

بررسی اثر رقابتی یون‌های آهن، کادمیم و روی بر حذف سرب از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب نانوساختار خاکستر سدر

لاله دیوبند هفشجانی^۱ سعید برومندنسب^۲ پویا شیرازی^۳
سعید بی‌باک هفشجانی^۴ رویا مافی غلامی^۵

(دریافت ۹۲/۵/۲۶ پذیرش ۹۳/۴/۱۳)

چکیده

هدف از این پژوهش تعیین کارایی خاکستر نانوساختار سدر در حذف سرب از محیط‌های آبی به صورت تک و چندعنصری بود. به این منظور خاکستر نانوساختار سدر سنتز شد و اثر عواملی چون pH، دز جاذب، زمان تماس بر کارایی حذف سرب در سیستم ناپیوسته بررسی شد. برای تعیین ویژگی‌های جاذب از آزمون‌های SEM، PSA و FTIR استفاده شد. تصویربرداری از نانوجاذب تولیدی با میکروسکوپ الکترونی نشان داد که قطر همه ذرات، کوچک‌تر از ۲۰۷ نانومتر است. نتایج نشان داد که pH بهینه جذب سرب برای سیستم تک‌عنصری ۶ و برای چندعنصری ۵ است. همچنین در سیستم تک و چندعنصری به ترتیب بیشینه راندمان حذف ۹۷ و ۹۴ درصد و بیشینه ظرفیت جذب ۲۷ و ۲۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مقایسه ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر و سیبس نشان می‌دهد که مدل لانگمیر، داده‌های سیستم تک‌عنصری را با ضریب تبیین ۰/۹۹ و شاخص خطای ۰/۱۰۱، بهتر از سایر مدل‌ها توصیف کرده است. همچنین این مدل با ضریب تبیین ۰/۹۹ و شاخص خطای ۰/۰۲۴ برازش بهتری بر داده‌های سیستم چندعنصری داشت.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار خاکستر سدر، سرب، آهن، کادمیم، روی، محلول تک و چندعنصری

Competitive Effects of Iron, Zinc, and Cadmium Ions on Lead Removal from Aqueous Solutions Using the Nanostructured Ash Cedar Absorbent

L. Divband Hafshejani¹ S. Borumand Nasab² P. Shirazi³
S. Bibak Hafshejani⁴ R. Mafi Gholami⁵

(Received Aug. 17, 2013 Accepted July 4, 2014)

Abstract

The objective of this study was to determine the efficiency of lead removal from aqueous (both single- and multi-element) solutions using the nanostructured ash cedar absorbent. Nanostructured ash cedar was synthesized and the effects of pH, absorbent dosage, and contact time on lead removal efficiency were investigated in a batch system. The absorbent was characterized by SEM, PSA, XRF, and FTIR. SEM results showed that all the particles had diameters smaller than 207 nm. It was also found that the optimum pH values for lead adsorption were 6 and 5 for the single-element and the multi-element systems, respectively. The maximum removal efficiencies of 94% and 98% and maximum adsorption capacities of 27 mg/g and 21 mg/g were obtained for the single- and multi-element systems, respectively. Comparison of the Freundlich, Langmuir, and Sips isotherms showed that the Langmuir model with $R^2 = 0.99$ and $RMSE = 1.01$ for the single element system described the adsorption data better than other models did. Also, this model with $R^2 = 0.99$ and $RMSE = 0.024$ better fitted the adsorption data in the multi-element system.

Keywords: Nanostructured Ash Cedar, Lead, Iron, Cadmium, Zinc, Single- and Multi-Element Systems.

1. PhD Student of Irrigation and Drainage, Faculty of Water Sciences Engineering, Shahid Chamran University, Ahvaz (Corresponding Author) 09132387133 mdivband@gmail.com
2. Prof. of Irrigation and Drainage, Faculty of Water Sciences Engineering, Shahid Chamran University, Ahvaz
3. PhD Student of Irrigation and Drainage, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad
4. MSc Graduate of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Ahvaz
5. Assist. Prof. of Water and Wastewater, Faculty of Eng., Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Ahvaz

- ۱- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز (نویسنده مسئول) ۰۹۱۳۳۸۷۱۳۳ mdivband@gmail.com
- ۲- استاد گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز
- ۳- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
- ۴- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول
- ۵- استادیار گروه آب و فاضلاب، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

با توجه به اینکه در فاضلاب صنایع، فلزات سنگین گوناگونی وجود دارد که بر بازده جذب یکدیگر توسط جاذب‌های مختلف تأثیر زیادی دارند، لازم است برای دستیابی به نتایج واقعی‌تر در مطالعات جذب به این موضوع توجه شود. بنابراین این پژوهش، با هدف مطالعه کاربرد جاذب نانوساختار خاکستر سدر بر بازده جذب عنصر سرب در حضور یون‌های رقیب، به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت. اثر تغییرات pH محلول، زمان تماس جاذب و محلول و مقدار جاذب بر بازده جذب بررسی شد. در نهایت برای توصیف داده‌ها، از ایزوترم‌های جذب تک و چندعنصری استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- تهیه محلول

