ORIGINAL ARTICLE

Efficiency of Hybrid Nano Particles of Tio_2/Sio_2 in Removal of Lead from Paint Industry Effluents

Mohammad Malakootian[1],
Laleh Ranandeh Kalankesh[2],
Mahshid Loloi[1]

[1] Department of Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
[2] MSc Student, Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

(Received December 27, 2012 ; Accepted Frbruary 27, 2012)

Abstract

Background and purpose: Lead is a toxic compound which causes variety of health problems in water environments. This study investigated the efficiency of Tio2/Sio2 hybrid nanoparticles in removal of lead from paint industry effluents.

Materials and methods: This experimental study was done in samples of synthetic and real wastewater from Binalood paint factory within six months. The chemical quality of crude sample and its lead was determined and then the influence of PH, absorbent amount and time on the removal of lead was evaluated. Then, the optimal conditions for each of these parameters were determined. The same experiments were done for samples of real wastewater. In order to understand the process of adsorption, kinetics of absorption isotherms equilibrium was also studied. SPSS ver.16 was used to analyze the data.

Results: The highest percentage of lead absorption was observed at pH=9, Retention time of 120 minutes, absorbent amount of 0.5g for synthetic solution with removal efficiency of 99.99% and for synthetic solution with the efficiency of 95.56%.The findings revealed that the removal of lead followed the freundlich isotherm (R^2=9822%) and the second order synthetic model (R^2=9994%).

Conclusion: Hybrid nanoparticles had a remarkable effect on the removal of lead (99.99%), so it could be used as an efficient method in removal of lead from industrial effluents.

Keywords: Heavy metal, lead, absorption

J Mazand Univ Med Sci 2013; 23(98): 244-254 (Persian).

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و دوم شماره ۹۸ اسفند سال ۱۳۹۱ (۲۵۴-۲۴۴)

بررسی کارایی نانو ذره هیبریدی TiO_2/SiO_2 درحذف سرب از فاضلاب سنتتیک مطالعه موردی فاضلاب صنعت رنگ سازی بینالود کرمان

محمد ملکوتیان[۱]
لاله راننده کلانکش[۲]
مهشید لولوئ[۱]

چکیده

سابقه و هدف: یون سرب در زمره فلزات سنگینی است که وجود آن در منابع آبی مشکلات عدیده بهداشتی به وجود آورده است. این تحقیق با هدف بررسی کارایی نانو ذرات هیبریدی Tio_2/Sio_2 در حذف سرب از فاضلاب صنعتی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: مطالعه تجربی است که در (بازه زمانی ۶ ماه) بر روی نمونه سینتیک و نمونه واقعی فاضلاب صنعت رنگ‌سازی انجام شد. بدوا کیفیت شیمیایی فاضلاب خام تعین شد. سپس با تهیه محلول سنتتیک اثر pH، مقدار جاذب، زمان‌های تماس مختلف و غلظت‌های متفاوت سرب بر روی میزان حذف بررسی گردید. همین آزمایشات بر روی محلول واقعی نیز انجام گرفت. به‌منظور درک بهتر فرایند جذب، سینتیک جذب و ایزوترم‌های تعادلی بررسی شد. برای تجزیه تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS با ورژن ۱۶ و آزمون رگرسیون، ضریب پیرسون و درجه معنی‌داری استفاده شد.

یافته‌ها: بیشترین درصد حذف سرب در pH =۹، مقدار جاذب ۰/۵گرم در لیتر و زمان ماند۱۲۰دقیقه برای محلول‌های سنتتیک و واقعی به‌ترتیب باراندمان ۹۹/۹۹ درصد و ۹۵/۵۶ درصد به دست آمد و غلظت سرب ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بالاترین درصد حذف ۹۹/۸۶ درصد را نتیجه داد. همچنین، جذب سرب از ایزوترم فروندلیچ با (R^2 = ۰/۹۸۲۲) و سنتتیک واکنش نوع دوم با (R^2 = ۰/۹۹۹۴) پیروی می‌کند.

استنتاج: با توجه به درصد بالای حذف سرب (۹۹/۹۹ درصد) در شرایط بهینه توسط نانو ذره هیبریدی و مقایسه آن با روش‌های دیگر می‌توان روش مذکور را به عنوان یکی از روش‌های کارآمد برای حذف سرب مطرح نمود.

واژه های کلیدی: فاضلاب صنایع رنگ، حذف سرب، جذب سطحی، نانوذره هیبریدی TiO_2/SiO_2

مقدمه

آلودگی منابع آب به‌وسیله فلزات سنگین سمی مشکل‌زا است. مطالعات نشان داداست فلزاتی مانند مس سرب، روی کبالت، نیکل و جیوه خاصیت سمی بالایی دارند. لذا حذف آن‌ها حائز اهمیت است(۱). این فلزات سنگین قابل تجزیه بیولوزیکی در محیط نبوده و با تجمع در سیستم باعث مشکلات و بیماری‌های عدیده‌ای می‌شوند. سرب در صورت راه‌یابی به منابع آبی باعث تجمع در استخوان‌ها و آسیب به کلیه‌ها و همچنین اختلال در یادگیری کودکان و کم خونی می‌شود(۲). از روش‌هایی چون ترسیب شیمیایی، الکتروگواکولاسیون، تعویض

مؤلف مسئول: محمد ملکوتیان- کرمان: دانشگاه علوم پزشکی کرمان، مرکزتحقیقات بهداشت محیط E-mail: malakootian@gmail.com:
۱. گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
تاریخ دریافت :۱۳۹۱/۱۰/۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۱/۱۱/۱۴ تاریخ تصویب : ۱۳۹۱/۱۲/۹

