

بررسی کارایی نانوذرات تهیه شده از خاکستر برگ سدر (*Zizyphus Spinachristi*) در حذف سرب از محیط‌های آبی

لاله دیوبند^۱، مجید بهزاد^۲، سعید برومندنسب^۳، سارا دیوبند^۴

نویسنده مسئول: خوزستان، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم آب، گروه آبیاری و زهکشی mdivband@gmail.com

دریافت: ۹۰/۰۷/۳۰ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: وجود فلزات سنگین در منابع آب از مشکلات مهم زیست محیطی بسیاری از جوامع است. این فلزات اثرات خطرناکی بر روی سلامتی انسان دارند. هدف از این مطالعه، بررسی و مقایسه حذف سرب توسط جاذب‌های نانو و میلی‌متری خاکستر برگ سدر است. روش بررسی: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای موثر مانند pH (۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و مقدار جاذب (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ گرم بر لیتر) در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول فلزی سرب مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک‌های جذب سرب بر روی جاذب‌های تهیه شده بر اساس مدل‌های هو و همکاران و لاگرگرن و تطابق داده‌های جذب با ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ بررسی شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۳ تا ۵ کارایی جذب افزایش، ولی در pH بالاتر از ۵ یون‌های فلزی رسوب کردند. افزایش زمان تماس باعث افزایش کارایی جذب و با افزایش مقدار جاذب نانومتری کارایی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین داده‌های به دست آمده در این تحقیق برای هر دو جاذب نشان می‌دهند جذب سرب از مدل سینتیک هو و همکاران و ایزوترم لاگرگرن به خوبی تبعیت می‌کند. نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج به دست آمده سطح ویژه بالاتر نانو ذرات (۲۹/۵۶ متر مربع بر گرم) نسبت به میلی ذرات (۱۷/۸۰ متر مربع بر گرم) باعث می‌شود ظرفیت جاذب نانومتری (۱۹/۹۳ میلی‌گرم بر گرم)، حدود ۴ برابر بیشتر از ظرفیت جاذب میلی‌متری (۴/۶۷۳ میلی‌گرم بر گرم) باشد و این نشان‌دهنده توانایی بالای نانو ذرات در جذب عنصر سرب از محیط‌های آبی است.

واژگان کلیدی: سرب، جذب، خاکستر برگ سدر، نانو ذرات

۱- دانشجوی دکترای آبیاری و زهکشی، دانشجوی دانشکده علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- دکترای آبیاری و زهکشی، استاد دانشکده علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

۳- دکترای آبیاری و زهکشی، استاد دانشکده علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشجوی دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

بر داده‌های آزمایشگاهی دارد (۷). بررسی مطالعات مختلف نشان می‌دهد که جاذب خاکستر به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، عدم نیاز به مرحله فعال‌سازی، دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز و توانایی حذف آلاینده‌های مختلف کاربرد زیادی دارد (۸). Wong و همکاران در سال ۲۰۰۲، جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک مورد بررسی قرار دادند و نتایج نشان داد جذب سرب با افزایش میزان جاذب و زمان تماس افزایش می‌یابد (۹). مهوری در سال ۱۳۸۷، نشان داد نانوذرات خاکستر پوسته شلتوک و خاکستر پوسته بادام باعث کاهش EC آب به مقدار ۸۱/۵ و ۹۲/۵ درصد شدند (۱۰).

کنار یا سدره با نام علمی *Spinachristi Zizyphus* گیاهی از خانواده عناب که در عربستان، شمال آفریقا و در ایران در استان‌های خوزستان، فارس و هرمزگان به صورت خودرو رشد می‌کند (۱۱). با توجه به خودرو و ارزان بودن گیاه سدر و نبود اطلاعات درباره اثرات این گیاه بر روی جذب آلاینده‌ها و این که تولید و کاربرد هر جاذب جدید باید با مطالعات مختلف امکان‌سنجی شود در این تحقیق کارایی خاکستر نانو و میلی‌متری سدر بر جذب سرب، با توجه به اثر خطرناک این آلاینده، مورد پژوهش قرار گرفت و اثر پارامترهای pH، زمان تماس و مقدار جاذب بر کارایی جذب سرب بررسی شد. در نهایت فرایند جذب با مدل‌های سینتیک و ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفت و بهترین مدل مشخص گردید.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی است و در مقیاس آزمایشگاهی، به صورت ناپیوسته در سال ۱۳۸۹ در دانشکده علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد. محلول‌های فلزی با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک کلرید سرب تهیه شدند. مواد شیمیایی استفاده شده در تحقیق از شرکت مرک آلمان و نوع آزمایشگاهی بودند. از HCl و NaOH و رقیق جهت تنظیم pH استفاده شده است. تمام آزمایشات در دمای ثابت و محدوده 20 ± 2 انجام گرفت.

