

## کاربرد کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ برای حذف یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی

وحید کیارستمی<sup>۱\*</sup>، سید جواد احمدی<sup>۲</sup>، المیرا صارمی<sup>۳</sup> و مرتضی حسین پور<sup>۴</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار شیمی تجزیه، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

۳- دانشجوی کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۱، بازنگری: اسفند ۱۳۹۱، پذیرش: فروردین ۱۳۹۲

**چکیده:** در این پژوهش قابلیت جذب کامپوزیت  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  برای حذف یون سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جذبی غیر پیوسته برای بررسی تأثیر عامل‌های pH، مقدار جاذب، زمان و غلظت اولیه انجام شد. شرایط بهینه به صورت pH برابر ۵، غلظت اولیه برابر  $25 \text{ mg l}^{-1}$ ، مقدار جاذب  $0.1 \text{ گرم}$  و زمان ۱۰ دقیقه به دست آمد که در این شرایط درصد حذف ۹۹٪ است. مطالعات سینتیکی نشان داد که زمان تعادل در مدت ۱۰ دقیقه بوده و بهترین برازش از معادله‌ی سرعت درجه دوم تبعیت می‌کند. آزمایش‌های مربوط به بازیابی مجدد نشانگر آن بود که کامپوزیت  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  می‌تواند به طور مناسبی بارها برای حذف مورد استفاده قرار گیرد. تأثیر یون‌های خارجی  $\text{Ag}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  روی حذف یون سرب مورد مطالعه قرار گرفتند و نتیجه این مطالعه نشان داد که این یون‌ها در جذب یون سرب مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. همچنین کامپوزیت فوق برای حذف یون سرب در پساب صنعت باتری سازی به کار برده شد و غلظت یون سرب تا زیر حد تشخیص کاهش پیدا کرد. ثابت‌های جذبی با استفاده از نمودارهای هم دمای لانگمیر و فروندلیش به دست آمدند ولی داده‌های تجربی برازش مناسب‌تری با مدل لانگمیر داشته و ظرفیت جذبی بیشینه  $333 \text{ mg g}^{-1}$  نشانگر توان مناسب جذب نانوکامپوزیت است.

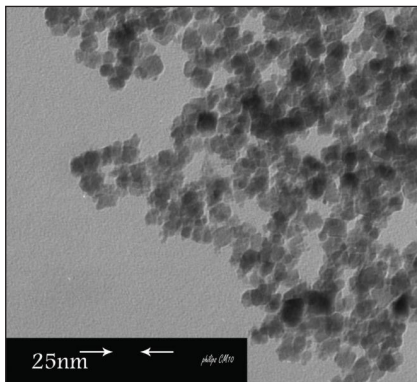
**واژه‌های کلیدی:** کامپوزیت، جذب سطحی، حذف فلزهای سنگین، یون سرب

### مقدمه

آلودگی‌های فزاینده‌ای از سرب در ایران گزارش شده است [۳ تا ۵]. سرب باعث آسیب به کلیه‌ها، کم خونی و مشکلات رفتاری و بیماری‌های دیگر می‌شود [۶]. روش‌های گوناگونی برای حذف فلزهای سنگین از پساب مورد استفاده قرار گرفته که برای مثال، می‌توان به رسوب‌گیری یا لخته‌سازی شیمیایی [۷]، اکسایش شیمیایی [۸]، صاف کردن غشایی [۹] و روش‌های جذبی [۱۰] اشاره کرد. از میان روش‌های فوق، روش جذبی هنوز به صورت گسترده‌ترین و مهم‌ترین روش مورد استفاده به حساب می‌آید.

آلودگی محیط زیست به ویژه در محیط‌های آبی و اتمسفر در اثر ورود فلزهای سنگین که در صنایعی مانند کشاورزی و داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند یکی از مشکلات اصلی است که جوامع انسانی با آن روبه‌رو هستند [۱]. بعضی از فلزهای سنگین شبیه سرب می‌توانند مشکلات گسترده‌ای در جهت به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها و موجودات زنده به خاطر اثرات تجمعی آن‌ها در بافت‌های زنده ایجاد کنند [۲]. در سال‌های اخیر

شرایط فوق بحرانی برای نخستین بار در انستیتو پژوهشی سازمان انرژی اتمی سنتز شده است. برای سنتز کامپوزیت اکسید آهن/ اکسید مس از  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  و  $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$  مرک استفاده شد. سنتز آب گرمایی در واکنشگاه از جنس فولاد ضد زنگ (316L) به روش ناپیوسته انجام گرفت که به طور ویژه‌ای طراحی شده که در فشار ۶۱۰ atm و دمای  $550^\circ C$  مقاوم است. گنجایش واکنشگاه  $200 \text{ cm}^3$  است ولی برای رعایت ایمنی تا یک سوم حجم آن بیشتر پر نمی‌شود. در فرایند سنتز، غلظت محلول‌های  $Fe(NO_3)_2$  و  $Cu(NO_3)_2$  برابر  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ ، دما  $500^\circ C$  و زمان یک ساعت بوده است. پس از خارج کردن از کوره، ظرف واکنش با آب سرد خنک شده و ذرات به دست آمده به کمک سانتریفوژ با سرعت بالا از محلول جدا شدند. به منظور بررسی سطح و شکل نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود حدود اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۱ تصویر TEM نمونه سنتز شده

