

## *The Efficiency Study of Pumice Powder to Lead Removal from the Aquatic Environment: Isotherms and Kinetics of the Reaction*

Masoud Moradi<sup>1</sup>,  
Mohammad Soltanian<sup>2</sup>,  
Meghan Pirsahab<sup>2</sup>,  
Kiomars Sharafi<sup>3</sup>,  
Sepideh Soltanian<sup>4</sup>,  
Arezoo Mozafari<sup>5</sup>

<sup>1</sup> MSc Students in Environmental Health Engineering, School of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

<sup>3</sup> Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

<sup>4</sup> MSc in Chemistry Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

<sup>5</sup> BSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

(Received May 26, 2013 ; Accepted January 8, 2013)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Lead is a toxic heavy metal that is considered major environmental contaminants and all its compounds are important in terms of toxicity in humans. So, the aim of this study was to \_\_\_\_\_ the efficiency survey of pumice powder to lead removal from the aquatic environment.

**Material and Methods:** In the beginning of this study, the powdered form of pumice was prepared, then the batch experiments were performed at room temperature in the variety of conditions including different contact times, various adsorbent dosages, pH=7, agitation periods=200 rpm and concentration of lead (50 mg/L). Obtained data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms and the pseudo first and second order and the intraparticle diffusion reaction kinetics.

**Results:** The results showed that lead is most absorbed so its maximum removal was obtained 100%, Correlation coefficients indicate the following order to fit both isotherms: Freundlich and Langmuir for lead ( $R^2=0.995$ ,  $R^2=9$ ) respectively and second-order reaction kinetics. Also, the removal efficiency has significant difference by increasing the adsorbent dose and contact time ( $R^2 < 0.001$ ).

**Conclusion:** Note that the separation coefficient (RL) and adsorption intensity was obtained in the favorable range 1-0, so the pumice is the effective adsorbent for lead removal from the aquatic environment.

**Keywords:** Pumice powdered, lead, Isotherms and kinetic

## بررسی کارایی پامیس پودری در حذف سرب از محیط های آبی- مطالعه ایزوترم و سینتیک واکنش

مسعود مرادی<sup>۱</sup>  
محمد سلطانیان<sup>۲</sup>  
مقداد پیرصاحب<sup>۲</sup>  
کیومرث شرفی<sup>۳</sup>  
سپیده سلطانیان<sup>۴</sup>  
آرزو مظفری<sup>۵</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** سرب یکی از فلزات سنگین سمی است که از آلاینده های مهم محیط زیستی به شمار می رود و تمام ترکیبات آن از نظر ایجاد سمیت در انسان مهم می باشند. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی کارایی پامیس پودری در حذف سرب از محیط های آبی می باشد.

**مواد و روش ها:** مطالعه حاضر از نوع تجربی بوده که در آن ابتدا از سنگ پامیس فرم پودری آن تهیه شد سپس آزمایش ها در زمان های تماس متغیر و دوزهای مختلف جاذب در pH برابر ۷، دور به هم زن برابر ۲۰۰ و غلظت سرب mg/l ۵۰ و در دمای محیط به صورت منقطع انجام شد. داده های به دست آمده با ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک های واکنش شبه درجه اول، دوم و نفوذ درون ذره ای برازش داده شدند.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که سرب به میزان زیادی توسط جاذب جذب می شود به طوری که حداکثر راندمان حذف آن به میزان ۱۰۰ درصد به دست آمد. برازش با ایزوترم ها نشان داد جذب سرب از هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر ( $R^2=0/998$  و  $R^2=0/995$ ) و سینتیک شبه درجه دوم ( $R^2=0/999$ ) پیروی می کند. هم چنین با افزایش دوز جاذب و زمان تماس کارایی حذف افزایش معنی داری داشت ( $R^2 < 0/001$ ).

**استنتاج:** با توجه به این که ضریب جداسازی (RL) و شدت جذب ( $1/n$ ) برای پامیس در محدوده ۰ تا ۱ به دست آمد لذا پامیس، جاذبی کارا برای حذف فلز سرب از محیط های آبی می باشد.

**واژه های کلیدی:** پودر پامیس، سرب، ایزوترم و سینتیک

### مقدمه

سازی، رنگ سازی، عکس برداری، لوله سازی، پالایشگاه ها، آب کاری، داروسازی و غیره آن را در غلظت های مختلفی به محیط وارد می کنند. در این میان

سرب یکی از فلزات سنگین سمی است که از آلاینده های مهم محیط زیست می باشد. این فلز عمدتاً منشاء صنعتی دارد و صنایع مختلفی از قبیل باتری

E-mail: kio.sharafi@gmail.com

**مؤلف مسئول:** کیومرث شرفی - کرمانشاه: دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، دانشکده بهداشت

۱. دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۴. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۵. دانش آموخته کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۳/۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۶/۱۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۰/۱۸

بیشترین میزان دفع سرب از طریق پسابها صورت میگیرد و همین امر موجب شده تا پسابهای صنعتی دارای مقادیر زیادی فلز سرب باشند (۲۰۱). به طور نمونه در صنعت آب کاری با توجه به نوع آب کاری غلظت سرب در محدوده ۳ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر گزارش شده است (۳). همچنین تحقیقات نشان داده است که تمام ترکیبات سرب از نظر ایجاد سمیت در انسان مهم هستند (۴) و امروزه کاملاً مشخص شده که سرب در غلظت های پایین ( $5 \text{ ng.mL}^{-1}$ ) برای انسان و محیط زیست خطرناک می باشد (۵) زیرا این فلز می تواند در بافت های مختلف بدن تجمع یافته و موجب صدمه به ارگان های حیاتی بدن از قبیل کلیه، کبد، عملکرد مغز، ضعف عضلانی و غیره شود (۶،۲).