امروزه از فلزات سنگین در بسیاری از صنایع و تکنولوژی‌های مهم استفاده می‌شود که نتیجه آن تولید پساب‌های صنعتی آلوده، مواد زاید و مضر برای سلامتی انسان و محیط زیست است. از جمله فلزات سنگین سرب است که از نظر انتشار، گسترده‌ترین عنصر سمی در محیط زیست است و از طریق بلعیدن یا تنفس برای سلامتی انسان مضر است. از مهم‌ترین اثرات آن می‌توان به اختلال در سیستم عصبی، اختلال در سیستم گوارشی، صدمه به کلیه‌ها، کم‌خونی و آسیب به سیستم تولید مثل را نام برد (۱). براساس استاندارد USEPA حد مجاز سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۰۶ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (۲). همچنین موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مقدار مجاز سرب را در آب آشامیدنی بسته بندی شده ۰/۰۰۵ میلی‌گرم بر لیتر، در آب آشامیدنی شبکه ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر اعلام کرد (۳). روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب وجود دارد که از معایب این روش‌ها انجام فرایندهای پیش تصفیه برای حذف مواد معلق، پرهزینه و وقت‌گیر بودن است (۴). یکی از راه‌حل‌های اساسی برای رفع نواقص روش‌های متداول تصفیه، استفاده از فناوری نانو است. نانوتکنولوژی فرایندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه‌گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش کلیدی ایفا می‌کند. ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد می‌توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر و کم‌ضررتر استفاده شوند (۵). از مطالعات انجام شده جذب توسط نانو ذرات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. رحمانی و همکاران در سال ۲۰۱۰، جذب سرب را توسط آلومینای نانو ساختار مورد ارزیابی قرار دادند. ماکسیمم درصد حذف برای سرب در $pH=4$ و زمان ۱۸۰ دقیقه به دست آمد (۶). مرادی در سال ۱۳۸۸، در جذب سرب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به این نتیجه دست یافت که $pH=6/5$ بهینه است و مدل ایزوترم لانگمیر بهترین برازش را

$$S_{MB} = \frac{C_{opt} \times A_{MB} \times A_v}{MV_{MB}} \quad (1)$$

جاذب محاسبه گردید (۱۴).

که در آن S_{MB} ، سطح ویژه جاذب برحسب مترمربع بر گرم، C_{opt} ، تعداد مولکول‌های جذب شده متیلن بلو به جاذب برحسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم، A_{MB} ، سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن بلو برابر با $1/0.8$ نانومتر مربع، A_v ، عدد آووگادرو که برابر با 6.02×10^{23} مولکول بر مول و MV_{MB} ، وزن مولکولی متیلن بلو که برابر با $373/9$ گرم بر مول است.

تعیین pH بهینه

به منظور تعیین pH بهینه جذب، مقدار ۱ گرم از جاذب را درون ۶ ارلن ریخته و ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به آن اضافه گردید. pH محلول‌ها بین ۳ تا ۸ تنظیم گردید و سپس در دمای کنترل شده به مدت ۱۲ ساعت و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه روی شیکر گذاشته شدند (۱۵). اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر ساخت شرکت WOGTECH انجام گرفت.

آزمایش‌های سینتیک جذب

برای آزمایش‌های سینتیک جذب مقدار ۱ گرم جاذب در ارلن‌های حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ریخته شد و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان‌های ۵ تا ۱۲۰ دقیقه گذاشته شد (۱۶). پس از اتمام همزنی و جدا کردن فاز جامد از مایع، غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی مدل AA220 ساخت شرکت Varian کشور استرالیا اندازه‌گیری شد و مدل‌های سینتیک هو و همکاران و لاگرگرن برای توصیف داده‌ها استفاده شدند.

آماده سازی جاذب و مواد

برگ‌های سدر پس از شست‌وشو در گرمکن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای تبدیل برگ‌ها به خاکستر از کوره بدون هوا با دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۴۰ دقیقه استفاده شد. برای تهیه جاذب در ابعاد میلی‌متر، خاکستر تهیه شده را خرد کرده، سپس از الک‌های شماره ۱۸ و ۲۰ عبور داده شدند. مواد باقی مانده در حداصل دو الک به عنوان جاذب با قطر ۰/۸۵ میلی‌متر (متوسط) 0.925 میلی‌متر) استفاده گردید. برای تهیه جاذب در ابعاد نانومتر، خاکستر خردشده را درون دستگاه آسیاب گلوله‌ای مدل (D-56070KOBLENZ) ساخت کشور آلمان ریخته و سپس به میزان ۲ درصد وزنی جاذب، اسید استاریک (ماده کنترل کننده فرایند) به جاذب اضافه شد تا ذرات جاذب به ابعاد نانو تبدیل شوند. گلوله‌های مورد استفاده در این پژوهش از جنس فولاد با نسبت ۱ به ۵ (نسبت وزن جاذب به گلوله‌ها) و با اندازه‌های مختلف انتخاب شدند (۱۰ و ۱۲). قابل ذکر است ذرات قبل خردشدن توسط آسیاب به مدت ۲۰ ساعت در دستگاه لس‌آنجلس خرد شدند. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب‌ها و توزیع ذرات جاذب‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) مدل ۱۴۵۵ ساخت کشور آلمان استفاده شد. به منظور نزدیک‌تر بودن محلول آزمایش به خصوصیات پساب، محلول‌های فلزی حاوی یون‌های کادمیوم، روی و آهن نیز بودند.

