

The efficiency of bivalve mollusk shell in removal of lead [Pb (II)] from aqueous solutions by central composite design model (CCD) and optimization of effective parameters

Zabihallah Yousefi¹,
Reza-Ali Mohammadpour-Tahamtan²,
Ali Mashayekh-Salehi³

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health, Health Sciences Research Center, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Student Research Committee, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received July 14, 2013; Accepted September 4, 2013)

Abstract

Background and purpose: Lead (Pb) is an element that due to high solubility in aqueous solutions can cause poisoning in consumer. Therefore, removal or reduction of Pb (II) from industries wastewater and contaminated drinking water is inevitable. In recent years, particular attention to the variety of natural structures and cost-effective materials to remove pollutants from aqueous solutions has been made. Bivalve mollusk shell is one of the cheap-price natural adsorbents can remove these contaminants.

Materials and methods: The requested adsorbent was derived from the shells of marine bivalve mollusk collected from the shores of the Caspian Sea, and then was powdered. After contacting the adsorbent with different concentrations of lead solution in laboratory conditions, readings of the secondary concentration by atomic absorption spectrophotometer were conducted. Experimental design of this study was central composite design (CCD), is one of the methods of response surface methodology (RSM). There were 31 standard samples.

Results: The best pH for absorption by the adsorbent is 6. Increasing adsorbent dose to 0.55 mg/l and the contact-time to 45 minutes was optimal. The mechanism of adsorption followed the Langmuir isotherm and adsorption process was monolayer and homogeneous. Quadratic interaction for pH parameter was significant ($P = 0.0001$).

Conclusion: Bivalve mollusk shells have the ability to adsorb Pb (II). This ability is due to the mechanism of adsorption and ion exchange. Maximum efficiency is related to the interaction between pH and optimum adsorbent dose. As compared to other adsorbents such as epicarp etc. that their availability is follows their consumption, usage of absorbent due to its low cost and abundance can be economically justified.

Keywords: Adsorption, lead [Pb (II)], bivalve mollusk shells, central composite design (CCD), aqueous solutions

J Mazand Univ Med Sci 2014; 23(108): 54-67 (Persian).

تعیین بازده پوسته صدف دو کفه‌ای در حذف سرب از محلول‌های آبی با مدل طرح مرکب مرکزی (CCD) و بهینه‌سازی عوامل مؤثر

ذبیح‌اله یوسفی^۱

رضاعلی محمدپور تهمتن^۲

علی مشایخ صالحی^۳

چکیده

سابقه و هدف: سرب عنصری است که به علت انحلال پذیری بالای آن در محیط‌های آبی، سبب ایجاد مسمومیت توسط مصرف کننده می‌گردد. از این رو حذف یا کاهش سرب از فاضلاب صنایع و آب آشامیدنی آلوده، امری اجتناب ناپذیر است. در سال‌های اخیر توجه خاصی به انواع مختلفی از جاذب‌های طبیعی و مواد هزینه- اثربخش جهت جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی شده است. پوسته صدف دو کفه‌ای از این جاذب‌های ارزان قیمت است که امکان حذف این آلاینده را دارد.

مواد و روش‌ها: جاذب مورد نظر از پوسته صدف دریایی دو کفه‌ای بود که پس از جمع‌آوری از سواحل دریای مازندران، پودر سازی شد. پس از قرار گرفتن در تماس با جاذب، در غلظت‌های متفاوتی از فلز محلول سرب در شرایط آزمایشگاهی مختلف، غلظت ثانویه توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد. طرح این پژوهش، مرکب مرکزی بود که یکی از روش‌های متدولوژی رویه پاسخ (RSM یا Response surface method) می‌باشد. تعداد نمونه‌های استاندارد مطالعه ۳۱ عدد بود.

یافته‌ها: ترین pH برای جذب توسط جاذب ۶ بود. افزایش دوز جاذب و زمان تماس به ترتیب تا ۰/۵۵ میلی گرم در لیتر و ۴۵ دقیقه بهینه بوده است. مکانیسم جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت داشت و فرایند جذب، به صورت تک لایه و هموزن بود. اثر متقابل درجه دومی پارامتر pH معنی‌دارترین عامل شناخته شد ($P = ۰/۰۰۰۱$).

استنتاج: پوسته صدف دو کفه‌ای، توانایی جذب یون‌های دو ظرفیتی فلز سرب را دارا است. این توانایی به علت مکانیسم‌های جذب سطحی و تبادل یون می‌باشد. بالاترین بازده در اثر متقابل pH- دوز جاذب بهینه بود. به نسبت سایر جاذب‌ها نظیر پوست میوه و ... که دسترس پذیری آن‌ها تابع مصرف آن می‌باشد، استفاده از این جاذب به علت بی‌هزینه بودن و وفور آن، می‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، سرب، پوسته صدف دو کفه‌ای، طرح مرکب مرکزی، محلول آبی

مقدمه

دارد و از طریق افزایش جذب توسط گیاه، سبب آلودگی آن و در نهایت بروز مسمومیت توسط مصرف کننده می‌گردد. این عنصر دارای خاصیت تجمع‌ی در بافت‌ها است و تجمع و سمیت آن در صورتی که در مقادیر بیش از ۰/۵ میلی گرم در روز جذب گردد، اتفاق می‌افتد. میزان سرب در آب دریاچه‌ها و رودخانه‌های دنیا به طور طبیعی در گستره ۱ تا ۱۰ میکروگرم

فلزات سنگین از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که به طور معمول در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده، به خصوص انسان می‌گردند (۱). سرب، عنصری است که به طور طبیعی در پوسته زمین وجود

این مقاله حاصل طرح پژوهشی به شماره ۹۱-۱۹۱ مصوب دانشگاه علوم پزشکی مازندران می‌باشد.

مؤلف مسئول: علی مشایخ صالحی - ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت، کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط. E-mail: amashayekh65@gmail.com

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. دانشیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۲۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۶/۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۶/۱۳

که توانایی جذب بسیاری از آنیون‌ها و یون‌های فلزی را دارد. مکانیسم حذف فلز سنگین از مجموعه‌ای از فرایندهای جذب، جذب سطحی و تبادل یون می‌باشد (۱۱، ۱۰).

روش‌شناسی رویه پاسخ (Response surface method یا RSM) بسیار کاراتر از روش‌های قدیمی بهینه‌سازی تک پارامتری است؛ زیرا از صرف زمان، فضا و مواد اضافی جلوگیری می‌نماید. در این تحقیق، از طرح مرکب مرکزی (Central composite design یا CCD) استفاده شده است تا حداکثر اطلاعات با کمترین تعداد آزمایش (از نظر اجرا) توسط توزیع نقاط آزمایشی در محدوده بهینه به دست آید. این روش آماری، توانایی تحلیل و آنالیز اثرات دو یا چندگانه متغیرها را به طور همزمان دارد. برای بهینه‌سازی متغیرهای چهارگانه (pH، غلظت اولیه، زمان تماس و دوز جاذب) تحقیق حاضر، تعداد ۳۱ آزمایش در نظر گرفته شد.

با توجه به جستجوهای انجام شده، تحقیقی که کارایی پوسته صدف را با این مدل بررسی کند، وجود نداشت. از آن جایی که از یک سو، پوسته این نوع صدف در سواحل دریای مازندران به راحتی یافت می‌شود و از سوی دیگر، این ماده به عنوان یک جاذب ارزان قیمت توانایی جذب مطلوبی دارد، محققان بر آن شدند که مطالعه حاضر را اجرا نمایند.