روش غیر پیوسته مطالعه جذبی  $0.2$  گرم از کامپوزیت  $CuO/Fe_2O_3$  را در ارلن  $100 \text{ ml}$  ریخته و به آن  $50 \text{ ml}$  از محلول یون فلزی با غلظت اولیه مشخص افزوده و با سرعت  $260 \text{ rpm}$  داخل دستگاه تکان دهنده قرار گرفت. بعد از کامل شدن فرایند جذب، جاذب به وسیله‌ی یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و غلظت یون سرب در محلول

برای حذف یون‌های سرب به عنوان یک فلز سنگین از پساب‌های صنعتی و دیگر فلزهای سنگین، جاذب‌های بسیاری استفاده شده و در حال حاضر تمایل به تهیه و سنتز مواد جدید به طور گسترده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۱ و ۱۲]. از جمله مهم‌ترین این جاذب‌ها می‌توان به نانو ذرات مغناطیسی اشاره کرد که برای جداسازی فلزهای سنگین تمایل به استفاده از آن‌ها در پژوهش‌های گوناگون روند رو به گسترشی را دارد که دلیل آن را می‌توان در قابلیت جداسازی ساده مغناطیسی و جمع‌آوری آن با یک آهن ربا دانست [۱۳ تا ۱۸].

هدف از این پژوهش، بررسی قابلیت جذبی نانو کامپوزیت مغناطیسی  $Fe_2O_3-CuO$  برای حذف یون سرب از محلول‌های آبی و مطالعات سینتیکی و ایزوترمی آن و توانایی نانو جاذب فوق در جذب یون سرب از پساب صنعتی کارخانه باطری سازی بوده است.

## بخش تجربی

### مواد و معرف‌ها

همه مواد مورد استفاده با درجه تجزیه‌ای بوده و نمک‌های استفاده شده شامل نیترات یون‌های سرب، نیکل، منیزیم و سولفات روی و کلریدریک اسید و سود مورد استفاده از شرکت مرک (آلمان) تهیه شده بود. محلول‌های ذخیره اولیه یون سرب با غلظت  $1 \text{ g l}^{-1}$  تهیه شده و محلول‌های کالیبراسیون به طور روزانه از محلول ذخیره تهیه شدند.

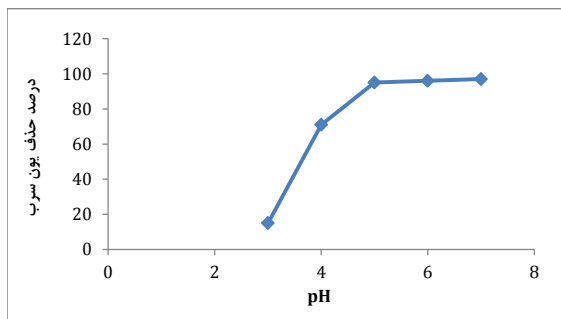
### تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش شامل دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای VARIAN مدل AA 240 و دستگاه تکان دهنده مدل D79219 staufen ساخت آلمان هستند.

### سنتز کامپوزیت $Fe_2O_3-CuO$

کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  به روش آب‌گرمایی [۱۹] و در

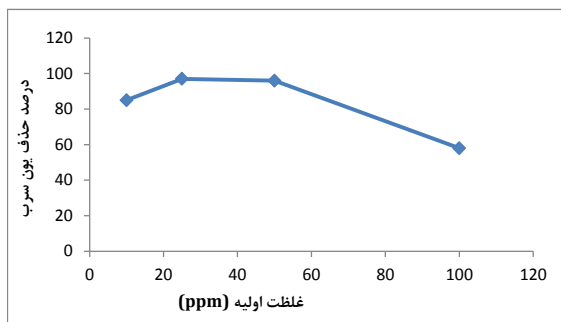
نگرفت زیرا در pH بالا یون سرب به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند و در نتیجه کاهش غلظت سرب، هم به علت جذب و هم به علت تشکیل رسوب صورت می‌گیرد. اثر pH روی جذب در شکل ۲ نشان داده شده است که مطابق با آن، بازده حذف  $Pb^{2+}$  با افزایش pH افزایش می‌یابد و بیشترین بازده در pH برابر ۵ مشاهده می‌شود.



