

# حذف سرب از محلولهای آبی توسط ذرات نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده

امیرحسین رمضانپور<sup>۱</sup>

احمد فرخیان فیروزی<sup>۲</sup>

غلامعباس صیاد<sup>۳</sup>

علیرضا کیاست<sup>۴</sup>

(دریافت ۹۱/۴/۲۷ پذیرش ۹۱/۱۱/۲۶)

## چکیده

این پژوهش با هدف بررسی اثر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوشش پلی اکریلیک اسید (PAA-nZVI) بر حذف سرب از محلولهای آبی به صورت آزمایش‌های ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. به این منظور نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوشش پلی اکریلیک اسید ساخته شد و ویژگی‌های مورفولوژیکی و اندازه آنها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه طیف سنج مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. اثر عوامل مختلف مانند pH محیط آبی، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و غلظت اولیه سرب بر حذف سرب بررسی شد. همچنین سه مدل سینتیک حذف درجه صفر، درجه اول و درجه دوم بر داده‌های حاصل از حذف سرب توسط PAA-nZVI برآزش داده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین میزان درصد حذف سرب از محلولهای آبی در pH برابر با ۵ به دست آمد. زمان تماس ۱۵ دقیقه و غلظت ۵ گرم در لیتر نانو ذرات به ترتیب به عنوان زمان و غلظت بهینه انتخاب شدند. همچنین نتایج حاصل از مطالعات سینتیک حذف سرب نشان داد که مدل سینتیک درجه اول، در مقایسه با سایر مدل‌های سینتیک، بیشترین کارایی را در برآزش داده‌های حذف سرب دارد. بر اساس یافته‌های حاصل از پژوهش، PAA-nZVI پالایشگری مناسب به منظور پالایش سرب از محلولهای آبی به شمار می‌رود.

واژه‌های کلیدی: پالایش سرب، محلولهای آبی، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده

## Investigation of Pb(II) Removal from Aqueous Solutions Using Modified Nano Zero-Valent Iron Particles

A. H. Ramezani<sup>1</sup>  
Gh. A. Sayyad<sup>3</sup>

A. Farrokhan Firozi<sup>2</sup>  
A. Kiyasat<sup>4</sup>

(Received July 17, 2012 Accepted Feb. 14, 2013)

### Abstract

This research was conducted in experimental scale with the aim of investigation effect of polyacrylic acid-stabilized zero-valent iron nanoparticles (PAA-nZVI) on lead removal from aqueous solution. In this regards, NZVI was synthesized with polyacrylic acid and their size and morphological characteristics were examined via X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transmission Infrared Spectroscopy (FTIR). To study the effect of PAA-nZVI on lead removal, pH of aqueous solution, contact time, PAA-nZVI concentration and initial Pb(II) concentration were considered as variables. Furthermore, the experimental data of Pb(II) removal were fitted using three kinetic models, namely Zero-order, First-order and Second-order. The results of experiments showed that maximum Pb(II) removal efficiency was observed at pH=5, 15 min contact time and 5 g/L PAA-nZVI concentration. Moreover, the results of kinetic studies indicated that among all applied kinetic models, First-order kinetic model had more better prediction than other kinetic models of Pb(II) removal. Based on the results of present research, PAA-nZVI is an efficient agent to remove Pb(II) from aqueous solutions.

**Keywords:** Pb(II) Removal, Aqueous Solutions, Modified Nanoscale Zero-Valent Iron Particles.

1. M.Sc. Student of Soil Sciences, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz
2. Assist. Prof. of Soil Sciences, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz (Corresponding Author) (+98 611) 3364054 farrokhan@gmail.com
3. Assist. Prof. of Soil Sciences, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz
4. Prof. of Soil Sciences, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز
- ۲- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز (نویسنده مسئول) (+98 611) 3364054 farrokhan@gmail.com
- ۳- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز
- ۴- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز

برای حذف بسیاری از آلاینده‌های محیط زیستی مانند حلال‌های کلرینه، نیترات و فلزات سنگین نظیر کروم، سرب، کادمیم و آرسنیک از محلولهای آبی استفاده شده است [۱۵-۲۰]. در سالهای اخیر مطالعاتی برای حذف سرب از محلول آبی با استفاده از nZVI انجام شده است. ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ از nZVI با پایدارکننده کاتولینیت برای حذف سرب استفاده کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد که K-nZVI دارای توانایی زیادی در حذف سرب از محلول آبی است [۲۱]. به‌طور کلی، واکنش پیشنهادی حذف سرب توسط nZVI با استفاده از رابطه ۱ بیان می‌شود [۲۲].



ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و خصوصیات احیاکنندگی بالایشان منجر به استفاده آنها در حذف سریع آلاینده‌های محیط زیستی شده است. اما در برخی مواقع نانو ذرات به دلیل نیروهای واندروالسی و نیروهای جاذبه بین ذرات مجتمع شده و قدرت پالایش آنها کاهش می‌یابد [۲۳]. در نتیجه افزایش پایداری سوسپانسیون نانو ذرات یکی از عوامل کلیدی برای افزایش واکنش‌پذیری نانو ذرات است. تاکنون از پایدارکننده‌های مختلفی مانند نشاسته، کریوکسی متیل سلولوز، ژئولیت، گوارگام و بنتونیت برای پایدارسازی سوسپانسیون نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده شده است [۲۴-۲۸]. پلی‌اکریلیک اسید قابل حل در آب بوده و از لحاظ محیط زیستی هیچ‌گونه آلودگی ایجاد نمی‌کند. ریکودهوری و همکاران در سال ۲۰۱۰ در یک پژوهش از پلی‌اکریلیک اسید برای پایدارسازی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده کردند و نتیجه گرفتند که پلی‌اکریلیک اسید توان زیادی در افزایش پایداری نانو ذرات از خود نشان می‌دهد [۲۹]. همچنین نتایج پژوهش‌های مالوک و همکاران در سال ۲۰۰۴ نشان داد پلی‌اکریلیک اسید پایدارکننده بسیار مناسبی برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی است [۳۰].

