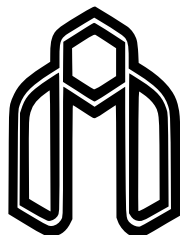


صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی، گرایش شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف یون سرب (II) با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده

نگارنده: الهام نعمتی

استاد راهنما

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور

دکتر منصور عرب چم جنگلی

مهر ۱۳۹۹

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای
با شماره دانشجویی رشته گرایش
تحت عنوان
که در تاریخ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به
شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ قبول (با درجه:)			
☐ مردود			
☐ نظری			
☐ عملی			
☐ نوع تحقیق:			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول			
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی			
۵- استاد ممتحن اول			
۶- استاد ممتحن دوم			

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به پدر و مادر عزیزم:

من بودن را در شما و شما را در حیات می بینم من زیبایی را
در قلب پر مهر شما و زندگی را در پاکی چشمان شما می بینم
ای مقدس ترین های من و ای مهربان ترین های من عشق به
شما عشق به خوبی هاست، عشق به زندگی است عشق به
امید است به گذشته است به خواستن و آفریدن است پس
شایسته است نتیجه ی تمام تلاش هایم را خاضعانه تقدیم شما
دو عزیزم نمایم.

تقدیم به دو برادر نازنینم رضا جان و احمد جان:
به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی
و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید و به پاس محبت های
بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

تقدیم به:

معلمان و استادان فرهیخته و فرزانه ام که با کرامتی چون
خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدن و گلشن سرای
علم و دانش را با راهنمایی های کارساز و سازنده بارور ساختند.

تقدیر و تشکر

حمد و ثنای خدای مهربان را که به فضلش آدمی را اندیشه و عمل عطا فرمود تا بکاود و بداند و از علم و آگاهی خویش چراغی برافروزد و هستی خویش را روشنی بخشد.

با کمال ادب و احترام، از این رو وظیفه خود می‌دانم مراتب سپاس و تشکر صمیمانه خویش را به حضور استادان ارجمند و فرزانه‌ام جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی و جناب آقای دکتر منصور عرب چم‌جنگلی که همیشه در کمال صبوری و مهربانی داشته‌های علمی خود را سخاوتمندانه در اختیار اینجانب و تمامی دانشجویان قرار دادند و همواره راهنمایی‌های ارزنده شان راه گشای من در تمام و اکمال پایان‌نامه بوده است، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از استادان بزرگوارم جناب آقای دکتر ناصر گودرزی و سرکار خانم دکتر فاطمه مصدرا لامور که زحمت داوری این پروژه را به عهده گرفتند، تشکر و قدر دانی می‌نمایم.

از خانواده‌ی بسیار عزیزم که همیشه و در همه حال بزرگترین و بهترین مشوقان من بوده‌اند نهایت سپاسگزاری را دارم.

از همکاری کارشناسان محترم دانشکده شیمی: جناب آقای
دکتر وحید کلی، جناب آقای مهندس امیر حسین مومنی،
جناب آقای مهندس امین یزدانی و جناب آقای مهندس امید
طاهری کمال تشکر و قدردانی را دارم چرا که در نهایت مهربانی،
حسن خلق و فروتنی اینجانب را در انجام پروژه یاری نموده‌اند.

از همه دوستان عزیزم، صمیمانه تشکر می‌کنم و هرگز فراموش
نخواهم کرد که در دوران تحصیل با مساعدت‌های خود راه
را بر من هموارتر نمودند و سخاوت بی‌منت را در محضرشان
آموختم زندگیشان پر افتخار باد.

الهام نعمتی

مهر ۱۳۹۹

تعهد نامه

اینجانب الهام نعمتی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه با عنوان حذف یون سرب (II) با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده ، تحت راهنمایی قدمعلی باقریان دهقی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های دیگر پژوهش گران، به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب این پایان نامه، تا کنون توسط خود، یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارایه نشده است.
- حقوق معنوی این اثر، به دانشگاه صنعتی شاهرود تعلق دارد، و مقالات مستخرج با نام “ دانشگاه صنعتی شاهرود “ یا “ Shahrood University of Technology “ به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند، در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته (یا استفاده شده است)، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

الهام نعمتی

مهر ۱۳۹۹

مالکیت نتایج و حق نشر

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی، در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در این پایان نامه بدون ذکر منبع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این مطالعه برای اولین بار، حذف یون سرب (II) از پساب با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید بررسی شد. این مطالعه گزارش کاربرد مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید به منظور حذف یون‌های سرب را نشان می‌دهد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مخروط کاج، در قبل و بعد از اصلاح با ملدram اسید با استفاده از تکنیک‌های $FT - IR$ ، XRD ، $FESEM$ و EDX مشخص شد. چند سری آزمایش به طور ناپیوسته انجام شد مقدار بهینه برای pH ، زمان، مقدار جاذب، غلظت محلول سرب، دما تعیین گردید. داده‌های آزمایشگاهی با چهار مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین-رادوشکیچ و تمکین برازش شد. بر اساس نتایج به دست آمده بالاترین ضریب همبستگی برای ایزوترم لانگمویر برابر با 0.9989 ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب $416/67$ میلی گرم بر گرم در دمای $298K$ و برای ایزوترم دوبینین-رادوشکیچ $R^2 = 0.9747$ به دست آمد که می‌توان اظهار داشت که فرایند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر و دوبینین-رادوشکیچ تبعیت می‌نماید. جهت بررسی داده‌های سینتیکی از سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ ذره‌ای استفاده شد. مدل شبه مرتبه دوم توصیف بهتری از داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی مانند ΔH ، ΔS ، ΔG مورد بررسی قرار گرفت که نتایج گرماگیر بودن، همراه با افزایش بی‌نظمی بر سطح جاذب و خودبه خودی بودن فرایند جذب سطحی را توصیف می‌کند. مطالعات بازیابی جاذب با هدف بررسی پتانسیل بازسازی جاذب با استفاده از هیدرو کلریدریک 0.1 مولار، نیتریک اسید 0.1 مولار و اتیلن دی آمین تترا استیک اسید-نمک دی سدیم 2 آبه در طی سه سیکل صورت پذیرفت. بر اساس این یافته‌ها مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید می‌تواند به عنوان جاذب کم هزینه، سازگار با محیط زیست و موثر برای تصفیه منابع آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: یون سرب (II)، حذف، جذب سطحی، مخروط کاج، ایزوپروپیلیدین مالونات

فهرست مطالب

ق فهرست شکل‌ها

ث فهرست جدول‌ها

۱ مقدمه ۱

۱-۱ مقدمه ۱-۱

۲-۱ انواع فاضلاب ۲-۱

۳-۱ تعریف فلزات سنگین ۳-۱

۴-۱ روش‌های جداسازی فلزات سنگین ۴-۱

۱-۴-۱ روش‌های فیزیکی ۱-۴-۱

۲-۴-۱ روش‌های شیمیایی ۲-۴-۱

۳-۴-۱ روش‌های زیستی ۳-۴-۱

۵-۱ مروری بر کارهای گذشته ۵-۱

۶-۱ کاربرد مخروط کاج ۶-۱

۲ تئوری ۱۱

۱-۲ جذب سطحی ۱-۲

۱-۱-۲ اساس پدیده جذب سطحی ۱-۱-۲

۲-۱-۲ مکانیسم جذب ۲-۱-۲

۳-۱-۲ انواع جذب سطحی ۳-۱-۲

۱-۳-۱-۲ جذب سطحی فیزیکی یا واندروالس ۱-۳-۱-۲

۲-۳-۱-۲ جذب سطحی شیمیایی یا فعال شده ۲-۳-۱-۲

۳-۳-۱-۲ جذب سطحی یونی ۳-۳-۱-۲

۲-۲ جاذب ۲-۲

۱-۲-۲ انواع جاذب ۱-۲-۲

۱-۱-۲-۲ ضایعات کشاورزی ۱-۱-۲-۲

۱۵	 ضایعات صنعتی	۲-۱-۲-۲
۱۶	 لجن	۳-۱-۲-۲
۱۶	 مواد دریایی	۴-۱-۲-۲
۱۷	 خاک و محتویات آن	۵-۱-۲-۲
۱۷	 خواص شیمیایی ضایعات کشاورزی	۳-۲
۱۸	 اصلاح سطح جاذب	۴-۲
۱۹	 عوامل موثر بر جذب آلاینده ها	۵-۲
۱۹	 اندازه مولکول های جزء جذب سطحی شونده	۱-۵-۲
۱۹	 ماهیت ماده جذب شونده	۲-۵-۲
۲۰	 ماهیت جاذب	۳-۵-۲
۲۰	 اثر مقدار جاذب	۴-۵-۲
۲۰	 اثر pH اولیه محلول	۵-۵-۲
۲۱	 اثر غلظت اولیه محلول	۶-۵-۲
۲۱	 اثر دما	۷-۵-۲
۲۱	 اثر اندازه ذرات جامد	۸-۵-۲
۲۲	 میزان به هم زدن فاز سیال	۹-۵-۲
۲۲	 واجذب	۱۰-۵-۲
۲۲	 تعادل در جذب سطحی	۶-۲
۲۳	 ایزوترم های جذب	۷-۲
۲۴	 ایزوترم جذب لانگمویر	۱-۷-۲
۲۴	 ایزوترم جذب فروندلیچ	۲-۷-۲
۲۵	 ایزوترم جذب دوبینین- رادوشکویچ	۳-۷-۲
۲۶	 ایزوترم جذب تمکین	۴-۷-۲
۲۶	 سینتیک جذب	۸-۲
۲۷	 مدل شبه مرتبه اول	۱-۸-۲
۲۷	 مدل شبه مرتبه دوم	۲-۸-۲
۲۸	 مدل نفوذ درون ذره ای	۳-۸-۲
۲۸	 مطالعات ترمودینامیکی جذب	۹-۲

۳۱	حذف یون های سرب (II) با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده	۳
۳۱	 مواد شیمیایی مورد استفاده	۱-۳
۳۲	 تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده	۲-۳
۳۳	 تهیه محلول ها	۳-۳
۳۳	 تهیه جاذب	۴-۳

۳۴	 بررسی کارایی جاذب	۵-۳
۳۴	 بررسی اثر اصلاح جاذب بر میزان جذب	۱-۵-۳
۳۶	 مشخصه‌یابی جاذب	۶-۳
۳۶	 آنالیز $FT - IR$	۱-۶-۳
۳۷	 آنالیز XRD	۲-۶-۳
۳۸	 آنالیز $FESEM$	۳-۶-۳
۳۹	 آنالیز EDX	۴-۶-۳
۴۱	 آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک	۵-۶-۳
۴۲	 بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون‌های سرب (II)	۷-۳
۴۳	 بررسی اثر pH محلول	۱-۷-۳
۴۶	 تاثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول سرب	۲-۷-۳
۴۸	 اثر مقدار جاذب	۳-۷-۳
۵۱	 تاثیر غلظت اولیه محلول سرب	۴-۷-۳
۵۴	 تعیین دمای بهینه	۵-۷-۳
۵۶	 تاثیر همزدن محلول	۶-۷-۳
۵۸	 آزمایش مربوط به اثر قدرت یونی	۷-۷-۳
۶۰	 اثر یون‌های مختلف در فرایند جذب سطحی	۸-۷-۳
۶۳	 بررسی درصد راندمان حذف سرب موجود در آب شهر	۹-۷-۳
۶۵	 بررسی واجذب	۱۰-۷-۳
۶۷	 تعیین ایزوترم‌های جذب	۱۱-۷-۳
۶۸	 ایزوترم جذب لانگمویر ۱-۱۱-۷-۳	
۶۹	 ایزوترم جذب فروندلیچ ۲-۱۱-۷-۳	
۷۱	 ایزوترم جذب دویینین-رادوشکویچ ۳-۱۱-۷-۳	
۷۳	 ایزوترم جذب تمکین ۴-۱۱-۷-۳	
۷۴	 بررسی سینتیک فرایند جذب ۱۲-۷-۳	
۷۸	 مدل نفوذ درون ذه‌ای ۱-۱۲-۷-۳	
۷۹	 بررسی ترمودینامیک فرایند جذب سطحی ۱۳-۷-۳	
۸۳	نتیجه‌گیری و پیشنهادها	۴
۸۳	 نتیجه‌گیری	۱-۴
۸۶	 پیشنهادها	۲-۴
۸۷	مراجع	

فهرست شکل‌ها

- ۱-۳ واکنش ایزوپروپیلیدن مالونات با گروه‌های هیدروکسیل سطح مخروط کاج ۳۴
- ۲-۳ تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) با زمان. الف: جاذب اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: جاذب اصلاح شده با ملدram اسید. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ۳۶
- ۳-۳ طیف‌های $FT - IR$ برای الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، پ: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید، ت: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم بیکربنات، ث: مخروط کاج استفاده شده حاوی یون سرب (II) ۳۷
- ۴-۳ الگوهای حاصل از آنالیز XRD الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و ج: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات. تصاویر $FESEM$ برای الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات، ج: مخروط کاج در زمانی که یون سرب (II) بر روی آن قرار گرفته است. ۳۹
- ۶-۳ طیف‌های مربوط به آنالیز EDX الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات، پ: مخروط کاج اصلاح شده بعد از جذب یون سرب (II). ۴۰
- ۷-۳ نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱۰ مولار، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۴۲
- ۸-۳ نمودار کالیبراسیون سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، با غلظت‌های ۱/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ و دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۴۳
- ۹-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) $R(\%)$ بر حسب زمان $t(min)$ شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۴۵
- ۱۰-۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب $q_t(mg.g^{-1})$ بر حسب زمان $t(min)$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۴۶

- ۱۱-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب pH .
شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۱۰۰/۰
۴۶ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۲-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر
حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت
۴۸ ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۳-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) در مقدارهای متفاوت جاذب بر حسب
زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰
۵۱ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۴-۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب،
شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ،
۵۱ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۵-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) و ظرفیت جذب جاذب بر حسب
وزن جاذب در زمان ۲۵ دقیقه (زمان تعادل). شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب
۵۲ با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۶-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف
سرب (II)، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ ،
۵۲ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۷-۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب
(II)، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ ،
۵۴ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
- ۱۸-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در دماهای مختلف.
شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی
۵۶ گرم بر لیتر، $pH = 4/8$
- ۱۹-۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط:
۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر
۵۶ لیتر، $pH = 4/8$
- ۲۰-۳ نمودار تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان. شرایط:
۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر
۵۷ لیتر، $pH = 4/8$
- ۲۱-۳ نمودار تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰
میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر،
۵۸ $pH = 4/8$

- ۲۲-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۲۵ دقیقه (زمان تعادل) بر حسب غلظت $NaCl$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۰
- ۲۳-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۲۵ دقیقه (زمان تعادل) بر حسب غلظت $CaCl_2$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۰
- ۲۴-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۲
- ۲۵-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در مخلوط در مخلوط کاتیون‌های Cu^{+} ، K^{+} ، Fe^{+2} ، Mg^{+2} ، Cd^{+2} ، Ag^{+} ، Zn^{+2} ، Co^{+2} ، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۲
- ۲۶-۳ نمودار کالبراسیون استاندارد های ساخته شده با آب مقطر و آب شهری. ۶۵
- ۲۷-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در آب شهر و آب مقطر. ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۶
- ۲۸-۳ بررسی اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب با استفاده از محلول ۰/۱ مولار از HNO_3 ، HCl و ۰/۱ مولار $Na_2 - C_{10}H_{14}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ بر درصد راندمان حذف سرب (II). شرایط ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۷
- ۲۹-۳ نمودار ایزوترم لانگمویر. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۶۹
- ۳۰-۳ نمودار ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۷۰
- ۳۱-۳ نمودار ایزوترم دوبینین- رادوشکویچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۷۲
- ۳۲-۳ نمودار ایزوترم تمکین. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۷۳
- ۳۳-۳ نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۷۶
- ۳۴-۳ نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۷۷
- ۳۵-۳ نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد. ۸۰

- ۳۶-۳ نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول
 سرب (II) با غلظت ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۴/۸$ ۸۲

فهرست جدول‌ها

۳۲	۱-۳	فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده
	۲-۳	تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) ($R(\%)$) بر حسب زمان $t(\min)$ الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید.
۳۵	۳-۳	نتایج حاصل از آنالیز EDX که به صورت درصد وزنی و درصد اتمی گزارش شده است. الف: جاذب اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: جاذب اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات، پ: جاذب اصلاح شده بعد از جذب یون سرب (II).
۴۰	۴-۳	نتایج تعیین بار نقطه صفر جاذب
۴۱	۵-۳	تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) ($R(\%)$) بر حسب زمان $t(\min)$ در مقدار pH های متفاوت. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
۴۴	۶-۳	تغییرات ظرفیت جذب جاذب ($q_t(mg.g^{-1})$) بر حسب زمان $t(\min)$ در مقدار pH های متفاوت. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
۴۵	۷-۳	تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
۴۷	۸-۳	غلظت سرب باقی مانده ($mg.L^{-1}$) بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
۴۹	۹-۳	تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.
۵۰	۱۰-۳	تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

- ۱۱-۳ نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) ($R/\%$) بر حسب زمان در غلظت های مختلف از محلول سرب (II). شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۵۳
- ۱۲-۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب ($q_t(mg.g^{-1})$) بر حسب زمان در غلظت های مختلف از محلول سرب (II). شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۵۳
- ۱۳-۳ نتایج بدست آمده از بررسی اثر دما ($T(C^{\circ})$) بر درصد راندمان حذف سرب (II). شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ۵۵
- ۱۴-۳ نتایج بدست آمده از بررسی اثر دما ($T(C^{\circ})$) بر ظرفیت جذب جاذب. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ۵۵
- ۱۵-۳ بررسی تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۵۷
- ۱۶-۳ بررسی تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۵۸
- ۱۷-۳ تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) در زمان 25 دقیقه بر حسب غلظت ($mol.L^{-1}$) $NaCl$. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۵۹
- ۱۸-۳ تغییرات درصد راندمان حذف در زمان 25 دقیقه بر حسب غلظت ($mol.L^{-1}$) $CaCl_2$. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۵۹
- ۱۹-۳ نتایج حاصل از بررسی غلظت یون‌های مختلف بر درصد راندمان حذف یون سرب (II) با غلظت ($mg.L^{-1}$) 120 در زمان 25 دقیقه و دمای 25 درجه سانتیگراد. ۶۱
- ۲۰-۳ نتایج حاصل از بررسی اثر یون‌های مختلف بر درصد راندمان حذف سرب (II) در زمان‌های مختلف و دمای 25 درجه سانتیگراد. ۶۳
- ۲۱-۳ تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در مخلوط کاتیون‌های K^{+} ، Fe^{+2} ، Mg^{+2} ، Cd^{+2} ، Ag^{+} ، Zn^{+2} ، Co^{+2} ، Cu^{+} با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما 25 درجه سانتیگراد. ۶۴
- ۲۲-۳ مقایسه مقادیر جذب مربوط به استانداردهای ساخته شده با آب مقطر و استاندارد های ساخته شده با آب شهری. ۶۴

۲۳-۳	نتایج حاصل از بررسی تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) با استفاده از افزایش استاندارد. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۶۵
۲۴-۳	بررسی اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب با استفاده از محلول ۰/۱ مولار از HNO_3 ، HCl و ۰/۱ مولار $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ بر درصد راندمان حذف سرب (II). شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۶۶
۲۵-۳	مقادیر C_e و q_e در بررسی غلظت سرب (II).	۶۸
۲۶-۳	مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر	۶۹
۲۷-۳	ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم لانگمویر	۶۹
۲۸-۳	ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۷۱
۲۹-۳	مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ	۷۱
۳۰-۳	ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم فروندلیچ	۷۱
۳۱-۳	پارامترهای مربوط به ایزوترم دووینین-رادوشکویچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۷۲
۳۲-۳	مقادیر ثابت ایزوترم دووینین-رادوشکویچ	۷۲
۳۳-۳	مقادیر ثابت ایزوترم تمکین	۷۴
۳۴-۳	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۷۵
۳۵-۳	ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول	۷۶
۳۶-۳	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۷۷
۳۷-۳	ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم	۷۸
۳۸-۳	ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره‌ای	۷۹
۳۹-۳	مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.	۷۹
۴۰-۳	مقادیر K_{ad} به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر محلول سرب (II)	۸۱
۴۱-۳	پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی سرب (II) در دماهای مختلف برای غلظت ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر.	۸۱
۱-۴	مقایسه بین کارهای انجام شده با جاذب‌های مختلف کشاورزی برای حذف سرب (II) از محلول‌های آبی.	۸۴

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ مقدمه

امروزه موضوع آب و اهمیت آن در توسعه زندگی انسان، در کشورهای دارای اقلیم خشک و نیمه خشک به صورت ویژه مطرح شده است. عامل بسیار مهمی که منجر به هدر رفتن آب می‌شود آلودگی است. رشد چشم‌گیر در عرصه‌ی فناوری موجب افزایش در میزان تولیدات صنعتی مختلف و به موازات آن رها شدن مقدار زیادی از انواع فلزات سنگین در محیط زیست و به طور خاص در محیط‌های آبی شده است [۱]. یون‌های فلزات سنگین از قبیل مس (II)، نیکل (II)، کادمیوم (II)، سرب (II) و جیوه (II) از جمله آلاینده‌های غیر آلی سمی هستند که حتی در غلظت‌های کم می‌توانند در محیط‌های آبی (آب‌های سطحی و زیر زمینی) باعث مشکلات زیست محیطی شوند [۲]. فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های پایدار غیر قابل تجزیه بیولوژیکی^۱ است که می‌تواند در محیط زیست به آب و خاک وارد شود که پس از جذب بوسیله گیاه، وارد زنجیره غذایی انسان شود. بنابراین برای هر کدام از فلزات سنگین حدی تعیین شده است که مقدار بالاتر از آن می‌تواند سمی و خطرناک باشد [۳]. غلظت مجاز سرب در آب آشامیدنی توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالت متحده^۲ پنج صدم میلی گرم بر لیتر و غلظت یک صدم میلی گرم بر لیتر بوسیله کشورهای اتحادیه اروپا گزارش شده است [۴].

بعضی از راه‌های ورود یون سرب (II) به محیط زیست عبارتند از: تخلیه فاضلاب حاصل از معدنکاری

¹Biologically

²US Environmental Protection Agency

یا کارخانجات تولید سرب، تولید باتری، ذوب کاری، آب کاری فلزی، چاپ، کارگاه های تولید شیشه، سرامیک و پوشش های کابل. این یون فلزی در محیط به دلیل خاصیت تجمع پذیری و سمیت برای موجودات زنده، یک نگرانی عمده محسوب می شود. از اثرات سرب روی انسان می توان به آسیب کلیه، کبد، مغز، قلب، آنمی و تشنج اشاره نمود [۵].

اگر چه تاکنون برخی فن آوری ها و روش های حذف یون فلزات سنگین از فاضلاب مانند فوتوکاتالیز، فیلتراسیون غشایی، لخته سازی، اسمز معکوس، تبادل یونی، رسوب شیمیایی و جذب توسعه یافته است، اما روش جذب از منظر اقتصادی و کارایی امیدوارکننده ترین روش محسوب می شود. تکنولوژی جذب روش ساده ای است که برای تصفیه ی آب مورد استفاده قرار می گیرد [۶].

کربن فعال برای اولین بار برای تصفیه آب بیش از ۲۰۰۰ سال پیش مورد استفاده قرار گرفت و یکی از جاذبه های بسیار مورد استفاده برای از بین بردن فلزات سنگین است. با این حال هزینه بالای آن یک مشکل اقتصادی است که در سال های اخیر منجر به جستجو در مورد تولید جاذب جایگزین کربن فعال شده است. بسیاری از مطالعات بر روی مواد طبیعی بسیار متنوع که قادر به حذف فلزات سنگین از آب هستند متمرکز شده است. زباله های کشاورزی، جنگلی و صنعتی به عنوان مواد جاذب در تصفیه آب عملکرد خوبی از خود نشان داده اند و به عنوان گزینه های بالقوه فناوری های موجود برای حذف یا بازیافت یون های فلزات سمی در نظر گرفته می شود. پیشرفت عمده این روش جذب شامل اثربخشی آن در کاهش غلظت یون های فلزات سنگین به سطح بسیار پایین و استفاده از مواد جاذب ارزان است [۷].

۲-۱ انواع فاضلاب

یکی از اساسی ترین منابع بقاء حیات بشر، آب است. از سوی دیگر اکثر واکنش های شیمیایی درون آب انجام می شود، بعد از فرآیندهای مصرفی مختلف (صنعتی، کشاورزی، خانگی و غیره) آب تبدیل به پساب می شود که، از آن باعنوان فاضلاب یاد می کنند. از مجموع فاضلاب، ۹۹/۹ درصد آن را آب تشکیل می دهد و ۰/۱ درصد باقی مانده شامل ناخالصی ها و مواد آلاینده است. مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیکی^۱، جامدات محلول و مواد معلق جزء آلاینده های موجود در فاضلاب است که، بسته به نوع و ماهیت آن، غلظت هر کدام از آلاینده ها مقدار متفاوتی دارد.

فاضلاب های صنعتی: آب در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد و با توجه به نوع صنایع، ترکیبات شیمیایی طی فرایندهای مختلف وارد آب دریا می شود و در نهایت موجب اختلال در چرخه ی زیستی آبزیان می شود. از این رو بسته به نوع و محصولات تولیدی کارخانه ها (پلاستیک، تهیه کاغذ، مواد دفع آفات نباتی و موارد دیگر) ترکیبات شیمیایی و درصد آن ها در فاضلاب های صنعتی متفاوت است از جمله ی آن ها می توان به سرب کادمیوم جیوه آرسنیک و مس اشاره کرد [۸].

فاضلاب های کشاورزی: در برخی مواقع همراه جریان آب مصرفی کشاورزی ترکیباتی مانند هیدروکربن های هالوژن دار، ترکیبات فسفردار مانند پاراتیون که به عنوان سموم کشاورزی یاد می شوند وارد لایه های زیرین

¹Biologically

زمین و به تبع آن وارد آب‌های زیرزمینی می‌شوند و یا بر سطح زمین جریان پیدا می‌کنند و منجر به تولید فاضلاب‌های کشاورزی بسیار خطرناک می‌شوند.

فاضلاب شهری: از مصرف خانگی آب، فاضلاب‌های شهری تولید می‌شود. این نوع فاضلاب شامل ویروس‌ها، میکروب‌ها و انواع موجودات ریز و چند نوع ماده شیمیایی مشخص وجود دارد که بیشترین آن آمونیاک و مقداری اوره می‌باشید. فاضلاب‌ها به جهت داشتن محیط قلیایی، مناسب برای رشد میکروب است به همین دلیل افزودن کلر با هدف خنثی سازی محیط صورت می‌گیرد [۹].

۳-۱ تعریف فلزات سنگین

بنا به تعریف، فلز سنگین آن دسته از فلزاتی هستند که جرم اتمی آنها بالاتر از جرم اتمی آهن (۵۵/۸ گرم بر مول) باشد. طبق تعریف بیولوژی این کلمه می‌توان گفت: عناصری مانند تیتانیوم، روی، سرب، نیکل، قلع، بیسموت، کبالت، کروم، آلومینیوم، منگنز، مس، کبالت، آرسنیک، جیوه، کادمیوم، تالیوم، برلیوم، سلنیوم که خاصیت سمی دارند، جزء فلزات سنگین هستند. در حقیقت وجود مقدار کمی از برخی فلزات سنگین مانند کبالت، مس، آهن، وانادیم، روی، مولیبدن و منیزیم در ارگانسیم‌های زنده باعث رشد می‌شوند، و در مقابل فلزات سنگینی مثل سرب، کادمیوم و جیوه با تجمع پیدا کردن در بافت‌های چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل در بدن موجودات زنده منجر به بروز بیماری‌های خطرناک می‌شود [۱۰]. که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان انواع سرطان، فقر مواد مغزی، برهم خوردن تعادل هورمون‌ها، چاقی، سقط جنین، اختلالات قلبی عروقی، تنفسی، اختلالات عصبی (پارکینسون، اسکیزوفرنی، افسردگی و آلزایمر) آسیب به کبد، کلیه، مغز، آلرژی و آسم اختلالات غدد درون ریز، عفونت‌ها، کاهش آستانه تحمل بدن، اختلال در عملکرد آنزیم‌ها، تغییر در سوخت و ساز، ناباروری، کم خونی، خستگی، تهوع و استفراغ، سردرد سر گیجه تحریک پذیری، تضعیف سیستم بدن، تخریب ژن‌ها، پیری زودرس، اختلالات پوستی، کاهش حافظه، بی اشتها، التهاب مفاصل، ریزش مو، پوکی استخوان را بیان نمود واز طرفی جود فلزات سنگین در بدن انسان در موارد حاد منجر به مرگ می‌شود [۱۱].

۴-۱ روش‌های جداسازی فلزات سنگین

جداسازی فلزات سنگین از دو دیدگاه دارای اهمیت است.

-با هدف خنثی سازی اثرات سمی فلزات سنگین و جداسازی آن‌ها از زهکشی‌های کشاورزی و معادن و پساب‌های صنعتی.

-اهمیت بازیافت و احیا فلزات با کم شدن تدریجی منابع معدنی [۱۲].

۱-۴-۱ روش‌های فیزیکی

روش فیزیکی^۱ بر پایه‌ی جداسازی جامد-مایع انجام می‌شود. در حالت فیزیکی دچار تغییر می‌شود، در صورتی که ماهیت و ساختار شیمیایی ماده تغییر نمی‌کند. در این روش جاذب الکتریکی، نیروی واندروالسی و نیروی گرانشی استفاده می‌شود، از جمله روش‌های فیزیکی می‌توان به فرایند تقطیر، فیلتراسیون و جداسازی اشاره کرد. این روش به علت سادگی جزء اولین روش‌های مورد استفاده در فرایند تصفیه‌ی فاضلاب بوده است [۱۳].

۲-۴-۱ روش‌های شیمیایی

روش‌های شیمیایی^۲ بر پایه‌ی برهم‌کنش فلزات سنگین با مواد شیمیایی و از طریق تبادل و یا به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها بین اتم‌ها صورت می‌گیرد و فرایند جداسازی با تبدیل مواد آلاینده، به کمک افزودن مواد شیمیایی و در نتیجه واکنش‌های شیمیایی آن مواد صورت می‌گیرد. این روش دارای فرایند پیچیده‌تری نسبت به روش‌های فیزیکی است. انعقاد، رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی و ته‌نشینی به عنوان روش‌های شیمیایی مطرح می‌شوند [۱۴].

۳-۴-۱ روش‌های زیستی

حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی با استفاده از مواد زیستی را روش زیستی^۳ می‌نامند. سازوکار روش زیستی بر اساس استفاده از جاذب‌های زیستی شامل زیست توده‌های مرده (خزه‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها، پوسته‌های جانداران، پسماندهای صنعتی و کشاورزی، و موارد دیگر) است. جذب زیستی شامل فاز جامد (جاذب زیستی)، فاز مایع (پساب حاوی فلز) و حاصل تعدادی از سازوکارهای مستقل است که در دیواره‌ی سلول انجام می‌شود [۱۵]. با توجه به اینکه امروزه اهمیت مسئله زیست محیطی در انجام پروژه‌های علمی پررنگ‌تر شده است، در این تحقیق نیز سعی شد تا با استفاده از یک جاذب زیستی در دسترس و سازگار با محیط زیست با هدف حذف یون سرب استفاده شود.

۵-۱ مروری بر کارهای گذشته

هو و مکای^۴ در سال ۱۹۹۹ با استفاده از زغال‌سنگ نارس^۵، حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی را مورد مطالعه قرار دادند. برای بررسی جذب در شرایطی که غلظت اولیه محلول سرب ۲۰۰/۰ تا ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، دمای جذب ۶ تا ۴۵ درجه سانتیگراد و همزدن با سرعت ۲۸۰ تا ۵۱۰ rpm مورد

¹Physical Methods

²Chemical Methods

³Biological Methods

⁴Ho and Mckay

⁵Peat

مطالعه قرار گرفت. جذب از ایزوترم لانگمویر^۱ و ردلیچ-پترسون^۲ تبعیت می‌نماید. نتایج نشان می‌دهد سینتیک^۳ از مدل شبه مرتبه دوم^۴ پیروی می‌کند. ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب ۱۲۲/۰ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۱۶].

لو^۵ و همکارانش در سال ۱۹۹۹ برای حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی، از جاذب زیستی^۶ قارچ رشته‌ای استفاده کردند. آزمایشات تجزیه جذبی دسته‌ای برای غربالگری مجموعه‌ای از توده‌های قارچی منتخب برای حذف موثر سرب در غلظت‌های مختلف فلز و جاذب انجام شد. شرایط بهینه $pH = 6$ مقدار جاذب استفاده شده بین ۰/۰۵ گرم بر لیتر تا ۱/۵۰ گرم بر لیتر به ازای ۲۰۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر از محلول سرب گزارش شده است. بیش‌ترین ظرفیت جذب جاذب ۷۶۹/۰ میلی گرم بر گرم، زمان حذف ۷۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد بدست آمده است. همچنین جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید [۱۷].

سالیناس^۷ و همکارانش در سال ۲۰۰۰ برای حذف یون‌های سرب (II) و کادمیوم (II) نوعی مخمر^۸ با نام روبرا رودوتورولا^۹ را به عنوان جاذب مورد مطالعه قرار دادند. شرایط بهینه برای حذف یون سرب (II)، $pH = 4/0$ محلول سرب با غلظت ۵/۰ میلی گرم بر لیتر و در حالی که دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم شده بود، ظرفیت جذب جاذب ۵/۸ میلی گرم بر گرم و ۹/۰ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای مخمر زنده و غیر زنده گزارش شده است. در این تحقیق جذب از ایزوترم مدل لانگمویر پیروی می‌کند [۱۸].

گوپتا^{۱۰} و همکارانش در سال ۲۰۰۱ از گل قرمز^{۱۱} برای حذف یون‌های فلزی سرب (II) و کروم (VI) استفاده کردند. برای حذف یون سرب (II) شرایط بهینه، $pH = 4/0$ ، زمان حذف ۱۰ ساعت، دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، مقدار جاذب ۱۰/۰ گرم بر لیتر، ماکزیمم راندمان حذف ۱۰۰٪ به دست آمد. گزارش شده است. جذب از سینتیک مرتبه اول^{۱۲} تبعیت می‌نماید [۱۹].

جلیلی و همکارانش در سال ۲۰۰۲ حذف سرب با استفاده از زیست توده غیر زنده جلبک‌های دریایی را مورد مطالعه قرار دادند که در تحقیقات خود هشت نوع جلبک را مورد مطالعه قرار دادند. شرایط بهینه، زمان حذف ۳ ساعت، $pH = 4/5$ ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب ۲۵۰/۰ میلی گرم بر گرم در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد گزارش شده است. بازیابی جاذب مورد نظر با استفاده از اسید نیتریک ۰/۱ مولار انجام شد و راندمان حذف برابر با ۹۵٪ گزارش شده است [۲۰].

¹Langmuir isotherms

²Redlich- Peterson

³kinetic

⁴pseudo-second order model

⁵Lo

⁶biosorption

⁷Salinas

⁸yeast

⁹ rubra Rhodotorula

¹⁰Gupta

¹¹RED MUD

¹²first-order kinetics.

وونگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ در مطالعه‌ای که انجام دادند از پوسته شلتوک اصلاح شده با تارتاریک اسید^۲ برای حذف یون‌های سرب (II) و مس (II) از پساب آبی، استفاده کردند. شرایط بهینه حذف، $pH = 5/0$ مقدار جاذب ۰/۱ گرم، غلظت اولیه محلول سرب ۴۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر و در شرایطی که دمای محیط ۲۷ درجه سانتیگراد و زمان تماس جاذب با محلول سرب ۳ ساعت گزارش شده‌است، ماکزیمم جذب جاذب ۱۰۸/۰ میلی گرم بر گرم به‌دست آمد. فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید [۲۱].

چاندرا سخار^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۴ از ماده بیولوژیکی حاصل از زیست توده گیاهی به عنوان جاذب برای حذف یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی استفاده کردند. درخت *Hemidesmusindus* جاذب گیاهی در دسترس است که معمولاً به عنوان سارساپاریلا هندی خوانده می‌شود. در شرایط بهینه غلظت اولیه فلز ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، دمای بهینه محیط ۳۰ درجه سانتیگراد، راندمان حذف ۱۰۰٪ به‌دست آمد [۲۲].

سعید و همکارانش در سال ۲۰۰۵ به بررسی حذف یون‌های فلزی در محلول‌های آبی به صورت یکی و چهارتایی (کادمیوم، مس، روی و نیکل) با استفاده از ضایعات زراعی به عنوان جاذب پرداختند. در شرایط بهینه جذب، $pH = 5$ زمان حذف ۳۰ دقیقه و ماکزیمم ظرفیت جذب برای یون‌های سرب (II)، کادمیوم (II)، روی (II)، مس (II)، نیکل (II) به ترتیب ۴۹/۹۷، ۳۹/۹۹، ۳۳/۸۱، ۲۵/۷۳ و ۱۹/۵۶ میلی گرم بر گرم به‌دست آمده است. جذب از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ^۴ تبعیت می‌نماید [۲۳].

