

# بررسی تأثیر pH، دوز جاذب و غلظت اولیه بر جذب سطحی عنصر سرب از آب‌های آلوده توسط گوتیت و گل آخرای جزیره هرمز

سیده منیره حسینی<sup>(\*)</sup>، محمد حسین محمودی قرایی<sup>۲</sup>، سید احمد مظاهری<sup>۳</sup>، علی احمدپور<sup>۴</sup>، غلامرضا ثوابی<sup>۵</sup>

۱. کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد
۲. استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد
۳. دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد
۴. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده‌ی مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
۵. کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی شاهرود

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۲۰

## چکیده

جذب سطحی یکی از روش‌های مؤثر و با صرفه برای حذف فلزات سمی از جمله سرب از آب‌های آلوده می‌باشد. در این مقاله تأثیر سه پارامتر pH، دوز جاذب و غلظت اولیه سرب بر جذب سطحی سرب توسط دو جاذب ارزان قیمت شامل گوتیت طبیعی و گل آخرای جزیره هرمز مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی تأثیر pH روی جذب سرب توسط جاذب‌ها نشان داد که برای هر دو جاذب، افزایش pH تا حد ۵ درصد جذب سرب را افزایش می‌دهد. از طرفی آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش دوز جاذب، درصد جذب در هر دو جاذب بالا می‌رود ولی گل آخرا برخلاف گوتیت، قابلیت بالایی برای جذب سرب حتی در دوز جاذب ۲ g/L دارد. بررسی‌ها نشان داد که در غلظت‌های بالا، گل آخرا نسبت به گوتیت جاذب مؤثرتری برای سرب است، به طوری که گل آخرا در غلظت اولیه ۱۵۰ mg/L به میزان ۹۷/۵۷% سرب محلول در آب را در دمای محیط (۲۳/۵ °C) و با شرایط pH=5، دوز جاذب ۶ g/L، زمان ۶۰ دقیقه و اندازه ذرات ریزتر از ۲۳۰ مش حذف می‌کند، در حالی که گوتیت در همین شرایط ۷۸/۵۳% سرب را حذف می‌کند. در این شرایط حداکثر ظرفیت جذب (qe) سرب برای گل آخرا و گوتیت به ترتیب ۲۴/۳۹ و ۱۹/۶۳ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. رابطه بین غلظت اولیه و درصد جذب، برای گل آخرا مستقیم ولی برای گوتیت طبیعی به شکل معکوس می‌باشد. ترسیم ایزوترم‌های جذب لانگمویر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> نشان داد که گوتیت با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ از مدل جذب لانگمویر پیروی می‌کند ولی گل آخرا تقریباً از هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، سرب، گوتیت، گل آخرا

## مقدمه

آلاینده‌های آب می‌توان به فلز سمی سرب اشاره کرد. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف عناصر و ترکیبات سمی از آب و پساب‌های آلوده ارائه شده است. یکی از این روش‌ها جذب

امروزه آلودگی آب و تصفیه آن و در نتیجه تامین آب سالم از مشکلات اساسی جوامع انسانی محسوب می‌شود. از جمله

\* نویسنده مرتبط m.hosseini.1989@gmail.com

گویتیت و گل اُخرای جزیره هرمز برای حذف سرب به روش جذب سطحی از آب‌های آلوده می‌باشد.

### روش مطالعه

آماده‌سازی گویتیت: نمونه گویتیت مورد مطالعه از یکی از معادن فعال استان خراسان رضوی تهیه شده و جهت تعیین فازهای کانی‌شناسی آن، از آنالیزهای XRD<sup>۳</sup> و XRF<sup>۴</sup> استفاده شد که تنها کانی شناسایی شده، گویتیت بود. قطعات سنگی گویتیت پس از پودر شدن، دانه‌بندی شده و برای انجام آزمایش جذب سرب استفاده شد.

آماده‌سازی گل اُخرای جزیره هرمز: نمونه گل اُخرا از جزیره هرمز به آزمایشگاه انتقال داده شد و سپس برای تعیین کانی‌شناسی و اکسیدهای اصلی از آنالیز XRD و XRF استفاده شد. سپس این نمونه در آزمایشگاه ژئوشیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد با استفاده از الک در اندازه‌های کوچکتر از ۲۳۰، ۱۷۰، ۱۲۰-۱۷۰ و ۸۰-۱۲۰ مش دانه‌بندی شده و برای آزمایش جذب سرب استفاده شد.

در نهایت هر دو نمونه گویتیت و گل اُخرای هرمز، برای تعیین اکسیدهای اصلی و گروه‌های عاملی سطح از طریق آنالیز FTIR<sup>۵</sup> به آزمایشگاه شیمی فیزیک دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد فرستاده شد.

تهیه‌ی محلول‌ها: برای تهیه محلول سرب‌دار از پودر نیترات سرب (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) استفاده شد و محلول‌های حاوی Pb<sup>2+</sup> با غلظت‌های مختلف ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از آن تهیه شد. برای تنظیم pH محلول‌ها از HNO<sub>3</sub> ۰/۱ مولار و NaOH ۰/۱ مولار استفاده گردید. pH محلول‌ها توسط دستگاه pH متر مدل AZ8685 اندازه‌گیری شد.

آزمایشات جذب سرب: برای انجام آزمایشات جذب، پس از تعیین پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب، برخی پارامترها به‌عنوان پارامتر متغیر و برخی دیگر به‌عنوان پارامتر ثابت در نظر گرفته می‌شوند. در این مطالعه پارامترهای متغیر شامل غلظت اولیه عنصر سرب، دوز جاذب و pH می‌باشند و پارامترهای دیگر شامل زمان واکنش، اندازه ذرات جاذب و دما می‌باشند که در تمامی مراحل ثابت نگه داشته شدند. برای بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب، ۵ سطح مختلف با مقادیر ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، برای بررسی تأثیر دوز جاذب ۴ سطح ۲، ۴، ۶ و ۸ گرم بر لیتر و برای بررسی تأثیر پارامتر pH، مقادیر ۲، ۳، ۴ و ۵ در نظر گرفته شد. بدین منظور برای بررسی تأثیر هر پارامتر روی فرآیند جذب سرب، پس از محلول‌سازی و تنظیم pH آن، محلول‌ها به ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد. در نهایت محلول‌های آماده شده در دمای محیط (حدود ۲۴-۲۳/۵ C) و با اندازه ذرات جاذب ریزتر از ۲۳۰ مش برای مدت ۶۰ دقیقه در روی هم‌زن، هم زده شدند

سطحی<sup>۱</sup> است. جذب سطحی فرآیندی است که در آن اتم‌ها، مولکول‌ها و یا یون‌ها از فاز محلول یا گاز گرفته شده و توسط پیوندهای شیمیایی و یا فیزیکی روی سطح مواد جامد نگه داشته می‌شوند (Jenne, 1998).