مواد و روش‌ها

مطالعه مورد نظر این تحقیق به صورت تجربی بود و داده‌ها پس از انجام آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۲ ویژگی‌های جاذب

پوسته صدف دو کفه‌ای شامل دو قسمت اصلی آلی و معدنی می‌باشد. بخش آلی آن در تعیین ساختار پوسته نقش اصلی را دارد و به طور معمول، ۱/۵ تا ۵ درصد کل وزن یک پوسته را شامل می‌شود. قسمت اعظم بخش آلی آن از فیبرهای پروتئینی تشکیل شده است. کیتین یکی از عناصر کلیدی پوسته صدف و مهم‌ترین بخش اجزای آلی آن می‌باشد. کربنات کلسیم مهم‌ترین واحد معدنی پوسته صدف است که حدود

در لیتر تعیین شده است. آشامیدن آب حاوی غلظت‌های بالای سرب به صورت طولانی مدت، سبب بروز اختلالات جدی نظیر حالت تهوع، کم‌خونی، نارسایی کلیوی و عقب ماندگی ذهنی، تشنج، بی‌هوشی، سرطان و اثر بر متابولیسم می‌شود. سازمان جهانی بهداشت، میزان سرب در آب‌های سطحی را کمتر از ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر و در مناطق غیر آلوده حتی به ۱ میکروگرم در لیتر و کمتر نیز گزارش کرده است (۲).

بر این اساس، حذف یا کاهش سرب از فاضلاب خروجی صنایع و آب آشامیدنی آلوده، امری اجتناب ناپذیر است. فرایندهای مختلفی همچون ترسیب شیمیایی با آهک، شناورسازی الکتریکی، تعویض یون و اسمز معکوس، به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است؛ اما هر یک از این فرایندها محدودیت‌هایی از نظر فنی دارند (۴، ۳). فرایندهای ترسیب شیمیایی نیازمند هزینه‌های اولیه جهت تهیه محلول شیمیایی است و تولید لجن شیمیایی می‌کند (۵). شناورسازی الکتریکی نیازمند نیروی برق زیاد و پایش مداوم می‌باشد. اسمز معکوس و تبادل یون، به هزینه‌های سرمایه‌گذاری اولیه بالا و اپراتور ماهر نیاز دارد. جذب سطحی، فرایندی است که در حجم‌های بالایی از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی به کار می‌رود (۶).

در سال‌های اخیر، توجه خاصی به انواع مختلفی از جاذب‌های طبیعی و مواد هزینه-اثربخش نظیر پوست درخت، کیتوزان، زئولیت، ذغال چوب، لجن آلوم، گل قرمز و سایر زایادات کشاورزی (نظیر پوسته برنج) و پسماندهای صنعتی (نظیر خاکستر فرار و زغال)، به منظور حذف انواع مختلفی از مواد سمی و فلزات سنگین معطوف شده است (۷-۹).

پوسته صدف دو کفه‌ای از جمله موادی است که پس از مرگ صدف‌ها در سواحل دریایی به راحتی یافت می‌شود. جمع‌آوری و تهیه این پوسته‌ها که به وفور در سواحل دریا وجود دارد، کار آسانی است. در صورت تأیید کارایی بالای این جاذب، استفاده آن در مقیاس واقعی و انبوه‌سازی آن می‌تواند پیشنهاد شود. پوسته صدف‌های دریایی حاوی مقدار زیادی از ترکیبات آلی و ماکرومولکول‌ها نظیر کیتین می‌باشد

۹۵ درصد از ساختار آن را تشکیل می‌دهد (۱۲، ۱۳).

۲-۲) روش تهیه جاذب

جاذب مورد نظر از پوسته صدف دریایی دو کفه‌ای تهیه شده است. به این صورت که پوسته صدف‌ها پس از جمع‌آوری از سواحل دریای مازندران به آزمایشگاه انتقال داده شد. پس از پاک‌سازی با برس، با آب مقطر شسته شد و سپس توسط فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. خردسازی اولیه توسط بوته و آون چینی صورت گرفت. سپس با استفاده از آسیاب آزمایشگاهی به ذرات کوچک‌تری تبدیل و در نهایت پودر سازی شد. پودر جاذب به دست آمده پس از عبور از الک آزمایشگاهی با مش‌های دلخواه دسته‌بندی شد. اندازه ذراتی که برای آزمایش‌ها در نظر گرفته شدند، بین مش‌های ۷۰ تا ۱۰۰ بود.

۲-۳) تهیه نمونه‌های سنتتیک و انجام آزمایش‌های جذب

برای ساختن محلول‌های سرب در غلظت‌های مورد نیاز (گستره ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) از محلول استاندارد سرب (گستره ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) از محلول استاندارد سرب (PbNO₃ ppm) (۱۰۰۰ محصول شرکت Merck آلمان) استفاده شد. از آب مقطر دوبار تقطیر، برای آماده‌سازی همه معرف‌ها و امور آزمایشگاهی استفاده شد. همه آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته در ارلن مایر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام گرفت. حجم نمونه در ارلن ۱۰۰ سی‌سی بود. تنظیم pH با استفاده از HCl و NaOH انجام گرفت. برای انجام آزمایش‌ها، مقادیر مورد نظر جاذب (۰/۱ تا ۱ گرم)، با توجه به شماره کد هر نمونه در تماس با غلظت‌ها، زمان‌ماندها (گستره ۱۰ تا ۱۱۰ دقیقه) و pH (گستره ۳ تا ۹) مختلف قرار گرفت. بعد از در تماس قرار دادن جاذب مورد نظر با غلظت‌های مختلف فلز مورد نظر در زمان‌ها و pH مختلف، جامدات از طریق صافی سلولزی نیترات جداسازی شدند و غلظت سرب باقی‌مانده در محلول، با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. به منظور عدم رسوب‌گذاری فلز سرب موجود در محلول و ایجاد شرایط اسیدی، بعد از فیلتراسیون مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک به هر نمونه اضافه شد تا برای خواندن با دستگاه جذب اتمی آماده باشد.

۲-۴) روش خواندن نمونه‌ها

نمونه‌ها پس از عبور از صافی‌های سلولزی نیترات با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون در پت‌های پلاستیکی قرار گرفتند و در دمای آزمایشگاهی نگه داشته شدند. پس از انجام تعدادی از آزمایش‌ها، نمونه‌ها به منظور خواندن توسط دستگاه جذب اتمی شعله (Atomic absorption) مدل Wellesley, MA AA۱۰۰ به آزمایشگاه انتقال داده شدند. قبل از خواندن هر یک از نمونه‌ها توسط دستگاه اتمیک، از منحنی استاندارد استفاده شد. محدوده طول موج جذب شده برای محلول‌های استاندارد در محدوده ۰/۰۰۱ تا ۰/۱۲۹ درصد بود. دستگاه با نمونه‌های استاندارد داده شده، جذب متناسب با هر یک از محلول‌ها را خواند و نمودار جذب را رسم کرد. سپس هر یک از نمونه‌های مجهول که از قبل شماره‌گذاری شده بود، به دستگاه تزریق شد تا دستگاه با توجه به نمودار به دست آمده از محلول‌های استاندارد، غلظت نمونه‌های مجهول را نشان دهد.

۲-۵) روش‌های آنالیز ساختار جاذب و تعیین گروه‌های عاملی

به منظور تعیین گروه‌های عاملی جاذب، مقداری از جاذب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و سپس توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز انتقالی (FTIR یا Fourier transform Infra red) مدل Perkin-Elmer. ۱۶۰۰ Series FTIR Spectrometer-Germany و در طول موج‌های ۴۵۰ تا ۴۰۰۰ بررسی گردید. همچنین جهت تعیین تغییرات مورفولوژی جاذب قبل و بعد از آزمایش‌های جذب از دستگاه پایش الکترونی میکروسکوپی (SEM یا Scanning electron microscope) مدل FESEM. HITACHI S۴۱۶۰ Japan استفاده شد.