مارتینز^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ از ساقه‌ی انگور برای حذف یون سرب (II) و کادمیوم (II) استفاده کردند. در این تحقیق اثر پارامترهای pH غلظت فلز و دما بر حذف مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه، غلظت اولیه محلول فلز سرب ۰/۹۶ میلی مول بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم در ۱۵ میلی لیتر از محلول فلز سرب $pH = 5/5$ دمای ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد، زمان حذف ۲ ساعت، ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب برای یون سرب (II) ۰/۲۴۱ میلی مول بر لیتر و برای یون کادمیوم (II) ۰/۲۴۸ میلی مول بر لیتر به‌دست آمده است. در این مطالعه جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید. همچنین جذب تابع سینتیک شبه مرتبه دوم بوده است [۲۴].

بهادر^۶ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ حذف یون سرب (II) را توسط جذب بیولوژیکی با کاربرد در فاضلاب‌های صنعت ذخیره سازی باتری مورد بررسی قرار دادند. شرایط بهینه جذب غلظت اولیه یون‌های سرب ۴/۵ میلی گرم بر لیتر، دمای ۳۰ درجه‌ی سانتیگراد و غلظت زیست توده ۱/۰ گرم بر لیتر به‌دست آمده است. حداکثر ظرفیت جذب به عنوان میکروارگانیزم ۲۴۳/۶ میلی گرم گزارش شده است [۲۵].

الاشتوخی^۷ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ به منظور حذف سرب (II) و مس (II) از محلول‌های آبی،

¹Wong

²tartaric acid($C_4H_6O_6$)

³Chandra Sekhar

⁴Freundlich

⁵Martinez

⁶Bahadir

⁷El-Ashtoukhy

پوست انار را به عنوان جاذب مورد مطالعه قرار دادند. مقدار بهینه pH برای سرب (II) و مس (II) به ترتیب برابر با $5/6$ و $5/8$ گزارش شده است. مقدار جاذب $2/5$ گرم بر لیتر، زمان حذف ۲ ساعت، دمای محیط 26 درجه سانتیگراد به دست آمده است. برای هر دو یون مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند و در نهایت برای یون سرب (II) ایزوترم لانگمویر و برای یون مس (II) ایزوترم فروندلیچ به عنوان ایزوترم برتر انتخاب شدند. فرایند جذب نیز از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌نماید [۲۶].

ویمالا و داس^۱ در سال ۲۰۰۹ برای مطالعه‌ی مقایسه‌ای بین حذف یون‌های سرب (II) و کادمیوم (II) در محلول‌های آبی از قارچ به عنوان جاذب استفاده کردند pH . بهینه برای حذف، $5/0$ و $6/0$ به ترتیب برای یون سرب (II) و یون کادمیوم (II) گزارش شده است. این در حالی است که در دمای 28 درجه سانتیگراد، ماکزیمم ظرفیت جذب برای یون سرب (II) $33/78$ میلی گرم بر گرم و برای یون کادمیوم (II) $34/96$ میلی گرم بر گرم به دست آمده است. جذب نیز از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند [۲۷]. محمد ابراهیم و همکارانش در سال ۲۰۱۰ نوعی از زباله‌های کشاورزی را با هدف حذف یون سرب (II) مورد بررسی قرار دادند. شرایط، $pH = 5/0$ بهینه دمای محیط 47 درجه سانتیگراد و ماکزیمم ظرفیت جذب $46/72$ میلی گرم بر گرم گزارش شده است. در این تحقیق مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین^۲ مورد بررسی قرار گرفتند [۲۸].

زوار موسوی و ارجمندی در سال ۲۰۱۰ روده خشک شده گوسفند به عنوان جاذب برای حذف یون‌های سرب (II)، مس (II) و آهن (II) موجود در محلول‌های آبی و پساب‌های صنعتی را مورد مطالعه قرار دادند. مدت زمان لازم برای جذب ۲ ساعت به دست آمده است. بیش‌ترین مقدار جذب در محدوده pH بین ۴ تا ۸ انجام گرفت. ظرفیت جاذب مورد مطالعه برای هر یک از یون‌های مس (II)، آهن (II) و سرب (II) به ترتیب $9/76$ ، $11/19$ و $3/01$ میلی مول به ازای هر گرم جاذب بود. نتایج تحقیق نشان داد که ایزوترم لانگمویر برای توصیف فرایند جذب مطابقت بیش‌تری با داده‌های تجربی دارد [۲۹].

ملکوتیان و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از جلبک اولوتریکس زوناتا^۳ به عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس (II)، روی (II)، سرب (II) و کادمیوم (II) استفاده کردند. طی این پژوهش نشان داده شد که میزان حذف فلزات به وسیله جاذب اولوتریکس زوناتا متفاوت است. در دمای بهینه 25 درجه سانتیگراد، pH بهینه $4/0$ برای مس و سرب pH بهینه $5/0$ برای فلزات روی و کادمیوم، زمان تماس تعادلی 60 دقیقه و مقدار جاذب $1/5$ گرم بر لیتر، میزان حذف فلزات مس (II)، روی (II)، سرب (II) و کادمیوم (II) به ترتیب $98/2$ ، 96 ، $98/4$ و $94/7$ درصد بود، که میزان حذف فلز سرب بیش‌تر از دیگر فلزات بود. بر اساس نتایج به دست آمده، جذب فلزات از مدل فروندلیچ، لانگمویر و معادله سینتیک درجه دوم تبعیت می‌نماید. پارامترهای ایزوترم نشان داد که ظرفیت جاذب در جذب فلز سرب (II) بیش‌تر است [۳۰].

آزواو^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ برای حذف یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی پوست پرتغال اصلاح نشده را مورد مطالعه قرار دادند. مطابق نتایج حاصل از این تحقیق، بیش‌ترین میزان حذف سرب در

¹Vimala and Das

²Temkin

³Ultrix Zunata

⁴Azouaou

pH ۳ تا ۴/۶ و در زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. ماکزیمم جذب جاذب ۱۱۲/۳۶ میلی گرم بر گرم گزارش شده است. فرایند جذب با ایزوترم مدل لانگمویر مطابقت بیش‌تری دارد [۳۱].

منشوری و همکارانش در سال ۲۰۱۳ حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی، از پر شتر مرغ اصلاح شده با پراکسید هیدروژن^۱ را استفاده کردند. نتایج نشان داد که حداکثر جذب سرب در پر اصلاح شده با پراکسید هیدروژن در $pH = 5/0$ زمان ۸ ساعت، مقدار پر ۰/۷ گرم و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد برای غلظت‌های ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد. داده‌های جذب به‌طور رضایت بخشی با ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر مطابقت داشتند [۳۲].

باسو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ سبوس عدس را به عنوان جاذب کم هزینه برای حذف یون سرب (II) مورد آزمایش قرار دادند. پارامترهای مختلف فیزیکی و شیمیایی برای اثرگذاری بر روند جذب بررسی شدند. $pH = 5$ و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد به عنوان پارامترهای بهینه شده گزارش شده است، حداکثر ظرفیت جذب مقدار ۸۱/۴۳ میلی گرم بر گرم به دست آمده است. فرایند جذب به خوبی توسط مدل ایزوترم لانگمویر تعبیر شده است [۳۳].

شرف الدین و همکارانش در سال ۲۰۱۶ حذف فلز سرب (II) از محلول‌های آبی توسط جاذب کربن فعال پوست نارگیل اصلاح شده با فسفریک اسید^۳ را مورد مطالعه قرار دادند. مشخصه‌یابی‌ها نشان داد که این جاذب سطح و گروه‌های عاملی بسیاری دارد. داده‌های آزمایشگاه توسط ایزوترم‌های دو پارامتری و سه پارامتری ارزیابی شد و مشخص شد که هم‌دمای لانگمویر برازش بهتری با داده‌های تجربی دارد. شرایط بهینه، $pH = 5/5$ مقدار جاذب ۱/۰ گرم بر لیتر به دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای حذف یون سرب (II) برابر ۴۹/۹۲ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۳۴].

صفی‌نژاد و همکارانش در سال ۲۰۱۷ ژئولیت مغناطیسی^۴ تهیه شده از ساقه جارو را به عنوان جاذب برای حذف موثر و همزمان یون‌های سرب (II) و کادمیوم (II) مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلفی مانند pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی، مقدار جاذب و زمان حذف مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه $pH = 5/5$ زمان حذف ۱۰ دقیقه و بیش‌ترین ظرفیت جذب جاذب برای یون سرب (II) و کادمیوم (II) برای زمانی که به تنهایی در محلول وجود دارند به ترتیب ۲۷۰/۲۷ و ۱۱۲/۳۶ میلی گرم بر گرم و برای زمانی که به صورت دوتایی وجود دارد، ۲۷۲/۷۲ و ۵۷/۹۱ میلی گرم بر گرم به دست آمده است [۳۵].

پریابراتا پال^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ برای حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی کامپوزیت ژلاتین بنتونیت^۶ را به عنوان جاذب با قابلیت استفاده مجدد مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق تاثیر زمان حذف، غلظت یون فلزی، دوز جاذب، pH محلول و بازیابی جاذب بررسی شد. ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین بررسی شدند. که ایزوترم جذب با مدل لانگمویر در مقایسه با دو مدل دیگر با ماکزیمم

¹Hydrogen peroxide (H_2O_2)

²Basu

³Phosphoric acid (H_3PO_4)

⁴Magnetic Zeolite

⁵Priyabrata Pal

⁶Gelatin-bentonite

جذب جاذب ۴۷/۱۶۹ میلی گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و $pH = 5/34$ به عنوان مدل مناسب‌تر مطرح شده است. همچنین سینتیک از مدل شبه مرتبه اول تبعیت می‌نماید [۳۶]. خوشسنگ و غفاری‌منش در سال ۲۰۱۸ حذف سریع یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی، توسط پسماند گل زعفران به عنوان یک جاذب زیستی سبز را مورد مطالعه قرار دادند. تاثیر برخی از پارامترهای مهم مانند pH محلول، غلظت اولیه، روش اختلاط و زمان حذف مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط بهینه، $pH = 6/0$ دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، ماکزیمم جذب جاذب در زمان جذب ۹ دقیقه ۳۶/۹۷ میلی گرم بر گرم و ۴۵/۶۲ میلی گرم بر گرم برای زمانی که به ترتیب با روش اولتراسونیک و شیکر همزده به‌دست آمده است [۳۷].

اشرفی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ حذف همزمان سرب و متیلن آبی از محلول‌های آبی توسط کربوکسیلیک اسید کاربردی پوست گردو و بهینه سازی با روش چند متغیره را مورد مطالعه قرار دادند. شرایط بهینه، $pH = 4/3$ دمای محیط ۲۲/۵ درجه سانتیگراد، ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب ۱۰۰/۴ و ۵۵/۸ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای یون‌های سرب (II) و متیلن آبی به‌دست آمده است. تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیک نشان داد که با توجه به سینتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول مناسب تر است [۳۸].

چن^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ پلی اتیلن آمین^۲ میکرو متخلخل^۳ با حذف یون‌سرب (II) از محلول‌های آبی به عنوان جاذب بسیار کارآمد مورد مطالعه قرار گرفت. در شرایط بهینه $pH = 6$ دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد، مقدار جاذب برابر ۱ گرم بر لیتر و ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب ۲۵۰/۰ میلی گرم بر گرم به‌دست آمده است. جذب از ایزوترم مدل لانگمویر تبعیت می‌نماید [۳۹].

اشرفی و همکارانش در سال ۲۰۱۹ از شبکه مصنوعی^۴ و رگرسیون خطی^۵ چندگانه برای مدل‌سازی جذب یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی بر روی پوسته گردو اصلاح شده استفاده کردند. عملکرد جاذب اصلاح شده برای حذف یون سرب (II) مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های حاصل از آنالیز نشان می‌دهند ایزوترم مدل لانگمویر با فرایند جذب مطابقت بیشتری دارد. شرایط بهینه، $pH = 5/5$ دمای ۲۹۸ درجه کلون، مقدار جاذب اصلاح شده ۰/۸ گرم بر لیتر و ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب ۱۹۲/۰ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۴۰].

حذف یون‌های سرب (II) و مس (II) از محلول‌های آبی با نانو الیاف چوب غنی از لیگنین سولفاته شده به عنوان جاذب با کارایی بالا، توسط سیروپیچ و ویسانکو^۶ در سال ۲۰۲۰ مورد مطالعه قرار گرفت. pH بهینه برای حذف یون سرب (II) و مس (II) به ترتیب برابر ۳/۵ و ۴ به‌دست آمده است. در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب برای یون‌های سرب (II) و مس (II) به ترتیب برابر با ۱/۶ و ۷/۵ میلی مول بر گرم به‌دست آمد [۴۱].

¹Chen²polyethyleneimine³microporous⁴neural network⁵multiple linear regression⁶Sirviö and Visanko

۶-۱ کاربرد مخروط کاج

ثابت شده است که جذب به عنوان یک روش عالی برای تصفیه پساب‌های زباله‌های صنعتی استفاده می‌شود، از جمله مزایای قابل توجه روش جذب می‌توان به کم هزینه بودن، در دسترس بودن، عملکرد آسان روش اشاره نمود. جذب زیستی فلزات سنگین از محلول‌های آبی فرایندی نسبتاً جدیدی است که در حذف آلاینده‌ها از پساب‌های آبی بسیار امیدوارکننده می‌باشد. مهمترین مزایای فن آوری جذب زیستی، موثر بودن در کاهش غلظت یون‌های فلزات سنگین تا سطح بسیار پایین و ارزان بودن مواد جاذب زیستی است. حذف یون‌های فلزات سنگین با استفاده از ضایعات کشاورزی مانند: برگ چای، پوسته فندق، پوست بادام زمینی، پوسته نارگیل، مواد سلولزی اصلاح شده، پوسته برنج، ضایعات سیب، سوزن کاج، ساقه آفتابگردان اصلاح شده و محصولات جانبی مختلف کشاورزی مورد بررسی و استفاده قرار گرفت، جذب زیستی فلز بر روی زباله‌های کشاورزی فرایند نسبتاً پیچیده‌ای است که تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار می‌گیرد، مکانیسم‌های درگیر در فرایند جذب زیستی شامل جذب شیمیایی، کمپلکس، جذب - کمپلکس در سطح و منافذ، تبادل یونی، تراکم هیدروکسید فلزات سنگین بر روی سطح، جذب سطحی است [۴۲]. در پروژه حاضر برای اولین بار از مخروط کاج اصلاح شده با ایزوپروپیلیدین مالونات^۱ (ملدراک اسید^۲) به منظور حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. با مطالعات انجام شده می‌توان به کاربرد مخروط کاج اصلاح شده با استفاده از بتا سیکلودکسترین^۳ در جذب رقابتی مخلوط رنگی سه‌تایی سافرانین او^۴، سبز درخشان^۵ و متیلن بلو^۶ اشاره نمود [۴۳]. همچنین مطالعات دیگری به منظور حذف فلزات مانند مس و سرب، توسط دیگر محققان انجام شده است [۴۴]. یانگ و همکارانش برای اولین بار فعالیت آنتی اکسیدان اسانس روغنی به‌دست آمده از مخروط کاج را مورد مطالعه قرار دادند [۴۵]. همچنین آرد مخروط کاج به عنوان یک منبع تقویت کننده برای کامپوزیت‌های ترمو پلاستیک به‌کار گرفته شد [۴۶]. محمد در پروژه خود، اثرات نانو ذرات خاکستر مخروط کاج بر ویژگی‌های بتن سازه‌های آبی را مورد مطالعه قرار داده است [۴۷]. همچنین خاصیت رسانا بودن کربن مشتق شده از مخروط کاج به عنوان جاذب زیستی تجدید پذیر مورد بررسی قرار گرفته است [۴۸].

¹ Isopropylidene malonate

² Meldrum acid

³ β -cyclodextrin

⁴ Safranin O

⁵ Brilliant green

⁶ Methylene blue

فصل ۲

تئوری

۱-۲ جذب سطحی

با توجه به این موضوع که استفاده از فرآیند جذب سطحی قدمتی چند هزار ساله دارد، اما مطالعه‌های مربوط به چگونگی جذب و فرآیند انتقال مواد جذب‌شونده بر روی جاذب و سرعت جذب، برای اولین بار در سال ۱۷۷۳ میلادی توسط شل^۱، برای جذب گازها و سپس در سال ۱۷۸۵ میلادی به‌وسیله لوویتس^۲ برای حذف مواد محلول در مایعات انجام شد [۹].

در سال‌های اخیر اثر پدیده جذب سطحی در فرآیندهای فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی نمایان شده است بخصوص بر روی جامدات کاربرد زیادی در تصفیه آب و فاضلاب دارد. جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب جامد منتقل می‌گردد. جذب سطحی را می‌توان تمایل مولکول‌های فاز سیال برای چسبیدن به سطح جامد جاذب عنوان نمود. در فرآیند جذب سطحی معمولاً از جاذب متخلخل استفاده می‌کنند. که این نوع ساختار منافذ بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند. به عبارت دیگر جذب سطحی فقط به سطح خارجی جاذب محدود نمی‌شود. هر چقدر سطح جاذب افزایش یابد، مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد.

در فرآیند جذب سطحی از قابلیت بعضی از مواد موجود بر سطح جاذب استفاده می‌شود. عامل اساسی در سیستم جذب، جاذب است. جذب سطحی بر پایه‌ی جاذب تعریف می‌گردد. در گذشته استفاده از

¹Scheele

²Luvits

جاذب‌ها بر مبنای سعی و خطا استوار بوده که با انجام آزمایش کیفیت آن‌ها اندازه‌گیری می‌شد، اما امروزه در بررسی‌های انجام شده از لحاظ علمی ساختار منافذ و تخلخل و انرژی‌های سطحی و دیگر پارامترهای یک جاذب را از پیش تعیین و بر مبنای آن جاذب را استفاده می‌کنند [۹].

۱-۱-۲ اساس پدیده جذب سطحی

پدیده جذب سطحی، یک پدیده کاملاً اختصاصی است که از جذب انتخابی گونه‌ها روی سطح یک بستر جامد نتیجه می‌شود. هنوز هم مکانیسم آن به خوبی مشخص نیست ولی آن را به تشکیل شدن یک فاز جدید در فصل مشترک یک سیستم دو فازی نسبت می‌دهند [۴۹]. می‌توان عنوان کرد، لازمه انجام این فرآیند تماس دو فاز با یکدیگر است. فاز اول که جزئی از آن یا اجزایی از آن جدا شده و به سمت فاز دوم حرکت می‌کند، سیال (مایع یا گاز) است، و فاز دوم که جزء یا اجزایی بر روی سطح آن جمع می‌شوند، می‌توانند به یکی از دو حالت مایع و یا جامد باشند. چنانچه فرآیند جذب بر روی سطح یک جسم مایع انجام شود، آن را جذب بر روی مایع و چنانچه بر روی سطح یک جسم جامد انجام گیرد، آن را جذب بر روی سطح جامد گویند. ماده جذب شده را جذب‌شونده و ماده‌ای که جذب‌شونده، بر روی آن قرار می‌گیرد را جاذب می‌نامند. حرکت جزء از فاز سیال و تجمع و تلفیظ آن بر روی سطح جامد تا زمانی ادامه می‌یابد که دو فاز از نقطه نظر آن جزء در تعادل قرار گیرند و از زمان تعادل به بعد عمل جذب متوقف می‌گردد. این پدیده برای خالص سازی در سیستم‌های گاز و مایع به صورت صنعتی و برای سیستم‌های تصفیه آب و فاضلاب و برطرف کردن آلودگی هوا مورد استفاده قرار می‌گیرد. پدیده جذب سطحی به علت خواص موجود بر روی سطح جامد صورت می‌گیرد. دو عامل ذیل منشا این خواص هستند.

۱- پدیده ناپیوستگی: این پدیده وجود تفاوت در خواص بین سطح جاذب و بقیه جاذب و یا به عبارت دیگر شبیه نبودن اتم‌های سطح جاذب و اتم‌های توده جاذب را مطرح می‌کند.

۲- اتم‌های سطح جامد غیراشباع: به بیان ساده می‌توان اینگونه توضیح داد که، در زیر سطح اتم‌های جامد با اتم‌های مجاور، پیوند سطحی ایجاد کرده است، اما در سطح اتم‌ها از بالا آزاد هستند و قابلیت ایجاد پیوند با مولکول‌های دیگر را دارند. از این رو یک حالت تمایل برای رسیدن به حالت اشباع در مولکول‌های سطح وجود دارد. بنابراین خاصیت جذب سطحی در آن ایجاد می‌شود [۹].

۲-۱-۲ مکانیسم جذب

سه مرحله مهم مشخص کننده سرعت جذب سطحی بر پایه‌ی مدل بریج^۱ به صورت زیر بیان می‌شود:

۱- حرکت گونه جذب‌شونده از بطن محلول به سمت سطح جاذب

۲- نفوذ حل‌شونده به سطح جاذب

۳- جذب سطحی حل‌شونده بر روی سطح درونی منافذ جاذب

^۱ Brij

جذب مولکول‌های حل‌شونده بر روی سطح درونی تقریباً سریع اتفاق می‌افتد. در نتیجه تأثیر کمی روی سرعت واکنش کلی دارد. انتقال حل‌شونده از توده محلول به سمت سیال اطراف یک ذره می‌تواند به کندی انجام شود. این مورد نیز به علت حرکت دائمی سیال به طرف سطح تعدیل می‌شود. از طرفی نفوذ حل‌شونده در سطح جاذب ممکن است به آرامی اتفاق بیفتد و منجر به کند شدن سرعت جذب شود. جذب مواد روی ماده جامد ناشی از نیروی جاذبه بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب است. مکانیسم و نیروهای خاصی که سبب جذب ماده حل‌شده روی سطح جاذب می‌شوند، می‌توانند فیزیکی و شیمیایی باشند [۵۰].

۳-۱-۲ انواع جذب سطحی

پدیده جذب سطحی به طور کلی به سه دسته جذب سطحی فیزیکی، جذب سطحی شیمیایی و جذب سطحی یونی تقسیم نمود [۹].

۱-۳-۱-۲ جذب سطحی فیزیکی یا واندروالس

این پدیده یک فرایند برگشت‌پذیر است که بر اساس نیروهای جاذبه بین مولکول‌های جامد و ماده جذب شده انجام می‌شود. جذب سطحی فیزیکی به دلیل وجود نیروهای واندروالسی است. که نیروی بسیار ضعیفی است که دو مولکول را به همدیگر جذب می‌کند. اما این نیرو تبادل الکترون و تشکیل پیوند شیمیایی را شامل نمی‌شود. این نیروی فیزیکی بسیار ضعیف است. برای مثال وقتی نیروی جاذبه بین یک جامد و یک گاز بیش‌تر از نیروهای بین مولکول‌های گاز باشد، گاز روی سطح جامد جمع و متراکم می‌شود. ماده جذب شده در شبکه کریستالی جامد نفوذ نمی‌کند و در آن حل نمی‌شود، بلکه در سطح باقی می‌ماند [۹].

۲-۳-۱-۲ جذب سطحی شیمیایی یا فعال شده

جذب شیمیایی یا جذب شیمیایی فعال شده نتیجه برهمکنش شیمیایی جامد و ماده جذب شده است. قدرت پیوند شیمیایی حاصل به‌طور قابل توجهی در حالات مختلف تغییر می‌کند و شناسایی ترکیبات شیمیایی عملاً مشکل است ولی نیروهای چسبندگی به‌طور معمول بیش‌تر از آن چیزی است که در جذب فیزیکی وجود دارد. این پیوند شیمیایی قوی است و حدود ۱۰۰ برابر جذب فیزیکی انرژی جذب دارد. حرارت آزاد شده در جذب شیمیایی زیاد و در حدود حرارت یک واکنش شیمیایی است. این نوع برهمکنش در اکثر مواقع برگشت‌ناپذیر است و با دفع و جداسازی اولیه ماده جذب شده تغییر شیمیایی در آن مشاهده می‌شود. برای یک ماده در دمای کم ممکن است جذب فیزیکی و در دمای زیاد جذب شیمیایی رخ دهد و هر دو پدیده نیز ممکن است در یک زمان اتفاق بیافتد [۹].

از اختلاف بین جذب سطحی شیمیایی و فیزیکی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

✓ در جذب سطحی فیزیکی نیروهای ضعیف واندروالس، باعث جذب می‌شوند ولی در جذب سطحی شیمیایی، پیوندهای شیمیایی موجب انجام عمل جذب می‌شوند.

۷. آنتالپی جذب سطحی فیزیکی کمتر از آنتالپی جذب سطحی شیمیایی است.

۷. جذب سطحی فیزیکی به صورت چند لایه صورت می گیرد ولی جذب سطحی شیمیایی حداکثر به یک لایه منتهی می شود [۵۱].

۲-۳-۱-۲ جذب سطحی یونی

این پدیده نتیجه نیروی جاذبه الکتریکی بین جزء جذب شونده و جسم جاذب است. در این حالت یون های یک جزء در نتیجه نیروی جاذبه الکترواستاتیکی نسبت به مناطق باردار موجود بر روی سطح جامد به سطح نزدیک شده و در آن جا جمع می شوند. در این پدیده بار مناطق باردار سطح جامد از نظر علامت مخالف بار جزء جذب شونده است و به این ترتیب می توان چنین نتیجه گیری کرد که هرچه بار یون جذب شونده بیش تر باشد با شدت بیش تری جذب سطح جسم جامد خواهد شد. در مورد یون هایی که بار یکسان دارند می توان ساختار منافذ موجود بر روی سطح جسم جاذب را عامل جذب سطحی مطرح کرد [۹].

۲-۲ جذب

جاذب جزئی است که بر سطح آن جذب انجام می شود. می توان جذب را یک فرایند عمومی تلقی کرد چرا که تمام جامدها، گازها و بخارات قابلیت جذب را دارند، ولی در اهداف صنعتی تنها بعضی جامدات ظرفیت جذب لازم را دارند. وجود سطح زیاد در واحد جرم برای جاذب های با کارایی بالا، ضروری است. از ویژگی های مهم جاذب های مورد استفاده می توان به مواردی مانند ظرفیت جذب، گزینش پذیری، قابلیت بازیابی، سازگاری با محیط زیست و به صرفه بودن از نظر اقتصادی اشاره کرد [۵۲].

۲-۲-۱ انواع جاذب

امروزه بسیاری از سامانه های تجاری از کربن فعال به عنوان یک جاذب با توانایی عالی جذب با هدف حذف آلاینده ها از فاضلاب ها استفاده می کنند. جذب سطحی به وسیله کربن فعال توسط آژانس حفاظت از محیط زیست به عنوان یکی از مؤثرترین روش های موجود معرفی شده است. کربن فعال به دلیل خصوصیات ساختاری و بافت متخلخل، دارای سطح ویژه بالایی است و همچنین به دلیل طبیعت شیمیایی این ماده به آسانی قابلیت اصلاح شیمیایی جهت افزایش خواصش را داراست. اما این ماده در کنار مزایای بسیار خوب، معایبی مانند قیمت نسبتاً بالا نسبت به سایر جاذب ها، غیر انتخابی بودن و غیر مؤثر بودن در برابر رنگ های پراکنده را نیز دارا است. احیا مجدد کربن فعال و قیمت بالای احیا، آسان نبودن عمل احیا و کاهش میزان جذب بعد از استفاده مجدد، از جمله دیگر معایبی است که می توان به آن ها اشاره کرد. با این حال، با توجه به معایب مطرح شده، استفاده گسترده از این ماده محدود شده است. به همین دلیل به منظور تصفیه پساب ها تلاش های بسیاری بر روی جاذب های جایگزین ارزان قیمت انجام شده است. توجهات به سمت

جامدات طبیعی مختلفی است که قادرند آلودگی‌ها را از پساب با حداقل قیمت بزدایند. قیمت مناسب یکی از مهم‌ترین پارامترهای انتخاب جاذب‌ها است. از جمله این جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی می‌توان به مواد معدنی رسی (بنتونیت^۱، کائولین^۲، گل قرمز^۳ و موارد دیگر) زئولیت‌ها^۴، مواد سیلیسی (آلونیت^۵، پرلیت^۶، پومیس^۷ و غیره) ضایعات کشاورزی (پوست گردو، تفاله نیشکر، سیوس برنج، پوست نارگیل و غیره)، مواد زائد صنعتی، جاذب‌های زیستی (کیتوسان^۸ خز و موارد دیگر) و موادی از این دست اشاره نمود [۵۲]. در ادامه بعضی از جاذب‌های ارزان قیمت بطور خلاصه معرفی می‌شوند:

۲-۱-۲-۲ ضایعات کشاورزی

استفاده از برخی محصولات کشاورزی به‌خصوص گونه‌های دارای سلولز، به عنوان جاذب کارایی بالایی در جذب آلاینده‌ها دارند. اجزای پایه‌ای تشکیل‌دهنده ضایعات کشاورزی شامل همی سلولز^۹، لیگنین^{۱۰}، لیپیدها^{۱۱}، پروتئین‌ها، قندهای ساده، آب، هیدروکربن‌ها و نشاسته دارای انواع گروه‌های فعال می‌باشند. ضایعات کشاورزی که به علت وجود ترکیبات شیمیایی منحصر به فرد، فراوانی و در دسترس بودن، ماهیت تجدیدپذیری و همچنین قیمت پایین آنها، اقتصادی و دوستدار محیط زیست هستند، گزینه مناسبی جهت استفاده برای تصفیه آب و پساب به حساب می‌آیند. ضایعات کشاورزی به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت راه حل امید بخشی برای مشکلات زیست‌محیطی و همچنین کاهش هزینه‌ها مطرح می‌شوند. در چند دهه گذشته ضایعات مختلف کشاورزی به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برخی از آنها شامل پوست و یا هسته میوه‌هایی همچون دانه‌های آجیلی، بادام زمینی، ضایعات زیتون، بادام، هسته زردآلو و گیلان؛ ضایعات حاصل از تولید غلات از جمله برنج، ذرت، همچنین نیشکر و خاکه الیاف نارگیل می‌باشند. این ضایعات کشاورزی یا به صورت خام و یا پس از اصلاحات شیمیایی یا فیزیکی به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵۳].

۲-۱-۲-۲ ضایعات صنعتی

امروزه فعالیت‌های صنعتی به دلیل تولید محصولات جانبی، حجم زیادی از پسماندهای جامد را ایجاد می‌کنند. با این که بعضی از آنها بازیافت می‌شوند، باقی مانده آنها دفن می‌گردند. در نتیجه، با توجه به دسترسی تقریباً رایگان و مشکلات عدیده در دفع، توان استفاده دوباره از این پسماندها در فرآیندهای جذب

¹Bentonite

²Kaolin

³Red Mud

⁴Zeolite

⁵Alunite

⁶Perlite

⁷Pumice

⁸Chitosan

⁹Hemicellulose

¹⁰Lignin

¹¹Lipid

سطحی به عنوان یک راه حل غیرقابل صرف نظر مطرح می شود. امروزه کاربرد بعضی از ضایعات صنعتی، بدون اصلاح و یا با ایجاد اصلاحات در آنها، به عنوان جاذب هایی برای حذف آلاینده ها از پساب ها مورد بررسی قرار گرفته اند. به طور عمومی ضایعات صنعتی را می توان به دسته های زیر طبقه بندی کرد:

✓ خاکستر بادی^۱

✓ ضایعات صنایع فولاد

✓ ضایعات صنایع آلومینیوم

✓ پسماند صنایع کود شیمیایی

✓ سایر ضایعات صنعتی مثل ضایعات صنایع چرم سازی و کاغذ سازی

خاکستر بادی پسماند جامدی است که در فرآیندهای احتراق تولید می شود. استفاده اصلی آن در راه سازی، آجر سازی، سیمان و غیره است. درصد بالای آلومینا و سیلیکا موجود در خاکستر بادی باعث می شود گزینه خوبی برای استفاده وسیع به عنوان یک جاذب ارزان قیمت باشد. در میان ضایعات صنایع فولاد، سرباره حاصل از کوره ذوب آهن، لجن ها و خاکه ها بیشترین استفاده را به عنوان جاذب داشته اند. در مورد ضایعات صنایع آلومینیوم، گل سرخ بیشترین اهمیت را دارد. گل سرخ یک ماده زائد است که طی تولید آلومینا و همزمان با شستن بوکسیت با سود سوزآور حاصل می شود. سمیت و طبیعت کلونیدی گل سرخ از آن یک آلاینده خطرناک می سازد. تا به حال از گل سرخ در ساخت آجر گل سرخ، به عنوان فیلتر در ساختن راه آسفالته، تولید آهن و به عنوان منبع مواد معدنی گوناگون استفاده شده است. از همه مهم تر، با توجه به توانایی تصفیه رنگ قرمز کنگو از محلول های آبی، پس از پیش تصفیه، گل سرخ می تواند در تصفیه فاضلاب به کار گرفته شود. صنایع کود شیمیایی تعدادی محصولات جانبی در مقادیر زیاد تولید می کنند که مشکلات دفع آنها جدی است و باعث تخریب محیط زیست اطرافشان می شوند [۵۴].

۲-۱-۲-۲ لجن

در سال های اخیر، تعداد زیادی جاذب برگرفته از لجن فاضلاب برای حذف آلاینده ها از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته اند. جاذب های برپایه لجن فاضلاب از طریق روش های شیمیایی فعال - سازی مختلفی، تولید می شوند و برای جذب فنول ها، فلزات و رنگ ها از پساب ها مورد استفاده قرار می گیرند. اوترو^۲ و همکارانش کارایی جاذب هایی که از لجن فاضلاب تولید می شوند را در حذف آلاینده های آلی بررسی کرده اند [۵۴].

۲-۱-۲-۲ مواد دریایی

جاذب های بر پایه مواد دریایی عبارتند از: ۱- کیتوسان و ضایعات حاصل از فرآوری غذاهای دریایی، ۲- خزہ تورب^۳ و ۳- جلبک ها و گیاهان دریایی. کیتین^۴ با محیط زیست سازگار بوده و به علت فراوانی

^۱Fly Ash

^۲Otero (2003)

^۳Peat Moss

^۴Chitin

صرفه اقتصادی دارد. بر اساس تحقیقات علی^۱ و همکارانش [۵۵]، سالانه بیش از ۱۳۶۲ میلیون تن کیتین از طریق صید خرچنگ‌ها در دسترس است. کیتوسان که یک واحد تشکیل دهنده گلوکزآمین^۲ است (ساکارید^۳ و یک واحد کیتوسان) که پلی‌ساکارید^۴ نام دارد، یک مشتق تصفیه شده کیتین می‌باشد که به روش شیمیایی از کیتین تهیه می‌شود. کیتوسان در دیواره سلولی بعضی قارچ‌های سنجاقی کپک‌سانان یافت می‌شود که جاذب توانمندی است. خزّه تورب ماده خاک مانند پیچیده‌ای دارای مواد آلی تجزیه شده است و بیشتر از لیگنین و سلولز تشکیل می‌شود. این مواد تشکیل‌دهنده، به‌خصوص لیگنین، دارای گروه‌های عاملی قطبی هستند که می‌توانند در پیوندهای شیمیایی شرکت کنند. به علت این خواص، خزّه تورب ظرفیت بالای کاتیونی دارد و می‌تواند برای جذب سطحی بسیاری از آلاینده‌ها استفاده شود. جلبک قهوه‌ای، نمونه‌ای از گیاهان و جلبک‌های دریایی است که خواص تبادل یونی منحصر به فردی به‌علت دارابودن پلی‌ساکارید دارد. به گزارش علی و همکاران در سال ۲۰۱۲ جلبک‌ها با اصلاح سطحی به طریق اتصالات عرضی، از پایداری و خصوصیات مکانیکی بهتری برخوردار می‌شوند [۵۴].

۵-۱-۲-۲ خاک و محتویات آن

رس، زئولیت‌ها، رسوب‌ها، خاک و سنگ‌های معدنی در این دسته‌بندی قرار می‌گیرند. توانایی جذب خاک رس بستگی به بار منفی موجود در ساختار دانه‌های ریز سیلیکات دارد. این بار منفی می‌تواند توسط جذب کاتیون‌هایی مثل رنگ‌ها خنثی شود. به‌علاوه، سطح مؤثر بالای خاک رس، بعضاً تا ۸۰۰ متر مربع بر گرم، در ظرفیت بالای جذب سطحی آن تأثیرگذار است. همچنین خاک رس در راستای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب قابلیت اصلاح سطحی را هم دارد. زئولیت‌ها سیلیکات‌های طبیعی هستند که می‌توان آنها را به‌صورت مصنوعی هم تولید انبوه نمود. خصوصیات جذب سطحی زئولیت به توانایی جابجایی یونی آنها وابسته است. شن، رسوب و خاک نیز می‌توانند برای حذف آلاینده‌های آلی از آب استفاده شوند. خاک‌ها برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی از طریق جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مطالعات زیادی توانایی آنها در حذف سموم کشاورزی و ترکیبات فنولیک را به اثبات رسانده است. سنگ‌های معدنی هم در زمینه‌ی حذف آلاینده‌های آلی به طریق جذب سطحی توانا ظاهر شده‌اند [۵۴].