تاکنون از جاذب‌های مختلفی برای حذف عنصر سرب از آب‌های آلوده استفاده شده است که از بین آن‌ها می‌توان به ترکیبات اکسید آهن از قبیل گویتیت و گل اُخرا اشاره کرد. گویتیت با فرمول α-FeOOH یکی از ۱۶ نوع اکسی-هیدروکسید آهن موجود در طبیعت (Cornell and Schwertmann, 2003) و از فراوان‌ترین کانی‌های پایدار آهن موجود در خاک است که نقش مهمی در کنترل قابلیت دسترسی عناصر مغذی و سمی در خاک دارد (Gross et al., 1997). این کانی در اکثر معادن آهن به‌عنوان باطله کنار گذاشته می‌شود. گویتیت به‌جز در موارد معدودی مثل ساخت رنگدانه یا کانسار آهن در صورت خلوص بالا، کاربرد چندانی ندارد. در این مطالعه از یک نمونه گویتیت طبیعی که باطله یکی از معادن آهن می‌باشد، به‌عنوان جاذب سرب استفاده شده است.

گل اُخرا از گذشته بسیار دور جهت رنگ‌آمیزی مورد استفاده بوده است. در این مطالعه از کانسار گل اُخرای (خاک سرخ) جزیره هرمز واقع در خلیج فارس که تاکنون نزدیک به ۷۰ سال مورد بهره‌برداری قرار گرفته است (www.ngdir.ir)، به‌عنوان دومین جاذب استفاده شده است. در رابطه با چگونگی تشکیل گل اُخرای هرمز، نظریات متفاوتی مطرح شده که بیشترین نظریات، تشکیل آن را به شستشو و هوازگی شیمیایی شدید سنگ‌های آهن‌دار توسط آب‌های متالورژیکی<sup>۲</sup> نسبت می‌دهند (میثمی، ۱۳۹۰). این کانسار به صورت عدسی شکل در حدفاصل سنگ‌های تبخیری و برش‌های هتروژن آهن‌دار واقع شده است با توجه به بالا بودن مقدار اکسید آهن به صورت هماتیت در گل اُخرا که به حدود ۷۰-۶۰ درصد می‌رسد، می‌توان از آن به‌عنوان یک ترکیب دارای اکسید آهن برای جذب سرب استفاده کرد.

عنصر سرب با عدد اتمی ۸۲ از جمله فلزات سمی و سنگین بوده که آثار سوئی بر سلامت انسان دارد که به‌عنوان مثال می‌توان به تأثیرات سوء بر سیستم عصبی در خردسالان و بزرگسالان، ضعیف شدن مفاصل، افزایش فشار خون، کم خونی و کاهش تعداد سلول‌های خونی اشاره کرد. سرب در مقادیر بالا می‌تواند باعث آسیب به مغز، کلیه‌ها و سقط جنین شود (ATSDR, 1999). حد مجاز این عنصر در آب آشامیدنی بر اساس استاندارد EPA (2009)، ۰/۰۱۵ میلی‌گرم در لیتر (۱۵ ppb) و بر اساس استاندارد (WHO (2011)، ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر (۱۰ ppb) و بر اساس استاندارد ۱۰۵۳ ایران (۱۳۸۸) ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر (۱۰ ppb) می‌باشد.

هدف این مطالعه، بررسی و مقایسه قابلیت جذب دو جاذب

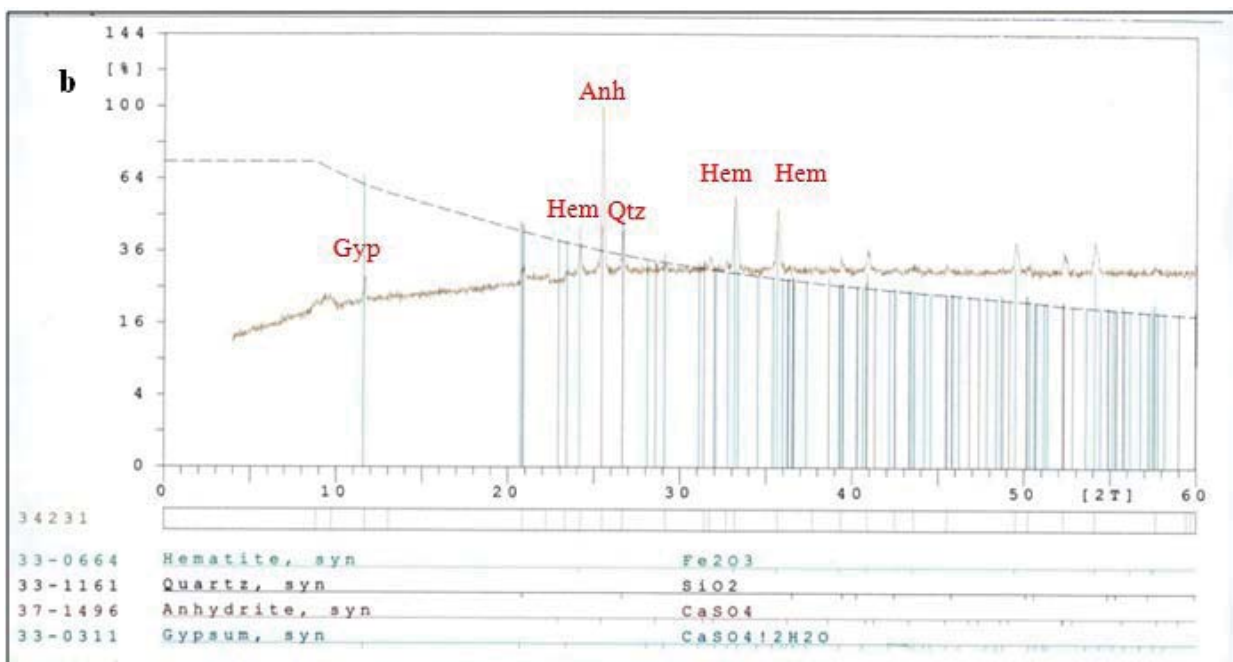
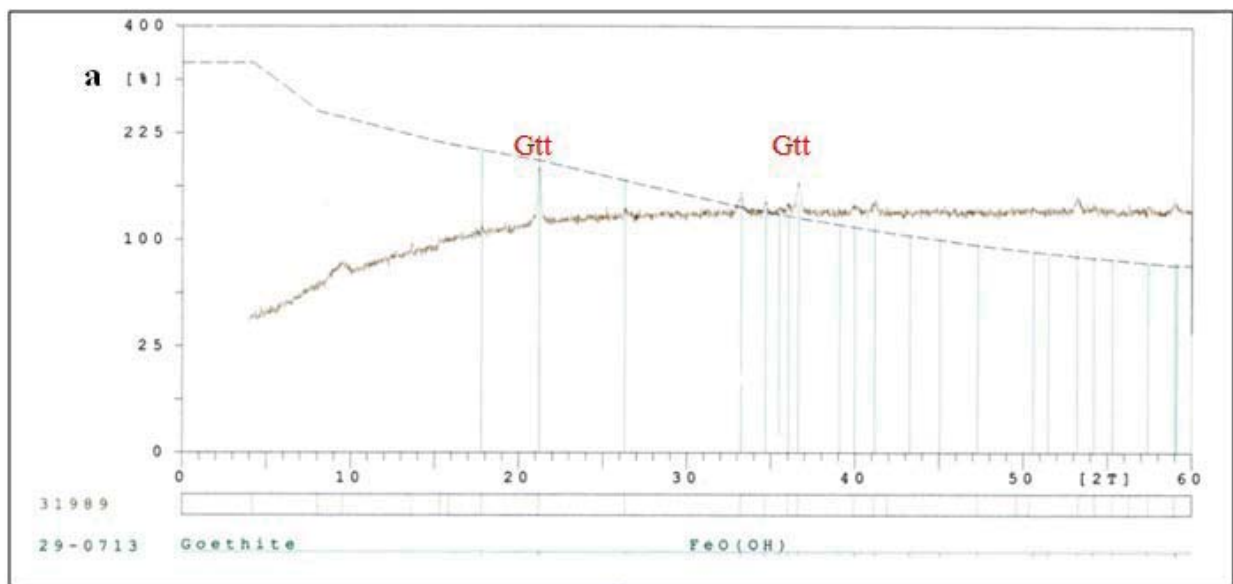
1. Adsorption
2. Meteoric water
3. X- Ray Diffraction
4. X- Ray Fluorescence
5. Fourier Transform Infrared