روش های مختلفی برای حذف سرب توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته اند. در این میان برخی از روش ها از قبیل رسوب دهی شیمیایی، تعویض یونی، شناورسازی، فیلتر غشایی و جذب با کربن فعال، علی رغم حذف بالای سرب (فیلتر غشایی با راندمان بیش از ۹۹ درصد، شناور سازی یونی (IF) ۸۹/۹۵ درصد، شناورسازی الکتریکی (EF) ۹۹ درصد (۷) و رسوب دهی شیمیایی ۹۹/۴۲ درصد (۸) دارای معایب مهمی از قبیل مواد زاید دفعی ناشی از رسوبات تولیدی در روش رسوب دهی شیمیایی، هزینه بالای اقتصادی، پیچیدگی فرآیند، گرفتگی غشاء در روش فیلتر غشایی، هزینه سرمایه گذاری اولیه، زمان طولانی و هزینه های بهره برداری در روش شناورسازی و مصرف بالای انرژی در تهیه و احیاء روش جذب با کربن فعال می باشند (۷، ۹). لذا این مسأله محققین را به استفاده از جاذب های ارزان، با دسترسی و تهیه آسان و در عین حال کارا و مؤثر سوق داده است. به طوری که در برخی تحقیقات برای حذف سرب از جاذب های مختلفی از قبیل پودر استخوان، هیدروکسی آپاتیت کربنات، پوسته نارگیل، پوسته تخم مرغ، خاکستر باگاس، هسته هلو، لجن تصفیه خانه، شلتوک برنج،

ماسه، خاک اره، تفاله چایی، پسودوموناس آئروژینوزا و جلبک استفاده شده است (۱۰). اما این جاذب ها نیز علی رغم ارزان بودن، به دلیل مقاومت پایین در مقابل تغییرات شیمیایی و مشکلات ناشی از تهیه و فرآوری، صرفاً در مقیاس آزمایشگاهی قابل استفاده بوده و کاربرد صنعتی پایینی دارند. از این رو با توجه به اهمیت حذف فلز سرب از محیط های آبی تا سطح استانداردهای وضع شده ( $1 \text{ mg/l}$ ) برای دفع به آب های سطحی، چاه و مصارف کشاورزی (۱۱) استفاده از جاذبی که مشکلات فوق را نداشته و کارایی مناسبی را نیز داشته باشد ضروری به نظر می رسد. مطالعات مختلف نشان داده است که پامیس گزینه مناسبی در این خصوص می باشد، زیرا این جاذب دارای ساختار متخلخل و نسبت سطح به حجم بزرگ بوده که همین موضوع موجب شده است تا فرآیند جذب بر روی آن امکان پذیر شود. به طوری که آلاینده های مختلفی را به میزان بالایی از محیط های آبی حذف کرده است (۱۲، ۱۳). به طور نمونه کارایی پامیس در حذف اسید هیومیک ۹۰ درصد (۱۴)، رنگ های اسید رد ۱۴ و ۱۸ به ترتیب ۸۶ و ۸۹ درصد (۱۵)، فلوراید  $74/64$  درصد (۱۶)، آرسنیک ۹۷ درصد (۱۷)، مس و نیکل ۹۹-۹۷ درصد (۱۸)، روی ۹۶ درصد (۱۹)، فنل ۹۳ درصد (۲۰)، رنگ اسید بلاک ۹۴ درصد بوده است (۲۱). از این رو در این مطالعه کارایی جاذب پامیس در حذف فلز سرب از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفته و چون برای توصیف چگونگی جذب و حذف آلاینده توسط جاذب نیاز به مطالعه ایزوترم ها و سینتیک های واکنش دارد لذا در این مطالعه ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر و سینتیک های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای مورد برازش قرار گرفتند.

## مواد و روش ها

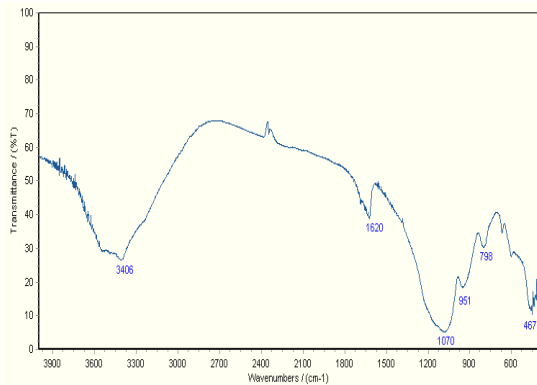
### روش تهیه جاذب

ابتدا مقدار کافی پوک که معدنی (پامیس) استخراج

۱۵ دقیقه سانتریفیوژ گردید. پس از آماده‌سازی محلول باقی‌مانده بر اساس روش‌های استاندارد، میزان باقی‌مانده در محلول سرب با سه بار تکرار به وسیله دستگاه ICP 7300 DV اندازه‌گیری شد (۱۸، ۲۲).

#### مشخصات جاذب

برای تعیین مشخصات جاذب از روش‌های FTIR، XRD و SEM استفاده شد. ابتدا FTIR با استفاده از اسپکترومتر (WQF-510) و با رزولشن  $4 \text{ cm}^{-1}$  در محدوده  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  با تکنیک pellets KBr انجام شد که در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۱: FTIR پامیس

سپس مشخصات شیمیایی با استفاده از روش XRD و به وسیله دستگاه (Shimadzu) XRD-6000 به دست آمد که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

جدول شماره ۱: ساختار شیمیایی پامیس با استفاده از روش XRD

درصد	ترکیب
67	SiO <sub>2</sub>
15.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.4	K <sub>2</sub> O
1.1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3.7	Na <sub>2</sub> O
3.9	CaO
0.2	MgO
3.1	etc.

