

Adsorption and Magnetic Separation of Lead from Synthetic Wastewater Using Carbon/Iron Oxide Nanoparticles Composite

Roshanak Rezaei Kalantary¹,
Ahmad Jonidi Jafari¹,
Babak Kakavandi²,
Simin Nasser³,
Ahmad Ameri⁴,
Ali Azari⁵

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

³ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁵ MSc. in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received January 11, 2014 ; Accepted May 12, 2014)

Abstract

Background and purpose: Removal of lead as a toxic metal from contaminated water resources is necessary due to the dangerous effect of lead. One of the most effective methods of removal is the adsorption process. The aim of this study was adsorption and magnetic separation of lead from synthetic wastewater using iron oxide nanoparticles and carbon (ION/C) composite

Material and Methods: In this study nanoparticles of iron oxide (ION) were used as a source of iron for magnetic separation of powder activated carbon from solution samples. The physical and surface properties of the adsorbent were studied along with influencing factors (pH, contact time, adsorbent dosage, initial lead concentration, and temperature) on the adsorption process. Kinetic equations and equilibrium isotherms studies were also conducted.

Results: The size of ION and specific surface area of ION/C were found to be 30-80 nm and 671.2 m²/g, respectively. We observed that the adsorption process reached equilibrium at 60 min and pH=6 and adsorption efficiency increased by increasing the amount of adsorbent and temperature. Maximum adsorption capacity based on Langmuir isotherms was obtained 67.1mg/g at 50 °C.

Conclusion: According to this study it is believed that magnetized active carbon by keeping its physical and surface properties could be a suitable method to solve some related problems including separation and filtration.

Keywords: MTT Iron oxide nanoparticles, lead, activated carbon, adsorption, synthetic wastewater

استخوان، اختلالات ذهنی و عصبی، درماتیت، مسمومیت و آسیب‌های مغزی شود (۷). فلز سرب به صورت عمده از طریق پساب صنایع باتری سازی، پیگمنت و رنگ سازی، تولید کودهای شیمیایی، صنایع نساجی، استیل و خودروسازی، پالایشگاه‌های نفت و روغن و صنایع تولید مواد منفجره، شیشه و سرامیک به محیط زیست و به خصوص منابع آبی تخلیه می‌شود (۸). با آلوده شدن منابع آبی و مصرف آن‌ها در آبیاری کشاورزی، در نهایت وارد زنجیره غذایی موجودات زنده می‌گردد. سرب یک فلز سمی مقاوم است که حد مجاز آن در آب‌های آشامیدنی و سطحی ویژه آشامیدنی از سوی سازمان بهداشت جهانی و هم چنین آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۱۵ میلی‌گرم بر لیتر مشخص شده است (۹). حضور مقادیر بالای سرب در آب سبب بروز بیماری‌هایی نظیر هیپاتیت، آنسفالتی و آنمی می‌گردد (۱۰). حضور این فلز در منابع آبی یک تهدید جدی و خطرناک برای بهداشت عمومی و محیط زیست به شمار می‌آید، لذا حذف آن از این منابع امری ضروری و اجتناب ناپذیر است.

از جمله تکنولوژی‌های مورد استفاده در حذف سرب، تعویض یونی، جذب، فرایندهای غشایی و اسمز معکوس، روش‌های الکترولیتیک، ته نشینی شیمیایی و تبخیر است (۱۱، ۱۲). اما استفاده از برخی از این روش‌ها به دلیل وجود معایبی چون، هزینه بالا تولید لجن زیاد، ناکارآمدی در دستیابی به استانداردهای پساب، مصرف بالای انرژی و مواد شیمیایی محدود شده است.

امروزه فرایند جذب نسبت به تکنیک‌های دیگر به دلیل داشتن مزایایی چون غیر حساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی، سادگی، مقرون به صرفه و کاربردی بودن، امکان احیای هر دوی جاذب و جذب شونده و هم چنین عدم تشکیل مواد خطرناک به طور گسترده‌ای مورد توجه محققان قرار گرفته است (۱۳، ۱۴). در راستای استفاده از فرایند جذب برای حذف فلزات سنگین محققین از جاذب‌هایی نظیر کربن فعال (۹، ۱۵)، کربن

استفاده از اکسیدهای فلزی و یا نانوذرات مغناطیسی است. در این روش جاذب، قابلیت جداسازی آسان و سریع از محیط‌های آبی را به همراه آلاینده‌های جذب شده در یک میدان مغناطیسی خارجی دارد. از طرفی دیگر نانو جاذب‌های مغناطیسی در مقایسه با میکرو جاذب‌های مغناطیسی معمولی، به دلیل سطح ویژه بالا و مقاومت پراکندگی داخلی کم، عملکرد بهتری دارند. اخیراً در راستای روش جداسازی مغناطیسی، محققین جاذب‌های مختلفی نظیر رزین‌های تعویض یونی، ژئولیت‌ها، فبرهای کربن فعال، جاذب‌های پلیمری و زائدات و حتی خود نانوذرات، را مغناطیسی کرده‌اند (۱۱، ۲).

نانو اکسیدهای آهن (ION) Iron Oxide Nanoparticles شامل مگنتیت (Fe_3O_4)، ماگمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و goethite (FeO(OH)) هستند که از این تعداد فقط نوع مگنتیت و ماگمیت دارای خاصیت مغناطیسی هستند (۳). اخیراً نانوذرات مغناطیسی به دلیل ارزانی، نسبت سطح به حجم بالا، سمیت پایین و عدم مقاومت در برابر نفوذ داخلی کاربرد وسیعی در زمینه‌های زیست محیطی، پزشکی و مهندسی شیمی پیدا کرده‌اند (۴). Mohammadi و همکاران (۲۰۱۰) زمان تماس، pH محلول و غلظت اولیه سرب را در بررسی جذب یون‌های سرب روی کربن فعال مطالعه کردند و برای توصیف داده‌های آزمایشات از دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده کردند (۵). Li در مطالعه حذف سرب با کربن فعال، فرایند را از نظر ترمودینامیکی خودبه خودی و اندوترمیک گزارش کرد و حداکثر ظرفیت جذب را ۱۱۹ میلی‌گرم بر گرم گزارش کرد. Rao و همکاران pH شش، زمان تعادل ۶۰ دقیقه و حداکثر ظرفیت جذب معادل ۲۱/۸ میلی‌گرم بر گرم را برای جذب سرب روی کربن فعال گزارش نمودند (۶).