۳-۲ خواص شیمیایی ضایعات کشاورزی

اصطلاح زیست توده اشاره دارد به چوب، محصولات چوبی با دوره‌های زراعی کوتاه، پسماند زراعی، پسماند چوب، باگاس، ضایعات صنعتی، زباله‌های کاغذی، خاک اره، بایوسولیدها^۵، علف‌ها، ضایعات فرآوری غذایی، گیاهان دریایی و مواد دیگر از این قبیل گفته می‌شود. زیست توده در واقع اصطلاح ساده‌تری است

¹Ali

²Glucosamine

³Saccharide

⁴Polysaccharide

⁵Biosolids

برای اطلاق به هر آنچه از گیاهان، درختان، محصولات کشاورزی و جلبک‌ها مشتق می‌شود. سلولز و همی‌سلولزها دو دسته بزرگ از کربوهیدرات‌ها هستند که ارزش منحصر به فردی دارند. لیگنین‌ها شامل مولکول‌های غیر قندی هستند. سلولز یک پلی‌مر جالب توجه تماماً ارگانیک است که منحصراً از واحدهای قند پیوسته در یک زنجیره پلیمری بزرگ تشکیل می‌شود. دسته‌های زنجیره‌های خطی سلولز در جهت طولی ایجاد یک میکروفیبریل^۱ می‌دهند که ساختار دیواره سلولی را تشکیل می‌دهند. سلولز در اکثر حلال‌ها انحلال ناپذیر است و نسبت به اسید و هیدرولیز آنزیمی واکنش پذیری کمی نشان می‌دهد. برخلاف سلولز، همی‌سلولزها از واحدهای مونوساکارید گوناگونی تشکیل می‌شوند. علاوه بر آن، زنجیره‌های پلیمری همی‌سلولزها شاخه‌های کوتاه دارند و آمورفی هستند. به دلیل همین مورفولوژی آمورفی، همی‌سلولزها به مقدار کمی در آب انحلال‌پذیر هستند.

لیگنین‌ها، پلیمرهای ترکیبات آروماتیک هستند. استفاده آنها در ایجاد استحکام ساختاری، آب‌بندی سیستم انتقال آب از ریشه به برگها، و حفاظت از گیاه در برابر تخریب است. لیگنین یک ماکرومولکول است که از آلکیل فنول‌ها تشکیل می‌شود و ساختاری پیچیده سه بعدی دارد. لیگنین در چوب‌های سخت با زایلان‌ها و در چوب‌های نرم با گالاکتوگلوکومان‌ها^۲ پیوند کوالانسی دارد. واحدهای شیمیایی پایه فیل‌پروپان در لیگنین (در اصل سیرینگیل^۳، گوایاسیل^۴ و پی‌هیدروکسی فنول) توسط مجموعه‌ای از پیوندها به هم متصل شده اند که تشکیل یک ماتریکس پیچیده می‌دهند. این ماتریکس شامل گروه‌های عاملی گوناگونی مثل هیدروکسیل، متوکسیل و کربونیل است که موجب قطبیت بالای مولکول لیگنین می‌شود [۵۹].

۴-۲ اصلاح سطح جاذب

از معایب ذکر شده برای جاذب‌های اصلاح نشده حاصل از دورریزهای کشاورزی می‌توان به ظرفیت جذب کم آنها و اینکه این نوع از جاذب‌ها ترکیبات آلی زیادی را در هنگام انجام آزمایش از خود ازاد می‌کنند که در روند جذب بسیار موثر است اشاره کرد. بنابر نکات ذکر شده بر اصلاح جاذب‌های حاصل از ضایعات کشاورزی با هدف بالا بردن بازده حذف مواد آلی محلول، فلزات سنگین و رنگ به عنوان آلاینده تاکید می‌شود.

روش‌های اصلاح و آماده‌سازی شامل اصلاح فیزیکی، اصلاح شیمیایی و سایر روش‌ها می‌شود. اصلاح‌های فیزیکی معمولاً ساده و ارزان قیمت هستند، اما به دلیل اثر گذاری کم آنها، زیاد مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. در مقابل اصلاح شیمیایی علاوه بر داشتن روش ساده انجام، دارای اثرگذاری بالا نیز هستند. در این روش بازها، اسیدهای آلی و معدنی، عوامل اکسنده، ترکیبات آلی و موارد دیگر به عنوان عوامل اصلاح کننده معرفی می‌شوند، که بازها و اسیدها بیشترین موارد مصرف را دارند. از روش‌های دیگر اصلاح می‌توان

¹Microfibril

²Galactoglucomannans

³Syringyl

⁴Guaiacyl

به بهبود گروه‌های پیوندی، حذف گروه‌های غیر پیوندی و پلیمریزاسیون اشاره کرد. با توجه به تاثیرات اصلاحات شیمیایی، منابع مطالعاتی بیان کردند که جاذبه‌های ضایعات کشاورزی که اصلاح شیمیایی شده‌اند ظرفیت جذب بهتری نسبت به شکل اصلاح‌نشده خودشان نشان دادند. این نتیجه می‌تواند به تعداد بیشتر مکان‌های جذبی، توانایی بهتر تبادل یون و تشکیل گروه‌های عاملی جدید نسبت داده شود. اصلاح شیمیایی می‌تواند ظرفیت جذب جاذبه‌های ضایعات کشاورزی را به مقادیر مختلفی بهبود بخشد. بازها به‌عنوان عوامل اصلاح‌کننده تاثیرگذاری شناخته شده‌اند. موسی^۱ و همکارانش [۵۶] گزارش کردند که در میان عوامل بهبود دهنده شیمیایی مختلف، سدیم‌هیدروکسید بیشترین درصد حذف را داشته است. آن‌ها این نتیجه را این‌گونه توصیف کردند که اصلاح با سدیم‌هیدروکسید باعث تبدیل متیل استرها به‌عنوان گروه‌های ساکن، به لیگاندهای کربوکسیلات می‌شود. کارایی اسیدهای معدنی مختلف در اصلاح جاذبه‌های ضایعات کشاورزی توسط محققان بسیاری تایید شده است. آنها این بهبودی را ناشی از افزایش سطح جاذب می‌دانند و به این نتیجه دست یافتند که در میان عوامل بهبود دهنده شیمیایی، اسید سولفوریک باعث ایجاد بیشترین ظرفیت جذب شده‌است. آنها معتقدند که اصلاح با اسید سولفوریک باعث ایجاد بار منفی روی سطح زیست توده، افزایش سطح و تخلخل زیست توده می‌شود. در برخی موارد مواد آلی به‌عنوان عوامل بهبود دهنده استفاده شده و باعث افزایش ظرفیت جذب جاذبه‌های ضایعات کشاورزی شده‌است [۵۷].

۲-۵ عوامل موثر بر جذب آلاینده‌ها

در بررسی جذب سطحی بایستی به چندین پارامتر توجه ویژه داشت که از جمله آنها می‌توان به مقدار جاذب استفاده شده، pH اولیه محلول، زمان تماس، غلظت اولیه محلول آلاینده، اندازه ذرات جاذب و دما اشاره کرد. چرا که به کارگیری این پارامترها در توسعه مقیاس صنعتی بسیار موثر است. به این دلیل توضیح مختصری در ارتباط با این عوامل ذکر شده است.

۲-۵-۱ اندازه مولکول‌های جزء جذب سطحی شونده

مولکول جذب شونده در مسیر خود برای جذب کامل (تکمیل جذب) روی جاذب باید از سوراخ‌های بسیار ریز موجود بر روی سطح جسم جاذب عبور کند. بنابراین اندازه مولکولی جزء جذب شونده نقش عمده‌ای در سرعت و میزان انجام فرایند جذب سطحی دارد [۵۸].

۲-۵-۲ ماهیت ماده جذب شونده

در فرایند جذب سطحی یک مسئله مهم انحلال پذیری ماده حل‌شونده است که تا حد زیادی تعادل جذب سطحی را کنترل می‌کند. به طور کلی رابطه معکوس بین مقدار ماده جذب سطحی شده و انحلال‌پذیری آن در حلال وجود دارد که این رابطه با قانون لاندلیوس بیان می‌شود [۵۰].

¹ Mosa

۲-۵-۳ ماهیت جاذب

خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب می‌تواند بر روی ظرفیت و سرعت جذب سطحی تاثیر بگذارد. همچنین ماهیت سطح جاذبی که در فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد عامل مهمی در تعیین میزان جذب گونه جذب شونده است. جاذب‌ها با توجه به ماهیت سطح در یکی از سه دسته زیر قرار می‌گیرند: ۱- سطوح غیر قطبی و آب‌گریز: جذب سطحی روی سطح غیر قطبی در نتیجه بر همکنش‌های نیروی غیر قطبی روی می‌دهد. ۲- سطوح قطبی و بدون بار: سطوح قطبی بدون بار شامل بسیاری از مواد پلیمری مانند پلی استرها، پلی آمیدها و پلی آکریلات و همچنین مواد طبیعی مانند کتان هستند. مکانیزم جذب سطحی روی چنین سطوحی به دلیل وجود نیروهای مختلف بسیار پیچیده‌تر از سطوح غیر قطبی است. نیروهای موجود در سطوح قطبی شامل بر هم کنش‌های دوقطبی- دوقطبی، پیوندهای هیدروژنی و سایر برهمکنش‌های اسید- باز می‌باشند. ۳- سطوح دارای بار الکتریکی قوی: این نوع سطوح به دلایل مختلف پیچیده‌ترین نوع سطوح هستند. جذب سطحی در این مورد شامل بر همکنش‌های بار-بار خواهد بود که به شرایط خارجی از جمله pH بسیار حساس است. موادی که دارای سطوح باردار هستند شامل اغلب نمک‌ها و اکسیدهای معدنی (سیلس‌ها، آلومینا، تیتانیا و غیره)، هالیدهای نقره‌ای و بسیاری از سطوح طبیعی مانند پروتئین‌ها و سلولزها از جمله مواد با سطح باردار می‌باشند [۵۹].

۲-۵-۴ اثر مقدار جاذب

یکی از پارامترهایی که در فرایند جذب سطحی بسیار حائز اهمیت است مقدار جاذب است که در تعیین ظرفیت جذب یک جاذب برای مقدار مشخصی از جاذب در شرایط آزمایشگاهی کمک می‌کند. با افزایش مقدار جاذب درصد راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد، این پدیده را می‌توان به افزایش تعداد مکان‌های فعال شده روی سطح جاذب ارتباط داد [۶۰]. از طرفی دیگر مقدار جذب شده به ازای واحد جرم (چگالی جذب) کاهش می‌یابد. این امر به دلیل اشباع نشدن محل‌های فعال جذب در واکنش‌های جذبی و بر همکنش ذرات و تراکم حاصل از غلظت بالای جاذب است که در نتیجه مساحت جذب کاهش و طول مسیر نفوذ افزایش خواهد یافت [۵۹].

۲-۵-۵ اثر pH اولیه محلول

از بین تمامی پارامترهای موثر بیان شده بر فرایند جذب سطحی، pH اولیه محلول به علت اثر تعیین کننده بر بار روی سطح جاذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به این موضوع که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل، سولفیدریل و موارد دیگر در ساختار جاذب‌های طبیعی وجود دارند، هر کدام از این گروه‌های عاملی عنوان شده با تغییر pH اولیه محلول رفتارهای مختلفی از خود نشان می‌دهند. pH نقطه ایزوالکتریک (pH_{ZPC})^۱ به این معناست که بار کلی بر روی سطح جاذب صفر است. زمانی که pH

^۱ Zero Point Charge

محلول کمتر از pH نقطه ایزوالکتریک باشد سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و زمانی که pH محلول بیشتر از pH نقطه ایزوالکتریک باشد سطح جاذب دارای بار منفی خواهد بود [۶۱].

۲-۵-۶ اثر غلظت اولیه محلول

به طور کلی ظرفیت جذب آلاینده به میزان زیادی به غلظت اولیه محلول وابسته است. با افزایش غلظت اولیه نیروی محرکه انتقال جرم نیز افزایش می‌یابد؛ در حالی که به موجب اشباع شدن مکان‌های فعال شده بر روی سطح جاذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش درصد راندمان حذف اتفاق می‌افتد [۶۰].

۲-۵-۷ اثر دما

با تغییر دمای محلول می‌توان میزان ظرفیت جذب یک جاذب را کاهش یا افزایش داد. با افزایش دما تحرک گونه در حال تعادل با جاذب افزایش می‌یابد این افزایش در تحرک باعث دفع گونه جذب شده می‌شود [۶۲]. در مقابل ویسکوزیته محلول با افزایش دما کاهش می‌یابد که به همین علت سرعت نفوذ جزء جذب شونده در لایه مرزی خارجی جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر مطالب مطرح شده می‌توان به این موضوع نیز اشاره کرد که با افزایش دما با ذکر اینکه تحرک یون‌ها بیشتر می‌شود، جزء جذب شونده ی بیشتری بر روی سطح قرار می‌گیرد چرا که برخورد بیشتر یون‌ها منجر به فشار یون‌ها به یکدیگر بر روی سطح جاذب می‌شود و این فرایند منجر به افزایش درصد راندمان جذب می‌شود [۶۳].

۲-۵-۸ اثر اندازه ذرات جامد

با بررسی فرایند نفوذ ذرات، اهمیت تاثیر اندازه ذرات جاذب بر فرایند جذب سطحی بهتر توجیه می‌شود. هنگامی که اندازه ذرات کوچک می‌شود به همان نسبت سطح تماس افزایش می‌یابد و علاوه بر قرار گرفتن جزء جذب شونده بر سطح خارجی به داخل منافذ خالی درونی سطح جاذب نیز نفوذ می‌کند در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد. مقاومت نفوذی یا مقاومت در برابر انتقال جرم، زمان تماس و انسداد برخی از مسیرهای نفوذ، ممکن است باعث شود که بسیاری از سطح‌های داخلی برای جذب استفاده نشود، در نتیجه ممکن است راندمان جذب کاهش یابد. می‌توان اشاره کرد که جذب تحت تاثیر فعالیت‌های سطح و به عبارت دیگر سطح ویژه در دسترس برای تعامل سطح با حل‌شونده بستگی دارد. انتظار می‌رود که ظرفیت جذب با افزایش مساحت سطح، بیشتر شود. به عبارت دیگر، اندازه کوچک ذرات، ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد [۶۴].

۲-۵-۹ میزان به هم زدن فاز سیال

هم خوردن محلول با تاثیر بر یکی از دو مرحله‌ای نفوذ لایه‌ای و نفوذ در خلل و فرج سرعت فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کند. هنگامی که محلول به اندازه کافی هم زده می‌شود ضخامت لایه محلول دور سطح جسم جذب کم شده و مولکول به سرعت به سطح می‌رسد و نفوذ گونه آنالیت در خلل و فرج کنترل کننده را خواهد داشت [۵۰].

۲-۵-۱۰ واجذب

جاذب‌های استفاده‌شده یا اشباع شده به وسیله جذب شونده به طور کلی استفاده دیگری ندارند و باید به عنوان ضایعات دفع شوند. دفع جاذب‌های استفاده شده می‌تواند مشکلاتی ایجاد کند که می‌توان به پر خطر بودن برخی از آنها اشاره کرد که باید قبل از دفع تبدیل به خاکستر شوند یا برخی دیگر ممکن است سمی باشند. علاوه بر دفع این جاذب‌های استفاده‌شده، راه دیگر استفاده مجدد از آنها به عنوان جاذب است. در بسیاری موارد، جذب شونده ممکن است یکی از منابع باشد مانند فلزات و مواد مغذی و لازم است که بازیابی یا تغلیظ شوند تا بتوان از آنها دوباره استفاده کرد. تولید مجدد جاذب‌های استفاده شده و بازیابی جذب شونده یک فرایند تصفیه را از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌کند. بنابراین واجذب آلاینده جذب شونده و تولید مجدد جاذب برای کاربرد در سیکل جذبی دیگر بسیار مطلوب و حائز اهمیت است. یک فرایند واجذب موفق نیاز به انتخاب صحیح مایعی برای پاکسازی دارد که به شدت وابسته به نوع جاذب و مکانیزم جذب سطحی است [۶۵].

۲-۶ تعادل در جذب سطحی

جداسازی به کمک فرایند جذب دو سازوکار اصلی وجود دارد: تعادل و سینتیک. هم‌دم‌های جذب^۱ یا ایزوترم‌های تعادلی رابطه میان ماده جذب‌شده و غلظت ماده باقی‌مانده در محلول را توصیف می‌کنند. معادلات زیادی برای تجزیه و تحلیل داده‌های تعادلی جذب سطحی وجود دارد. پارامترهای معادلات ایزوترم و فرضیات ترمودینامیکی آنها زمینه‌ای برای بینش بهتر از سازوکار جذب و خواص سطح و میل جاذب را بیان می‌کند [۶۶]. ایزوترم‌های مختلفی در سال‌های گذشته ارائه شده‌است که برخی از آنها دارای پایه نظری و برخی بر مبنای اطلاعات تجربی می‌باشند. بسیاری از این معادلات در محدوده فشارهای نسبی کوچک معتبر هستند و زمانی که داده‌های تجربی در محدوده بزرگتری بر روی این معادلات آزمایش شود، مطابقت خوبی را نشان نمی‌دهند [۶۷]. ایزوترم‌های جذب سطحی را می‌توان به دو دسته دو پارامتری و سه پارامتری تقسیم کرد. مهم‌ترین ایزوترم‌های جذب دو پارامتری، ایزوترم‌های فرن‌دلیچ^۲، لانگمویر^۳،

^۱Absorption isotherm

^۲Fruendlich

^۳Langmuir

تمکین^۱، دوبینین-رادوشکویچ^۲ و برانر امت تلر^۳ می‌باشد. ایزوترم‌های سه پارامتری شامل، سیپس^۴ و توث^۵ هستند. از طرف دیگر سینتیک جذب سطحی نشان‌دهنده میزان ظرفیت جذب با زمان است. برای بررسی مرحله کنترل‌کننده در جذب سطحی به‌عنوان مثال (واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ و انتقال جرم) چندین مدل سینتیکی مانند معادلات شبه مرتبه اول و دوم، معادله الویچ^۶، معادله نفوذ درون ذره‌ای^۷ برای بررسی داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶۶].

به منظور محاسبه ظرفیت جذب سطحی در زمان t از رابطه (۱-۲) استفاده گردید.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V \quad (1-2)$$

در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب نشده یا باقی مانده ($mg.L^{-1}$) در لحظه t و در هنگام تعادل C_t به C_e و q_t به q_e تبدیل می‌شود. q_t ظرفیت جذب جاذب ($mg.g^{-1}$)، V و W نیز به ترتیب حجم نمونه (بر حسب لیتر) و وزن جاذب (بر حسب گرم) می‌باشد.

به منظور محاسبه درصد راندمان حذف آلاینده (R_t) از رابطه (۲-۲) استفاده شد. مقدار C_0 غلظت اولیه آلاینده می‌باشد و غلظت آلاینده باقی مانده را مانند توضیح فوق با C_t نشان می‌دهند.

$$R_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2-2)$$

۷-۲ ایزوترم‌های جذب

تجزیه و تحلیل داده‌های تعادلی جذب به وسیله انطباق آن‌ها با مدل‌های ایزوترمی مختلف یک گام مهم برای یافتن مدلی مناسب است که می‌تواند برای طراحی مناسب استفاده شود. ایزوترم جذب برای توصیف اینکه ماده جذب شونده چگونه می‌تواند با جاذب ارتباط برقرار کند، مهم است و ظرفیت جاذب را مشخص می‌کند. سطح فاز می‌تواند تک لایه یا چندلایه در نظر گرفته شود. چهار مدل ایزوترم‌های لانگمویر، فرنللیچ، دوبینین-رادوشکویچ و تمکین به منظور دستیابی به مدل صحیح برای فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

¹ Temkin

² Dubinin-Radushkevich

³ Brunauer- Emmet- Teller

⁴ Sips

⁵ Toth

⁶ Elovich

⁷ Intra-Particle Diffusion

۲-۷-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

لانگمویر مدلی برای پدیده‌ی جذب سطحی و به خصوص پدیده‌ی جذب سطحی شیمیایی ارائه کرد و توانست به توضیح نظریه ساده ولی مهم درباره‌ی منحنی هم دمای جذب سطحی دست یابد. وی فرض کرد هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های جذب شده وجود ندارد و جامد نیز سطحی یکنواخت دارد. او همچنین فرض کرد، مولکول‌ها در مکان‌های خود ثابت هستند و تنها یک لایه از مولکول‌ها در جذب شرکت می‌کنند (این دو از خواص جذب سطحی شیمیایی هستند) [۶۸]. مدل لانگمویر برای جذب تک لایه‌ای روی سطحی با شمار محدودی از مکان‌های جذب است که به طور یکنواختی روی سطح جاذب توزیع می‌شوند. بر این اساس، جذب در مکان‌های همگن مشخصی از جاذب صورت می‌گیرد. در واقع یکی از مهم‌ترین مدل‌های جذب یک لایه‌ای می‌باشد، که بر پایه تعداد ثابت مکان‌های جذب بنا شده است و هر مکان نیز قابلیت دریافت یک مولکول جذب شونده را دارا می‌باشد. شرایط تمامی مکان‌ها یکسان است و هیچ برخوردی ما بین مولکول‌های جذب شونده وجود ندارد و فقط یک ماده جذب شونده وجود دارد [۶۹]. معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{K_l q_{max} C_e}{1 + K_l C_e} \quad (3-2)$$

C_e : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل (میلی گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی (میلی گرم بر گرم)

q_{max} : ماکزیمم ظرفیت جذب به صورت تک لایه (میلی گرم بر گرم)

K_l : ثابت تعادل جذب که به انرژی مربوط می‌شود (لیتر بر میلی گرم)

فرم خطی معادله (۳-۲) به صورت معادله (۴-۲) نوشته می‌شود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_l q_{max} C_e} \quad (4-2)$$

۲-۷-۲ ایزوترم جذب فروندلیچ

در سال ۱۹۲۶ فروندلیچ معادله‌های تجربی برای توصیف فرایند جذب سطحی ارائه کرد. این معادله بر این فرض تاکید می‌کند که جاذب دارای سطوح و مناطق مختلف جذب سطحی است. مدل لانگمویر با فرض یکنواخت بودن سایت‌های موجود بر روی سطح جاذب و یکسان بودن انرژی جذب در این جایگاه‌ها معرفی می‌شود. اما در واقع انرژی جذب در سایت‌های مختلف می‌تواند تغییر کند، زیرا سطوح واقعی ناهمگون هستند. در ایزوترم جذب فروندلیچ با در نظر گرفتن این امر فرض شده است که نواحی موجود بر روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب و انرژی‌های جذب متفاوتی دارند. رابطه فروندلیچ پایه تئوری نداشته و بر اساس انطباق با اطلاعات تجربی استوار است. این ایزوترم دارای کاربرد گسترده‌ای در توجیه پدیده‌های جذب مورد استفاده در مهندسی محیط زیست می‌باشد [۵۰].

رابطه فروندلیچ به شکل زیر بیان می‌شود:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۵-۲)$$

C_e : غلظت تعادلی در محلول (میلی گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (میلی گرم بر گرم)

K_f : ثابت فروندلیچ بیان کننده ضریب توزیع جذب می‌باشد و بیان کننده مقدار گونه جذب شده در

غلظت تعادلی واحد بر روی جاذب است (میلی گرم بر گرم)

$\frac{1}{n}$: فاکتور شدت فروندلیچ

با لگاریتم گرفتن از معادله (۵-۲) به فرم خطی معادله (۶-۲) تبدیل می‌شود.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۶-۲)$$

۳-۷-۲ ایزوترم جذب دوبینین - رادوشکویچ

این ایزوترم در سال ۱۹۴۹ توسط دوبینین و رادوشکویچ پیشنهاد شد. ایزوترم دوبینین - رادوشکویچ در محدوده غلظت‌های پایین معتبر می‌باشد و می‌تواند برای توصیف جذب بر روی هر دو نوع سطح همگن و غیر همگن به کار می‌رود. یکی از مزیت‌های این ایزوترم نسبت به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ این است که این ایزوترم قادر است حداکثر میزان جذب و مکانیسم جذب را تعیین نماید. می‌توان به این نکته اشاره کرد که این مدل کلی‌تر از مدل لانگمویر است چرا که در این مدل به مکان‌های جذب سطحی یکنواخت نیازی نیست. در حالی که ایزوترم لانگمویر تنها می‌تواند حداکثر میزان جذب را تعیین کند و قادر به تعیین مکانیسم جذب نیست و ایزوترم فروندلیچ نمی‌تواند حداکثر میزان جذب را تعیین کند. شکل کلی این ایزوترم به شرح زیر است:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (۷-۲)$$

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (میلی گرم بر گرم)

K_{DR} : ثابت مربوط به انرژی جذب است

q_{max} : ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)

ε : پتانسیل جذب پولانی^۱ که این پارامتر با استفاده از رابطه (۸-۲) محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (۸-۲)$$

^۱ polanyi

در رابطه (۸-۲) مقدار R ثابت عمومی گازها بر حسب (J/mol.k) ، T دمای کلین و C_e غلظت تعادلی حل شونده بر حسب (mg/L) در محلول می‌باشد. بنابراین نمودار $\ln q_e$ در مقابل ε^2 یک خط خواهد بود، که از روی شیب خط مقدار K بدست می‌آید و عرض از مبدا آن، ماکزیمم ظرفیت جذب، q_{max} می‌باشد [۷۰].

۴-۷-۲ ایزوترم جذب تمکین

معادله تمکین فرض می‌کند که گرمای جذب سطحی مولکول‌ها در لایه جذب شده به علت اثر متقابل جذب شونده به صورت خطی با میزان جذب افزایش می‌یابد و جذب سطحی با توزیع یکنواختی از انرژی‌های پیوندی تا یک انرژی پیوندی ماکزیمم انجام می‌شود [۷۱]. هم دمای تمکین با رابطه (۹-۲) بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_1} \ln(K_t C_e) \quad (9-2)$$

شکل خطی معادله (۹-۲) توسط معادله (۱۰-۲) بیان می‌شود:

$$q_e = B_1 \ln(K_t) + B_1 \ln C_e \quad (10-2)$$

در حالی که $B_1 = \frac{RT}{b_1}$ است. b_1 گرمای جذب سطحی (kJ/mol) ، K_t ثابت تعادل پیوند که مربوط به حداکثر انرژی جذب است، می‌باشد. میزان بزرگ بودن b_1 نمایانگر این است که در مرحله اولیه، میزان جذب ماده جذب شونده سریع است و میزان کوچک بودن K_t اشاره به پیوند ضعیف میان جذب شونده و جاذب دارد [۷۲].

۸-۲ سینتیک جذب

مطالعات سینتیک جذب نه تنها در مورد نوع و مکانیسم واکنش‌های جذبی صورت گرفته شناخت مناسبی فراهم می‌کند، بلکه سرعت جذب حل شونده توسط جاذب در سطح مشترک جامد-مایع را نیز توصیف می‌کند.

سه مدل سینتیکی به طور گسترده در این زمینه به کار گرفته می‌شوند:

۱-مدل سینتیکی شبه اول

۲-مدل سینتیکی شبه دوم

۳-مدل نفوذ بین ذره‌ای^۱

این مدل‌ها برای بررسی مکانیسم کنترل فرایند جذب سطحی برای مثال: مکانیسم نفوذ و واکنش‌های شیمیایی به کار می‌روند [۷۳].

¹ Intraparticle diffusion

۱-۸-۲ مدل شبه مرتبه اول

مدل شبه مرتبه اول توسط لاگرگرن^۱ ارائه شده است. این مدل به صورت معادله (۱۱-۲) ارائه می‌گردد:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (11-2)$$

در معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در t بر حسب (mg/g) و K_1 ($\frac{1}{min}$) ثابت سرعت شبه مرتبه اول می‌باشد. بعد از انتگرال گیری از معادله (۱۱-۲)، معادله (۱۲-۲) حاصل می‌شود.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (12-2)$$

با رسم نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در برابر t ، از روی شیب و عرض از مبدا آن می‌توان به ترتیب K_1 و q_e را بدست آورد [۷۴].

۲-۸-۲ مدل شبه مرتبه دوم

این مدل توسط مک کی و هو^۲ در سال ۱۹۹۹ برای فرایندهای جذبی ارائه شد. رایج ترین مدل بکار رفته برای توصیف جذب رنگ ها بوده و شامل همه مراحل جذب مانند نفوذ فیلم خارجی، جذب سطحی و نفوذ بین ذره‌ای می‌باشد. مدل شبه مرتبه دوم بر خلاف سایر مدل‌های سینتیکی رفتار جذبی در محدوده جذب را نیز پیش بینی می‌کند و با این موضوع که مکانیسم جذب شیمیایی مرحله کنترل کننده سرعت است، در توافق می‌باشد. معادله‌ی دیفرانسیلی این مدل به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (13-2)$$

که در معادله فوق K_2 بر حسب $(g.mg^{-1}.min^{-1})$ ثابت سرعت شبه مرتبه دوم می‌باشد. انتگرال گیری از این معادله در شرایط مرزی $t = 0$ تا $t = t$ ، $q_t = 0$ تا $q_t = q_e$ معادله زیر را نتیجه می‌دهد:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (14-2)$$

¹Lagrgern

²McKay and Ho

با نوآرایی معادله فوق، معادله (۱۵-۲) حاصل می‌شود:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (15-2)$$

با رسم نمودار $\frac{t}{qt}$ در برابر t از روی شیب و عرض از مبدا آن می‌توان به ترتیب q_e و K_2 را محاسبه نمود [۷۵].

۳-۸-۲ مدل نفوذ درون ذره‌ای

وجه تمایز بین یک فرایند کنترل شده توسط مقاومت در برابر نفوذ و یا کنترل شده توسط واکنش شیمیایی عموماً مشکل است. یکی از روش‌های تشخیص این که فرایند توسط مقاومت در برابر نفوذ کنترل می‌شود یا خیر، استفاده از معادله‌ای است که توسط موریس و وبر ارائه شده است.

$$q_t = K_{id} t^{1/5} + C \quad (16-2)$$

که در این رابطه $q_t (mg/g)$ میزان جذب در زمان $t (min^{1/5})$ ، $K_{id} (mg/g.min^{1/5})$ ثابت شدت نفوذ داخلی و C ثابتی است که در مورد ضخامت لایه مرزی ایده می‌دهد. اگر نمودار q_t بر حسب $t^{1/5}$ خطی باشد می‌توان ادعا کرد که فرایند توسط مقاومت در برابر نفوذ کنترل می‌شود. مقدار ثوابت C و K_{id} توسط شیب و عرض از مبدا نمودار خطی q_t بر حسب $t^{1/5}$ بدست می‌آید [۷۰، ۶۰]. در صورتی که نمودار مقادیر q_t بر حسب $t^{1/5}$ یک منحنی و بخشی غیر خطی شد ثابت سرعت K_{id} به طور مستقیم از شیب خط دوم محاسبه می‌شود. بخش اول این منحنی نمایانگر جذب سطحی در آغاز واکنش و بخش دوم انتشار درون ذره‌ای در پایان واکنش است. اگر انتشار ذره‌ای تنها مرحله محدود کننده سرعت باشد لازم است نمایش منحنی q_t بر حسب $t^{1/5}$ دارای عرض از مبدا برابر صفر باشد [۵۰].

۹-۲ مطالعات ترمودینامیکی جذب

ماهیت شیمیایی فرایند جذب سطحی اهمیت زیادی برای پیش بینی امکان انجام فرایند در مقیاس صنعتی دارد. مطالعات ترمودینامیکی جذب سطحی به منظور اثبات امکان انجام فرایند جذب، انجام می‌گیرد. پارامترهای ترمودینامیکی مختلفی از جمله، تغییرات استاندارد آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی استاندارد (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برای مطالعه این امکان سنجی مورد بررسی قرار می‌گیرند که به شرح زیر می‌باشند:

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e} \quad (17-2)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_{ad}) \quad (۱۸-۲)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (۱۹-۲)$$

$$\ln K_{ad} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = +\frac{\Delta S^\circ}{RT} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (۲۰-۲)$$

که در معادله (۱۷-۲) K_{ad} ثابت تعادل جذب است که میزان تمایل جذب را نشان می‌دهد، q_e میلی گرم سرب جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل ، (C_e) غلظت باقیمانده سرب در زمان تعادل در محلول (mol/L) ، در معادله (۱۸-۲) R ثابت جهانی گازها $(۸/۳۱۴ Jmol^{-1} K^{-1})$ و T دما مطلق (K) است. مقادیر تغییرات آنتالپی و آنتروپی از طریق محاسبه شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$ بدست می‌آیند. مقادیر مثبت انرژی آزاد گیبس بیانگر این است که واکنش جذب به انرژی نیاز دارد. مقادیر مثبت تغییرات آنتالپی برای محدوده دمایی مشخص بیانگر ماهیت گرماگیری فرایند جذب و مقادیر منفی آن بیانگر ماهیت گرمازایی این فرایند است. مقدار منفی تغییرات آنتروپی برای محدوده دمایی مشخص بیانگر کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد- محلول است زمانی که جذب شونده بر روی سطح داخلی و خارجی جاذب پراکنده شده است. همچنین بیانگر مطلوب بودن فرایند جذب است. به طور کلی، مقدار تغییرات آنتالپی اطلاعاتی درباره نیروهای درگیر در فرایند جذب می‌دهد. انرژی مربوط به نیروهای فیزیکی $۴ KJ/mol - ۱۰ KJ/mol$ برای نیروهای واندروالسی، $۵ KJ/mol$ برای نیروهای پیوند آبگریز، $۲ KJ/mol - ۴۰ KJ/mol$ برای نیروهای پیوند یونی، $۴۰ KJ/mol$ برای پیوند داتیو، $۲ KJ/mol - ۲۹ KJ/mol$ برای نیروهای پیوند قطبی و بیش از $۶۰ KJ/mol$ برای نیروهای شیمیایی است [۷۶].

فصل ۳

حذف یون‌های سرب (II) با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده

در بخش (۱-۱) به میزان سمیت یون سرب (II) و اثرات مضر آن بر سلامتی انسان اشاره گردید، به همین منظور روش جذب سطحی به عنوان یک روش مقرون به‌صرفه، تولید کمترین میزان پسماند شیمیایی، بازده بالا در سمیت زدایی و سازگار با محیط زیست برای حذف فلز سنگین سرب (II) از محیط‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به این که سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی و ماده تجدید شونده‌ی طبیعی است، از مخروط کاج به عنوان یک جاذب زیستی با ساختار سلولزی که به مقدار فراوان در دسترس است، برای حذف یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی، مورد استفاده قرار گرفته است [۷۷].

۳-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

کلیه مواد آورده شده در جدول (۳-۱) دارای درجه خلوص تجزیه‌ای بوده و به‌منظور تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر استفاده شده است.

جدول ۱-۳: فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
سرب (II) نیترات	$Pb(NO_3)$	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
سدیم هیدروکسید	$NaOH$	مرک
نیتریک اسید	HNO_3	مرک
استون	C_3H_6O	مرک
ایزوپروپیلیدن مالونات	$C_6H_8O_4$	مرک
اتانول	C_2H_5OH	مرک
اتیلن دی آمین تترا استیک اسید-نمک دی سدیم ۲ آبه	$Na_2 - C_{10}H_{14}N_2O_9 \cdot 2H_2O$	مرک
تولون	C_7H_8	مرک

۲-۳ تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده

به منظور اندازه گیری و تنظیم pH محلول‌ها از دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت مترهم^۱ مدل ۷۴۴ با دقت ۰/۰۰۱ استفاده شد. جهت اندازه گیری وزن نمونه‌های مختلف از ترازوی دیجیتالی سارتریوس^۲ مدل $A200S$ با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده شد. برای پودر کردن جاذب از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (*Planetary Ball Mill*) ساخت کارخانه امین آسیا فنار پارس کشور ایران، استفاده گردید. از دستگاه آون ممرت^۳ مدل *Beschiekung – loading* برای خشک کردن جاذب استفاده شد. برای تعیین غلظت محلول‌های حاوی یون سرب (II) از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شیمادزو^۴ مدل $AA-670$ مجهز به شعله هوا-استیلن با سر مشعل به طول ۱۰ سانتی متر و لامپ کاتدی تو خالی سرب در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر استفاده شد. به منظور جداسازی جاذب از محلول از سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب استفاده گردید. با استفاده از همزن هایدولف مدل *MRHei – Standard* به منظور همزدن محلول‌ها و همچنین برای تنظیم و تثبیت دما استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب از دستگاه *FESEM*^۵ ساخت کارخانه *Zeiss*، کشور آلمان مدل $Sigma300 - HV$ استفاده شد. آنالیز *EDX*

^۱Metrohm

^۲Sartorius

^۳Memmert

^۴Shimadzu

^۵ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۱ با بخش دیگری از این دستگاه به منظور تعیین عنصری ساختار جاذب مورد مطالعه، انجام شد. طیف $FT - IR$ مربوط به جاذب های تهیه شده به وسیله دستگاه اسپکترومتر ($WQF - 520$) در ناحیه ی عدد موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ ثبت شد. طیف های پراش پرتو ایکس ^۲ به وسیله ی دستگاه فیلیپس ^۳ مدل $PW1730$ ثبت شدند.

