف یون مس (II) از محلول آبی آلوده به آن استفاده شد. در مرحله اول ذرات کلینوپتیلولیت طبیعی توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای به نانوساختارهای مربوطه تبدیل شدند. مشخصات این زئولیت طبیعی و نمونه‌های نانوساختار بدست آمده از آن با استفاده از SEM، آنالیز جذب-واجذبی نیتروژن و XRD بررسی شدند. تصویر SEM تولید نانو ساختارهای کلینوپتیلولیت را تایید کرد. داده‌های به‌دست‌آمده از آنالیز جذب-واجذبی نیتروژن حاکی از افزایش تخلخل نانوساختارهای کلینوپتیلولیت نسبت به میکروذرات سنگ معدن مربوطه بود. در قسمت دوم این پروژه از نانوساختارهای تهیه شده به‌عنوان جاذب در فرآیند حذف یون مس (II) از آب آلوده شده استفاده گردید. تأثیر عوامل محیطی مانند pH اولیه محلول، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و زمان تماس بر راندمان حذف مس (II) از محلول بررسی گردید. همچنین مدل ایزوترمی و مدل سینتیکی فرآیند حذف مس مورد بررسی قرار گرفت که مدل لانگمویر تطابق بیشتری با فرآیند جذب سطحی مورد نظر داشت و فرآیند از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی کرد.

واژگان کلیدی: روش مکانیکی، نانوساختارهای کلینوپتیلولیت، یون مس (II)، زئولیت طبیعی. اسپکتروسکوپی جذب اتمی.

beiraghi@khu.ac.ir

۱- مقدمه

زیادی دارد [۲]. روشهای متفاوتی برای حذف فلزات سنگین از آب به کار برده شده اند که پرکاربردترین آنها عبارتند از: تبادل یونی [۳]، اسمز معکوس [۴]، جذب سطحی [۱] و الکترو دیالیز [۵ و ۶]. از بین روشهای ذکر شده، جذب سطحی به دلیل سادگی، راندمان بالا و سرعت قابل قبول و دوستدار محیط‌زیست بودن یک روش اقتصادی و پرکاربرد است [۷]. حذف فلز مس توسط جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال، پسماندهای صنعتی و کشاورزی، کیتوسان و زئولیت‌های طبیعی انجام شده است [۸].

زئولیت‌ها آلومینای سیلیکات‌های طبیعی هستند که بخاطر

فلزات سنگین در منابع آبی به خاطر غیرقابل تجزیه بودنشان برای محیط زیست و سلامتی انسان‌ها خطرناک می باشد [۱]. منشأ اولیه‌ی ورود این فلزات سنگین و مضر به منابع آبی، فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی است که به صورت ناآگاهانه منجر به ورود اینگونه مواد به محیط‌زیست می‌شوند. در بین فلزات سنگین، مس در بیشتر پساب‌های صنعتی وجود دارد و می تواند باعث افسردگی و سرطان کلیه‌ها، کبد، شش و دستگاه گوارش گردد، لذا حذف آن از پساب‌های مربوطه اهمیت

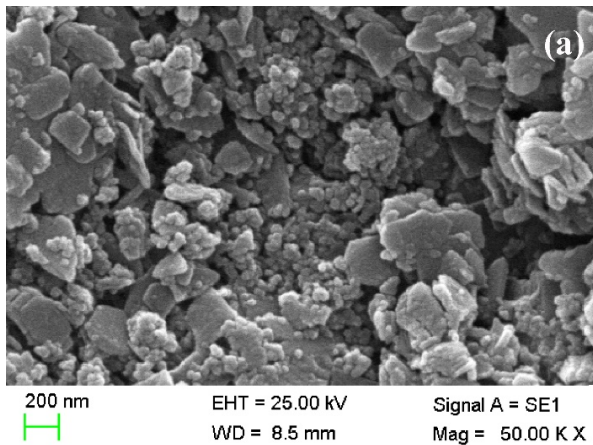
۴ و ۶ h بود. به منظور حذف ناخالصی‌های قابل حل در آب، نانو ساختارهای به دست آمده شستشو داده شدند و در یک دستگاه آون خلأ در دمای 80°C خشک گردیدند.