مواجهه انسان با غلظت‌های حتی پایین فلزات سنگین می‌تواند سبب ایجاد سرطان‌های ریه، بینی و

ساده و متداول تر است و در آن از محلول های نمک Fe^{2+}/Fe^{3+} آب دار (نیترات و کلرید آهن) استفاده می شود (۲۱).

مشخصه های ION/C

خصوصیات فیزیکی و آنالیز عنصری کامپوزیت ION/C به ترتیب با تکنیک های BET و EDX مورد آنالیز قرار گرفت. برای تعیین ویژگی های سطحی و مورفولوژیکی کامپوزیت سنتز شده و هم چنین تعیین اندازه و شکل ذرات Fe_3O_4 به ترتیب از میکروسکوپ های الکترونی روبشی (SEM) Scanning Electron Microscope و عبوری (TEM) Transmission Electron Microscope استفاده شد. هم چنین برای تعیین حضور اکسیدهای آهن (Fe_3O_4) در ساختار جاذب سنتز شده، الگوی پراش اشعه ایکس توسط دستگاه X-ray Crystallography (XRD) تهیه گردید.

روش آزمایش

در آزمایشات جذب تأثیر تغییرات پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، غلظت های مختلف جاذب و جذب شونده و دمای محلول روی بازدهی جذب مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر این پارامترها در راکتورهای بسته و بر مبنای مدل یک فاکتور در زمان مطالعه شد. در این روش در هر مرحله از آزمایش ها تنها تأثیر تغییر یک پارامتر بر میزان جذب با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. کلیه آزمایش ها در ارلن های ۱۰۰ سی سی حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول سرب و مقادیر مشخصی از جاذب انجام شدند. در هر مرحله از آزمایشات نمونه های شاهد حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول سرب بدون جاذب استفاده شد و به طور هم زمان برای تعیین میزان سرب جذب شده روی دیواره ارلن ها و هم چنین میزان تشکیل رسوبات فلزی، هم زده شدند. ابتدا pH نمونه ها با استفاده از محلول های هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک (۰/۱ مولار) در محدوده ۲ تا ۱۰ تنظیم شد. سپس نمونه ها با غلظت های اولیه ۵۰ تا

نانو تیوب (۱۶۸) و نانوذرات مگنتیت (۱۷) استفاده کرده اند. در میان این جاذب ها، کربن فعال به دلیل ساختار تخللی و مساحت سطحی بالا، گزینه مناسبی برای حذف مؤثر فلزات سنگین از محیط های آبی است. از این رو بسیاری از محققان برای حذف یون های فلزی سرب از محیط های آبی از کربن فعال به عنوان جاذب استفاده کرده اند (۲۰-۱۸).

در مطالعه حاضر ابتدا نانوذرات اکسید آهن نوع مگنتیت (Fe_3O_4) تحت شرایط ویژه ای سنتز و سپس روی پودر کربن فعال به منظور ایجاد خاصیت مغناطیسی نشانده شدند. در ادامه با شناسایی ویژگی های ساختاری، فیزیکی و سطحی آن، به عنوان یک جاذب برای حذف یون های فلزی سرب از فاضلاب سنتتیک مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش ها

تهیه ماده جذب شونده

بر مبنای روش (۳۱۱B) ارائه شده در کتاب روش های استاندارد برای آنالیز آب و فاضلاب، محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب با اضافه کردن مقدار مشخصی از نیترات سرب (مرک آلمان) به آب دوبار تقطیر تهیه و سپس با رقیق سازی آن به منظور تهیه منحنی استاندارد غلظت های ۵، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد.

تهیه جاذب

به منظور تهیه کامپوزیت ION/C از پودر کربن فعال (PAC)، نیترات آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و اسید نیتریک ۶۵ درصد خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 به روش هم ترسیبی و مطابق روش ارائه شده در کار قبلی سنتز و روی پودر کربن فعال نشانده شدند (۴). روش هم ترسیبی در مقایسه با روش های دیگر سنتز نانوذرات مغناطیسی نظیر میکروامودوسیون و تجزیه حرارتی،

جدول شماره ۱: معادلات و مقادیر پارامترهای سینتیک جذب سرب بر روی ION/C

مدل سینتیکی	معادله غیر خطی	معادله خطی	مقادیر پارامترها	ضریب همبستگی (R ²)
شبه درجه اول	$dq/dt=k_1(q_c-q)$	$\ln(q_c-q)=\ln q_c-k_1 t$	$q_c=77.4 \text{ mg/g}$ $k_1=0.05 \text{ min}^{-1}$	۰/۹۴۰۱
شبه درجه دوم	$dq/dt=k_2(q_c-q)^2$	$t/q_c=(q_c+1/k_2)q_c^2$	$q_c=35.7 \text{ mg/g}$ $k_2=0.005 \text{ g/mg.min}^{-1}$	۰/۹۹۹۳
ایلوویج	$q=\beta \ln(\alpha ft)$	$q=\beta \ln(\alpha ft)$	$\alpha=11.4 \text{ mg/g min}$ $\beta=3.77 \text{ g/mg}$	۰/۸۲۴