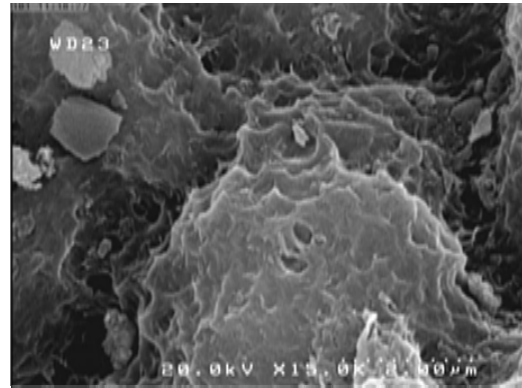
همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب

شده از معادن شهر قروه واقع در استان کردستان تهیه گردید. برای آماده‌سازی جاذب، مقدار لازم از گرانول‌های آن به وسیله آب مقطر شست و شو داده تا گرد و خاک همراه آن شسته شود. سپس گرانول‌های شسته شده را در حرارت ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت به وسیله دستگاه فور خشک نموده تا رطوبت آن برطرف گردید. سپس مقدار کافی از گرانول‌های آماده شده را به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی با درجه حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا ناخالصی‌های آلی موجود در آن از بین برود. سپس گرانول‌ها به وسیله آسیاب پودر شده و با الک آزمایشگاهی با قطر سوراخ  $0.297 \text{ mm}$  (۵۰ مش) الک شدند و به عنوان پامیس پودری مورد استفاده قرار گرفتند.

#### روش انجام آزمایش‌ها

پس از تهیه جاذب، محلول حاوی فلز سرب با توجه به حدود غلظت آن در پساب‌ها (۵۰ mg/l) با استفاده از مواد ساخت شرکت مرک آلمان در غلظت‌های استاندارد تهیه گردید. ابتدا از محلول استاندارد با غلظت ۱۰۰۰ mg/l از فلز (pb)، غلظت عملیاتی (۵۰ mg/l) تهیه شد. آزمایش‌ها به روش منقطع انجام شدند به طوری که مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم از جاذب مورد نظر با ترازی آزمایشگاهی به دقت وزن گردید، سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی فلز با غلظت تعریف شده (۵۰ mg/l) آماده و با هر کدام از دوزهای جاذب به یک ارلن مایر با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر انتقال داده شد، سپس محلول فلز در زمان‌های تماس ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه بر روی به هم زن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در تماس با جاذب قرار گرفت. با توجه به این که پساب صنایع پس از دفع به محیط دارای pH در محدوده خنثی می‌باشد لذا کلیه آزمایشات در pH = ۷ انجام گرفتند و برای تنظیم pH از محلول‌های سود و اسید کلردریک ۰/۱ نرمال استفاده شد. سپس مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول باقی‌مانده با سرعت ۲۰۰۰ rpm و به مدت

(SEM) با استفاده از دستگاه Philips XL30 انجام شد که در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۲: تصویر الکترونی جاذب پامیس مورد استفاده

ایزوترم های جذب:

ایزوترم های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده های تعادلی می توانند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده ها با مواد جاذب کمک کنند و در بهینه سازی میزان مصرف جاذب نقش اساسی دارند.

ایزوترم جذب لانگمیر

ایزوترم جذب لانگمیر در حقیقت برآوردی از وجود پوشش های تک لایه ای مواد جذب شونده بر روی سطح خارجی مواد جاذب می باشد (۲۴). شکل خطی معادله لانگمیر به این صورت می باشد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m C_e}$$

ایزوترم فروندلیچ

مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب هتروژن (نا همگن) و دارای انرژی های نابرابر و غیر همسان بنا شده است. البته به جذب تک لایه ای منحصر نمی شود و برای جذب چند لایه ای نیز کاربرد دارد. بر خلاف ایزوترم لانگمیر دمای جذب به صورت لگاریتمی کاهش می یابد. معادله غیرخطی ایزوترم فروندلیچ به صورت زیر می باشد (۲۵، ۲۶). شکل خطی معادله فروندلیچ به این صورت می باشد:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

معادلات سینتیک واکنش

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری است. همین اساس طراحی فرآیندهای شیمیایی مبتنی بر تعیین بهترین نوع مدل حذف آلاینده می باشد.

سینتیک واکنش شبه درجه اول

معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

سینتیک واکنش شبه درجه دوم

معادله سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{dq}{dt} = K(q_e - q)^2$$

مطالعه ثابت تعادل

به منظور انجام آزمایش تعادلی، ابتدا محلولی از فلز با غلظت هر یک ۵۰ mg/l با حجم ۱۰۰۰ ml تهیه شد. سپس ۱۰۰ ml از محلول فوق به ۵ ارلن مایر هر کدام به حجم ۵۰۰ ml انتقال و مقادیر ۱۰، ۸، ۶، ۴ و ۲ گرم از جاذب به ارلن ها اضافه شد. ارلن ها بر روی به همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm و در pH برابر ۷ قرار داده شدند. تا زمانی که غلظت فلز باقی مانده در محلول به کم تر از ۵ تا ۱۰ درصد غلظت اولیه رسید اندازه گیری ها انجام شد، سپس این غلظت به عنوان غلظت تعادلی مورد استفاده قرار گرفت که در زمان تماس ۶۰ دقیقه به دست آمد. غلظت فلز جذب شونده در فاز جاذب پس از تعادل از رابطه زیر محاسبه شد (۲۳).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

$q_e$ : غلظت ماده جذب شونده در فاز جاذب پس از

تعادل (mg/g)