۲-۶) ایزوترم جذب

معادلات ایزوترم جذب برای یک جاذب، بیانگر ویژگی‌های جذب آن جاذب است و جهت طرح فرایندهای جذب بسیار مهم می‌باشد. آزمایش‌های مربوط به برآورد ایزوترم‌های جذب فلز سرب بر روی سطح پوسته صدف با اضافه نمودن مقادیر مختلفی از جاذب مورد نظر (به مقادیر ۰/۱ تا ۱ گرم) به یک سری از

که در آن K_F و n ثابت‌های معادله Freundlich است. ثابت K_F بیانگر ظرفیت جاذب برای ماده جذب شونده است و $\frac{1}{n}$ شامل معکوس درجه واکنش است که عملکرد قدرت جذب را نشان می‌دهد. با رسم رگرسیون خطی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ ، می‌توان مقادیر K_F و n را به دست آورد (۱۴، ۱۵).

۷-۲) طرح آزمایش و تحلیل آماری

روش رویه پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرایندهایی به کار می‌رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. این روش، از نمونه‌ها و داده‌های به دست آمده یک چند جمله‌ای را ایجاد می‌کند و روابط بین این داده‌ها را توضیح می‌دهد. حال برای آنالیز و ایجاد چند جمله‌ای در این روش، از مدل‌های آماری مختلف نظیر CCD، BOX Benkhan و ... استفاده می‌شود. در این تحقیق از طرح مرکب مرکزی CCD یا Central composite design استفاده شده است تا حداکثر اطلاعات با کمترین تعداد اجرا از طریق توزیع نقاط آزمایشی در محدوده بهینه به دست آمده از نتایج پیش آزمایش (در سه سطح برای هر متغیر) قابل دسترسی باشد. همان‌طور که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، چهار عامل برای مطالعه حاضر انتخاب شد که شامل X_1 ، X_2 ، X_3 و X_4 است که در سه سطح با کدهای +۱، ۰ و -۱ به ترتیب برای مقادیر بالا، متوسط و پایین می‌باشد. کدهای +۲ و -۲ نقاط کمکی برای برازش مدل (با توجه به نوع مدل) در نظر گرفته شد. متغیرهای چهارگانه با توجه به معادله زیر کدبندی شده است:

$$1/2X_i = \frac{1 - \frac{\max + \min}{2}}{\frac{\max - \min}{2}}$$

که در آن:

X_i = کدهای مورد نظر فرمول

نقطه مورد نظر هر عامل = ۱

کران بالای دامنه هر عامل = Max

کران پایین دامنه هر عامل = Min

ظروف ارلن مایر به حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر که هر کدام حاوی ۵۵ میلی‌گرم از لیتر از محلول سرب بود، انجام شد. pH محلول برای تعیین ایزوترم در حد ۶ (مقدار بهینه به دست آمده از آزمایش) تنظیم شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت بر روی شیکر آزمایشگاهی با دور ۱۸۰ rpm و در دمای ثابت (۲۵ درجه سانتی‌گراد) در تماس با جاذب قرار گرفت. پس از گذشت این زمان و عبور نمونه‌ها از فیلتر، مقدار غلظت باقی‌مانده فلز سرب خوانده شد. مقدار فلز سرب جذب شده بر روی ذرات جاذب بر مبنای معادله موازنه جرم زیر تعیین شد:

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

که در آن q_e ظرفیت جذب (میلی‌گرم فلز سرب جذب شده به واحد جاذب - mg/g)، V حجم محلول (بر حسب لیتر)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه فلز سرب (بر حسب میلی‌گرم در لیتر) و m جرم جاذب اضافه شده (بر حسب گرم) می‌باشد. رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب شونده به واحد جاذب (q_e) و غلظت نهایی محلول (C_e) در دمای ثابت به عنوان ایزوترم جذب در نظر گرفته می‌شود. مدل‌های ایزوترمی مختلفی (نظیر Radovcic، Petersen، Freundlich، Langmuir و ...) برای سنجش معادله جذب ترکیبات موجود در محلول تشریح شده است. از این میان، مدل‌های Freundlich و Langmuir متداول‌ترین مدل‌های مورد استفاده می‌باشند. نتایج آزمایشگاهی این تحقیق نیز بر اساس این دو مدل عنوان شده است. مدل خطی ایزوترم Langmuir فرض می‌کند که جذب تک‌لایه‌ای روی سطح پیوسته جاذب اتفاق می‌افتد و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

که در آن $q_{\max}$ (mg/g) غلظت سطحی در پوشش تک‌لایه‌ای است و نشان دهنده مقادیر حداکثری q_e است که می‌تواند با افزایش C_e به دست آید. پارامتر K_L ضریب مرتبط با انرژی جذب است و با افزایش قدرت لایه‌های جذب افزایش می‌یابد. مقادیر $q_{\max}$ و K_L توسط رگرسیون خطی (C_e/q_e) در مقابل C_e به دست می‌آید. معادله Freundlich به شکل خطی زیر بیان می‌شود:

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

جدول شماره ۱: متغیرها و سطوح طراحی آزمایش برای هر عامل

متغیرهای مستقل علایم هر کد	سطوح				
	+۲	+۱	۰	-۱	-۲
pH	۹	۷/۵۰	۶/۰۰	۴/۵۰	۳/۰۰
X _۱					
X _۲	۱	۰/۷۷	۰/۵۵	۰/۳۲	۰/۱۰
X _۳	۱۱۰	۸۵/۰۰	۶۰/۰۰	۳۵/۰۰	۱۰/۰۰
X _۴	۱۰۰	۷۷/۵۰	۵۵/۰۰	۳۲/۵۰	۱۰/۰۰

آزمایش و نتایج به دست آمده را با توجه به طرح عاملی نشان می‌دهد. در این تحقیق، بازده حذف (Y)، بر اساس غلظت ثانویه فلز مورد نظر بود و هر چه غلظت ثانویه کمتر باشد، نشان دهنده بازده حذف بالاتری است. مکانیسم حذف فلز سنگین از مجموعه‌ای از فرایندهای جذب، جذب سطحی و تبادل یون می‌باشد. با به کارگیری آنالیز رگرسیون چندگانه بر روی داده‌های آزمایش، متغیر پاسخ، یک چند جمله‌ای درجه دومی بود که برای غلظت ثانویه فلز سرب (Y) به صورت زیر بود:

$$Y = +20.5093 - 55.00 X_1 - 49.45 X_2 - 0.55 X_3 - 0.59 X_4 + 1.34 X_1 X_2 - 1.38 E-003 X_1 X_3 - 0.15 X_1 X_4 - 0.15 X_2 X_3 - 0.097 X_2 X_4 - 1.81 E-004 X_3 X_4 + 4.57 X_1^2 + 42.17 X_2^2 + 4.20 E-003 X_3^2 + 0.107 X_4^2$$

برای تعیین این که «آیا مدل دو درجه‌ای برای هر یک از فلزات معنی‌دار است یا نه؟»، داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Expert-design و روش آماری ANOVA تحلیل شد و نتایج در جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

ضرایب رگرسیون و مقادیر P مربوط به هر یک از متغیرها در جدول شماره ۴ ارائه شده است. با توجه به مقادیر P هر مدل، می‌توان فهمید که متغیر مستقل X_۴ برای فلز سرب به طور قابل ملاحظه‌ای بر بازده حذف تأثیرگذار است. متغیرهای درجه دومی X_۱^۲، X_۲^۲ و X_۴^۲ نیز از پارامترهایی هستند که بر بازده حذف تأثیر معنی‌دار دارند. برای بازده حذف فلز سرب، متغیر مستقل غلظت اولیه معنی‌دارترین پارامتر و به تدریج این معنی‌داری برای متغیرهای برهم‌کنشی pH- زمان تماس حداقل است.