مشخصات کلینوپتیلولیت طبیعی و نانو ساختار کلینوپتیلولیت با استفاده از تصویربرداری SEM و آنالیزهای طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، XRD و جذب/واجذب نیتروژن مشخص گردید. در مرحله بعدی از نانو ساختارهای به دست آمده به عنوان جاذب در فرآیند حذف یون مس (II) از آب آلوده شده به آن استفاده گردید و در این راستا تاثیر عوامل موثر مانند pH اولیه محلول، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و زمان تماس در راندمان حذف بررسی گردید. در نهایت مدل ایزوترم جذب سطحی و مدل سینتیکی فرآیند شناسایی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مشخصات نانو ساختارهای کلینوپتیلولیت

شکل‌های a-۱ و b-۱ به ترتیب تصویر SEM نمونه کلینوپتیلولیت را بعد از فرآوری با دستگاه آسیاب گلوله ای و نمودار توزیع اندازه ذرات آن را نشان می دهند. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که بیشتر ذرات یا صفحات دارای ضخامت کوچکتر از 100 nm می باشند. کوچک بودن ابعاد ذرات می تواند موجب افزایش مساحت سطح جاذب شود و به تبع آن راندمان واکنش‌های قابل انجام در سطح کلینوپتیلولیت بویژه جذب سطحی به طور قابل توجهی افزایش یابد.



داشتن منافذ و کانال‌هایی به اندازه‌ی مولکول‌ها می‌باشند که در صنعت تحت عنوان رزین‌های تبادل کننده یونی، جاذب و کاتالیست بکار می‌روند [۹].

در این کار پژوهشی، ابتدا فعالیت سطحی ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با ایجاد نانو ساختارهای مربوطه افزایش داده شد و سپس از آن بعنوان یک جاذب ارزان قیمت، در دسترس و کاربردی برای حذف یونهای مس از آب‌های آلوده شده به این یون استفاده شد.

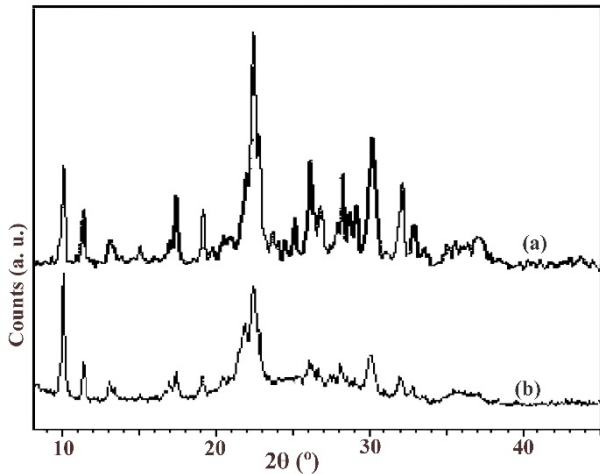
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

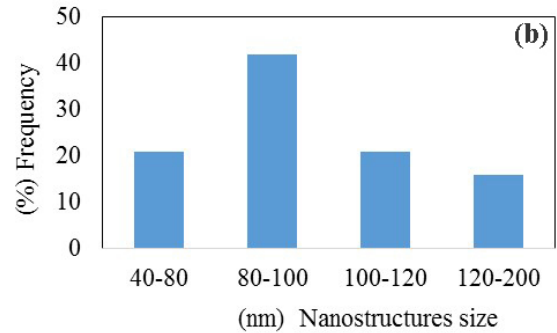
ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت از شرکت افرازند تهیه شده است. نیترات سدیم (NaNO_3)، نیترات مس $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، نیتریک اسید (HNO_3)، کلریدریک اسید (HCl) و سود (NaOH) از شرکت مرک خریداری و بدون تغییر در درجه خلوص بکار برده شدند. در همه محلول سازی‌ها از آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. همچنین در این پروژه از دستگاه جذب/واجذب نیتروژن مدل Belsorp mini، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EVO-18 شرکت ZEIS، دستگاه پراش اشعه X (XRD)، دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) و دستگاه شیکر Rotomix 2002 مدل 3476 شرکت Behdad استفاده شد.