$C_0$ : غلظت اولیه ماده جذب شونده (mg/l)

$C_e$ : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده

باقیمانده در محلول (mg/l)

$V$ : حجم محلول (L)

$m$ : وزن جاذب (gr)

## سینتیک پخش درون ذره ای

مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای به بررسی مکانیسم نفوذ جذب شونده در جاذب متخلخل و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت جذب می پردازد. فرم خطی این مدل به صورت زیر می باشد (۲۷):

$$q_t = k_t t^{0.5} + I$$

## یافته ها

جدول شماره ۲ نتایج تاثیر دوز جاذب و زمان تماس بر کارایی حذف فلز سرب و جداول شماره ۳ و ۴ به ترتیب پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی و معادلات سینتیکی را نشان می دهند. همچنین نتایج نشان می دهد که جذب فلز سرب از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ ( $R^2=0.998$  و  $R^2=0.995$ ) پیروی می کند (نمودارهای ۲ و ۳) و ترتیب تبعیت داده ها از سینتیک های واکنش نیز به صورت شبه درجه دوم < نفوذ درون ذره ای > شبه درجه اول به دست آمد که بیانگر تبعیت مناسب داده ها از سینتیک شبه درجه دوم می باشد (نمودارهای ۴، ۵ و ۶).

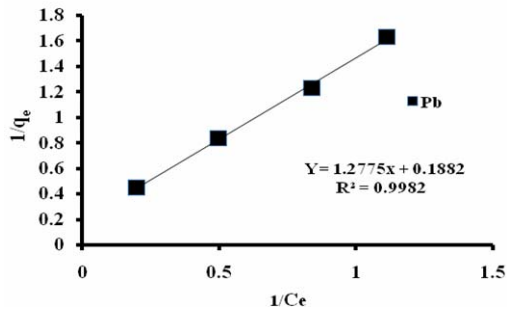
## تاثیر دوز جاذب بر کارایی حذف

جهت تعیین تاثیر دوز جاذب، دوز جاذب متغیر (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ گرم) و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. تحلیل داده ها به روش one-Way ANNOVA آنالیز شدند، بررسی تاثیر دوز جاذب نشان داد که با افزایش دوز، کارایی حذف در زمان تماس ثابت افزایش یافت به طوری که این افزایش معنی دار بود ( $p < 0.001$ ) (نمودار شماره ۶).

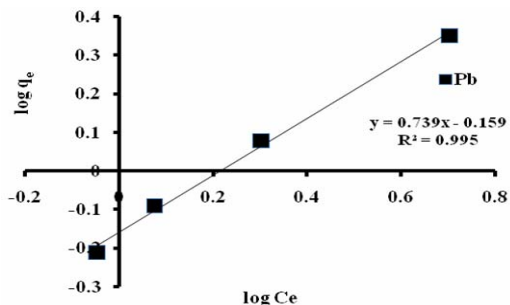
## تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف

جهت تعیین تاثیر زمان تماس، ابتدا زمان تماس متغیر (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ دقیقه) در نظر گرفته شد. تحلیل داده ها به روش one-Way ANNOVA آنالیز شدند، بررسی تاثیر زمان تماس نشان داد که با افزایش دوز، کارایی حذف در زمان تماس ثابت افزایش یافت

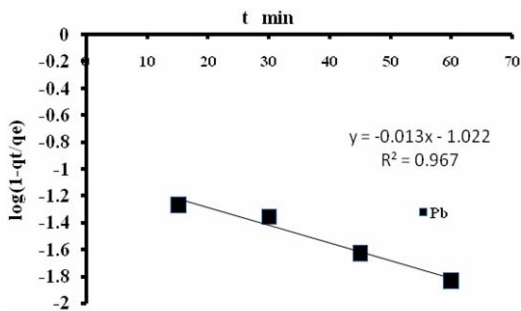
به طوری که این افزایش معنی دار بود ( $p < 0.001$ ) (جدول شماره ۲ نمودار شماره ۱).



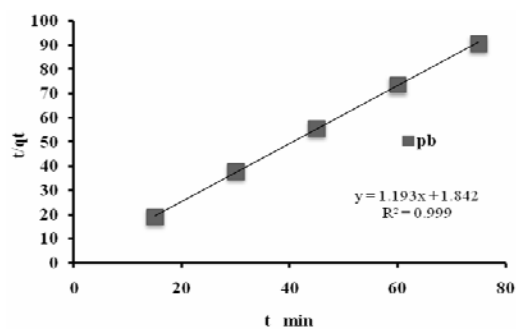
نمودار شماره ۱: ایزوترم جذب فلز سرب بر اساس مدل لانگمیر



نمودار شماره ۲: ایزوترم جذب فلز سرب بر اساس مدل فروندلیچ



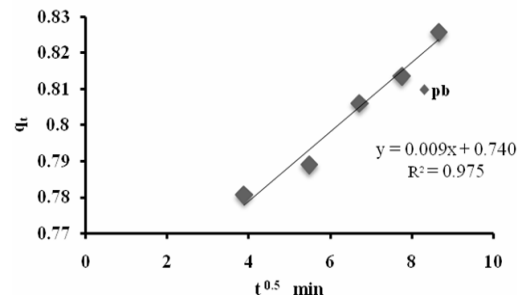
نمودار شماره ۳: سینتیک واکنش شبه درجه اول برای فلز سرب