تاکنون از مواد مختلفی از جمله نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به‌منظور حذف سرب از محلولهای آبی استفاده شده است. اما تاکنون استفاده از PAA-nZVI برای حذف سرب از محیط‌های آبی مورد مورد مطالعه قرار نگرفته است. در این پژوهش تلاش بر آن بود که از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوشش پلی‌اکریلیک اسید برای حذف سرب از محلولهای آبی تحت شرایط مختلف محیطی نظیر pH محیط آبی، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و غلظت اولیه نانو ذرات استفاده شود. همچنین بهترین مدل سینتیک حذف سرب نیز معرفی شد.

آبهای زیرزمینی از منابع مهم آب آشامیدنی هستند که آبهای با کیفیت بالا را فراهم می‌نمایند. منابع آبهای زیرزمینی در ایران و سایر مناطق دنیا به‌عنوان مهم‌ترین منابع تأمین آب کشاورزی و آشامیدنی به‌کار می‌رود. به‌دلیل محدودیت منابع آبی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب و افزایش آلودگی آب و همچنین افزایش آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی با آلاینده‌های فاضلابهای صنعتی مانند فلزهای سنگین، یافتن راه‌حلهای مؤثر و اقتصادی محیط زیستی برای حذف این مواد از آب ضروری است [۱].

بر اساس گزارش سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup>، آلودگی آب منجر به مرگ بیش از ۳/۵ میلیون نفر در سال در جهان شده که وجود فلزات سنگین در این آبها به‌دلیل سمیت زیاد و غیرقابل زیست تجزیه‌پذیری، آلودگی آنها را تشدید کرده است [۲ و ۳]. سرب یکی از فلزات سنگین بسیار سمی است که در کبد، استخوان‌ها، ماهیچه‌ها و بافت‌های مغز تجمع می‌یابد [۴]. سرب موجود در منابع آبی عموماً ناشی از پسابهای صنایع باتری‌سازی، رنگرزی و زباله‌های خانگی و صنایع غذایی است [۵]. حد مجاز سرب در آبهای آشامیدنی توسط اتحادیه اروپا، سازمان بهداشت جهانی و مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ۰/۰۱۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است [۶ و ۷]. همچنین حد مجاز تخلیه سرب در آبهای سطحی و زیرزمینی توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است [۹]. به‌دلیل اثرات مضر آلودگی سرب بر سلامت انسان در سالهای اخیر حذف آن از منابع آبی آلوده مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

تاکنون روشهای سنتی مختلفی نظیر ترسیب شیمیایی<sup>۲</sup>، تبادل یونی<sup>۳</sup>، فیلتراسیون غشایی<sup>۴</sup> و اسمز معکوس<sup>۵</sup> برای حذف سرب از آب به‌کار رفته است [۱۰-۱۳]. این روشها یا بسیار هزینه‌بر بوده و یا اینکه معایب بسیاری مانند تولید پسابها یا مواد زائد دارند. از این رو لازم است که روشهای نوین پالایش محیط‌زیست برای حذف سرب در مقادیر زیاد از آبهای آلوده توسعه یابد.

در سالهای اخیر، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده، انرژی سطحی زیاد و واکنش‌پذیری بالایی دارند که این امر ناشی از سطح ویژه بالای آنها است [۱۴]. تاکنون از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده

<sup>1</sup> World Health Organization (WHO)

<sup>2</sup> Chemical Precipitation

<sup>3</sup> Ion Exchange

<sup>4</sup> Membrane Filtration

<sup>5</sup> Reverse Osmosis

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش، سولفات آهن آبدار ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) از شرکت اپلای کم، نیترات سرب ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )، بورهیدرید سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) و سدیم کلرید، اسیدکلریدریک ۱۲ نرمال (12N HCl)، هیدروکسید سدیم و استون از شرکت مرک آلمان و پلی اکریلیک اسید (وزن ملکولی ۷۵۰ کیلوگرم بر مول) از شرکت سیگما-آلد ریچ تهیه شد.

### ۲-۲- ساخت نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده

در این پژوهش نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده بر اساس روش مرسوم فاز مایع<sup>۱</sup> و با سازوکار احیای سولفات آهن در اثر اضافه کردن محلول بورهیدرید سدیم ساخته شد [۳۱]. بر اساس این روش نخست ۱۰۰ میلی لیتر محلول  $0.065$  مولار سولفات آهن به ۱۰۰ میلی لیتر محلول پلی اکریلیک اسید با نسبت  $0.5$  درصد وزنی به حجمی در بالن سه دهانه اضافه شد و تحت شرایط خلا بر روی همزن مغناطیسی مدل هایدولف<sup>۲</sup> با دور بالا همزده شد. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول  $1/0.5$  مولار بورهیدرید سدیم توسط بورت با سرعت ۳ میلی لیتر بر دقیقه تحت گاز نیتروژن به محلول فوق اضافه شد. در نهایت محصول واکنش سوسپانسیون تیره رنگ حاوی نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده به دست آمد. پس از پایان واکنش برای بهبود اندازه ذرات، سوسپانسیون حاوی نانو ذرات به مدت ۳۰ دقیقه دیگر بر روی دستگاه همزن مغناطیسی به گردش در آمد. سپس از آهنربای قوی با قدرت  $1/6$  تسلا برای جداسازی نانو ذرات استفاده شد. در انتها به منظور یون زدایی، نانو ذرات حاصله سه بار توسط آب دی یونیزه و اتانول و یک مرتبه توسط استون شسته شد و سپس در دسیکاتور خلا و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. شایان ذکر است برای جلوگیری از اکسید شدن نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده، تمامی مراحل مربوط به ساخت نانو ذرات در شرایط گاز نیتروژن انجام گرفت. از آنجاکه یکی از محصولات فرعی واکنش های مربوط به ساخت نانو ذرات آهن صفرفریتی، گاز هیدروژن است تمامی مراحل ساخت نانو ذرات در زیر هود انجام شد.