۲-۲- روش آزمایش

برای تهیه نانو ساختارهای کلینوپتیلولیت، ابتدا سنگ معدن آن بوسیله هاون عقیق خرد شد و با الک $100\ \mu\text{m}$ غربال گردید. پودر به دست آمده با اندازه ذرات کمتر از $100\ \mu\text{m}$ توسط دستگاه آسیاب گلوله ای سیاره ای تحت شرایط کنترل شده مثل سرعت چرخش، نسبت وزن گلوله به وزن پودر و زمان ماند به نانو ساختارهای کلینوپتیلولیت تبدیل شد [۱۰]. سرعت چرخش، نسبت وزن گلوله به وزن پودر و زمان ماند به ترتیب $600\ \text{rpm}$

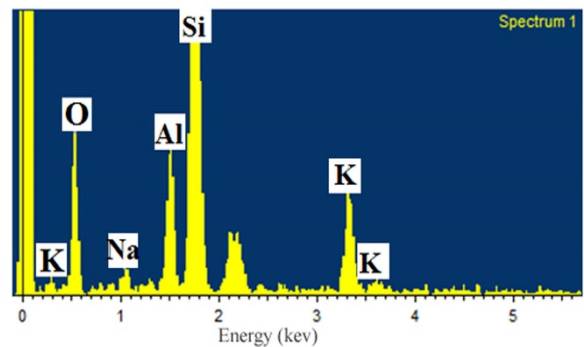


شکل ۳: پراش XRD (a) کلینوپتیلولیت طبیعی و (b) نانوساختار کلینوپتیلولیت طبیعی



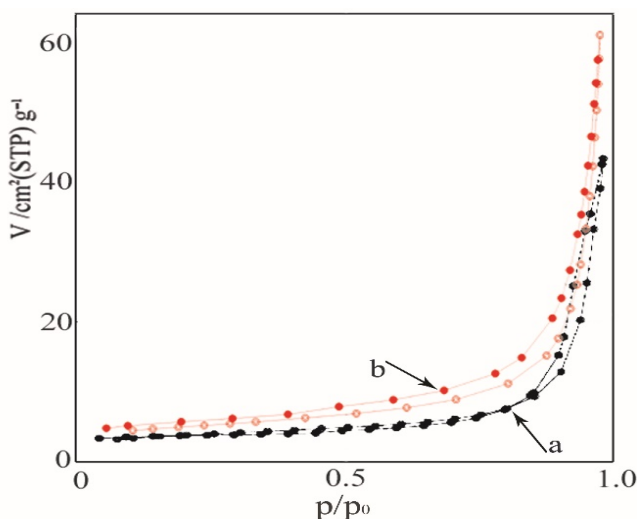
شکل ۴: تصویر SEM نانوساختار کلینوپتیلولیت طبیعی و (b) نمودار توزیع اندازه نانوساختار کلینوپتیلولیت طبیعی

شکل ۲ طیف EDX نانو ساختارهای تهیه شده به روش مکانیکی با دستگاه آسیاب گلوله ای را نشان می دهد. بطوریکه مشاهده می شود عناصر اصلی موجود در ساختار کلینوپتیلولیت، سیلیسیم، آلومینیوم، اکسیژن، پتاسیم و سدیم می باشند که به ترتیب دارای درصد های وزنی ۳۴/۵۲، ۷/۴۸، ۴۸/۵۸، ۷/۴۰ و ۲/۰۱ هستند.



شکل ۲: طیف EDX نانوساختار کلینوپتیلولیت فرآوری شده با دستگاه آسیاب گلوله ای

شکل ۳ الگوی XRD کلینوپتیلولیت طبیعی و نانوساختارهای کلینوپتیلولیت را نشان می دهد. وجود هشت پیک شاخص در 2θ برابر با 10° ، $11/4^\circ$ ، $17/4^\circ$ ، 23° ، 26° ، $28/2^\circ$ ، $30/2^\circ$ و 32° که با پیک های استاندارد کلینوپتیلولیت (شماره کارت JCPDS برابر با ۳۹-۱۳۸۳) مطابقت دارند، تایید کننده عدم تغییر در ساختار کریستالی این ماده معدنی طی ایجاد نانوساختارها می باشد [۱۱].



