

# ارزیابی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک در حذف سرب از محلول‌های آبی به روش سطح پاسخ

محدثه سواسری<sup>۱</sup>، مصطفی عمادی<sup>۲</sup>، محمدعلی بهمنیار<sup>۳</sup>، پوریای بی پروا<sup>۴</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

(نویسنده مسئول) m.savasari1122@gmail.com

۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۳- استاد گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۴- استایار گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

(دریافت ۹۴/۱/۱۴ پذیرش ۹۴/۸/۲۳)

## چکیده

افزایش آلودگی آب‌ها به آلاینده‌ها و محدودیت منابع آبی، محققان را وادار به توسعه روش‌های متنوع برای تصفیه آب‌های آلوده کرده است. استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک به عنوان روشی کارآمد در حذف سرب از آب‌های آلوده می‌تواند مؤثر باشد. اهداف این تحقیق سنتز و تعیین مشخصات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک در شرایط هوازای و ارزیابی توانایی آن در حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بود. در این تحقیق از طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ با در نظر گرفتن چهار فاکتور شامل غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه سرب ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۲، ۵ و ۷ و مدت زمان ۶۰، ۲۰، ۶۰ دقیقه برای یافتن شرایط بهینه استفاده شد. نتایج بهینه‌سازی روش سطح پاسخ نشان داد کاربرد ۲ گرم در لیتر از آهن صفر ظرفیتی، محلول سرب با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و مدت زمان ۶۰ دقیقه منجر به حداکثر راندمان حذف عنصر سرب معادل ۹۷/۹۳ درصد از محیط آبی می‌شود. براساس نتایج این تحقیق میزان کارایی نانو آهن صفر ظرفیتی در حذف سرب در محلول‌های آبی بسیار بالا بوده و می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد در رفع آلودگی آب‌ها معرفی شود. همچنین روش سطح پاسخ را می‌توان به خوبی در بهینه‌سازی این خصوصیات به کار برد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی آب، اسید آسکوربیک، روش سطح پاسخ، سرب، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

## ۱- مقدمه

کارایی بالایی در حذف برخوردار نبوده و هزینه‌های بسیار بالایی دارند. برای استفاده از روش‌های جایگزین و نوین برای تصفیه پساب‌ها تحقیقات زیادی انجام گرفته است (Li et al. 2007). یکی از این روش‌های نوین استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است. این ذرات در واکنش با فلزات سنگین به واسطه سطح ویژه و واکنش پذیری زیاد منجر به حذف یا کاهش فلزات سنگین از محیط می‌شوند (Zhang 2003). در پژوهشی در سال ۲۰۰۰ با در نظر گرفتن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان یک ماده احیا کننده قوی، واکنش شیمیایی آن با سرب در محلول آبی به صورت زیر بیان شده است (Ponder et al. 2000)

در دهه‌های اخیر ورود فلزات سنگین به محیط زیست، موجب آلودگی شده است. متأسفانه این فلزات به ویژه سرب با نفوذ به آب‌های زیرزمینی و سطحی می‌تواند وارد بدن انسان شده و ناهنجاری‌های گسترده‌ای را ایجاد نماید. بنابراین حذف سرب از پساب‌های صنعتی از اهمیت زیادی برخوردار است (Esalah et al. 2000) در حال حاضر روش‌های زیادی برای حذف و احیای فلزات سنگین از پساب‌ها به کار گرفته می‌شود که از جمله این روش‌ها می‌توان به ته نشینی، جداسازی یونی و غشایی، تعویض رزین‌های شیمیایی و بسیاری از روش‌های دیگر اشاره کرد (Babel & Kurniawan 2003; Khataee 2010) این روش‌های تصفیه از