اندازه نانو ذرات و مورفولوژی آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل هیتاچی<sup>۳</sup> S 4160 تعیین شد. همچنین برای تعیین ساختار کریستالی نانو ذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل فیلیپس<sup>۴</sup> PW 1840 استفاده شد. افزون بر این برای حصول

اطمینان از پیوند بین پلیمر و سطوح نانو ذرات از دستگاه طیف سنج مادون قرمز بومم<sup>۵</sup> استفاده شد.

### ۲-۳- آزمایش های ناپیوسته حذف سرب

آزمایش های ناپیوسته حذف سرب از محلول های آبی در مقیاس آزمایشگاهی و در بطری های پلاستیکی و در دمای اتاق ( $25 \pm 2$ ) و بدون تکرار انجام گرفت. محلول زمینه با استفاده از حل کردن  $1/6$  گرم نیترات سرب ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر و تولید محلول ۱۰۰۰ گرم در لیتر تهیه شد. سپس از طریق رقیق کردن محلول زمینه، محلول های سرب با غلظت های مختلف تهیه شد. pH محلول با اسیدکلریدریک  $0.1$  مولار و هیدروکسید سدیم  $0.1$  مولار تنظیم شد. حذف سرب از محلول های آبی، توسط PAA-nZVI در شرایط مختلف pH محیط آبی، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و غلظت آلاننده بررسی شد.

برای بررسی اثر pH بر حذف سرب، محلول سرب با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر در محلول زمینه  $0.1$  مولار کلرید سدیم تهیه شد و درون ظروف ۵۰ میلی لیتری پلاستیکی ریخته شد. سپس pH محلول با استفاده از اسیدکلریدریک  $0.1$  مولار و هیدروکسید سدیم  $0.1$  مولار بر روی ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ تنظیم شد. در انتها درون هر ظرف ۲ گرم بر لیتر PAA-nZVI ریخته شد. سپس هر یک از ظروف آزمایش بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار گرفت.

اثر زمان تماس بر حذف سرب توسط PAA-nZVI، در زمان های ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در ظروف ۵۰ میلی لیتری پلاستیکی در pH بهینه که در آزمایش قبلی به دست آمده، صورت گرفت. درون هر ظرف مقدار ۲ گرم در لیتر PAA-nZVI ریخته شد. غلظت سرب ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

به منظور تعیین غلظت بهینه نانو ذرات برای حذف سرب از محلول آبی، غلظت های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ گرم در لیتر PAA-nZVI در نظر گرفته شد. در این آزمایش غلظت محلول سرب ۱۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. همچنین در این آزمایش pH و زمان تماس بهینه به دست آمده از آزمایش قبل اعمال شد.

برای تعیین اثر غلظت های مختلف سرب، آزمایش های ناپیوسته در ظروف پلی پروپیلنی حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر در محلول زمینه  $0.1$  مولار کلرید سدیم و مقدار بهینه نانو ذرات در pH و زمان تماس بهینه انجام گرفت. در طول زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. پس از

<sup>1</sup>Liquid Phase

<sup>2</sup>Heidolph

<sup>3</sup>Hitachi

<sup>4</sup>Philips

<sup>5</sup>Bomem-450

۲-۴-۳- معادله سینتیک درجه دوم  
معادله کلی سینتیک درجه دوم حذف سرب به شکل زیر است

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (7)$$

از انتگرال معادله فوق، شکل خطی آن به صورت زیر به دست می آید

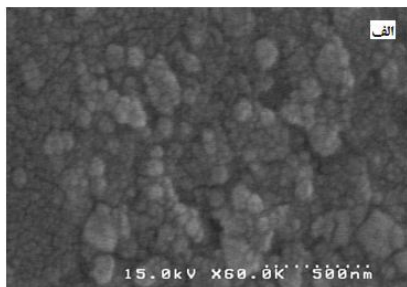
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (8)$$

که در روابط بالا

A غلظت باقیمانده سرب در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، t زمان بر حسب دقیقه و k سرعت واکنش بر حسب یک بر دقیقه است.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده  
شکل ۱ تصویر SEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده را با پوشش پلی اکریلیک اسید نشان می دهد. همانطور که در تصویر پیداست، نانو ذرات دارای شکل کروی و اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشند. شکل ۲ دیاگرام XRD نانو ذرات ساخته شده را نشان می دهد. منحنی XRD این ذرات توسط دستگاه پراش اشعه ایکس و در بازه  $2\theta = 15-80$  تهیه شد. طیف XRD نشان دهنده ساختار غیر کریستالی و بدون شکل ذرات است. همچنین شکل ۳ طیف جذبی FTIR نانو ذرات بدون پوشش، پلی اکریلیک اسید خالص و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوشش پلی اکریلیک اسید را در بازه  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. همانگونه که در تصویر مشاهده می شود، طیف مربوط به نانو ذرات



شکل ۱- تصویر SEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوشش پلی اکریلیک اسید

انجام آزمایش، PAA-nZVI واکنش یافته با آلاینده، با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ از محلول جدا شد. در انتها محلول به دست آمده جدا شده میزان سرب موجود در آن توسط دستگاه جذب اتمی مدل SavantAA قرائت شد.