شکل ۲ تأثیر pH بر بازده حذف یون سرب

#### اثر غلظت اولیه یون فلز

برای مطالعه‌ی اثر غلظت اولیه در بازه‌ی غلظتی ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی حذف یون‌های سرب به وسیله‌ی کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  آزمایش در pH برابر ۵ و با ۰٫۰۲ گرم جاذب انجام شد. منحنی به‌دست آمده (شکل ۳) نمایانگر آن است که با افزایش غلظت اولیه تا  $C_0$  برابر ۲۵ ppm مقدار درصد حذف سرب نیز افزایش و پس از غلظت ۵۰؛ بازده کاهش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند کاهش سایت‌های فعال روی سطح جاذب باشد. بنابراین، برای حذف مناسب در غلظت‌های بالاتر نیازمند مقدار بیشتری از جاذب هستیم.



شکل ۳ تأثیر غلظت اولیه بر بازده حذف یون سرب

با روش جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. بازده حذف و مقدار ظرفیت جذبی از رابطه‌ی زیر به دست آمد.

$$\text{درصد حذف} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (2)$$

که  $q_e$  مقدار ظرفیت جذبی در زمان تعادل بر حسب  $mg/g$ ،  $C_0$  غلظت اولیه بر حسب  $mg l^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت یون فلزی در زمان تعادل بر حسب  $mg l^{-1}$ ،  $V$  حجم محلول یون سرب بر حسب لیتر و  $m$  وزن کامپوزیت مورد استفاده بر حسب گرم است.

#### اثر یون‌های خارجی

رفتار جذبی نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  برای یون سرب در حضور کاتیون‌های دیگری مانند نیکل، نقره، سدیم، روی و منیزیم در pH برابر مطابق با روش جذبی اشاره شده در بخش قبل مورد بررسی قرار گرفت.

#### مطالعات بازیابی

به منظور بررسی قابلیت استفاده‌ی مجدد نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  پس از فرایند جذبی آن را در ۳ مرحله با آب بدون یون شستشو داده و سپس در  $1.0 M$  HCl، ۲۰ ml به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه تکان دهنده قرار گرفته و بعد از شست‌وشوی مجدد جاذب با آب دوباره از آن برای فرایند جذبی یون سرب استفاده شد. عمل جذب/ واجذب در ۳ مرحله تکرار و کارایی واجذب یون فلزی محاسبه شد.

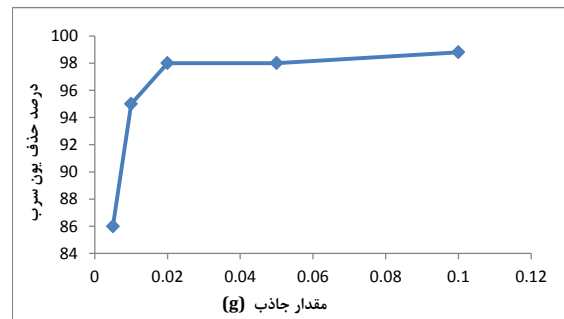
#### نتیجه‌ها و بحث

##### اثر pH

به منظور بررسی تأثیر pH روی جذب یون سرب، آزمایش‌ها در گستره  $pH = 3-7$  با غلظت اولیه  $50 mg l^{-1}$  یون سرب و مقدار  $0.02 g$  جاذب صورت گرفت و ظروف آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند. آزمایش‌ها در pH‌های بالاتر صورت

اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب روی بازده حذف یون‌های سرب با غلظت ۲۵ ppm و pH برابر ۵ مطالعه شد و نتیجه‌ها در شکل ۴ ارائه شده که مطابق آن می‌توان مشاهده کرد که حذف یون‌های سرب با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد. این رفتار به این دلیل ظاهر می‌شود که سطح بیشتر شده و در نتیجه سایت‌های فعال بیشتری در دسترس هستند.



شکل ۴ تأثیر مقدار جاذب بر بازده حذف یون سرب

اثر زمان تماس

اثر زمان تماس محلول و جاذب در محلولی با غلظت  $25 \text{ mg l}^{-1}$  بررسی شد و زمان به هم خوردن محلول از چند ثانیه تا ۱۰ ساعت به طول انجامید. مطابق نتیجه‌های ارائه شده در شکل ۵، به روشنی مشاهده می‌شود که سرعت جذب در ابتدا بسیار بالاست به طوری که پس از ۱ دقیقه شاهد ۹۲٪ جذب هستیم و این درصد در کمتر از ۱۰ دقیقه به ۹۹٪ افزایش می‌یابد ولی پس از آن سرعت به نسبت ثابت بوده و آهنگ تغییرات کاهش می‌یابد و پس از ۱۰ ساعت یون سرب به تقریب از محلول حذف می‌شود. لذا زمان بهینه ۱۰ دقیقه (۶۰۰ ثانیه) در نظر گرفته شد.