ایزوترم‌های تعادلی برای طراحی و آنالیز

سیستم‌های جذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند، در مطالعه حاضر به منظور بیان چگونگی برهم کنش یون‌های سرب با ION/C و هم‌چنین پیش‌بینی چگونگی رفتار جذب سرب توسط جاذب از مدل‌های ایزوترم تعادلی لانگمیر، فروندلیچ و داینین-رادشکوویچ استفاده شده است. معادلات و پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی مذکور در جدول شماره ۲ ارائه شده‌اند. ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب بر مبنای جذب یکنواخت (همگن) و چندلایه‌ای (ناهمگن) ماده جذب شونده روی سطوح جاذب مطرح می‌باشند (۲۳). k_L در معادله لانگمیر یک ثابت تجربی وابسته به انرژی یا آنتالپی جذب است. هرگاه قدرت پیوند جذب افزایش یابد، مقدار k_L هم افزایش پیدا می‌کند. در مدل فروندلیچ k_F و $1/n$ ، ثابت‌های ایزوترم می‌باشند که به ترتیب بیانگر ظرفیت و شدت جذب هستند (۸). مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب از رسم منحنی‌های C_e/q_e در مقابل C_e و $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ تعیین می‌شوند. ایزوترم مدل داینین-رادشکوویچ بر این فرض است که انرژی جذب در یک مساحت سطحی به صورت همگن و یا یکنواخت است. در این مدل مقدار جذب شده مطابق هر غلظتی از ماده جذب شونده، تابعی از پتانسیل پولانی است (۲۳، ۶). در مدل فوق ضریب B ثابت وابسته به میانگین انرژی آزاد جذب و ϵ پتانسیل پولانی است (۲۳، ۶). R ثابت جهانی گازها

۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب و ۰/۵ تا ۲ گرم بر لیتر جاذب طی یک دوره ۳۰۰ دقیقه‌ای توسط شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و تحت دمای ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس هم‌زده شدند. پس از اختلاط کافی به منظور جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول، نمونه‌ها در مجاورت میدان مغناطیسی با شدت ۱/۳ تسلا قرار داده شدند و در نهایت غلظت‌های باقی مانده‌ی سرب با استفاده از دستگاه طیف سنج جذب اتمی شعله‌ای (Perkin Elmer AAnalyst 200) سنجش شدند. ظرفیت جذب نیز با استفاده از رابطه شماره ۱ محاسبه شد.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad \text{رابطه شماره ۱:}$$

در رابطه فوق q_e میلی‌گرم سرب جذب شده بر واحد جرم جاذب، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی سرب (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول (میلی لیتر) و M جرم جاذب (گرم) می‌باشند. برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات جذب سرب بر روی ION/C از معادلات سینتیکی و ایزوترم‌های تعادلی جذب استفاده شد. از معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم و مدل ایلوویج به منظور ارزیابی مکانیزم کنترلی فرایند جذب استفاده شد. معادلات خطی و غیر خطی مدل‌های فوق به همراه پارامترهای مربوط به آن‌ها در جدول شماره ۱ ارائه شده است. مدل ایلوویج به عنوان مناسب‌ترین مدل برای توصیف جذب شیمیایی مطرح است (۲۲). در جدول مذکور q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t می‌باشند. در مدل‌های شبه درجه اول و دوم k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت هستند که به ترتیب از شیب نمودار خطی $\ln(q_c - q_t)$ در مقابل t و عرض از مبدا نمودار خطی t/q_t در مقابل t تعیین مقدار می‌شوند. در مدل سینتیکی ایلوویج پارامترهای β و α نیز به ترتیب بیانگر میزان نرخ جذب اولیه و اندازه پوشش سطحی هستند که مقادیر آن‌ها از شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln t$ در مقابل $\ln t$ حاصل می‌شود.

$$E = (-2D)^{-0.5} \quad \text{رابطه شماره ۲:}$$

جدول شماره ۲: معادلات و مقادیر پارامترهای ایزوترم های تعادلی جذب سرب بر روی ION/C

دما (°C)			پارامترها	معادله خطی	معادله غیر خطی	مدل ایزوترم
۵۰	۳۵	۲۰				
۲۲/۹۵	۱۷/۸۸	۱۶	$k_f(\text{mg/g(Lmg)}^{1/n})$			
۰/۱۸۷	۰/۲۳	۰/۲۴۳	$1/n$	$\ln q_e = \ln k_f + n^{-1} \ln C_e$	$q_e = K_F (C_e)^{1/n}$	فروندلیچ
۰/۹۳۱	۰/۹۵۸	۰/۹۵۹	R^2			
۶۷/۱	۶۲/۱۱	۵۸/۵	$q_m(\text{mg/g})$			
۰/۰۶۳	۰/۰۶۸	۰/۰۷	$k_{11}(\text{L/mg})$	$C_e/q_e = C_e/q_0 + 1/k_{11}q_0$	$q_e = (q_m K_1 C_e)/(1 + K_1 C_e)$	لانگمیر
۰/۹۸۲	۰/۹۸۹	۰/۹۹۱	R^2			
$4/5 \times 10^{-3}$	$4/8 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	$q_m(\text{mol/g})$			
۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۲۲	۰/۰۰۲۵	$D(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - D\varepsilon^2$	$q_e = q_m \exp(-D\varepsilon^2)$	داینین- رادشکوچ
۱۵/۵	۱۵	۱۴/۱	$E(\text{kJ/mol})$			
۰/۸۹۸	۰/۹۴۴	۰/۹۵۳	R^2			

k_c نسبت مقدار سرب جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقی مانده آن در محلول (mg/L) است. مقادیر پارامترهای ΔH^0 و ΔS^0 به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln k_c$ در مقابل $1/T$ حاصل می شوند.