اندازه گیری سطح ویژه جاذب‌ها

برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها از روش جذب متیلن بلو استفاده گردید. ۰/۱ گرم از جاذب داخل ۱۰۰ میلی‌متر محلول ۱۷/۴۶ میلی‌گرم بر لیتر متیلن بلو ریخته و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۲۰ دقیقه جاذب از محلول جدا شد (۱۳). غلظت محلول اندازه‌گیری شد و توسط رابطه (۱) سطح ویژه

جدول ۱: معادله مدل‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر

مدل	معادله غیر خطی
لاگرگرن (سینتیک)	$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1 t)]$
هوهمکاران (سینتیک)	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$
فروندلیچ (ایزوترم)	$q_e = k c_e^{\frac{1}{n}}$
لانگمیر (ایزوترم)	$q_e = \frac{abc_e}{1 + ac_e}$

آزمایش‌های ایزوترم جذب

برای انجام آزمایش‌های ایزوترم جذب، مقدار ۱ تا ۵۰ گرم بر لیتر جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر ریخته شد. سپس مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر بر روی داده‌ها برازش داده شدند. معادله مدل‌های سینتیک و ایزوترم مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ و معرفی پارامترهای این مدل‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: پارامترهای مدل‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر

ضرایب	تعریف
q_e	مقدار یون جذب شده در حالت تعادل (mg/g)
q_t	مقدار یون ماده جذب شده در زمان t (mg/g) t
K_1	ثابت جذب (1/min)
K_2	

برای ارزیابی مدل‌های مورد استفاده در این تحقیق، از معیار جذر میانگین مربعات خطا (Root Mean Square Error) ضریب همبستگی (R^2) استفاده شد. هرچه مقدار RMSE کوچک‌تر باشد برازش صورت گرفته توسط مدل با دقت بهتری انجام شده است (۱۷).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^p (q_e - q_e)^2} \quad (2)$$

q_e ، مقدار به دست آمده از برازش مدل. q_e ، مقدار به دست آمده از آزمایش و P، تعداد مولفه‌های آزمایش است.

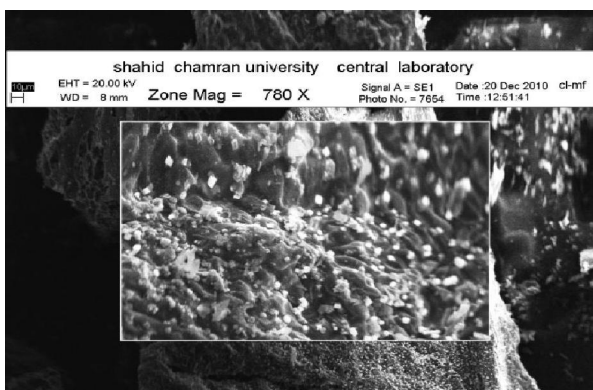
یافته‌ها

خصوصیات جاذب‌ها

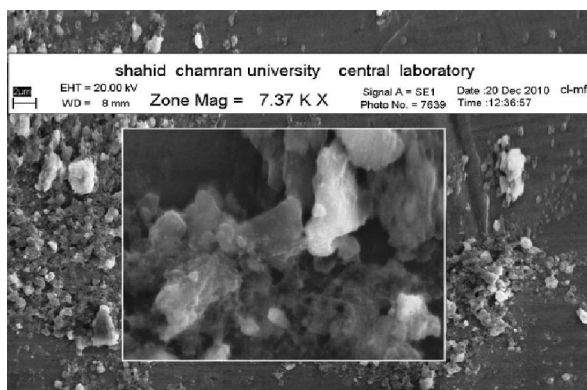
مقدار اکسید سیلیسیم در جاذب برابر (۵۱/۴٪)، آهن (۶/۵٪)، آلومینیوم (۳/۳۱٪) و کلسیم (۶/۳٪) به دست آمد. شکل‌های ۱ و ۲ تصویر جاذب‌های مورد استفاده در این تحقیق را توسط دستگاه SEM نشان می‌دهند.

شکل ۱، نشان می‌دهد که ذرات نانو تمایل زیادی به کلوخه شدن دارند، با کلوخه‌ای شدن نانوذرات، سایز آنها تغییر یابد (۱۳). متوسط اندازه ذرات نانومتري با استفاده از نرم‌افزار Image Tool برابر ۸۳ نانومتر به دست آمد.

سطح ویژه نانو ذرات و میلی ذرات خاکستر برگ سدر با استفاده از روش جذب متیلن بلو به ترتیب ۲۹/۵۶ و ۱۷/۸۰ متر مربع بر گرم محاسبه شد.



شکل ۲: تصویر جاذب میلی متری خاکستر برگ سدر گرفته شده توسط دستگاه SEM (بزرگ‌نمایی ۷۸۰)

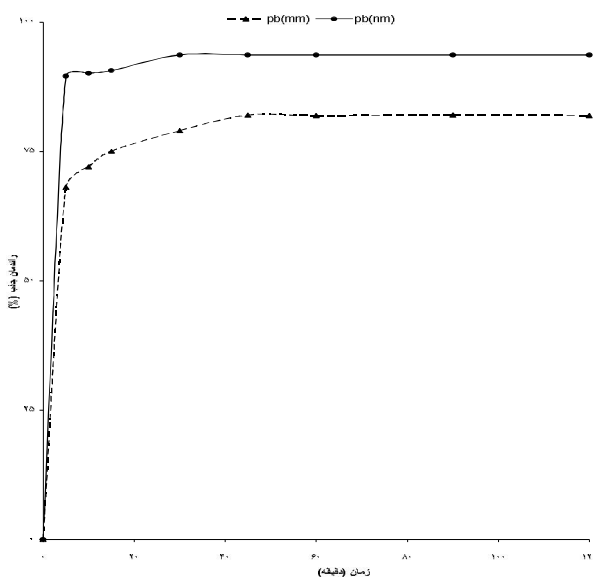


شکل ۱: تصویر جاذب نانومتری خاکستر برگ سدر گرفته شده توسط دستگاه SEM (بزرگ‌نمایی ۷۳۰۰)