محاسبه پاسخ‌های پیش‌بینی شده برای عوامل مختلف با استفاده از نرم‌افزار آماری Designe-expert نسخه ۷ به روش رویه پاسخ (RSM) آنالیز شد. داده‌های به دست آمده از پاسخ‌های این مدل با استفاده از روش آنالیز واریانس (ANOVA) محاسبه شده است. هر یک از متغیرهای پاسخ برای غلظت ثانویه سرب (Y) در قالب مدل رگرسیون چند جمله‌ای زیر به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شدند:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{j=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} X_i X_j$$

که در آن، Y متغیر پاسخ از هر یک از سطوح عوامل (غلظت ثانویه سرب)، β_0 عرض از مبدأ، β_1 ضریب رگرسیون محاسبه شده از مقادیر به دست آمده از Y و X_۱ سطوح کدگذاری شده از متغیرهای مستقل است. بخش‌های X_۱X_۲ و X_۱X_۳ به ترتیب شامل ضوابط برهم‌کنش (اثر متقابل) و درجه دومی است (۱۶، ۱۷).

کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از ضرایب به دست آمده R^۲ و مقادیر R^۲ متعادل شده (Adjusted-R^۲) مورد ارزیابی قرار گرفته است تا مناسبیت مدل سنجیده شود. P < ۰/۰۵ به عنوان معنی‌داری مناسب در نظر گرفته شد.

یافته‌ها

برای بهینه‌سازی متغیرهای چهارگانه تحقیق حاضر، تعداد ۳۱ آزمایش در نظر گرفته شد. جدول شماره ۲ شرایط

جدول شماره ۲: طرح مرکب مرکزی با چهار متغیر و غلظت‌های ثانویه فلز سرب

شماره آزمایش	X _۱ (pH)	X _۲ (دوز جاذب-گرم)	X _۳ (زمان تماس-دقیقه)	X _۴ (غلظت اولیه- میلی گرم در لیتر)	Y (غلظت ثانویه سرب- میلی گرم در لیتر)
۱	۶/۰	۰/۵۵۰	۱۱۰	۵۵/۰	۰/۹۳
۲	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۲/۵۰
۳	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۲/۸۰
۴	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۳/۳۰
۵	۳/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۳۴/۸۰
۶	۶/۰	۰/۵۵۰	۱۰	۵۵/۰	۱۰/۳۰
۷	۷/۵	۰/۳۲۵	۸۵	۳۲/۵	۱۳/۹۰
۸	۷/۵	۰/۳۲۵	۸۵	۷۷/۵	۳۴/۸۰
۹	۴/۵	۰/۳۲۵	۳۵	۷۷/۵	۴۲/۳۰
۱۰	۴/۵	۰/۳۲۵	۸۵	۷۷/۵	۳۷/۶۸
۱۱	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۱۰/۰	۰/۱۴
۱۲	۶/۰	۱/۰۰۰	۶۰	۵۵/۰	۳/۶۰
۱۳	۴/۵	۰/۳۲۵	۳۵	۳۲/۵	۱۷/۸۹
۱۴		۶/۰۰۰	۶۰	۵۵/۰	۳/۷۰
۱۵	۴/۵	۰/۷۷۵	۸۵	۳۲/۵	۱۴/۹۶
۱۶	۷/۵	۰/۳۲۵	۳۵	۷۷/۵	۳۷/۳۰
۱۷	۴/۵	۰/۷۷۵	۳۵	۷۷/۵	۳۸/۶۰
۱۸	۷/۵	۰/۷۷۵	۸۵	۳۲/۵	۱۴/۸۰
۱۹	۷/۵	۰/۷۷۵	۳۵	۳۲/۵	۱۸/۴۱
۲۰	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۱/۹۰
۲۱	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۱۰۰/۰	۳۳/۷۰
۲۲	۷/۵	۰/۳۲۵	۳۵	۳۲/۵	۱۶/۲۱
۲۳	۴/۵	۰/۳۲۵	۸۵	۳۲/۵	۱۵/۸۸
۲۴	۷/۵	۰/۷۷۵	۸۵	۷۷/۵	۳۳/۶۰
۲۵	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۳/۱۰
۲۶	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۲/۲۰
۲۷	۴/۵	۰/۷۷۵	۳۵	۳۲/۵	۱۷/۳۳
۲۸	۶/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۱/۱۰
۲۹	۴/۵	۰/۷۷۵	۸۵	۷۷/۵	۳۵/۹۰
۳۰	۹/۰	۰/۵۵۰	۶۰	۵۵/۰	۳۷/۸۰
۳۱	۷/۵	۰/۷۷۵	۳۵	۷۷/۵	۳۶/۷۱

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز واریانس برای بازده حذف فلز سرب

منبع	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
عدم برازش	۱۰	۰/۰۳۶	۱/۲۳۰	۰/۴۱۶
خطای خالص	۶	۳/۴۵۰		
مجموع همبستگی	۳۰			

جدول شماره ۲: ضرایب رگرسیون و معنی‌داری هر یک از متغیرهای مستقل و درجه دومی مدل بهینه‌سازی سطح پاسخ جهت بازده حذف فلز سرب

مدل	برآورد ضرایب	درجه آزادی	خطای استاندارد	مقدار P
عرض از مبدأ	۲/۴۱۰	۱	۲/۴۹۰	
X_1	-۰/۴۱۰	۱	-۳/۲۶۰	۰/۷۶۰۰
X_2	-۰/۲۹۰	۱	-۳/۱۳۰	۰/۸۳۰۰
X_3	-۱/۷۹۰	۱	-۴/۶۴۰	۰/۲۰۰۰
X_4	۹/۸۲۰	۱	۶/۹۷۰	۰/۰۰۰۱°
X_1X_2	۰/۴۵۰	۱	-۳/۰۳۰	۰/۷۸۰۰
X_1X_3	-۰/۰۵۲	۱	-۳/۵۴۰	۰/۹۷۰۰
X_1X_4	-۰/۵۲۰	۱	-۴/۰۱۰	۰/۷۵۰۰
X_2X_3	-۰/۰۸۴	۱	-۳/۵۷۰	۰/۹۵۰۰
X_2X_4	-۰/۴۹۰	۱	-۳/۹۸۰	۰/۷۶۰۰
X_3X_4	-۰/۱۰۰	۱	-۳/۵۹۰	۰/۹۵۰۰
X_1^2	۱۰/۳۰۰	۱	۷/۶۹۰	۰/۰۰۰۱°
X_2^2	۲/۱۴۰	۱	-۰/۴۷۰	۰/۱۰۰۰۰
X_3^2	۲/۶۳۰	۱	۰/۰۱۹	۰/۰۴۸۰°
X_4^2	۵/۴۵۰	۱	۲/۸۵۰	۰/۰۰۰۴°

* پارامترهای دارای تأثیر معنی‌دار در فرایند جذب.