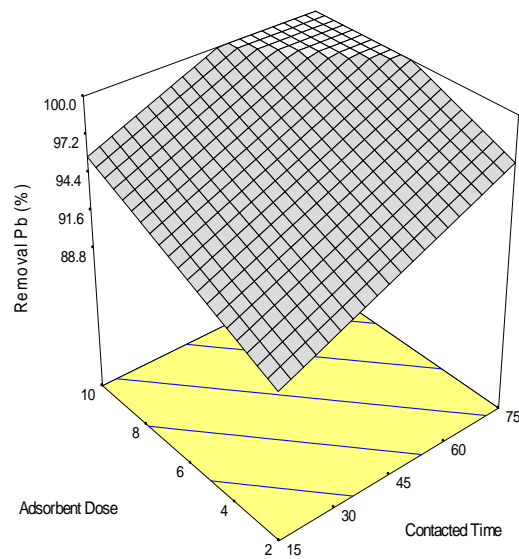
نمودار شماره ۴: سینتیک واکنش شبه درجه دوم برای فلز سرب

## بحث

نتایج نشان داد که بیشترین مقدار حذف برای سرب در ۱۵ دقیقه اول صورت می گیرد و این بدین معنی است که سایت های جذب کننده جاذب به فراوانی در دسترس می باشند (۲۸). میزان حذف فلز سرب بالا نیز بود که با مطالعه Catal famoa از ایتالیا مطابقت دارد (۲۹). این موضوع نیز مشخص گردید که به ازاء افزایش دوز جاذب و زمان تماس، کارایی حذف بیش تر می شود البته کارایی حذف با افزایش دوز جاذب، در مقایسه با افزایش زمان تماس بیش تر بود. اگر چه میزان جذب با افزایش زمان تماس در یک دوز مشخص در دقایق اولیه سرعت بالایی داشت، اما به تدریج به تعادل رسید زیرا سطوح جذب برای وزن مشخص از جاذب دارای محل های مشخصی برای جذب آلاینده است که در لحظات اولیه به سرعت توسط آلاینده اشغال می شود و با گذشت زمان و افزایش غلظت جذب شونده، این محل ها کاملاً اشغال شده و پس از آن جذب آلاینده در داخل منافذ جاذب صورت می گیرد که در این حالت سرعت جذب کاهش خواهد یافت (۳۰). نحوه جذب سرب تا حد زیادی وابسته به ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب شونده دارد. نتایج بررسی اجزاء موجود در ساختار پامیس نشان می دهد که ترکیب



نمودار شماره ۵: سینتیک نفوذ ذره ای برای فلز سرب



نمودار شماره ۶: تاثیر دوز جاذب و زمان تماس بر کارایی حذف فلز سرب (pH=۷، rpm=۲۰۰، غلظت ۵۰ mg/l)

جدول شماره ۲: نتایج تاثیر دوز جاذب و زمان تماس بر کارایی حذف فلز سرب

سطح معنی داری	75 min	60 min	45 min	30 min	15 min	دوز جاذب (g)
<۰/۰۰۱	۹۰/۰۷	۸۹/۹۱۸	۸۷/۵	۸۵/۷۹	۸۴/۷۳	۲
<۰/۰۰۱	۹۶/۲۰۶	۹۵/۹۸۶	۹۲/۷۷	۹۰/۹۳	۸۹/۷۳	۴
<۰/۰۰۱	۹۹/۰۷	۹۷/۶۱۶	۹۶/۷۲	۹۴/۶۷	۹۳/۶۶	۶
<۰/۰۰۱	۱۰۰	۹۸/۲۰۴	۹۸/۰۶۶	۹۷/۷۶	۹۶/۴۸۲	۷
۱/۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۹۹/۷۲	۱۰
<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	سطح معنی داری

جدول شماره ۳: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

لانگمیر			فروندلج			جذب شونده
$Q_m$ (mg/g)	b	$R_L$	$R^2$	$K_f$	n	
۵/۳۱۳	۰/۱۴۷	۰/۱۱۹	۰/۹۹۸۲	۱/۴۴۲	۱/۳۵۲	Pb <sup>+2</sup>

جدول شماره ۴: پارامترهای محاسبه شده از معادلات سینتیکی

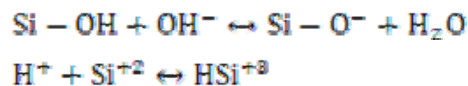
نفوذ درون ذره ای			شبه درجه دوم		شبه درجه اول		جذب شونده
R <sup>2</sup>	I	K <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>1(min<sup>-1</sup>)</sub>	Pb <sup>+2</sup>
۰/۹۷۵۶	۰/۷۴۰۸	۰/۰۰۹۶	۰/۹۹۹۷	۰/۷۷۳	۰/۹۶۷۵	۰/۰۳۰۴	

می باشند (۴۰) لذا از طریق جاذبه نیروی الکترو استاتیکی باعث جذب فلز سرب می شوند. علاوه بر اکسیدهای فلزی و گروه‌های هیدروکسیل، تعویض یون نیز از عوامل مهم جذب سرب توسط پامیس می باشد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سرب نیز از قبیل شعاع یونی و شعاع هیدراته فلزات و pH محلول نیز بر میزان جذب آن تأثیر دارد (۴۱).