مطالعات سینتیک

مطالعات مهم در فرایند جذب، بررسی تاثیر زمان تماس با مقدار جذب است که به نام مطالعات سینتیک معروف است. شکل ۴ تغییرات کارایی جذب سرب با زمان توسط جاذب‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

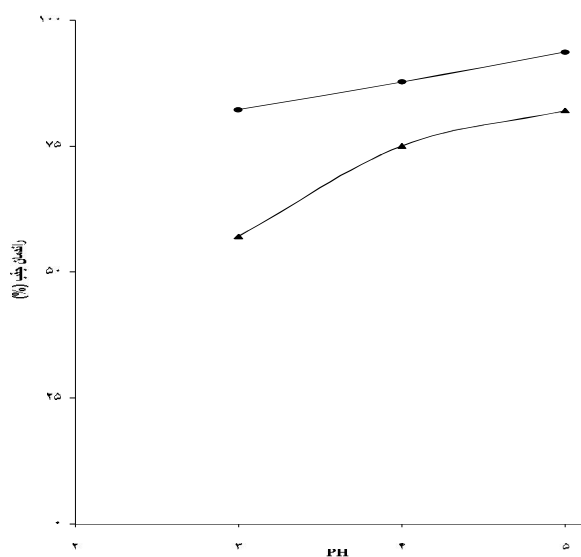
همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس از صفر تا ۱۵ دقیقه، برای هر دو جاذب، سرعت جذب بسیار زیاد است بعد از زمان ۱۵ دقیقه، سرعت جذب کاهش یافته تا به یک مقدار ثابت می‌رسد.



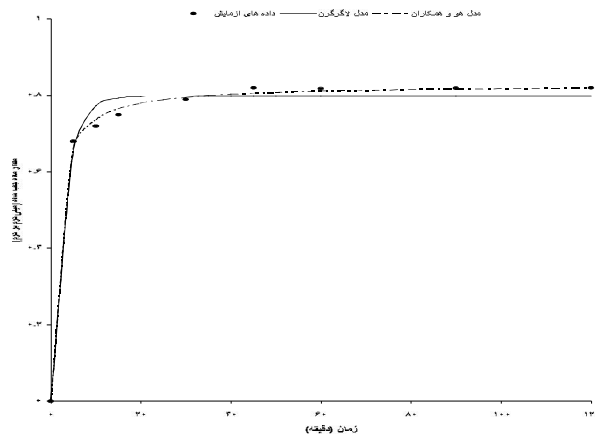
شکل ۴: تاثیر زمان تماس بر جذب سرب (مقدار جاذب، ۱۰ گرم بر لیتر، غلظت اولیه محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر و $pH=5$)

اثر pH بر کارایی جذب

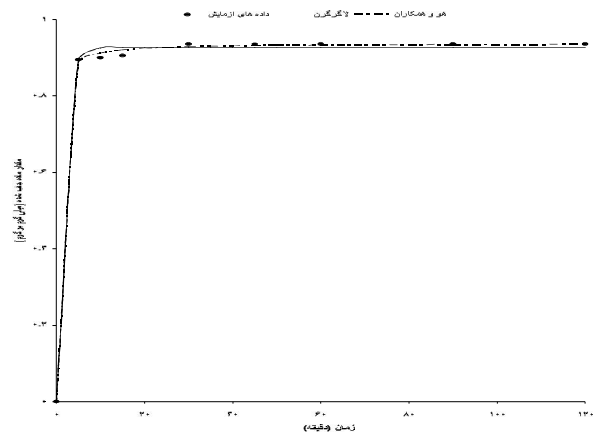
تغییرات کارایی جذب سرب در برابر تغییرات pH در شکل ۳ نشان داده شده است. حداقل و حداکثر جذب به ترتیب در pH برابر ۳ و ۵ اتفاق افتاده است. محدوده pH مورد بررسی در این تحقیق، بین ۳ تا ۸ انتخاب شده بود، اما در طول انجام آزمایش، در pHهای بالاتر از ۵ یون‌های فلزی رسوب کردند. در صورتی که عملیات جذب هنگامی می‌تواند به عنوان یک مکانیسم موثر در جداسازی مطرح شود که فلزات به شکل یونی در محلول باقی مانده که این مطلب به مقدار pH محیط وابسته است (۶).