یونی و جداسازی با ممبرانس فیلتر هامیتوان برای حذف آن‌ها استفاده نمود.این روش‌ها به علت هزینه بالا، نیاز به انرژی زیاد، زمان بر بودن وتولید لجن سمی به‌عنوان روش‌های سازگار با محیط زیست مطرح نمی‌باشند(۳،۱). جذب سطحی از فرآیندهای جایگزین است که معایب مذکور را نداشته و در صورت انتخاب جاذب مناسب از کارایی بالا برخوردار است(۴). تحقیقات نشان می‌دهد استفاده از فن‌اوری نانو در تصفیه آب و فاضلاب می‌تواند هزینه‌های تصفیه را تا حد زیادی کاهش دهد(۵). نیاز مبرم به حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی در چند دهه اخیر، نیاز به جایگزینی تجهیزات و تکنولوژی موجود توسط سیستمی با راندمان بالاتر، کاهش قیمت استفاده از فناوری نانو در چند سال اخیر و قابلیت فرآوری بیشتر این روش با مصرف کم‌تر انرژی، استفاده از فن‌آوری نانو در تصفیه پساب صنایع رنگ‌سازی و استخراج فلزات سنگین را توجیه پذیر می‌سازد(۶). عناصرطبیعی معدنی ظرفیت جذب بالایی برای حذف یون های فلزات سنگین دارند(۷). نانو ذره سیلیکا به عنوان یکی از مهم‌ترین ذرات معدنی طبیعی است که به‌دلیل غیر سمی بودن، سطح ویژه و تخلخل بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی وقطبیت زیاد بر همکنش مناسبی با محیط های آبی دارد(۸). بدین جهت سطح این ذرات برای بهبود برهم کنش اصلاح می‌گردد.اصلاح سطحی باعث کاهش انرژی سطحی ذرات و ایجاد خاصیت آب‌گریزی درآن می‌شود(۹،۱۰). تیتانیوم به دلیل خنثی بودن، دانسیته بالا و غیر سمی بودن به عنوان یک فتوکاتالیست مطلوب برای تصفیه آب و فاضلاب به کار گرفته شده است. نانو هیبرید های سیلیس واکسید تیتانیوم خصوصیات سطحی متفاوتی را به وجود می‌آورند که سبب افزایش توانایی جذب سطحی می‌گردد(۹). وقتی که سطح نانوذرات اصلاح می‌شود جذب نسبت به حالت قبل سریع‌تر انجام می‌شود. از روش‌های مختلفی برای اصلاح سطحی استفاده شده است و از نتایج اصلاحات سطحی چنین بر می آید که اصلاح سطح با نانو ذرات با اندازه کوچک تر خاصیت الکترو استاتیکی ذرات را بهبود می بخشد. از آن‌جایی که ویژگی‌های مواد بستگی زیادی به شکل، اندازه و بعد سه پارامتر مهم هندسی نانو ذرات موجود در آن‌ها دارد، سبب شده تا از ترکیب سه‌تایی TiO_2-SiO_2 استفاده‌های زیادی شود(۱۱). نانو ذرات SiO_2 / TiO_2 در کنار هم دیواره‌های دو لایه توخالی به وجود آورده و اطراف ماده حذفی انتخابی را احاطه کرده و در نتیجه به حذف بهتر ماده مورد نظر کمک می‌کنند. استفاده از TiO_2/siO_2 در حذف بسیاری از آلاینده‌های محیطی کارایی بالایی را نشان داده است. طی این مطالعه مشخص گردید که نانو ذرات سیلیکای پوشیده شده با مگنتیت بر روی حذف فلزات سنگین (جیوه) مؤثر بوده است(۱۲).

در مطالعه‌ای که در سال ۸۸ در ایران توسط مریم شکوهی همکاران در ایران در سال ۸۸ انجام گرفت از سیلیکا ائروژل اصلاح شده با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان برای حذف فلزات سنگین استفاده کردند(۱۳). طی تحقیقاتی که توسط ملکوتیان و همکاران در سال‌های ۸۸، ۸۵ و۸۹ در کرمان انجام شد نشان داد که می‌توان به ترتیب از جاذب لیکا و جاذب‌های طبیعی در دسترس در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم با راندمان ۹۳ درصد، ۸۹/۷ درصد را نشان داد که به دلیل اندازه این مواد و در تیجه سطح ویزه پایین درصد راندمان حذف پایین‌تری را نشان داد وبا استفاده از جاذب خاکستر چوب برای حذف کادمیوم با راندمان ۹۷ درصد و جلبک اولوتریکس زوناتا عمل حذف فلزات سنگین مس، روی، سرب، کادمیوم را با راندمان ۹۸/۲ درصد، ۹۶ درصد، ۹۸/۴ درصد، ۹۴/۷ درصد استفاده نمود(۱۶-۱۴) که استفاده از روش بیولوژیکی به‌دلیل لجن سمی که تولید می‌کنند و همچنین بحث هزینه بالای تصفیه و دفع لجن، استفاده از نانو ذرات برای حذف فلز سرب مناسب تر به نظر می‌رسد.

مطالعه‌ای که توسط Moriguchi و همکاران در سال ۲۰۰۵ در چین انجام گرفت نشان داد که نانو ذره TiO_2 /siO_2 بر روی حذف اسید هیومیک نیز مؤثر بوده است(۱۷). Mahmoud و همکاران (۲۰۱۱) در مصر از نانو ذرات سیلیکون به همراه کربن فعال برای حذف کادمیوم استفاده کرده و به نتایج قابل ملاحظه‌ای دست یافتند(۱۸).