نتایج نشان می دهد فلز سرب به میزان بالایی توسط جاذب جذب می شود که دلیل این موضوع می تواند شعاع یونی بزرگ و شعاع هیدراته کوچک آن باشد (شعاع یونی:  $1/20A^0$ ، شعاع هیدراته:  $2/297A^0$ ) (۴۲). زیرا در pH برابر ۷ که این آزمایشات انجام شده است، سطح پامیس به دلایلی که قبلاً ذکر گردید دارای گروه‌های عامل از جمله هیدروکسیل و اکسید سیلیس دارای بار منفی می باشد بنابراین چون فلز سرب دارای شعاع یونی بزرگ و شعاع یونی هیدراته کوچک می باشد به میزان زیادی جذب می شود (۳۳، ۳۴، ۴۳). هم چنین علاوه بر شعاع یونی و هیدراته فلز که به دلیل نیروی الکترواستاتیکی باعث جذب آن به وسیله جاذب می شود، محققین دیگر از جمله Moracia و Catalfamoia فرآیند تعویض یونی بین فلزات قلیایی و قلیایی خاکی جاذب ( $Ca^{+2}$ ،  $Mg^{+2}$ ،  $K^+$ ،  $Na^+$ ) و فلز موجود در محلول را نیز از عوامل حذف فلزات دانسته اند. بنابراین فرآیند تعویض یون در حذف سرب نیز می تواند مؤثر باشد (۲۹، ۳۸). از همین رو پامیس از طریق عوامل مختلفی (جاذبه الکترواستاتیکی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اکسید سیلیس، تعویض یون و نفوذ در خلل و فرج) می تواند فلز سرب را در شرایط بهینه تا ۱۰۰ درصد حذف کند. در حالی که دیگر

غالب جاذب  $SiO_2$  (۶۷ درصد) و  $Al_2O_3$  (۱۵/۶ درصد) می باشد.

طبق تحقیقات Lei و همکاران، اندازه و توزیع منافذ جاذب و ویژگی‌های شیمیایی سطح جاذب در حذف آلاینده تأثیر به سزایی دارند. Yenisoy-Karakas و همکاران نیز نشان داده اند که ویژگی‌های شیمیایی سطح جاذب نقش مهم تری را نسبت به سایز ذرات جاذب بازی می کنند (۳۱، ۳۲). مطالعه برخی از محققین نیز نشان می دهد که وجود این اکسیدهای فلزی در محیط‌های آبی، باعث تشکیل گروه‌های عامل سطحی شده که نقش بسیار مؤثری در حذف آلاینده ها از محیط‌های آبی دارند (۳۳، ۳۴) و هنگامی که پامیس در آب قرار می گیرد، این اکسیدهای فلزی با مولکول‌های آب پوشیده می شوند و به صورت زیر در می آیند (۳۷-۳۵).



Moracia جذب فلزات به وسیله پامیس را طبق

معادله زیر بیان کرده است:



طبق معادله فوق، Me می تواند هر فلز قلیایی یا قلیایی خاکی باشد که از طریق تعویض یون با فلز داخل محلول مبادله می شود (۳۸). برخی دیگر از محققین از جمله Bardack کارایی پامیس را در حذف آلاینده‌ها مرتبط به گروه‌های هیدروکسیل متصل به ساختار سیلیسی می دانند (۳۹). بررسی FTIR و XRD پامیس مورد استفاده در این مطالعه نیز نشان می دهد که این جاذب نیز دارای گروه‌های هیدروکسیلی ( $3500-3550cm^{-1}$ ) و ساختار سیلیسی ( $1015cm^{-1}$ ) می باشد و با توجه به این که این گروه‌ها دارای بار منفی



جاذب ها این توانایی را ندارد. به طور نمونه مطالعه Yavuz و همکاران نشان می دهد که در حذف سرب با کلسیت، مکانیسم حذف صرفاً از طریق واکنش سرب با کربنات و حذف آن از طریق رسوب می باشد (۶). هم چنین مطالعه Bagheri و همکاران نشان می دهد که جذب سرب با جاذب فیبر پلی آکرونیتریل از طریق جذب الکترواستاتیک به دلیل تغییر شار جاذب در pH های مختلف صورت می گیرد و شبیه پامیس تعویض یون و نفوذ خلل و فرج ندارد (۴۰).

مطالعه دیگر محققین نیز نشان می دهد که جاذب های مورد مطالعه در حذف سرب نسبت به پامیس به میزان کمتری آن را حذف کرده اند و در شرایطی که حذف سرب توسط جاذب برابر با پامیس بوده اما از نظر قابلیت کاربرد، تهیه و فرآوری، کاربرد صنعتی و فراوانی و در دسترس بودن، نسبت به پامیس مزیت های کمتری داشته اند که برخی از جاذب های مورد مطالعه از قبیل پودر استخوان با راندمان حذف سرب ۱۰۰ درصد، هیدروکسی آپاتیت کربنات ۱۰۰ درصد، پوسته نارگیل ۹۵ درصد، پوسته تخم مرغ ۹۱ درصد، خاکستر باگاس ۹۵ درصد، هسته هلو ۹۷/۶۴ درصد، لجن تصفیه خانه ۸۹ درصد، شلتوک برنج ۹۸ درصد، ماسه ۹۲/۸ درصد، خاک اره ۹۸/۸ درصد، تفاله چایی ۹۲/۸ درصد، پسودوموناس آئروژینوزا ۷۰ درصد و جلبک سبز گونه آسپروژیرا ۸۰ درصد می باشند (۱۰).

بررسی ایزوترم های جذب نیز نشان می دهد که جذب فلز سرب از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ ( $R^2=0.998$  و  $R^2=995$ ) پیروی می کند و این بدین معنی است که فرآیند جذب توسط جاذب هم به صورت تک لایه ای و هم چند لایه ای صورت می گیرد. هم چنین با توجه به این که در ایزوترم فروندلیچ اگر مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ باشد نشان دهنده مناسب بودن فرآیند جذب می باشد به طوری که اگر  $n$  نزدیک به یک باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت

کمتری داشته و هر چه  $n$  نزدیک به ۱۰ باشد ناهمگن بودن سطح مهم تر می شود. نتایج نشان می دهد مقدار  $n$  به دست آمده به یک نزدیک می باشد لذا ناهمگن بودن سطح جاذب اهمیت کمتری دارد. هم چنین شدت جذب ( $1/n$ ) که بیانگر میزان اثرات متقابل بین جاذب و جذب شونده می باشد برای فلز سرب در محدوده مطلوب ۰ تا ۱ به دست آمد که این موضوع نیز مرتبط با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی سرب می باشد زیرا با توجه به منفی بودن سطح جاذب و بزرگ بودن شعاع یونی سرب، این فلز با شدت زیادی جذب می شود (۴۴، ۲۶).

یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمیر ضریب جداسازی (RL) می باشد که توانایی جاذب برای جداسازی آلاینده ها را مشخص می سازد. داده های حاصل از ایزوترم لانگمیر حاکی از آن است که RL برای جاذب در محدوده ۰ تا ۱ قرار دارد و نشان می دهد ضریب جداسازی جاذب در محدوده مطلوب قرار دارد (۳۸). به عبارت دیگر پامیس، جاذب مناسبی برای حذف آلاینده های مورد مطالعه می باشد (۴۵). بررسی سینتیک واکنش جذب نیز نشان داد که ترتیب تبعیت داده ها از سینتیک های واکنش به صورت شبه درجه دوم < نفوذ درون ذره ای > شبه درجه اول می باشد که بیانگر تبعیت مناسب داده ها از سینتیک شبه درجه دوم می باشد تابعیت از معادلات درجه دوم نیز بیانگر این موضوع است که فرآیند جذب وابسته به غلظت جذب شونده می باشد. زیرا معادله شبه درجه دوم عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه گذاری شده است (۴۶). خطی بودن نمودار سینتیک نفوذ ذره ای نیز نشان داد که این سینتیک نقش مهمی را در فرآیند جذب جذب توسط پامیس ایفا می کند (۳۰).

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که با توجه به این که این مطالعه نشان داد که پامیس قادر به حذف سرب به میزان بالایی می باشد (۱۰۰ درصد)، هم چنین با توجه به برازش داده های به دست آمده با ایزوترم های

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت کرمانشاه بابت همکاری صمیمانه آن‌ها در انجام آزمایشات کمال تشکر را داشته باشند.

لانگمیر و فروندلیچ که بیانگر ضریب جداسازی (RL) و شدت جذب برای جاذب در محدوده مطلوب ۰ تا ۱ می‌باشد، لذا می‌توان اظهار داشت که پامیس جاذبی کارا و مناسب برای حذف فلز سرب از محیط‌های آبی می‌باشد.

## References

1. Dursun S, Pala A. Lead pollution removal from water using a natural zeolite. *J Int Envir Appli & Sci* 2007; 2(1&2): 11-19.
2. Tahiruddin NSM, Ab Rahman SZ. Adsorption of Lead in aqueous solution by a mixture of activated Charcoal and Peanut shell. *J World Sci and Tech Res* 2013; 1(5): 102-109.
3. Farazmand A, Orumieh HR, Tashayouie HR. Determination of heavy metals in the effluent plating units of Isfahan province. *J Water and Wastewater* 2003; 55: 66-79 (Persian).
4. Tangjuank S, Insuk N, Tontrakoon J, Udeye V. Adsorption of Lead (II) and Cadmium (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut. *Journal World Academy of Science, Engineering and Technology* 2009; 52: 110-116.
5. Liu Y, Luo L, Chen G, Xie M, Yu Z. Adsorption of Lead Ions on Ground Tyre Rubber Grafted with Maleic Anhydride via Surface-initiated ATRP Polymerization. *Journal Iranian Polymer* 2010; 119(3): 207-218.
6. Yavuz Ö, Guzel R, Aydin F, Tegin I, Ziyadanogullari R. Removal of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Calcite Polish. *J Environ Stud* 2007; 3(16): 467-471.
7. Fu F, Wang O. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manag* 2011; 92(3): 407-418.
8. Kavak D. Removal of lead from aqueous solutions by precipitation: statistical analysis and modeling. *J Desal and Water Treat* 2013; 51(7-9): 1720-1726.
9. Gyananath G, Balhal DK. Removal of lead (II) from aqueous solutions from by adsorption onto chitosan beads. *J Cellulose Chem Techno* 2012; 46(1-2): 121-124.
10. Yadanaparthi SKR, Graybill D, Wandruszka R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 171(1-3): 1-15.
11. Nasser S, Sadeghi T, Vaezi F, Naddafi K. Quality of Ardabil Wastewater Treatment Plant Effluent for Reuse in Agriculture. *Health J Ardabil* 2012; 3(3): 73-80.
12. Kitis M, Karakaya E, Nevzat OY, Civelekoglu G, Akcil A. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *J Water Res* 2005; 39(8): 1652-1662.
13. Veliev EV, Öztürk T, Veli S, Fatullayev AG. Application of Diffusion Model for Adsorption of Azo Reactive Dye on Pumice. *Polish. J Environ Stud* 2006; 15(2): 347-353.
14. Ghorban Asgari GH, Sidmohammadi A, Ebrahimi A. Performance evaluation of catalytic ozonation process with pumice in