شکل ۳: تغییرات کارایی جذب سرب با pH (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر)



شکل ۶: برازش مدل‌های سینتیک جذب سرب توسط جاذب میلی‌متری خاکستر برگ سدر (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، pH=۵)



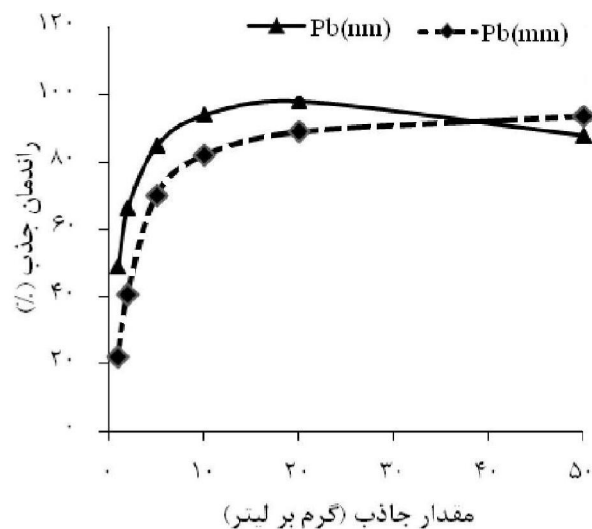
شکل ۵: برازش مدل‌های سینتیک جذب سرب توسط جاذب نانومتری خاکستر برگ سدر (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، pH=۵)

برای جاذب نانومتری با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کارایی حذف افزایش و پس از آن با افزودن جاذب، کارایی حذف کاهش می‌یابد اما در مورد جاذب با ابعاد میلی‌متری با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کارایی حذف همچنان افزایش می‌یابد.

شکل ۵ و ۶، برازش مدل‌های لاگرگرن و هو و همکاران را بر داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک سرب نشان می‌دهد. همچنین جدول ۳ نتایج حاصل از برازش مدل‌های سینتیک را نشان می‌دهد.

اثر مقدار جاذب بر کارایی جذب

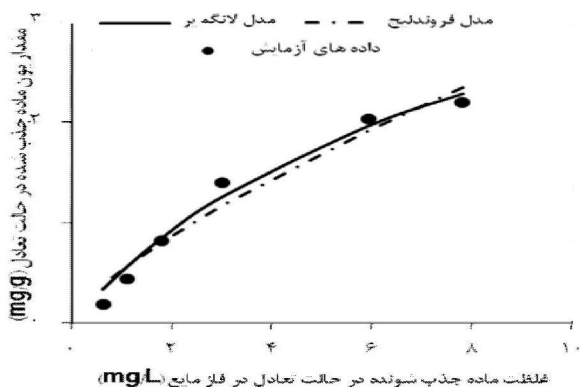
شکل ۷ تاثیر مقدار جاذب بر درصد جذب سرب توسط جاذب‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۷: تاثیر مقدار جاذب بر جذب سرب (غلظت اولیه محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵)

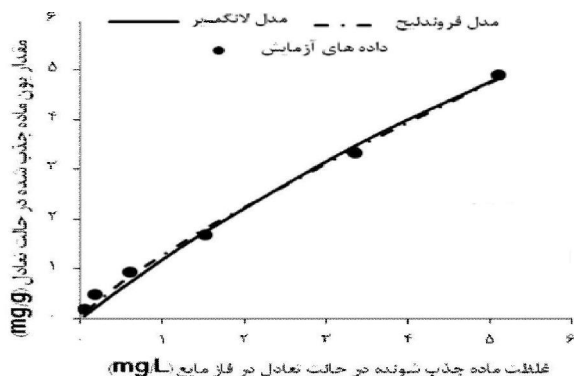
مدل	پارامتر	جاذب نانومتری	جاذب میلی‌متری
هو و همکاران	q_e	۰/۹۳۸	۰/۸۲۸
	K_f	۳/۷۰۵	۰/۹۸۱۵
	R^2	۰/۹۹۹۴	۰/۹۹۸۱
لاگرگرن	RMSE	۰/۰۰۸۰۷	۰/۰۱۲۲۳
	q_e	۰/۹۲۷	۰/۷۹۸
	K_1	۰/۶۶۱	۰/۳۴۶۵
	R^2	۰/۹۹۸۱	۰/۹۸۷۲
	RMSE	۰/۰۱۴۴۴	۰/۰۳۱۸۹

جدول ۳: پارامترهای مدل‌های سینتیک برای جذب سرب توسط نانو و میلی ذرات خاکستر برگ سدر



شکل ۹: برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب توسط جاذب میلی‌متری (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم برلیتر، pH=۵)

مقدار C_0 غلظت اولیه محلول و a ثابت لانگمیر است. اگر مقدار $R_L < 1$ باشد استفاده از مدل نامناسب، اگر $R_L = 1$ باشد استفاده از حالت خطی مناسب، اگر $0 < R_L < 1$ باشد مدل مناسب و اگر $R_L = 0$ باشد مدل ناکارآمد است (۱۳). در این تحقیق R_L برای خاکستر نانومتری و میلی‌متری برگ سدر به ترتیب برابر ۰/۶ و ۰/۴۵ است که نشان می‌دهد مدل لانگمیر از کارایی خوبی برخوردار است.