یافته ها

مشخصه های جاذب ION/C

مساحت سطح ویژه و متوسط اندازه و حجم کلی منافذ برای ION/C بر مبنای آنالیز BET به ترتیب برابر با $671/2$ متر مربع بر گرم و $3/5$ نانومتر و $4/87$ سی سی بر گرم تعیین شد که بیان می کند جاذب از مساحت سطحی بسیار بالا و به دنبال آن ظرفیت جذب بالایی برخوردار بوده است. نتایج حاصل از آنالیز XRD (نمودار شماره ۱- الف) نشان داد که پیک ایجاد شده در زاویه $2\theta = 35/5^\circ$ ، مربوط به ذرات اکسید آهن موجود در ساختار کربن فعال بوده و بنابراین نتیجه می شود که سنتز Fe_3O_4 روی PAC موفقیت آمیز بوده است. آنالیز SEM (نمودار شماره ۱- ب) نیز نشان داد که جاذب سنتز شده از تخلخل مناسب و یکنواختی در تمام سطح برخوردار بوده و توزیع ذرات آهن که غالباً به شکل اکسید آهن (Fe_3O_4) بوده، روی سطح کربن فعال نسبتاً یکنواخت بوده است. شکل و اندازه ذرات Fe_3O_4 به وسیله میکروسکوپ الکترونی در KeV ۱۰۰ مورد بررسی قرار گرفت، آنالیز TEM (نمودار شماره ۲- الف) نشان داد که ذرات Fe_3O_4 به صورت

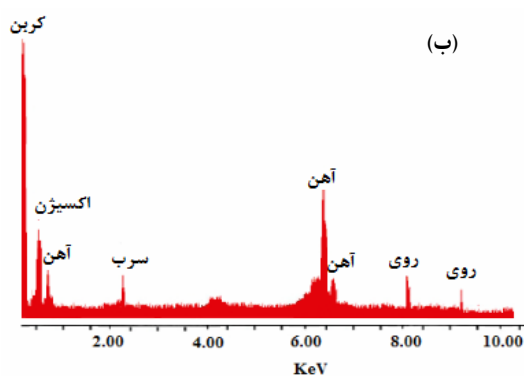
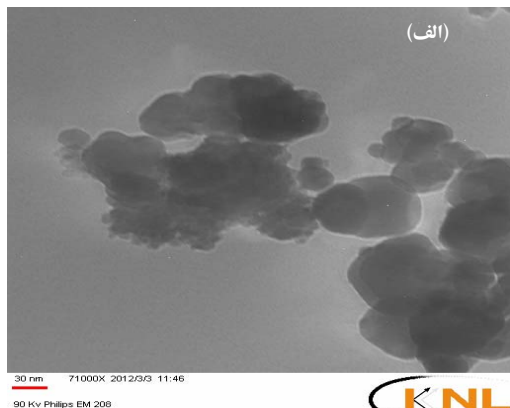
T و $(8/314 \text{ J/mol K})$ دمای محلول بر حسب درجه کلون است. میانگین انرژی آزاد جذب نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود (۶). مقادیر پارامترهای مربوط به این مدل از رسم منحنی $\ln q_e$ در مقابل ε^2 تعیین مقدار می شوند. از مقادیر میانگین انرژی آزاد جذب (E) برای تعیین نوع جذب استفاده می شود. این پارامتر اطلاعاتی را در ارتباط با مکانیسم فرایند جذب (فیزیکی یا شیمیایی) ارائه می کند. به گونه ای که مقادیر E بین ۸ و ۱۶ کیلوژول در مول نشان می دهد که فرایند جذب از یک مکانیسم شیمیایی پیروی نموده و برای مقادیر E کم تر از ۸ کیلوژول در مول، مکانیسم فرایند جذب، طبیعتی فیزیکی داشته است (۱۲). برای ارزیابی صحت و تناسب مدل های سینتیکی و ایزوترمی جذب با داده های حاصل از آزمایشات، از ضریب رگرسیون (R^2) استفاده شد. مقادیر بالای ضریب رگرسیون برای هر مدل سینتیکی و یا ایزوترمی نشان دهنده تناسب و همبستگی بالای داده های تجربی حاصل از آزمایشات با مدل مورد استفاده است.

پارامترهای ترمودینامیک فرایند جذب، انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنالیزی استاندارد (ΔH^0) و آنتروپی استاندارد (ΔS^0) با استفاده از روابط شماره ۳ و ۴ تعیین مقدار شدند.

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{رابطه شماره ۳}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad \text{رابطه شماره ۴}$$

مشاهده شد که با افزایش pH از ۲ به ۶ بازدهی جذب به ترتیب از ۲۴/۳ به ۶۹/۸ درصد افزایش یافت و در مقابل با افزایش pH از ۶ به ۱۰ مقدار جذب از ۶۹/۸ به ۴۶/۹ کاهش یافته است.

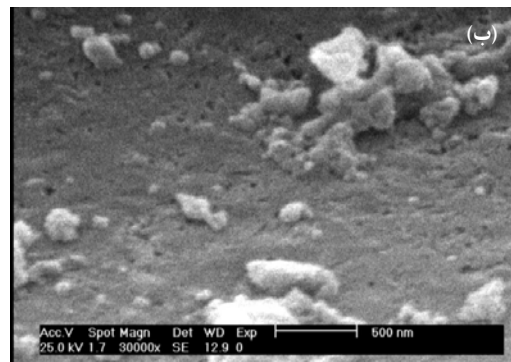
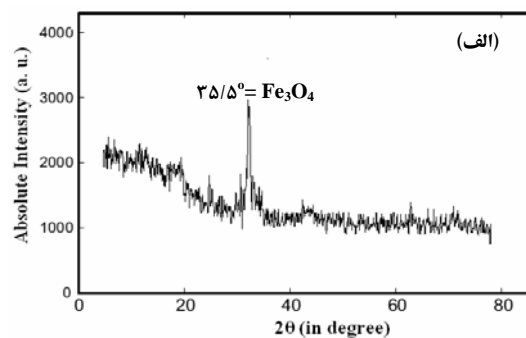


تصویر ۲: الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و ب) آنالیز EDX برای کامپوزیت ION/C

اثر زمان تماس و مطالعه سینتیک جذب

در مطالعه حاضر مشاهده شد که میزان جذب سرب با افزایش زمان تماس، افزایش پیدا می کند، به گونه ای که با افزایش زمان تماس از شروع فرایند تا زمان ۲۴۰ دقیقه، میزان جذب از صفر به ۶۸/۸ درصد افزایش یافت. هم چنین مشخص است که مقادیر درصد جذب در زمان های بعد از ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت بوده و تغییرات بسیار ناچیزی داشته است، از اینرو زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل فرایند جذب سرب انتخاب و آزمایشات بعدی جذب بر مبنای آن انجام گردید (نمودار شماره ۱-ب).