شکل ۴: نمودار جذب/واذب نیتروژن بر روی سطح (a) کلینوپتیلولیت طبیعی و (b) نانوساختارهای کلینوپتیلولیت فرآوری شده با دستگاه آسیاب گلوله ای

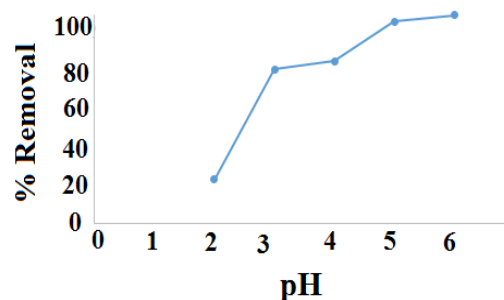
جدول ۱: نتایج آنالیز جذب/ واجذب نیتروژن بر روی سطح کلینوپتیلولیت طبیعی و نانوساختارهای کلینوپتیلولیت

پارامتر	کلینوپتیلولیت طبیعی	نانوساختار کلینوپتیلولیت
حجم کل حفرات	$0.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
مساحت سطح مزوحفرات	$9 \text{ m}^2/\text{g}$	$17/12 \text{ m}^2/\text{g}$
حجم مزوحفرات	$0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$	$0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$
قطر حفرات	۱۲ nm	۶ nm

۳-۲- بررسی عوامل موثر بر قابلیت نانوساختار کلینوپتیلولیت در حذف آلاینده مس (II) از آب

۳-۲-۱- اثر pH اولیه محلول

در فرآیند جذب، pH یکی از متغیرهای محیطی مهم است که در کنترل جذب یون های فلزی در محلول های آبی تاثیر دارد [۱۳]. اثر pH روی درصد حذف یون مس (II) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش pH راندمان جذب بیشتر می شود. در pH های پایین تر به خاطر وجود H^+ در محیط و رقابت بین این یون و Cu^{2+} برای جذب، راندمان حذف مس (II) از محلول کاهش می یابد.

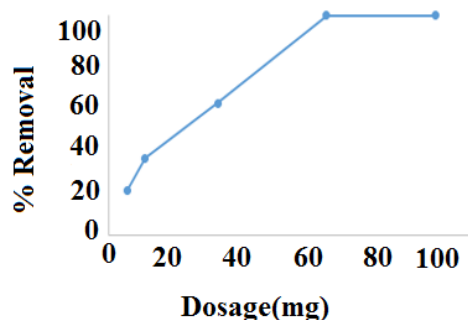


شکل ۵: بررسی اثر pH اولیه محلول در حذف آلاینده مس (II) توسط نانوساختارهای کلینوپتیلولیت (مقدار جاذب ۳۰ mg، غلظت اولیه آلاینده برابر ۱۰ mg/L، زمان تماس ۶ min و حجم محلول ۵۰ mL)

۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر روی حذف یون های مس (II) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۶ دیده می شود با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف آلاینده مس (II) افزایش می یابد. علت این امر افزایش سایت های فعال جاذب و مساحت سطح آن

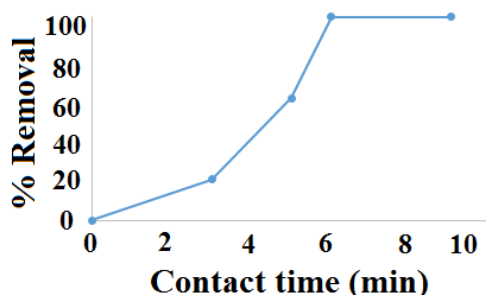
است. مقدار بهینه آن با توجه به نمودار ۶۰ mg است. نتایج مشابه در کارهای انجام شده توسط ذولفقاری و همکاران برای حذف Pb(II) و Hg(II) با استفاده از کربن مزوحفره گزارش شده است [۱۴].



شکل ۶: بررسی اثر مقدار جاذب در حذف آلاینده مس (II) توسط نانوساختارهای کلینوپتیلولیت (غلظت اولیه برابر ۱۰ mg/L، زمان تماس ۱۵ min و حجم محلول ۵۰ mL)