محلول‌های مادر (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، با استفاده از نمک کلریدهای آهن به میزان ۲/۹۰۴۵ گرم، روی به میزان ۲/۰۸۵۰ گرم، کادمیم به میزان ۱/۶۳۰۸ گرم و سرب به میزان ۱/۳۴۲۱ گرم تهیه شدند. در این پژوهش دو نوع محلول ساخته شد. محلول اول تنها حاوی عنصر سرب بود و محلول دوم حاوی عناصر کادمیم، آهن، روی و سرب بود. در کلیه آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده ۱۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. همچنین دمای محیط در حدود 20 ± 2 درجه سلسیوس تنظیم شد.

۲-۲- تهیه جاذب

در این پژوهش برگ‌های سدر پس از شستشو در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شدند. برای تبدیل برگ‌ها به خاکستر از کوره بدون هوا با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در مدت زمان ۴۰ دقیقه استفاده شد. این مواد سپس توسط آسیاب گلوله‌ای به اندازه‌هایی در حد نانو خرد شدند. آسیاب گلوله‌ای، یک استوانه فولادی دوار است که در آن تعداد مشخصی گلوله فولادی ریخته شده است. هنگامی که استوانه می‌چرخد، محتوای استوانه سائیده شده و به ذرات ریز تبدیل می‌شود. دستگاه آسیاب گلوله‌ای مورد استفاده در این پژوهش مدل کوبلنز^۱ ساخت کشور آلمان بود.

۲-۳- خصوصیات جاذب

برای بررسی پیوندهای شیمیایی تشکیل دهنده غشای سطحی جاذب در گروه‌های عاملی موجود از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز^۲ و برای تعیین مشخصات جاذب مورد استفاده از آزمون طیف‌سنجی پرتوی ایکس^۳ استفاده شد. قطر ذرات جاذب یا توزیع اندازه ذرات

افزایش روزافزون مصرف آب و همچنین آلودگی منابع آن سبب شده تا تأمین آب بهداشتی به یکی از دغدغه‌های اساسی جامعه جهانی تبدیل شود. یکی از آلاینده‌های محیطی، فلزات سنگین است که در فرایندهای صنعتی زیادی کاربرد دارند؛ اما در صورتی که بیش از اندازه مجاز در رژیم غذایی انسان وارد شوند، باعث ایجاد ناراحتی‌های زیادی برای انسان می‌شوند [۱]. سرب از فلزات سنگینی است که دارای سمیت شدیدی است و به‌علت ایجاد صدمات مغزی و آسیب به سیستم عصبی، کلیه و دستگاه گوارش به‌خصوص در کودکان، از خطرناک‌ترین فلزات است [۲]. این فلز از زمان مصرف آن در بنزین، گستردگی زیادی در جهان یافته است. علاوه بر این، پساب صنایعی چون چاپ، باتری‌سازی، شیشه‌سازی، رنگ‌کاری و ساخت تسلیحات حاوی سرب است [۳].

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب وجود دارد. اکسایش، کاهش، ترسیب، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبادل یونی و جذب توسط کربن فعال و نانوذرات از جمله این روش‌ها است [۴ و ۵]. اما به تازگی استفاده از نانوذرات برای حذف آلاینده‌ها بخش مهمی از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است. یکی از خصوصیات مواد نانو این است که رفتاری متفاوت با رفتار مواد درشت ساختاری و یا میکروساختاری دارند. زمانی که اندازه ذرات یک ماده از یک مقدار خاص کوچک‌تر می‌شود، ابعاد آن یکی از عوامل تأثیرگذار بر روی خواص ماده، ترکیب و ساختار آن ماده خواهد بود [۶].

شیام و همکاران در سال ۲۰۱۳، جذب فلزات سرب، کروم و نیکل را در سیستم تک و دوعنصری توسط خاکستر ارزیابی کردند. آن‌ها اثر عواملی چون زمان تماس، دز جاذب، غلظت اولیه محلول و pH را بر درصد حذف یون‌های فلزی بررسی کردند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که تفاوت عمده، بین محلول تک و دوعنصری در سرعت حذف یون‌های فلزی است که ناشی از وجود یون‌های رقیب در محلول ترکیبی است [۷]. دپسی و همکاران در سال ۲۰۱۲، از کربن فعال تهیه شده از نیشکر، به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت برای حذف رقابتی سرب و روی استفاده کردند. در پژوهش آن‌ها، داده‌های جذب به‌خوبی با مدل ایزوترم لانگمیر توصیف شدند؛ ولی ظرفیت جذب سرب در سیستم دوعنصری که ۱۵/۹۶ میلی‌گرم بر گرم بود، نسبت به تک‌عنصری که ۱۳/۲۳ میلی‌گرم بر گرم بود، کاهش یافت [۸]. فاتالن و همکاران در سال ۲۰۱۱، جذب رقابتی عناصر سرب، کادمیم و نیکل را به‌وسیله کیتوزان بررسی کردند. در پژوهش آن‌ها، در سیستم دوعنصری ظرفیت و ثابت جذب کاهش یافت. همچنین مدل لانگمیر به‌خوبی داده‌های جذب سرب را توصیف کرد [۹].