اثر یون‌های مزاحم روی حذف

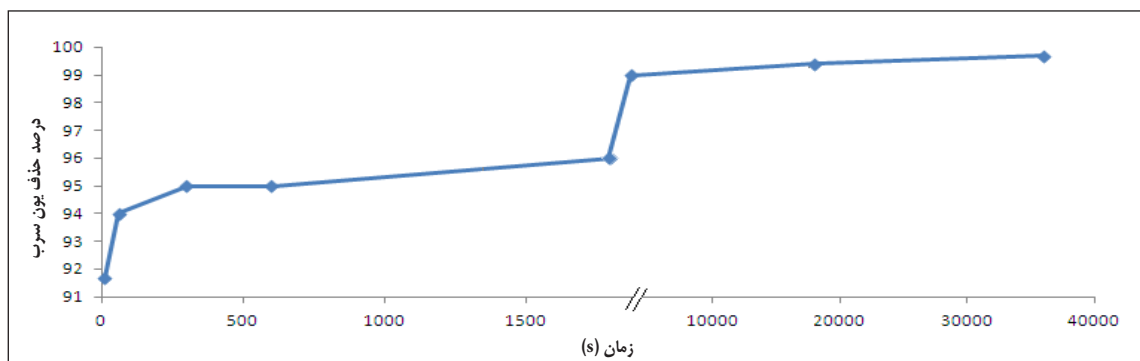
در این قسمت به محلول حاوی یون سرب کاتیون‌های دیگری افزوده شد تا حذف رقابتی بین سرب و فلزهای دیگر به وسیله‌ی کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  بررسی شود. آزمایش‌ها با افزودن نمک‌های نیترات حاوی  $5.2 \text{ mg}$  از کاتیون‌های  $Ag^+$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Na^+$ ،  $Zn^{2+}$  و نمک سولفات  $Mg^{2+}$  به محلول حاوی  $5.2 \text{ mg}$  یون سرب انجام گرفت. فرایند جذب در شرایط بهینه به دست آمده یعنی  $0.1 \text{ g}$  جاذب، pH برابر ۵ و زمان ۱۰ دقیقه صورت گرفت. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ بیانگر آن است که حضور یون‌های  $Ag^+$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Na^+$  روی کارآمدی کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  برای حذف سرب اثر چندانی نداشته ولی حضور کاتیون‌های  $Ni^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  می‌تواند تا حد ناچیزی جذب  $Pb^{2+}$  را کاهش دهد.

جدول ۱ اثر یون‌های مزاحم روی حذف یون سرب

یون مزاحم	$C_e \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	درصد حذف	میزان کاهش درصد حذف در حضور یون مزاحم
$Ag^+$	۱,۹۳	٪۹۶	٪۳
$Mg^{2+}$	۲,۷۴	٪۹۴,۵	٪۴,۵
$Na^+$	۱,۳۲	٪۹۷,۵	٪۱,۵
$Ni^{2+}$	۴,۹۶	٪۹۰	٪۹
$Zn^{2+}$	۶,۶۱	٪۸۶,۷	٪۱۳,۳

بازیابی جاذب

برای تعیین قابلیت استفاده دوباره از کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$ ، جاذب پس از جداسازی از محلول ۳ بار با آب یون‌زدایی شده شسته شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر HCl یک دهم مولار به ذرات  $Fe_2O_3-CuO$  شسته

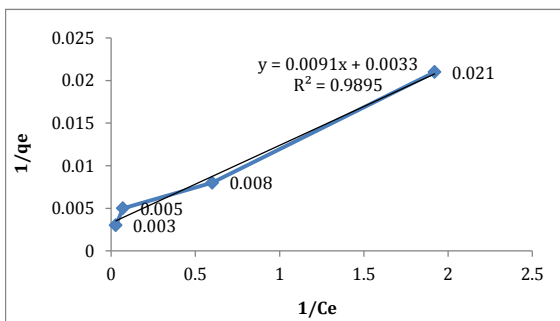


شکل ۵ تأثیر زمان تماس بر بازده حذف یون سرب

بدون بعد است که مطابق فرمول زیر محاسبه شده و در صورتی که مقدار آن بین ۱ و ۰ باشد نشانگر جذب مناسب خواهد بود.

$$RL = 1/(1+bC_0) \quad (5)$$

داده‌های به دست آمده به همراه ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۶ نمودار هم دمای لانگمیر

جدول ۳ تجزیه واریانس و آرایش مدل لانگمیر

معنی دار F	F	MS	SS	df	
۰/۰۰۵۲۶۴	۱۸۸/۴۷۷۳	۰/۰۰۰۱۹۵	۰/۰۰۰۱۹	۱	وایزش
		۱/۰۳E-۰۰۶	۲/۰۷E-۰۰۶	۲	باقی مانده
			۰/۰۰۰۱۹۷	۳	کل

$$R^2 = ۰/۹۸۹۵ \quad R^2 = ۰/۹۸۴۲۵$$

جدول ۴ نتیجه‌ها و عامل‌های به دست آمده از مدل لانگمیر

$q_m$ (mg $^{-1}$ )	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$
۳۳۳	۰/۳۳	۰/۰۲۹۴	۰/۹۸۹