۳-۲-۳- اثر زمان تماس

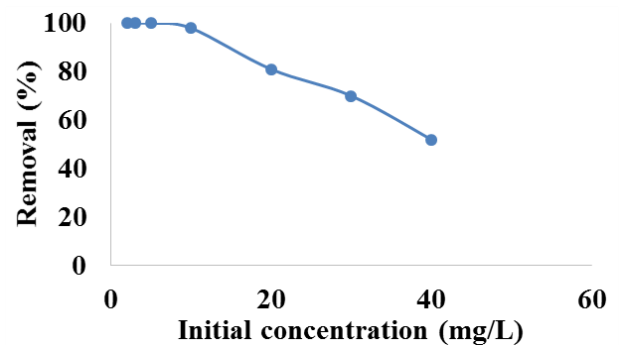
اثر زمان تماس بر روی حذف مس (II) توسط نانوساختارهای کلینوپتیلولیت در شکل ۷ نشان داده شده است. بطوریکه مشاهده می شود با افزایش زمان تماس، درصد حذف مس (II) افزایش پیدا می کند بطوریکه در مدت زمان ۶ min آلاینده به صورت کامل جذب سطح نانوساختار می شود. علت این امر این است که با افزایش زمان تماس، آلاینده فرصت بیشتری پیدا می کند تا جذب سطح جاذب شود و به تبع آن راندمان حذف آن از محلول افزایش پیدا می کند [۱۵].



شکل ۷: بررسی اثر زمان تماس در حذف آلاینده مس (II) توسط نانوساختارهای کلینوپتیلولیت (مقدار جاذب ۶۰ mg، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ mg/L و حجم محلول ۵۰ mL)

۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه آلاینده

شکل ۸ اثر غلظت اولیه آلاینده مس (II) در حذف آن توسط نانوساختارهای کلینوپتیلولیت را نشان می دهد. همان طور که از شکل معلوم است با افزایش غلظت اولیه آلاینده مس (II) درصد حذف کاهش پیدا می کند. علت این امر به خاطر افزایش تعداد یونهای مس (II) در محلول است که جاذب فقط می تواند مقداری از آن را جذب کند و علت دیگرش هم می توان به خاطر فرمول درصد حذف باشد که مقدار آلاینده جذب شده را نسبت به غلظت اولیه آن در محلول پساب نمایش می دهد.



شکل ۸: بررسی اثر غلظت اولیه مس (II) در حذف آن توسط نانوساختارهای کلینوپتیلولیت (مقدار جاذب ۳۰ mg، زمان تماس ۶ min و حجم محلول ۵۰ mL)

۳-۳- مدل سینتیکی و ایزوترمی فرآیند

آزمایش های تعیین مدل سینتیکی فرآیند حذف یون مس به منظور شناسایی مکانیسم فرآیند اهمیت دارد. به همین منظور تطابق داده های تجربی حاصل از آزمایشهای سینتیکی با مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). همانگونه که در این جدول مشاهده می شود، نتایج تجربی تطابق بیشتری با مدل شبه درجه دوم دارند و به بیان دیگر مدل شبه درجه دوم برای توصیف نتایج تجربی مناسبتر است. قابل ذکر است که مدل شبه درجه دوم، مدل غالب برای فرآیندهای جذب سطحی بوده و گزارشهای متعددی مبنی بر تطابق فرآیندهای جذب سطحی با این مدل گزارش شده اند [۱۶].

برای تعیین مدل ایزوترمی، مقدار جاذب ۳۰ mg، زمان تماس ۲ روز و غلظت های اولیه مس (II) برابر ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/L مورد استفاده قرار گرفتند. غلظتهای تعادلی بدست آمده از آزمایشهای جذب تعادلی آلاینده مس (II) بر روی

نانوساختار کلینوپتیلولیت با استفاده از مدل های ایزوترمی خطی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از تطابق نتایج بدست آمده با مدل های ایزوترمی در جدول ۳ نمایش داده شده است. با توجه به محاسبه مقدار ضریب همبستگی (R^2)، مدل لانگمویر تطابق بهتری را با داده های تجربی فرآیند جذب سطحی در مقایسه با سایر مدل ها دارد. بر این اساس حداکثر مقدار جذب سطحی آلاینده توسط جاذب برابر ۴۳/۲۹ mg/g است و همچنین فاکتور جداسازی (RL) که مقدار آن کمتر از واحد می باشد حاکی از مطلوب بودن فرآیند جذب سطحی است.