¹ KOBLENZ/D-56070

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

³ X-Ray Fluorescence (XRF)

جاذب با استفاده از دستگاه دانه‌بندی ذرات^۱ تعیین شد و برای بررسی ساختار ظاهری جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ استفاده شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب از روش جذب متیلن‌بلو^۳ استفاده شد. به این ترتیب که مقدار ۰/۱ گرم از جاذب، داخل ۱۰۰ میلی‌متر محلول ۱۷/۴۶ میلی‌گرم در لیتر متیلن‌بلو ریخته شد و بر روی همزن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ مدل 236HK ساخت کشور آلمان، با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۲۰ دقیقه از محلول جدا شد و غلظت نهایی آن اندازه‌گیری شد. در نهایت توسط رابطه ۱ سطح ویژه جاذب محاسبه شد [۱۰]

$$S_{MB} = \frac{C_{opt} A_{MB} A_V}{M_{MB}} \quad (1)$$

که در این رابطه

S_{MB} سطح ویژه جاذب بر حسب مترمربع بر گرم، C_{opt} تعداد مولکول‌های جذب شده متیلن‌بلو به جاذب بر حسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم، A_{MB} سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن‌بلو برابر با $۱/۰۸$ نانومتر مربع، A_V عدد آوگادرو که برابر با $۶/۰۲ \times ۱۰^{۲۳}$ مولکول بر مول و MV_{MB} وزن مولکولی متیلن‌بلو، برابر با $۳۷۳/۹$ گرم بر مول است.

۲-۴-۴- آزمایش‌های جذب ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته جذب برای تعیین تأثیر عوامل مختلف بر جذب، با استفاده از جاذب خاکستر سدر در مقیاس نانو، در زمان تماس ۵ تا ۱۲۰ دقیقه، pH ۳ تا ۸، غلظت اولیه محلول ۰.۲، ۱.۰، ۲.۰ و ۵.۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۱ تا ۵۰ گرم در لیتر و سرعت اختلاط ۱۵۰ دور بر دقیقه بررسی شد. در همه نمونه‌ها پس از اتمام هم‌زدن جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۲۰ دقیقه از محلول جدا شد [۱۱]. سپس غلظت عناصر، توسط دستگاه جذب اتمی ساخت شرکت واریان^۴ کشور استرالیا اندازه‌گیری شد. در این پژوهش درصد بازده حذف و ظرفیت جذب به ترتیب از رابطه ۲ و ۳ تعیین شد [۴ و ۱۱]

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

¹ Particle Size Analyze (PSA)

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

³ Methylene Blue

⁴ Varian/AA220

که در این رابطه

C_i غلظت اولیه عناصر در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_f غلظت عناصر باقیمانده در محلول پس از سپری شدن زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر، q ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و R درصد بازده حذف است. پس از آن برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب‌شونده با جاذب و همچنین برآورد مقدار بهینه جاذب مصرفی، از مدل‌های ایزوترم جذب استفاده شد.

۲-۴-۱- مدل ایزوترم لانگمیر

مدل لانگمیر، فرایند جذب را به صورت تک‌لایه‌ای روی سطح همگن فرض می‌کند. مکان‌های جذب به‌طور یکسان بر روی جاذب توزیع شدند. این مدل در محلول‌های تک‌عنصری به صورت زیر است [۱۲]

$$Q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (4)$$

که در این رابطه

Q مقدار یون جذب‌شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C غلظت یون جذب‌شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه یون فلزی جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b ثابت ایزوترم لانگمیر هستند. مدل لانگمیر رابطه ۳ می‌تواند برای توصیف داده‌های جذب فلزات سنگین، در سیستم‌های چندعنصری گسترش یابد و به صورت زیر ارائه شود [۱۳]

$$Q = \frac{q_{m,i} b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j} \quad (5)$$

که در این رابطه

Q_i مقدار یون جذب‌شده در محلول چندعنصری بر حسب میلی‌گرم بر گرم، N تعداد یون فلزی در محلول ترکیبی، C_j غلظت هر یون در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه یون فلزی جذب‌شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b ثابت ایزوترم لانگمیر هستند که از ایزوترم جذب در حالت تک‌عنصری به دست می‌آیند.