اسیدآسکوربیک برای تهیه محلول ۰/۱ مولار در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول (۳۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درصد و ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر) تهیه شد. از سوی دیگر، ۰/۴ گرم سود ۰/۱ مولار در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به حجم رسانده شد و سپس ۰/۶۰۵ گرم سدیم برهیدرات ۰/۱۶ مولار با محلول سود ۰/۱ مولار حل شد و به صورت قطره قطره با بورت وارد محلول کلرید آهن و اسیدآسکوربیک درون ارلن که تحت تکان دادن دورانی شدید بود، شد. برای جلوگیری از هم‌آوری زیاد آهن صفر ظرفیتی تولید شده در این روش و حفظ اندازه بسیار ریز آن‌ها که عمدتاً در اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند، سرعت اضافه شدن محلول حاوی سدیم-بروهیدرات به محلول کلرید آهن مهم است. بنابراین نحوه اضافه کردن سدیم بروهیدرات یک قطره در هر دو ثانیه تنظیم شد. بعد از اتمام واکنش، هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه بعد از افزودن تمام سدیم بروهیدرات ادامه یافت تا اطمینان کامل از شرایط احیا و اتمام واکنش حاصل شود.

## ۲-۲- تعیین ویژگی‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

مطالعه ساختار میکروسکوپی و اندازه ذرات آهن صفر ظرفیتی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> مدل هیتاچی<sup>۳</sup> S2600N, 5.0 kV بررسی شد و ساختار بلوری آن‌ها توسط دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup> مدل فیلیپس<sup>۵</sup> D500 با Ni-filtered Cu ka تابش و تابش  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 30 mA, 40 kV انجام شد.

## ۲-۳- آزمایش جذب سرب توسط ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

به منظور بررسی حذف سرب از محلول‌های آبی، آزمایشی شامل غلظت AAS - ZVIN، غلظت سرب، زمان و pH انجام شد. آزمایش در لوله‌های آزمایش حاوی ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های سرب با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و با pH مورد نظر ۲، ۵ و ۷ و مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر از AAS - ZVIN انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۵، ۲۰ و ۶۰ دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد و سپس به مدت ۲۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور سانتریفیوژ شدند. محلول

رمضانپور اصفهانی و همکاران گزارش کرده اند که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور پایدارکننده پلی وینیل پیرولیدون حداکثر راندمان حذف (۴/۴۷۵ میلی‌گرم بر گرم) کادمیم را در زمان ۲۰ دقیقه از محلول‌های آبی دارد (Ramazanpour et al. 2011)

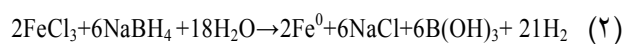
گزارش شده است که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با رس کائولینایت در حذف سرب از محلول‌های آبی با احیای سرب دو ظرفیتی به سرب صفر ظرفیتی مؤثر است (Zhange et al. 2011)

در تمام موارد بالا شرایط تولید نانوذرات برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی، در شرایط بی‌هوازی انجام می‌شود که نیاز به حضور گاز آرگون و نیتروژن برای ایجاد شرایط بی‌هوازی است. این روش تولید نانوذرات، شرایط تولید و توانایی تولید انبوه آن‌ها و کاربرد عملی آن‌ها را محدود می‌کند. لذا این تحقیق سعی بر آن دارد تا با تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار در شرایط هوازی در حضور پایدارکننده اسید آسکوربیک، پتانسیل کارایی حذف سرب از محلول‌های آبی را با در نظر گرفتن شرایط مختلف حذف سرب از محلول‌های آبی شامل pH، غلظت اولیه و مدت زمان تماس و غلظت نانو آهن سنتز شده را مورد بررسی و ارزیابی قرار دهد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسیدآسکوربیک<sup>۱</sup>

سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسیدآسکوربیک از طریق احیای کلرید آهن (FeCl<sub>3</sub>) توسط سدیم بروهیدرات در دمای محیط و شرایط هوازی بر اساس واکنش زیر انجام گرفت