است. کانی گوتیت تنها کانی شناخته شده در نمونه گوتیت است. گل أخرا هم به‌طور عمده از هماتیت تشکیل شده و رنگ آن به خوبی این مسئله را مشخص می‌کند، ولی کانی‌هایی مثل انیدریت، ژپس و کوارتز هم به‌عنوان فاز فرعی در آن شناسایی شده است. نتایج اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی با روش XRF نمونه‌های گوتیت و گل أخرا در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود، نمونه گوتیت شامل ۷۸/۸۶ درصد  $Fe_2O_3$  می‌باشد. گل أخرای جزیره هرمز نیز عمدتاً از اکسید آهن تشکیل شده به‌طوری‌که مقدار آن برابر ۵۶/۶۲ درصد بوده و دارای مقدار کمتر اکسید گوگرد، سیلیسیم، کلسیم و آلومینیوم می‌باشد.

که این مرحله برای هر جاذب به‌طور جداگانه انجام شد. پس از اتمام ۶۰ دقیقه، ۳۰ دقیقه برای ته‌نشینی ذرات جاذب به محلول‌ها زمان داده شد و سپس محلول‌ها فیلتر شدند. پس از آن هدایت الکتریکی (EC) و pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری شد. در نهایت محلول‌های آماده شده برای اندازه‌گیری مقدار سرب موجود در آن به روش جذب اتمی (AAS) به آزمایشگاه ژئوشیمی گروه زمین‌شناسی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد ارسال شد.

### بحث و نتیجه‌گیری نتایج آنالیز XRD و XRF

نتایج آنالیز XRD گوتیت و گل أخرا در شکل ۱ نشان داده شده



شکل ۱. (a) نتایج XRD نمونه گوتیت و (b) نمونه گل أخرای جزیره هرمز.

جدول ۱. آنالیز XRF نمونه‌های گوتیت و گل آخرا.

اکسیدهای اصلی	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI
گوتیت	۲/۳۷	۰/۱۷	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۱۵	۰/۰۴	۵/۲	۰/۷۹	۰/۰۶	۷۸/۸۶	۰/۴۸	۱۱/۲۹
گل آخرا	۱۰/۸۶	۱/۶۳	۰/۴۸	۰/۶۴	۰/۷۳	۰/۱۲	۰/۱۳	۹/۱۹	۰/۰۲	۵۶/۶۲	۱۳/۱۷	۵/۹۱

### نتایج آنالیز FTIR گوتیت

۳) و شرح آن بدین صورت است که پیک ظاهر شده در محدوده  $480\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند Fe-O و پیک ظاهر شده در طول موج تقریبی  $585\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{SO}_4$  بوده که نشان دهنده حضور ژیس و انیدریت در نمونه است (Nakamoto, 2009). پیک ظاهر شده در محدوده  $798-800\text{ cm}^{-1}$  و  $1094-1100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{SiO}_2$  و کانی کوارتز است. پیک‌های در محدوده  $1600-1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای OH- و پیک‌های در محدوده  $3600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مولکول آب یا H-O-H می‌باشد (Naka-moto, 2009). پیک‌های در محدوده بین  $11700-14500\text{ cm}^{-1}$  حضور CaO را در نمونه اثبات می‌کند (Atalay et al., 2001). پیک کوچکی که در طول موج حدود  $2400-2300\text{ cm}^{-1}$  هم ظاهر شده مربوط به  $\text{CO}_2$  هواست (Nakamoto, 2009).