۲-۴-۲- مدل ایزوترم سیپس

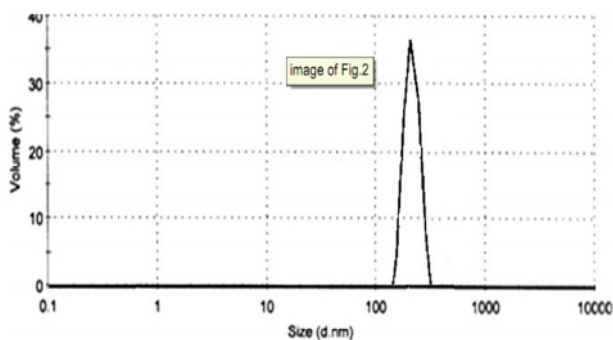
مدل سیپس یکی دیگر از رابطه‌های تجربی جذب است که به‌طور گسترده در توصیف داده‌های جذب استفاده می‌شود. رابطه آن برای سیستم تک‌عنصری به صورت زیر است [۱۴]

که در این رابطه
 K_i و m_i از ایزوترم فروندلیچ تک‌عنصری به دست می‌آیند و سایر پارامترها، ضرایب تصحیح هستند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات جاذب

شکل ۱، نتایج دانه‌بندی ذرات جاذب یا PSA را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، ۱۰۰ درصد ذرات، دارای قطری کمتر از ۲۰۷/۳ نانومتر بودند. طبق نتایج آزمایش جذب متیلن‌بلو، سطح ویژه جاذب مورد مطالعه در این پژوهش ۳۳/۵ متر مربع بر گرم بود.



	Diam. (nm)	% Volume	Width (nm)
Peak 1:	207.3	100.0	47.02
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۱- دانه‌بندی ذرات جاذب نانوساختار سدر

طیف مادون قرمز جاذب نانوساختار خاکستر سدر در شکل ۲ نشان می‌دهد که پیک موجود در عدد موج $(cm^{-1}) 1050/28$ ، مربوط به نوسانات کششی N-H است. در ناحیه $(cm^{-1}) 1620/89$ نیز وجود پیوندهای نوسانات خمشی N-H مشهود است. پیک جذبی در طول موج $(cm^{-1}) 2920/07$ به وجود ارتعاش کششی C-N مربوط است. همچنین محدوده $(cm^{-1}) 3371/91$ ناشی از وجود پیوند H-O-H است و نشان دهنده وجود آب در این جاذب است. به‌طور کلی این پیک‌های نوسانی، نشان می‌دهند که جذب آلاینده‌ها به این صورت است که عناصر فلزی جانشین عناصری مانند کربن، نیتروژن و هیدروژن در پیوندهای شیمیایی تشکیل دهنده خاکستر سدر می‌شوند [۱۱، ۱۵، ۱۶ و ۱۷]. مطابق آزمون XRF، اکسیدهای مهم موجود در جاذب، عبارت‌اند از اکسید سیلیسیم ۵۱/۴ درصد، اکسید آهن ۶/۵ درصد، اکسید آلومینیوم ۳/۳۱ درصد و اکسید کلسیم ۶/۳ درصد.

$$Q = \frac{q_m (aC)^n}{1 + (aC)^n} \quad (6)$$

که در این رابطه
 Q مقدار یون جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،
 C غلظت یون جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،
 q_m بیشینه یون فلزی جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم و
 a ضریب مدل سیپس و $1/n$ مشخصه مدل سیپس است. همچنین رابطه مدل سیپس برای سیستم چندعنصری به صورت زیر است [۱۴]

$$Q_i = \frac{q_{m,i} a_i C_i \left(\sum_{K=1}^N a_k C_k \right)^{n_i-1}}{1 + \left(\sum_{K=1}^N a_k C_k \right)^{n_i}} \quad (7)$$

که در این رابطه
 Q_i و a_i از ایزوترم سیپس تک‌عنصری به دست می‌آیند. مشخصه مدل سیپس یعنی $\frac{1}{n}$ فاکتور عدم همگنی نیز نامیده می‌شود که بین صفر و ۱ قرار دارد. وقتی مقدار آن به صفر نزدیک می‌شود، به معنای این است که سطح جاذب در فرایند جذب غیر همگن است و مقدار $\frac{1}{n}$ برابر ۱، به مفهوم یکنواخت بودن مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، قدرت جذب یکسان آنها و تبدیل مدل سیپس به مدل لانگمیر است.

۲-۴-۳- مدل ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ یک مدل تجربی است که فرض می‌کند مناطق موجود بر روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. بر طبق این فرض، Q مقدار یون جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم به‌عنوان تابعی از C که غلظت یون جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم است به صورت زیر بیان می‌شود [۱۳]

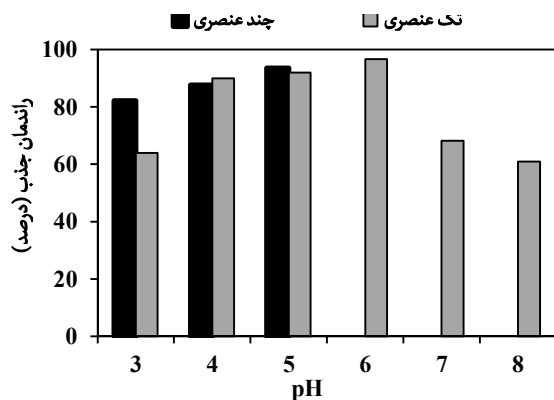
$$Q = KC^{1/m} \quad (8)$$

که در این رابطه
 K و m ثابت‌های فروندلیچ هستند که به مقدار جذب و شدت جذب وابسته‌اند.