برای سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از یک ارلن شیشه‌ای خلاء استفاده شد تا گاز هیدروژن در اثر واکنش کلرید آهن و سدیم بروهیدرات از منفذ کنار دهانه ارلن خلاء خارج شود. در ابتدا مقدار ۱/۶۲۲۱ گرم کلرید آهن بدون آب و ۱/۷۶۱۳ گرم

<sup>۱</sup> Ascorbic Acid - Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticle (AAS-ZVIN)

<sup>۲</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>۳</sup> Hitachi

<sup>۴</sup> X - ray Diffractionspectrometer (XRD)

<sup>۵</sup> Philips

تعداد متغیر موجود در طرح به صورت رابطه زیر است (Pretha & Viruthagiri 2007)

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (5)$$

که در آن

$Y$  پاسخ سطح یا راندمان حذف،  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب رگرسیون ثابت، اثر خطی متغیر  $X_i$ ، اثر درجه دوم متغیر  $X_i$  و اثر متقابل متغیرهای  $X_i$  و  $X_j$  و همچنین  $\varepsilon$  خطای مشاهده شده است. به منظور ارزیابی صحت مدل‌های برازش داده شده، مقادیر  $R^2$  (adj) مدل و ضرایب  $p$  اندازه‌گیری شدند.  $R^2$  یا همان  $R^2$  تعدیل شده با توجه به تعداد عوامل مستقل موجود در مدل به دست آمد. ضریب  $R^2$  به عنوان نسبت تغییرات توصیف شده توسط مدل به تغییرات کل بیان می‌شود که معیاری از درجه تناسب برازش است (Pretha & Viruthagiri 2007). تجزیه و تحلیل واریانس برای توجیه اهمیت مدل توسعه یافته و شرایط بهینه برای حداکثر راندمان حذف سرب از محلول‌های آبی، با استفاده از روش بهینه سازی عددی انجام شد. تمام مراحل تجزیه و تحلیل و رسم نمودار توسط نرم افزار Design - Expert 7.0 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات نانوذرات سنتز شده

تصویر SEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در

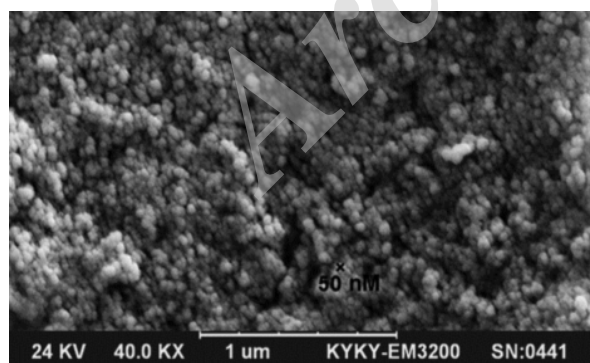


Fig. 1. The SEM image of Fe<sup>0</sup> nano-particle synthesized by Ascorbic Acid

شکل ۱- تصویر SEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک

رویی با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲، صاف و غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی مدل Varian Spectr AA - 10 قرائت شد و در خاتمه راندمان حذف یا کاهش<sup>۱</sup> بر حسب درصد از رابطه زیر محاسبه شد

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

#### ۲-۴- طرح آزمایش

برای تعیین شرایط بهینه حذف از روش سطح پاسخ<sup>۲</sup> و از طرح مرکب مرکزی<sup>۳</sup> استفاده شد تا حداکثر اطلاعات با کمترین تعداد اجرا از طریق توزیع نقاط آزمایشی استخراج شود. در بهینه‌سازی فرایندهایی که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد از RSM که مجموعه‌ای از روش‌های آماری است، استفاده می‌شود. با کمک طرح آماری در این روش، تعداد آزمایش‌ها کاهش می‌یابد و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند (Myers et al. 2002). در این طرح تعداد آزمایش‌ها از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Kasiri & Khataee 2012)

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (4)$$

که در آن  $k$  تعداد متغیر و  $n_c$  تعداد نقاط مرکزی است.