۳-۳ تهیه محلول ها

الف- تهیه ی محلول ۱۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب: جهت تهیه ی این محلول، ابتدا مقدار ۰/۴۸۰۰ گرم از سرب (II) نیترات خالص به یک بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید و پس از اضافه کردن مقدار اندکی آب مقطر به بالن و حل شدن نمک، با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده شد. محلول های رقیق تر روزانه با رقیق سازی متوالی از این محلول تهیه می شدند.

ب- تهیه ی محلول ۰/۱۰ مولار سدیم هیدروکسید: جهت تهیه ی این محلول ابتدا مقدار ۱/۰ گرم از سدیم هیدروکسید خشک به یک بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید و پس از حل کردن در آب مقطر، تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول های رقیق تر با رقیق سازی این محلول تهیه شدند.

ج- تهیه محلول ۰/۱۰ مولار هیدروکلریک اسید: به منظور تهیه محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید، ۴/۰ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید غلیظ در یک بالن حجمی ۵۰/۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد و سپس محلول های رقیق تر با رقیق کردن متوالی از محلول مادر به دست آمدند.

د- تهیه محلول ۰/۱۰۰۰ مولار پتاسیم نیترات: جهت تهیه این محلول مقدار ۵/۰۵۵۰ گرم پتاسیم نیترات به بالن ۵۰۰/۰ میلی لیتری منتقل و پس از حل کردن نمک در آب، بالن تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شد.

۴-۳ تهیه جاذب

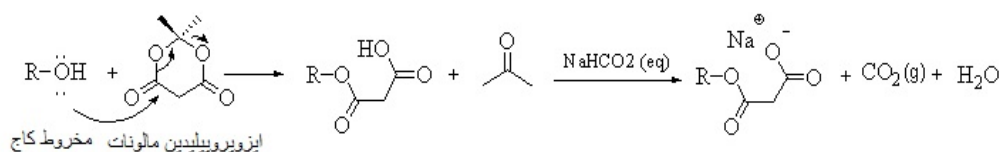
در تمام مراحل انجام آزمایش ها پودر مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید به عنوان جاذب استفاده شد. مخروط کاج مورد استفاده در این پژوهش از درختان کاج موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود جمع آوری گردید. در راستای آماده سازی جاذب، به علت وجود ناخالصی ها و گرد و غبار، مخروط های کاج چندین مرتبه با آب شهری و بعد از آن با آب مقطر کاملاً شسته شد و تا زلال شدن آب عبوری از مخروط های کاج شستشو ادامه پیدا کرد. سپس مخروط کاج شسته شده در مکانی به دور از گرد و غبار در هوای محیط خشک گردید. در این مرحله پولک های جدا شده از مخروط های کاج با آسیاب گلوله ای سیاره ای پودر شد. با هدف یکنواخت و یک اندازه کردن ذرات، پودر از الک با شماره مش ۲۰۰ عبور داده شد. به منظور افزایش

¹Energy Dispersive X ray

²X Ray Diffraction

³Philips

سطح ویژه جاذب و در دسترس قرار گرفتن هر چه بیشتر منافذ آن با حذف ترکیبات زائد و در نهایت افزایش راندمان حذف آن، مقدار ۱۰/۰ گرم از پودر جاذب آماده شده با ۲۵۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱۰ مولار درون ارلن در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت همزده شد تا مواد زائد حذف و سطح آن فعال شود. سپس محلول فوق صاف گردید و جاذب روی کاغذ صافی با آب مقطر شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی خنثی شود و در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس ۰/۵ گرم پودر مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و ۱/۰ گرم ایزوپروپیلیدین مالونات^۱ (ملدرام اسید)^۲ به یک بالن ته گرد منتقل و سپس ۳۰/۰ میلی لیتر تولوئن به بالن اضافه شد و در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتیگراد در حمام شن به مدت ۶ ساعت بر روی همزن با دور 150 rpm رفلاکس انجام شد. بعد از انجام رفلاکس جاذب با استفاده از کاغذ صافی، قیف شیشه‌ای و ارلن صاف شد، به منظور خارج کردن ملدرام اسید واکنش نداده با جاذب، چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر تا pH خنثی شستشو داده شد. سپس جاذب تهیه شده با محلول سدیم بی کربنات ۰/۱۰ مولار به مدت ۴۵ دقیقه در دمای آزمایشگاه بر روی همزن همزده شد. سپس جاذب بر روی کاغذ صافی، صاف و چند مرتبه با آب مقطر شسته و در آون در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک گردید [۵۰]. مکانیزم پیشنهادی به صورت زیر است [۷۸].



شکل ۳-۱: واکنش ایزوپروپیلیدین مالونات با گروه‌های هیدروکسیل سطح مخروط کاج [۷۸].

۳-۵ بررسی کارایی جاذب

۳-۵-۱ بررسی اثر اصلاح جاذب بر میزان جذب

به منظور بررسی تاثیر اصلاح جاذب با ایزوپروپیلیدین مالونات بر میزان جذب یون سرب و مقایسه آن با اصلاح جاذب توسط سود، آزمایش حاضر انجام شد. ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر در $pH = 4/8$ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به یک بشر ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل شد. به‌منظور تعیین راندمان حذف، ۱/۰ میلی لیتر از محلول تهیه شده به یک بالن حجمی ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده شد، جذب اولیه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. سپس مقدار ۰/۲۰۰ گرم جاذب شسته شده با سدیم هیدروکسید با دقت توزین شده و به بشر حاوی محلول سرب افزوده شد و در بازه‌های زمانی ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ دقیقه

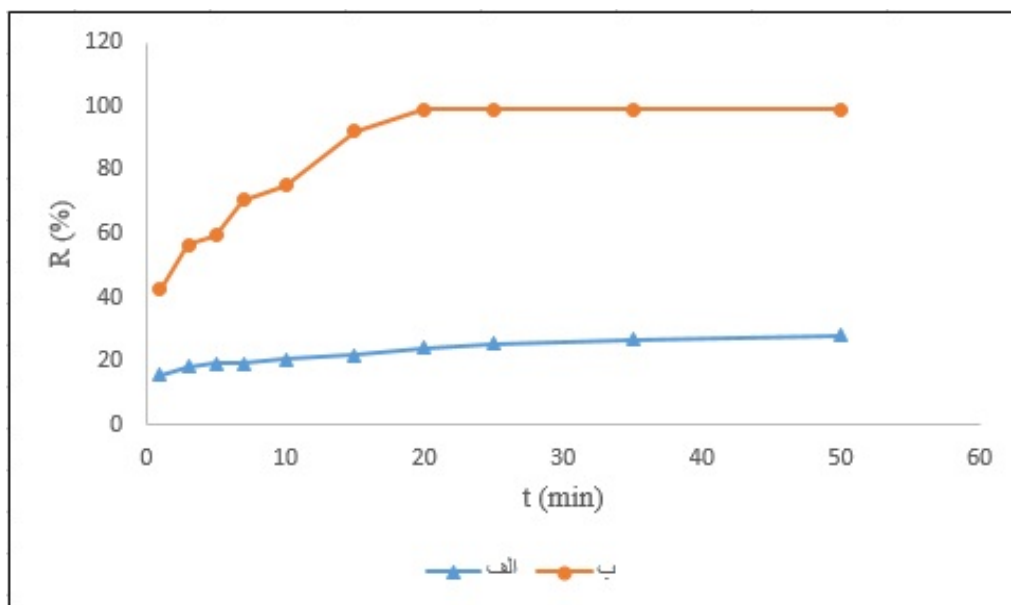
^۱Isopropylidene malonate

^۲Meldram Acid

با برداشتن ۳/۰ میلی لیتر از محلول درون بشر و انتقال آن به لوله سانتریفیوژ نمونه برداری انجام شد. بعد از انجام سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه با دور $4000\ rpm$ ، ۱/۰ میلی لیتر از محلول روی جاذب ته نشین شده به بالن حجمی ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید. پس از به حجم رساندن با آب مقطر جاذب نمونه‌ها با دستگاه جاذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد و با جاذب محلول‌های استاندارد مقایسه گردید. سپس راندمان حذف یون سرب (II) محاسبه شد. میزان درصد راندمان حذف سرب (II) از معادله (۲-۲) محاسبه شد. سپس آزمایش دیگری مشابه شرایط ذکر شده در این بخش با استفاده از جاذب اصلاح شده با ملدram اسید انجام شد، نتایج در جدول (۲-۳) و شکل (۲-۳) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که اصلاح سطح جاذب با ملدram اسید باعث شده است که راندمان حذف یون سرب افزایش یابد، لذا برای انجام آزمایشات از جاذب اصلاح شده با ملدram اسید استفاده شد.

جدول ۲-۳: تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) ($\%R$) بر حسب زمان $t(min)$ الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید.

ب	الف	$t(min)$
۴۲/۵	۱۵/۸	۱
۵۶/۷	۱۸/۳	۳
۵۹/۵	۱۹/۵	۵
۷۰/۸	۱۹/۵	۷
۷۵/۱	۲۰/۷	۱۰
۹۲/۱	۲۱/۹	۱۵
۹۹/۲	۲۴/۴	۲۰
۹۹/۲	۲۵/۶	۲۵
۹۹/۲	۲۶/۸	۳۵
۹۹/۲	۲۸/۳	۵۰



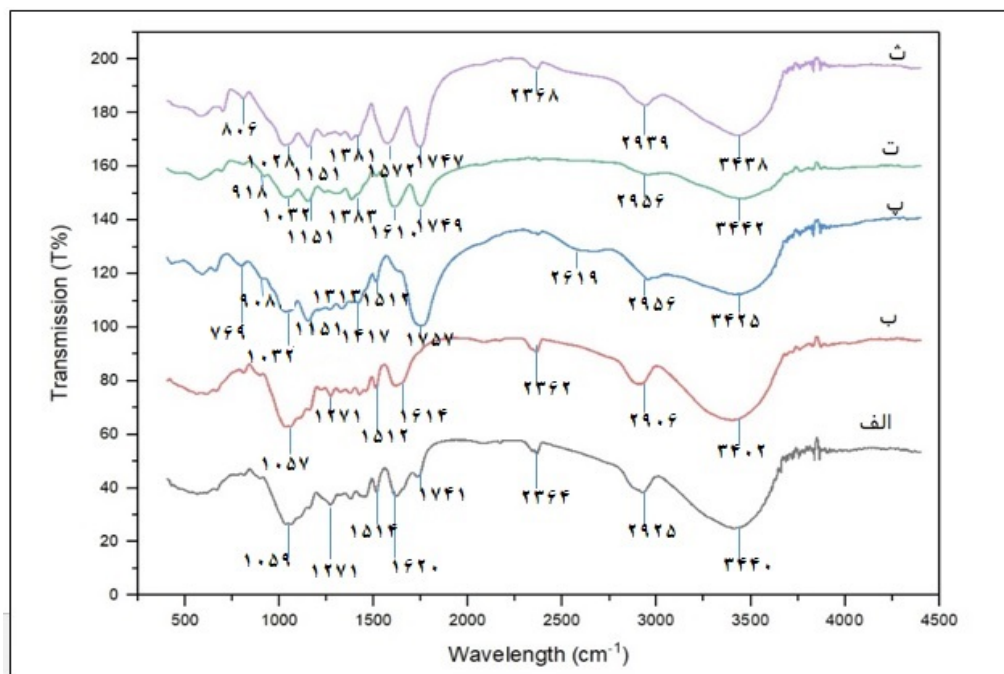
شکل ۳-۲: تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) با زمان. الف: جاذب اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: جاذب اصلاح شده با ملدram اسید. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۶ مشخصه‌یابی جاذب

۳-۶-۱ آنالیز $FT - IR$

طیف‌های $FT - IR$ برای ترکیبات متفاوتی از مخروط کاج و در حالت‌های (الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، پ: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید، ت: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بی‌کربنات و ث: مخروط کاج اصلاح شده، حاوی یون سرب (II)) در گستره‌ی عدد موجی ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت شده است. در شکل (۳-۳) (الف)، وجود پیک‌های کوچک در ناحیه اثر انگشتی از ۱۰۰۰ تا 1200 cm^{-1} نمایانگر ساختار سلولزی است [۷۹]، پیک پهن در محدوده در 3200 تا 3650 cm^{-1} موجود در تمامی طیف‌ها نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل (OH) موجود در ترکیبات سلولزی می‌باشد [۷۸]، و تایید بر حفظ ساختار سلولزی جاذب می‌باشد. همچنین در طیف (پ) کاهش شدت این پیک تبدیل فنول‌ها و الکل‌ها به گروه‌های اسیدی [۷۸]، به علت اصلاح جاذب با ملدram اسید کاسته شده و به علت افزودن ملدram اسید گروه عاملی (OH) آزاد در سطح جاذب واکنش داده و منجر به جابه‌جایی پیک از حدود 3380 cm^{-1} به حدود 3437 cm^{-1} شده است. پیک جذب در ناحیه 1514 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات ساختار حلقوی گروه عاملی فنیل موجود در لیگنین است که بعد از اصلاح جاذب به ترتیب در طیف (ب، پ و ت) روند کاهشی شدت این پیک را می‌توان مشاهده کرد [۷۹]. پیک در ناحیه 3489 cm^{-1} احتمالاً با خمش پیوند (C - H) مطابقت دارد [۷۹]، پیک در ناحیه 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه CH_2 و CH_3 است [۸۰]. در ناحیه 1600 cm^{-1}

پیک مربوط به گروه‌های کربونیل ($C=O$)، به خاطر حضور گروه‌های کربوکسیل غیر یونی قابل مشاهده است. در ناحیه 1030 cm^{-1} پیک‌ها مربوط به گروه ($C-O$) در سلولز است که قسمت اعظم جاذب را تشکیل می‌دهد و علت حذف را می‌توان به این گروه‌ها در ساختار جاذب نسبت داد. پیک در ناحیه 1749 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه ($C=O$) را نشان می‌دهد. پیک‌های ناحیه $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی ($C-O$) در کربوکسیلیک اسیدها و الکل‌ها مربوط می‌شود [۷۸]. با شستشوی جاذب با سدیم بیکربنات، به دلیل تبدیل برخی گروه‌های کربوکسیلیک اسید به یون‌های کربوکسیلات، ارتعاش کششی متقارن کربوکسیلات در طیف (ت) نسبت به طیف (پ) در ناحیه 1383 cm^{-1} افزایش یافته است. در الگوی طیفی (پ و ت) دو پیک ظاهر شده در محدوده 1151 cm^{-1} و 1749 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی ($C=O$) است. با جذب یون سرب بر روی گروه کربوکسیلات، عدد موجی از 3442 cm^{-1} به 3438 cm^{-1} در طیف (ث) نسبت به طیف (ت) کاهش یافته است.



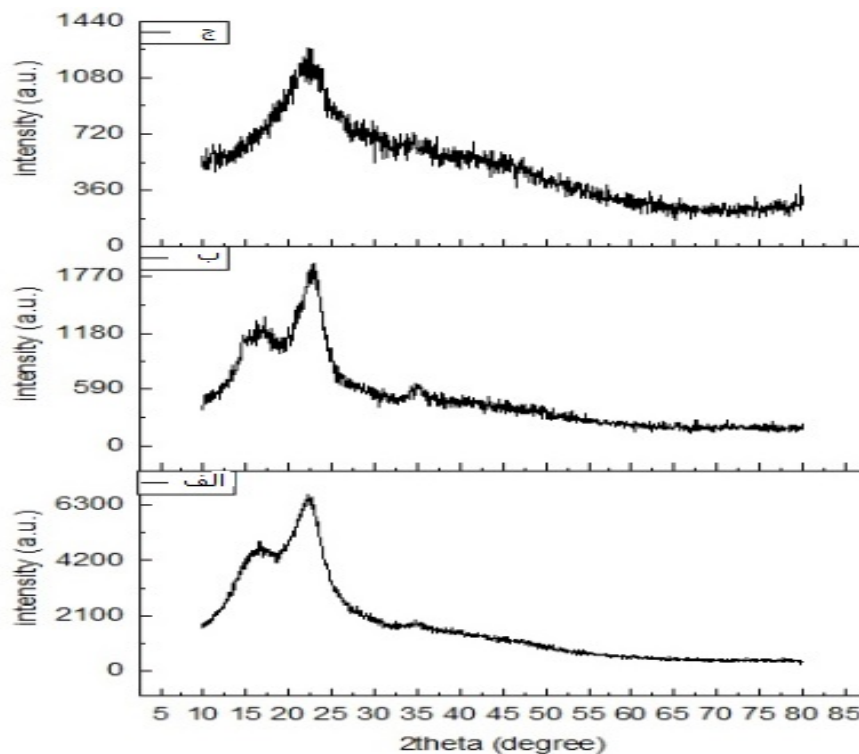
شکل ۳-۳: طیف‌های $FT-IR$ برای الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، پ: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید، ت: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم بیکربنات، ث: مخروط کاج استفاده شده حاوی یون سرب (II).

۲-۶-۳ آنالیز XRD

آنالیز XRD ^۱ که کریستالی بودن ساختار ماده جاذب را تعیین می‌کند برای مخروط کاج خام، مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات انجام شد، نتایج در قسمت‌های (الف، ب و ج)، شکل (۴-۳) آورده شده است. قله‌های اصلی مربوط به پودر مخروط

^۱ X Ray Diffraction

کاج خام در ناحیه 2θ با مقدار های $15/3$ ، $21/3$ و $34/0$ در قسمت (الف و ب) مشاهده می‌شوند این قله‌ها نشان دهنده سلولز کریستالی بسیار سازمان یافته است [۸۱]. طیف XRD در شکل (۳-۴) در قسمت (الف و ب) به ترتیب مخروط کاج خام و مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید را نشان می‌دهد که تا حد زیادی ساختار کریستالی خود را حفظ کرده‌اند و این مسئله بیانگر این مطلب است که اصلاح جاذب با سدیم هیدروکسید تاثیر تخریبی بر ساختار سلولزی نداشته است. در شکل (۳-۴) در قسمت (ج) پیک با مقدار $15/3$ حذف شده که احتمالا با اصلاح سطح جاذب با ملدram اسید و سدیم بیکربنات و انجام تغییر شیمیایی در سطح جاذب، مرتبط است. این در حالی است که پیک با مقدار $21/3$ و $34/0$ حفظ شده‌اند و تنها از شدت آن‌ها کم شده است.

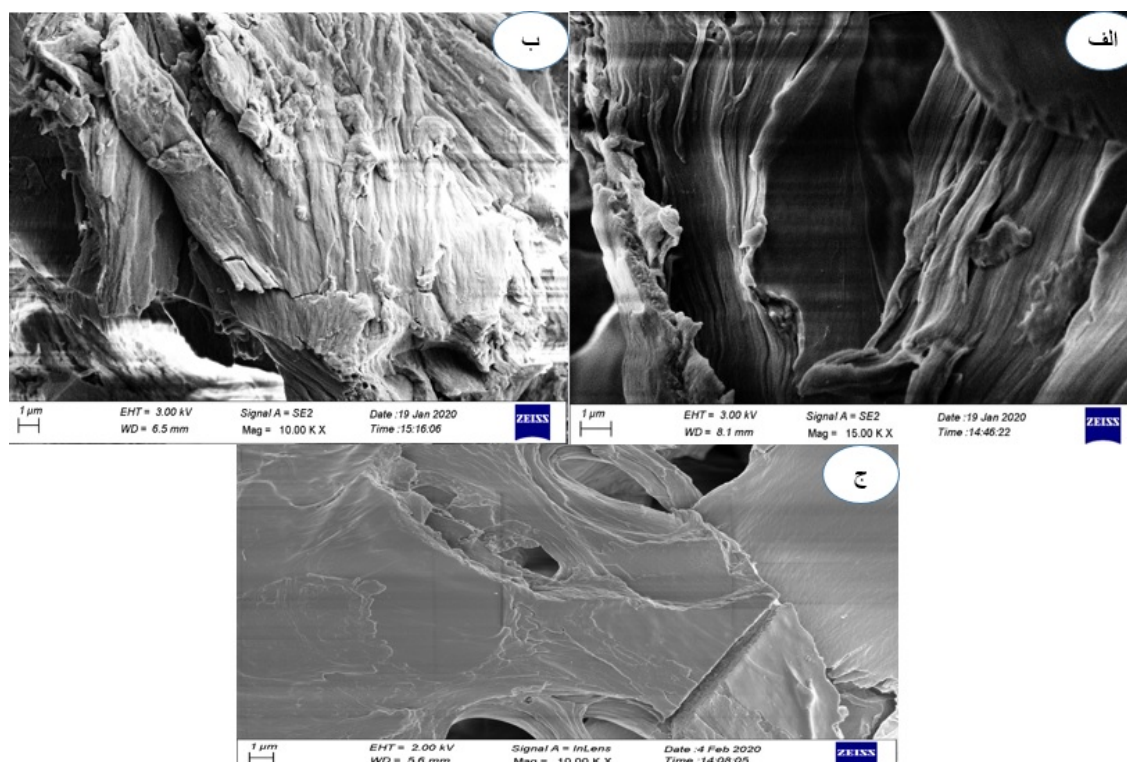


شکل ۳-۴: الگوهای حاصل از آنالیز XRD الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و ج: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات.

۳-۶-۳ آنالیز $FESM$

به منظور بررسی تغییرات در مورفولوژی سطح، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از جاذب اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، جاذب اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات و جاذب اصلاح شده حاوی یون سرب (II) ثبت شدند، که در شکل (۳-۵) به ترتیب در تصاویرهای (الف، ب و ج) نشان داده شده است. در شکل (۳-۵)، تصویر (الف) مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید را نشان می‌دهد و ناهموار بودن سطح مشاهده می‌شود. سپس تصویر دیگری از سطح جاذب که در مرحله اول با ملدram اسید و بعد از آن با سدیم بی‌کربنات اصلاح شده است، ثبت شد. که در تصویر (ب) افزایش میزان حفرات بر روی

سطح جاذب در مقایسه با تصویر (الف) قابل مشاهده است. بنابراین مقدار بیشتری از آلاینده سرب (II) می‌تواند جذب جاذب شود. مورفولوژی جاذب بعد از جذب آلاینده، در تصویر (ج) قابل مشاهده است.



شکل ۳-۵: تصاویر *FESEM* برای الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات، ج: مخروط کاج در زمانی که یون سرب (II) بر روی آن قرار گرفته است.

۴-۶-۳ آنالیز *EDX*

به منظور آنالیز عنصری مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات و مخروط کاج اصلاح شده بعد از جذب یون سرب (II) از آنالیز *EDX*^۱ استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز در جدول (۳-۳) و شکل (۶-۳) گزارش شده است. نتایج جدول (۳-۳) در قسمت الف وجود درصد وزنی و درصد اتمی میزان کمی از عنصر سدیم را نشان می‌دهد که علت آن را می‌توان به اصلاح جاذب با سدیم هیدروکسید ارتباط داد. اصلاح جاذب با استفاده از ملدram اسید و سدیم بیکربنات موجب شده سدیم بیشتری وارد جاذب شود به همین دلیل درصد وزنی و درصد اتمی عنصر سدیم در جدول (۳-۳) قسمت (ب) نسبت به قسمت (الف) افزایش یافته است و به همین علت درصد وزنی و درصد اتمی عناصر کربن و اکسیژن تغییر کرده است. آنالیز *EDX* بعد از جذب یون سرب (II) توسط جاذب انجام شد و نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۶-۳) قسمت (ج) گزارش شده است، نتایج کارایی خوب جاذب در جذب یون‌های سرب (II) را نشان می‌دهد. با قرار گرفتن یون‌های سرب (II) بر روی جاذب

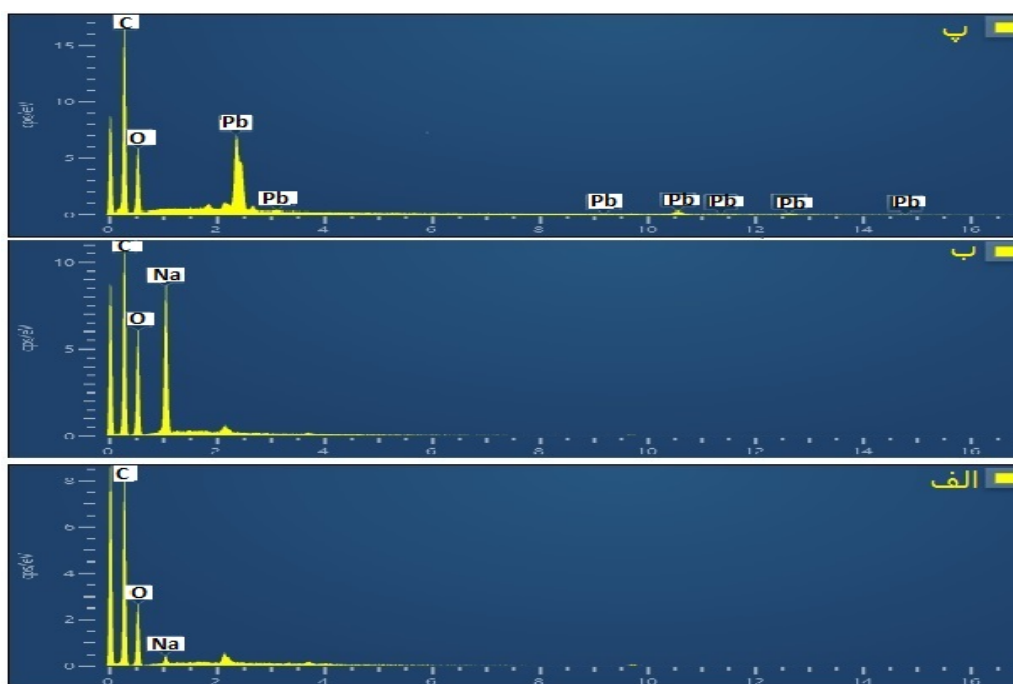
¹Energy Dispersive X ray

۴۰ حذف یون‌های سرب (II) با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده

اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ملدram اسید و سدیم بیکربنات، درصد وزنی و درصد اتمی عناصر کربن و اکسیژن تغییر کرده است.

جدول ۳-۳: نتایج حاصل از آنالیز EDX که به صورت درصد وزنی و درصد اتمی گزارش شده است. الف: جاذب اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: جاذب اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات، پ: جاذب اصلاح شده بعد از جذب یون سرب (II).

عنصر	الف		ب		پ	
	Weight(%)	Atomic(%)	Weight(%)	Atomic(%)	Weight(%)	Atomic(%)
C	۵۹/۸۴	۶۶/۶۸	۵۲/۵۷	۶۱/۴۳	۵۴/۷۷	۷۰/۵۰
O	۳۹/۰۶	۳۲/۶۷	۳۶/۰۹	۳۱/۶۵	۲۹/۲۹	۲۸/۳۱
Na	۱/۱۱	۰/۶۴	۱۱/۳۴	۶/۹۲	–	–
Pb	–	–	–	–	۱۵/۹۴	۱/۱۹
کل	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰



شکل ۳-۶: طیف‌های مربوط به آنالیز EDX الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید و سدیم بیکربنات، پ: مخروط کاج اصلاح شده بعد از جذب یون سرب (II).

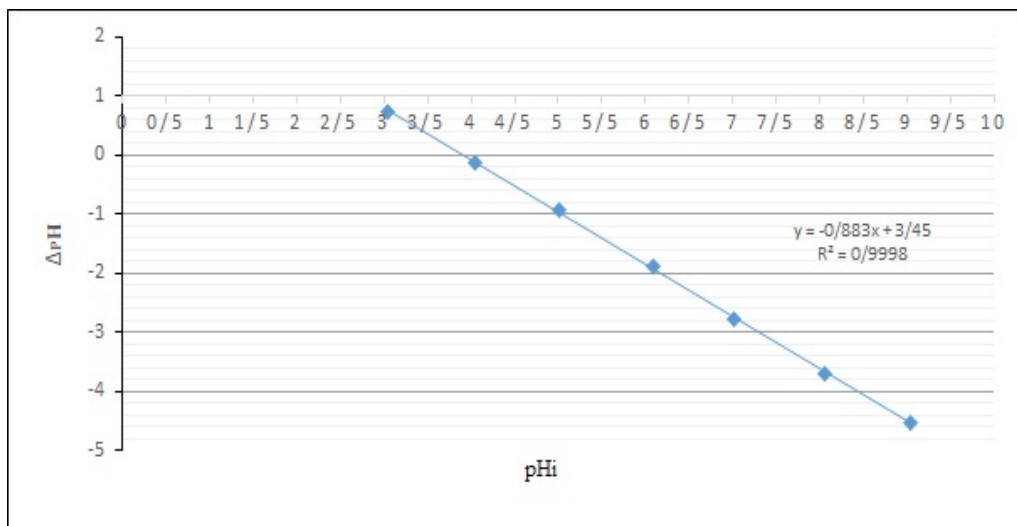
۳-۶-۵ آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک

pH نقطه بار صفر (pH_{ZPC})^۱، pH ای است که در آن مقدار مجموع بار روی سطح جاذب برابر صفر می‌شود. زمانی که بار الکتریکی غالب بر سطح جاذب بار مثبت باشد جذب گونه‌های آنیونی مطلوب‌تر است و در شرایطی این اتفاق می‌افتد که، pH محلول کوچکتر از pH_{ZPC} باشد و در مقابل هنگامی جذب سطحی گونه‌های کاتیونی غالب است که بار الکتریکی سطح جاذب منفی باشد به عبارت دیگر pH محلول بزرگتر از pH_{ZPC} باشد [۸۲]. تعیین نقطه ایزوالکتریک یک جاذب یکی از مشخصه‌های سطح جاذب است که باید مشخص شود. در این پژوهش نیز برای تعیین این نقطه، ۵۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ مولار از پتاسیم نیترات تهیه شد. ۷ ارلن ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری انتخاب و شماره گذاری گردید و به هر ارلن ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم نیترات منتقل گردید. سپس pH هر کدام از ارلن‌ها در pH های مختلف ۳ تا ۹ تنظیم گردید. تنظیم pH با سدیم هیدروکسید ۰/۱۰، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۱ مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰، ۰/۰۱۰ مولار انجام شد. پس از تنظیم pH مقدار ۲۰/۰ میلی گرم از جاذب اصلاح شده با ملدram اسید به هر یک از ارلن‌ها افزوده شد و ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. پس از اتمام ۲۴ ساعت، pH نهایی مجدداً اندازه گیری شد و اختلاف pH اولیه و pH نهایی محاسبه شد و سپس به منظور تعیین pH_{ZPC} نمودار حاصل از اختلاف مقدار pH اولیه و نهایی (ΔpH) بر اساس pH اولیه رسم گردید جایی که نمودار، محور pH را قطع می‌کند، pH_{ZPC} نامیده می‌شود. نتایج در جدول (۳-۴) آورده شده است و در نهایت $pH_{ZPC} = 3/95^\circ$ برای جاذب اصلاح شده با ملدram اسید در شکل (۳-۷) به دست آمد. با توجه به این که pH محلول یون سرب (II) برابر مقدار ۴/۸ را نشان می‌دهد می‌توان این گونه بیان کرد که در این pH سطح جاذب دارای بار منفی است و نیروی الکترواستاتیک سهم قابل توجهی در انجام فرایند جذب سطحی بر روی جاذب استفاده شده دارد.

جدول ۳-۴: نتایج تعیین بار نقطه صفر جاذب

pH_i	pH_f	ΔpH
۳/۰۴۶	۳/۷۸۱	۰/۷۳۵
۴/۰۵۱	۳/۹۲۷	-۰/۱۲۴
۵/۰۱۶	۴/۰۷۱	-۰/۹۴۵
۶/۰۸۷	۴/۱۹۳	-۱/۸۹۴
۷/۰۲	۴/۲۴۱	-۲/۷۷۹
۸/۰۶۳	۴/۳۶۲	-۳/۷۰۱
۹/۰۴۵	۴/۵۲۷	-۴/۵۱۸

^۱ Zero Point Charge

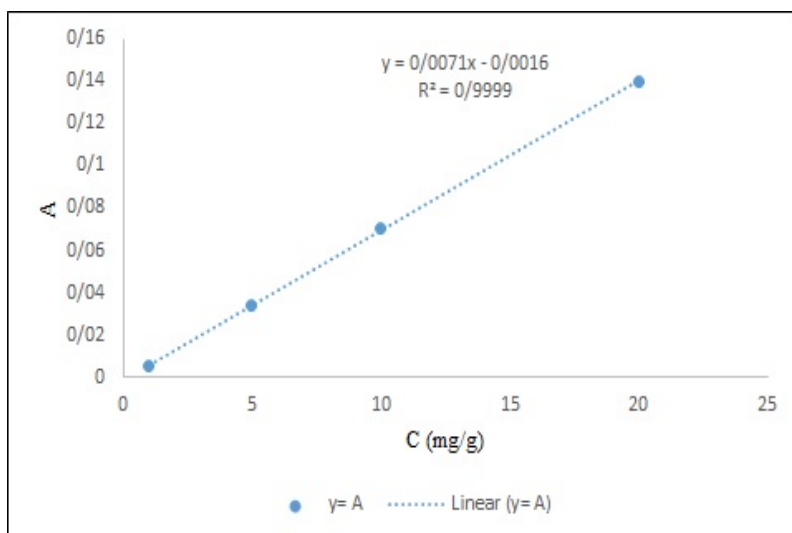


شکل ۳-۷: نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱۰ مولار، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۷-۳ بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی یون‌های سرب (II)

با هدف افزایش ظرفیت جذب جاذب، پارامترهای موثر بر جذب یون‌های سرب (II) در سطح جاذب اصلاح شده بررسی و بهینه شدند. پارامترهای مورد بررسی موثر بر حذف یون‌های سرب (II) شامل مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس، pH اولیه محلول، غلظت اولیه محلول سرب (II) و دمای محلول بود. روش مورد استفاده در آزمایش‌ها، به صورت تغییر یک پارامتر در یک زمان و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها بود. روش کلی در بررسی پارامترها به این صورت بود: محلول ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) با استفاده از محلول ۱۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. ۵۰/۰ میلی لیتر از این محلول در $pH = 4/8$ تنظیم و به بشر ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس دمای آن در ۲۵ درجه سانتیگراد توسط حمام آب گرم تنظیم و ثابت گردید. به منظور ثبت جذب اولیه سرب، ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر آن به بالن ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد و جذب آن با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. بعد از تثبیت دما، ۲۰/۰ گرم جاذب اصلاح شده با ملدram اسید به دقت توزین و به محلول داخل بشر اضافه شد و سپس محلول با سرعت $250\ rpm$ روی همزن مغناطیسی همزده شد. با هدف بررسی میزان جذب اتمی سرب (II)، نمونه برداری در بازه زمانی مشخص با برداشتن حدود ۳/۰ میلی لیتر از محلول داخل بشر و انتقال به لوله سانتریفیوژ انجام گردید. بعد از انجام سانتریفیوژ و ته نشین شدن جاذب، ۱/۰ یا ۲/۰ میلی لیتر از محلول داخل لوله سانتریفیوژ به وسیله پپیت حبابدار به بالن ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل شد و پس از به حجم رساندن به وسیله آب مقطر، جذب آن با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که جذب برخی محلول‌ها بدون رقیق سازی انجام می‌شد. در هر مرحله بعد از انجام سانتریفیوژ، باقی مانده محلول به داخل بشر برگردانده می‌شد. همین کار تا زمان

۲۵ دقیقه از فرایند جذب سرب بر روی جاذب ادامه یافت. به منظور محاسبه غلظت سرب باقی مانده در هر زمان، نمودار کالیبراسیون جذب اتمی سرب با استفاده از محلول‌های استاندارد سرب با غلظت‌های مختلف در محدوده ۱/۰ تا ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب در $pH = 4/8$ رسم شد که در شکل (۳-۸) قابل مشاهده است.