شکل ۸: برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب توسط جاذب نانومتری (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم برلیتر، pH=۵)

مطالعات ایزوترم

شکل‌های ۸ و ۹ برازش مدل‌های ایزوترم جذب سرب را توسط جاذب‌های مورد مطالعه نشان می‌دهند. همچنین نتایج برازش مدل‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، همه مدل‌ها در سطح اعتماد ۹۵٪ داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند. شاخص (R_L) که برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمیر به کار برده می‌شود به صورت رابطه ۳ است.

$$R_L = \frac{1}{1 + a \times C_0} \quad (3)$$

جدول ۴: پارامترهای مدل‌های ایزوترم برای جذب سرب توسط نانو و میلی ذرات خاکستر برگ سدر

مدل	پارامتر	جاذب نانومتری	جاذب میلی‌متری
فروندلیچ	n	۱/۲۳۴	۱/۳۸۲
	k	۱/۲۸۵	۰/۵۳۰۵
	R^2	۰/۹۹	۰/۹۶
	RMS E	۰/۲۰۵۱	۰/۱۸۴۸
	a	۰/۰۶۵	۰/۱۲۲۴
لانگمیر	b	۱۹/۳۹	۴/۶۷۳
	R^2	۰/۹۹	۰/۹۷۶
	RMS E	۰/۱۳۹۹	۰/۱۲۹۳
	R_L	۰/۶	۰/۴۵

نتیجه گیری

pH یکی از فاکتورهایی است که بر کارایی جذب تاثیر زیادی دارد و تنظیم pH محیط‌های آلوده به کاتیون های فلزی از اهمیت بسیاری برخوردار بوده، و بنابراین لازم است که آزمایش‌های مربوط به تاثیر این پارامتر در میزان جذب، قبل از هرگونه آزمایش دیگری مورد بررسی قرار گیرد (۱۳). در این تحقیق با افزایش مقدار pH از ۳ به ۵، کارایی جذب بالا می‌رود. در pH های پایین مقادیر یون‌های H^+ با یونهای فلزی برای قرار گرفتن در جایگاه‌های جاذب رقابت می‌کنند و با اشغال سایت‌های جاذب باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب برای جذب فلز و به تبع آن کاهش کارایی جذب یون فلزی می‌شوند (۱۸). در این تحقیق به هنگام تنظیم pH در صورتی که از ۵ بالاتر برده شد یون‌های فلزی رسوب کردند و باعث شد قبل از عمل جذب یون‌ها حذف شده باشند. در تحقیقی که مهراسبی و فرهمندکیا (۱۳۸۷)، بر روی حذف سرب با استفاده از پوست موز اصلاح شده، انجام دادند با افزایش pH از ۲ به ۶ کارایی جذب افزایش و در pH بالاتر از ۶، به دلیل رسوب فلز مقدار جذب کاهش یافت (۱۸). مطالعه انجام شده توسط Taty-Costodes و همکاران در سال ۲۰۰۳، نشان داد جذب سرب روی خاک اره نوعی درخت کاج با افزایش pH افزایش یافته و در $pH = 5/5$ به حداکثر رسیده است (۱۹) در تحقیقی که Shih و Dong در سال ۲۰۰۹ برای جذب مس توسط نانوذرات انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH از ۱ به ۵، مقدار جذب افزایش می‌یابد و در pH های بالاتر از ۵ به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیلی، هیچ‌گونه جذبی اتفاق نمی‌افتد (۲۰). در این مطالعه تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب مورد بررسی قرار گرفت. طبیعتاً با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد برای هر دو جاذب مورد مطالعه با افزایش زمان تماس کارایی جذب بالا می‌رود و برای جاذب نانومتری در ۳۰ دقیقه و جاذب میلی‌متری در ۴۵ دقیقه به حداکثر خود رسیده و افزایش زمان تماس بعد از این

زمان تاثیری بر کارایی جذب ندارد. سطح ویژه بالاتر نانو ذرات (۲۹/۵۶ متر مربع بر گرم) نسبت به میلی ذرات (۱۷/۸۰ متر مربع بر گرم) بالاتر بودن کارایی جذب سرب توسط نانوذرات (۹۴%) نسبت به میلی ذرات (۸۲%) را ناشی می‌شود. محققان دیگری نیز در تحقیقات خود، اثر مثبت افزایش زمان تماس جاذب و محلول را در حذف آلاینده بیان نموده‌اند که می‌توان به حذف فسفر توسط نانو زئولیت (۵)، حذف سرب توسط جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (۷) حذف سرب توسط آلومینای نانو ساختار (۶) و حذف سرب توسط خاکستر پوسته شلتوک (۹) اشاره کرد.

با توجه به شکل ۷ با افزایش مقدار جاذب میلی‌متری خاکستر سدر کارایی حذف سرب افزایش می‌یابد زیرا تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس، افزایش یافته و کارایی جاذب برای حذف یون فلزی افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش مقدار جاذب، احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های فلزی را افزایش داده و سبب افزایش جذب این کاتیون‌ها می‌شود. نتایج به دست آمده از این تحقیق با نتایج دیگر محققان که با افزایش مقدار جاذب کارایی حذف آلاینده افزایش می‌یابد مطابقت دارد (۶، ۸ و ۱۳). بررسی مقدار جاذب نانومتری خاکستر سدر بر کارایی حذف سرب نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب از ۱ گرم بر لیتر به ۱۰ گرم بر لیتر راندمان جذب به شدت افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش مقدار جاذب، تغییرات راندمان جذب به ازای تغییرات مقدار جاذب کاهش محسوسی می‌یابد. این روند نشان می‌دهد که برای جذب عناصر موجود در محلول، ۱۰ گرم بر لیتر، جاذب نانومتری خاکستر سدر مناسب است و با افزایش مقدار جاذب به ۲۰ گرم بر لیتر، تغییر زیادی در میزان جذب عناصر مشاهده نمی‌شود و پس از آن با افزایش مقدار جاذب نانومتری خاکستر سدر، کارایی جذب کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً بیان شد، سطح ویژه ذرات نانو، بالاست و به همین دلیل واکنش پذیری بالایی دارند و با افزایش مقدار جاذب در محلول، این ذرات به جای جذب عناصر، با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه می‌آیند، سطح ویژه آنها