کارایی های احیای سرب توسط PAA-nZVI تحت شرایط مختلف محیطی مورد بررسی قرار گرفت. کارایی احیای سرب ( $\eta$ ) با استفاده از رابطه ۲ به دست آمد

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_e \quad (2)$$

که در آن

$C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی سرب بر حسب میلی گرم در لیتر است.

### ۲-۴-۴- مطالعات سینتیکی حذف سرب

مطالعات سینتیک حذف سرب از محلولهای آبی توسط PAA-nZVI با استفاده از مدل های سینتیک درجه صفر<sup>۱</sup>، درجه اول<sup>۲</sup> و درجه دوم<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۴-۱- معادله سینتیک درجه صفر

شکل کلی این رابطه به صورت زیر است

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (3)$$

که به منظور سهولت در انجام محاسبات از این معادله انتگرال گرفته می شود.

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (4)$$

### ۲-۴-۲- معادله سینتیک درجه اول

شکل عمومی معادله سینتیک درجه اول حذف سرب به صورت رابطه ۵ است

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (5)$$

شکل خطی معادله سینتیک درجه اول، از انتگرال رابطه ۵ به دست می آید

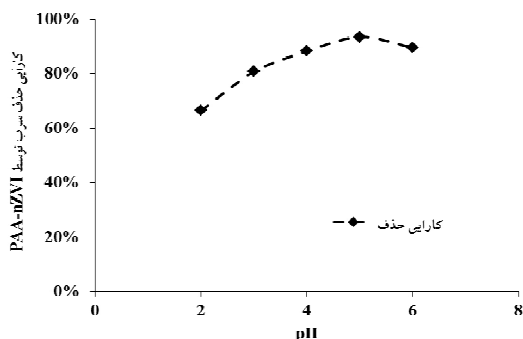
$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (6)$$

<sup>1</sup> Zero-Order

<sup>2</sup> First-Order

<sup>3</sup> Second-Order

PAA-nZVI در pH های پایین کارایی کمتری در پالایش سرب دارند. کارایی حذف سرب در pH برابر ۲ در کمترین حد خود یعنی ۶۶/۵۰ درصد است. با افزایش pH از ۲ به ۵ میزان بازده حذف سرب افزایش یافته و به حداکثر خود یعنی ۹۳/۵۰ درصد رسید. بنابراین pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه حذف سرب انتخاب شد.



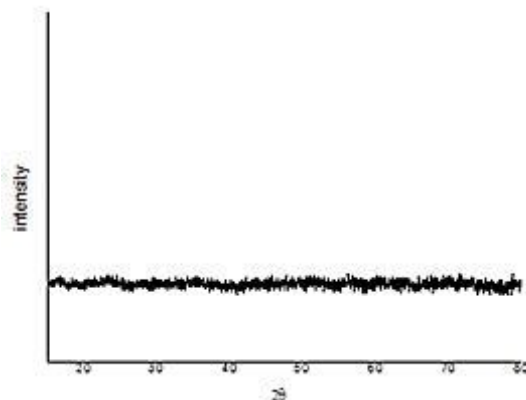
شکل ۴- اثر pH محیط آبی بر کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI (زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، غلظت PAA-nZVI: ۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه سرب: ۱۰ میلی گرم در لیتر)

### ۳-۲-۲- اثر زمان تماس

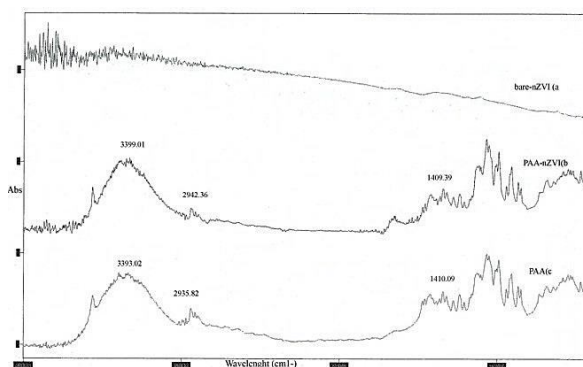
تأثیر زمان تماس واکنش بر روی کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI با تغییر در زمان تماس از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه در محلولی با pH برابر با ۵، غلظت اولیه نانو ذرات ۲ گرم در لیتر و غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر انجام گرفت. شکل ۵ حذف سرب در pH بهینه را در زمان های مختلف نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود در ابتدای واکنش میزان کارایی حذف سرب صفر بود که با گذشت ۲ دقیقه به ۴۷/۷۵ درصد رسید. با گذشت زمان میزان کارایی حذف افزایش یافت، تا اینکه ۱۵ دقیقه پس از واکنش سرب با نانو ذرات، مقدار کارایی حذف به ترتیب به ۹۲/۵۰ درصد رسید و پس از آن، این مقادیر هیچ گونه تغییری نکرد. از این رو ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شد.