شکل ۳-۸: نمودار کالیبراسیون سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، با غلظت‌های ۱/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ و دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۷-۱ بررسی اثر pH محلول

جهت به‌دست آوردن pH بهینه در جذب سرب توسط مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید، محلول سرب با حجم ۵۰/۰ میلی لیتر و غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱۰ مولار و یا محلول هیدروکسید ۰/۰۰۰۱ مولار، pH محلول در محدوده ۲ تا ۵/۵ تنظیم گردید. جذب اولیه سرب در هر pH قبل از افزودن جاذب اندازه‌گیری شد. سپس دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم و ثابت شد، سپس ۲۰/۰ میلی گرم جاذب توزین و به محلول سرب اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۵۰ rpm هم‌زده شد. در زمان‌های معین در فاصله‌ی زمانی ۲۵ دقیقه، نمونه از داخل بشر برداشته شد و پس از سانتریفیوژ، جذب محلول رقیق شده یا گاهی رقیق نشده بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و غلظت سرب با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوط به هر یک از pH ‌های تنظیم شده محاسبه گردید، البته لازم به ذکر است که منحنی کالیبراسیون مشابهی در pH ‌های مختلف به‌دست آمد. ظرفیت جذب و راندمان حذف به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۲-۱) و (۲-۲) محاسبه شد که نتایج به ترتیب در جداول (۳-۵) و (۳-۶) و شکل‌های (۳-۹)، (۳-۱۰) و (۳-۱۱) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده با افزایش pH تغییر قابل توجهی در راندمان حذف و ظرفیت جذب دیده نمی‌شود. با توجه به اینکه راندمان حذف در pH ‌های ۴/۰ تا ۵/۵ با هم برابر می‌باشد، $pH = 4/8$ که همان pH اولیه محلول ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر یون سرب (II) است برای ادامه بررسی‌ها

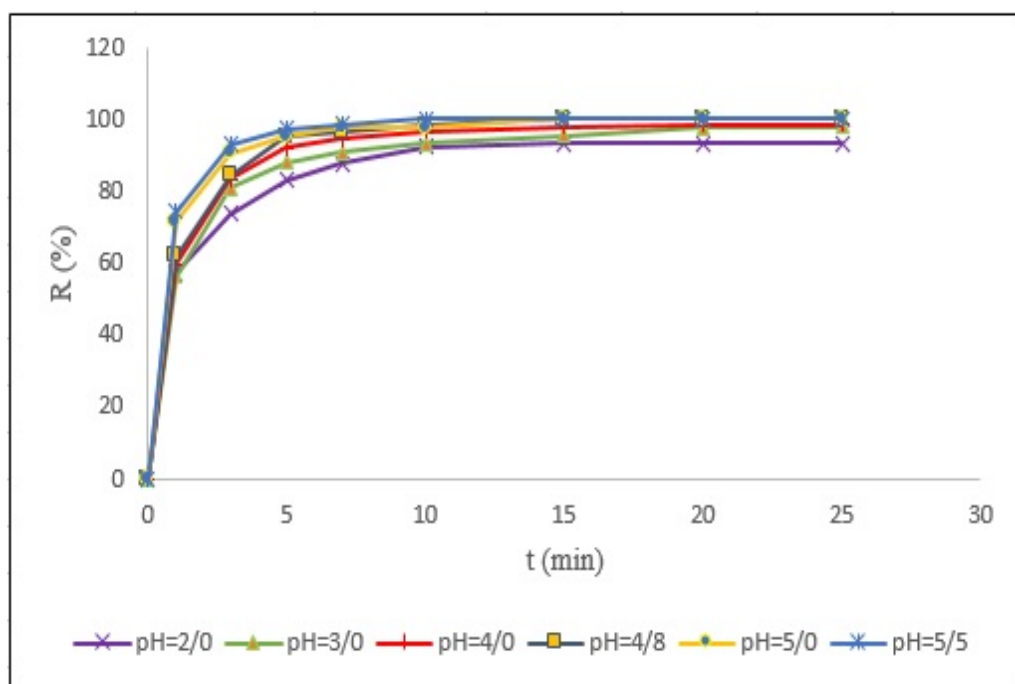
انتخاب گردید که در این pH نیازی به افزودن هیدروکلریک اسید یا سدیم هیدروکسید نمی‌باشد. لازم به ذکر است که با توجه به ثابت حاصلضرب حلالیت (K_{sp}) سرب (II) هیدروکسید، ماکزیمم pH ی که در آن Pb^{2+} با غلظت مورد آزمایش به‌صورت هیدروکسید رسوب نمی‌کند، $pH = 5/7$ می‌باشد به همین علت pH های بالاتر از 5/5 مورد بررسی قرار نگرفتند. لازم به ذکر است که با بررسی فرایند جذب در $pH = 2/0$ و $pH = 3/0$ با توجه به اینکه pH محلول کوچکتر از pH_{ZPC} است، یعنی بار سطح جاذب مثبت است. درصد راندمان حذف سرب (II) بالای 90٪ به‌دست آمده است پس می‌توان نتیجه گرفت که علاوه بر نیروی الکترواستاتیک نیروی دیگری مانند تشکیل کمپلکس در انجام فرایند جذب سطحی درگیر هستند.

جدول ۳-۵: تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) $R(\%)$ بر حسب زمان $t(min)$ در مقدار pH های متفاوت. شرایط: 50/0 میلی لیتر محلول سرب با غلظت 100/0 میلی گرم بر لیتر، 20/0 میلی گرم جاذب، دما 25 درجه سانتیگراد.

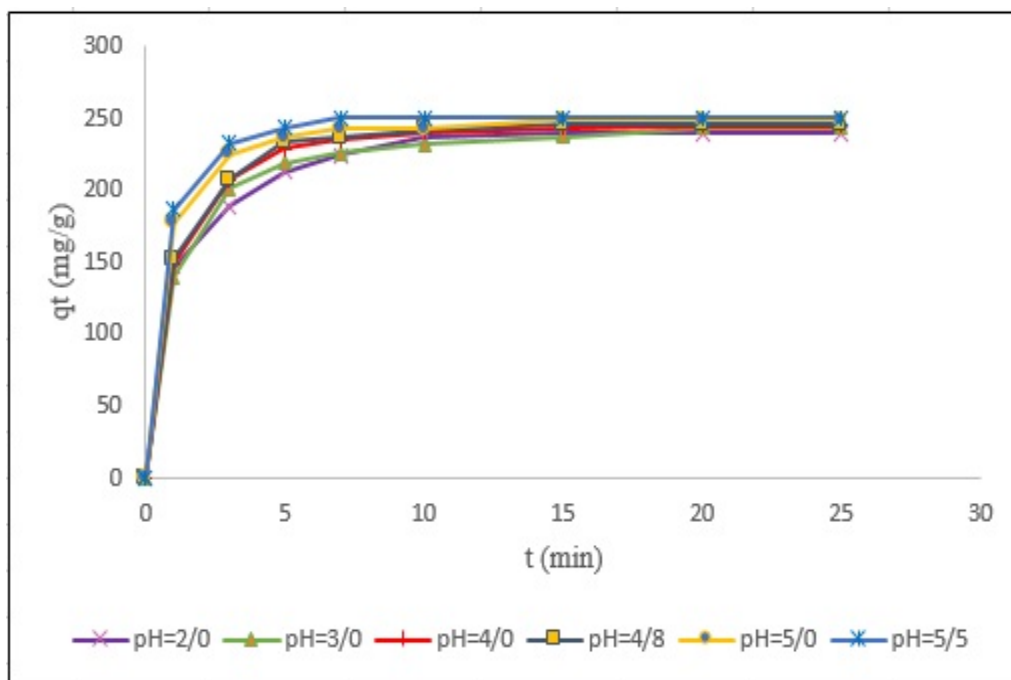
pH	2/0	3/0	4/0	4/8	5/0	5/5
$t(min)$	$C_0=102/22$	$C_0=99/19$	$C_0=99/19$	$C_0=98/02$	$C_0=99/19$	$C_0=100/00$
۱	57/26	56/27	59/79	61/68	71/43	74/29
۳	73/56	80/89	83/24	84/22	90/48	92/86
۵	82/88	87/89	91/88	94/98	95/24	97/14
۷	87/54	90/82	94/45	96/29	97/62	98/57
۱۰	92/20	93/28	96/57	98/30	97/62	100
۱۵	93/36	95/39	97/97	100	100	100
۲۰	93/36	97/74	98/44	100	100	100
۲۵	93/36	97/74	98/44	100	100	100

جدول ۳-۶: تغییرات ظرفیت جذب جذب ($q_t (mg.g^{-1})$) بر حسب زمان $t (min)$ در مقدار pH های متفاوت. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

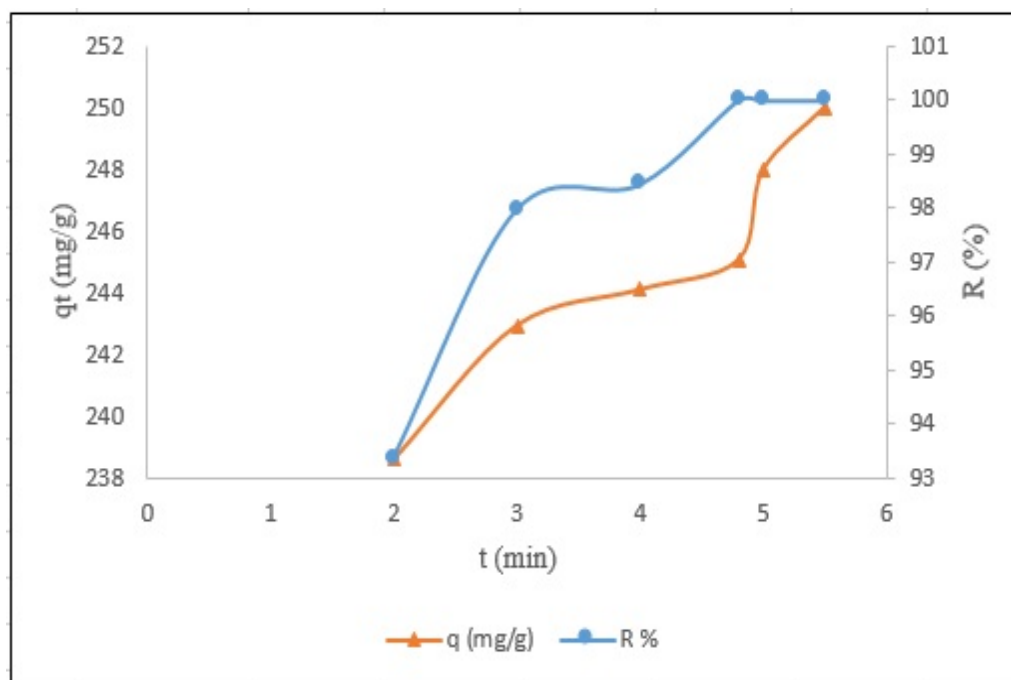
pH	۲/۰	۳/۰	۴/۰	۴/۸	۵/۰	۵/۵
$t (min)$	$C_0=102/22$	$C_0=99/19$	$C_0=99/19$	$C_0=98/02$	$C_0=99/19$	$C_0=100/00$
۱	۱۴۶/۳۳	۱۳۹/۵۳	۱۴۸/۲۶	۱۵۱/۱۶	۱۷۶/۵۴	۱۸۵/۷۱
۳	۱۸۸/۰۰	۲۰۰/۵۸	۲۰۶/۴۰	۲۰۶/۴۰	۲۲۴/۱۶	۲۳۲/۱۴
۵	۲۱۱/۸۱	۲۱۷/۹۴	۲۲۷/۸۲	۲۳۲/۷۶	۲۳۶/۰۶	۲۴۲/۸۶
۷	۲۲۳/۷۱	۲۲۵/۲۰	۲۳۴/۲۲	۲۳۵/۹۶	۲۴۲/۰۱	۲۵۰/۰۰
۱۰	۲۳۵/۶۲	۲۳۱/۳۱	۲۳۹/۴۵	۲۴۰/۹۰	۲۴۲/۰۱	۲۵۰/۰۰
۱۵	۲۳۸/۵۹	۲۳۶/۵۴	۲۴۲/۹۴	۲۴۵/۰۶	۲۴۷/۹۷	۲۵۰/۰۰
۲۰	۲۳۸/۵۹	۲۴۲/۳۵	۲۴۴/۱۰	۲۴۵/۰۶	۲۴۷/۹۷	۲۵۰/۰۰
۲۵	۲۳۸/۵۹	۲۴۲/۹۴	۲۴۴/۱۰	۲۴۵/۰۶	۲۴۷/۹۷	۲۵۰/۰۰



شکل ۳-۹: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) $R(\%)$ بر حسب زمان $t (min)$ شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۳-۱: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب $q_t (mg.g^{-1})$ بر حسب زمان $t (min)$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد



شکل ۳-۱۱: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب pH . شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۲۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

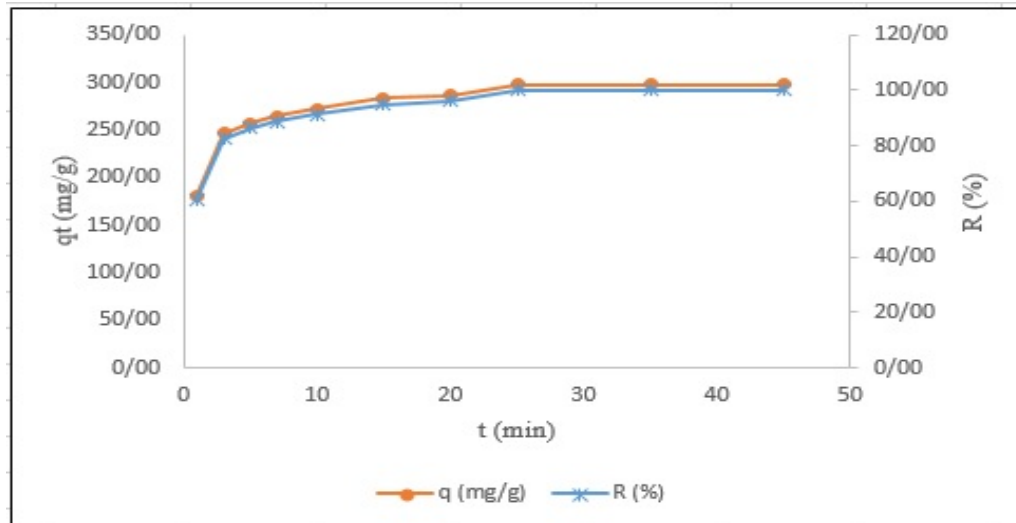
۳-۷-۲ تاثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول سرب

فاکتور زمان تماس یکی از فاکتورهای مهم در بهینه سازی فرایند جذب سطحی است. برای بهینه سازی زمان در جذب تعادلی، جاذب مورد استفاده به مقدار ۲۰/۰ میلی گرم به ۵۰/۰ میلی لیتر محلول با غلظت

۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب در $pH = 4/8$ اضافه گردید با این تفاوت که در این مرحله در زمان‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۵، ۴۵ دقیقه پس از تماس جاذب با سرب موجود در محلول، نمونه برداری صورت گرفت که پس از سانتریفیوژ و اندازه‌گیری جذب، ظرفیت جاذب و راندمان حذف به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱-۲) و (۲-۲) محاسبه گردید که نتایج در جدول (۷-۳) و شکل (۱۲-۳) آورده شده است. بنابراین در این مرحله زمان ۲۵ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. همانطور که مشاهده می‌شود زمان رسیدن به تعادل در این مرحله بسیار کوتاه است یا به بیان دیگر سرعت جذب بالا است، می‌توان علت را این‌گونه مطرح کرد که در زمان‌های ابتدای واکنش فضاهای خالی بسیاری در دسترس یون‌های سرب (II) وجود دارد و با گذشت زمان کوتاهی این فضاها از یون‌های سرب اشباع می‌شوند به‌طوری که در ۲۵ دقیقه تمام یون‌های سرب (II) بر روی جاذب جذب می‌شوند و بعد از این زمان مقدار جذب ثابت می‌شود و با افزایش زمان تماس درصد جذب افزایش نمی‌یابد. یعنی افزایش میزان زمان تماس، بیشتر از ۲۵ دقیقه بر روی فرایند جذب جاذب بی‌تاثیر است. لازم به ذکر است که با تغییر در غلظت محلول سرب و مقدار جاذب استفاده شده، زمان بهینه شده می‌تواند متفاوت باشد.

جدول ۷-۳: تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$C_0 = 119/12 \text{ mg.L}^{-1}$		
$t(\text{min})$	$R(\%)$	$q_t(\text{mg.g}^{-1})$
۱	۶۰/۴۹	۱۸۰/۱۵
۳	۸۲/۷۲	۲۴۶/۳۲
۵	۸۶/۴۲	۲۵۷/۳۵
۷	۸۸/۸۹	۲۶۴/۷۱
۱۰	۹۱/۳۶	۲۷۲/۰۶
۱۵	۹۵/۰۶	۲۸۳/۰۹
۲۰	۹۶/۳۰	۲۸۶/۷۶
۲۵	۱۰۰/۰۰	۲۹۷/۷۹
۳۵	۱۰۰/۰۰	۲۹۷/۷۹
۴۵	۱۰۰/۰۰	۲۹۷/۷۹



شکل ۳-۱۲: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) و تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۷-۳ اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر وزن جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب با $pH = ۴/۸$ به یک بشر ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید و مقادیر مختلف ۱۰/۰ تا ۳۰/۰ میلی گرم جاذب به بشر افزوده شد و روی همزن با سرعت ۲۵۰ rpm در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد همزده شد و سپس در زمان‌های مختلف ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه از محلول داخل بشر نمونه برداری انجام شد. پس از انجام سانتریفیوژ حجم معینی از محلول داخل لوله سانتریفیوژ به بالن حجمی ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد و یا بدون رقیق سازی، جذب هر محلول با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و غلظت سرب در هر زمان تعیین گردید. نتایج غلظت و راندمان‌های حذف به‌دست آمده در جدول‌های (۳-۸) و (۳-۹) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان جاذب مصرفی، راندمان حذف افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب (در حالیکه حجم و غلظت سرب (II) ثابت است)، تعداد مکان‌های فعال در دسترس و سطح تماس افزایش می‌یابد. به همین علت هر چه مقدار جاذب بیشتر می‌شود راندمان حذف در زمان‌های ابتدایی افزایش می‌یابد. با گذشت زمان، مکان‌های فعال بیشتری به‌وسیله یون‌های سرب (II) اشغال می‌شود و سرعت جذب شدن یون‌های سرب (II) بر روی جاذب کاهش می‌یابد. نتایج مربوط به ۱۰/۰ و ۱۵/۰ میلی گرم جاذب نشان می‌دهد که در زمان‌های تماس ۲۰ دقیقه و بعد از آن، غلظت سرب (II) در مجاورت جاذب ثابت باقی می‌ماند که می‌توان نتیجه گرفت ۲۵ دقیقه زمان تماس برای برقراری تعادل، زمان مناسب و کافی است. لازم به ذکر است که با توجه به ماکزیمم ظرفیت جاذب (که در قسمت‌های بعد محاسبه شده است) وزن‌های ۱۰/۰ و ۱۵/۰ میلی گرم از جاذب، توانایی حذف کامل یون‌های سرب (II) از ۵۰/۰ میلی لیتر محلول ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر آن را ندارند. همچنین با افزایش مقدار جاذب ظرفیت جذب روند کاهشی را نشان می‌دهد. کاهش در میزان

ظرفیت جذب را می‌توان ناشی از دو عامل دانست: اولاً اینکه با افزایش مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت آلاینده، تعداد مکان‌های جذبی غیراشباع باقی‌مانده در طول فرایند بیشتر می‌شود و ثانیاً با توجه به رابطه q_e با مقدار W در معادله (۱-۲)، می‌توان اینگونه بیان کرد که با افزایش مقدار جاذب ظرفیت جذب جاذب روندی کاهشی پیدا می‌کند. نتایج مربوط به درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب با استفاده مقادیرهای متفاوت از جاذب، در زمان‌های مشخص را می‌توان در جداول (۹-۳) و (۱۰-۳) و شکل‌های (۱۳-۳) و (۱۴-۳) مشاهده نمود. همچنین راندمان حذف سرب و ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل (۲۵ دقیقه) در شکل (۱۵-۳) نشان داده شده است. به‌منظور حفظ راندمان حذف بالا در شرایطی که ظرفیت جذب جاذب نیز بالا باشد برای ادامه پژوهش مقدار ۲۰/۰ میلی گرم به عنوان مقدار جاذب بهینه انتخاب شد.

جدول ۸-۳: غلظت سرب باقی مانده ($mg.L^{-1}$) بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

مقدار جاذب	۱۰/۰mg	۱۵/۰mg	۲۰/۰mg	۲۵/۰mg	۳۰/۰mg
$C_0(mg.L^{-1})$	۱۲۶/۰۳	۱۱۷/۸۱	۱۱۸/۴۹	۱۱۷/۱۴	۱۲۰/۵۵
$t(min)$	C_t	C_t	C_t	C_t	C_t
۱	۸۲/۱۹	۵۴/۷۹	۴۹/۳۲	۳۸/۵۷	۳۴/۲۹
۳	۶۸/۴۹	۳۵/۶۲	۲۴/۶۶	۲۰/۰۰	۱۷/۱۴
۵	۶۰/۲۷	۲۱/۹۲	۱۹/۱۸	۱۴/۲۹	۵/۷۱
۷	۵۷/۵۳	۱۶/۴۴	۱۳/۷۰	۱۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰	۵۴/۷۹	۱۰/۹۶	۸/۹۵	۴/۲۹	۰/۰۰
۱۵	۵۲/۰۵	۸/۲۲	۴/۰۴	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۰	۴۹/۳۲	۵/۴۸	۱/۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۵	۴۹/۳۲	۵/۴۸	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰

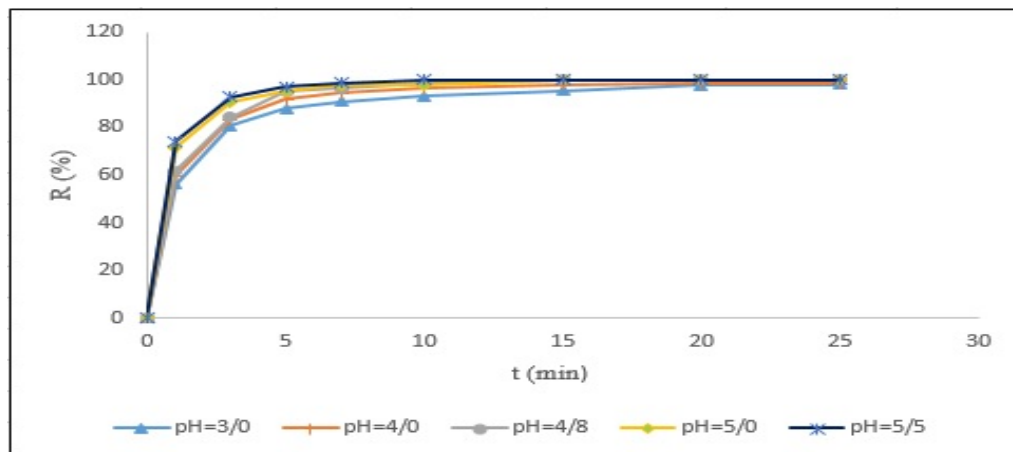
۵۰ حذف یون‌های سرب (II) با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده

جدول ۳-۹: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

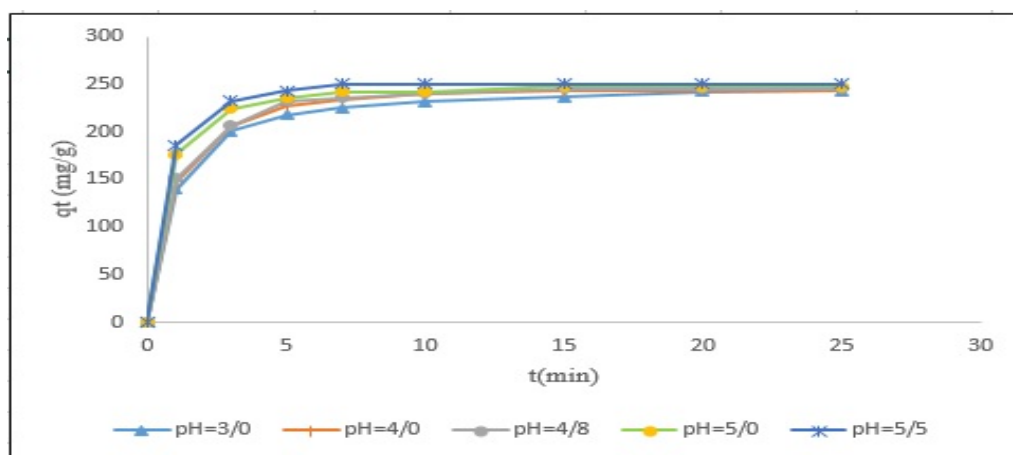
$t(min)$	$\%R$				
	۱۰/۰mg	۱۵/۰mg	۲۰/۰mg	۲۵/۰mg	۳۰/۰mg
۱	۳۴/۷۸	۵۳/۴۹	۵۸/۳۸	۶۷/۰۷	۷۱/۵۶
۳	۴۵/۶۵	۶۹/۷۷	۷۹/۱۷	۸۲/۹۳	۸۵/۷۸
۵	۵۲/۱۷	۸۱/۴۰	۸۳/۸۱	۸۷/۸۰	۹۵/۲۶
۷	۵۴/۳۵	۸۶/۰۵	۸۸/۴۴	۹۱/۴۶	۱۰۰
۱۰	۵۶/۵۲	۹۰/۷۰	۹۲/۴۵	۹۶/۳۴	۱۰۰
۱۵	۵۸/۷۰	۹۳/۰۲	۹۶/۵۹	۱۰۰	۱۰۰
۲۰	۶۰/۸۷	۹۵/۳۵	۹۸/۸۲	۱۰۰	۱۰۰
۲۵	۶۰/۸۷	۹۵/۳۵	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

جدول ۳-۱۰: تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	$q_t(mg.g^{-1})$				
	۱۰/۰mg	۱۵/۰mg	۲۰/۰mg	۲۵/۰mg	۳۰/۰mg
۱	۲۱۹/۱۸	۲۱۰/۰۵	۱۷۲/۹۵	۱۵۷/۱۴	۱۴۳/۷۷
۳	۲۸۷/۶۷	۲۷۳/۹۷	۲۳۴/۵۹	۱۹۴/۲۹	۱۷۲/۳۴
۵	۳۲۸/۷۷	۳۱۹/۶۳	۲۴۸/۲۹	۲۰۵/۷۱	۱۹۱/۳۹
۷	۳۴۲/۴۷	۳۳۷/۹۰	۲۶۱/۹۹	۲۱۴/۲۹	۲۰۰/۹۱
۱۰	۳۵۶/۱۶	۳۵۶/۱۶	۲۷۳/۸۶	۲۲۵/۷۱	۲۰۰/۹۱
۱۵	۳۶۹/۸۶	۳۶۵/۳۰	۲۸۶/۱۵	۲۳۴/۲۹	۲۰۰/۹۱
۲۰	۳۸۳/۵۶	۳۷۴/۴۳	۲۹۲/۷۲	۲۳۴/۲۹	۲۰۰/۹۱
۲۵	۳۸۳/۵۶	۳۷۴/۴۳	۲۹۶/۲۲	۲۳۴/۲۹	۲۰۰/۹۱



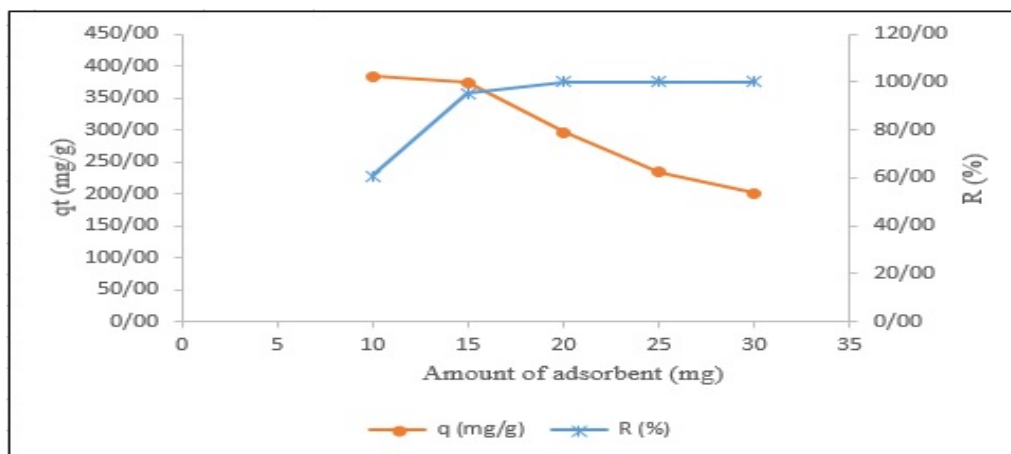
شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) در مقادیرهای متفاوت جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب، شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

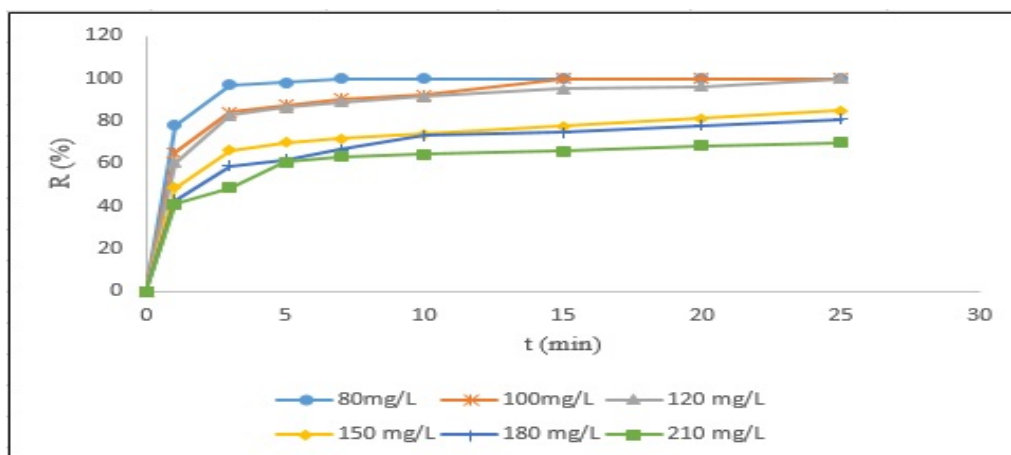
۴-۷-۳ تاثیر غلظت اولیه محلول سرب

در این مرحله غلظت اولیه فلز سنگین سرب (II) متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد. محلول سرب با غلظت‌های اولیه ۸۰/۰، ۱۰۰/۰، ۱۲۰/۰، ۱۵۰/۰، ۱۸۰/۰ و ۲۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شد. pH محلول‌ها برابر ۴/۸ ثبت شد. به هر کدام از محلول‌ها، ۲۰/۰ میلی گرم مخروط کاج اصلاح شده اضافه گردید و سپس در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بر روی همزن با سرعت ۲۵۰ rpm همزده شد و در زمان‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه نمونه برداری انجام شد. در فاصله‌های زمانی مشخص بعد از سانتریفیوژ، ۱/۰ میلی لیتر از محلول به بالن ۱۰/۰ میلی لیتر منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد و جذب ۲/۰ میلی لیتر دیگر بدون رقیق سازی بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اثر غلظت اولیه محلول آلاینده بر روی میزان ظرفیت جذب در غلظت‌های مختلف به‌دست آمد. همان طور که



شکل ۳-۱۵: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) و ظرفیت جذب جاذب بر حسب وزن جاذب در زمان ۲۵ دقیقه (زمان تعادل). شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

مشاهده می‌شود مقدار آلاینده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده در محلول کاهش پیدا می‌کند، زیرامکان‌های فعال روی سطح جاذب نسبت به یون‌های سرب موجود در محلول کمتر است در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد و مطابق با معادله (۱-۲) ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و در مقابل در محلول‌های با غلظت کم سرب، درصد حذف بالا است و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل در جداول (۱۱-۳) و (۱۲-۳) و شکل‌های (۱۶-۳) و (۱۷-۳) نشان داده شده است.



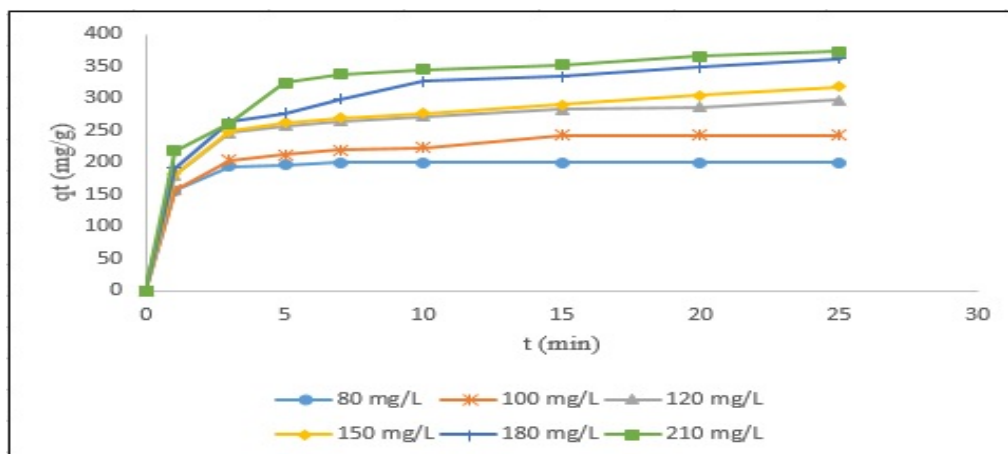
شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب (II)، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۱-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) ($\%R$) بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف از محلول سرب (II). شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	$\%R$					
	۸۰/۱۱	۹۶/۹۲	۱۱۹/۱۲	۱۵۰/۰۰	۱۷۸/۹۸	۲۱۴/۰۸
۱	۷۸/۰۱	۶۵/۰۸	۶۰/۴۹	۴۸/۵۷	۴۲/۸۶	۴۰/۷۹
۳	۹۶/۹۲	۸۴/۱۳	۸۲/۷۲	۶۶/۲۰	۵۸/۷۳	۴۸/۶۸
۵	۹۷/۸۷	۸۷/۳۰	۸۶/۴۲	۶۹/۹۵	۶۱/۹۰	۶۰/۵۳
۷	۱۰۰	۹۰/۴۸	۸۸/۸۹	۷۱/۸۳	۶۶/۶۷	۶۳/۱۶
۱۰	۱۰۰	۹۲/۰۶	۹۱/۳۶	۷۳/۷۱	۷۳/۰۲	۶۴/۴۷
۱۵	۱۰۰	۱۰۰	۹۵/۰۶	۷۷/۴۶	۷۴/۶۰	۶۵/۷۹
۲۰	۱۰۰	۱۰۰	۹۶/۳۰	۸۱/۲۲	۷۷/۷۸	۶۸/۴۲
۲۵	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۸۴/۹۸	۸۰/۹۵	۶۹/۷۴

جدول ۱۲-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب ($q_t(mg.g^{-1})$) بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف از محلول سرب (II). شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	$q_t(mg.g^{-1})$					
	۸۰/۱۱	۹۶/۹۲	۱۱۹/۱۲	۱۵۰/۰۰	۱۷۸/۹۸	۲۱۴/۰۸
۱	۱۵۶/۲۵	۱۵۷/۶۹	۱۸۰/۱۵	۱۸۲/۱۴	۱۹۱/۷۶	۲۱۸/۳۱
۳	۱۹۴/۱۲	۲۰۳/۸۵	۲۴۶/۳۲	۲۴۸/۲۴	۲۶۲/۷۸	۲۶۰/۵۶
۵	۱۹۶/۰۲	۲۱۱/۵۴	۲۵۷/۳۵	۲۶۲/۳۲	۲۷۶/۹۹	۳۲۳/۹۴
۷	۲۰۰/۲۸	۲۱۹/۲۳	۲۶۴/۷۱	۲۶۹/۳۷	۲۹۸/۳۰	۳۳۸/۰۳
۱۰	۲۰۰/۲۸	۲۲۳/۰۸	۲۷۲/۰۶	۲۷۶/۴۱	۳۲۶/۷۰	۳۴۵/۰۷
۱۵	۲۰۰/۲۸	۲۴۲/۳۱	۲۸۳/۰۹	۲۹۰/۴۹	۳۳۳/۸۱	۳۵۲/۱۱
۲۰	۲۰۰/۲۸	۲۴۲/۳۱	۲۸۶/۷۶	۳۰۴/۵۸	۳۴۸/۰۱	۳۶۶/۲۰
۲۵	۲۰۰/۲۸	۲۴۲/۳۱	۲۹۷/۷۹	۳۱۸/۶۶	۳۶۲/۲۲	۳۷۳/۲۴



شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب (II)، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۷-۵ تعیین دمای بهینه