Shaheen در سال ۲۰۰۹در مصر از انواع مختلف خاک که ترکیب اصلی آنرا سیلیکون تشکیل می‌دهد، برای حذف کادمیوم و سرب استفاده کردند(۱۹). Boparai و همکاران (۲۰۱۰) درکاناداز نانوذرات آهن برای حذف کادمیوم استفاده کردند(۲۰). درتحقیق حاضرکارایی نانو ذرات هیبریدی TiO_2/SiO_2در جذب سرب از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است. پس از تعیین کیفیت شیمیایی نمونه فاضلاب واقعی، اثراتpH، دز جاذب، غلظت اولیه سرب و زمان در میزان جذب بررسی شده است وهمچنین با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ، ایزوترم جذب مورد ارزیابی قرار گرفته و نیز داده‌های حاصل از مطالعات ثابت تعادل با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تحقیق به صورت تجربی- آزمایشگاهی است که بر روی نمونه سینتیک و فاضلاب واقعی صنایع رنگ‌سازی در بازه زمانی مهر لغایت اسفند ۱۳۹۰ با تعداد نمونه ۴۵ عدد در کرمان انجام گرفت. ذرات Sio_2 و در اندازه nm ۱۰سطح ویژه ۶۰۰ متر مربع در گرم و درجه خلوص ۹۹ درصد و همچنین Tio_2 در اندازه nm ۲۰ ، سطح ویژه ۴۰ متر مربع در گرم و درجه خلوص ۹۹ درصد و نمک نیترات سرب از شرکت Aldrich تهیه گردید. نمونه واقعی فاضلاب ازحوضچه متعادل‌سازی فاضلاب کارخانه رنگ سازی بینالود در شهر کرمان برداشت وتحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل شد. آزمایشات در زمان تماس، pH، غلظت نانو ذره و غلظت‌های متفاوت سرب برای به دست آوردن شرایط بهینه انجام گرفت. ابتدا محلول یک گرم در لیتر نمک‌های نیترات سرب تهیه شد. ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار اسید نیتریک برای جلوگیری از ترسیب فلزات سنگین به محلول مذکور اضافه شد. سپس رقت‌های مختلف سرب از این محلول به دست آمد. آزمایشات به صورت ناپیوسته و باتغییر فاکتورهای pH در مقادیر ۳، ۵، ۷ و۹ و زمان ماند ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه، نانو ذرات با دوزهای ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ گرم در لیتر، غلظت‌های اولیه سرب ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و۹۰ میلی‌گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۵۰۰ دور در دقیقه انجام گرفتند و سپس pH، زمان و غلظت بهینه جاذب به دست آمد. بعد از انجام هر مرحله از آزمایش با استفاده ازیک میدان مغناطیسی اقدام به جداسازی نانوذرات هیبریدی گردید. و غلظت سرب باقی‌مانده در محلول جداسازی شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای (مدل Shimadzu/AA-۶۷۰) و پلاروگراف متروم (Metrohm-797VA-Computrace) تعیین گردید(۲۱، ۲۴-۲۲). به منظور اطمینان از نتایج کلیه آزمایشات سه بار تکرار گردیدند. کلیه آزمایشات فوق تحت شرایط یکسان بر روی نمونه فاضلاب رنگ‌سازی پس از رقیق سازی(۱۰-۶) نیز انجام گرفت.

در انتها درصد حذف سرب و ایزوترم‌های جذب به ترتیب با استفاده از معادلات ۱و۲ محاسبه شد. C0 و Ct به ترتیب غلظت اولیه سرب در محلول و غلظت سرب بعد از انجام آزمایش می باشند.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

کلیه نمونه برداری وآزمایشات براساس روش‌های مندرج در کتاب استاندارد متد چاپ بیستم انجام گردید(۲۵). اندازه‌گیری کیفیت شیمیایی فاضلاب خام صنعت رنگ سازی بینالود بدوا کیفیت شیمیائی فاضلاب خام کارخانه رنگ بینالودکرمان از نظر میزان فلزات سنگین، و pH اندازه گیری شد.

تهیه جاذب هیبریدی

سل مورد استفاده با مخلوط کردن نسبت مولی ۱/۳ TiO_2/SiO_2 باخلوص ۹۹ درصد شرکت آلدریچ و (۲۰ درصد w آماده شد. برای تهیه نانو ذرات هیبریدی از فرآیند پایین به بالا سل- ژل استفاده شد که به طور کلی شامل مراحل زیر است: محلول آغازین که شامل ماده اولیه و حلال است، به مدت۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده سپس کمپلکسساز و پلیمرساز (اسید سیتریک- اتیل گلیکول) برای تهیه سل اولیه به آن اضافه شد. در مرحله بعد محلول دردمای ۱۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در حمام روغن (به منظور گرمادهی غیر مستقیم و یکنواخت) برای سل شفاف و همگن رفلاکس شد. بعد از عمل رفلاکس و حصول سل نهایی، فرآیند ژل شدن به مدت ۲۴ ساعت برای تشکیل هیبرید انجام گرفت. ژل به دست آمده، خشک شده و در دما ۱۲۰ درجه به مدت ۱/۵ ساعت در کوره پخت شد. سپس ژل خشک شده را در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردید تا نانو پودر نهایی به دست آید(۲۷-۲۶).

-آزمایشات تعیین pH وزمان بهینه جذب

یک لیتر از نمونه آب مقطر حاوی ۰/۲۵ گرم در لیتر از جاذب هیبریدی در چهار pH متفاوت ۹،۷،۵،۳ با استفاده از محلول‌های $NaNO_3$ و HCl ۰/۱نرمال تهیه شد. نمونه‌های تهیه شده با یکسان بودن سایر شرایط مانند: دمای محیط (۲۰±۲درجه سانتی‌گراد) و غلظت اولیه سرب (۵۰ میلی گرم در لیتر) به مدت ۲ساعت در همزن معناطیسی با دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرارداده شد. هر ۳۰ دقیقه یک‌بار نمونه برداشته و پس از عبور از صافی‌های Mm ۰/۴۵خوانده شد و میزان سرب باقی‌مانده محاسبه‌گردی این آزمایش سه بارتکرار شد. نتایج براساس میانگین این تکرارهاگزارش گردید.

تعیین مقادیر بهینه جاذب

مقادیرمختلف (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱)گرم جاذب به ۱ لیتر از آب مقطر که در pH و زمان بهینه تنظیم شده، اضافه شد. آزمایشات با یکسان بودن سایرشرایط انجام شد و بعد از عبور از صافی Mm ۰/۴۵ میزان جذب با دستگاه خوانده شد.آزمایش سه بار تکرار گردید نتایج بر اساس میانگین این تکرارها گزارش شد.

تعیین تأثیر تغییرات غلظت اولیه سرب بر کارایی نانوذره هیبریدی در شرایط بهینه

در غلظت‌های اولیه سرب (۲۰،۳۰،۵۰،،۷۰و۹۰) میلی‌گرم در لیتر کارآیی حذف در شرایط بهینه تعیین شده: pH برابر ۹ زمان ماند ۱۲۰ ذقیقه وغلظت جاذب ۰/۵ گرم در لیتر) بررسی گردید.