مدل ایزوترم فروندلیچ در سیستم ترکیبی به صورت رابطه ۹ است [۱۴]

$$Q_i = \frac{K_i C_i^{(1/m_i)+b_{ii}}}{(1 - K_{ii}) C_i^{b_{ii}} + \left(\sum_{j=1}^N K_{ij} C_j^{b_{ij}} \right)} \quad (9)$$

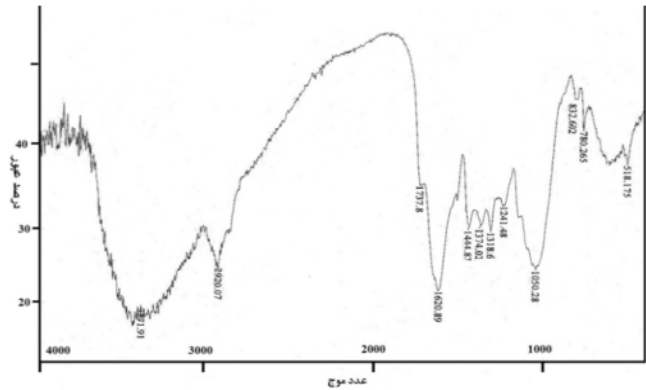
جاذب افزایش یافته که نتیجه آن افزایش جذب سطحی یون‌های فلزی است [۱۲ و ۱۸]. کاهش بازده جذب در pH های بالاتر از ۶ احتمالاً به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیلی و رسوب فلزات بوده است [۱۹ و ۲۰]. در محلول چندعنصری حداقل و حداکثر بازده جذب سرب به ترتیب برابر ۸۲ و ۹۴ درصد در pH برابر ۳ و ۵ به دست آمد. به نظر می‌رسد با افزایش pH محلول تا ۵، بار منفی در سطح جاذب افزایش یافته و از طرفی غلظت یون‌های H^+ نیز کاهش می‌یابد، بنابراین یون‌هایی با بار مثبت به راحتی جذب سایت‌های منفی جاذب می‌شوند؛ اما در pH های بالاتر از ۵، یون‌های فلزی به صورت رسوب قابل مشاهده بودند و جداسازی یون‌ها به طریق جذب سطحی امکان‌پذیر نبود. به دلیل فعل و انفعالات شدید میان محلول و سطح جاذب، جذب در محلول‌های چندعنصری بسیار پیچیده است؛ ولی در محلول‌های چندعنصری، به دلیل رقابت شدید، بازده جذب کاهش می‌یابد [۲۱ و ۲۲].



شکل ۴- تأثیر تغییرات pH محلول بر بازده جذب (مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر، غلظت محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۱۲ ساعت)

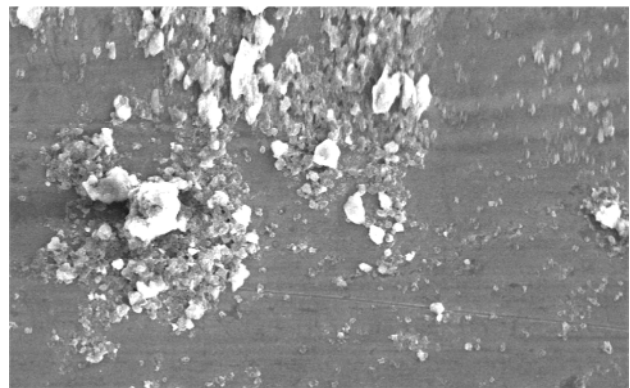
۳-۳- تأثیر زمان تماس بر بازده حذف سرب

شکل ۵ تغییرات بازده حذف سرب را با زمان، توسط جاذب نانوساختار سدر در حالت تک و چندعنصری نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در محلول چندعنصری به دلیل رقابت میان یون‌های فلزی برای قرار گرفتن بر روی مکان‌های جذب، تعادل بین جاذب و یون‌های فلزی سرب سریع‌تر اتفاق افتاده است [۲۳]. در این حالت حداکثر بازده جذب در ۳۰ دقیقه ابتدایی تماس محلول و جاذب، به حداکثر خود یعنی ۹۴ درصد رسید. در محلول تک‌عنصری سرب، حداکثر بازده جذب یعنی ۹۷ درصد، پس از ۶۰ دقیقه تماس محلول و جاذب رخ داد. پژوهش‌های مختلف، درباره جذب آلاینده‌ها نشان داده است که عنصر سرب نسبت به یون‌های فلزی روی، آهن و کادمیم توانایی بیشتری برای قرار گرفتن بر روی جاذب دارد [۲۳]. بنابراین تفاوت ناچیز حداکثر



شکل ۲- طیف مادون قرمز جاذب نانوساختار سدر

شکل ۳، تصویر گرفته شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی است. این شکل نشان دهنده سطح صاف و نرم جاذب است که بر خاصیت جذب سریع آلاینده‌ها توسط آن می‌افزاید.