بحث

۴-۱) تأثیر pH بر میزان حذف

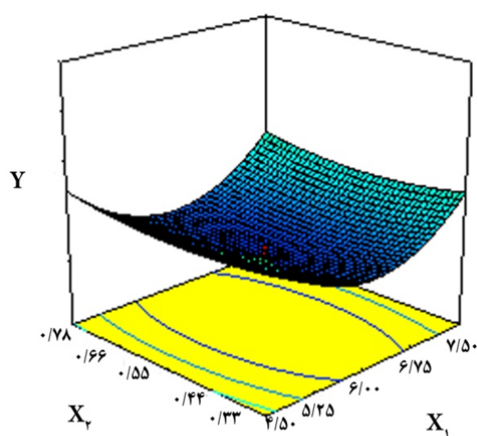
پارامتر pH یکی از مهم‌ترین عوامل محیطی است که بر هر نوع فرایند جذب و تبادل یون‌های فلزات سنگین تأثیرگذار است. بنابراین تغییرات جذب در گستره pHهای ۳ تا ۹ بررسی شد. از آن جایی که در pHهای بالاتر امکان تولید هیدروکسیدهای فلزی افزایش می‌یابد و سبب ته‌نشینی و در نهایت افزایش کاذب بازده می‌شود، از این رو، از انجام آزمایش در این شرایط اجتناب شد (۱۸).

تأثیر برهم‌کنش این پارامتر در بازده حذف فلز سرب با سایر متغیرها در نمودار شماره ۱ (به صورت تراز و رویه) به خوبی ارایه شده است. این نوع از تصاویر، اثرات دو عاملی متغیرها را بر میزان کارایی نشان می‌دهند. در تمامی تصاویر ارایه شده این مدل، دو عامل در سطح صفر (خشتی) لحاظ می‌شوند. نمودار شماره ۱- الف تأثیر برهم‌کنش pH (X_1) و دوز جاذب (X_2) را در میزان غلظت ثانویه (Y) فلز سرب نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، با افزایش تدریجی pH از ۲ تا ۶،

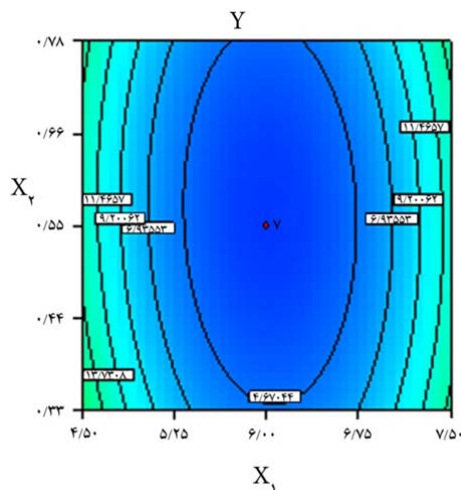
میزان غلظت ثانویه فلز سرب با سرعت قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد که در نهایت، بیانگر افزایش چشمگیر در بازده حذف فلز است. اما با افزایش بیشتر pH از ۶ تا ۷/۵، این بازده رفته رفته کاهش می‌یابد؛ به طوری که در pHهای بالاتر، غلظت ثانویه حداکثر است.

نمودار شماره ۱- ب نیز نمای سه بعدی اثر متقابل را نمایش می‌دهد که در آن، لبه‌های منحنی به سمت بالا میل کرده و قسمت میانی نمودار که در آن $pH = 6$ است، به سمت مرکز و پایین تمرکز کرده است.

pH بهینه برای جذب یون‌های فلزی مختلف با توجه به نوع یون و ویژگی‌های محلول و جاذب متفاوت است. اثر pH بر حذف فلزات سنگین به طور معمول با اثرات قوی بر تجزیه مکان‌هایی بر سطح جاذب و نیز شیمی محلولی که فلزات سنگین در آن قرار دارد، بیان می‌شود. اثرات این پارامتر به طور مستقیم به توانایی رقابتی یون‌های هیدروژن با یون‌های ماده جذب شونده بر مکان‌های فعال سطح جاذب وابسته است.



(ب)

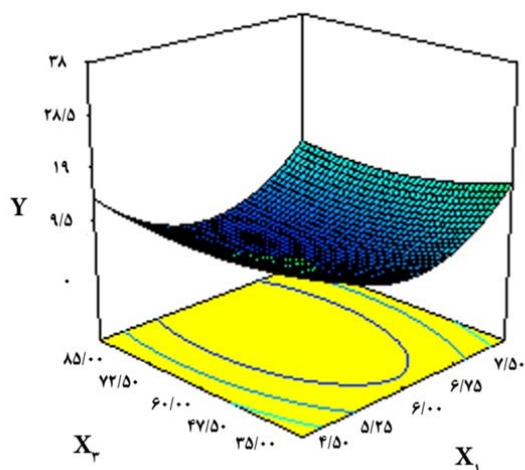


(الف)

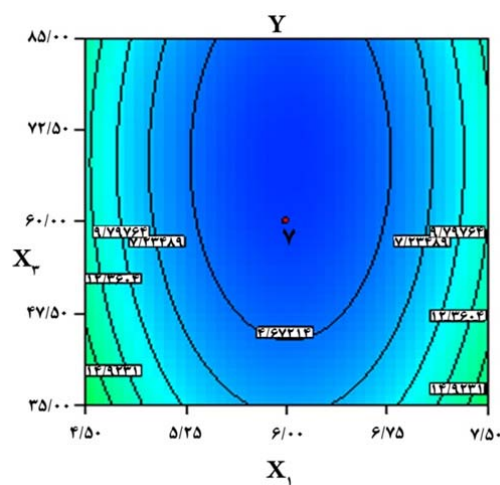
نمودار شماره ۱: تأثیر برهم‌کنش pH (X_1) و دوز جاذب (X_2) در میزان غلظت ثانویه (Y) فلز سرب: الف- نمودار تراز، ب- نمودار رویه

وجود مقدار زیاد یون های H^+ در محلول و رقابت با این یون‌های فلزی در جذب می‌دانست. اما افزایش بیش از حد pH سبب افزایش مقادیر OH^- محلول و استحکام بیشتر ساختار پوسته صدف شده است و اجازه خروج یون‌های کلسیم و تبادل آن را با فلز سرب نمی‌دهد. از طرفی، وجود این یون سبب ایجاد پیوندهای MOH (M: یک فلز) می‌شود که سبب شلاته شدن و ایجاد حالت پایدار در فلز مورد نظر موجود در محلول می‌گردد. این امر، سبب کاهش احتمال انتقال و تماس فلز با جاذب و کاهش جذب می‌شود (۲۰).

با توجه به نمودار شماره ۲ (الف و ب) با افزایش pH تا ۶، کاهش چشمگیری در غلظت ثانویه فلز سرب (تا ۹۲/۲ درصد)، بدون تأثیر محسوس سایر پارامترها (مقدار غلظت اولیه و زمان تماس) ملاحظه می‌شود. این تغییرات به علت کاهش چشمگیر یون‌های H^+ در محلول و ایجاد فرصتی مناسب برای جذب فلز دو ظرفیتی سرب بر روی جاذب می‌باشد. کاربرد لجن فعال خشک شده در جذب سرب و کادمیوم تحقیقی بود که توسط محوی (۱۹) انجام شد. وی کاهش بازده حذف یون‌های فلزی در pH اسیدی را به علت



(ب)



(الف)

نمودار شماره ۲: تأثیر برهم‌کنش pH (X_1) با زمان تماس (X_2) در میزان غلظت ثانویه (Y) فلز سرب: الف- نمودار تراز، ب- نمودار رویه