شرایط آزمایش: زمان ۱۰ دقیقه، pH برابر ۵، مقدار جذب ۰/۱ گرم و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد

#### هم‌دمای جذب فروندلیش

هم‌دمای فروندلیش یک معادله‌ی تجربی بر پایه‌ی توزیع نمایی مکان‌ها و انرژی‌های جذب است. این معادله برای توصیف جذب چندلایه‌ای در سامانه‌های ناهمگن به کار برده می‌شود. فرم خطی معادله‌ی فروندلیش به شکل زیر است:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

#### 1. Regression

شده افزوده شد و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم خورد، این فرایند جذب/ واجذب ۳ مرتبه تکرار شد و بازده واجذب از فرمول زیر محاسبه شد:

$$(3) \quad \text{درصد راندمان واجذب} = \frac{\text{مقدار یون فلزی واجذب شده}}{\text{مقدار یون فلزی جذب شده}} \times 100$$

بازده

جدول ۲ نشان می‌دهد که  $Fe_2O_3-CuO$  می‌تواند به صورت مناسبی قابلیت بازیابی داشته و در فرایند جذب به صورت مجدد استفاده شود.

جدول ۲ بررسی دوره‌های جذب / واجذب

راندمان واجذب	درصد حذف سرب	شماره چرخه	جاذب
۹۶/۴٪	۹۸٪	۱	کامپوزیت $Fe_2O_3-CuO$
۶۴/۵٪	۹۷/۳٪	۲	
۴۴/۶٪	۸۵/۸٪	۳	

#### نمودارهای هم‌دمای جذب

نمودارهای هم‌دمای جذب به منظور توصیف حالت تعادل جذب در محلول‌های آبی استفاده شدند. برای بررسی برهم کنش  $Pb^{2+}$  با جاذب مدل‌های لانگمیر و فروندلیش به کار برده شد که در این بررسی‌ها از محلول‌هایی با گستره‌ی غلظتی ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای اتاق استفاده شد.

#### نمودار هم‌دمای جذب لانگمیر

معادله‌ی لانگمیر بر اساس این فرضیه پایه گذاری شده است که جذب در مکان‌های همگن مشخصی از جاذب صورت می‌گیرد این مدل هم‌دما می‌تواند براساس معادله‌ی خطی زیرارایه شود:

$$(4) \quad \left(\frac{1}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{b \cdot q_m}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_m}$$

به طوری که  $q_m$  ماکسیمم ظرفیت جذب و  $b$  ثابت مربوط به انرژی جذب است. زمانی که  $\frac{1}{q_e}$  بر حسب  $\frac{1}{C_e}$  رسم می‌شود یک منحنی خطی به دست می‌آید که شیب آن برابر  $\frac{1}{b \cdot q_m}$  و عرض از مبدا آن  $\frac{1}{q_m}$  است. فاکتور جداسازی  $RL$  یک ثابت

آن که مدل لانگمیر برازش بهتری دارد، جدول ۴ نشانگر عامل‌ها و نتیجه‌های مناسب‌تری است که با مقادارهای تجربی، تطابق بهتری دارد. فاکتور جداسازی بین ۰ و ۱ که برابر  $R_L = 0.0294$  نشانگر جذب مناسب نانو کامپوزیت فوق برای یون‌های سرب با مقدار ظرفیت جذبی بیشینه  $333 \text{ mg g}^{-1}$  است.

#### مطالعات سینتیکی

اثر زمان تماس بر جذب  $Pb^{2+}$  به وسیله‌ی نانو کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  مطالعه و نتیجه‌ها در شکل ۴ نمایش داده شد. سرعت جذب یون‌های سرب به خاطر در دسترس بودن مکان‌های فعال روی سطح جاذب در ۱۰ دقیقه آغازی بسیار بالاتر است و پس از آن با گذر زمان به تدریج کاهش می‌یابد تا زمانی که به تقریب پس از یک ساعت شاهد اشباع شدگی هستیم. که به علت اشغال شدن مکان‌های فعال و در نهایت رسیدن به حالت تعادل است. جهت پیش‌بینی سازوکار سینتیک از معادلات شبه درجه اول

(۷) و شبه درجه دوم (۸) سینتیکی استفاده شد.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$t/q_t = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (8)$$

که در آن  $k_1$  ثابت سرعت جذب در معادله درجه اول (۱/min) و  $k_2$  ثابت سرعت معادله درجه دوم هستند.  $q_e$  و  $q_t$  (mmol/g) به ترتیب نمایانگر مقدار فلز جذب شده در یک زمان مشخص و در حالت تعادل اند. منحنی‌های خطی  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  و  $t/q_t$  بر حسب  $t$  رسم شده و مقدار ثابت‌ها به وسیله‌ی شیب و عرض از مبدا منحنی‌ها محاسبه شده و نتیجه در جدول‌های ۸ و ۱۰ و محاسبات ANOVA مرتبط با وایزش نیز در جدول‌های ۷ و ۹ مشخص شده‌اند.