مجموعه‌ای از آزمایش‌های مورد استفاده در طرح مرکب مرکزی عبارت هستند از:

۱-  $2^k$  (نقاط فاکتوریل) (تمام مقادیر ۱ و -۱) که در این آزمایش  $k = 4$  و این متغیرها شامل شانزده آزمایش می‌شوند.

۲-  $2k$  (نقاط ستاره‌ای یا محوری) که شامل هشت آزمایش و

۳-  $n_c$  (نقاط مرکزی) (مقادیر برابر صفر)، شامل شش آزمایش می‌باشد که در کل ۳۰ آزمایش انجام شد.

پس از انجام آزمایش‌ها و ثبت اطلاعات، آنالیز رگرسیون برای تعیین ضرایب مدل پاسخ حذف سرب تعیین و معنی‌دار بودن آن‌ها انجام شد. مدل درجه دو برای نمایش رابطه بین پاسخ فرایند با

<sup>1</sup> Removal Efficiency

<sup>2</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>3</sup> Composite Central Design (CCD)

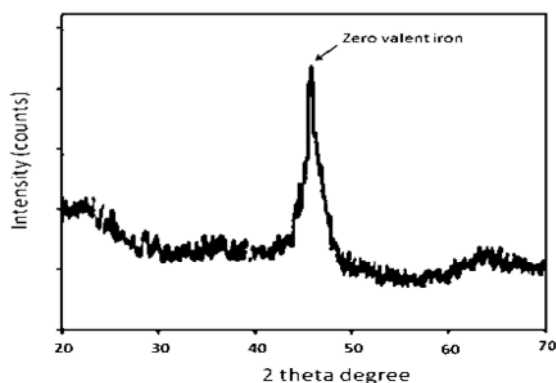


Fig. 2. XRD pattern of Fe<sub>0</sub> nanoparticle synthesized by Ascorbic Acid

شکل ۲- الگوی XRD نانو آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک

تصویر پیداست AAS - ZVIN دارای شکل کروی و ساختار زنجیری بوده و ذرات به‌طور میانگین دارای اندازه کمتری (۵۰ نانومتر) هستند. در پژوهشی در سال ۲۰۰۷ بیان شده است که اندازه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از ده تا صد نانومتر متغیر است (Sun et al. 2007). الگوی تصویری XRD نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک در شکل ۲ آمده است. حداکثر پراش 2θ در ۴۴/۸ درجه می‌باشد. در الگوی XRD نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک هیچ سیگنال قابل مشاهده‌ای برای اکسیدهای آهن هماتیت و مگنتیت مشاهده نشد. در پژوهش‌هایی با استفاده از پایدارکننده‌های مختلف مانند کربوکسی متیل سلولوز و کاتولینایت آنالیز XRD با

جدول ۱- طراحی طرح مرکب مرکزی جهت بررسی اثرات متغیرها بر راندمان حذف سرب از محلول‌های آبی

Table 1. Development of a central combined design to study the impacts of the variables involved on Pb removal efficiency from aqueous solutions

Run order	pH	AAS - ZVIN dosage (g/L)	Initial concentration of Pb (II) (mg/L)	Time (min)	Pb (II) removal efficiency (%)
1	2	0.50	5	5	63.40
2	7	0.50	5	5	58.40
3	2	2.00	5	5	56.40
4	7	2.00	5	5	31.40
5	2	0.50	25	5	23.66
6	7	0.50	25	5	56.04
7	2	2.00	25	5	59.56
8	7	2.00	25	5	76.24
9	2	0.50	5	60	65.00
10	7	0.50	5	60	66.00
11	2	2.00	5	60	82.40
12	7	2.00	5	60	86.40
13	2	0.50	25	60	26.20
14	7	0.50	25	60	53.68
15	2	2.00	25	60	78.28
16	7	2.00	25	60	92.20
17	2	1.00	10	20	51.40
18	7	1.00	10	20	75.60
19	5	0.50	10	20	72.30
20	5	1.00	10	20	46.40
21	5	1.00	10	20	46.40
22	5	1.00	10	20	46.80
23	5	1.00	10	20	26.85
24	5	1.00	10	20	49.50
25	5	1.00	10	20	46.40
26	5	1.00	10	20	47.60
27	5	1.00	10	20	46.40
28	5	1.00	10	20	46.40
29	5	1.00	10	20	46.00
30	5	1.00	10	20	48.20