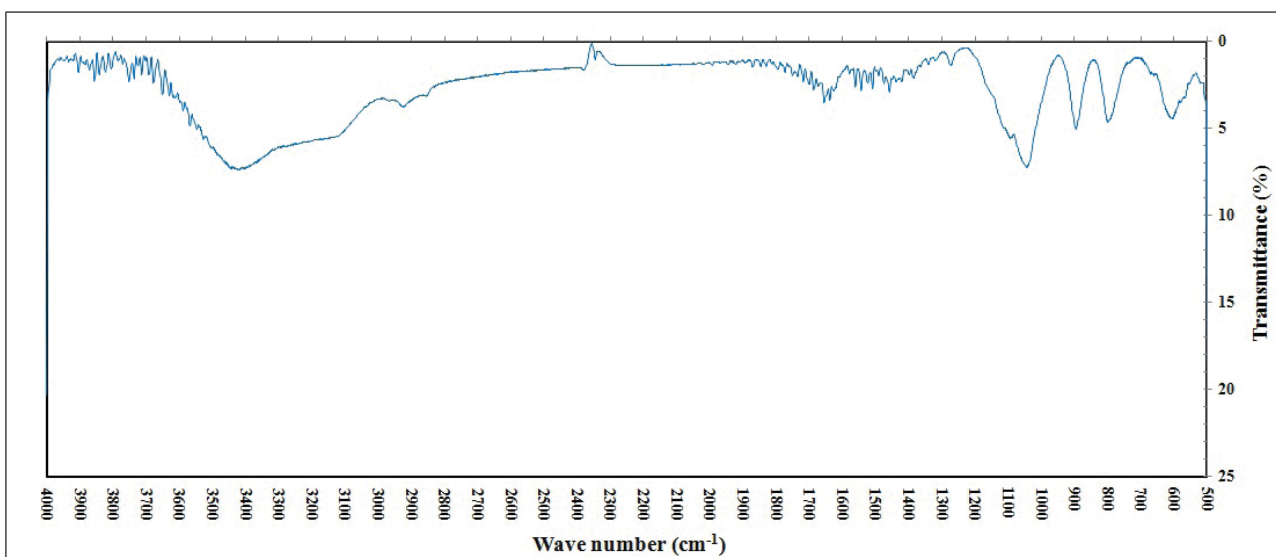
### تأثیر pH

به منظور بررسی تأثیر pH بر روی جذب سرب توسط هر کدام از جاذب‌ها، ۴ سطح اسیدی در pH های ۲، ۳، ۴ و ۵ در نظر گرفته شد. فلز سرب در pH های کمتر از ۶/۵ معمولاً به صورت  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Pb(OH)}^+$  در محلول آبی حضور دارد و در pH های بالاتر از ۶/۵ به صورت  $\text{Pb(OH)}_2$  رسوب می‌کند (Naiya et al., 2008). بنابراین pH در همه نمونه‌ها کمتر از ۶/۵ انتخاب شد تا همگی حاوی سرب محلول بوده و ماهیت آلایندهی داشته باشند.

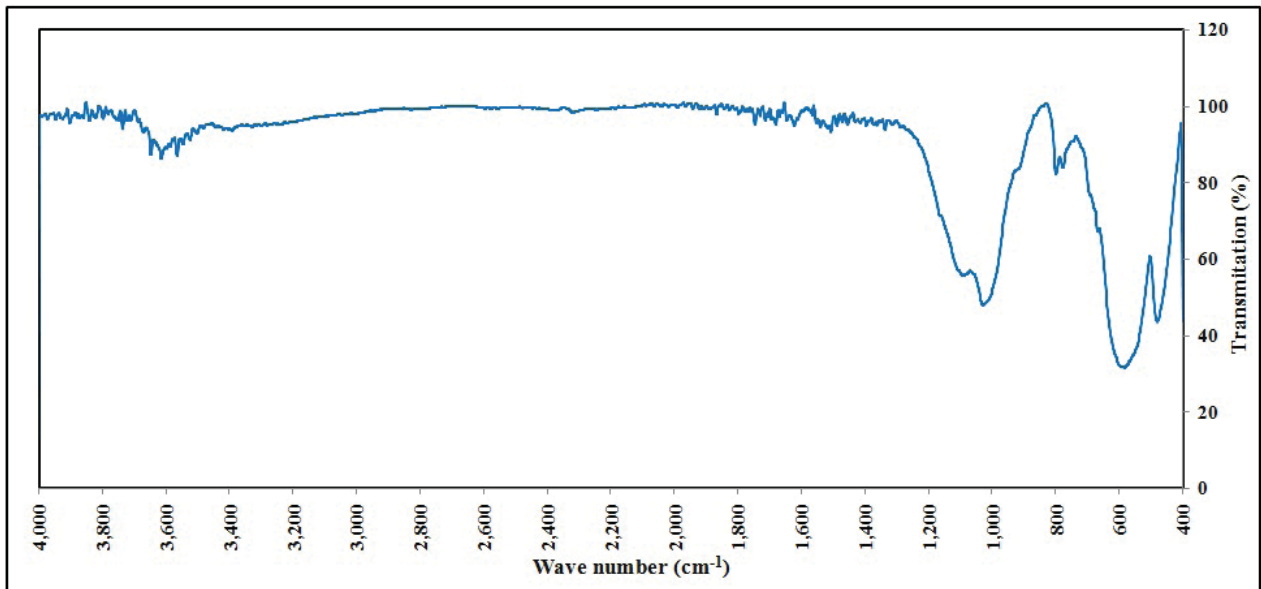
تفسیر پیک‌های ظاهر شده در آنالیز FTIR نمونه گوتیت (شکل ۲) بر اساس مطالعات انجام گرفته بر روی سایر نمونه‌های گوتیت بدین شرح است، پیک‌های در محدوده  $450-60\text{ cm}^{-1}$  و  $602-630\text{ cm}^{-1}$  مربوط به شبکه Fe-O، پیک‌های در محدوده  $780-800\text{ cm}^{-1}$  و  $887-900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به Fe-OH، پیک‌های در محدوده  $1080\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{SiO}_2$ ، پیک‌های در محدوده  $1634-1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای OH-، پیک‌های در محدوده  $3150\text{ cm}^{-1}$  مربوط به OH- و پیک‌های در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مولکول آب یا H-O-H می‌باشد. پیک کوچکی که در طول موج حدود  $2400-2300\text{ cm}^{-1}$  هم ظاهر شده مربوط به  $\text{CO}_2$  هواست. نتایج بالا نشان می‌دهد که OH- که در ساختار کانی گوتیت هم وجود دارد تنها گروه عاملی موجود در سطح کانی است که نقش اصلی را در فرآیند جذب سطحی بازی می‌کند (Rong et al., 2010; Prasad et al., 2006; Russell and Fraser, 1994 and Kustova et al., 1992).

### گل آخرا

پیک‌های ظاهر شده در آنالیز FTIR نمونه گل آخرای جزیره هرمز، در گستره طول موج‌های  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد (شکل



شکل ۲. نتیجه FTIR نمونه گوتیت.



شکل ۳. آنالیز FTIR نمونه گل آخرای هرمز.

حسب گرم می‌باشد (Zhang et al., 2008). آزمایش‌ها نشان داد که برای هر دو جاذب هماتیت و گل آخرای با افزایش pH محلول از ۲ به ۵، درصد جذب سرب هم افزایش می‌یابد ولی این افزایش در جاذب گوتیت بارزتر است به طوری که از صفر در pH=2 به ۸۹/۹۶ درصد در pH=5 می‌رسد (شکل ۴-ا). این مسئله بدین صورت قابل توجیه است که با افزایش pH مقدار هیدروکسیل (OH⁻) در محلول افزایش یافته و بار سطحی سطح ذرات جاذب منفی‌تر می‌شود و بنابراین گوتیت تمایل بیشتری برای جذب Pb<sup>2+</sup> با بار مثبت دارد. گل آخرای در تمامی pHها دارای درصد جذب بالایی است به طوری که با تغییر pH از ۲ به ۵، درصد جذب آن از ۸۹/۷۲ به ۹۷/۹۲ درصد می‌رسد که این نشان از قابلیت بالای این جاذب در حذف سرب از محلول دارد. همچنین مقدار ظرفیت جذب برای هر دو جاذب با افزایش pH افزایش می‌یابد به طوری که بیشترین ظرفیت جذب در pH=5 برای گوتیت و گل آخرای به ترتیب ۱۷/۹۹ و ۱۹/۵۸ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب می‌باشد (شکل ۴-ب).