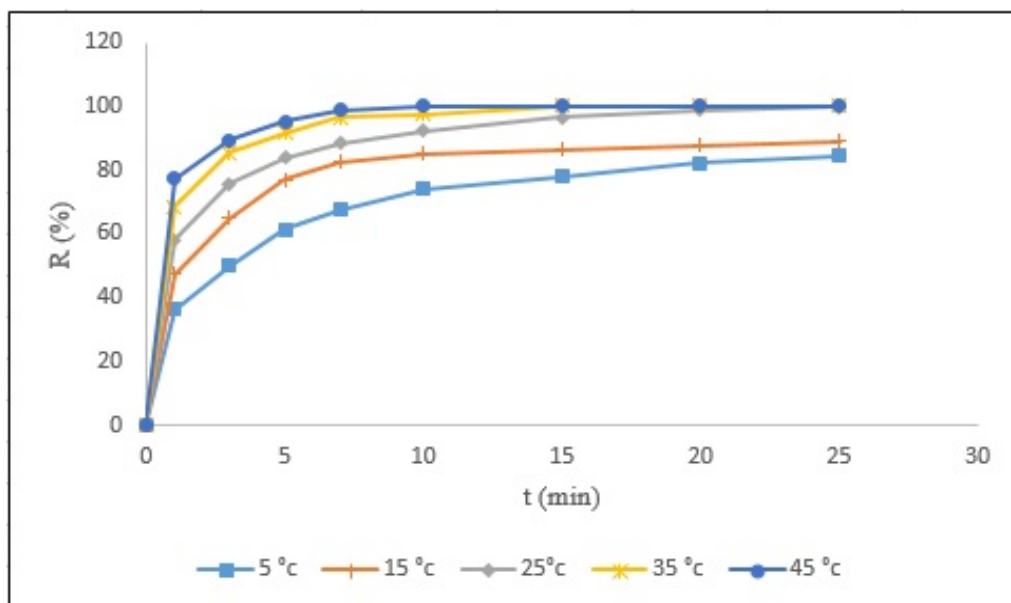
دمای محلول می‌تواند تاثیر برجسته‌ای بر روی میزان ظرفیت جذب یک جاذب داشته باشد. به منظور بررسی اثر دما بر درصد راندمان حذف آلاینده و ظرفیت جذب جاذب، آزمایش‌ها با ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر در $pH = 4/8$ حاوی ۲۰/۰ میلی گرم جاذب و تنظیم دما در گستره دمایی ۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد با استفاده از مخلوط یخ و آب و به کمک دماسنج بر روی همزن هایدولف انجام شد. پس از رساندن محلول به دمای مورد نظر، جاذب افزوده شد و سپس در زمان‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه نمونه برداری در هر دما انجام شد. پس از سانتریفیوژ، جذب محلول‌ها و غلظت سرب (II) باقی مانده در محلول‌ها اندازه گیری شد. با توجه به نتایج گزارش شده در جداول (۳-۱۳) و (۳-۱۴) و شکل‌های (۳-۱۸) و (۳-۱۹)، افزایش دما باعث افزایش راندمان حذف سرب به وسیله جاذب و افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شود که بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی است. با افزایش دما انرژی فعال سازی لازم برای نفوذ یون‌های سرب (II) به درون حفرات جاذب فراهم شده و به موجب آن سرعت نفوذ بین ذره‌ای افزایش می‌یابد [۷۸]. با استفاده از داده‌های به دست آمده در این بخش پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید. نتایج نشان می‌دهد که در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد حذف سرب (II) به صورت کامل انجام می‌شود، همچنین در این دما ظرفیت جاذب مقدار بالایی به دست آمده است. به منظور آسان نمودن شرایط برای ادامه کار دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۱۳: نتایج بدست آمده از بررسی اثر دما ($T(^{\circ}C)$) بر درصد راندمان حذف سرب (II). شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$

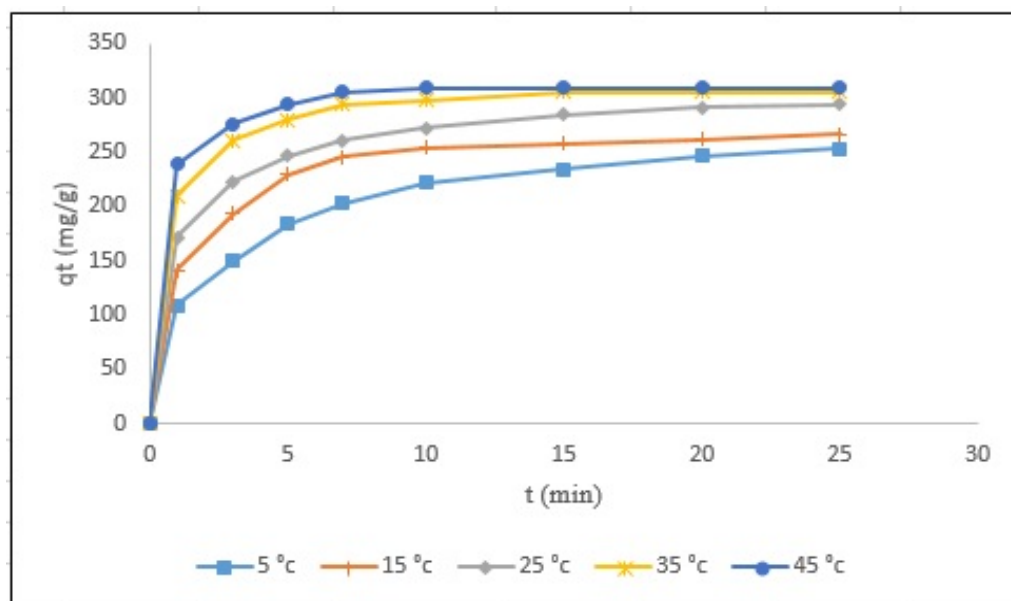
$t(min)$	%R				
	$5C^{\circ}$	$15C^{\circ}$	$25C^{\circ}$	$35C^{\circ}$	$45C^{\circ}$
۱	۳۶/۴۶	۴۷/۳۰	۵۸/۱۴	۶۸/۶۷	۷۷/۳۸
۳	۵۰/۰۰	۶۴/۸۶	۷۵/۵۸	۸۵/۵۴	۸۹/۲۹
۵	۶۱/۴۶	۷۷/۰۳	۸۳/۷۲	۹۱/۵۷	۹۵/۲۴
۷	۶۷/۷۱	۸۲/۴۳	۸۸/۳۷	۹۶/۳۹	۹۸/۸۱
۱۰	۷۳/۹۶	۸۵/۱۴	۹۲/۴۱	۹۷/۵۹	۱۰۰
۱۵	۷۸/۱۳	۸۶/۴۹	۹۶/۵۷	۱۰۰	۱۰۰
۲۰	۸۲/۲۹	۸۷/۸۴	۹۸/۸۱	۱۰۰	۱۰۰
۲۵	۸۴/۳۸	۸۹/۱۹	۹۹/۸۵	۱۰۰	۱۰۰

جدول ۳-۱۴: نتایج بدست آمده از بررسی اثر دما ($T(^{\circ}C)$) بر ظرفیت جذب جاذب. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$

$t(min)$	$q_t(mg.g^{-1})$				
	$5C^{\circ}$	$15C^{\circ}$	$25C^{\circ}$	$35C^{\circ}$	$45C^{\circ}$
۱	۱۰۹/۳۸	۱۴۱/۱۳	۱۷۱/۲۳	۲۰۹/۵۶	۲۳۸/۹۷
۳	۱۵۰/۰۰	۱۹۳/۵۵	۲۲۲/۶۰	۲۶۱/۰۳	۲۷۵/۷۴
۵	۱۸۴/۳۸	۲۲۹/۸۴	۲۴۶/۵۸	۲۷۹/۴۱	۲۹۴/۱۲
۷	۲۰۳/۱۳	۲۴۵/۹۷	۲۶۰/۲۷	۲۹۴/۱۲	۳۰۵/۱۵
۱۰	۲۲۱/۸۸	۲۵۴/۰۳	۲۷۲/۱۵	۳۰۵/۱۵	۳۰۸/۸۲
۱۵	۲۳۴/۳۸	۲۵۸/۰۶	۲۸۴/۴۳	۳۰۵/۱۵	۳۰۸/۸۲
۲۰	۲۴۶/۸۸	۲۶۲/۱۰	۲۹۱/۰۱	۳۰۵/۱۵	۳۰۸/۸۲
۲۵	۲۵۳/۱۳	۲۶۶/۱۳	۲۹۴/۰۸	۳۰۵/۱۵	۳۰۸/۸۲



شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$



شکل ۳-۱۹: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$

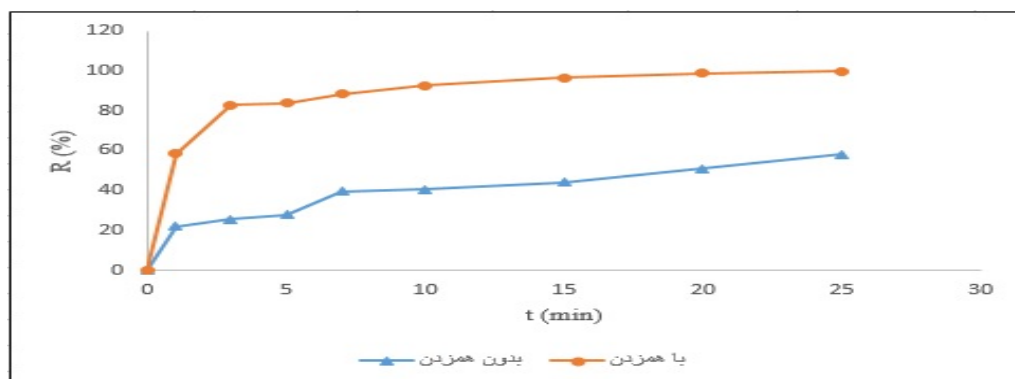
۳-۶-۷ تاثیر همزدن محلول

بررسی اثر پارامتر همزدن بر میزان تغییر درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب به شرح زیر انجام شد. ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $pH = 4/8$ تهیه و دمای آن در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد و جذب اولیه آن اندازه گیری گردید. در مرحله بعد جاذب به مقدار ۲۰/۰ میلی گرم به محلول اضافه شد در حالی که محلول همزده نمی‌شد. در فواصل زمانی معین نمونه

برداری و جذب محلول با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. آزمایش دیگر مطابق با شرایط بالا با این تفاوت که محلول بر روی همزن مغناطیسی با سرعت 250 rpm هم زده می‌شد انجام گرفت. نتایج در جدول‌های (۱۵-۳) و (۱۶-۳) و شکل‌های (۲۰-۳) و (۲۱-۳) آورده شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب زمانی که محلول همزده می‌شود بیشتر از زمانی است که محلول همزده نمی‌شود، علت آن را می‌توان اینگونه بیان کرد که با همزدن محلول، تعداد برخوردهای بین یون سرب (II) و مکان‌های فعال سطح جاذب بیشتر از زمانی است که محلول همزده نمی‌شود.

جدول ۱۵-۳: بررسی تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما 25 درجه سانتیگراد.

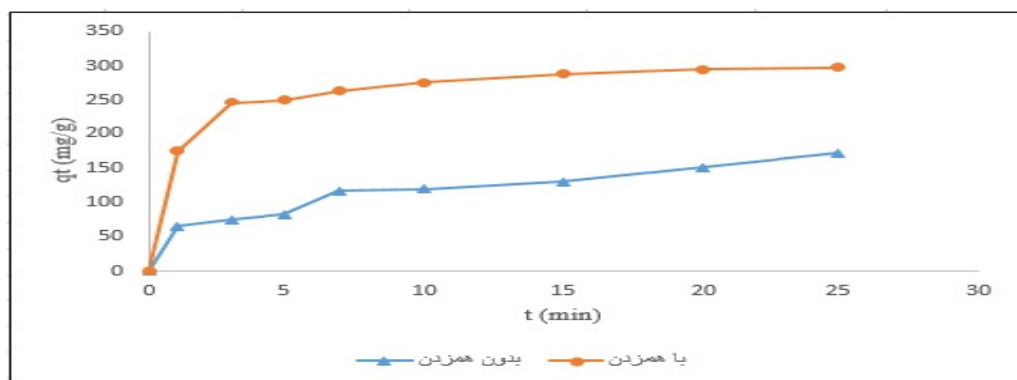
$t(\text{min})$	$\%R$	
	$C_0 = 119/18\text{mg.L}^{-1}$	
	با همزدن	بدون همزدن
۱	۵۸/۶۲	۲۲/۰۹
۳	۸۲/۷۶	۲۵/۵۸
۵	۸۳/۹۱	۲۷/۹۱
۷	۸۸/۵۱	۳۹/۵۳
۱۰	۹۲/۴۹	۴۰/۷۰
۱۵	۹۶/۶۱	۴۴/۱۹
۲۰	۹۸/۸۲	۵۱/۱۶
۲۵	۹۹/۸۵	۵۸/۱۴



شکل ۲۰-۳: نمودار تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان. شرایط: $20/0$ میلی گرم جاذب، $50/0$ میلی لیتر محلول سرب با غلظت $120/0$ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$

جدول ۳-۱۶: بررسی تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	$q_t(mg.g^{-1})$	
	$C_0 = 119/18 mg.L^{-1}$	
	با همزدن	بدون همزدن
۱	۱۷۴/۶۶	۶۵/۰۷
۳	۲۴۶/۵۸	۷۵/۳۴
۵	۲۵۰/۰۰	۸۲/۱۹
۷	۲۶۳/۷۰	۱۱۶/۴۴
۱۰	۲۷۵/۵۸	۱۱۹/۸۶
۱۵	۲۸۷/۸۶	۱۳۰/۱۴
۲۰	۲۹۴/۴۴	۱۵۰/۶۸
۲۵	۲۹۷/۵۱	۱۷۱/۲۳



شکل ۳-۲۱: نمودار تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$.

۷-۷-۳ آزمایش مربوط به اثر قدرت یونی

روزانه حجم زیادی آب به همراه آلودگی‌های مختلف وارد چرخه‌ی تصفیه می‌شود که با توجه به روش مطرح شده در این پروژه، این آلودگی‌ها می‌توانند بر درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب تاثیر بسزایی داشته باشند. به منظور بررسی تاثیر غلظت یون کلرید در قدرت یونی محلول در فرایند جذب سطحی بر روی مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید با استفاده از مقادیر متفاوت صفر تا ۰/۱ مولار از نمک سدیم کلرید و صفر تا ۰/۰۵ مولار از نمک کلسیم کلرید، به همین منظور مقادیرهای ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ مولار از نمک‌های ذکر شده در آزمایش‌های مختلف به ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم

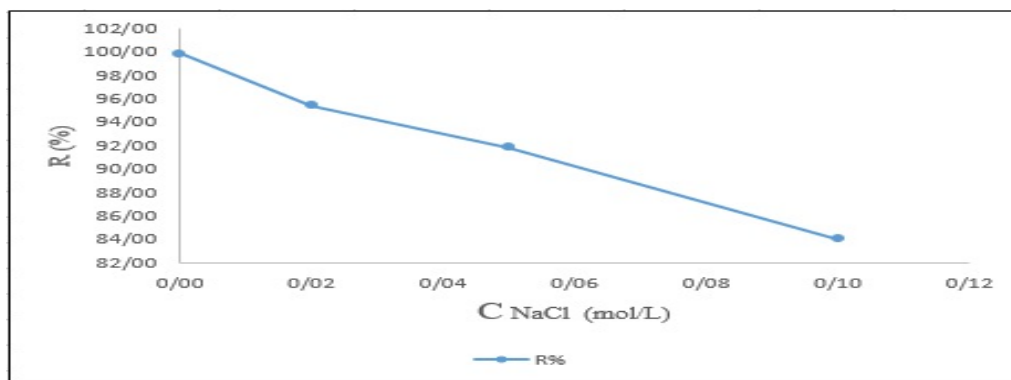
بر لیتر با $pH = 4/8$ اضافه گردید، دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد و سپس مقدار ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با دقت توزین شده و در حالی که میزان جذب سرب (II) در محلول اولیه اندازه‌گیری شده بود به محلول اضافه شد. سپس جذب اتمی سرب بعد از ۲۵ دقیقه اندازه‌گیری گردید و راندمان حذف محاسبه شد. نتایج در جداول (۱۷-۳) و (۱۸-۳) و شکل‌های (۲۲-۳) و (۲۳-۳) گزارش شده است. طبق نتایج به دست آمده می‌توان بیان کرد که با افزایش غلظت نمک، که به طبع آن غلظت یون کلرید افزایش یافته است، درصد راندمان حذف سرب (II) روند کاهشی را نشان می‌دهد. می‌توان علت این کاهش را تشکیل احتمالی پیوند میان سرب محلول و کلرید موجود در نمک‌ها بیان نمود.

جدول ۱۷-۳: تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) در زمان ۲۵ دقیقه بر حسب غلظت $NaCl (mol.L^{-1})$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

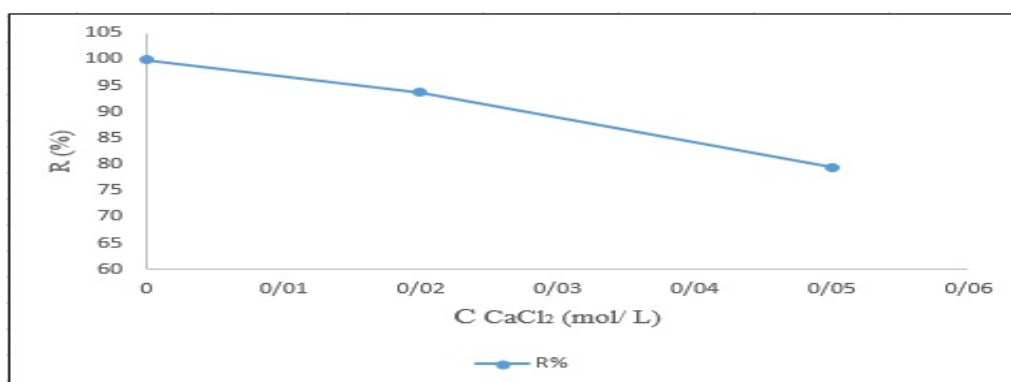
$C_{NaCl}(mol.L^{-1})$	$C_{Na^{+}}(mg.L^{-1})$	$C_{Cl^{-}}(mg.L^{-1})$	$R(\%)$
۰	۰	۰	۱۰۰
۰/۰۲۰	۴۵۹/۸	۷۰۹/۰	۹۵/۴۳
۰/۰۵۰	۱۱۴۹/۰	۱۷۷۲/۰	۹۱/۸۶
۰/۱۰	۲۲۹۸/۰	۳۵۴۵/۰	۸۴/۰۰

جدول ۱۸-۳: تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۲۵ دقیقه بر حسب غلظت $CaCl_2 (mol.L^{-1})$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$C_{CaCl_2}(mol.L^{-1})$	$C_{Ca^{+2}}(mg.L^{-1})$	$C_{Cl^{-}}(mg.L^{-1})$	$R(\%)$
۰	۰	۰	۱۰۰
۰/۰۲۰	۸۰۱/۴	۱۴۱۸/۰	۹۳/۶۵
۰/۰۵۰	۲۰۳۵/۰	۳۵۴۵/۰	۷۹/۳۸



شکل ۳-۲۲: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۲۵ دقیقه (زمان تعادل) بر حسب غلظت $NaCl$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۳-۲۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۲۵ دقیقه (زمان تعادل) بر حسب غلظت $CaCl_2$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

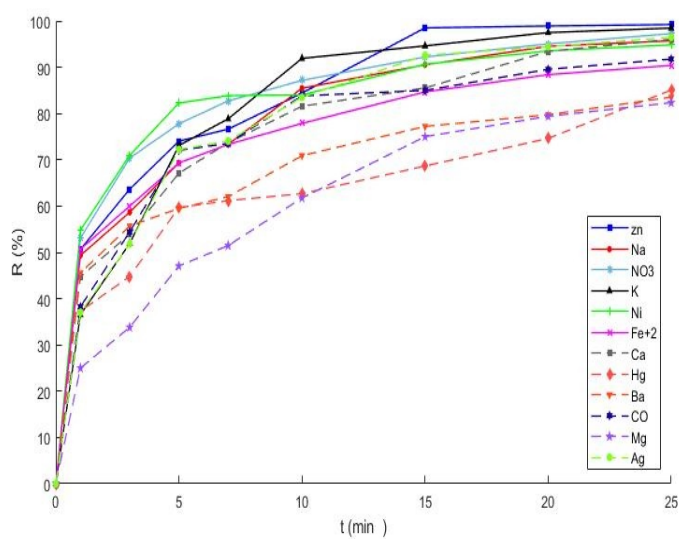
۳-۷-۸ اثر یون‌های مختلف در فرایند جذب سطحی

پساب صنایع علاوه بر سرب، دارای یون‌های دیگری می‌باشند که امکان رقابت آن‌ها با سرب در فرایند جذب سطحی بر روی جاذب وجود دارد، لازم است اثر این یون‌ها بررسی شود. به منظور بررسی اثر این یون‌ها ابتدا میزان راندمان و ظرفیت جذب در غیاب یون‌ها برای ۵ تکرار اندازه‌گیری شد و مقادیر میانگین و انحراف استاندارد (S) برای درصد حذف محاسبه گردید. سپس غلظت‌های مشخصی از یون‌های مختلف که در جدول (۳-۱۹) آورده شده است، به محلول اضافه گردید و میزان درصد راندمان حذف سرب (II) محاسبه شد. اگر در حضور یون، درصد حذف کمتر از ۳٪ تغییر کرد مزاحم در نظر گرفته نمی‌شود. در غیر این صورت غلظت کاهش داده می‌شود تا اثر آن کمتر شود. نتایج مربوط به بررسی درصد راندمان حذف سرب (II) در جدول‌های (۳-۱۹)، (۳-۲۰) و شکل (۳-۲۳) نشان داده شده است. همچنین اثر مخلوط برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها با همان غلظت‌ها که به صورت مجزا بررسی شده بود به صورت همزمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به درصد راندمان حذف سرب (II) در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۲۵)

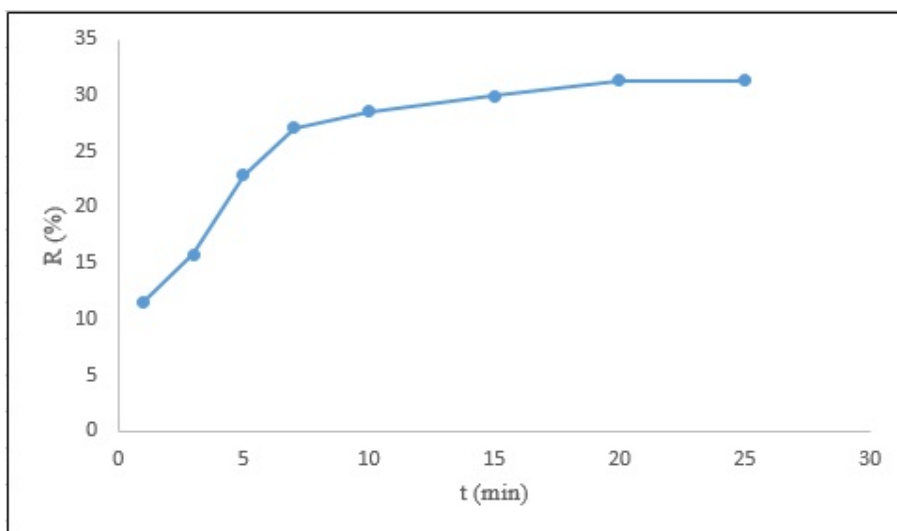
آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان این گونه بیان کرد که آنیونی مانند نیترات مزاحمتی برای جذب سرب (II) بر روی جاذب ندارد چرا که در آزمایش‌هایی که در حضور غلظت ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر از این آنیون انجام شد، بر درصد راندمان حذف سرب (II) تاثیر قابل توجهی نداشته است. اما حضور آنیون‌های کلرید و فسفات درصد راندمان حذف سرب (II) را کاهش می‌دهد این مزاحمت را می‌توان به تشکیل کمپلکس بین یون‌های سرب (II) و کلرید یا فسفات ارتباط داد.

جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از بررسی غلظت یون‌های مختلف بر درصد راندمان حذف یون سرب (II) با غلظت $(mg.L^{-1})$ ۱۲۰ در زمان ۲۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.

یون	غلظت یون افزوده شده $(mg.L^{-1})$	$Pb^{+2}R(\%)$
بدون یون	۱۲۰/۰	۱۰۰
جیوه (II)	۱۰۰/۰	۸۵/۱
کلسیم	۱۰۰/۰	۹۶/۱
روی (II)	۱۰۰/۰	۹۹/۲
نیکل (II)	۱۰۰/۰	۹۴/۸
پتاسیم	۲۰۰/۰	۹۸/۵
آهن (II)	۱۰۰/۰	۹۰/۴
باریم	۱۰۰/۰	۸۳/۵
کبالت (II)	۱۰۰/۰	۹۲
منیزیم	۱۰۰/۰	۸۲/۴
نقره	۱۰۰/۰	۹۶/۵
نیترات	۱۰۰۰/۰	۹۷/۳
سدیم	۳۷۱/۰	۹۵/۷



شکل ۳-۲۴: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۳-۲۵: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در مخلوط در مخلوط کاتیون‌های Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+} , K^{+} ، با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از بررسی اثر یون‌های مختلف بر درصد راندمان حذف سرب (II) در زمان‌های مختلف و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.

یون	%R							
	t(min)							
	۱	۳	۵	۷	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
بدون مزاحمت	۶۰/۵	۸۲/۷	۸۹/۴	۸۸/۹	۹۱/۴	۹۵/۱	۹۶/۳	۱۰۰
جیوه (II)	۳۷/۳	۴۴/۸	۵۹/۷	۶۱/۲	۶۲/۷	۶۸/۷	۷۴/۶	۸۵/۱
کلسیم	۴۴/۷	۵۳/۹	۶۷/۱	۷۳/۷	۸۱/۶	۸۵/۵	۹۳/۴	۹۶/۱
روی (II)	۵۰/۶	۶۳/۶	۷۴	۷۶/۶	۸۴/۴	۹۵/۵	۹۸/۹	۹۹/۲
نیکل (II)	۵۴/۸	۷۱	۸۲/۳	۸۳/۹	۸۴	۹۰/۶	۹۳/۵	۹۴/۸
پتاسیم	۳۶/۵	۵۱/۹	۷۳/۱	۷۸/۸	۹۱/۹	۹۴/۶	۹۷/۵	۹۸/۵
آهن (II)	۵۰/۷	۶۰	۶۹/۳	۷۳/۳	۷۷/۹	۸۴/۷	۸۸/۴	۹۰/۴
باریم	۴۵/۶	۵۵/۷	۵۹/۵	۶۲	۷۰/۹	۷۷/۲	۷۹/۷	۸۳/۵
کبالت (II)	۵۵/۷	۶۴/۳	۷۲/۹	۷۴/۳	۸۴/۳	۸۵/۴	۸۹/۹	۹۲
منیزیم	۲۵	۳۳/۸	۴۷/۱	۵۱/۵	۶۱/۸	۷۵	۷۹/۴	۸۲/۴
نقره	۳۷/۰	۵۱/۹	۷۲/۲	۷۴/۱	۸۳/۵	۹۲/۶	۹۴/۴	۹۶/۵
نیترات	۵۳/۱	۷۰/۴	۷۷/۸	۸۲/۷	۸۷/۲	۹۲/۲	۹۵/۱	۹۷/۳
سدیم	۴۹/۳	۵۸/۷	۶۹/۳	۷۳/۳	۸۵/۵	۹۰/۵	۹۴/۵	۹۵/۷

۳-۷-۹ بررسی درصد راندمان حذف سرب موجود در آب شهر

اثر برخی از یون‌های متداول بر فرایند جذب سطحی سرب در آزمایش‌های قبل مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه در محیط‌های حقیقی مانند آب شهر یون‌ها با هم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی جاذب مورد نظر در محیط حقیقی بررسی شود. در شروع آزمایش استانداردهای آب مقطر و آب شهری با غلظت‌های مشخص ساخته شدند و نمودار کالیبراسیون آن‌ها بعد از اندازه‌گیری با یکدیگر مقایسه شد، به علت اینکه در نتایج بدست آمده اختلاف شیب قابل توجه بود، برای ادامه آزمایش از روش افزایش استاندارد استفاده شد. به این منظور ۵/۰ میلی لیتر از محلول سرب ۱۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با پیپت حبابدار به بالن ۵۰/۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب شهری به حجم رسید و جذب محلول اولیه نیز در این مرحله اندازه‌گیری شد. محلول استاندارد با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر از محلول سرب (II) به طور جداگانه از محلول مادر ساخته و به عنوان استاندارد مورد استفاده گردید. مراحل بعدی آزمایش به شیوه‌ای که در بخش (۳-۷) توضیح داده شده بود انجام گرفت در صورتی که بعد از سانتریفیوژ علاوه

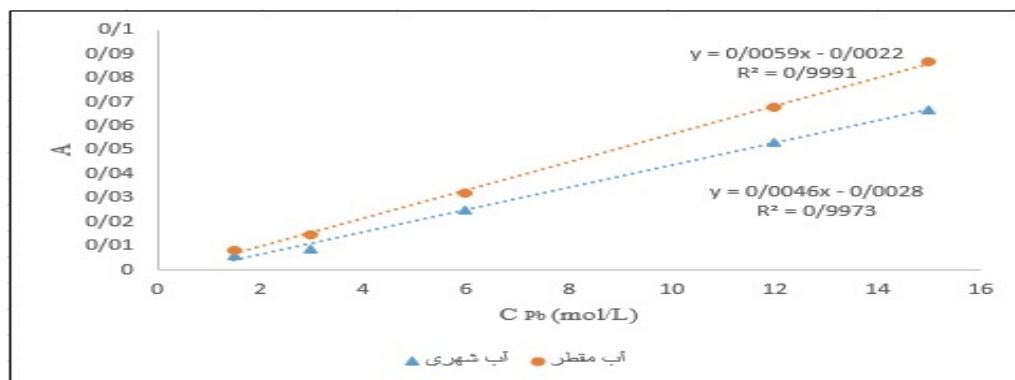
جدول ۳-۲۱: تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در مخلوط کاتیون‌های Co^{+2} , Cu^{+} , K^{+} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+} , Zn^{+2} با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۴/۸$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	$R(\%)$
۱	۱۱/۵۸
۳	۱۵/۸۲
۵	۲۲/۸۸
۷	۲۷/۱۲
۱۰	۲۸/۵۳
۱۵	۲۹/۹۴
۲۰	۳۱/۳۶
۲۵	۳۱/۳۶

بر ۱/۰ میلی لیتری که به وسیله پیپت جابدار به بالن حجمی ۲۰/۰ میلی لیتری منتقل شد ۱/۰ میلی لیتر از استاندارد ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر نیز افزوده شد و با آب مقطر به حجم رسید، نمونه برداری در فواصل زمانی معین به همین شکل انجام شد. نتایج درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب به دست آمده در جدول‌های (۲۲-۳) و (۲۳-۳) و شکل‌های (۲۶-۳)، (۲۷-۳) قابل مشاهده است، در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که کارایی جاذب در محیط حقیقی نسبت به آب مقطر کمتر می‌باشد. در محیط حقیقی به دلیل تاثیر یون‌های موجود در آب شهر بر جذب سطحی سرب، راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب، به صورت جزئی کاهش می‌یابد.

جدول ۳-۲۲: مقایسه مقادیر جذب مربوط به استانداردهای ساخته شده با آب مقطر و استاندارد های ساخته شده با آب شهری.

$C(mg/L)$	آب شهری	آب مقطر
۱/۵	۰/۰۰۶	۰/۰۰۸
۳	۰/۰۰۹	۰/۰۱۵
۶	۰/۰۲۵	۰/۰۳۲
۱۲	۰/۰۵۳	۰/۰۶۸
۱۵	۰/۰۶۷	۰/۰۸۷



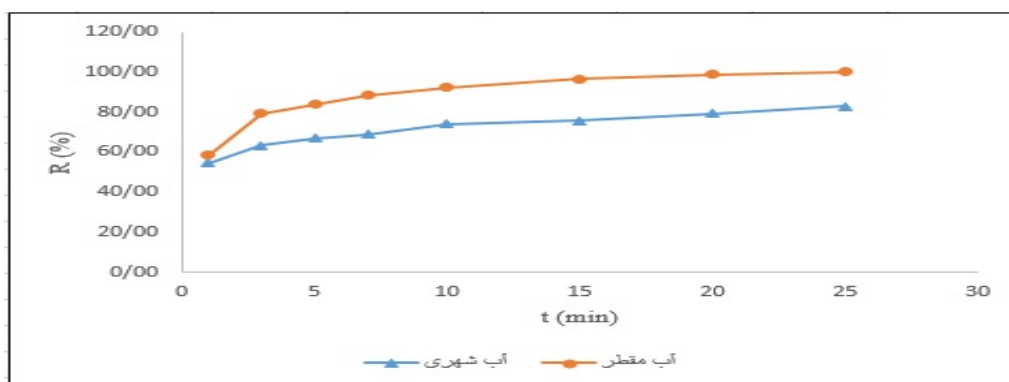
شکل ۳-۲۶: نمودار کالیبراسیون استاندارد های ساخته شده با آب مقطر و آب شهری.

جدول ۳-۲۳: نتایج حاصل از بررسی تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) با استفاده از افزایش استاندارد. شرایط ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	آب مقطر	آب شهری
۱	۵۸/۳۸	۵۴/۶۷
۳	۷۹/۱۷	۶۳/۴۹
۵	۸۳/۸۱	۶۷/۰۲
۷	۸۸/۴۴	۶۸/۷۸
۱۰	۹۲/۴۵	۷۴/۰۷
۱۵	۹۶/۵۹	۷۵/۸۴
۲۰	۹۸/۸۲	۷۹/۳۷
۲۵	۱۰۰	۸۲/۸۹

۳-۷-۱۰ بررسی واجذب

توانایی استفاده مجدد از جاذب یک فاکتور مهم و تعیین کننده از نقطه نظر منابع و اقتصاد است. بنابراین مطالعه واجذب از اهمیت زیادی برخوردار است. به همین منظور برای بررسی احتمال استفاده مجدد از جاذب استفاده شده ۰/۱۰ گرم جاذبی که برای جذب سرب (II) استفاده شده بود به یک بشر حاوی ۱۰۰/۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰/۰ میلی لیتر HCl و یا HNO_3 ۰/۱ مولار اضافه شد و به مدت یک ساعت بر روی همزن، همزده شد و پس از صاف کردن با آب مقطر تا خنثی شدن شستشو داده شد. جاذب حاصل سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در آون خشک گردید و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. بازیابی جاذب با استفاده از اتیلن دی آمین تترا استیک اسید- نمک دی سدیم ۲ آبه ۰/۰۱ مولار نیز با هدف دستیابی به نتیجه بهتر انجام شد که نتایج در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۲۸) نشان داده شده است. نتایج

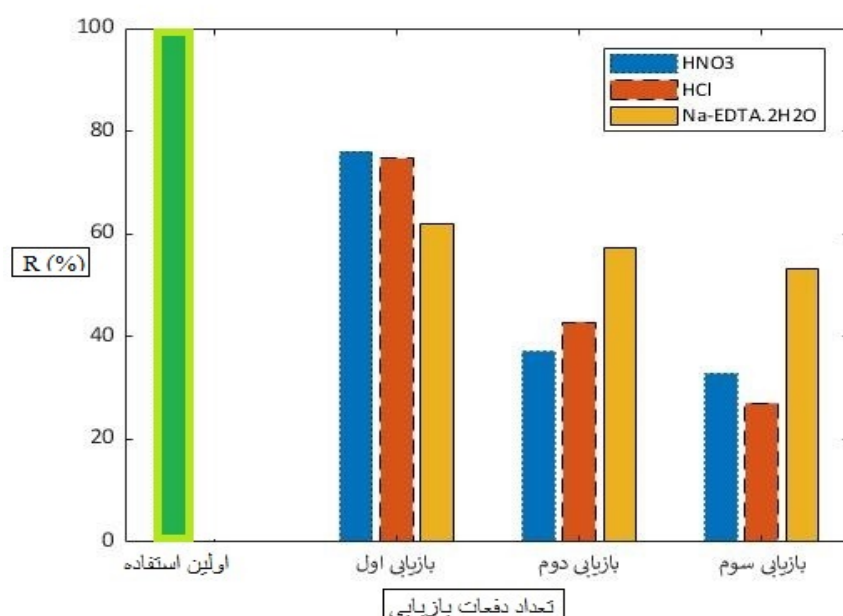


شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب (II) بر حسب زمان در آب شهر و آب مقطر. ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

حاصل از مرحله اول بازیابی با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار نسبت به بازیابی مرحله اول نیتریک اسید ۰/۱ مولار و $EDTA$ ۰/۰۱ مولار راندمان حذف بهتری را نشان می‌دهد این در صورتی است که نتایج حاصل از مرحله دوم و سوم بازیابی با استفاده از هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید ۰/۱ مولار روند کاهشی دارند این عملکرد را می‌توان به احتمال تخریب ساختار جاذب ارتباط داد.

جدول ۳-۲۴: بررسی اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب با استفاده از محلول ۰/۱ مولار از HCl ، HNO_3 و ۰/۰۱ مولار $Na_2 - C_{10}H_{14}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ بر درصد راندمان حذف سرب (II). شرایط ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

تعداد دفعات بازیابی	%R		
	بدون استفاده = ۱۰۰		
	HCl	HNO ₃	$Na_2 - C_{10}H_{14}N_2O_9 \cdot 2H_2O$
۱	۷۶/۱	۷۴/۷	۶۲/۰
۲	۳۷/۱	۴۲/۹	۵۷/۳
۳	۳۲/۹	۲۷/۰	۵۳/۲



شکل ۳-۲۸: بررسی اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب با استفاده از محلول ۰/۱ مولار از HNO_3 ، HCl و ۰/۱ مولار $Na_2 - C_{10}H_{14}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ بر درصد راندمان حذف سرب (II). شرایط ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۱۱-۷-۳ تعیین ایزوترم‌های جذب

بررسی داده های تعادلی برای بسط و ارائه مدل‌های ایزوترمی متفاوت که بتواند برای مقایسه مواد مختلف تحت شرایط عملکردی مختلف به کار رود و نیز برای طراحی و بهینه سازی یک فرایند بسیار ضروری است [۸۳]. برای این منظور از چهار مدل معروف ایزوترم یعنی لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین-رادوشکویچ و تمکین استفاده گردید. تمامی داده های مربوط به ایزوترم‌ها از مقادیر q_e و C_e محاسبه شده در غلظت های مختلف با در نظر گرفتن زمان تعادل ۲۵ دقیقه از جدول (۳-۲۵) استخراج گردید. مقادیر C_e با اندازه گیری جذب در زمان ۲۵ دقیقه و تبدیل آن به غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۲۵) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۵: مقادیر C_e و q_e در بررسی غلظت سرب (II).