### ۳-۲-۳- اثر غلظت نانو ذرات

تأثیر غلظت نانو ذرات بر روی کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI با تغییر در غلظت نانو ذرات از ۱ تا ۶ گرم در لیتر در محلولی با pH برابر با ۵، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر و طی مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. غلظت PAA-nZVI یکی از پارامترهای مهم در حذف سرب است. چگونگی اثر غلظت نانو ذرات بر کارایی حذف سرب در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که از شکل ۶ پیداست، هنگامی که غلظت نانو ذرات برابر با ۱ گرم در لیتر بود، کارایی حذف سرب برابر با ۷۸/۵۰ درصد



شکل ۲- منحنی XRD نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با پوشش پلی اکریلیک اسید



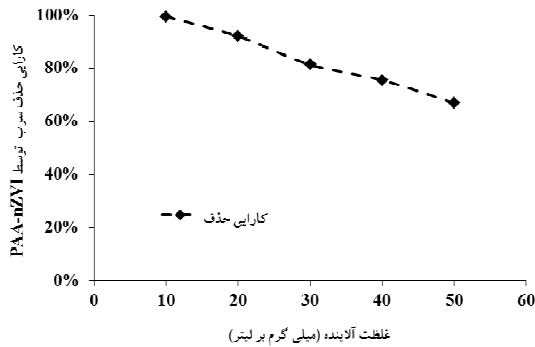
شکل ۳- طیف FT-IR (a) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش (bare-nZVI)، (b) پلی اکریلیک اسید خالص (PAA) و (c) PAA-nZVI

آهن صفر ظرفیتی بدون پوشش فاقد هر گونه پیک مشخصی است. در حالی که در طیف پلی اکریلیک اسید پیک هایی در زوایای ۳۳۹۳/۲۲، ۲۹۳۵/۸۲ و ۱۴۰۹/۴ مشاهده شده که به ترتیب مربوط به گروه های عاملی O-H، C-H و کربوکسیل است. همچنین بر اساس تصویر طیف PAA-nZVI، پیک های مربوطه گروه های عاملی پلی اکریلیک اسید موجود بر سطوح نانو ذرات به ترتیب به ۳۳۹۹/۵، ۲۹۴۲/۳۶ و ۱۴۰۹/۳۹ تغییر یافته که ناشی از برهمکنش بین نانو ذرات و پلی اکریلیک اسید است.

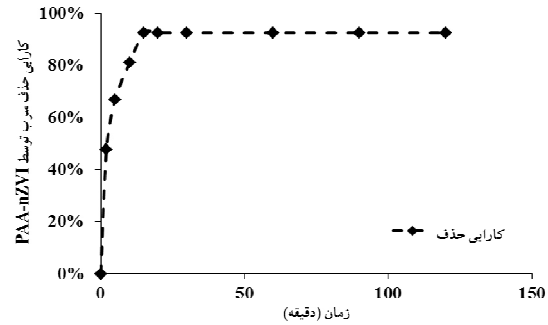
### ۳-۲-۳- تأثیر عوامل مختلف بر حذف سرب با PAA-nZVI

#### ۳-۲-۳-۱- اثر اسیدیته محلول آبی

تأثیر pH محلول آبی بر روی کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI با تغییر در pH محلول آبی از ۲ تا ۶ در طی ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه نانو ذرات ۲ گرم در لیتر و غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی گرم در لیتر انجام گرفت. شکل ۴ اثر pH های ۲ تا ۶ را بر پالایش سرب نشان می دهد. نتایج شکل ۴ نشان می دهد که



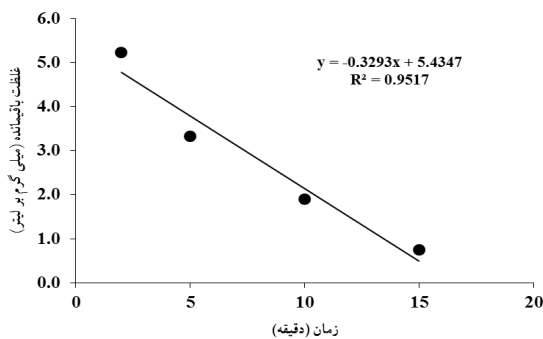
شکل ۷- اثر غلظت‌های مختلف سرب بر کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI (pH محلول آبی = ۵، غلظت PAA-nZVI: ۵ گرم در لیتر، زمان تماس: ۱۵ دقیقه)



شکل ۵- تأثیر زمان‌های مختلف بر کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI (pH محلول آبی، PAA-nZVI: ۲ گرم بر لیتر و غلظت سرب: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)

### ۳-۳- نتایج مطالعات سینتیکی حذف سرب

به‌منظور تعیین پارامتر سینتیک واکنش (k) حذف سرب از محلول‌های آبی از روش رگرسیون خطی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های سینتیک حذف سرب از محلول‌های آبی توسط PAA-nZVI با استفاده از مدل‌های سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم در جدول ۱ نشان داده شده است. همانگونه که در جدول ۱ پیداست، ضریب تبیین ( $R^2$ ) هر سه معادله دارای مقادیر بالایی بود که نشان‌دهنده مناسب بودن هر سه مدل جهت توصیف سینتیک حذف سرب است. افزون بر این، مدل سینتیک درجه اول در مقایسه با دو مدل دیگر دارای ضریب تبیین بالاتری بوده که در نتیجه قابلیت بیشتری در مقایسه با دو مدل سینتیکی دیگر در برازش داده‌های مربوط به حذف سرب از محلول‌های آبی دارد (شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰).