بقیه پارامترها شامل دوز جاذب، غلظت اولیه سرب، زمان، دما و اندازه ذرات جاذب در طی آزمایش ثابت بودند که مقادیر آنها در جدول ۲ نشان داده شده است.

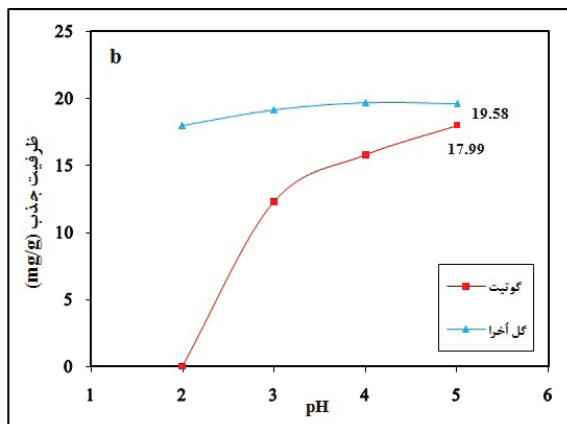
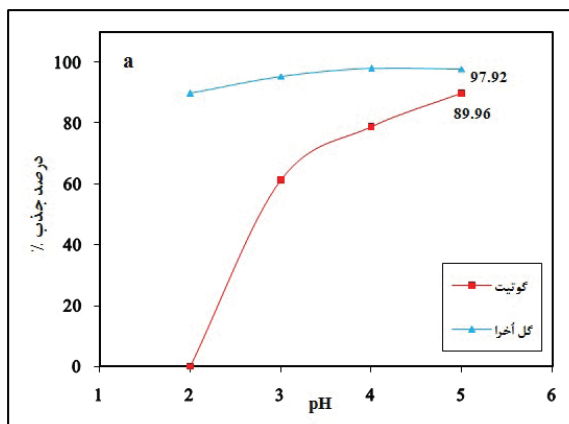
پس از تعیین مقدار سرب باقی مانده در محلول به روش جذب اتمی، درصد جذب با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد که در آن Up درصد جذب، Ce و Ci به ترتیب غلظت تعادلی (پس از جذب) و غلظت اولیه سرب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند (Pradhan et al., 1999).

$$U_p = ((C_i - C_p) \times 100) / C_i \quad (1)$$

همچنین ظرفیت جذب (qe) جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد:

$$Q_e = ((C_i - C_p) \times V) / m \quad (2)$$

در این فرمول Qe ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، Ci غلظت اولیه عنصر بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، Ce غلظت تعادلی (پس از جذب) عنصر در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m مقدار جاذب مورد استفاده بر



شکل ۴. (a) تأثیر تغییرات pH بر درصد جذب، (b) تأثیر pH بر ظرفیت جذب جاذب‌ها.

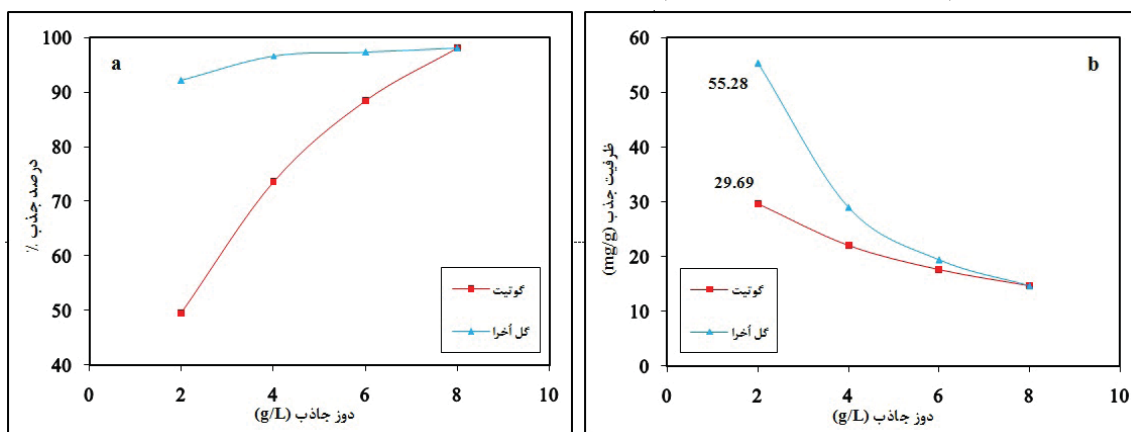
جدول ۲. پارامترهای آزمایش جذب سطحی سرب.

گل اخرا	گوتیت		پارامترهای آزمایش							پارامتر مورد بررسی	نمونه
	ظرفیت جذب (mg/g)	درصد جذب	ظرفیت جذب (mg/g)	دوز جاذب (g/L)	غلظت اولیه سرب (mg/L)	اندازه ذرات (mesh)	زمان (min)	دما (C°)	pH		
۸۹/۷۲	۱۷/۹۴	۰	۰	۶	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۴	۲	pH	۱
۹۵/۴۸	۱۹/۱۰	۶۱/۲۷	۱۲/۲۵	۶	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۴	۳		۲
۹۸/۱۹	۱۹/۶۴	۷۸/۷۸	۱۵/۷۶	۶	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۴	۴		۳
۹۷/۹۲	۱۹/۵۸	۸۹/۹۶	۱۷/۹۹	۶	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۴	۵		۴
۹۲/۱۴	۵۵/۲۸	۴۹/۴۸	۲۹/۶۹	۲	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵	دوز جاذب	۱
۹۶/۶۴	۲۸/۹۹	۷۳/۶۱	۲۲/۰۸	۴	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۲
۹۷/۲۷	۱۹/۴۵	۸۸/۳۴	۱۷/۶۷	۶	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۳
۹۸/۰۹	۱۴/۷۱	۹۷/۹۷	۱۴/۷۰	۸	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۴
۸۹/۲۵	۱/۴۹	۹۷/۴۷	۱/۶۳	۶	۱۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵	غلظت اولیه سرب	۱
۹۴/۱۳	۷/۸۴	۹۹/۱۶	۸/۲۶	۶	۵۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۲
۹۷/۰۸	۱۶/۱۸	۹۶/۵۲	۱۶/۰۹	۶	۱۰۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۳
۹۷/۲۷	۱۹/۴۵	۸۸/۳۴	۱۷/۶۷	۶	۱۲۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۴
۹۷/۵۷	۲۴/۳۹	۷۸/۵۳	۱۹/۶۳	۶	۱۵۰	-۲۳۰	۶۰	۲۳/۵	۵		۵

### تأثیر دوز جاذب

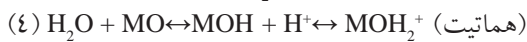
مسئله را تأیید می‌کند. همان‌طور که در شکل ۵-ا مشخص است، با افزایش دوز جاذب در محلول، درصد جذب سرب برای هر دو جاذب افزایش نشان داده است. از طرفی با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب هر دو جاذب، بر حسب میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب کاهش نشان می‌دهد که این به دلیل است که با افزایش مقدار جاذب در محلول، تعداد جایگاه‌های جذب روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد در حالی که میزان سرب موجود در محلول تغییری نمی‌کند (شکل ۵-ب).