جدول ۲: ثابت مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب سطحی مس (II) بر روی نانوساختارهای کلینوپتیلولیت (مقدار جاذب ۳۰ mg، غلظت اولیه آلاینده برابر با ۱۰ mg/L، حجم محلول ۵۰ mL)

مدل سینتیکی	پارامتر	مقادیر حاصله برای هر پارامتر
شبه درجه اول	K_1 (1/min)	۰/۰۰۳
	Q_e (mg/g)	۷۹۵/۵
	R^2	۰/۷۶
شبه درجه دوم	K_2 (mg/g.min)	۳۳۳/۳۳
	q_e (mg/g)	۱۰۰
	R^2	۱

جدول ۳: ثابت های مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب مس (II) (مقدار جاذب ۶۰ mg، مدت زمان تماس ۲ روز، غلظت اولیه مس (II) برابر ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/L)

مدل ایزوترمی	پارامترها	مقادیر حاصله برای هر پارامتر
لانگمویر	b (L/mg)	۰/۳۳
	RL	۰/۸۵
	Q_{max} (mg/g)	۴۳/۲۹
	R^2	۰/۹۸
فروندلیچ	Kf	۱۱/۸۵
	nf	۲/۵
	R^2	۰/۹۲
تمکین	KT (L/mg)	۱/۳
	B	۲۸۷/۲
	R^2	۰/۸۸

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب سطحی تعادلی مس (II) توسط نمونه های کلینوپتیلولیت مختلف

منبع	ظرفیت جذب سطحی تعادلی (mg/g)	جاذب
پروژه حاضر	۴۳/۲۹	نانوساختار کلینوپتیلولیت طبیعی ایران
[۱۷]	۲۵/۶۹	کلینوپتیلولیت طبیعی اکراین
[۱۸]	۱۳/۰۹	کلینوپتیلولیت طبیعی ایران
[۱۹]	۲۶/۸۰	کلینوپتیلولیت طبیعی چین

حداکثر مقدار تعادلی ظرفیت جذب سطحی مس (II) توسط نانوساختار کلینوپتیلولیت تولید شده در این کار تحقیقاتی و نمونه های مختلف کلینوپتیلولیت برای که در منابع علمی مختلف گزارش شده، در جدول ۴ نمایش داده شده است. مقایسه نتایج بدست آمده حاکی از بیشتر بودن ظرفیت تعادلی جذب سطحی نمونه تهیه شده در این پروژه است که در نتیجه افزایش تخلخل

مراجع

این زئولیت طبیعی طی فرآیند تولید نانوساختار مربوطه است.

[1] S. Aber, D. Salari, B. Ayoubi Feiz, "The sorption of copper on almond shell: optimization and kinetics," *Water Science & Technology*, 63, 1389-1395, 2011.

[2] T. A. Saleh, *Advanced Nanomaterials for Water Engineering, Treatment, and Hydraulics*, IGI Global, 2017.

[3] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens, "Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method," *Chemosphere*, 56, 91-106, 2004.

[4] E. Cséfalvay, V. Pauer, P. Mizsey, "Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis," *Desalination*, 240, 132-142, 2009.

[5] S.O. Adio, M. H. Omar, M. Asif, T.A. Saleh, "Arsenic and Selenium removal from water using Biosynthesized Nanoscale zero-valent iron: a factorial design analysis," *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 518-527, 2017.

[6] T. Mohammadi, A. Moheb, M. Sadrzadeh, A. Razmi, "Separation of copper ions by electrodialysis using Taguchi experimental design," *Desalination*, 169, 21-31, 2004.

[7] S. Aber, B. Ayoubi-Feiz, D. Salari, "Investigation of Isothermal and Fixed-Bed Column Sorption of Cu(II) onto Almond Shell,"

۴- نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر از روش مکانیکی جهت تبدیل کلینوپتیلولیت طبیعی به نانو ساختار های کلینوپتیلولیت استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیزهای SEM نشان دادند ساختارهای کلینوپتیلولیت ایجاد شده در ابعاد نانو می باشند. همچنین آنالیز BET نشان داد حجم تخلخل کلینوپتیلولیت طبیعی بعد از فرآوری با دستگاه آسیاب گلوله ای افزایش یافته است. بررسی متغیر های عملیاتی موثر در فرآیند جذب سطحی نشان داد، با افزایش pH اولیه محلول، زمان تماس، مقدار جاذب و کاهش اندازه ذرات جاذب راندمان حذف افزایش می یابد ولی در غلظت های اولیه بالاتر آلاینده، راندمان حذف کاهش یافت. مقادیر مناسب برای pH اولیه محلول، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده به ترتیب ۶، ۱/۲g/L، ۶min و ۶mg/L به دست آمد. نتایج حاصل از مدل ایزوترم جذب سطحی و همچنین سینتیک جذب سطحی نشان داد که فرآیند از مدل لانگمویر و مدل شبه درجه دوم پیروی می کند. ظرفیت جذب سطحی نانوساختار کلینوپتیلولیت تولید شده در این پروژه در مقایسه با نمونه های طبیعی بیشتر می باشد که تایید کننده افزایش تخلخل این زئولیت طبیعی طی فرآیند تولید نانوساختار آن است.