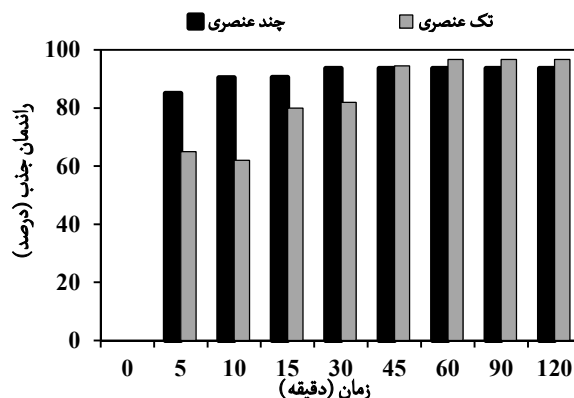


شکل ۳- تصویر SEM از نانوساختار خاکستر سدر

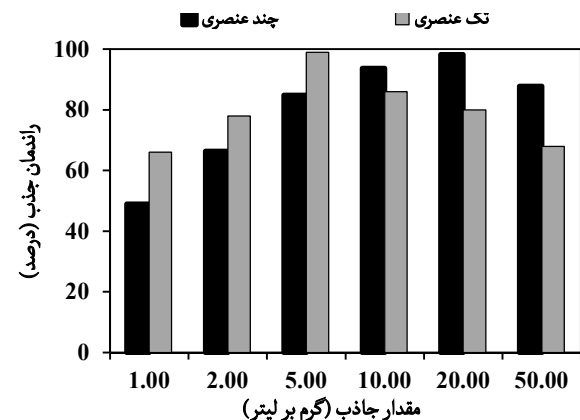
۳-۲- تأثیر pH اولیه بر بازده حذف سرب

شکل ۴ تأثیر pH اولیه محلول بر بازده جذب سرب را در دو حالت تک‌عنصری و ترکیبی، در حضور یون‌های رقیب نشان می‌دهد. pH بهینه جذب، برای حالت ترکیبی برابر ۵ و برای محلول تک‌عنصری برابر ۶ بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محلول تک‌عنصری سرب، حداقل بازده جذب برابر با ۶۴ درصد و در pH برابر ۳ اتفاق افتاد و در pH برابر ۶ بازده جذب به حداکثر خود، یعنی ۹۷ درصد رسید. با توجه به این، جذب فلزات سنگین بر روی جاذب از طریق تبادل یونی صورت می‌گیرد، بنابراین مقدار pH محلول، تأثیر زیادی بر روی جذب فلزات دارد. در pH پایین، یون‌های هیدروژن به عنوان رقیبی در محیط محسوب می‌شوند؛ در نتیجه مقدار جذب سرب کاهش پیدا می‌کند [۴ و ۵]. در pH های ۵ و ۶ به علت افزایش مقدار OH^- ، جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و بازده جذب بالا می‌رود. علاوه بر آن با کاهش غلظت یون H^+ ، بار منفی سطح

بازده جذب در حالت چند و تک‌عنصری در این پژوهش ناشی از این خصوصیت سرب بود.



شکل ۵- تأثیر تغییرات زمان تماس بر بازده جذب (مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر، غلظت محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH بهینه)



شکل ۶- تأثیر تغییر میزان جاذب بر بازده جذب (غلظت محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس و pH بهینه)

۳-۵- روابط جذب تعادلی

نتایج برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمیر و سیپس بر داده‌های جذب سرب در محلول تک‌عنصری در جدول ۱ نشان داده شده است. مقایسه نتایج نشان داد که در سیستم تک‌عنصری مدل فروندلیچ با R^2 بالاتر از ۰/۹۹ و RMSE پایین‌تر از ۱/۰۱ نسبت به سایر مدل‌ها، توصیف بهتری از داده‌های جذب داشته است. پس می‌توان نتیجه گرفت فرایند جذب کادمیم بر روی مناطق موجود بر سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند.

شکل‌های ۷ و ۸ نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب را بر داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهند.