جاذب نانومتری نسبت به میلی‌متری (۰/۱۶۶ به ۰/۵۶۴۳) مقدار بالاتری را به خود اختصاص داده است که نشان دهنده این است که این جاذب نانومتری خاکستر سدر با سرعت بیشتری یون فلزی را جذب می‌کند و فرایند جذب زودتر به تعادل می‌رسد که احتمالاً ناشی از اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی، نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد نانوذرات است (۵).

مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ (Freundlich) و لانگمیر (Langmuir) به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند (۲۱). با توجه به جدول ۴ برای جاذب نانومتری خاکستر برگ درخت کنار مدل لانگمیر با ضریب همبستگی برابر مدل فروندلیچ ولی RMSE کوچکتر (RMSE=۰/۱۳۹۹) نسبت به مدل فروندلیچ (RMSE = ۰/۲۰۵۱) برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی دارد. آزمایش‌های ایزوترم جذب

کاهش می‌یابد و راندمان جذب یون‌های فلزی توسط این ذرات کاهش می‌یابد (۶). در معادلات سینتیک تغییرات غلظت ماده جذب شده (qt) با زمان نشان داده می‌شود. با توجه به جدول ۳، برای جاذب‌های مورد مطالعه هر دو مدل فرایند جذب را به خوبی توصیف می‌کنند ولی مدل هو و همکاران برای جاذب نانومتری خاکستر سدر با $RMSE=۰/۷۰۸۰۰$ و $R^2=۰/۴۹۹۹$ نسبت به مدل لاگرگرن با $RMSE=۰/۴۴۴۱۰$ و $R^2=۰/۱۸۹۹$ برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی دارد. همچنین این مدل با $RMSE=۰/۳۲۲۱۰$ و $R^2=۰/۱۸۹۹$ بهترین برازش را بر جذب سرب توسط میلی ذرات خاکستر سدر دارد. با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود ضریب ثابت مدل هو و همکاران که بیان‌گر سرعت جذب است برای جاذب نانومتری ۳/۵۰۷ و برای جاذب میلی‌متری ۰/۵۱۸۹ به دست آمد. همچنین ضریب ثابت مدل لاگرگرن (ثابت جذب) در

جدول ۵: مقایسه نتایج مطالعات جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف

مرجع	غلظت C_0 (mg/L)	ظرفیت جذب q (mg/g)	جاذب
(۶)	۱۵۰	۱۲۵	آلومینای نانو ساختار
(۷)	-	۹/۵	نانوذرات مغناطیسی آهن
(۱۳)	۵۰	۱۰۰	نانو آلومینای اصلاح شده
(۲۲)	۵۰۰	۱۴۱/۸	نانو کلسیم تیتانیوم
(۱۸)	۸۰-۲۵	۳۶-۱۰	پوسته موز اصلاح شده
(۲۳)	۳۰	۱۲/۶۱	خاکستر پوسته شلتوک
(۲۳)	۳۰	۲۸۵	خاکستر باگاس
(۲۳)	-	۱۸	خاکستر ذغال سنگ
مطالعه حاضر	۱۰	۱۹/۳۹	خاکستر سدر (نانو)
مطالعه حاضر	۱۰	۴/۶۷	خاکستر سدر (میلی)

بیانگر مطلوبیت جذب سرب است (۱۳). مقایسه پارامتر b در مدل لانگمیر برای جذب سرب بین دو جاذب نانومتری و میلی‌متری خاکستر برگ سدر نشان می‌دهد که ظرفیت جاذب نانومتری (۱۹/۹۳ میلی‌گرم بر گرم)، حدود ۴ برابر بیشتر از ظرفیت جاذب میلی‌متری (۴/۶۷۳ میلی‌گرم بر گرم)، است و این نشان‌دهنده توانایی بالای نانوذرات در جذب عنصر سرب از محیط‌های آبی است. در جدول ۵ مقایسه‌ای بین نتایج مطالعه حاضر و مطالعات جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف صورت گرفته است.

منابع

1. Paulino AT, Santos LB, Nozaki J. Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *Reactive & Functional Polymers*. 2008;68(2):634-42.
2. Barakat MA. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011;4(4):361-77.
3. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Chemical specifications of drinking water. 4th ed. Institute of Standards and Industrial Research of Iran; 1992. Report No.: ISIRI 1053 (in Persian).
4. Juang RS, Lin SH, Wang TY. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin. *Chemosphere*. 2003;53(10):1221-8.
5. Samadi MT, Saghi MH, Ghadiri K, Hadi M, Beikmohammadi M. Performance of simple nano zeolite Y and modified nano zeolite Y in phosphor removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(1):27- 36 (in Persian.)
6. Rahmani A, Zavvar Mousavi H, Fazli M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*. 2010;253(1-3):94-100.
7. Moradi M. Experimental study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by poly vinyl alcohol