Optimization, kinetic, and isotherm studies," *Clean – Soil, Air, Water*, 40, 87-94, 2012.

[16] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdennouri, N. Barka, "Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties," *Journal of Taibah University for Science*, 11, 90-100, 2017.

[17] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A. P. Terzyk, J. Namiesnik, "Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite," *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28, 2006.

[18] M. Irannajad, H. K. Haghghi, E. Safarzadeh, "Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on the removal of copper ions from aqueous solutions by natural and modified clinoptilolites," *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 1629-1639, 2016.

[19] H. Y. Wang, H.F. Huang, "Competitive Adsorption of Lead, Copper and Zinc Ions on Polymeric Al/Fe Modified Clinoptilolite," *Advanced Materials Research*, 156-157, 900-907, 2010.

Environmental Engineering and Management Journal, 12 435-441, 2013.

[8] P. Sarma, R. Kumar, K. Pakshirajan, "Batch and Continuous Removal of Copper and Lead from Aqueous Solution using Cheaply Available Agricultural Waste Materials," *International Journal of Environmental Research*, 9, 635-648, 2015.

[9] D. Georgiev, B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic zeolites–structure, classification, current trends in zeolite synthesis. Review, in: *International Science Conference*, 2009, pp. 4-5.06.

[10] A. Nezamzadeh-Ejhieh, S. Khorsandi, "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 937-946, 2014.

[11] S. Yaşyerli, I. Ar, G. Doğu, T. Doğu, "Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41, 785-792, 2002.

[12] M. Kruk, M. Jaroniec, "Gas adsorption characterization of ordered organic– inorganic nanocomposite materials," *Chemistry of Materials*, 13, 3169-3183, 2001.

[13] H. A. Sani, M. B. Ahmad, M. Z. Hussein, N. A. Ibrahim, A. Musa, T.A. Saleh, "Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions," *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 97-105, 2017.

[14] G. Zolfaghari, A. Esmaili-Sari, M. Anbia, H. Younesi, S. Amirmahmoodi, A. Ghafari-Nazari, "Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon," *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1046-1055, 2011.

[15] S. Aber, M. Sheydaei, "Removal of COD from industrial effluent containing indigo dye using adsorption method by activated carbon cloth:



Preparation of Clinoptilolite Nanostructure from this Zeolite ore and its Application in Copper Ions Removal from Water

Mohsen Sheydaei, Ali Balanejad Gasemsoltanlu, Asadollah Beiraghi*

Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran

Abstract: In this work, natural clinoptilolite nanostructures were prepared from natural zeolite and used to remove Cu^{2+} cation from polluted water samples. In the first section the natural clinoptilolite particles with dimensions larger than nano were converted to nanostructures using a ball mill. Both the natural clinoptilolite and prepared nanostructure samples were first characterized by SEM and XRD and then submitted to nitrogen adsorption/desorption tests. The SEM images approved the development of clinoptilolite nanostructures. The result obtained from nitrogen adsorption/desorption analysis indicated that the pore volume of clinoptilolite nanostructures, in comparison to the clinoptilolite microparticles has been increased. In the second part of this work, the nanostructures were used as adsorbent for removal of Cu^{2+} cation from polluted water samples. Effect of some important parameters such as; initial pH of solution, adsorbent dosage and contact time on the, Cu^{2+} removal, efficiency were investigated, where the 6, 1.2 g/L and 6 were determined under the optimum conditions, respectively. Isotherm and kinetics of the adsorption process were also analyzed. In this manner the equilibrium data were fitted well to the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Mechanical method, Natural Clinoptilolite nanostructures, Copper (II) ions, Natural zeolite, atomic absorption spectroscopy.