$C_e(mg.L^{-1})$	$q_e(mg.g^{-1})$	$C_e(mg.L^{-1})$	$C_e/q_e(g/L)$
۸۰/۱۱	۲۰۰/۲۸	۰/۰۰	۰/۰۰۰۰
۹۶/۹۲	۲۴۲/۳۱	۰/۰۰	۰/۰۰۰۰
۱۱۹/۱۲	۲۹۷/۷۹	۰/۰۰	۰/۰۰۰۰
۱۵۰/۰۰	۳۱۸/۶۶	۲۲/۵۴	۰/۰۷۰۶
۱۷۸/۹۸	۳۶۲/۲۲	۳۴/۰۹	۰/۰۹۴۱
۲۱۴/۰۸	۳۷۳/۲۴	۶۴/۷۴	۰/۱۷۳۶
۲۴۲/۵۰	۳۸۱/۲۵	۹۰/۰۰	۰/۲۳۰۷

۳-۷-۱۱-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم لانگمویر به صورت معادله (۱-۳) محاسبه می‌شود [۳۵].

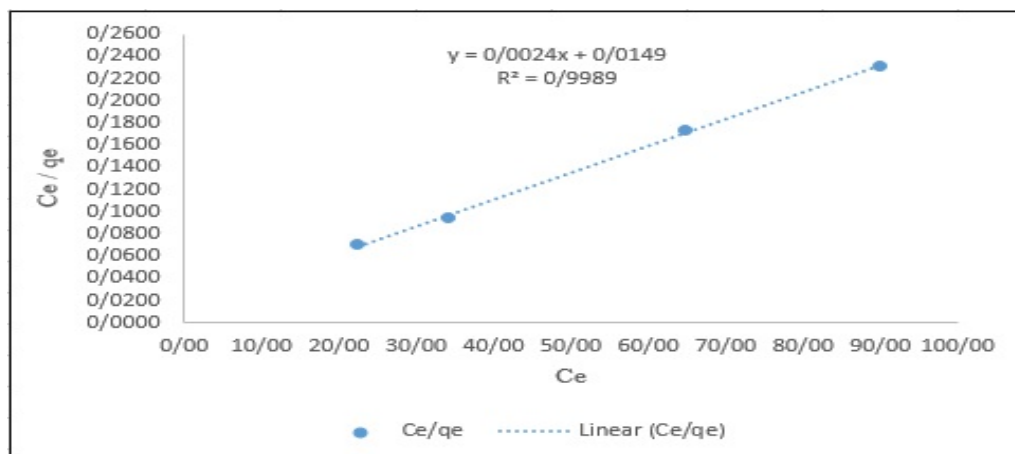
$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_l q_{max}} \right) + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1-3)$$

که در این معادله C_e مقدار غلظت سرب باقی مانده در زمان تعادل ۲۵ دقیقه، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل، q_{max} ماکزیمم ظرفیت جذب و K_l ثابت لانگمویر می‌باشد. به منظور بررسی ایزوترم لانگمویر مقادیر $\frac{C_e}{q_e}$ محاسبه شد و بر حسب C_e رسم گردید که در شکل (۳-۲۹) نشان داده شده است. مطابق با معادله (۱-۳) از مقدار شیب خط، q_{max} و با استفاده از عرض از مبدا K_l محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۲۶) قابل مشاهده است. به منظور محاسبه ریشه دوم میانگین مربع خطا^۱ برای ظرفیت جذب در این نوع ایزوترم از معادله (۳-۲) استفاده گردید. نتایج در جدول (۳-۲۷) گردآوری شد.

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (q_e(exp) - q_e(cal))^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-3)$$

در رابطه بالا $q_e exp$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که از طریق تجربی حاصل می‌گردد و $q_e cal$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که با توجه به معادله (۱-۳) مربوط به ایزوترم لانگمویر به دست می‌آید. N تعداد غلظت مورد بررسی می‌باشد. به طور معمول هر چه مقدار ثابت لانگمویر (K_l) بالاتر باشد، تمایل جذب به جذب آلاینده بیشتر است. q_{max} بیانگر مجموع تعداد مکان‌های جذبی موجود برای جذب و q_e بیانگر تعداد مکان‌های جذبی اشغال شده به وسیله جذب شونده در حالت تعادل می‌باشد. در نهایت با توجه به مقدار بالای R^2 به دست آمده در جدول (۳-۲۷) می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید.

^۱Root Mean Square Error (RMSE)



شکل ۳-۲۹: نمودار ایزوترم لانگمویر. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۳-۲۶: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر

$q_{max}(mg.g^{-1})$	$K_l(L.mg^{-1})$	R^2
۴۱۶/۶۷	۰/۱۶۱۱	۰/۹۹۸۹

جدول ۳-۲۷: ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم لانگمویر

$C_e(mg.L^{-1})$	$q_e(exp)(mg.g^{-1})$	$q_e(cal)(mg.g^{-1})$	RMSE
۱۵۰/۰۰	۳۱۸/۶۶	۳۳۶/۱۶	۱۹۰/۸۶
۱۷۸/۹۸	۳۶۲/۲۲	۳۵۵/۳۸	
۲۱۴/۰۸	۳۷۳/۲۴	۳۷۵/۲۱	
۲۴۲/۵۰	۳۸۱/۲۵	۳۸۱/۸۴	

۳-۱۱-۷-۲ ایزوترم جذب فروندلیچ

معادله (۳-۳) شکل عمومی رابطه‌ی فروندلیچ را نشان می‌دهد:

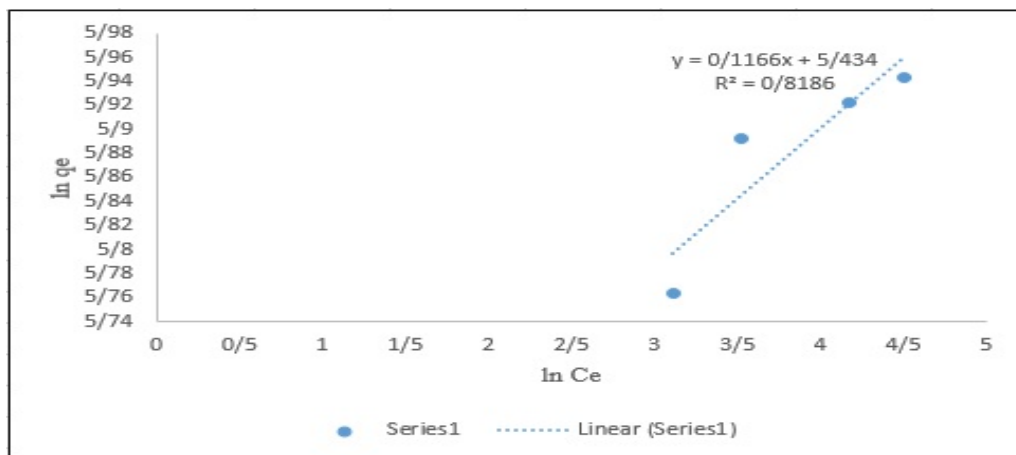
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3-3)$$

که در آن q_e و C_e به ترتیب مقدارهای ظرفیت جاذب و غلظت سرب باقی‌مانده در زمان تعادل ۲۵ دقیقه را نشان می‌دهند. مقادیر K_f و n ثابت‌هایی هستند که به‌طور تجربی تعیین می‌شوند و به ترتیب ثابت فروندلیچ و فاکتور شدت فروندلیچ را بیان می‌کنند. توجه کنید که n پارامتر تجربی مربوط به شدت

جذب است و میزان انحراف جذب از خطی بودن را نشان می‌دهد. مقادیر کوچکتر از ۱ و بزرگتر از ۱ برای این پارامتر به مطلوب بودن فرایند جذب به صورت، جذب شیمیایی و جذب فیزیکی اشاره دارد [۸۴]. رابطه‌ی فروندلیچ را به صورت رابطه‌ی (۴-۳) نیز می‌توان نوشت [۴۰]:

$$Lnq_e = LnK_f + \frac{1}{n}LnC_e \quad (۴-۳)$$

$\frac{1}{n}$ نوع ایزوترم را نشان می‌دهد. $\frac{1}{n} = 0$ برگشت پذیر، $0 < \frac{1}{n} < 1$ مطلوب، و $\frac{1}{n} > 1$ نامطلوب است [۸۵]. با استفاده از داده‌های جدول (۳-۲۵)، مقادیر Lnq_e و LnC_e محاسبه گردید. مقادیر محاسبه شده در جدول (۳-۲۸) خلاصه شد. سپس نمودار Lnq_e بر حسب LnC_e رسم گردید که نتایج در جدول (۳-۲۹) و شکل (۳-۳۰) نشان داده شده است. با استفاده از عرض از مبدا و شیب نمودار به ترتیب، K_f (ثابت فروندلیچ) و $\frac{1}{n}$ (فاکتور شدت فروندلیچ) محاسبه گردید. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول (۳-۲۹) برای مقدار $\frac{1}{n}$ می‌توان به مطلوب بودن جذب سطحی یون سرب (II) بر روی جاذب اشاره کرد. از مقدار n محاسبه شده می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که جذب سطحی به صورت فیزیکی انجام شده است. همچنین مقدار $RMSE$ با استفاده از $q_e \text{ cal}$ به دست آمده از معادله (۴-۳) در جدول (۳-۳۰) نتایج گزارش شده است. به عنوان نتیجه نهایی از بررسی ایزوترم فروندلیچ، مقدار کم R^2 عدم پیروی فرایند جذب از این مدل ایزوترم را بیان می‌نماید.



شکل ۳-۳۰: نمودار ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۳-۲۸: ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر مجلول سرب (II)، $pH = 4/8$ دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$C_0(mg.L^{-1})$	$C_e(mg.L^{-1})$	$q_e(mg.g^{-1})$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
۱۵۰/۰۰	۲۲/۵۰	۳۱۸/۷۰	۳/۱۱۵۱	۵/۷۶۴۱
۱۷۸/۹۸	۳۴/۱۰	۳۶۲/۲۰	۳/۵۲۹۰	۵/۸۹۲۲
۲۱۴/۰۸	۶۴/۸۰	۳۷۳/۲۰	۴/۱۷۱۱	۵/۹۲۲۲
۲۴۲/۵۰	۹۰/۰۰	۳۸۱/۲۵	۴/۴۹۹۸	۵/۹۴۳۵

جدول ۳-۲۹: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ

$\frac{1}{n}$	n	$K_f(mg.g^{-1})$	R^2
۰/۱۱۶۶	۸/۵۷۶۳	۲۲۹/۰۶۳۷	۰/۸۱۸۶

جدول ۳-۳۰: ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم فروندلیچ

$C_0(mg.L^{-1})$	$q_e(exp)(mg.g^{-1})$	$q_e(cal)(mg.g^{-1})$	RMSE
۱۵۰/۰۰	۳۱۸/۶۶	۳۲۹/۳۸	۱۰/۲۸۷۹
۱۷۸/۹۸	۳۶۲/۲۲	۳۴۵/۶۷	
۲۱۴/۰۸	۳۷۳/۲۴	۳۷۲/۵۴	
۲۴۲/۵۰	۳۸۱/۲۵	۳۸۷/۱۰	

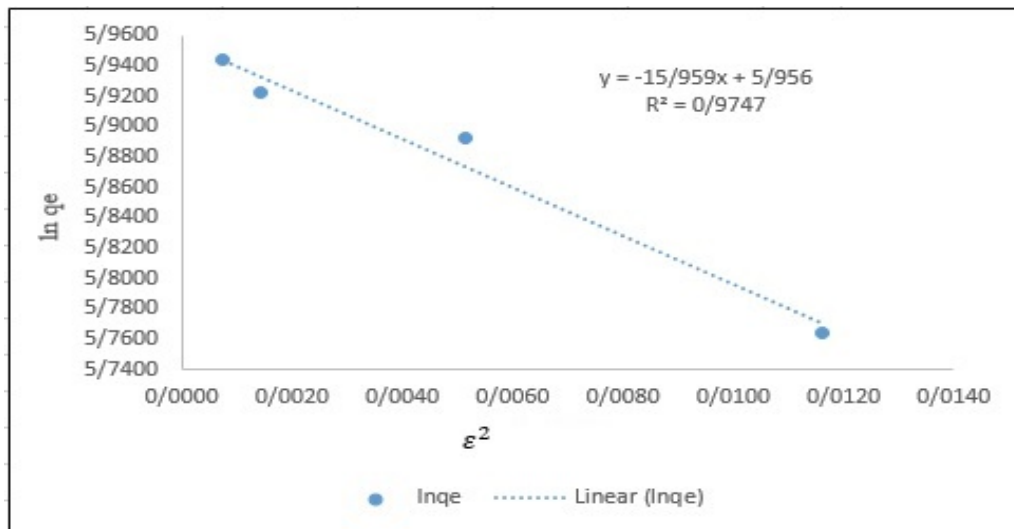
۳-۱۱-۷-۳ ایزوترم جذب دوبینین-رادوشکویچ

ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ مطابق رابطه (۵-۳) بیان می‌شود [۸۶].

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (5-3)$$

به‌منظور بررسی ایزوترم، مقادیر $\ln q_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۲۸-۳) به‌دست آمد. سپس با قرار دادن مقادیر ثابت $R = 8314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ و $T = 298 K$ و داده‌های C_e از جدول (۲۸-۳) و با استفاده از معادله (۸-۲) مقادیر ε محاسبه گردید و نمودار $\ln q_e$ بر حسب ε^2 رسم گردید. نتایج در شکل (۳۱-۳) و جدول (۳۱-۳) آورده شده است. K_{DR} و q_{max} به ترتیب از عرض از مبدا و شیب معادله خط به‌دست آمد. نتایج در جدول (۳۲-۳) گزارش شده است. با توجه به نتایج شکل (۳۱-۳)،

R^2 بالای مدل نشان دهنده مطلوبیت این نوع ایزوترم در فرایند جذب سطحی جاذب مورد مطالعه است.



شکل ۳-۳۱: نمودار ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۳-۳۱: پارامترهای مربوط به ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$C_0 (mg.L^{-1})$	ε	ε^2	$\ln q_e$
۱۵۰/۰۰	۰/۱۰۷۷	۰/۰۱۱۶	۵/۷۶۴۳
۱۷۸/۹۸	۰/۰۷۱۶	۰/۰۰۵۱	۵/۸۹۲۲
۲۱۴/۰۸	۰/۰۳۷۹	۰/۰۰۱۴	۵/۹۲۲۱
۲۴۲/۵۰	۰/۰۲۷۴	۰/۰۰۰۷	۵/۹۴۳۶

جدول ۳-۳۲: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ

$q_{max} (mg.g^{-1})$	$K_{DR} (mol^2.Kj^{-2})$	R^2
۳۸۶/۰۶۲۸	۱۵/۹۵۹	۰/۹۷۴۷

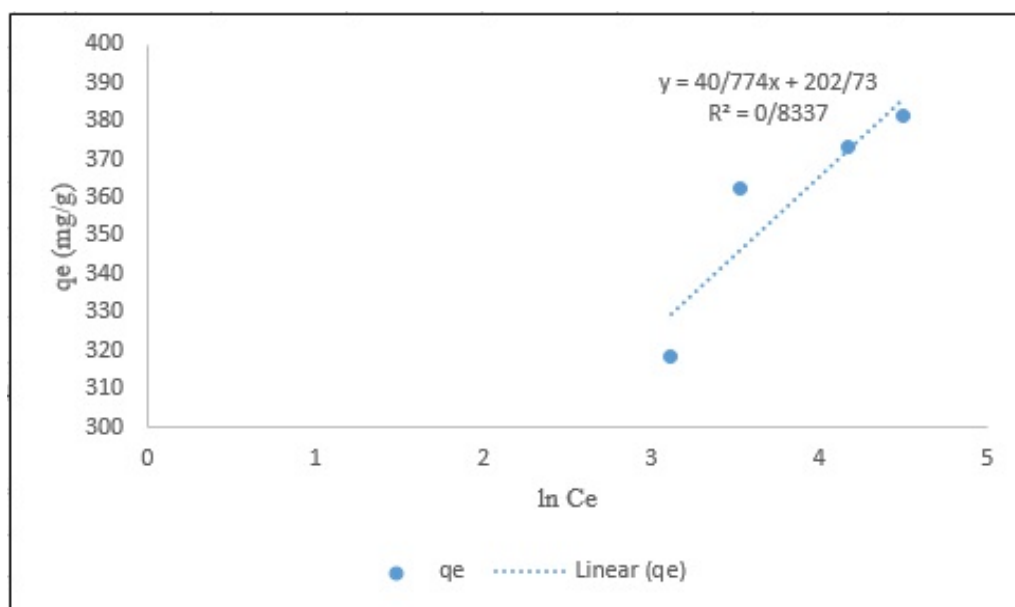
۴-۱۱-۷-۳ ایزوترم جذب تمکین

رابطه‌ی غیر خطی و خطی ایزوترم تمکین را می‌توان به ترتیب به صورت‌های ذیل نوشت [۸۶].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (۶-۳)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (۷-۳)$$

$B = \frac{RT}{b}$ ثابتی است که به گرمای جذب بستگی دارد. K_T ثابت پیوند تعادلی و یا ثابت ایزوترم تمکین می‌باشد [۸۳]. پارامترهای موجود در جدول (۳-۳۳) با استفاده از رسم شکل خطی ایزوترم q_e بر حسب $\ln C_e$ که در بخش قبل به دست آمده بود، حاصل گردید که شکل (۳-۳۲) آن را نشان می‌دهد. با توجه به مقدار پایین R^2 برای ایزوترم مورد بررسی می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی از ایزوترم مدل تمکین پیروی نمی‌کند.



شکل ۳-۳۲: نمودار ایزوترم تمکین. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۳-۳۳: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین

$B(Kj.mol^{-1})$	$K(L.gr^{-1})$	R^2
۴۰/۷۷۴	۱۷۷/۳۲۱۱	۰/۸۳۳۷

۱۲-۷-۳ بررسی سینتیک فرایند جذب

برای بیان مکانیسم جذب و تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی سرب (II) بر روی جاذب، ثابت‌های سرعت جذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی تعیین می‌شوند. بنابراین در این قسمت، سینتیک جذب سطحی سرب بر روی جاذب مورد نظر و میزان تطابق آن با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از داده‌های مربوط به میزان جذب سطحی سرب (II) در غلظت‌های مختلف استفاده گردید. بدین منظور، مقادیر ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف (q_t) و ظرفیت جذب در زمان تعادل (q_e) ۲۵ دقیقه، برای غلظت‌های مختلف سرب محاسبه گردید. معادله سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در معادله‌های (۸-۳) و (۹-۳) آورده شده است.

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - K_1 t \quad (۸-۳)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۹-۳)$$

در این معادلات پارامترهای q_e و q_t (mg/g) به ترتیب میلی گرم جذب شده سرب (II) به ازای گرم جاذب در زمان تعادل و زمان t (min)، K_1 ($\frac{1}{min}$) و K_2 ($g/min.mg$) به ترتیب ثابت‌های سرعت جذب در سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. در مدل سینتیک مرتبه اول K_1 و q_e از شیب و عرض از مبدا نمودار $Ln(q_e - q_t)$ بر حسب t (min) محاسبه می‌گردد. در حالیکه برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم K_2 و q_e به ترتیب با استفاده از عرض از مبدا و شیب نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t (min) به دست می‌آیند. مقدار q_e (cal) با توجه به معادله خط مربوط به هر غلظت و با استفاده از عرض از مبدا در بررسی سینتیک مرتبه اول و در بررسی سینتیک مرتبه دوم با استفاده از شیب معادله خط مربوط به هر غلظت محاسبه گردید. نتایج حاصل از بررسی سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم به ترتیب در جداول (۳۴-۳)، (۳۵-۳) و (۳۶-۳)، (۳۷-۳) و شکل‌های (۳۳-۳) و (۳۴-۳) نشان داده شده است. با مقایسه ضریب همبستگی (R^2) معادلات سینتیک، مشخص می‌شود که معادله شبه مرتبه دوم در کلیه حالات دارای مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی است. علاوه بر این، از جداول (۳۶-۳) و (۳۵-۳) می‌توان دریافت که میزان ظرفیت تعادلی محاسبه شده (q_e, cal) از معادله شبه مرتبه دوم با ظرفیت تعادلی

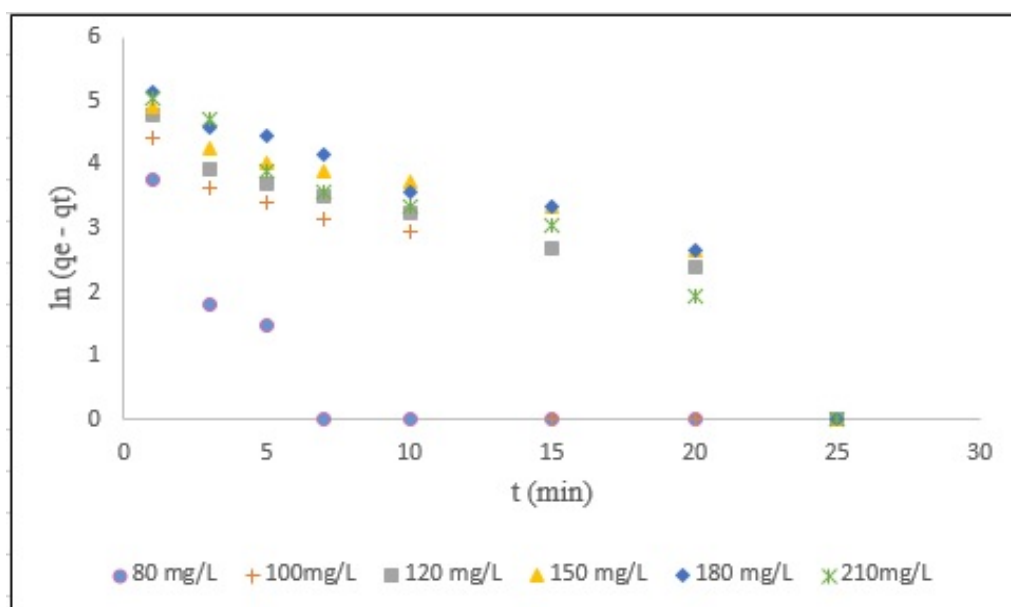
جدول ۳-۳۴: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(min)$	$ln(q_e - q_t)$					
	۸۰/۱۱ ($mg.L^{-1}$)	۹۶/۹۲ ($mg.L^{-1}$)	۱۱۹/۱۲ ($mg.L^{-1}$)	۱۵۰/۰۰ ($mg.L^{-1}$)	۱۷۸/۹۸ ($mg.L^{-1}$)	۲۱۴/۱۱ ($mg.L^{-1}$)
۱	۳/۷۸۴۲	۴/۴۳۸۱	۴/۷۶۷۷	۴/۹۱۶۵	۵/۱۳۸۵	۵/۰۴۳۰
۳	۱/۸۲۴۵	۳/۶۴۹۷	۳/۹۴۱۰	۴/۲۵۴۵	۴/۵۹۹۵	۴/۷۲۴۵
۵	۱/۴۸۱۶	۳/۴۲۶۵	۳/۶۹۹۸	۴/۰۳۱۴	۴/۴۴۵۳	۳/۸۹۷۸
۷	۰	۳/۱۳۸۸	۳/۴۹۹۲	۳/۸۹۷۸	۴/۱۵۷۶	۳/۵۶۱۴
۱۰	۰	۲/۹۵۶۵	۲/۲۴۷۹	۳/۷۴۳۷	۳/۵۶۹۹	۳/۳۳۸۲
۱۵	۰	۰	۲/۶۸۸۲	۳/۳۳۸۲	۳/۳۴۶۷	۳/۰۵۰۵
۲۰	۰	۰	۲/۴۰۰۶	۲/۶۴۵۱	۲/۶۵۳۶	۱/۹۵۱۹
۲۵	۰	۰	۰	۰	۰	۰

به دست آمده از آزمایش‌ها (q_e, cal) مطابقت بهتری دارند. از این رو معادله شبه مرتبه دوم با دقت بیشتری می‌تواند جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب مورد استفاده در این پژوهش را پیش بینی نماید. در نهایت می‌توان گفت سرعت جذب بیشتر متکی به مکان‌های در دسترس جاذب است [۸۷].

جدول ۳-۳۵: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول

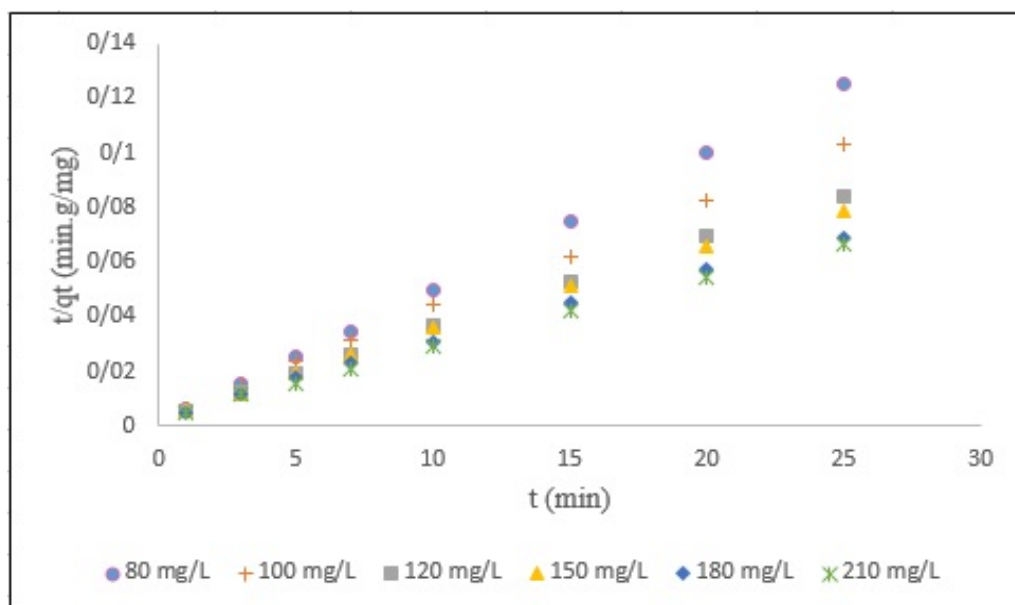
$C_0(mg.L^{-1})$	$q_e(exp)(mg.g^{-1})$	$q_e(cal)(mg.g^{-1})$	$k_1(min^{-1})$	R^2	RMSE
۸۰/۱۱	۲۰۰/۰۰	۸/۵۲	۰/۱۱۶۹	۰/۵۱۳۴	۱۷۲/۸۹۲۶
۹۶/۹۲	۲۴۲/۳۱	۸۳/۲۵	۰/۲۰۶۶	۰/۸۸۶۰	
۱۱۹/۱۲	۲۹۷/۷۹	۱۱۲/۵۴	۰/۱۵۷۵	۰/۸۸۶۰	
۱۵۰/۰۰	۳۱۸/۶۶	۱۶۴/۲۸	۰/۱۶۲۶	۰/۸۴۶۹	
۱۷۸/۹۸	۳۶۲/۲۲	۲۲۲/۴۷	۰/۱۷۸۲	۰/۸۸۸۶	
۲۱۴/۱۱	۳۷۳/۲۴	۱۷۳/۹۷	۰/۱۸۲۶	۰/۹۳۴۶	



شکل ۳-۳۳: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۳-۳۶: مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t(\text{min})$	$t/q_t(\text{min.g/mg})$					
	۸۰/۱۱ (mg.L^{-1})	۹۶/۹۲ (mg.L^{-1})	۱۱۹/۱۲ (mg.L^{-1})	۱۵۰/۰۰ (mg.L^{-1})	۱۷۸/۹۸ (mg.L^{-1})	۲۱۴/۱۱ (mg.L^{-1})
۱	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۵۶	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۶
۳	۰/۰۱۵۵	۰/۰۱۴۷	۰/۰۱۲۲	۰/۰۱۲۱	۰/۰۱۱۴	۰/۰۱۱۵
۵	۰/۰۲۵۶	۰/۰۲۳۶	۰/۰۱۹۴	۰/۰۱۹۱	۰/۰۱۸۱	۰/۰۱۵۴
۷	۰/۰۳۵۰	۰/۰۳۱۹	۰/۰۲۶۴	۰/۰۲۶۰	۰/۰۲۳۵	۰/۰۲۰۷
۱۰	۰/۰۵۰۰	۰/۰۴۴۸	۰/۰۳۶۸	۰/۰۳۶۲	۰/۰۳۰۶	۰/۰۲۹۰
۱۵	۰/۰۷۵۰	۰/۰۶۱۹	۰/۰۵۳۰	۰/۰۵۱۶	۰/۰۴۴۹	۰/۰۴۲۶
۲۰	۰/۱۰۰۰	۰/۰۸۲۵	۰/۰۶۹۷	۰/۰۶۵۷	۰/۰۵۷۵	۰/۰۵۴۶
۲۵	۰/۱۲۵۰	۰/۱۰۳۲	۰/۰۸۴۰	۰/۰۷۸۵	۰/۰۶۹۰	۰/۰۶۷۰



شکل ۳-۳۴: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتی گراد.

جدول ۳-۳۷: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم

$C_0(mg.L^{-1})$	$q_e(exp)(mg.g^{-1})$	$q_e(cal)(mg.g^{-1})$	$k_2(min^{-1})$	R^2	RMSE
۸۰/۱۱	۲۰۰/۰۰	۲۰۰/۰۰	۰/۰۳۵۷	۰/۹۹۹۹	۷/۰۴۵۷
۹۶/۱۲	۲۴۲/۳۱	۲۵۰/۰۰	۰/۰۰۴۸	۰/۹۹۹۲	
۱۱۹/۱۲	۲۹۷/۷۹	۳۰۳/۰۳	۰/۰۰۳۸	۰/۹۹۹۱	
۱۵۰/۰۰	۳۱۸/۶۶	۳۲۲/۵۸	۰/۰۰۲۵	۰/۹۹۷۱	
۱۷۸/۹۸	۳۶۲/۲۲	۳۷۰/۳۷	۰/۰۰۱۸	۰/۹۹۸۱	
۲۱۴/۱۱	۳۷۳/۲۴	۳۸۴/۶۲	۰/۰۰۲۳	۰/۹۹۹۱	

۳-۷-۱۲-۱ مدل نفوذ درون ذره‌ای

به منظور بررسی نقش نفوذ درون ذره ای در جذب سطحی، مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد مطالعه قرار می‌گیرد که با استفاده از معادله (۳-۱۰) بیان می‌شود [۸۶]:

$$q_t = k_{id}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3-10)$$

در معادله بالا (q_t) مقدار ماده جذب شده در زمان t و (K_{id}) ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد. با توجه به معادله خط حاصل از هر غلظت که دارای شیب خطی برابر با (K_{id}) (ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب $(mg.g^{-1}.min^{\frac{1}{2}})$) و عرض از مبدا برابر با (C) (پارامتری مرتبط با تاثیر لایه مرزی بر حسب $(mg.g^{-1})$) می‌باشد، مقدار ثابت‌های مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای محاسبه گردید که نتایج آن در جداول (۳-۳۸) و (۳-۳۹) و شکل (۳-۳۵) نشان داده شده است. مقدار C به طور مستقیم با ضخامت لایه مرزی متناسب است. در شرایطی که، $C = 0$ نفوذ داخلی ذرات تنها عامل محدود کننده فرایند می‌باشد. علاوه بر این، مقادیر منفی و مثبت C به ترتیب نمایانگر جذب کند و سریع فرایند جذب مطرح می‌شود [۸۸].

بنابراین اگر نمودار (q_t) بر حسب $t^{\frac{1}{2}}$ خطی باشد و از مبدأ عبور کند، تنها مرحله محدود کننده سرعت، نفوذ درون ذره‌ای است. با این حال، در صورتی که نمودار غیر خطی باشد، می‌توان فرایندهای مختلفی را استنتاج نمود که منجر به جذب سطحی می‌شوند. اولین ناحیه مشخص در نمودار غیرخطی بیانگر جذب سطحی آنی روی سطح خارجی است. ناحیه دوم مربوط به مرحله جذب پیوسته است که نفوذ درون ذره‌ای مرحله محدود کننده آن است. در برخی از موارد نیز ناحیه سوم وجود دارد که بیانگر تعادل نهایی با کاهش در نفوذ درون ذره ای در زمان تماس های بیشتر و کاهش غلظت حل شونده در محلول می‌باشد [۸۳]. با توجه به مقادیر مثبت به دست آمده برای پارامتر C می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی بسیار سریع است و همچنین با توجه به مطالب گفته شده در ارتباط با ناحیه نمودار غیر خطی، می‌توان چنین برداشت کرد که نفوذ درون ذره‌ای مرحله محدود کننده سرعت جذب می‌باشد.

جدول ۳-۳۸: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره‌ای

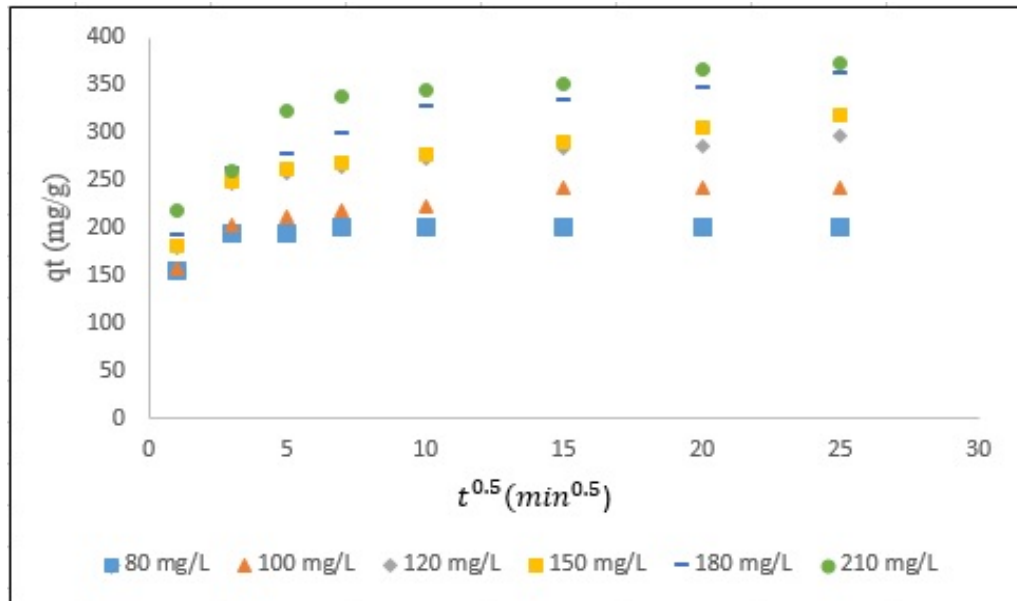
$C_0 (mg.L^{-1})$	$K_{diff} (mg.g^{-1}.min^{\frac{1}{2}})$	$C (mg.g^{-1})$
۸۰/۱۱	۰/۹۸۶	۱۸۲/۵۸
۹۶/۹۲	۲/۷۴۹۷	۱۸۸/۲۳
۱۱۹/۱۲	۳/۴۴۹۲	۲۲۳/۹۵
۱۵۰/۰۰	۲۸/۳۸۴	۱۸۳/۴۵
۱۷۸/۹۸	۳۸/۴۹۱	۱۸۴/۰۱
۲۱۴/۰۸	۳۵/۸۴۴	۲۱۴/۱۱

جدول ۳-۳۹: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = ۴/۸$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

$t^{\frac{1}{2}} (min^{\frac{1}{2}})$	$q_t (mg.g^{-1})$					
	۸۰/۱۱ ($mg.L^{-1}$)	۹۶/۹۲ ($mg.L^{-1}$)	۱۱۹/۱۲ ($mg.L^{-1}$)	۱۵۰/۰۰ ($mg.L^{-1}$)	۱۷۸/۹۸ ($mg.L^{-1}$)	۲۱۴/۰۸ ($mg.L^{-1}$)
۱/۰۰	۱۵۶/۰۰	۱۵۷/۶۹	۱۸۰/۱۵	۱۸۲/۱۴	۱۹۱/۷۶	۲۱۸/۳۱
۱/۷۳	۱۹۳/۸۰	۲۰۳/۸۵	۲۴۶/۳۲	۲۴۸/۲۴	۲۶۲/۷۸	۲۶۰/۵۶
۲/۲۴	۱۹۵/۶۰	۲۱۱/۵۴	۲۵۷/۳۵	۲۶۲/۳۲	۲۷۶/۹۹	۳۲۳/۹۴
۲/۶۵	۲۰۰/۰۰	۲۱۹/۲۳	۲۶۴/۷۱	۲۶۹/۳۷	۲۹۸/۳۰	۳۳۸/۰۳
۳/۱۶	۲۰۰/۰۰	۲۲۳/۰۸	۲۷۲/۰۶	۲۷۶/۴۱	۳۲۶/۷۰	۳۴۵/۰۷
۳/۸۷	۲۰۰/۰۰	۲۴۲/۳۱	۲۸۳/۰۹	۲۹۰/۴۹	۳۳۳/۸۱	۳۵۲/۱۱
۴/۴۷	۲۰۰/۰۰	۲۴۲/۳۱	۲۸۶/۷۶	۳۰۴/۵۸	۳۴۸/۰۱	۳۶۶/۲۰
۵/۰۰	۲۰۰/۰۰	۲۴۲/۳۱	۲۹۷/۷۹	۳۱۸/۶۶	۳۶۲/۲۲	۳۷۳/۲۴

۱۳-۷-۳ بررسی ترمودینامیک فرایند جذب سطحی

به منظور بررسی ترمودینامیک در فرایند جذب سطحی، ابتدا مقادیر غلظت تعادلی (C_e) با استفاده از مقدار جذب اتمی سرب در لحظه تعادل ۲۵ دقیقه به‌دست آمد، و منحنی کالیراسیون برای غلظت‌های ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب محاسبه گردید. مقادیر غلظت اولیه (C_0) با استفاده از مقدار جذب اولیه و منحنی کالیراسیون و با توجه به فاکتور رقیق سازی به‌دست آمدند. سپس به‌منظور محاسبه ثابت تعادل



شکل ۳-۳۵: نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II)، $pH = 4/8$ ، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جذب سطحی در دماهای مختلف از معادله (۳-۱۱) استفاده شد.

$$K_{ad} = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (۳-۱۱)$$

در این معادله C_o و C_e به ترتیب غلظت اولیه فلز و غلظت در لحظه تعادل بر حسب میلی گرم بر لیتر است. نتایج حاصل در جدول (۳-۴۰) نشان داده شده است. برای به دست آوردن توابع ترمودینامیکی از رابطه (۳-۱۳) و (۳-۱۵) استفاده می‌شود.