آزمایش ایزوترم های جذب

آزمون‌های لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه ۲± ۲۰ درجه سانتی‌گراد pH برابر ۹ و زمان ۱۲۰ دقیقه مقدار اولیه سرب ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، با استفاده از غلظت‌های مختلف جاذب (۱، ۰/۷۵،۰/۵، ۰/۲۵)گرم در لیتر انجام شد.

مطالعات مربوط به ایزوترم جذب نانوذرات هیبریدی در حذف سرب

ایزوترم‌های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و لانگمویر به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته و معادله خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله زیر می‌باشد(۲۸).

$$\frac{c_e}{q_e} = \left[\frac{1}{k_l q_m}\right] + \frac{c_e}{q_m}$$

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم C_e، غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر، حسب میلی‌گرم در لیتر qm نشان‌دهنده ظرفیت جذب و k نشان‌دهنده ثابت لانگمویر است.

$$q_t = k_f c_e^{\frac{1}{n}}$$

معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله زیر می‌باشد که C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم n, k ثابت‌های فرندلیچ می‌باشد.

$$\log q_t = \log k_f + \frac{1}{n}\log c_e$$

نتایج به دست آمده توسط نرم‌افزار SPSS و آماره آزمون رگرسیون و ضریب همبستگی پیرسون و درجه معنی‌داری (p-value) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

مطالعات سینتیکی

مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۱۰۰۰ سی‌سی ۵۰ میلی گرم در لیتر غلظت اولیه سرب و مقدار جاذب ۰/۵ گرم در لیتر وpH برابر ۹در زمان‌های (۱۲۰،۹۰،۰،۶۰،۳۰) دقیقه انجام گرفت. سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شد و ظرفیت جذب با استفاده از معادله ۲ تعیین گردید.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{M}$$

q_t مقدارفلز جذب شده در واحدجرم جاذب، C_i عبارت است از غلظت اولیه فلز، C_t غلظت ثانویه فلز در زمان t , V عبارتست از حجم محلول و M جرم جاذب

یافته‌ها

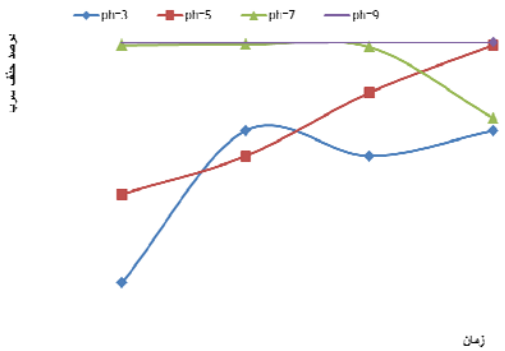
مشخصات شیمیایی فاضلاب خام کارخانه رنگ بینالود کرمان میانگین کیفیت شمیایی فاضلاب خام کارخانه رنگ بینالودکرمان از نظر کیفیت شیمیایی، در جدول شماره ۱ خلاصه شده است. این میانگین حاصل برداشت جمعاً شش نمونه می‌باشد که در میانه هر ماه از حوضچه متعادل کننده فاضلاب کارخانه برداشت شده است.

- اثر pH وزمان بر جذب سرب

نتایج مربوط به درصد حذف سرب درpH و زمان‌های مختلف در نمودار شماره ۱آمده است. با توجه به نمودار مذکور حذف سرب در PH برابر ۹ و زمان ۱۲۰ دقیقه با راندمان ۹۹/۹۹ درصد از بالاترین و درpH برابر ۳ و زمان ۳۰ دقیقه از کم‌ترین راندمان حذف برخوردار می‌باشد. در حالی که بالاترین راندمان حذف در نمونه واقعی در این مرحله از آزمایش ۹۸/۵۷ درصد مشاهده گردید.

جدول شماره ۱: میانگین کیفیت شمیائی فاضلاب خام کارخانه رنگ بینالودکرمان از نظر میزان فلزات سنگین فاضلاب خام

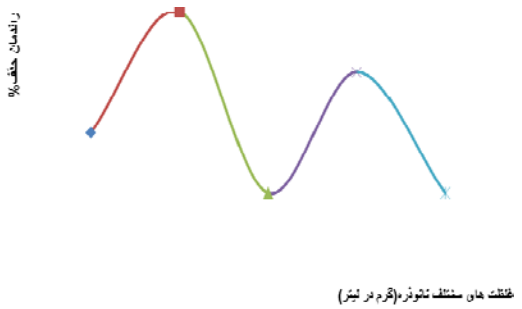
پارامتر	میانگین	دامنه	انحراف معیار (SD)
pH	۶/۶۰	۹/۵۰-۲/۰۰	۲/۳۶
BOD(mg/L)[1]	۲۶۱/۵۰	۲۲۰-۲۸۰	۲۰/۳۶
COD(mg/L)[1]	۶۳۵/۷۰	۵۳۵-۶۹۰	۵۹/۴۷
TSS(mg/L)[1]	۱۰۵/۷۰	۷۵-۱۳۰	۱۹/۵۷
TDS(mg/L)[1]	۳۵۵۰	۲۷۴۰-۴۰۵۰	۵۱۳/۲۳
EC(µmohs cm)	۱۷۹۳	۱۳۰۰-۲۱۰۰	۲۷۰/۶۰
کدورت(NTU)	۵۳۵/۵۰	۳۵۰-۶۲۰	۷۴/۹۰
کادمیوم(mg/L)[1]	۱/۹۸	/۸۰-۲/۸۰	۰/۵۸
سرب(mg/L)[1]	۵/۸۷	۲/۰۰-۷/۵۰	۱
کبالت(mg/L)[1]	۱/۰۵	۰/۵۰-۱/۶۰	۰/۳۸



جدول شماره ۱: راندمان حذف سرب در pH های (۳، ۵، ۷، ۹) و زمان های مختلف (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰) دقیقه و غلظت ۰/۵ گرم در لیتر نانوذره