دوز جاذب یکی دیگر از پارامترهایی است که تأثیر آن بر روی جذب سطحی سرب بررسی شد. به این صورت که در شرایط ثابت و برابر آزمایشات جذب با ۴ مقدار مختلف ۲، ۴، ۶ و ۸ گرم بر لیتر از هر کدام از جاذب‌ها انجام شد که سایر پارامترهای آزمایش در جدول ۲ ذکر شده است. انتظار این است که با افزایش مقدار جاذب در محلول به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های جذب در دسترس، جذب سرب هم افزایش یابد که آزمایشات هم همین



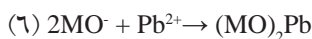
شکل ۵. (a) تأثیر دوز جاذب بر درصد جذب سرب، (b) تأثیر دوز جاذب بر ظرفیت جذب جاذب‌ها.

می‌تواند بر اساس معادله‌های ۳ و ۴ دچار پروتون‌گیری<sup>۱</sup> یا پروندهی<sup>۲</sup> شود (Kovacevic et al., 2000 ; Nassar, 2010).



که در اینجا MO- نماینده گروه‌های سطح اکسی‌هیدروکسید (جاذب) می‌باشد.

فلز سرب در pHهای کمتر از ۶/۵، معمولاً به صورت  $Pb^{2+}$  و  $Pb(OH)^+$  در محلول آبی حضور دارد و در pHهای بالاتر از ۶/۵ به صورت  $Pb(OH)_2$  رسوب می‌کند (Naiya et al., 2008). به همین دلیل برای جذب سرب، pH بهینه ۵ انتخاب شده است. سرب در شرایط pH کمتر از ۶، می‌تواند با گروه‌های  $MO^-$  سطح اکسی‌هیدروکسی‌های آهن مثل گوتیت و هماتیت به چندین شکل واکنش داده و به سطح آن جذب شود که در زیر به آن‌ها اشاره می‌شود (معادلات ۵ تا ۷) (Kovacevic et al., 2000; Abdus (Salam and Adekola, 2005).



برای مشخص کردن ظرفیت و مکانیسم جذب لازم است که ایزوترم‌های جذب نیز مورد بررسی قرار گیرد. در این جا دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای هر دو جاذب رسم شده است. مدل جذب لانگمویر یکی از مهم‌ترین مدل‌های مورد استفاده برای تعیین مقدار ماده جذب شده توسط جاذب، به‌عنوان تابعی از فشار یا غلظت در یک دمای مشخص بیان شده است که به صورت معادله ۸ است؛

$$(۸) \frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} \times \frac{1}{C_e}$$

که در آن  $q_e$  مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب (mg/g)،  $C_e$  غلظت جزء باقیمانده در فاز سیال (محلول)

## تأثیر غلظت اولیه سرب

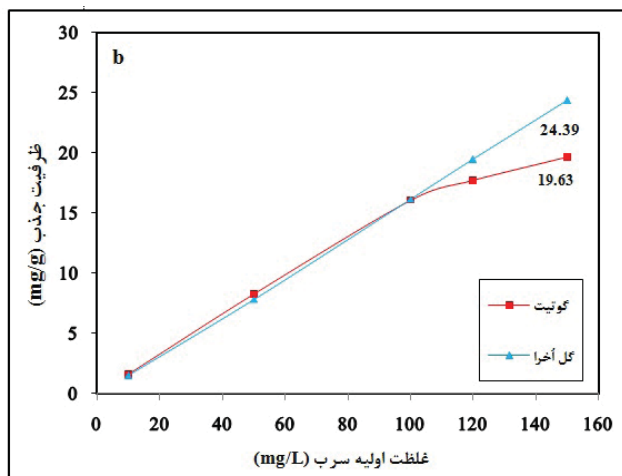
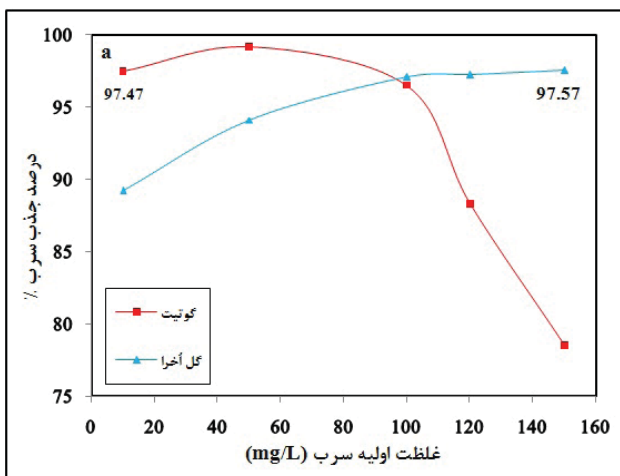
به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب روی جذب آن توسط هر کدام از جاذب‌ها ۵ غلظت مختلف سرب شامل ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. بقیه پارامترها شامل دوز جاذب (6g/l)، زمان (۶۰ دقیقه)، pH=5، اندازه ذرات جاذب (ریزتر از ۲۳۰ مش) و دما (۲۳/۵ °C) ثابت نگه داشته شدند. جدول ۲ مقادیر پارامترهای آزمایش را نشان می‌دهد.

همان‌طورکه در شکل ۶-a مشخص است، با افزایش مقدار سرب اولیه محلول، درصد جذب سرب روی گوتیت کاهش و روی گل آخرا افزایش یافته و به ترتیب به ۷۸/۵۳ و ۹۷/۵۷ درصد می‌رسد. این نتایج نشان می‌دهد که در مورد گل آخرا با افزایش سرب موجود در محلول، به دلیل بالا رفتن نیروی محرکه و احتمال برخورد آن با سطح جاذب، درصد جذب آن هم افزایش می‌یابد ولی در مورد گوتیت، افزایش تعداد برخوردها نقش مهمی در میزان جذب نداشته و جذب سرب روی گوتیت بیش‌تر به تعداد جایگاه‌های جذب فعال وابسته است. بنابراین با توجه به این‌که تعداد جایگاه‌های جذب با افزایش غلظت سرب موجود در محلول کاهش می‌یابد، درصد جذب سطحی هم کاهش یافته به طوری‌که از ۹۷/۴۷ درصد در غلظت ۱۰ mg/L سرب به ۷۸/۵۳ درصد در غلظت ۱۵۰ mg/L سرب می‌رسد.