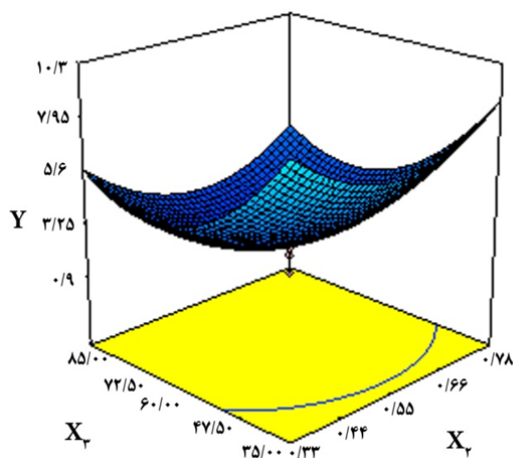
Demirel و Yetilmezsoy (۲۱) طی تحقیقی بر روی مدل‌بندی جذب فلز سرب در محلول‌های آبی توسط پوسته پسته عنوان کردند که بالاترین بازده حذف فلز سرب در $\text{pH} = 6$ می‌باشد. ایشان عامل کاهش بازده در pH های اسیدی را وجود یون‌های H^+ و پروتون موجود در محلول و ایجاد رقابت با یون‌های Pb^{2+} می‌دانستند. آن‌ها همچنین کاهش بازده در pH بالای ۷ را ناشی از کاهش احتمال تماس و انتقال یون‌های Pb هیدروکسیدی با جذب بر شمرند. همان‌طور که اشاره شد، بیش از ۹۵ درصد ساختار پوسته صدف از کربنات کلسیم می‌باشد که در صورت ایجاد شرایط مناسب، Ca^{2+} از ساختار آن جدا می‌گردد و تبادل آن را با فلز سرب میسر می‌سازد. در صورت جدا شدن Ca^{2+} از ساختار کربنات کلسیم، CO_3^{2-} باقی می‌ماند که توانایی جذب یون‌های فلزی، به خصوص یون‌های دو ظرفیتی را دارد (۲۲-۲۴).

Liu و همکاران نیز فرایند تبادل یون را یکی از مکانیسم‌های اصلی حذف یون‌های فلزی دو ظرفیتی با پوسته صدف دو کفه‌ای مطرح کردند. آن‌ها این مکانیسم را در جابه‌جایی یون Ca^{2+} موجود در پوسته صدف دو کفه‌ای و یون‌های فلزی دانستند (۱۰).

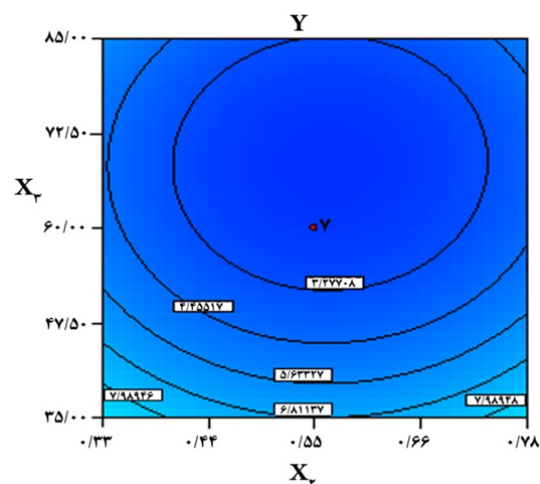
۲-۴) تأثیر دوز جذب بر میزان حذف

یکی از پارامترهای مهم در آزمایش‌های جذب، تعیین دوز

جاذب و برآورد ظرفیت جذب می‌باشد. این امر، به کاهش هزینه‌های عملی تصفیه و کاهش آلودگی و لجن تولیدی کمک می‌کند (۲۰). همان‌طور که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است، در ابتدا افزایش تدریجی دوز جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵۵ گرم سبب کاهش چشمگیر غلظت ثانویه فلز سرب و در نهایت، افزایش حذف خواهد شد. این امر، به دلیل افزایش غلظت جاذب و در پی آن افزایش گروه‌های عاملی، مکان‌های جذب و سطوح قابل تبادل بیشتر است. نتایج به دست آمده از این تحقیق، نشان داد که افزایش بازده حذف در دوز جاذب بهینه حداکثر (حدود ۰/۵۵ گرم) و افزایش بیشتر جاذب سبب افزایش ظرفیت جذب نخواهد شد. در حالت عادی، سطح جاذب دارای مکان‌هایی با طیف متراکمی از انرژی است. یکی از دلایل کاهش میزان ظرفیت جذب در مقادیر بالاتر از حد دوز جاذب بهینه، این است که در دوز جاذب پایین جاذب، تمامی مکان‌های سطحی به طور کامل در معرض جذب می‌باشند و سطح جاذب با سرعت بالاتری به حالت اشباع می‌رسد که در نهایت سبب افزایش ظرفیت جذب خواهد شد. اما در مقادیر بالاتر، دسترسی مکان‌های جذب با انرژی بالا کاهش می‌یابد؛ اما مناطق با انرژی پایین‌تر توسعه زیادی می‌یابند و سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. دلیل دیگر کاهش ظرفیت جذب در افزایش بیش از حد بهینه جاذب، کاهش احتمال برخورد جاذب با ماده جذب شونده است. این



(ب)



(الف)

نمودار شماره ۳: تأثیر برهم‌کنش دوز جاذب (X_r) با زمان تماس (X_r) در میزان غلظت ثانویه (Y) فلز سرب: الف- نمودار تراز، ب- نمودار رویه

غلظت‌های کمتر از ۵۵ میلی گرم در لیتر حداکثر و با افزایش بیشتر آن به حد ثابتی می‌رسد. کاهش در میزان حذف در صورت افزایش غلظت اولیه فلز را می‌توان به علت محدود شدن مکان‌های جذب روی جاذب به علت تراکم یون‌های فلزی موجود در محلول در نظر گرفت (۲۶). زمان تماس بهینه با توجه به غلظت اولیه و برهم‌کنش آن‌ها در حدود ۴۰ دقیقه بود و با افزایش زمان تماس بیشتر از این مقدار، تغییری در میزان غلظت اولیه مشاهده نمی‌شود. تحقیقات زیادی از محققان مختلف بر روی تأثیر غلظت اولیه و زمان تماس جاذب در حذف یون‌های فلزی انجام شده است که بسیاری از آن‌ها زمان تماس بهینه برای رسیدن به شرایط تعادل در حذف یون‌های فلزی را کمتر از ۶۰ دقیقه عنوان کردند (۲۸، ۲۷، ۶).

۴-۴) ویژگی‌های جاذب قبل و بعد از جذب

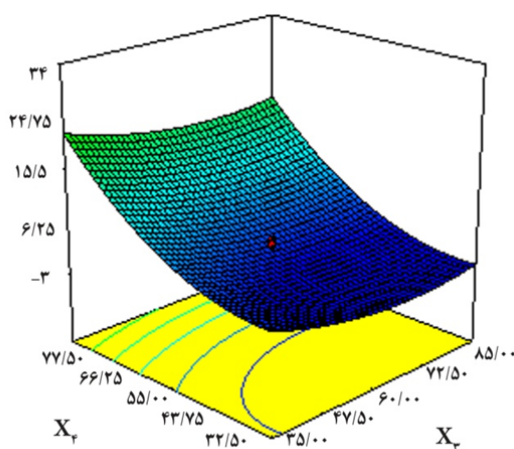
جهت تشخیص ویژگی‌های گروه‌های عاملی جاذب که مسئول جذب ماده جذب شونده روی جاذب است، آنالیز طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR) بسیار مهم است. برای این منظور، طیف FTIR موجود در پوسته صدف دو کفه‌ای ثبت شد تا اطلاعات مربوط به ارتعاشات و نوسانات کششی و خمشی گروه‌های عاملی سطح جاذب را ثبت کنند. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که پوسته صدف دو کفه‌ای

احتمال به دلیل تجمع و توده‌ای شدن جاذب است که در نهایت، سبب کاهش ناحیه سطحی کل و افزایش طول مسیر پخش انرژی می‌شود. هر دو این دلایل، سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود (۲۵، ۲۱). Saha و Chawdhury، کاهش میزان جذب در دوزاژ بالاتر از حد بهینه را به علت هم‌پوشانی و انباشتگی جاذب دانستند (۲۰).