کریستال های مکعبی شکل با ساختاری تقریباً یکنواخت و قطر متوسط ۳۰ تا ۸۰ نانومتر سنتز شده اند. آنالیز EDX (نمودار شماره ۲-ب) برای نمونه جاذب سنتز شده قبل از فرایند جذب حضور عناصری نظیر کربن، اکسیژن، آهن، سرب و روی را در ساختار آن نشان می دهد. این آنالیز حضور ۷۱/۶ درصد کربن، ۸/۳ درصد اکسیژن و ۲۰/۱ درصد آهن را در ساختار ION/C نشان داد. بنابراین می توان گفت که تقریباً ۲۸ درصد از سطح کربن فعال توسط آهن که به شکل نانو ذرات Fe_3O_4 حضور داشته اند، اشغال شده است، که احتمالاً وجود این مقدار آهن در ساختار کربن فعال به منظور استفاده از تکنیک جداسازی مغناطیسی ضروری باشد.

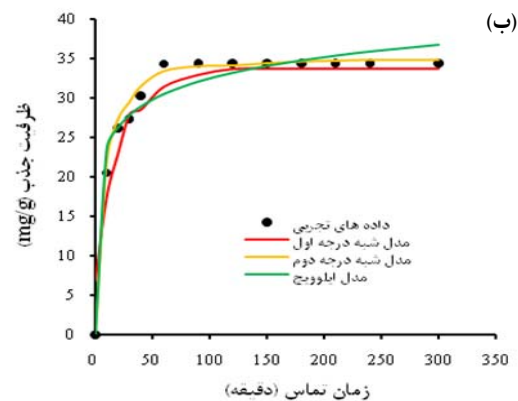
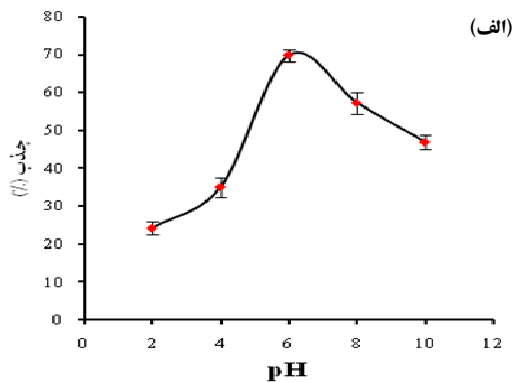


تصویر ۱: الف) آنالیز XRD و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای کامپوزیت ION/C

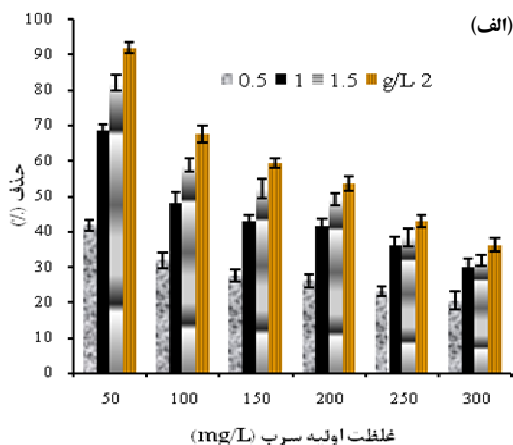
اثر pH

pH محلول از طریق تغییر گونه های سرب و گروه های عامل سطحی یک پارامتر مهم و تاثیر گذار در فرایند جذب سرب است. مطابق با نمودار شماره ۱-الف در بررسی تأثیر pH بر کارایی جذب سرب توسط ION/C

لانگمیر ($R^2 > 0.98$) به مراتب بیش تر از دو مدل دیگر به دست آمد. در نمودار شماره ۲- ب منحنی غیر خطی معادلات ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر و دابینین- رادشکویچ در مقایسه با داده های تعادلی حاصل از آزمایشات جذب ارایه شده است.



نمودار شماره ۱: الف) تأثیر pH محلول بر کارایی جذب سرب توسط ION/C و ب) تأثیر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب سرب و منحنی غیر خطی معادلات سینتیک جذب



مقادیر ظرفیت جذب محاسباتی ($q_{e,cal}$) در مطالعه سینتیک جذب برای مدل‌های شبه درجه اول و دوم به ترتیب ۲۷/۴ و ۳۵/۵۸ میلی گرم بر گرم حاصل شد. در حالی که ظرفیت جذب تجربی ($q_{e,exp}$) حاصل از آزمایشات که در مرحله بررسی تأثیر زمان تعادل تعیین شده بود، ۳۴/۳۱ میلی گرم بر لیتر بود. به علاوه ضریب رگرسیون در مدل شبه درجه دوم ($R^2 = 0.9993$) بیش تر از مدل شبه درجه اول ($R^2 = 0.94$) است. منحنی غیر خطی مربوط به مدل‌های سینتیک مطالعه شده در مقایسه با داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات جذب سرب روی ION/C نیز در نمودار شماره ۱- ب ارایه شده است.