۳-۴- تأثیر مقدار جاذب بر بازده حذف سرب

شکل ۶، نتایج اثر میزان جاذب بر حذف سرب در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد. در محلول چندعنصری با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۲۰ گرم در لیتر، بازده حذف از ۴۹ به ۹۸ درصد افزایش یافت، که این عامل در اثر افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب بود. در محلول تک‌عنصری با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم در لیتر، بازده از ۶۶ به ۹۹ درصد تغییر یافت. برای هر دو محلول با افزایش بیشتر مقدار جاذب، درصد حذف کاهش یافت، به این دلیل که نانو مواد، سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالایی دارند و با افزایش مقدار جاذب در محلول با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه درمی‌آیند که سطح ویژه آنها کاهش می‌یابد و بازده حذف یون‌های فلزی، توسط این ذرات کاهش می‌یابد [۴].

بر اساس نتایج به‌دست آمده تفاوت بازده حذف سرب در محلول چند و تک‌عنصری، در مقدار ۱ گرم در لیتر جاذب ۱۷ درصد است و با افزایش مقدار جاذب این تفاوت از بین می‌رود. آنچه مسلم است در مقادیر کم جاذب، به دلیل محدود بودن تعداد

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب سرب بر روی نانوساختار خاکستر سدر در محلول تک‌عنصری

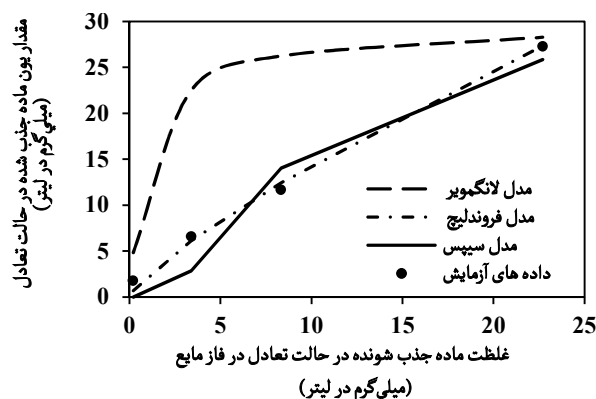
مدل فروندلیچ				مدل سیپس					مدل لانگمیر			
R^2	RMSE	m	K	R^2	RMSE	n	a	q_m	R^2	RMSE	b	q_m
۰/۹۹	۱/۰۱	۱/۲۷	۲/۳۴	۰/۹۴	۴/۰۸	۰/۴۱	۰/۱۲	۲۵/۸۵	۰/۸۷	۴/۰۴	۰/۹۳	۲۸/۲۸

جدول ۲- R^2 و RMSE مدل‌های ایزوترم جذب سرب بر روی نانوساختار خاکستر سدر در محلول چندعنصری

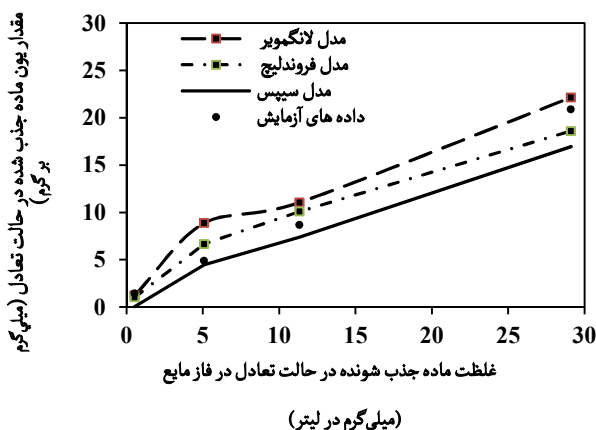
مدل فروندلیچ		مدل سیپس		مدل لانگمیر	
R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
۰/۹۹	۰/۰۲۴	۰/۹۳	۲/۱۹	۰/۹۱	۳/۲۵

۴- نتیجه‌گیری

طبق نتایج این پژوهش، بهترین شرایط برای حذف یون‌های سرب با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در محلول تک‌عنصری، مقدار جاذب ۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH برابر با ۶ بود. همچنین بالاترین راندمان حذف سرب در محلول چندعنصری با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، در شرایط مقدار جاذب ۲۰ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH برابر با ۵ به دست آمد. مسلم است در مقدار ثابت جاذب، با افزایش تعداد یون‌های مختلف در محلول، رقابت شدیدی بین یون‌های فلزی برای قرار گرفتن روی مکان‌های جذب برقرار است و این عامل بر راندمان حذف یون‌ها تأثیر منفی دارد. R^2 و RMSE آزمایش‌های ایزوترم جذب نشان می‌دهد که برای هر دو نوع محلول یعنی تک‌عنصری با R^2 برابر ۰/۹۹ و RMSE برابر ۰/۰۲۴ و چندعنصری با R^2 برابر ۰/۹۹ و RMSE برابر ۰/۰۲۴، مدل فروندلیچ داده‌های جذب را نسبت به سایر مدل‌های به کار برده شده در پژوهش، بهتر توصیف کرده است. بنابراین با توجه به توانمندی‌های فراوان فناوری نانو در زمینه حذف و کنترل آلودگی، می‌توان از آن به عنوان ابزاری مناسب برای دستیابی به توسعه پایدار یاد کرد؛ ولی نکته قابل توجه این است که برای بررسی توانایی یک جاذب برای حذف آلاینده در مقیاس آزمایشگاهی، نمی‌توان تنها به محلول‌های تک‌آلاینده‌ای بسنده کرد و لازم است پژوهش‌ها در محلول‌هایی با دو آلاینده یا بیشتر بررسی شود تا نتایج به واقعیت نزدیک تر شود.