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e} \quad (۳-۱۲)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_{ad}) \quad (۳-۱۳)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (۳-۱۴)$$

$$\ln K_{ad} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = +\frac{\Delta S^\circ}{RT} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (۳-۱۵)$$

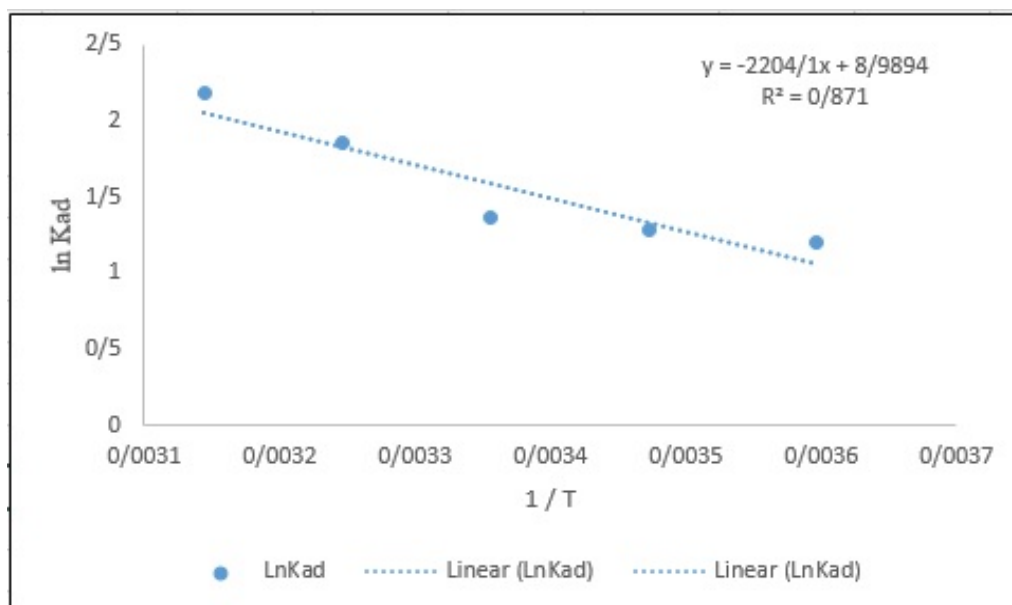
نمودار وانت هوف از رسم $\ln K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ به دست می‌آید که شیب و عرض از مبدا نمودار به ترتیب نمایانگر $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$ و $\frac{+\Delta S^\circ}{R}$ می‌باشد. با توجه به مقادیر شیب و عرض از مبدا و با جایگذاری در معادلات مربوطه ΔH° و ΔS° جذب سطحی سرب (II) بر روی جاذب قابل محاسبه است. نتایج در جدول (۳-۴۱) و شکل (۳-۳۶) قابل مشاهده است. با توجه به نتایج مقادیر مثبت ΔH° (آنتالپی) نشان داد که فرایند کلی واکنش مورد نظر گرماگیر بوده یعنی با افزایش دمای محیط، میزان حذف سرب (II) نیز روند افزایشی دارد. با توجه به این موضوع که مقدار K_{ad} با افزایش دما افزایش یافته است، گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی را تایید می‌کند. همچنین مقدار مثبت ΔS° (آنتروپی) نیز نشان می‌دهد که میزان بی‌نظمی در سطح مشترک جامد/ محلول در طول فرایند جذب افزایش یافته است. در فرایند حذف سرب توسط پودر مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید در دماهای مختلف، ΔG° منفی بوده که خود به خودی بودن فرایند جذب سطحی را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۴۰: مقادیر K_{ad} به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر محلول سرب (II)

دما (C°)	۵	۱۵	۲۵	۳۵	۴۵
$C_o(mg.L^{-1})$	۱۸۵/۷۷	۱۸۵/۷۷	۱۸۵/۷۷	۱۸۵/۷۷	۱۸۵/۷۷
$C_e(mg.L^{-1})$	۴۳	۴۰/۱۱	۳۷/۹۸	۲۵/۲۱	۱۸/۸۳
K_{ad}	۳/۳۲۰۲	۳/۶۳۱۵	۳/۸۹۱۳	۶/۳۶۸۹	۸/۸۶۵۶
$\ln K_{ad}$	۱/۲۰۰۰	۱/۲۸۹۶	۱/۳۵۸۷	۱/۸۵۱۴	۲/۱۸۲۲
$\frac{1}{T}$	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۳۱

جدول ۳-۴۱: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی سرب (II) در دماهای مختلف برای غلظت ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر.

$\Delta G(Kj.mol^{-1})$	$T(K)$	$\Delta S(Kj.mol^{-1}K^{-1})$	$\Delta H(Kj.mol^{-1})$
-۲/۴۵۲۲	۲۷۸	۰/۰۷۴۷	۱۸/۳۲۴۹
-۳/۱۹۹۶	۲۸۸		
-۳/۹۴۷۰	۲۹۸		
-۴/۶۹۴۴	۳۰۸		
-۵/۴۴۱۸	۳۱۸		



شکل ۳-۳۶: نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۱۸۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۴/۸$

فصل ۴

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱-۴ نتیجه‌گیری

امروزه فلزات سنگین به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری در اکوسیستم‌های آبی و سمیت بالا، یکی از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند [۲]. در سال‌های اخیر، فرایند جذب سطحی به وسیله پسماندهای کشاورزی به علت بازدهی بالا و هزینه نسبتاً کم، توجه زیادی را در زمینه تصفیه فلزات سنگین و آلاینده‌ها به خود معطوف کرده است. این جاذب‌های ارزان قیمت به دلیل سادگی تکنیک استفاده، عدم نیاز به فرایندهای فراوری و اصلاح پیچیده، دوست‌دار محیط زیست بودن و کارایی جذب سطحی بالا جهت جذب آلاینده‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۵۳]. نتایج ارائه شده در این پژوهش نشان می‌دهد مخروط کاج اصلاح شده با ملدram اسید به عنوان یک جاذب ارزان در دسترس و با کارایی و بازده بالا برای حذف یون‌های سرب (II) می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج جدول (۱-۴) نشان می‌دهد جاذب بکار برده شده دارای ظرفیت جذب بیشتری نسبت به سایر جاذب‌های حاصل از پسماندهای کشاورزی گزارش شده می‌باشد. همچنین با غلظت کمتری نسبت به سایر جاذب‌های گزارش شده می‌تواند حذف یون‌های سرب (II) را در زمان کوتاهی با راندمان بالا انجام دهد. لازم به ذکر است کار انجام شده با استفاده از جاذب ارزان و در دسترس با ماده‌ای کم خطر و غیر سمی و پایدار مانند ملدram اسید [۸۹] اصلاح شده است.

جدول (۲-۳) نشان می‌دهد استفاده از یک اصلاح‌گری همچون ملدram اسید در فرایند حذف سرب بهبود قابل توجهی را در راندمان حذف ایجاد می‌کند.

جدول ۴-۱: مقایسه بین کارهای انجام شده با جاذب‌های مختلف کشاورزی برای حذف سرب (II) از محلول‌های آبی.

نوع جاذب	(pH)	$t_e(\text{mine})$	$C_{pb}(\text{ppm})$	$W_{ab}(\text{g/L})$	$q_{max}(\text{mg/g})$	مرجع
مخمر غیر زنده	۴	۶۰	۵	۱۰	۹	[۱۸]
پوسته شلتوک	۵	۱۸۰	۴۰۰	۲	۱۰۸	[۲۱]
ساقه انگور	۵/۵	۱۲۰	۳۱/۰۸	۶/۷	۴۹/۸۸	[۲۴]
پوست انار	۵/۶	۱۲۰	۵۰	۲/۵	۲۰	[۲۶]
قارچ	۵	۲۴۰	۱۰	۱	۳۳/۷۸	[۲۷]
کربن فعال	۵/۵	۱۵۰	۱۰۰	۲	۸۱/۹۶	[۹۰]
سبوس عدس	۵	۶۰	۲۵۰	۲	۸۱/۴۳	[۳۳]
ساقه جارو	۵/۵	۱۰	۲۰۰	۰/۷	۲۷۰/۲۷	[۳۵]
پوست گردو	۵/۵	۱۵	۱۰۰	۰/۸	۱۹۲	[۴۰]
مخروط کاج	۴/۸	۲۵	۱۲۰	۰/۴	۴۰۰	کار حاضر

✱ نتایج به‌دست آمده از آنالیز $FT - IR$ وجود گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلات که علت اصلی جذب سطحی سرب (II) بر روی جاذب هستند را تایید می‌کنند. نتایج EDX نشان می‌دهند که سرب (II) به خوبی بر روی سطح جاذب قرار گرفته است.

✱ با توجه به نتایج آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک بخش (۳-۶-۵) pH محلول (۴/۸) بیشتر از pH_{ZPC} (۳/۹۵) است که سطح جاذب در آن pH دارای بار منفی بوده و نیروی غالب در فرایند جذب سطحی از نوع الکترواستاتیک است. همچنین نتایج جدول (۳-۵) نشان می‌دهد که راندمان حذف سرب (II) با کاهش pH به صورت جزئی کاهش می‌یابد، می‌توان این‌گونه بیان نمود که علاوه بر نیروی الکترو استاتیک نیروی تشکیل کمپلکس نیز در انجام فرایند جذب سطحی تاثیر گذار می‌باشد.

✱ دیگر پارامتر تاثیرگذار در فرایند حذف کاتیون سرب (II) از محلول آبی مقدار جاذب است. با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش تعداد مکان‌هایی که در اختیار یک محلول با غلظت ثابت قرار می‌گیرد درصد حذف نیز بیشتر می‌شود در حالی که ظرفیت جذب در مقادیر بیشتر جاذب به علت اشباع نشدن فضاهای خالی سطح جاذب کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج جدول‌های (۳-۸) و (۳-۹) در غلظت ۰/۴ گرم بر لیتر جاذب، ضمن استفاده از حداکثر ظرفیت جاذب، راندمان حذف نیز بالاست. به این دلیل مقدار بهینه جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر انتخاب شد.

✱ در بررسی مدت زمان تماس بین جاذب با یون‌های سرب (II) در بخش (۳-۷-۲) راندمان حذف سرب (II) و ظرفیت جذب جاذب با زمان افزایش یافت. زمان ۲۵ دقیقه زمان تعادل بود. در این زمان غلظت یون سرب (II) در محلول و در جاذب به تعادل رسید. به طور کلی با افزایش زمان، احتمال برخورد

یون‌های سرب (II) با سطح جاذب افزایش می‌یابد. در زمان بیشتر آلاینده این فرصت را دارد که در لایه‌های مختلف جاذب نفوذ کرده و جذب شود (۷-۳). با توجه به نتایج جدول (۷-۳) سرب در مدت زمان کوتاهی با راندمان بالا حذف می‌شود که نشان‌دهنده کارایی بالای جاذب می‌باشد. از آنجایی که در بحث تصفیه آب و پساب، صرفه‌جویی در وقت و هزینه بسیار اهمیت دارد پس می‌توان عنوان کرد که نتیجه حاصل شده از این پروژه نیز با این هدف هم راستا است.

✧ اثر غلظت اولیه را می‌توان این گونه مطرح کرد که با افزایش غلظت اولیه به علت اشباع شدن فضاهای خالی بر روی سطح جاذب بر اثر تجمع یون‌های سرب (II) ظرفیت جاذب افزایش می‌یابد و در مقابل، سطح کمتری به منظور جذب تعداد بیشتر یون‌های سرب (II) در دسترس است که منجر به کاهش درصد راندمان حذف می‌شود. علت دیگر در واقع غلظت اولیه نیروی پیش برنده برای غلبه بر تمامی مقاومت‌های موجود در برابر انتقال جرم در بین فاز آبی و فاز جامد را تامین می‌کند. بنا براین هر چه غلظت اولیه فلز بیش‌تر باشد، عامل انتقال جرم که همان اختلاف غلظت می‌باشد قوی‌تر عمل می‌نماید. غلظت اولیه ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

✧ با توجه به نتایج بدست آمده در بررسی‌های بهینه دما می‌توان این گونه استنباط کرد که افزایش دما موجب افزایش احتمال برخورد یون‌های سرب با سطح جاذب می‌شود، و به دنبال این اتفاق، نفوذ یون‌های سرب در حفرات خالی موجود بر سطح جاذب افزایش می‌یابد. علاوه بر این افزایش دما، احتمالاً باعث بزرگ شدن جاذب می‌شود که نتیجه آن افزایش درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب را به دنبال دارد. با توجه به نتایج به دست آمده در بخش بررسی دما و همخوانی آن با نتایج حاصل از تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی برای این تحقیق مشهود است.

✧ همزدن محلول سبب افزایش درصد راندمان حذف سرب (II) و ظرفیت جذب جاذب می‌شود. علت آن را می‌توان به این صورت بیان کرد که با همزدن محلول نیروی جنبشی یون‌های سرب افزایش می‌یابد و در زمان کمتری تعداد بیشتری از یون‌ها به داخل حفرات خالی موجود بر روی سطح نفوذ می‌کنند. همزدن محلول به طور قابل توجه‌ای ضخامت لایه نفوذ روی سطح جاذب را کاهش می‌دهد و این مسئله باعث می‌شود یون‌های بیشتری جذب سطحی شوند و اینکه زمان رسیدن به تعادل کوتاه‌تر شود.

✧ نتایج مربوط به بررسی اثر قدرت یونی نشان داد با افزودن نمک‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید میزان درصد راندمان حذف به طور جزئی (II) کاهش می‌یابد و از طرفی می‌توان عنوان کرد که ممکن است برهمکنش بین یون‌های کلرید و سرب (II) و تشکیل کمپلکس آنیونی $PbCl_4^{2-}$ نیز در این کاهش بی‌تاثیر نباشد.

✧ در بررسی‌های انجام شده در بخش بررسی اثر مزاحمت یون‌ها مشاهده شد وجود رقابت بین گونه‌های کاتیونی نمک‌ها و یون‌های سرب (II)، در قرار گرفتن در فضاهای خالی روی جاذب، باعث کاهش درصد راندمان حذف سرب می‌شود.

✧ به منظور بررسی اقتصادی بودن جاذب، قابلیت استفاده مجدد از جاذب بررسی گردید نتایج حاصل از مرحله اول بازیابی، درصد راندمان بالای ۶۰٪ را در هر سه محلول مورد استفاده جهت بازیابی نشان می‌دهد. تفاوت در عملکرد بازیابی بوسیله نیتریک اسید و هیدرو کلریک اسید ۰/۱ مولار در مرحله بازیابی دوم و سوم در مقایسه با مرحله اول احتمالاً به دلیل تغییر در ساختار جاذب می‌باشد. کاهش درصد راندمان

حذف در مراحل دوم و سوم بازیابی می‌تواند این نظریه را تایید کند. در زمانی که محلول ۰/۰۱ مولار $EDTA$ به منظور بازیابی مورد استفاده قرار گرفت، درصد راندمان جذب از ۶۲٪ در مرحله اول بازیابی به ۵۰٪ در مرحله دوم و سوم رسید و ثابت شد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده از بخش مطالعه ایزوترم‌های جذب می‌توان اینگونه بیان کرد که با توجه به مقدار بالای R^2 ایزوترم‌های مورد بررسی، فرایند جذب سطحی از مدل ایزوترم لانگمویر و ایزوترم دوبینین - رادوشکویچ پیروی می‌نماید. همچنین فرایند جذب سطحی به‌صورت تک لایه‌ای است.

با تحلیل نتایج بدست آمده مربوط به مطالعات سینتیکی فرایند جذب سطحی یون سرب (II) بر روی جاذب سنتز شده، تبعیت این فرایند از سینیک مدل شبه مرتبه دوم را به طور قطعی تایید کرد. این مدل انجام فرایند جذب سطحی در دو مرحله را مطرح می‌نماید، مرحله اول انتقال جذب شونده از محلول به سمت جاذب و در مرحله دوم جذب شونده‌ها به درون جاذب جذب می‌شوند [۵۹].

در بخش مربوط به تعیین پارامترهای ترمودینامیکی با توجه به منفی بودن مقدار ΔG خود به خودی بودن فرایند جذب سطحی و مثبت بودن ΔS و ΔH رابه ترتیب به افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در فرایند جذب سطحی و گرماگیر بودن فرایند را تایید می‌کند. لازم به ذکر است این نتایج با نتایج بدست آمده در بهینه سازی دما مطابقت دارد.

با توجه به موارد بیان شده می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که جاذب اصلاح شده با ملدram اسید با زمان جذب سطحی نسبتاً کوتاه و مقدار بسیار کم، غلظت قابل توجهی از یون‌های سرب (II) را از محلول آبی با راندمان بالایی حذف می‌کند. نتایج بازیابی نیز مطلوب بودن جاذب از نظر اقتصادی را نشان می‌دهد.

۲-۴ پیشنهادها

- ۱- بررسی تاثیر پارامترهای دیگری مانند اندازه ذرات جاذب مورد مطالعه
- ۲- استفاده از این جاذب در پالایش خاک‌های آلوده به سرب
- ۳- استفاده از جاذب به صورت فیلتر در زه‌آب‌های آلوده در شرایط طبیعی و بررسی میزان جذب عناصر

سنگین

- ۴-مطالعه و بررسی در زمینه صنعتی نمودن این پروژه
- ۵-بررسی جاذب مورد استفاده در حذف رنگ‌های کاتیونی

مراجع

- [۱] زوار موسوی، ح. و ارجمندی، آ. (۱۳۸۹) "حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی به وسیله ضایعات روده گوسفند" جلد بیست و یکم، چاپ اول، انتشارات مهندسين مشاور طرح و تحقیقات آب و فاضلاب. ۶۳-۶۸: (۱) ۱۱.
- [2] Ong, S. A., Toorisaka, E., Hirata, M., and Hano, T. (2013). "Comparative study on kinetic adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge." *Applied Water Science*, 3(1), 321-325.
- [3] Gadd, G. M. (1992). "Metals and microorganisms: a problem of definition." *FEMS Microbiology Letters*, 100(1-3), 197-203.
- [4] Awual, M. R. (2019). "Mesoporous composite material for efficient lead (II) detection and removal from aqueous media." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103124.
- [5] Wan, M. W., Kan, C. C., Rogel, B. D., and Dalida, M. L. P. (2010). "Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand." *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 891-899.
- [6] Zhang, J., Hu, X., Zhang, K., and Xue, Y. (2019). "Desorption of calcium-rich crayfish shell biochar for the removal of lead from aqueous solutions." *Journal of colloid and interface science*, 554, 417-423.
- [7] Huong, P. T., Lee, B. K., Kim, J., Lee, C. H., and Chong, M. N. (2016). "Acid activation pine cone waste at differences temperature and selective removal of Pb²⁺ ions in water." *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 80-90.
- [8] Metcalf, L., Eddy, H. P., and Tchobanoglous, G. (1972). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*, Vol. 4. New York: McGraw-Hill.
- [۹] جنیدی یکتا ح، (۱۳۹۵)، پایان نامه ارشد: "تهیه نانو کامپوزیت کیتوسان- نانو کلی به منظور حذف فلزات سنگین در محیط‌های آبی"، دانشگاه پیام نور واحد تهران شرق

[۱۰] عرفان منش، م. و افیونی، م. (۱۳۷۹) "آلودگی محیط زیست: آب، خاک، هوا"، انتشارات ارکان دانش. ۵: ۱۱-۱۲

[11] Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers." Journal of the American chemical society, 60(2), 309-319.

[۱۲] هاشمیان قهفرخی، ص. و خادمی، ح. و حجتی، س. (۱۳۹۳) "حذف سرب از محلول‌های ابی با استفاده از کانی‌های سپیولیت و زئولیت طبیعی ایران"، *مجله محیط شناسی*، ۴۰(۱): ۱۸۹-۱۹۸

[13] Jeyakumar, R. S., Chandrasekaran, V. (2014). "Adsorption of lead (II) ions by activated carbons prepared from marine green algae: Equilibrium and kinetics studies." International Journal of Industrial Chemistry, 5(1), 2.

[14] Huang, Y., Yang, C., Sun, Z., Zeng, G., and He, H. (2015). Removal of cadmium and lead from aqueous solutions using nitrilotriacetic acid anhydride modified ligno-cellulosic material. RSC Advances, 5(15), 11475-11484.

[۱۵] مرندی، ص. و امیر افشار، ح. (۱۳۸۷) "حذف $Zn(II)$ و $Pb(II)$ به وسیله بیومس غیرزنده *phanerochaetochrysosporium*"، *مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست*، ۱۰(۴)، ۲۰۶-۱۹۶

[16] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). "Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics." Trans IChemE, 77(part B), 165-173.

[17] Lo, W., Chua, H., Lam, K. H., Bi, S. P. (1999). "A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass." Chemosphere, 39(15), 2723-2736.

[18] Salinas, E., De Orellano, M. E., Rezza, I., Martinez, L., Marchesvky, E., De Tosetti, M. S. (2000). "Removal of cadmium and lead from dilute aqueous solutions by *Rhodotorula rubra*". Bioresource Technology, 72(2), 107-112.

[19] Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S. (2001). "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste". Water research, 35(5), 1125-1134.

[20] Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S. J., Sepehr, S. (2002). "Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae". Journal of Hazardous Materials, 92(3), 253-262.

- [21] Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S., Haron, M. J. (2003). "Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions". *Chemosphere*, 50(1), 23-28.
- [22] Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N., Vairamani, M. (2004). "Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass." *Journal of Hazardous Materials*, 108(1-2), 111-117.
- [23] Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M. W. (2005). "Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)." *Journal of hazardous materials*, 117(1), 65-73.
- [24] Martinez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch, J. (2006). "Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste". *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 203-211.
- [25] Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H. (2007). "The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters." *Enzyme and Microbial Technology*, 41(1-2), 98-102.
- [26] El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N. K., Abdelwahab, O. (2008). "Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent". *Desalination*, 223(1-3), 162-173.
- [27] Vimala, R., Das, N. (2009). "Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study". *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 376-382.
- [28] Ibrahim, M. M., Ngah, W. W., Norliyana, M. S., Daud, W. W., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. (2010). "A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions." *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 377-385.
- [۲۹] موسوی، ح. ا. رجمندی، آ. (۱۳۸۹). "حذف فلزات سنگین از پسابهای صنعتی به وسیله ضایعات روده گوسفند"، *مجله آب و فاضلاب*، ۲۱(۱): ۶۸-۶۳
- [۳۰] ملکوتیان، م. موسوی، س. غ.، طولابی، ع. (۱۳۹۰). "مطالعه کنتیکی و ایزوترم بيو جذب فلزات سنگین به وسیله جلبک اولوتریکس زوناتا از فاضلاب های صنعتی"، *مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایلام*، ۱۹(۴): ۳۷-۲۶

- [31] Azouaoua, N., Belmedanib, M., Mokaddema, H., Sadaoui, Z. (2013). "Adsorption of lead from aqueous solution onto untreated orange barks". Chemical Engineering Transactions, 32.
- [۳۲] منشوری، م. یزدان بخش، ا. دارایی، ه. نوری سپهر، م. (۱۳۹۲). "بررسی حذف سرب از محلول های آبی با استفاده از پر شترمرغ اصلاح شده با پراکسید هیدروژن". مجله پزشکی هرمزگان، ۳۰۷-۳۱۵:(۴)۱۷
- [33] Basu, M., Guha, A. K., Ray, L. (2015). "Biosorptive removal of lead by lentil husk." Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2), 1088-1095.
- [34] Sharaf El-Deen, G. E., Sharaf El-Deen, S. E. A. (2016). "Kinetic and isotherm studies for adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto coconut shell activated carbon". Desalination and Water Treatment, 57(59), 28910-28931.
- [35] Safinejad, A., Goudarzi, N., Chamjangali, M. A., Bagherian, G. (2017). "Effective simultaneous removal of Pb (II) and Cd (II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep". Materials Research Express, 4(11), 116104.
- [36] Pal, P., Syed, S. S., Banat, F. (2017). "Gelatin-bentonite composite as reusable adsorbent for the removal of lead from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies". Journal of water process engineering, 20, 40-50.
- [37] Khoshsang, H., Ghaffarinejad, A. (2018). "Rapid removal of lead (II) ions from aqueous solutions by saffron flower waste as a green biosorbent". Journal of environmental chemical engineering, 6(5), 6021-6027.
- [38] Ashrafi, M., Bagherian, G., Chamjangali, M. A., Goudarzi, N., Amin, A. H. (2018). "Simultaneous removal of Pb²⁺ and methylene blue from aqueous solution by a new carboxylic acid functionalized walnut shell: Optimization by multivariate method". Materials Research Express, 5(6), 065510.
- [39] Chen, J., Liu, X., Wang, S., Wang, A., Wang, Z., Zeng, Q., Zhang, L. (2019). "Single-step fabrication of recyclable microporous hyperbranched polyethyleneimine adsorbent with highly efficient and selective removal of lead ions." Polymer, 175, 71-80.
- [40] Ashrafi, M., Borzuie, H., Bagherian, G., Chamjangali, M. A., Nikoofard, H. (2020). "Artificial neural network and multiple linear regression for modeling sorption of Pb²⁺ ions from

- aqueous solutions onto modified walnut shell". *Separation Science and Technology*, 55(2), 222-233.
- [41] Sirviö, J. A., Visanko, M. (2020). "Lignin-rich sulfated wood nanofibers as high-performing adsorbents for the removal of lead and copper from water". *Journal of hazardous materials*, 383, 121174.
- [42] Demirbas, A. (2008). "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review". *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229.
- [43] Debnath, S., Ballav, N., Maity, A., Pillay, K. (2017). "Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin". *Journal of Molecular Liquids*, 225, 679-688.
- [44] Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Calero, M., Almendros, A. I., Ronda, A. (2016). "Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns". *International Journal of Mineral Processing*, 148, 72-82.
- [45] Yang, X., Zhao, H. T., Wang, J., Meng, Q., Zhang, H., Yao, L., ... Xu, D. C. (2010). "Chemical composition and antioxidant activity of essential oil of pine cones of *Pinus armandii* from the Southwest region of China". *Journal of Medicinal Plants Research*, 4(16), 1668-1672.
- [46] Ayrlmis, N., Buyuksari, U., Dundar, T. (2010). "Waste pine cones as a source of reinforcing fillers for thermoplastic composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 117(4), 2324-2330.
- [۴۷] کریمی م، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد: "اثرات نانو ذرات خاکستر مخروط کاج بر ویژگی‌های بتن سازه‌های آبی"، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [48] Bello, A., Manyala, N., Barzegar, F., Khaleed, A. A., Momodu, D. Y., Dangbegnon, J. K. (2016). "Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application". *Rsc Advances*, 6(3), 1800-1809.
- [۴۹] سلیمانی م، (۱۳۸۹)، "مجموعه شیمی، شیمی تجزیه" جلد دوم، چاپ هفتم، انتشارات پارسه، صفحه ۱۲۴
- [۵۰] برزویی ح، (۱۳۹۶)، پایان نامه ارشد: "حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی با استفاده از پوست گردو عامل‌دار شده"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۵۱] سلطانی‌نژاد، ش. امتیازی، گ. و ستایی مختاری، ط. (۱۳۸۹). بررسی جذب فلزات سنگین (سرب و روی) بوسیله پلی‌مرهای خارج سلولی باکتری‌ها *مجله علمی - پژوهشی زیست فناوری میکروبی دانشگاه آزاد اسلامی*، ۲(۷): ۲۸-۲۳

[52] Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review". *Biore-source technology*, 97(9), 1061-1085.

[53] Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2010). "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review". *Chemical engineering journal*, 157(2-3), 277-296.

[54] De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2015). "An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment". *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10.

[55] Ali, I., Asim, M., Khan, T. A. (2012). "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater". *Journal of environmental management*, 113, 170-183.

[56] Mosa, A. A., El-Ghamry, A., Trüby, P. (2011). "Chemically modified crop residues as a low-cost technique for the removal of heavy metal ions from wastewater". *Water, Air, Soil Pollution*, 217(1-4), 637-647.

[57] Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., Nguyen, T. V. (2013). "Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater". *Bioresource technology*, 148, 574-585.

[58] Weber, W. J. (1972). "Physiochemical processes for water quality control". USA, Jon Wiley, pp 100-236.

[۵۹] حاجی حسین‌زاده ح، (۱۳۹۴)، پایان نامه ارشد: "حذف رنگ بریلیانت گرین از آب با استفاده از پوست گردو به روش جذب سطحی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[60] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M. (2014). "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review". *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.

[61] Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., Athar, M. (2010). "Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature". *Bioresource technology*, 101(14), 5043-5053.

- [62] Sepehr, M. N., Amrane, A., Karimaian, K. A., Zarrabi, M., Ghaffari, H. R. (2014). "Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 635-647.
- [63] Nassar, N. N. (2010). "Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents". *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 538-546.
- [64] Ahmaruzzaman, M. (2011). "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals". *Advances in colloid and interface science*, 166(1-2), 36-59.
- [65] Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A. (2015). "Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review". *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- [66] Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., Lloréns, M. (2007). "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste". *Journal of hazardous materials*, 139(1), 122-131.
- [۶۷] محبعلی س، (۱۳۹۶)، پایان نامه ارشد: جذب فلزات سنگین و آلودگی‌های مختلف از محلول‌های آبی با استفاده از ضایعات گیاهی، دانشگاه صنعتی شریف.
- [68] Kumari, M., Pittman Jr, C. U., Mohan, D. (2015). "Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres". *Journal of colloid and interface science*, 442, 120-132.
- [69] Yan, G., Viraraghavan, T. (2003). "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*". *Water research*, 37(18), 4486-4496.
- [۷۰] کنعانی فرح آبادی ع، (۱۳۹۴)، پایان نامه ارشد: "مطالعه آزمایشگاهی حذف کروم از پساب شهرستان ساری توسط جاذب نانو چیتوسان"، دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود.
- [۷۱] داوودی نژاد م، (۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد: "مطالعه، بررسی و تعیین مدل منحنی‌های جذب ایزوترم و منحنی‌های عبور فرایندهای تبادل یونی توسط رزین‌ها"، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران.
- [72] Saman, N., Johari, K., Tien, S. S., Mat, H. (2015). "Silver Ion Adsorption using Alkali and Organosilane Modified Coconut Pith Biosorbents". *Journal of natural fibers*, 12(3), 283-302.

- [73] Renault, F., Morin-Crini, N., Gimbert, F., Badot, P. M., Crini, G. (2008). "Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of CI Acid Blue 25 from aqueous solutions". *Bioresource technology*, 99(16), 7573-7586.
- [74] Lagergren, S. K. (1898). "About the theory of so-called adsorption of soluble substances". *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- [75] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [76] Oguntimein, G. B. (2015). "Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2647-2661.
- [۷۷] رستگار س، (۱۳۹۴)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانو فیبر لیگنوسلولز"، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.
- [۷۸] اشرفی م، (۱۳۹۶)، رساله دکتری: "حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب‌های طبیعی و سنتزی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [79] Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Çakmak, M., Bahar, N. (2016). "Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 219-225.
- [80] Ibrahim, M. M., Ngah, W. W., Norliyan, M. S., Daud, W. W., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. (2010). "A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions". *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 377-385.
- [81] Ofomaja, A. E., Pholosi, A., Naidoo, E. B. (2014). "Kinetics and competitive modeling of cesium biosorption onto iron (III) hexacyanoferrate modified pine cone powder". *International Biodeterioration Biodegradation*, 92, 71-78.
- [82] Conradi Jr, E., Gonçalves Jr, A. C., Schwantes, D., Manfrin, J., Schiller, A., Zimmerman, J., Ziemer, G. L. (2019). "Development of renewable adsorbent from cigarettes for lead removal from water". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103200.

[۸۳] اسدی نژاد ع، (۱۳۹۱)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "حذف رنگ بازیک وایولت ۳ از پساب محلول‌های آبی توسط جذب بر روی پوست بادام"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی.

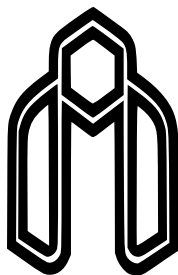
[۸۴] لندرانی م، (۱۳۹۰)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "حذف رنگدانه‌های آلی از پساب‌های صنعتی با استفاده از یک جاذب سنتزی جدید"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

- [85] Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. (2011). "Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Desalination*, 268(1-3), 117-125.
- [86] Priastomo, Y., Setiawan, H. R., Kurniawan, Y. S., Ohto, K. (2020). 'Simultaneous Removal of Lead (II), Chromium (III), and Copper (II) Heavy Metal Ions Through an Adsorption Process using C-Phenylcalix [4] pyrogallolarene Material'. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103971.
- [87] Lakshmipathy, R., Sarada, N. C. (2016). "Metal ion free watermelon (*Citrullus lanatus*) rind as adsorbent for the removal of lead and copper ions from aqueous solution". *Desalination and Water Treatment*, 57(33), 15362-15372.
- [88] Liu, S., Ding, Y., Li, P., Diao, K., Tan, X., Lei, F., Huang, Z. (2014). "Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N, N-dimethyl dehydroabietylamine oxide". *Chemical Engineering Journal*, 248, 135-144.
- [89] Ferreira, B. C. S., Teodoro, F. S., Mageste, A. B., Gil, L. F., de Freitas, R. P., Gurgel, L. V. A. (2015). "Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Industrial Crops and Products*, 65, 521-534.
- [90] Yi, Z. J., Yao, J., Kuang, Y. F., Chen, H. L., Wang, F., Yuan, Z. M. (2015). "Removal of Pb (II) by adsorption onto Chinese walnut shell activated carbon". *Water Science and Technology*, 72(6), 983-989.

Aabstract

In this study for the first time, the removal of lead (II) ion was investigated using modified pine cone with meldram's acid from effluent . This study reports the potential use of meltram's acid modified pine cone (*MPC*) to remove lead ions. The physicochemical properties of pine cones were determined before and after modification with meldram's acid using the *FT – IR*, *XRD*, *FESEM* and *EDX* techniques. several series of discontinuous experiments, were done and the optimal value's such as contact time, pH, adsorbent value, lead solution concentration and temperature were determined discontinuous. Experimental data were fitted by four different isotherm models including Longmoir, Frondelich, Dubinin-Radushkich, and Tamkin. Based on the obtained results, the highest correlation coefficient corresponded to the isothermal Langmuir was equal to 0.9989 and the maximum adsorption capacity of the absorber is 416.67 mg/g at temperature 298K and a value of $R^2 = 0.9747$ for the Dobinin- Radushkovich isotherm . It can be stated that the process of surface adsorption follows the Langmuir and Dobinin- Radushkovich isotherm. Three adsorption kinetic models include pseudo-first order, pseudo-second order and intra-particle diffusion were used to analyse experimental data. The second-order model showed a better description of the laboratory data. Thermodynamic parameters such as ΔH , ΔS and ΔG were also examined, describing the results of heater absorption, disorder increase in adsorbent surface, and spontaneous surface adsorption process. Also Absorbent recovery studies were performed to evaluate the potential for adsorption reconstruction using *HCl*, *HNO₃* and *Na₂ – EDTA* in three cycles. Based on these findings, *MPC* can be used as a low-cost, environmentally friendly and effective adsorbent for water treatment.

Keywords: *Pb²⁺ , Removal, Surfac adsorption, Pine cone, Isopropylidene malonate*



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

MSc Thesis in: Analytical Chemistry

Remove lead ions (II) using modified pine cone

By: Elham Nemati

Supervisor

Dr. Ghadamali Bagherian Dehaghi

Advisor

Dr. Mansour Arab Chamjangali

October 2020