سرب توسط نانو کلسیم تیتانیوم (۲۲)، نانو آلومینای اصلاح شده (۱۳)، نیز از مدل لانگمیر، تبعیت کردند. شاخص مطلوبیت جذب (n در مدل فروندلیچ)، برای جاذب نانو و میلی‌متری خاکستر برگ سدر به ترتیب برابر است با ۱/۲۳۴ و ۱/۳۸۲ است که نشان‌دهنده مطلوبیت جذب برای هر دو است. زیرا n باید دارای مقادیری در محدوده ۱ تا ۱۰ باشد تا جذب، مطلوب شناخته شود (۱۳). در تحقیقی که افخمی و همکاران در سال ۲۰۱۰ برای جذب سرب توسط آلومینای نانو ساختار انجام دادند مقدار n معادله فروندلیچ بزرگتر از ۱ است که

- coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticles [Dissertation]. Isfahan: Isfahan University of Technology; (2009 in Persian.)
8. Ghanizadeh Gh, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):104-13(in Persian.)
 9. Wong KK, Lee CK, Low KS, Haron MJ. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solution. *Chemosphere*. 2003;50(1):23-8.
 10. Mohri E. Reduction of irrigation water EC using nano particles in porous media of sand filter in trickling irrigation system [Dissertation]. Isfahan: Isfahan University of Technology; 2008(in Persian.)
 11. Gharib Naseri MK. Effect of hydroalcoholic zizyphus spina christi leaf extract on perfused frog heart contractility and frequency. *Journal of Kashan University of Medical Sciences (FEYZ)*. 2003;7(2):1-7 (in Persian.)
 12. Abedi- Koupai J, Eslamian SS, Gohari SA, Khodadadi R. Evaluation of mechanical properties of water conveyance concrete canals incorporating nano pozzolan of wheat ash sheath. *Journal of Science and Technology of agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science*. 2011;14(54):39-52 (in Persian.)
 13. Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in

- wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1-3):836-44.
14. Kaewprasit C, Hequet E, Abidi N, Gourlot JP. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. *Journal of Cotton Science*. 1998;2:164-73.
15. Shamohammadi Z, Moazed H, Jaafarzadeh N, Haghghat Jou P. Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk. *Journal of Water & Wastewater*. 2008;67(3):27-33(in Persian.)
16. Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*. 2006;97(1):104-9.
17. Gimbert F, Morin-Crini N, Renault F, Badot PM, Crini G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157(1):34-46.
18. Mehrasbi MR, Farahmand kia Z. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2008;1(1):57-66(in Persian.)
19. Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Delacroix A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of pinus sylvestris. *Journal of Hazardous Materials*. 2003;105(1-3):121-42.
20. Huang SH, Chen DH. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):174-9.
21. Samadi MT, Nourozi R, Azizian S, Dadbabi Shahamat Y, Zarabi M. Survey impact of activated alumina in fluoride concentration present in water and appointment adsorption isotherm and kinetic *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(3):224-31(in Persian.)
22. Zhang D, Zhang CL, Zhou P. Preparation of porous nano-calcium titanate microspheres and its adsorption behavior for heavy metal ion in water. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;168(2-3):971-7.
23. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010;36(3):327-63.

Investigation of Nano Particles Efficiency Prepared from Cedar Fly Ash (*Zizyphus Spinachristi*) for Lead (Pb^{+2}) Removal from Aqueous Solution

*Laleh Divband¹, Majid Behzad¹, Saeed Boroomand nasab¹, Sara Divband²

¹Department of Environmental Health ¹Department of Irrigation and Drainage, Faculty of Water Science, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran

²Department of Environment, Faculty of Fisheries and Environment, Agricultural Sciences and Natural Resources University, Gorgan, Iran

Received: 22 October 2011

Accepted: 14 December 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Existence of Heavy metals in water resources is one of the most important environmental problems in many countries. These metals have dangerous effects on human health. The purpose of this study is to investigate and compare lead removal by nanometer and millimeter absorbents of *Zizyphus Spinachristi* fly ash.

Materials and Methods: This study was non-continuous experiment which was implemented under laboratory conditions with and by changing effective factors such as pH (3, 4, 5, 6, 7, 8), contact time (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 minutes) and adsorbent concentration (1, 2, 5, 10, 20 and 50 mg/ L). The data was fitted based on four models including Ho et al, Lagergern, Lungmuir and Freundlich which the first two models used for absorption kinetic and the latter two considered as absorption isotherm.

Results: The Result of this study showed that as the pH increases from 3 to 5 adsorption efficiency increased as well. Furthermore, when pH was over 5, the metal ions settled down. With increasing contact time, adsorption efficiency increased as well. With increasing the amount of nanometer as an adsorbent, removal efficiency increased and then decreased. Also the adsorption process followed precisely Ho et al kinetic and Langmuir isotherm, for both absorbents.

Conclusion: Based on the obtained results, specific area of the nano particles was more than millimeter particles (29.56 m²/g & 17.80 m²/g), therefore adsorption capacity of nano absorbent was four times more than adsorption capacity of millimeter (19.93 mg/g & 17.80 mgr/g). Furthermore, the findings concluded high capability of nano particles towards Sorption of lead ions (Pb) from aqueous solutions.

Keywords: Lead, Adsorption, Fly ash of *Zizyphus Spinachristi*, Nanometer particles

*Corresponding Author: mdivband@gmail.com

Tel: +98 913 2387133