از طرفی با افزایش غلظت اولیه سرب، مقدار میلی‌گرم سرب جذب شده روی هر گرم جاذب یا به عبارتی ظرفیت جذب هر دو جاذب افزایش می‌یابد (شکل ۶-b). ولی به‌طورکلی در شرایط برابر، ظرفیت جذب سرب گل آخرا بیشتر از گوتیت می‌باشد و حداکثر مقدار آن در غلظت ۱۵۰ mg/L برای گل آخرا و گوتیت به ترتیب ۲۴/۳۹ و ۱۹/۶۳ میلی‌گرم بر گرم می‌رسد.

## مکانیسم و ایزوترم‌های جذب

سطح اکسی‌هیدروکسیدهای آهن در خلال جذب سطحی



شکل ۶. (a) نمودار غلظت اولیه سرب در برابر درصد جذب، (b) نمودار غلظت اولیه سرب در برابر ظرفیت جذب.

1. Protonation
2. Deprotonation

$$(۹) q_e = KC_e^{1/n}$$

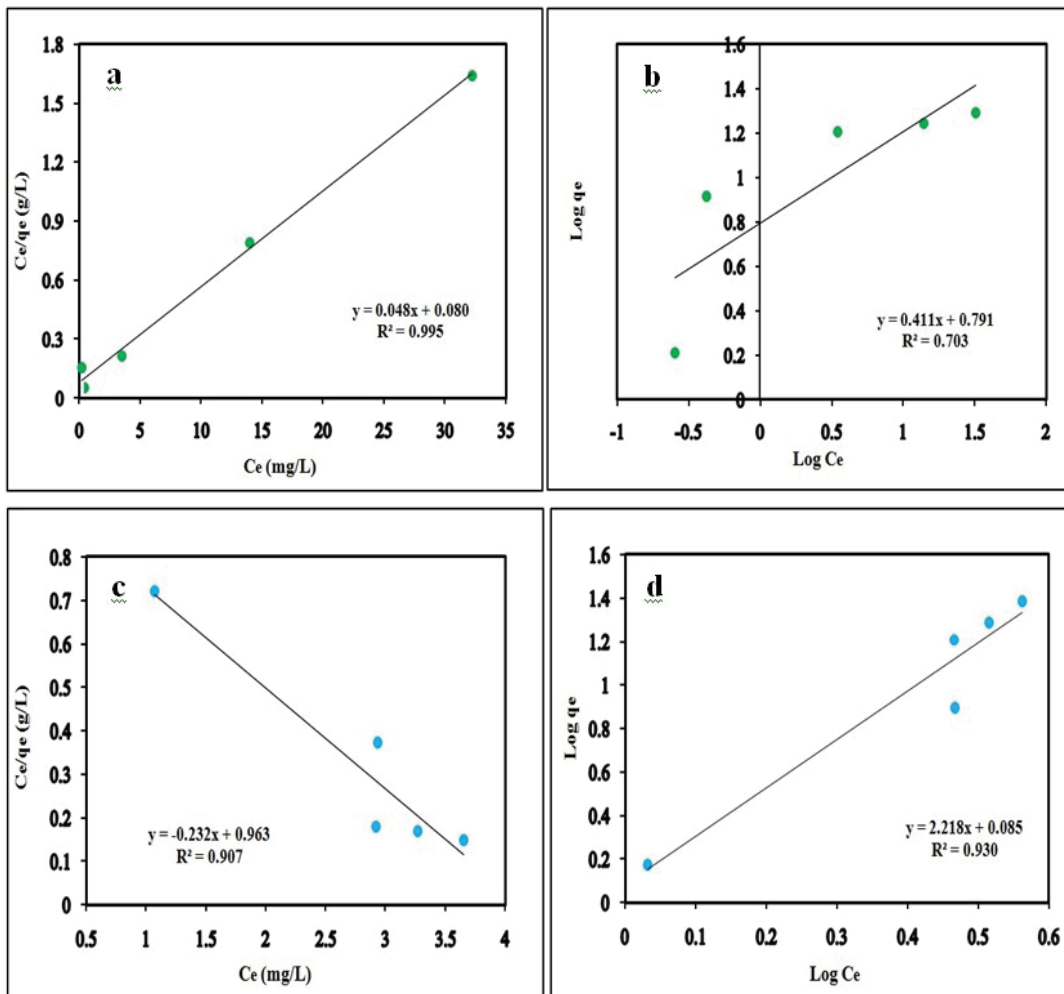
$$(۱۰) \log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

که  $q_e$  و  $C_e$  همان پارامترهای لانگمویر هستند ولی  $n$  و  $K$  ثابت‌های فروندلیچ هستند. اگر منحنی حاصل از رسم نقاط بر اساس  $\log(q_e)$  و  $\log(C_e)$  خطی باشد، فرایند جذب از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند (Saxena et al., 2001 و Cozmuta et al., 2012).

شکل ۷ ایزوترم‌های رسم شده برای نمونه‌های جاذب مورد مطالعه در دمای ۲۳/۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. در نمونه گوتیت، جذب سرب با  $R^2=0/995$  از ایزوترم لانگمویر به خوبی تبعیت می‌کند ولی از ایزوترم فروندلیچ متابعت نمی‌کند که این نشان‌دهنده جذب سرب روی گوتیت تک لایه بوده و جایگاه‌های جذب دارای قدرت جذب یکسانی هستند که به صورت یکنواخت روی سطح گوتیت پراکنده شده‌اند (شکل ۷- a و b). جذب سرب روی جاذب گل آخرا از هر دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می‌کند و ضرایب همبستگی برای

(بر حسب mg/l) و  $a$  و  $b$  ثابت‌های لانگمویر می‌باشند. اگر منحنی حاصل از اتصال نقاط به صورت خطی ترسیم شود، مکانیسم جذب بر اساس مدل لانگمویر است و در غیر این صورت از آن تبعیت نمی‌کند. این مدل بر پایه چند عامل تعریف شده است (Saxena et al., 2001 و Cozmuta et al., 2012) که عبارتند از:  
 ۱- تمام جایگاه‌های جذب دارای توانایی جذب هموزن و یکنواخت هستند و قدرت جذب یکسانی دارند.  
 ۲- جذب سطحی به صورت تک لایه است و ضخامت لایه جذب شده در تمام نقاط یکسان می‌باشد.  
 ۳- اگر مولکولی جذب یکی از محل‌ها شد بر قدرت جذب سایر نقاط اثر ندارد.