- removal of humic acids from aqueous solutions. *J Health Res* 2010; 2(6): 216 (Persian).
15. Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, Amrane A, Safari GhH, Bashiri S. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of Azo dye from aqueous: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J Environ Health Sci Eng* 2012; 9(1): 33-44.
  16. Malakootian M, Moosazadeh M, Yousefi N, Fatehizadeh A. Fluoride removal from aqueous solution by pumice: case study on Kuhbonan water. *J Afri Environ Sci Techno* 2011; 5(4): 299-306.
  17. Heidari M, Moattar F, Naseri S, Samadi MT, Khorasani N. Evaluation of Aluminum-Coated Pumice as a Potential Arsenic (V) Adsorbent from Water Resources. *Int J Environ Res* 2011; 5(2): 447-456.
  18. Esmali A, Naseri S, Mahvi AH. Adsorption of copper (Cu+2) and nickel (Ni+2) from aqueous solutions by a mineral cartridge not activated (volcanic ash). *J Hormoz Med Sci* 2003; 8(1): 33-39 (Persian).
  19. Kwon JS, Yun ST, Kim SO, Mayer B. Hutscheon ISorption of Zn(II) in aqueous solutions by scoria. *J Chemosphere* 2005; 60(10): 1416-1426.
  20. Rahmani AR, Asgari Gh, Barjasteh Asgari F, Hedayati Kamran E, Alijani F. Investigation of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Copper-Impregnated Pumice. *J Hamadan Univ Med Sci* 2011; 17(4): 50-56.
  21. Samarghandi MR, Noori Sepehr M, Zarrabi M, Norouzi M, Amraie F. Mechanism and Removal Efficiency of C.I. Acid Black1 by Pumice Stone Adsorbent Iran. *J Health & Environ* 2011; 3(4): 399-409.
  22. Glesceria LA, Greenberg E, Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. 31<sup>st</sup> ed. Washington DC: APHA; 2005.
  23. Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *J Chem Eng* 2011; 172(1): 326-334.
  24. Kinetic HM. Mechanistic, Thermodynamic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Metal ions and Dyes by Acid Activated Low Cost Carbons. Thesis submitted to the Bharathidasan University in partial fulfillment of the requirements for the award of the degree of doctor of philosophy in chemistry. P G and Research Department of Chemistry, Tranquebar Bishop Manickam Lutheran College, Porayar-609 307 Tamilnadu, India 2011.
  25. Samarghandi MR, Noori sepeher M, Zarabi M, SHahrokhi E, Amraie F. The study of effecincy and mechanism of acid dye black removal using sorbent mineral pumice. *J Health and Environ* 2009; 3(4): 399-410 (Persian).
  26. Kumar PS, Gayathri R. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solution on to bael tree leave powder: isotherm, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Engineering Science and Technology* 2009; 4(4): 381-399.
  27. Kitis M, Kaplan SS, Karakaya E, Yigit NO, Civelekoglu G. Adsorption of natural organic Matter (NOM) from waters by iron coted pumice. *Chemospher* 2007; 66(1): 130-138.
  28. Alemayehua E, Thiele-Bruhn S, Thiele B, Lennartza B. Adsorption behaviour of Cr(VI) onto macro and micro-vesicular volcanic

- rocks from water. *J Separation and Purification Techno* 2011; 78(1): 55-61.
29. Catalfamoia P, Arrigoa I, Primeranoa P, Corigliano F. zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent. *J Hazard Mater* 2006; 134(3): 140-143.
  30. Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Singchan O. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *J Hazard Mater* 2008; 153(3): 1149-1156.
  31. Lei S, Miyamoto Ji, Kanoh H, Nakahigashi Y, Kaneko K. Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores. *J Carbon* 2006; 44(10): 1884-1890.
  32. Yenisoy-Karakas S, Ayguün A, Güünes M, Tahtasakal E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *J Carbon* 2004; 42(3): 477-484.
  33. CHen SB, Ma YB, CHen L, XIAN K. Adsorption of aqueous Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study. *J Geochem* 2010; 44: 233-239.
  34. Baig TH, Garcia AE, Tiemann KJ, Gardea-Torresdey JL. Adsorption of heavy metal ions by the biomass of solanum elaeagnifolium (silverleaf nightshade). Conference on Hazard Waste Res 1999. P. 131-142.
  35. Valdes H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach. *J Chemosphere* 2006; 65(7): 1131-6.
  36. Zhao L, Sun Z, Ma J, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordieritesupported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *J Environ Sci Technol* 2009; 43(6): 2047-2053.
  37. Bekaroglua SSK, Yigit NO, Karanfilb T, Kitis M. The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles. *J Hazard Mater* 2010; 183(1-3): 389-394.
  38. Moracia N, Paolo Calabrò S. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron. *Pumice Permeable Reactive Barriers* 2010; 91(11): 2336-2341.
  39. Bardakç B. Monitoring of monochlorophenols adsorbed on metal (Cu and Zn) supported pumice by Infrared Spectroscopy. *J Environ Monit Assess* 2009; 148(1-4): 353-357.
  40. Bagheri B, Abdouss M, Mohammadi Aslzadeh M, Mousavi Shoushtari A. Efficient Removal of Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> Ions from Industrial Effluents by Hydrolyzed/Thioamidated Polyacrylonitrile Fibres. *Iranian Polymer Journal* 2010; 19(12): 911-925.
  41. SarinV, Pant KK. Removal of Cr from industrial waste by using Eucalyptus bark. *J Bio Resource Techno* 2006; 97(1): 15-20.
  42. Torto N, Mwatseteza J, Sawula G. A study of microdialysis sampling of metal ions. *J Analytica Chimica Acta* 2002; 456(2): 253-261.
  43. Liua CC, Wang MK, Chioua CS, Li YS, Yangc CY, Lind YA. Biosorption of chromium, copper and zinc by wine-processing waste sludge: Single and multi-component system study. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 386-392.
  44. Esmali A, Naseri S, Mahvi AH. Adsorption of copper (Cu<sup>+2</sup>) and nickel (Ni<sup>+2</sup>) from aqueous solutions by a mineral cartridge not activated (volcanic ash). *J Hormoz Med*

- 2003; 8(1): 33-39 (Persian).
45. Potgieter JH, Bada SO, Potgieter-Vermaak SS. Adsorptive removal of various phenols from water by South African coal fly ash. Water SA 2009; 35(1): 89-96.
46. Uzun A. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. J Dyes Pigments 2006; 70(2): 76-83.