اثر مقادیرمختلف جاذب بر میزان جذب سرب

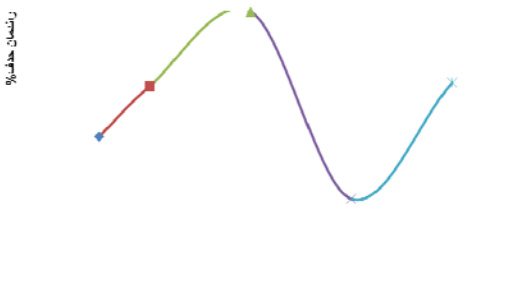
نتایج حاصل مقادیر مختلف جاذب از تأثیر میزان در نمودار شماره ۲ انعکاس داده شده است. غلظت بهینه جاذب ۰/۵ میلی گرم در لیتر تعیین گردید. که با ۹۹/۹۹ درصد از بالاترین راندمان حذف و در ۰/۲۵ گرم در لیتر با ۹۸/۲۵ درصد از کم‌ترین راندمان حذف برخوردار می‌باشد. با اعمال شرایط بهینه تعیین شده بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۹۵/۵۶ درصد تعیین گردید.



نمودار شماره ۲: اثر دوز جاذب بر حذف سرب در pH برابر ۹ و زمان ۱۲۰ دقیقه در غلظت های مختلف جاذب (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵) گرم در لیتر

نتایج حاصل از تغییرات غلظت اولیه بر کارایی نانوذره هیبریدی

اثر تغییرات غلظت اولیه سرب بر کارایی حذف آن در شرایط بهینه در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که باافزایش غلظت اولیه سرب از ۲۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف افزایش می‌یابد و بالاترین راندمان حذف در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده گردید.



جدول شماره ۳: اثر غلظت های اولیه مختلف سرب در pH برابر ۹، زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت جاذب ۰/۵ گرم در لیتر

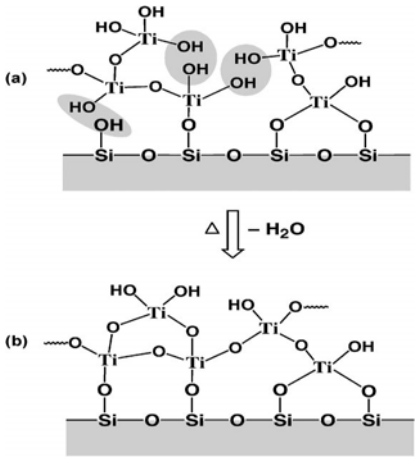
نتایج آزمایشات ایزوترم جذب

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که جذب سرب بر روی جاذب هیبریدی از مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی (R^2=۹۸۲۲) تبعیت می‌کند و درجه وکنش از نوع درجه دو با ضریب همبستگی (R^2=۹۹۹۴) تبعیت می‌کند.

بحث

مشخصات نانو ذرات هیبریدی Tio_2/Sio_2

اضافه کردن ذرات Sio_2 باعث افزایش پایداری گرمایی ذرات Tio_2 می‌شود. نانوذرات Sio_2 به طور مؤثری در درون ذرات Tio_2 رشد کرده و باعث پایداری هیدروسلی Tio_2 می‌شود. همچنین مطالعات نشان داده که مخلوط تیتانیا- سیلیکا در نسبت‌های مولی متناسب پایداری مضاعف پیدا می‌کنند. نانو ذرات سیلیکا با ساختار لانه زنبوری بر روی ساختار یکنواخت تیتانیا هیبرید شده و باعث جذب بیشتر می‌شوند و دلیل این امر این است که نانو ذرات سیلیکا ذرات تیتانیا را مجبور به انتقال به فاز آناتاز نموده و باعث کاهش اندازه ذرات شده و در نتیجه سطح آن افزایش یافته و به جذب بهتر آن کمک می‌کنند(۱۹،۲۰). روند تغییرات جذب سرب بر روی نانو ذرات هیبریدی با استناد به مطالعه ایزوترم‌های جذبی که جذب سرب بر روی نانوذرات هیبریدی از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند، ابتدا جذب سرب با افزایش غلظت اولیه به سرعت افزایش یافته و پس از اشتغال تعداد قابل توجهی از موقعیت‌های جذبی سرعت جذب کاهش می‌یابد و با استناد به تبعیت واکنش جذب سرب بر روی نانو ذرات هیبریدی از سینتیک مرتبه دوم هر چه غلظت اولیه سرب در محیط بیشتر می‌شود زمان کمتری برای نصف شدن واکنش‌های مورد نیاز مشاهده می‌شود.