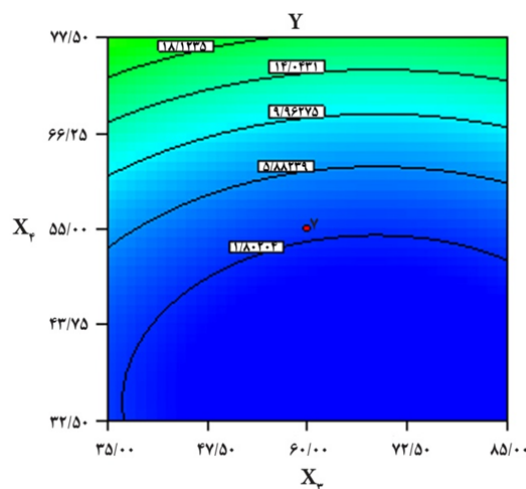
اگر چه نمودار شماره ۳- الف تأثیر برهم‌کنش دو پارامتر (دوزاژ جاذب و زمان تماس) را بر میزان غلظت ثانویه نشان می‌دهد، اما با ثابت نگهداشتن زمان تماس در حد متعادل، روند میزان حذف متناسب با مقادیر دوزاژ مؤید همین تفسیر است. نمودار شماره ۳- ب، در یک نمای سه بعدی، نشان می‌دهد که بر اساس نتایج تحلیل واریانس در جدول شماره ۴، اثر متقابل X_2-X_3 بر روی میزان حذف، از نظر آماری معنی‌دار نمی‌باشد ($P = 0/95$). این نتیجه، از موازی بودن خطوط منحنی تراز هر یک از محورها نیز قابل استنباط است.

۴-۳) تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فلز بر میزان حذف

نمودار شماره ۴ تأثیر برهم‌کنش زمان تماس (X_2) و غلظت اولیه (C_0) را در میزان غلظت نهایی فلز سرب نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، با افزایش در میزان غلظت اولیه یون‌های فلزی، میزان حذف کاهش می‌یابد. این کاهش در



(ب)



(الف)

نمودار شماره ۴: تأثیر برهم‌کنش زمان تماس (X_2) و غلظت اولیه (X_1) در میزان غلظت ثانویه (Y) فلز سرب: الف- نمودار تراز، ب- نمودار رویه

شماره ۱- الف، مشاهده می‌شود که سطح پوسته صدف قبل از عمل جذب ناهمگون و دارای سطحی نامنظم و بی‌قاعده می‌باشد که ممکن است جایگاهی برای جذب یون فلزی باشد. اما سطح جذب پس از تماس با محلول، به صورت کیک مانند و سفت و متراکم می‌باشد که ممکن است بیانگر ایجاد پیوند و جذب یون سرب روی آن باشد (تصویر شماره ۱-ب) (۲۰، ۳۰). سطح شیری رنگ درخشان جذب بعد از عمل جذب، بیانگر وجود ترکیب $PbCO_3$ روی آن است (۲۹).

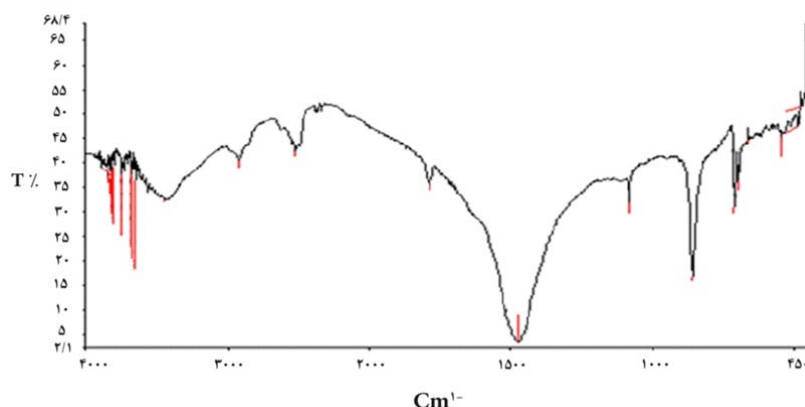
۵-۴) تعیین ایزوترم جذب

جهت درک بهتر مکانیسم جذب سرب روی پوسته صدف دو کفه‌ای، نتایج آزمایش‌های تعادل جذب با مدل‌های Langmuir و Freundlich بررسی شد. اطلاعات به دست آمده از مدل‌های ایزوترمی در جدول شماره ۵ خلاصه شده است. نتایج نشان داد که مقدار R^2 ایزوترم Langmuir بزرگ‌تر از Freundlich بوده است که این بیانگر آن است که ایزوترم Langmuir جذب بهتری داشته است. این عامل حاکی از آن است که جذب سطحی یون‌های فلز سرب در سطح تک‌لایه بر روی جذب اتفاق افتاده است و مکان‌های جذب به صورت یکنواخت و هموژن روی سطح جذب وجود دارد (۳۱، ۸). با توجه به داده‌های جدول شماره ۵، مقدار ثابت n در معادله Freundlich بزرگ‌تر از یک (بین ۱ تا ۱۰) می‌باشد که مناسب بودن پوسته صدف را به عنوان جذب، در حذف فلز سرب از محلول‌های آبی بیان می‌دارد.

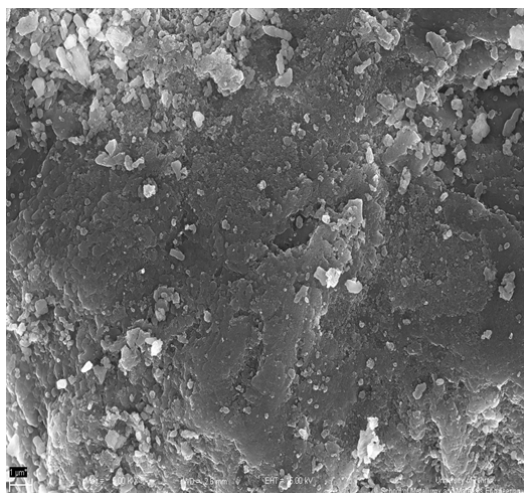
حاوی بسیاری از گروه‌های فعال است که توانایی جذب یون‌های فلزی از جمله سرب را دارا است. آنالیز پیک‌های واضح موجود در سطح پوسته صدف در نمودار شماره ۵ آمده است. پیک‌های موجود در طول موج $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ بیانگر وجود گروه عاملی $-OH$ ، طول موج 2918 cm^{-1} نشان دهنده گروه عاملی $-CH_2-$ در 1788 cm^{-1} گروه $-COO^-$ ، در پیک بسیار بزرگ 1475 cm^{-1} گروه‌های $C=O$ و $-COO^-$ در 1082 cm^{-1} گروه‌های $C-O$ و $S=O$ ، در پیک بسیار مشخص 860 cm^{-1} گروه‌های $C=N$ و $-COO$ و در $550-750\text{ cm}^{-1}$ گروه‌های $O-P-O$ و PO_4 فعال می‌باشند.