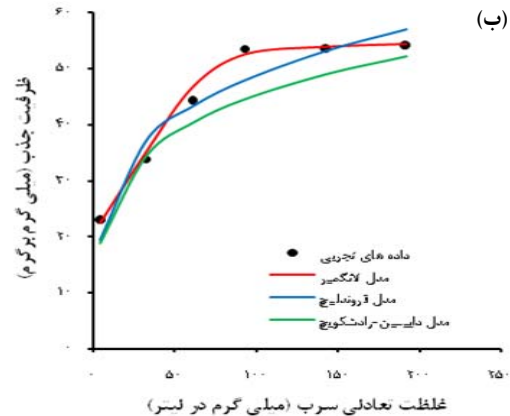
اثر مقادیر مختلف جاذب و جذب شونده و مطالعه تعادل جذب

تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب ION/C در محدوده ۰/۵ تا ۲ گرم بر لیتر بر روی بازدهی حذف سرب تحت شرایط بهینه (pH، زمان تماس) و دمای ۲۰ درجه سلسیوس برای غلظت اولیه ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب، در نمودار شماره ۲- الف ارایه شده است. تصویر مذکور نشان می‌دهد که با افزایش مقادیر جاذب، بازدهی حذف افزایش یافته است. برای مثال با افزایش غلظت جاذب از ۰/۵ به ۲ گرم بر لیتر، میزان حذف از ۴۱/۷ به ۹۲ درصد افزایش یافته است. بنابراین بر مبنای حذف ۹۲ درصدی غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر سرب، مقدار ۲ گرم بر لیتر ION/C به عنوان مقدار بهینه آن برای ادامه آزمایشات جذب انتخاب شد. نتایج هم‌چنین نشان داد که در یک مقدار ثابت از جاذب، بازدهی حذف با افزایش غلظت اولیه سرب کاهش می‌یابد. برای مثال در نمودار شماره ۲- الف مشاهده می‌شود که در مقدار ۲ گرم بر لیتر ION/C میزان حذف سرب با افزایش غلظت سرب از ۵۰ به ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، از ۹۱/۸ به ۳۶ درصد کاهش یافته است. در مطالعه تعادل جذب، مقادیر ضریب همبستگی در کلیه دماهای مطالعه شده برای مدل

با ۴۷/۲ و ۰/۱۷ کیلوژول در مول تعیین شدند. همچنین در این آنالیز مقادیر ΔG^0 برای هر سه دمای ۲۰، ۳۵ و ۵۰ درجه سلسیوس منفی و به ترتیب برابر با ۴/۲-، ۵/۶۳- و ۸/۵۳- کیلوژول بر مول حاصل شد.

بحث

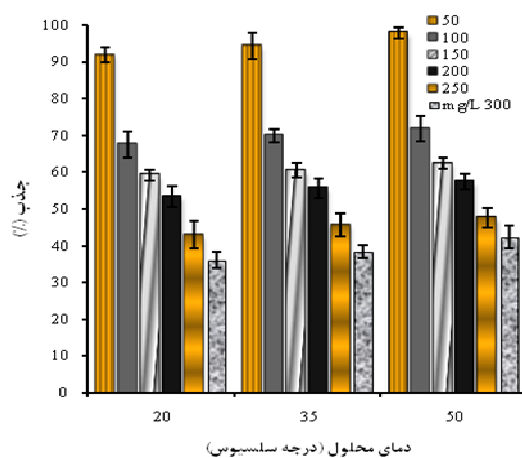
نتایج مطالعه حاضر نشان داد که بازدهی جذب سرب برای مقادیر pH کم تر از ۶ کاهش یافته است. کاهش میزان جذب در شرایط اسیدی ($\text{pH} < 6$) می تواند ناشی از رقابت شدید یون های هیدروژن (H^+) و کاتیون های سرب (Pb^{2+}) برای جذب روی مکان های فعال روی سطح جذب باشد. به علاوه مثبت بودن سطح جذب در این شرایط و به دنبال آن تشکیل دافعه الکترواستاتیکی بین کربن فعال و کاتیون های سرب سبب کاهش بازدهی جذب می شود (۲۴). اما در شرایط بازی تعداد اندکی از کاتیون های سرب (Pb^{2+}) موجود بوده و گونه های غالب سرب در محلول به شکل هیدروکسیدهای فلزی $\text{Pb}_2(\text{OH})^{+3}$ ، $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ، $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{+2}$ و $\text{Pb}_4(\text{OH})_6^{+4}$ هستند که تشکیل رسوب می دهند و در نهایت مقادیر جذب به دلیل تراکم و ترسیب یون های هیدروکسید (OH^-) کاهش می یابد (۲۵). در بررسی تاثیر زمان تماس، نتایج گویای آن بود که شدت تغییرات مقادیر ظرفیت جذب در ۶۰ دقیقه اول زیاد بوده و پس از ۶۰ دقیقه روند تغییرات بسیار ناچیز و تقریباً ثابت بوده است. افزایش سریع ظرفیت جذب در مراحل ابتدایی فرایند ممکن است به دلیل بالا بودن امکان دسترسی یون های فلزی سرب به جایگاه های اشباع نشده سطح ION/C باشد. اما با ادامه فرایند میزان دسترسی یون ها به این جایگاه ها کم تر شده و نهایتاً جذب در زمان خاصی به تعادل خواهد رسید. به عبارتی تعادل جذب زمانی ایجاد می شود که غلظت جذب شونده در محلول با آنچه که در فاز مشترک وجود دارد در تعادل دینامیکی باشد (۹). در زمان های پس از تعادل ممکن است تغییرات میزان



نمودار شماره ۲: الف) تاثیر مقادیر مختلف جذب و جذب شونده بر میزان حذف سرب توسط ION/C و ب) مقایسه داده های تجربی با مدل های ایزوترم های تعادلی برای فرایند جذب سرب توسط ION/C

اثر دمای محلول و مطالعه ترمودینامیک جذب

تأثیر دمای محلول در محدوده غلظت ۳۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از سرب و دما های ۲۰، ۳۵ و ۵۰ درجه سلسیوس تحت شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. در تصویر فوق مشاهده می شود که افزایش دما تأثیری مثبت روی میزان جذب داشته است به گونه ای که با افزایش دما از ۲۰ به ۵۰ درجه سلسیوس، میزان جذب برای غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر از ۹۱/۷ به ۹۸ درصد افزایش یافته است. در بررسی ترمودینامیک جذب مقادیر ΔS^0 و ΔH^0 هر دو مثبت و به ترتیب برابر



نمودار شماره ۳: تاثیر دماهای مختلف محلول بر روی بازدهی جذب سرب توسط ION/C تحت شرایط بهینه

ادامه می‌یابد، به صورت موازی در فرایند جذب یون‌های سرب روی ION/C موثر می‌باشند (۲۳).

در بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر بازدهی حذف سرب توسط ION/C نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، بازدهی حذف به دلیل افزایش سطح و افزایش دسترسی یون‌های سرب، افزایش می‌یابد (۲۸). Lalhruaitluanga با مطالعه جاذب فلز سرب روی زغال چوب بامبو نوع خام و نوع فعال شده یافت که با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۵ گرم بر لیتر، راندمان حذف برای نوع خام و نوع فعال شده به ترتیب از ۱۴/۷ و ۵۸/۸ درصد به ۸۲ و ۹۸ درصد افزایش می‌یابد (۹). از طرفی دیگر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای سرب می‌تواند کاهش بازدهی حذف با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده را سبب شود (۴).

مطالعه روابط ایزوترم و تعادل جذب نشان داد که ضریب همبستگی در مدل لانگمیر نسبت به مدل‌های فروندلیچ و دابینین - رادشکوویچ بالاتر بوده و بنابراین مدل لانگمیر برای پیش‌بینی رفتار جذب سرب در حالت تعادل انتخاب و معرفی می‌شود. این مدل بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح ION/C یکنواخت و تک لایه ای بوده و نتیجه می‌شود که جذب یون‌های سرب در مکان‌های همگن رخ داده است. مطابق جدول ۲ افزایش مقادیر ظرفیت جذب با افزایش دما حاکی از تاثیر مثبت دما است که با نتایج به دست آمده در بررسی تاثیر دمای محلول هم‌خوانی دارد. نتایج هم‌چنین گویای آن است که مقادیر مربوط به پارامترهای R_L و $(1/n)$ برای تمام دماهای مطالعه شده کم تر از یک حاصل شده که نشان دهنده جذب مطلوب یون‌های سرب روی ION/C است. مشابه این نتایج در مطالعه سایر محققین پیرامون جذب سرب روی کربن فعال گزارش شده است (۲۲، ۱۹). در مدل دابینین - رادشکوویچ مشاهده می‌شود که مقادیر میانگین انرژی آزاد جذب برای هر سه دما بین ۸ و ۱۶ کیلوژول

جذب خیلی کم و یا حتی در برخی موارد عمل و اجذب از سطح جاذب اتفاق افتد. این امر می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جذب جاذب باشد. در مطالعه Rao و همکاران زمان تعادل جذب ۵۰ میلی گرم بر لیتر سرب روی کربن فعال ۶۰ دقیقه گزارش شده است. که با نتایج به دست آمده در مطالعه حاضر تطابق دارد (۷). در تحقیق Acharya (۲۰۰۹) و Goran (۲۰۱۱) زمان تعادل برای جذب سرب روی کربن فعال و نانو تیوب‌های کربنی چند دیواره، به ترتیب ۵۰ و ۹۰ دقیقه گزارش شده است (۲۶، ۱۵). دلیل اختلاف زمان تعادل به دست آمده بین دو تحقیق مذکور و مطالعه حاضر (۶۰ دقیقه)، را می‌توان تفاوت در غلظت‌های اولیه سرب دانست. زیرا با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، راندمان حذف کاهش و زمان رسیدن به تعادل نیز کوتاه تر می‌شود و بر عکس با کاهش غلظت اولیه، شانس برخورد ملکول‌های ماده جذب شونده با سطح جاذب کم شده و در نهایت رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس خواهد بود (۲۷).

بررسی مقادیر پارامترهای معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم فرایند جذب سرب توسط ION/C نشان داد که بر مبنای مقادیر ضریب همبستگی داده‌های حاصل از آزمایش جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیش تری نسبت به سایر مدل‌ها دارند. مقادیر ظرفیت جذب تجربی در زمان تعادل ۶۰ دقیقه برابر با ۳۴/۳ میلی گرم بر گرم حاصل شد که از مقایسه آن با مقادیر به دست آمده از ظرفیت جذب محاسباتی دیگر مدل‌های مطالعه شده، نتیجه می‌شود که مدل درجه دوم نزدیکی بیش تری به داده‌های تجربی نسبت به دو مدل دیگر دارد. بنابراین نتیجه می‌شود که رفتار جذب سرب بر روی ION/C مشابه مطالعات قبلی از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند (۲۲، ۷). این مدل بیان می‌کند که دو واکنش اولی سریع که به سرعت به تعادل می‌رسد و دومی که سرعت کم تری داشته و تا زمان طولانی تری

پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی ΔS^0 مثبت حاصل شد و این نشان‌دهنده تمایل جاذب برای ماده جذب شونده و افزایش راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است (۳۰). اما مقادیر منفی به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس بیان می‌کند که واکنش جذب سرب روی ION/C خودبخودی بوده است (۴). به علاوه افزایش مقادیر منفی ΔG^0 با افزایش دما از ۲۹۳ به ۳۲۳ درجه کلوین ممکن است به دلیل تأثیر دهیدراسیون هر دوی جاذب و جذب شونده باشد که واکنش بین آن‌ها را تسهیل کرده و در نهایت جذب را در دماهای بالاتر مطلوب ساخته است (۳۱). Acharya (۲۰۰۹)، Nassar (۲۰۱۰) و Goran (۲۰۱۱) نیز در مطالعه حذف سرب به ترتیب با استفاده از کربن فعال، نانو جاذب Fe_3O_4 و نانو تیوب‌های کربنی چند دیواره یافتند که فرایند جذب سرب روی جاذب‌های فوق طبیعی اندوترمیک و خودبه خودی دارد که با نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر همبستگی دارد (۱۱، ۱۵، ۲۶).