تصویر شماره ۱: شماتیک تشکیل نانوذرات هیبریدی Tio2/Sio2

اثر pH و زمان

نتایج مربوط به درصد حذف سرب در pH و زمان‌های مختلف در نمودار شماره ۱ آمده است. با توجه به نمودار مذکور حذف سرب در PH برابر ۹ و زمان ۱۲۰ دقیقه با راندمان ۹۹/۹۹ درصد از بالاترین و در PH برابر ۳ و زمان ۳۰ دقیقه از کم‌ترین راندمان حذف برخوردار می‌باشد. در حالی که بالاترین راندمان حذف در نمونه واقعی در این مرحله از آزمایش ۹۸/۵۷ درصد مشاهده گردید. از نتایج آزمایش چنین بر می‌آید که با افزایش زمان تماس از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه جذب افزایش یافته و در زماند ۱۲۰ دقیقه به عادل می‌رسد. pH محلول تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی جذب فلزات سنگین و تعیین شار سطحی جاذب و درجه یونیزاسیون و ویژگی‌های جاذب‌های مورد استفاده می‌گذارد(۲۹). به طور کلی تفاوت در رفتار جذبی یون‌های فلزی مختلف به دلیل تفاوت در ظرفیت تعویض یون در سطح که مربوط به دانسیته بار کاتیون است و در نتیجه میزان آبکافت کاتیون و حلالیت کاتیون‌های فلزی آبکافت شده در محلول می‌باشد. در pH های بالاتر به دلیل افزایش بر هم کنش الکترواستاتیکی که باعث افزایش جذب کاتیون فلز می‌شود افزایش می‌یابد(۳۰). به‌طورکلی کاهش رقابت بین H^+ وکاتیون‌ها برای واکنش با گروه‌های عاملی یکسان و همین‌طور کاهش در بار سطحی مثبت که منجر به کاهش بر هم کنش الکترواستاتیک بین جاذب و کاتیون فلزی می‌شود دو دلیل مهم برای افزایش جذب کاتیون فلز در برابر افزایش pH عنوان می‌کنند: علاوه بر این بیان شده تشکیل کمپلکس هیدروکسی محلول در آب عامل مهمی در کاهش جذب کاتیون فلز در pHهای بالاتر می‌باشد(۳۱) طی مطالعه‌ای که در سال ۸۹ در ایران توسط شکوهی و همکارانش انجام گرفت از سیلیکا آئروژل برای حدف فلزات سنگین استفاده گردید و حذف سرب در pH برابر ۹ و زمان ۱۲۰ دقیقه بالاترین راندمان حذف را نشان داد که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد(۳۲). این درحالی است که در تحقیقی که دکتر ملکوتیان و همکاران (۲۰۰۸) برای حذف فلزات سنگین از جاذب اش استفاده کردند pH بهینه برای حذف سرب ۲ و زمان تماس بهینه ۱۸۰ دقیقه با راندمان حذف (۹۶ درصد) به‌دست آمد که نسبت به جاذب هیبریدی استفاده شده در این تحقیق کم‌تر بوده است(۱۵) نتایج نشان داد که استفاده از جاذب هیبریدی در حذف سرب در مقایسه با جاذب لیکا و جاذب Ash به‌دست آمده از چوب که توسط دکتر ملکوتیان و همکارانش در سال ۲۰۰۸ استفاده شده بود راندمان حذف بالایی را نشان داد(۱۳). تجزیه تحلیل آماری با توجه به ضریب همبستگی نشان می‌دهد که بین PH و راندمان حذف با (r= ۰/۸۷۶) رابطه مستقیم وجود دارد و همچنین داده‌های آماری رابطه معنی داری بین pH و راندمان حذف (p= ۰/۱۲۴).

اثر مقادیر مختلف جاذب

نتایج حاصل مقادیر مختلف جاذب از تأثیر میزان در نمودار شماره ۲ انعکاس داده شده است. غلظت بهینه جاذب ۰/۵ میلی‌گرم در لیترتعیین گردید. که با ۹۹/۹ درصد از بالاترین راندمان حذف و در ۰/۲۵ گرم در لیتر با ۹۸/۲۵ درصد از کم‌ترین راندمان حذف برخوردار می‌باشد. با اقزایش دوز جاذب میزان حذف روند کاهشی نشان می‌دهد.این روند کاهشی در جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جذب است. در واقع با افزایش مقادیر جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌توانند در عمل جذب شرکت نمایدبه دلیل محدود بودن تعداد یون‌های سرب به صورت آزاد باقی می‌ماند(۳۳،۳۴). با اعمال شرایط بهینه تعیین شده بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۹۵/۵۶ درصد تعیین گردید. این نتایج در مقایسه با مطالعات دکتر ملکوتیان در استفاده از جاذب لیکا که با افزایش جاذب مقادیر جذب کاهش می‌یابد مطابقت دارد، با این تفاوت که در استفاده از جاذب هیبریدی از دوز کمتری از جاذب استفاده می‌شود. این در حالی است

که در استفاده از جاذب اش برای حذف فلزات سنگین نتیجه عکس به دست آمد و مقادیر جاذب ۱۰۰ گرم در لیتر می‌باشد(۱۳، ۱۵). تجزیه تحلیل‌های آماری نشان داد که بین غلظت‌های مختلف جاذب و راندمان حذف با ضریب پیرسون (r= -۰/۱۷۳) رابطه معکوس و قوی وجود دارد و تجزیه تحلیل آماری رابطه معنی‌داری بین میزان غلظت جاذب و راندمان حذف نشان نداد (p= ۰/۷۸۱).

اثرغلظت اولیه سرب

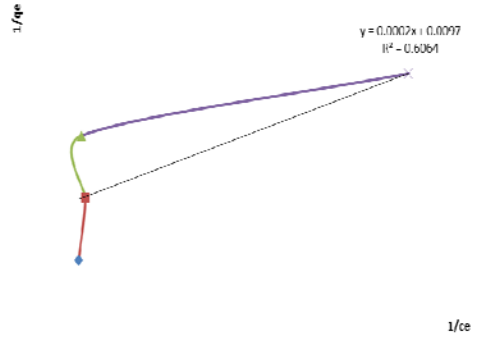
اثر تغییرات غلظت اولیه سرب بر کارائی حذف آن در شرایط بهینه در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه سرب از ۲۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف افزایش می‌یابد و بالاترین راندمان حذف در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده گردید و در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر رفته‌رفته راندمان حذف کاهش میابد و در غلظت ۷۰ میلی‌گرم در لیتر به کمترین مقدار خود می‌رسد. با افزایش غلظت سرب به دلیل اشغال شدن سریع مکان‌های جذب سطحی به دلیل زیاد بودن بارگذاری سطحی ناشی از غلظت زیاد، نفوذ سرب به داخل منافذ عمقی کاهش می‌یابد و در نتیجه از راندمان جذب کاسته می‌شود(۳۵،۳۶). نتایج حاصل لز تجزیه تحلیل داده‌های آماری نشان داد که بین غلظت‌های اولیه سرب و راندمان حذف با ضریب پیرسون (r = -۰/۸۷) رابطه معکوس و نسبتاً قوی وجود داشته یعنی با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف تا ۰/۵ گرم افزایش و سپس کاهش می‌یابد همچنین تجزیه تحلیل‌های آماری ارتباط معنی داری بین غلظت‌های اولیه مختلف سرب و راندمان حذف نشان نداد (p= ۰/۸۸۹).