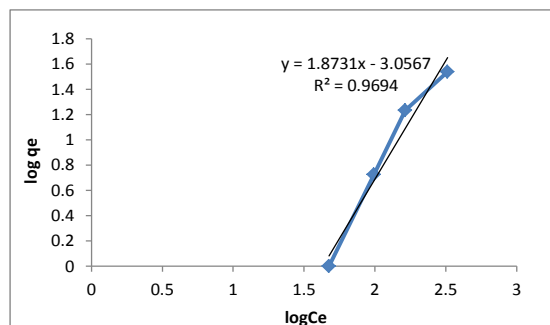
جدول ۷ تجزیه واریانس وایزش مدل سینتیکی شبه درجه اول

معنی دار F	F	MS	SS	df	
۰/۱۲۰۱۶۹	۲۷/۴۰۱۴۸	۰/۰۶۴۸۹۸	۰/۰۶۴۸۹۸	۱	وایزش
		۰/۰۰۲۳۶۸	۰/۰۰۲۳۶۸	۱	باقیمانده
			۰/۰۶۷۲۶۷	۲	کل

$$R^2 = 0.964791$$

$$R^2 = 0.929581$$

ثابت‌های هم‌دمای جذبی فروندلیش شامل  $K_f$  (mg g<sup>-1</sup>) و  $n$  به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. رسم  $\log q_e$  نسبت به  $\log c_e$  یک منحنی با شیب  $1/n$  و عرض از مبدا مساوی با  $\log K_f$  را می‌دهد. نتیجه‌ها و مقادارهای ثابت‌های فروندلیش و ضریب همبستگی  $R^2$  در جدول ۶ ارایه شده‌اند.



شکل ۷ نمودار هم‌دمای فروندلیش

جدول ۵ تجزیه واریانس وایزش مدل فروندلیش

معنی دار F	F	MS	SS	df	
۰/۰۱۵۴۲۳	۶۳/۳۴۳۷۴	۱/۳۱۷۹۱۹	۱/۳۱۷۹۱۹	۱	وایزش
		۰/۰۲۰۸۰۶	۰/۰۴۱۶۱۲	۲	باقیمانده
			۱/۳۵۹۵۳۱	۳	کل

$$R^2 = 0.954089$$

$$R^2 = 0.969293$$

جدول ۶ نتیجه‌ها و عامل‌های به دست آمده از مدل فروندلیش

۱/n	n	k	R <sup>2</sup>
۲/۱۹	۰/۴۵	$۱.۶۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۴۳

\* شرایط آزمایش: زمان ۱۰ دقیقه، pH برابر ۵، مقدار جاذب ۰/۱ گرم و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد

از نتیجه‌های به دست آمده می‌توان دریافت که مطابق جدول‌های ANOVA (جدول‌های شماره ۳ و ۵) و شکل‌های ۵ و ۶، میزان ضریب تعیین ( $R^2$ ) و ضریب تعیین تنظیم شده ( $R^{*2}$ ) در مدل لانگمیر با توجه به معنی دار بودن وایزش، بالاتر بوده و نشانگر آن است که بیشترین پراکندگی داده‌ها از مدل فوق پیروی می‌کند و جذب سرب از فرایند جذبی تک لایه پیروی می‌کند. نتیجه‌ها، شرایط و عامل‌های به دست آمده از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیش در جدول‌های ۴ و ۶ آورده شده است که با توجه به

در وایازش نشان داده و نشانگر آن است که بیشترین پراکندگی داده‌ها از مدل فوق پیروی می‌کند. جدول‌های ۸ و ۱۰ نتیجه‌ها و عامل‌های به دست آمده از مدل‌های وایازش شبه درجه اول و دوم را نشان می‌دهد که عامل‌های به دست آمده از مدل شبه درجه ۲ در جدول ۱۰ با توجه به برازش بهتر مشخص کننده عامل‌های سینتیکی جذب است و  $q_e$  محاسبه شده ( $q_{theo}$ ) به خوبی با مقدار تجربی ( $q_{exp}$ ) آن مطابقت می‌کند.