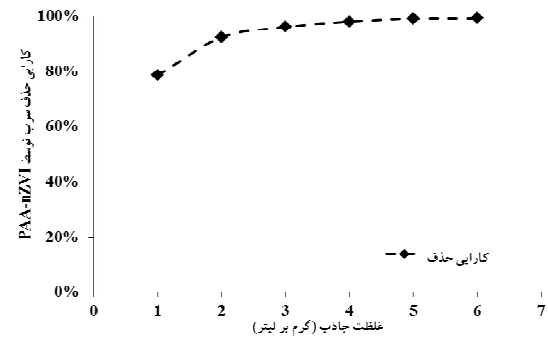


شکل ۸- برازش مدل سینتیک حذف درجه صفر بر داده‌های اندازه‌گیری شده حذف سرب از محلول‌های آبی توسط PAA-nZVI

### ۴- بحث

کارایی حذف سرب در pH برابر ۵ به حداکثر می‌رسد. در حالی که در pH‌های پایین ( $< 3$ ) ضخامت لایه دوگانه بین محلول و

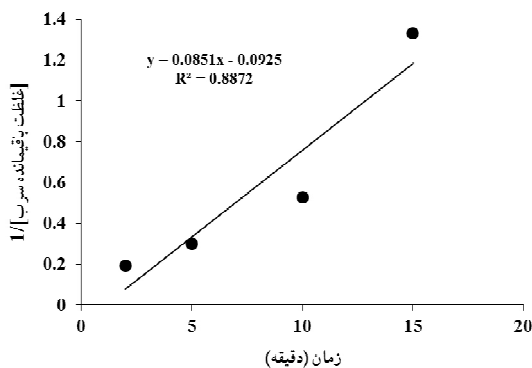
بود. با افزایش نانو ذرات از ۱ گرم بر لیتر به ۵ گرم در لیتر میزان کارایی حذف سرب به ۹۹/۱۰ درصد رسید. اما با افزایش غلظت نانو ذرات به ۶ گرم در لیتر، هیچ‌گونه تغییر معنی‌داری در میزان کارایی حذف سرب مشاهده نشد. از این رو ۵ گرم در لیتر به‌عنوان غلظت بهینه نانو ذرات در واکنش حذف سرب انتخاب شد.



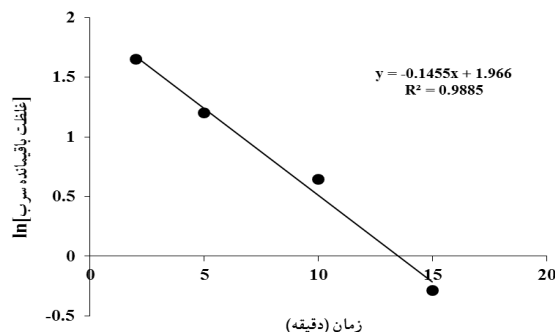
شکل ۶- اثر غلظت‌های مختلف نانو ذرات بر کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI (pH محلول آبی = ۵، غلظت اولیه سرب: ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس: ۱۵ دقیقه)

### ۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه سرب

تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر روی کارایی حذف سرب توسط PAA-nZVI با تغییر در غلظت آلاینده از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در محلولی با pH برابر ۵، غلظت نانو ذرات ۵ گرم در لیتر و طی مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. شکل ۷ اثر غلظت‌های مختلف سرب بر کارایی حذف آن را توسط PAA-nZVI نشان می‌دهد. تقریباً تمام مقدار سرب در هنگامی که غلظت آن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بود، توسط نانو ذرات حذف شد. با افزایش غلظت سرب به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر میزان کارایی حذف به ۶۷ درصد کاهش یافت.



شکل ۱۰- برآزش مدل سینتیک حذف درجه دوم بر داده‌های اندازه‌گیری شده حذف سرب از محلول‌های آبی توسط PAA-nZVI



شکل ۹- برآزش مدل سینتیک حذف درجه اول بر داده‌های اندازه‌گیری شده حذف سرب از محلول‌های آبی توسط PAA-nZVI

جدول ۱- مدل‌ها و پارامترهای سینتیک حذف سرب از محلول‌های آبی

درجه دوم	درجه اول	درجه صفر	
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	شکل کلی معادله
$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$[A] = [A]_0 - kt$	شکل خطی معادله
$\frac{1}{[A]}$ در مقابل t	$\ln([A])$ در مقابل t	$[A]$ در مقابل t	شکل خطی جهت تعیین k
۰/۰۸۵۱	۰/۱۴۵۵	۰/۳۲۹۳	k
۰/۸۸۷۲	۰/۹۸۸۵	۰/۹۵۱۷	ضریب تبیین ( $R^2$ )

۲۵ دقیقه از آزمایش، میزان حذف تغییر چندانی نکرد و به تعادل رسید [۳۳].

حذف سرب با افزایش غلظت نانو ذرات آهن صفرظرفیتی اصلاح شده، افزایش یافت. علت افزایش کارایی حذف سرب با افزایش غلظت نانو ذرات به این دلیل است که با افزایش غلظت نانو ذرات، میزان سطح ویژه افزایش یافته که در نتیجه منجر به افزایش مکان‌های تبادل موجود بر سطح نانو ذرات می‌شود [۳۴]. روایچنگنیموم و همکاران در سال ۲۰۰۶ مطالعه‌ای بر روی حذف نیترات توسط نانو ذرات انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که افزایش حذف نیترات رابطه مستقیم با افزایش غلظت نانو ذرات دارد [۳۵]. از طرف دیگر نتایج پژوهش نشان داد که با افزایش غلظت سرب، کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات آهن صفرظرفیتی اصلاح شده کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت سرب در محلول، نسبت غلظت نانو ذرات به آلاینده کاهش یافته و مکان‌های واکنش موجود در سطوح نانو ذرات توسط سرب اشغال شده که منجر به کاهش حذف سرب توسط نانو ذرات می‌شود. فانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ در پژوهشی مشابه بر روی حذف کروم