اثر زمان تماس

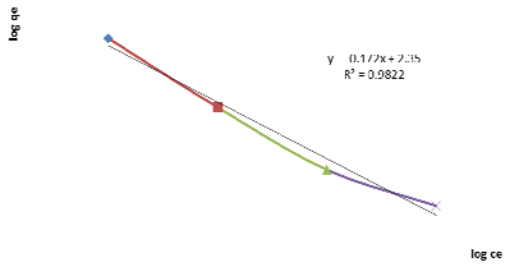
نتایج حاصل از تأثیر زمان بر حذف سرب در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. نتایج این تحقیق زمان ماند بهینه برای حذف سرب را۱۲۰ دقیقه نشان داد. در ابتدای فرایند جذب راندمان حذف کم‌ترین میزان می‌باشد و با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد. زمان تماس عامل مهمی در فرایند جذب است. با افزایش زمان تماس، جذب افزایش می‌یابد. تا زمانی که تعادل برقرار شود. این افزایش به دلیل افزایش احتمال برخورد سطح جاذب و کاتیون می‌باشد. با افزایش زمان تماس یون‌های موجود در محیط زمان بیشتری دارند تا بر روی نانو ذرات هیبریدی جذب شوند. از طرف دیگر با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می‌یابد و به نقطه‌ای می‌رسد که در آن‌ها مقدار جذب و واجذب تقریباً برابر بوده و کارایی حذف تغییر چندانی نشان نمی‌دهد در استفاده از جاذب لیکا، پرلیت و اش برای حذف فلزات سنگین در مطالعات دکتر ملکوتیان زمان بهینه به ترتیب:۶۰،۹۰و ۱۸۰ دقیقه به دست آمده است(۱۲،۱۵، ۳۷،۳۴،۳۳). در مطالعه‌ای که در سال۲۰۰۲ از سیلیکای اصلاح شده با ان پروپیل سالیسیل الدیمین برای حذف فلزات سنگین انجام گرفت زمان بهینه برای حذف ۳۰ دقیقه به‌دست آمد که با نتایج این مطالعه متناقض است(۳۵). در صورت استفاده از اصلاح کننده جذب نیاز به زمان بیشتری نسبت به حالت عادی برای کامل شدن جذب بر روی خلل فرج سطح سیلیکا خواهد بود(۳۸) و همچنین تجزیه تحلیل‌های با ضریب (r= ۰/۹۴۷) رابطه مستقیم بین راندمان حذف و زمان تماس را نشان داد. همچنین زمان تماس و راندمان حذف (p= ۰/۰۵۳)نشان نداد.

ایزوترم های جذب و سینتیک جذب

در بررسی ایزوترم‌های جذب با توجه به نمودارهای شماره ۴ و ۵ نشان می‌دهد که جذب سرب با نانو ذرات هیبریدی از ایزوترم فروندلیچ باتوجه به ضریب همبستگی بالا (۹۸۲۲ درصد=R^2) تبعیت می‌کند که پارامترهای اصلی آن طبق جدول شماره ۲ به دست آمد. ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل شونده راتشریح می‌کند تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است(۳۳). به طور



نمودار شماره ۴: ایزوترم جذف لانگمیر حاصل از ایزوترم جذب pH برابر ۹، زمان ۱۲۰ دقیقه، میزان سرب ۵۰ میلی گرم در لیتر، دمای ۱ ± ۲۲ و غلظت های مختلف جاذب بر روی نمونه سنتیک سرب



نمودار شماره ۵: ایزوترم جذف فروندلیچ حاصل از ایزوترم جذب pH برابر ۹، زمان ۱۲۰ دقیقه، میزان سرب ۵۰ میلی گرم در لیتر، دمای ۱ ± ۲۲ و غلظت های مختلف جاذب بر روی نمونه سنتیک سرب

جدول شماره ۲: ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم فروندلیچ و درجه اکنش درجه دوم در جذب سرب بر روی نانو ذره هیبریدی SiO_2/TiO_2

درجه دوم		فروندلیچ	
K_1	۴۸/۵	K_f	۲۲۳/۸
q_m	۱۰۳	N	۵ /۸
R^2	۰/۹۹۹۵	R^2	۰/۹۸

کلی از مطالعه ایزوترم‌ها بر می‌آید که جذب سرب بر روی نانوذره هیبریدی با انرژی وقدرت جذب بیشتر صورت می‌گیرد. ظرفیت جذب این جاذب برای جذب سرب نیز چشم گیر می‌باشد. عوامل مختلفی از قبیل شعاع یون‌های فلزی، طبیعت پارامگنتیک و الکترونگاتیوی در راندمان وقدرت جذب تأثیر دارند. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد(۳۳،۳۴). نتایج نشان داد که در استفاده از جاذب لیکا و پرلیت برای حذف سرب از ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند این در حالی است که در جاذب‌اش از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند(۸،۱۰،۲۷). مدل سنتیک درجه دوم با توجه به ضرایب تبیین ۰/۹۹۹۵ R^2 به خوبی نتایج را پوشش می‌دهد.

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که شرایط بهینه برای حذف سرب در pH برابر ۹، مقدار ۰/۵ گرم در لیتر جاذب و زمان ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. داده‌های تعادلی فرایند جذب سرب بر روی نانوذرات هیبریدی از مدل فروندلیچ نسبت به لانگمیر بهتر پیروی می‌کند و سینیتیک جذب از مدل سینیتیکی درجه دوم پیروی می‌کند. با توجه به درصد بالای حذف سرب (۹۹/۹۹ درصد) در شرایط بهینه توسط نانوذره هیبریدی TiO_2/SiO_2 و مقایسه آن با روش‌های دیگر می‌توان این روش را به عنوان یکی از روش‌های کارآمد برای حذف سرب مطرح نمود.

سپاسگزاری

این تحقیق زیر نظر مرکز تحقیقات بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت مالی معاونت تحقیقا ت و فن‌اوری این دانشگاه انجام گرفته است که بدین‌وسیله از دست‌اندرکاران آن تشکر می‌نماید.

References

1. Aydına H, Buluta Y, Yerlikaya Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption on to low-cost adsorbents. J Environ Manage 2008; 87(1): 37–45.