#### بررسی نمونه حقیقی پساب

با استفاده از پساب کارخانه باتری سازی در منطقه شمال تهران، شرایط حذفی بهینه روی نمونه واقعی به کار برده شد و از جذب مذکور برای حذف استفاده شد. غلظت اولیه سرب در نمونه پساب  $7 \text{ mg l}^{-1}$  بوده که غلظت بعد از حذف به زیر حد تشخیص ( $0.6 \text{ mg l}^{-1}$ ) و مقدار صفر رسید.

مقایسه نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  با نانو جاذب‌های دیگر توانایی حذف نانو کامپوزیت فوق با چند سامانه‌ی جذبی دیگر در جدول ۱۱ مقایسه شده‌اند.

جدول ۱۱ مقایسه کامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  با سامانه‌های جذبی دیگر

مرجع	قابلیت کاربرد در تصفیه پساب	بازده حذف (%)	ظرفیت جذبی پیشینه $q_m(\text{mg g}^{-1})$	یون مورد بررسی	سیستم جذبی
[۱۱]	پساب باتری سازی نزدیک کلکته هند (کاهش غلظت از ۲٫۸۴ به ۰٫۰۴ میلی‌گرم برلیتر)	۹۸٫۷۴	۸۳٫۳۳	$Pb^{2+}$	نانو جاذب آلومینای فعال شده
[۲۰]	.....	-----	۸۳	$Pb^{2+}$	$Fe_2O_3$
[۲۰]	.....	.....	۱۵۹	$Pb^{2+}$	$TiO_2$
[۲۰]	.....	.....	۱۸۹	$Pb^{2+}$	$CeO_2$
[۳]	.....	۹۷٫۲۵	۵۰۰	$Pb^{2+}$	کربن مزوپور اصلاح شده
[۱۵]	.....	.....	۳۰٫۳۴	$Pb^{2+}$	ماده مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4-SiO_2$ عامل دار شده با گروه آمینو
[۱۸]	.....	<۸۰	.....	$Cu^{2+}$ , $Fe(II, III)$ و تعدادی آنیون	کامپوزیت Polyaniline/ $Fe_2O_3$
این پژوهش	پساب باتری سازی در شمال تهران (غلظت از $7 \text{ mg l}^{-1}$ به مقدار صفر رسید)	۹۹	۳۳۳	$Pb^{2+}$	کامپوزیت $Fe_2O_3-CuO$

جدول ۸ نتیجه‌ها و عامل‌های به دست آمده از مدل سینتیکی شبه درجه اول

$C, \text{mg l}^{-1}$	$q_{exp}, \text{mmol g}^{-1}$	$q(a), \text{mmol g}^{-1}$	$K_1 \times 10^2 (\text{min})^{-1}$	$R^2$
۵۰	۲۵٫۱۱	۲۴٫۷۶	۰٫۱۱	۰٫۹۶۴

\* شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۰٫۱ گرم، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۵ و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد

جدول ۹ تجزیه واریانس وایازش مدل سینتیکی شبه درجه دوم

معنی دار F	F	MS	SS	df	
۷/۵۵E-۱۰	۳۰۴۳۹۷۴	۸۶۳۷۱۰۷	۸۶۳۷۱۰۷	۱	وایازش
		۴/۲۲۵۶۴۷	۱۲/۶۷۶۹۴	۳	باقیمانده
			۸۶۳۷۱۲۰	۴	کل

$R^2 = 0.999999$   $R^2 = 0.999998$

جدول ۱۰ نتیجه‌ها و عامل‌های به دست آمده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم

$C, (\text{mg l}^{-1})$	$q_{exp}, \text{mmol g}^{-1}$	$q_{theo}, \text{mmol g}^{-1}$	$K_1 \times 10^2 (\text{min})^{-1}$	$R^2$
۵۰	۲۵	۲۴٫۷۶	۱٫۸۸	۱

\* شرایط آزمایش: مقدار جاذب ۰٫۱ گرم، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۵ و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد

مطابق جدول‌های ANOVA (جدول‌های ۷ و ۸) مدل سینتیکی شبه درجه دوم با دارا بودن میزان بالا تر ضریب تعیین ( $R^2$ ) و ضریب تعیین تنظیم شده ( $R^{22}$ ) برازش مناسب‌تری را

فردی را داراست که از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:  
 - زمان تعادل مناسب و بهینه که حدود ۱۰ دقیقه بوده است.  
 - قابلیت جداسازی ساده آن با یک مغناطیس خارجی که نسبت به  
 جاذب‌های معمولی مزیت منحصر به فردی به حساب می‌آید.  
 - بازیابی مناسب آن حتی پس از سه بار تکرار که توانایی  
 مناسب آن را برای استفاده مجدد نشان می‌دهد.  
 - بازده حذف بالا که بیانگر توانایی جذب بالای نانوکامپوزیت است.  
 - کارایی مناسب حذف تا زیر حد تشخیص روی نمونه پساب  
 کارخانه باطری‌سازی که نشانگر قابلیت کاربرد مؤثر آن در  
 نمونه‌های واقعی با بسترهای پیچیده است.