PAA-nZVI افزایش می‌یابد که منجر به کاهش کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات می‌شود [۲۱]. از این رو کارایی حذف سرب بر روی سطوح نانو ذرات را کاهش می‌دهد. ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ pH بهینه حذف سرب توسط نانو ذرات آهن صفرظرفیتی اصلاح شده توسط کاتولینیت را در محدوده ۶-۵ به دست آوردند [۳۲]. با افزایش زمان واکنش، کارایی حذف سرب توسط نانو ذرات افزایش یافت. به‌طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون‌های آلاینده و نانو ذرات افزایش یافته و یون‌ها فرصت بیشتری را برای اتصال به مکان‌های جذب موجود بر سطوح ذرات دارند. از طرفی دیگر با افزایش زمان تماس کارایی حذف سرب تا جایی افزایش یافت که کارایی حذف تغییر چندانی از خود نشان نداد. این نقطه را زمان تعادل واکنش گویند که در این پژوهش ۱۵ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل واکنش سرب با نانو ذرات به دست آمد. ستوده و همکاران در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی مشابه بر روی حذف سرب از آب توسط نانو ذرات آهن صفرظرفیتی اصلاح شده مشاهده نمودند که در ابتدای آزمایش با افزایش زمان تماس، میزان حذف سرب به شدت افزایش یافت و پس از گذشت

## ۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش حذف سرب از محلولهای آبی توسط PAA-nZVI بررسی شد. به این منظور تأثیر pH محلول آبی، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و غلظت اولیه آلاینده در مقیاس پیمانه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. کارایی حذف سرب در دامنه pH برابر ۴ تا ۶ دارای بیشترین میزان بود. حذف سرب با افزایش زمان تماس و غلظت نانو ذرات به دلیل افزایش تماس آلاینده با جاذب و افزایش مکان‌های جذب افزایش یافت. همچنین غلظت اولیه سرب با کارایی حذف سرب رابطه عکس داشت. مدل سینتیک درجه اول در مقایسه با سایر مدل‌های سینتیکی بیشترین قابلیت را در برازش داده‌های حذف سرب داشت. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده یک فناوری نوین و مؤثر به‌منظور پالایش اکوسیستم آبی از فلزات سنگین نظیر سرب است.

## ۶- قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز و ستاد حمایت از فناوری نانو به دلیل حمایت‌های مالی و سایر کمک‌هایشان کمال تشکر و قدردانی را دارند.

توسط نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت کروم سبب کاهش توان نانو ذرات در حذف کروم می‌شود [۳۶]. همچنین نتایج آزمایش صابری و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان داد که افزایش غلظت سرب در محلول، توانایی حذف آن توسط نانو ذرات آهن صفرفریتی بدون پوشش و نانو ذرات آهن صفرفریتی دو فلزی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد [۳۷]. افزون بر این، نتایج مطالعات سینتیک حذف سرب توسط نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده نشان داد که مدل سینتیک درجه اول، در مقایسه با دو مدل سینتیک دیگر توانایی بیشتری در برازش داده‌های مربوط به حذف سرب دارد. از این رو، در این پژوهش مدل سینتیک درجه اول به‌عنوان بهترین مدل انتخاب شد. پوند و همکاران در سال ۲۰۰۰ گزارش کردند که داده‌های حذف سرب توسط نانو ذرات برازش خوبی با مدل سینتیک درجه اول دارند [۲۹]. در پژوهشی مشابه بر روی حذف نیترات توسط نانو ذرات آهن صفرفریتی اصلاح شده، ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ اعلام کردند که مدل سینتیک درجه اول قابلیت بالایی در برازش داده‌های آزمایش حذف نیترات داشته است [۳۸]. همچنین نتایج این بخش از پژوهش با نتایج آلویتز و شرر در سال ۲۰۰۲ و چو و همکاران در سال ۲۰۰۰ نیز همخوانی داشت [۳۹ و ۴۰].

## ۷- مراجع

1. Shabani, M. (2008). "Determination of most suitable georeference method in order to prepare plan of pH and TDS of groundwater, (A case study: Arsanjan Plain)." *Water Engineering Journal*, 1, 47-57 (In Persian)
2. Pronczuk, J., Brune, M-N., and Gore, F. (2011). "Children's environmental health in developing countries." *Encyclopedia Environmental Health*, 1(2), 601-610.
3. Jayajumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S.V., and Tamura, H. (2010). "Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials-A short review." *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 227-232.
4. Chen, J.Z., Tao, X.C., Xu, J., Zhang, T., and Liu, Z.L. (2005). "Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystis aeruginosa* in a column." *Process Biochem.*, 40(12), 3675-3679.
5. Ekpo, K.E., Asia, L.O., Amayo, K.O., and Jegede, D.A. (2008). "Determination of lead, cadmium and mercury in surrounding water and organs of some species of fish from Ikpobar river in Benin city, Nigeria." *International Journal of Physical Science*, 3(11), 289-292.
6. Li, K.Q., and Wang, X.H. (2009). "Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics." *Bioresource Technology*, 100(11), 2810-2815.
7. Lalhurai Luanga, H., Jayaram, K., Prasad, M.N.V., and Jumar, K.K. (2010). "Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocannabaccifera* Roxburg (bamboo)-A comparative study." *J. of Hazardous Material*, 175(1-3), 311-318.
8. WHO. (2008). *Guidelines for drinking-water quality, secinf addendum, Vol.1, Recommendation*, 3<sup>rd</sup> Ed., ISBN 978 92 4 154760 4. World Health Organization.
9. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (1992). *Drinking water: Their physical and chemical properties*, Iran. (In Persian)
10. Naeem, A., Saddique, M.T., Mustafa, S., Kim, Y., and Dilara, B. (2009). "Cation exchange removal of Pb from aqueous solution by sorption onto NIO." *J. of Hazardous Material*, 168(1), 364-368.
11. Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K. (2009). "Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution on activated alumina." *J. of Colloid and Interface Science*, 331(1), 14-26.
12. Dialynas, E., and Diamadopoulos, E. (2009). "Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater." *Desalination*, 238(1-3), 302-311.