2. .. Li YH, Wang S,Wei J, Zhang X, Xu C ,Luan Z ,Wu D, Wei B, Lead adsorption on carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett(2002); 357 :263–266
3. Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J, Rodriquez-Gordillo J. Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbon obtained from agricultural by-products. Carbon 1988; 26(3): 363–373.
4. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bio resource Technology 2008; 99(10): 3935-43.
5. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahneman WD (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews 95**,** 69-96.
6. Özcan A, Gök Ö. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. J Hazard Mater 2009; 161(1): 499–509.
7. Rabani M, Ashtiani AG, Sharif AAM. Determination of heavy metals (Nickel, Lead and Mercury) in Persian Gulf water and sediment, A salooyeh zone. J Environmental Science and Technology 2007; 34(3-9): 31-32.(persian)
8. Sun Y, Zhang Z, Wong CP. Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for under fill application. Colloid and Interface Science 2005; 292(2): 436-44
9. Yaoa K, Cai J, Liu M, Yu Y, Xiong H, Tanga S, et al. Structure and properties of starch/PVA/nano-SiO_2 hybrid films. Carbohydrate Polymers 2011; 86(4): 1784–89.
10. Dell LA, Shelley LP, Chadwick AV, Smith M.E Structural Characterization of SiO2 and Al2O3 Zener-Pinned Nanocrystalline TiO2 by NMR, XRD and Electron Microscopy. J. Phys.Chem. 2007; *C*111**,** 13740-13746.
11. Girginova PI, Daniel-da-Silva AL, Lopes CB. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water. Colloid and interface science 2010; 345(2): 234–240.
12. Shokohi M, Fhagihian H & Noormordi M Improved efficiency in the removal of heavy metals from aqueous solution silico aeroghel. Health Research 2011; 6**,** 982-974.
13. Malakootian M, Nouri J, Hossaini H. Removal of heavy metals from paint industry's wastewater using Leca as an available adsorbent. J of Environmental Science Technology 2009; 6(2): 183-190.
14. Malakootian M, Moussavi SGH, Toolabi AA. Study of kinetics And Bio sorption Isotherms of Heavy Metals By Algae Ulothrix Zonata from Industrial Wastewater. Scientific J of Ilam University of Medical Sciences 2011; 19(4): 26-36. (Persian)
15. Malakootian M, Almasi A, Hossaini H. Pb and Co removal from paint industries effluent using wood ash. J of Environmental Science Technology 2008; 5(2): 187-192. (Persian)
16. Moriguchi T, Tahara M, Yaguchi K. Adsorb ability and photo catalytic degradability of humic substances in water on Ti-modified silica. colloid and interface science 2005; 297(2): 678–686.
17. Mahmoud ME, Yakout AA, Hany AA. Enhanced bio sorptive removal of cadmium from aqueous solutions by silicon dioxide nano-powder, heat inactivated and

immobilized Aspergillus ustus. Desalination 2011; 279(1-3): 291–7.

18. Shaheen SM. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. Geoderma 2009; 153(1-2): 61–8.
19. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zero valent iron particles. J of Hazardous Materials 2011; 186(1): 458–65.
20. Andrew DE Clescerl LS, Greenberg AE, Eaton AD. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association: Washangton DC.20 eth ;1998.
21. Arora M.G. Polarographic methods in analytical chemistry. publisher: Anmol publications PVT ;1996.
22. Riley T. Polarography and other voltammetric methods. Published on behalf of ACOL Thames Polytechnic, London, by Wiley ;1987
23. Bond A.M. (Alan Maxwell). Modern polarographic methods in analytical chemistry.Publisher : M. Dekker ;1980
24. Asghari sar A, Farhangh nia M, Baz torabi M.Determined for Pb, Zn and Cu in the muscle and liver of common Hamor. J of Islamic Azad University, Ahvaz Branch 2012; 1(2):101-106.
25. Qiu W, Luo Y, Chen F. Morphology and size control of inorganic particles in polyimide hybrids by using SiO2–TiO2 mixed oxiden. Polymer 2003; doi:10.1016/S0032-3861(03) 00627-X.
26. Balachandaran K. Synthesis of nano TiO2-SiO2 composite using Sol-Gel method: effect on size, surface morphology and thermal stability. International J of Engineering Science and Technology 2010; 2(8): 3695-700.
27. Sheikhi Z, Ahmadpoor A, Shah Tahmasebi N. Synthesis of cobalt oxide with copper impurities and structural properties of sol-gel method. The first national conference nano and Bio-Technology 2010; University Shahid Bahonare of kerman. 2010. p. 301-4.(Persian)
28. Bailey H, Deanovic L, Reyes E, Kimball T, Larson K, Cortright K, Connor V, Hinton, D. (2000).Diazinon and Chlorpyrifos in urban Waterways in Northern California USA. J Environ.Toxical.Chem10, 82-87.1
29. Abdel Salama OE, Reiadb N, ElShafe MM. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents . j of advanced research 2011; 2(4): 297–303.
30. Shokohi M, fhagihian H, Noormordi M. Improved efficiency in the removal of heavy metals from aqueous solution Silica aerogel. Health Research 2011 ; 6(2) : 982-74.
31. Meena AK, Mishra GK, Rai PK. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. J Hazard Mater 2005 ; B122 : 161
32. Malakootian M, Jaafarzadeh N, Hossaini H. Efficiency of perlite as a low cost adsorbent applied to removal of Pb and Cd from paint industry effluent. Desalination and Water Treatment : doi: 10/5004/dwt.2011.1748
33. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (Hevea brasiliensis) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. J Biochemical Engineering 2008; 39(3): 521-30.
34. Xue SW, Yu JT, Chen LF. Removal of Cr(VI) by Zero- valent, Iron-encapsulated

alginate beads . Clean Soil Air Water 2010; 38 (3): 263-7.

35. Niu SF, Liu Y, Xu XH. Removal of hexa valent chromium from aqueous solution by iron nano particles. J of Zhejiang University Science 2005; 6(10): 1022-27.
36. Abou-El-Sherbini KS, Kenawy IMM, Hamed MA. Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicyl aldimine . Talanta 2002; 58(2): 289-300
37. Mahvi A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. American J Appli Sci 2004; 1(4): 321-32.
38. Rostamian R, Najafi M, Rafati AA. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. Chemical Engineering Journal. 2011.7989. 8.