مطابق جدول ۱۱، نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3-CuO$  نسبت به  
 جاذب‌های دیگر از ظرفیت جذبی و بازده حذف مناسبی برخوردار  
 است و به صورت کاربردی قابلیت حذف یون‌های سرب را در  
 پساب کارخانه باطری‌سازی از حد ۷ میلی گرم بر لیتر به مقدار  
 صفر داشته است و لذا قابلیت آن را دارد که به عنوان یک سامانه  
 جذبی قدرتمند مطرح شود.

### نتیجه‌گیری

بررسی نانوکامپوزیت مغناطیسی  $Fe_2O_3-CuO$  در این تحقیق  
 نشان داد که استفاده از آن برای حذف یون سرب مزایای منحصر به

### مراجع

- [1] Connell, D.W.; Birkinshaw, C.; Dwyer, T.F.; *Bioresource Technology*, 99, 6709-6724, 2008.
- [2] Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; *Batch and Column Studies*, 125, 149-159, 2005.
- [3] Zolfaghari, G.; Esmaili-Sari, A.; Anbia, M.; Younesi, H.; Amirmahmoodi., Sh.; *Hazardous Materials*, 192, 1046-1055, 2011.
- [4] Zolfaghari, G.; Esmaili-Sari, Ghasempour, S.M.; *Environ*, 104, 258-265, 2007.
- [5] Zolfaghari, G.; Esmaili-Sari, Ghasempour, S.M.; *Environ*, 109, 830-836, 2009.
- [6] Pagliuca, A.; Mufti, G.J.; *British Medical Journal*, 300, 830-839, 1990.
- [7] Aderhold, D.; Williams, C.J.; Edyvean, R.G.; *J. Bioresource Technology*, 58, 1-6, 1996.
- [8] Hu, X.; Lam, F.L.Y.; Cheung, L.M.; Chania, K.F.; Zhao, X.S.; Lu, G.A.; *Catal. Today*, 68, 129-133, 2001.
- [9] Hesampour, M.; Krzyzaniak, A.; Nystrom, M.; *Desalination*, 222, 212-221, 2008.
- [10] Crini, G.; *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70, 2005.
- [11] Naiya, T.K.; Bhattacharya, A.K.; Das, S.K.; *colloid and Interface Science*, 333, 14-26, 2009.
- [12] Mosta, M.M.; Mamba, B.B.; Thwala, J.M.; Mesagati, A.M.; *Colloid and Interface Science*, 359, 210-219, 2011.
- [13] Afkhami, A.; Norooa-Asl, R.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, 52-57, 2009.
- [14] Mallikaryuna, N.N.; Venkataraman, A.; *Talanta*, 60, 139-147, 2003.
- [15] Wang, J.; Zheng, Sh.; Shao, Y.; Liu, J.; Xu, Z.; Zhu, D.; *Colloid and Interface Science*: 349, 293-299, 2010.
- [16] Yong-Gang, Z.; Hao-Yu, Sh.; Sheng-Dong, D.; Mei-Qin, H.; *Hazard. Mater.*, 182, 295-302, 2010.
- [17] Namedo, M.; Bajpai, S.K.; *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320, 161-168, 2008.
- [18] Ghorbani, M.; Eisazade, H.; Katal, R.; *Vinyl and Additive Technology*, 16, 217-221, 2010.
- [19] Outokesh, M.; Hosseinpour, M.; Ahmadi, S.J.; Mousavand, T.; Sadjadi, S.; Soltanian, W.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 3540-3554, 2011.
- [20] Recillas, S.; Garcia, A.; Gonzalez, A.; Casal, E., Puentes, V.; *Desalination*, 277, 213-220, 2011.



## Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO magnetic nanocomposite

V. Kiarostami<sup>1,\*</sup>, J. Ahmadi<sup>2</sup>, E. Saremi<sup>3</sup> and M. Hosseinpour<sup>4</sup>

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran
3. MSc Student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. PhD student in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tehran University, Tehran, Iran

Received: January 2013, Revised: March 2013, Accepted: April 2013

**Abstract:** In this article, the ability of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO magnetic nanocomposite was studied for adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solution. Batch adsorption experiments were carried out to examine the effect of various parameters, such as pH, adsorbent dosage, time and initial concentration. Under optimum condition, the removal efficiency was 99%. The kinetic studies demonstrated that the equilibrium was reached after about 10 min of contact time and the best fit was achieved by the second order equation. The regeneration studies revealed that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO nanocomposite could be successfully reused. The effect of some foreign ions was also studied and the results showed no serious interferences. Adsorption parameters were determined using both Langmuir and Frundlich isotherms, but the experimental data fitted well with Langmuir model with maximum adsorption capacity of 333 mg/g.

**Keywords:** Nanocomposite, Adsorption, Heavy metal removal, Lead ion