13. Ricordel, C., Darchen, A., and Hadjiev, D. (2010). "Electrocoagulation electroflotation as a surface water treatment for industrial uses." *Separation and Purification Technology*, 74(3), 342-347.
14. Sun, Y.P., Li, X.Q., Cao, J.S., Zhang, W.X., and Wang, H.P. (2006). "Characterization of zero-valent iron nanoparticles." *Advances in Colloid and Interface science*, 120(1-3), 47-56.
15. Doong, R.A., and Lia, Y.A. (2006). "Effect of metal ions and humic acid on the dechlorination of tetrachloroethylene by zero valent iron." *Chemosphere*, 64 (3), 371-378.
16. Kassaei, M.Z., Notamedi, E., Mikhak, A., and Rahnamaie, R. (2009). "Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs reduction." *Chemical Engineering Journal*, 166 (2), 490-495.
17. Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X., and Li, M. (2011). "Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization." *Desalination*, 280 (1-3), 224-231.
18. Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., and Naidu, R. (2011). "Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution reactivity, characterization and mechanism." *J. of Water Research*, 45 (11), 3481-3488.
19. Boparai Hardiljeet, K., Joseph, M., and O'Carroll, D. (2011). "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanoscale zero-valent iron particles." *J. of Hazardous Material*, 186 (1), 458-465.
20. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., and Wang, H. (2009). "Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon." *J. of Hazardous Material*, 172 (2-3), 1591-1596.
21. Uzum, C., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., and Lieberwirth, I. (2009). "Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and CO<sup>2+</sup> ions." *Applied Clay Science*, 43 (2), 172-181.
22. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk Thomas, E. (2000). "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using nanoscale zero-valent iron." *Environmental Science and Technology*, 34 (12), 2564-2569.
23. Li, Q.X., Elliott, D.W., and Zhang, W.X. (2006). "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects." *Solid State Material Science*, 31(4), 111-122.
24. Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., and Oustan, S. (2011). "Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles in aqueous solution." *Desalination*, 270(1-3), 105-110.
25. Xu, Y.H., and Zhao, D.Y. (2007). "Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles." *Water Resource*, 41(10), 2101-2108.
26. Li, Z.H., Jones, H.K., Zhang, P.F., and Bowman, R.S. (2007). "Chromate transport through column packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets." *Chemosphere*, 68(10), 1861-1866.
27. Tiraferri, A., Chen, K.L., Sethi, R., and Elimelech, M. (2008). "Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum." *J. of Colloids and Interface Science*, 334 (1-2), 71-79.
28. Shahwan, T., Uzum, C., Eroglu, A.E., and Lieberwirth, I. (2010). "Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions." *Applied Clay Science*, 47 (1-3), 257-262.
29. Raychoudhury, T., Naja, G., and Ghoshal, S. (2010). "Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media." *J. of Contaminant Hydrology*, 118 (1-3), 143-151.
30. Schrick, B., Hydutsky, Bianca, W., Blough, Jenniger, L., and Mallouk Thomas, E. (2004). "Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater." *Chemistry of Material*, 16, 2187-2193.
31. Liu, Y.Q., Choil, H., Dionysiou, D., and Lowry, G.V. (2005). "Trichloroethenehydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron." *Chemistry of Material*, 17 (21), 5315-5322.
32. Zhang, X., Lin, S., Lu, X.Q., and Chen, Z.L. (2010). "Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron." *Chemical Engineering Journal*, 163, 243-248.
33. Sotoodeh, O., Ahmadi Moghadam, M., Mortazavi, M.S., and Aghaei, B. (2010). "Investigation efficiency of Zero-valent iron nanoparticles on lead removal from water." *Proc. Management and Novel Technologies in Health Science and Environment*, Tehran, 1-9. (In Persian)
34. Donghee, P., Lim, S.R., Yun, Y.S., and Park, J.M. (2008). "Development of a new Cr(VI) biosorbent from agricultural biowaste." *Bioresource Technology*, 99 (18), 8810-8818.
35. Ruangchainikom, C., Liao, C. H., Jin, A. T., and Lee, M. T. (2006). "Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe<sup>0</sup>/CO<sub>2</sub> process." *Chemosphere*, 63(2), 335-343.
36. Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X., and Li, M. (2011). "Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization." *Desalination*, 280(1-3), 224-231.
37. Saberi, A. (2012). "Comparison of Pb<sup>2+</sup> removal efficiency by zero valent iron nanoparticles and Ni/Fe bimetallic nanoparticles." *Iranian J. of Energy and Environment*, 3(2), 186-192.
38. Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y., and Xu, X. (2010). "Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale." *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 439-445.
39. Alovitz, M.J., and Sherer, M.M. (2002). "Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal." *Environmental Science and Technology*, 36 (3), 299-306.
40. Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., and Khim, J. (2000). "Kinetic of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron." *Chemosphere*, 41 (8), 1307-1311.