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به خاطر حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

- Mohan D, Sarswat A, Singh VK, Alexandre-Franco M, Pittman Jr CU. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal* 2011; 172(2-3): 1111-1125.
- Fuertes AB, Tartaj P. A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. *Chemistry of Materials* 2006; 18(6): 1675-1679.
- Gong J-L, Wang B, Zeng G-M, Yang C-P, Niu C-G, Niu Q-Y, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 164(2): 1517-1522.
- Kakavandi B, Esrafil A, Mohseni-Bandpi A, Jafari AJ, Kalantary RR. Magnetic Fe_3O_4 @C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Science & Technology*. 2014; 69(1).

در مول بوده که بیان می‌کند سرب با مکانیسم شیمیایی توسط ION/C جذب شده است (۱۲).

نتایج بررسی تأثیر دمای محلول بر بازدهی فرایند جذب نیز نشان داد که میزان جذب سرب روی ION/C با افزایش دمای محلول افزایش یافته است. افزایش دما از دو طریق یکی، افزایش حلالیت ماده جذب شونده و به دنبال آن افزایش بر خوردهای مؤثر جاذب/ جذب شونده و دوم، افزایش اندازه منافذ روی سطح جاذب منجر به افزایش بازدهی جذب می‌شود (۲۸). تأثیر مستقیم دما روی بازدهی جذب بیانگر این مطلب است که ماهیت جذب شیمیایی یون‌های سرب روی ION/C اندوترمیک (گرماگیر) است. در مطالعه سایر محققان پیرامون حذف سرب توسط نانو جاذب Fe_3O_4 و دیگر جاذب‌های با سطوح اکسید فلزی نتایج مشابه مشاهده شده است (۱۱، ۲۹).

در بررسی و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب مقادیر مثبت برای ΔH^0 حاصل شد که بیان‌کننده طبیعت اندوترمیک فرایند است و با نتایج قبلی مطالعه حاضر مبنی بر افزایش مقدار جذب با افزایش دمای محلول سازگار است. مقادیر مثبت ΔH^0 هم‌چنین نشان دهنده تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین یون‌های سرب و سطح جاذب است و پیشنهاد می‌کند که فرایند جذب یک فرایند شیمیایی بوده است (۱۴). مقادیر مربوط به

5. Mohammadi SZ, Karimi MA, Afzali D, Mansouri F. Removal of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination* 2010; 262(1): 86-93.
6. Li K, Zheng Z, Li Y. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₂O₂/PO₄³⁻ activation. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 181(1): 440-447.
7. Rao MM, Ramana D, Seshiah K, Wang M, Chien S. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 166(2): 1006-1013.
8. Hu X, Li Y, Wang Y, Li X, Li H, Liu X, et al. Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of thiacalix [4] arene-loaded resin to heavy metal ions. *Desalination* 2010; 259(1): 76-83.
9. Lalhruaitluanga H, Jayaram K, Prasad M, Kumar K. Lead (II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* (bamboo)—A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 175(1): 311-318.
10. Martins BL, Cruz CC, Luna AS, Henriques CA. Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal* 2006; 27(3): 310-314.
11. Nassar NN. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 184(1): 538-546.
12. Soltani R, Khorramabadi GS, Khataee A, Jorfi S. Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014; 45(3): 973-980.
13. Shen S, Ren J, Chen J, Lu X, Deng C, Jiang X. Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation-assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats. *Journal of Chromatography A* 2011; 1218(29): 4619-4626.
14. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasserli S, Ameri A, Esrafiy A. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iran J Environ Health Sci Engineer* 2013; 10(1): 1-9.
15. Acharya J, Sahu J, Mohanty C, Meikap B. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 2009; 149(1): 249-262.
16. Pyrzyńska K, Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010; 362(1-3): 102-109.
17. Pang Y, Zeng G, Tang L, Zhang Y, Liu Y, Lei X, et al. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal* 2011; 175: 222-227.
18. Imamoglu M, Tekir O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 2008; 228(1): 108-113.

19. Momčilović M, Purenović M, Bojić A, Zarubica A, Randelović M. Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination* 2011; 276(1): 53-59.
20. Mouni L, Merabet D, Bouzaza A, Belkhiri L. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. *Desalination* 2011; 276(1): 148-153.
21. Shariati S, Faraji M, Yamini Y, Rajabi AA. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions. *Desalination* 2011; 270(1): 160-165.
22. Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C. Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource Technology* 2010; 101(15): 5808-5814.
23. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 170(1): 127-133.
24. Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk AP, Namieśnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006; 304(1): 21-28.
25. Crist RH, Oberholser K, Shank N, Nguyen M. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science & Technology* 1981; 15(10): 1212-1217.
26. Vuković GD, Marinković AD, Škapin SD, Ristić MĐ, Aleksić R, Perić-Grujić AA, et al. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2011; 173(3): 855-865.
27. Teker M, Imamoglu M, Saltabas O. Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turkish Journal of Chemistry* 1999; 23(2): 185-191.
28. Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafiily A, Jafari AJ, Azari A. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe_3O_4 Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. *Journal of Color Science & Technology* 2013; 7(3): 237-248.
29. Eren E. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165(1): 63-70.
30. Elwakeel KZ, Rekaby M. Efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous media using glycidyl methacrylate resin modified with tetraethelenepentamine. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 188(1): 10-18.
31. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Engineering Journal* 2010; 162(3): 919-926.