با توجه به مطالعه حاضر و سایر مطالعات انجام شده جهت جذب یون‌های فلزی روی پوسته صدف و سایر مواد آهکی دریایی در محلول‌های آبی، می‌توان نتیجه گرفت که جذب یون‌های سرب بر روی جذب اغلب به وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل ($-OH$)، کربوکسیل ($-COO^-$)، کربنات ($-CO_3^{2-}$) و سولفونیل ($S=O$) وابسته است (۲۷، ۲۶، ۲۰، ۱۰). وجود این گروه‌های عاملی و عوامل شیمیایی موجود در آن، سبب ایجاد یک ابر الکترونی دارای بار منفی می‌شود که در جذب یون با بار مثبت سرب بسیار حایز اهمیت است. علاوه بر این، وجود گروه کربنات موجود در ساختار طبیعی پوسته صدف دو کفه‌ای و جذب خاص آن با یون‌های فلزی دو ظرفیتی سرب با بار مثبت این فرایند را شدیدتر می‌نماید (۲۹).

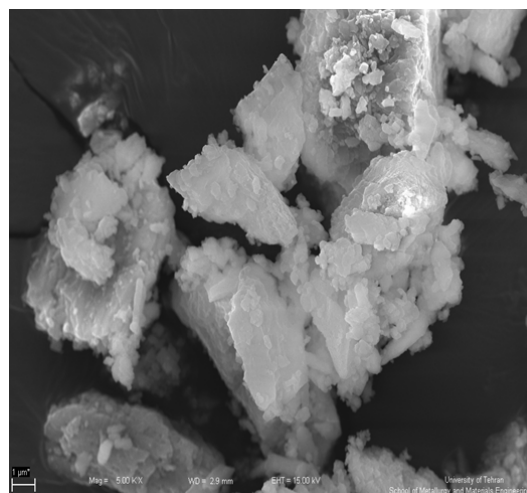
آنالیز SEM یکی دیگر از ابزارهای مفید برای سنجش تغییرات ساختار سطحی یک جذب است. با توجه به تصویر



نمودار شماره ۵: طیف FTIR پوسته صدف دو کفه‌ای



(ب)



(الف)

تصویر شماره ۱: عکس SEM از پوسته صدف دو کفه‌ای: الف- قبل از جذب، ب- بعد از جذب

جدول شماره ۵: نتایج ایزوترم جذب فلز سرب روی پوسته صدف دو کفه‌ای

اطلاعات	واحد	ایزوترم
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$		Langmuir
C_e در مقابل (C_e/q_e)	-	نمودار
$C_e/q_e = 0.111 + 0.27 C_e$	-	مدل تناسب شده
۳۷/۰۳۰	mg/g	q_{max}
۰/۲۴۰	L/mg	K_L
۰/۹۵۶	-	R^2
$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$		Freundlich
$\ln C_e$ در مقابل $\ln q_e$	-	نمودار
$\ln q_e = 1/0.63 + 0.533 \ln C_e$	-	مدل تناسب شده
۲/۹۰۰		KF
۱/۸۷۰	(mg/g (L/mg) ^{1/n})	n
۰/۸۴۴	-	R^2

سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام گردید که بدین وسیله نویسندگان تشکر خود را ابراز می‌دارند. همچنین از همکاری گروه شیمی

دارویی دانشکده داروسازی دانشگاه در خواندن نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی تشکر و قدردانی می‌شود. این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط آقای علی مشایخ صالحی می‌باشد.

References

1. Covelo EF, Vega FA, Andrade ML. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *J Hazard Mater* 2007; 147(3): 862-70.
2. Yang X, Yang S, Yang S, Hu J, Tan X, Wang X. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168(1): 86-93.
3. Kaczala F, Marques M, Hogland W. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. *Bioresour Technol* 2009; 100(1): 235-43.
4. Sannasi P, Kader J, Ismail BS, Salmijah S. Sorption of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) by growing and non-growing cells of a bacterial consortium. *Bioresour Technol* 2006; 97(5): 740-7.
5. Wang J, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol Adv* 2006; 24(5): 427-51.
6. Kumar U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Creativit* 2013; 1(1): 1-5.
7. Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, Shariatmadari H, Holm PE, Hansen HC. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. *J Hazard Mater* 2010; 181(1-3): 686-91.
8. Moussavi G, Khosravi R. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *J Hazard Mater* 2010; 183(1-3): 724-30.
9. Issabayeva G, Aroua MK, Sulaiman NM. Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon. *J Hazard Mater* 2008; 155(1-2): 109-13.
10. Liu Y, Sun CH, Xu J, Li Y. The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168(1): 156-62.
11. Li C, Champagne P. Fixed-bed column study for the removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions using peat and mollusk shells. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 872-8.
12. Keith J, Stockwell S, Ball D, Remillard K, Kaplan D, Thannhauser T, et al. Comparative analysis of macromolecules in mollusk shells. *Comp Biochem Physiol B* 1993; 105(3-4): 487-96.
13. Weiss IM, Schonitzer V, Eichner N, Sumper M. The chitin synthase involved in marine bivalve mollusk shell formation contains a myosin domain. *FEBS Lett* 2006; 580(7): 1846-52.
14. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 2009; 168(2-3): 806-12.
15. Zhu J, Cozzolino V, Pigna M, Huang Q, Caporale AG, Violante A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: competition and effect of major elements. *Chemosphere* 2011; 84(4): 484-9.
16. Sheng Z, Li J, Li Y. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phillyrin from *Forsythia suspensa* using response surface methodology. *Journal of Medicinal Plants Research* 2012; 6(9): 1633-44.
17. Hosseini SM, Khosravi-Darani K, Mohammadifar MA, Nikoopour H. Production of Mycoprotein by *Fusarium venenatum* Growth on Modified Vogel Medium. *Asian Journal of Chemistry* 2009; 21: 4017-22.
18. Oyanedel-Craver VA, Smith JA. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *J Hazard Mater* 2006; 137(2): 1102-14.
19. Mahvi AH. Application of Dry Activated Sludge for Lead and Cadmium Adsorption: Isotherm and Kinetic Modeling. *Qom Univ Med Sci J* 2012; 6(1): 9-16. (Persian).
20. Chowdhury S, Saha P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 2010; 164(1): 168-77.
21. Yetilmezsoy K, Demirel S. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells. *J Hazard Mater* 2008; 153(3): 1288-300.
22. Du Y, Zhu L, Shan G. Removal of Cd²⁺ from contaminated water by nano-sized aragonite mollusk shell and the competition of coexisting metal ions. *J Colloid Interface Sci* 2012; 367(1): 378-82.
23. Lee S, Dyer JA, Sparks DL, Scrivner NC, Elzinga EJ. A multi-scale assessment of Pb(II) sorption on dolomite. *J Colloid Interface Sci* 2006; 298(1): 20-30.
24. Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J Colloid Interface Sci* 2008; 317(2): 402-8.
25. Yang S, Zhao D, Zhang H, Lu S, Chen L, Yu X. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *J Hazard Mater* 2010; 183(1-3): 632-40.
26. Gode F, Atalay ED, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 152(3): 1201-7.

27. Venkata Ramana DK, Harikishore Kumar Reddy D, Su Yu J, Seshaiiah K. Pigeon peas hulls waste as potential adsorbent for removal of Pb(II) and Ni(II) from water. *Chemical Engineering Journal* 2012; 197: 24-33.
28. Sari A, Tuzen M. Kinetic and equilibrium studies of Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution onto colemanite ore waste. *Desalination* 2009; 249(1): 260-6.
29. Du Y, Lian F, Zhu L. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. *Environ Pollut* 2011; 159(7): 1763-8.
30. Zhao Y, Yang S, Ding D, Chen J, Yang Y, Lei Z, et al. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *J Colloid Interface Sci* 2013; 395: 198-204.
31. Barassi G, Valdes A, Araneda C, Basualto C, Sapag J, Tapia C, et al. Cr(VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: kinetics and thermodynamics analysis. *J Hazard Mater* 2009; 172(1): 262-8.