مدل جذب فروندلیچ از دیگر مدل‌های ارائه شده برای تعیین مقدار ماده جذب شده توسط جاذب است. فروندلیچ مدل خود را بر این اساس در نظر گرفت که مناطق جذب در اجسام جامد هتروژن (ناهمگون) هستند و قدرت جذب آن‌ها متفاوت است. وی هیچ حدی برای میزان جذب قائل نبود و بنابراین مدل خود را به وسیله معادله ۹ که شکل لگاریتمی آن به صورت معادله ۱۰ است، ارائه کرد:



شکل ۷. ایزوترم‌های جذب سرب برای نمونه گوتیت، (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ؛ ایزوترم‌های جذب سرب برای نمونه گل آخرا، (c) لانگمویر، (d) فروندلیچ.



جدول ۳. مقادیر ثابت‌های معادله لانگمویر و فروندلیچ برای هردو جاذب گوتیت و گل اُخرا.

ثابت های لانگمویر	R2	A	B	ثابت های فروندلیچ	R2	N	K
گوتیت	۰/۹۹۵	۱/۶۶۶	۱۲/۵۰	گوتیت	۰/۷۰۳	۲/۴۳۳	۶/۱۸۰
گل اُخرا	۰/۹۰۷	۴/۱۵۲	۱/۰۴	گل اُخرا	۰/۹۳۰	۰/۴۵۰	۰/۲۱۶

nal of Materials Science and Engineering, A(304–306), 796-799.

- ATSDR., 1999. Toxicological profile for Lead. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia.

- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003. The Iron Oxides. Wiley, 664.

- Cozmuta, L.M., Cozmuta, A.M., Peter, A., Nicula, C., Bakatula, N. and Tutu, H., 2012. The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Water, 38, 2, 269- 278.

- EPA (Environmental Protection Agency): 2008, Guidelines for drinking water quality.

- Grossl, P.R., Eick, M. Sparks, D.L. and Ainsworth, C.C., 1997. Arsenate and Chromate retention mechanisms on goethite, kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. Journal of Environmental Sciences and Technology, 31, 321-326.

- Jenne, E.A., 1998. Adsorption of Metals by Geomedia. Chapter 1, Academic Press, 583.

- Kovacevic, D. Pohlmeier, A., Ozbas, G., Narres, H.D. and Kallay, M.J.N., 2000. The adsorption of lead species on goethite. Journal of Colloids and Surfaces, 166, 225-233.

- Kustova, G.N., Sadykov, V.A., and Poryvaev, S.G., 1992. Vibrational spectroscopic investigations of the goethite thermal decomposition products. Journal of Physics and Chemistry of Minerals, 18, 379–382.

- Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K. and Das, S.K., 2008. Adsorption of Pb(II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions. Journal of Environmental Progress., 27, 313–328.

- Nakamoto, K., 2009. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Sixth Edition, Wiley, 419.

- Nassar, N.N., 2010. Rapid removal and recovery of

این دو نمودار به ترتیب برابر ۰/۹۰۷ و ۰/۹۳۰ می‌باشد (شکل ۷، c و d). این مسئله بیانگر مکانیسم جذب سرب روی گل اُخرا جزیره هرمز به صورت ترکیبی از هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ است. در جدول ۳ هم مقادیر ثابت‌های a و b در معادله لانگمویر و ثابت‌های n و K در معادله فروندلیچ ذکر شده است.

### نتیجه‌گیری

با توجه به داده‌های به دست آمده می‌توان گفت که هر دو جاذب گوتیت و گل اُخرا قابلیت خوبی برای حذف سرب از محلول‌های آبی دارند ولی به دلیل این که جذب سرب توسط گل اُخرا با افزایش غلظت اولیه سرب افزایش یافته و ظرفیت جذب آن هم بالاتر از گوتیت می‌باشد و از طرفی با توجه به تبعیت آن از ایزوترم فروندلیچ جذب آن‌ها چند لایه می‌باشد. گل اُخرا برای سرب جاذب مؤثرتری نسبت به گوتیت است. درصد جذب سرب با افزایش pH و دوز جاذب افزایش می‌یابد ولی گل اُخرا در مقادیر جاذب کم یعنی ۲g/L، حدود ۹۲/۱۴ درصد سرب را جذب کرده است در حالی که گوتیت در این دوز جاذب تنها ۴۹/۴۸ درصد سرب را جذب کرده است. ماکزیمم درصد جذب سرب در غلظت اولیه سرب ۱۵۰ mg/L برای هر دو جاذب گوتیت و گل اُخرا به ترتیب ۷۸/۵۳ و ۹۷/۵۷ درصد و مقدار ظرفیت جذب (qe) آن‌ها به ترتیب ۱۹/۶۳ و ۲۴/۳۹ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب می‌باشد.

### منابع

- استاندارد ۱۰۵۳: استاندارد «آب آشامیدنی - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی»، ۱۳۸۸، موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (ISIRI).  
- میثمی، ع. ۱۳۹۰. نگاهی به موقعیت زمین‌شناسی و کانسارهای معدنی جزیره هرمز در خلیج فارس، دومین همایش علوم زمین، دانشگاه آزاد واحد آشتیان، تهران.

- Abdus- Salam, N. and Adekola, F.A., 2005. The Influence of pH and adsorbent concentration on adsorption of Lead and Zinc on a natural goethite. African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series, 6(2), 55-66.

- Atalay, S., Adiguzel, H.I. and Atalay, F., 2001. Infrared absorption study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> glass ceramics. Jour-

Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 538-546.

- Pradhan, J.N., Das, S. and Thakur, R.S., 1999. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 137-141.

- Prasad, P.S.R., Prasad, K.S., Chaitanya, V.K., Babu, E.V.S.S.K., Sreedhar, B. and Murthy, S., 2006. In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 503-511.

- Rong, X., Chen, W., Huang, Q., Cai, P. and Liang, W., 2010. *Pseudomonas putida* adhesion to goethite: Studied by equilibrium adsorption, SEM, FTIR and ITC. *Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80, 79-85.

- Russell, J.D. and Fraser, A.R., 1994. In: Wilson, MJ (Ed.). *Infrared Methods in Clay Mineralogy: Spectroscop-*

*ic and Chemical Determinative Methods*. Chapman and Hall, London, 11-67.

- Saxena, S., Prasad, M. and Amritphale, S.S., 2001. Navin chandra adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface, separation and purification. *Journal of Separation and Purification Technology*, 24, 263-270.

- WHO (World Health Organization). 2008. Guidelines for drinking water quality.

- [www.ngdir.ir](http://www.ngdir.ir). National Geoscience Database of Iran site.

- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H. and Wang, J., 2008. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 486-492.