شکل ۷- برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب بر روی نانوساختار خاکستر سدر (محلول تک‌عنصری)



شکل ۸- برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب بر روی نانوساختار خاکستر سدر (محلول چندعنصری)

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب بر روی نانوساختار خاکستر سدر در محلول چندعنصری نشان داد، مدل فروندلیچ در بین سایر مدل‌ها یعنی لانگمیر و سیپس دارای بالاترین R^2 یعنی ۰/۹۹ و پایین‌ترین RMSE یعنی ۰/۰۲۴ بوده است. خلاصه نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

۵- منابع

- Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., and Huang, Q. (2009). "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres." *J. of Hazardous Materials*, 161(2-3), 995-1002.
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Lorestani, A.A.Z., Ghorbani, F., Daneshi, A., and Sharifzadeh, M. (2008). "Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*." *J. of Hazardous Materials*, 154(1-3), 694-702.
- Ray, L., Paul, S., Bera, D., and Chattopadhyay, P. (2005). "Bioaccumulation of Pb(II) from aqueous solutions by *Bacillus Cereus M116*." *J. of Hazardous Materials*, (5), 1-21.
- Rahmani, A., Zavvar Mousavi, H., and Fazli, M. (2010). "Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals." *J. of Desalination*, 253(1-3), 94-100.
- Kumar, U. (2006). "Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater." *J. of A Review. Scientific Research and Essay*, 1(2), 33-37.

6. Han, R.P., Wang, Y., Zou, W.H., Wang, Y.F., and Shi, J. (2007). "Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column." *J. of Hazardous Materials*, 145, 331-335.
7. Shyam, R., Puri, J.K., Kaur, H., Amutha, R., and Kapila, A. (2013). "Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution." *J. of Molecular Liquids*, 178, 31-36.
8. Depci, T., Kul, A.R., and Onal, U. (2012). "Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems." *Chem. Eng. Journal*, 200/202, 224-236.
9. Futralan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Hsien, K.J., Pascua, C., and Wan, M.V. (2011). "Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite." *J. of Carbohydrate Polymers*, 83, 528-536.
10. Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., and Addou, A. (2008). "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plan." *J. of Bioresource Technology*, 99, 8441-8444.
11. Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., and Bagheri, H. (2010). "Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine." *J. of Hazardous Materials*, 181, 836-834.
12. Escudero, C., Poch, J., and Villaescusa, I. (2013). "Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste." *Chem. Eng. Journal*, 217, 129-138.
13. Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., and Li, A. (2011). "Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling." *J. of Water Research*, 45, 1177-1188.
14. Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., and Kanellopoulos, N.K. (2009). "Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data." *J. of Hazardous Materials*, 162, 1347-1354.
15. Najafi, M., Yousefi, Y., and Rafati, A.A. (2012). "Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel." *J. of Separation and Purification Technology*, 85, 193-205.
16. Xin, X., Wei, Q., Yang, J., Yan, L., Feng, R., Chen, G., Du, B., and Li, H. (2012). "Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles." *J. of Hazardous Materials*, 184, 132-140.
17. Pang, Y., Zeng, G., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y., Lei, X., Li, Z., Zhang, J., and Xie, G. (2011). "Highly PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions." *J. of Desalination*, 281, 278-284.
18. Dos Santos, A., and Masini, J. (2007). "Evaluating the removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite." *J. of Applied Clay Science*, 37(1/2), 167-174.
19. Gupta, V., Jain, C., Ali, I., Sharma, M., and Saini, V. (2003). "Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste." *J. of Water Research*, 37, 4038-4044.
20. Shih, H., and Dong, H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163, 174-179.
21. Liu, Z.R., Zhou, L.M., Wei, P., Zeng, K., Wen, C.X., and Lan, H.H. (2008). "Competitive adsorption of heavy metal ions on peat." *J. of China University of Mining and Technology*, 18, 255-260.
22. Mohan, D., and Chander, S. (2006). "Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite." *J. of Colloid and Interface Science*, 299, 76-87.
23. Mahamadi, C., and Nharingo, T. (2010). "Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto Eichhornia crassipes in binary and ternary systems." *J. of Bioresource Technology*, 101, 859-864.
24. Srivastava, P., Singh, B., and Angove, M. (2005). "Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite." *J. of Colloid and Interface Science*, 290, 28-38.
25. Wang, S., Terdkiatburana, T., and Tad, M.O. (2008). "Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems." *J. of Separation and Purification Technology*, 62, 64-70.