بر اساس این نتایج، یک رابطه تجربی بین پاسخ (راندمان حذف) و متغیرهای مستقل برای فاکتورها بر حسب معادله چند جمله‌ای درجه دو بیان شد

$$y = +56.10 + 5.57x_1 + 9.47x_2 - 2.78x_3 + 8.27x_4 - 3.22x_1x_2 + 6.57x_1x_3 + 1.32x_1x_4 + 8.62x_2x_3 + 6.83x_2x_4 - 3.96x_3x_4 + 29.82x_2^2 - 27.19x_3^2 - 15.50x_4^2 \quad (6)$$

رابطه بین میانگین مربعات مدل و خطا توسط آزمون F بیان می‌شود. جدول ۲ پارامترهای رگرسیون نتایج حاصل از پیش‌بینی سطح پاسخ مدل درجه دوم راندمان حذف سرب توسط AAS - ZVIN در قالب آنالیز واریانس را نشان می‌دهد. در سطح اطمینان ۹۰ درصد، مقدار F، ۱۶/۰۹، به دست آمد که به وضوح بیشتر از

حداکثر پیک  $44/7^\circ = 20$  نشان داده شده است که با نتایج این تحقیق مشابهت دارد (Zhang et al. 2011; Alidokhti et al. 2011)

### ۲-۳- نتایج مدل حذف سرب از محلول‌های آبی با AAS - ZVIN

برای حذف سرب از محلول‌های آبی آزمایشی با سه سطح و چهار فاکتور شامل شانزده نقطه عاملی، هشت نقطه محوری و شش تکرار از نقطه مرکزی انجام شد که منجر به انجام ۳۰ آزمایش شد. برای مدل‌سازی از روش سطح پاسخ استفاده شد. چهار فاکتور طرح مرکب مرکزی و پاسخ آزمایش‌ها و پیش‌بینی شده برای بهینه‌سازی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۲- آنالیز واریانس راندمان حذف سرب در طرح مرکب مرکزی

Table 2. Variance analysis Pb removal efficiency in the central combined design

Source of variations	Degree of freedom	Sum of squares	Mean square	F - value
Regression	14	8598.70	614.19	16.09
Residuals	15	572.71	38.18	
Lack of fit	7	568.71	81.24	
Experimental error	8	4.00	0.50	
Total	29	9171.41		

$$R^2 (\text{adj}) = 0.87 \text{ و } R^2 = 0.93$$

جدول ۳- ضرایب رگرسیونی برآورد شده و مقادیر p بر راندمان حذف سرب در طرح مرکب مرکزی

Table 3. Estimated regression coefficients and p values for Pb removal in the central combined design

Source of variations	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	P - value
pH ( $X_1$ )	554.59	1	554.59	<0.0017*
AAS - ZNIN dosage ( $X_2$ )	1434.52	1	1434.52	<0.0001*
Initial concentration of Pb (II) ( $X_3$ )	123.99	1	123.99	<sup>ns</sup> 0.0917
Time ( $X_4$ )	1223.08	1	1223.08	<0.0001*
$X_1X_2$	167.63	1	167.63	<sup>ns</sup> 0.0535
$X_1X_3$	709.17	1	709.17	0.0006*
$X_1X_4$	28.52	1	28.52	<sup>ns</sup> 0.4011
$X_2X_3$	1188.53	1	1188.53	<0.0001
$X_2X_4$	754.76	1	754.76	0.0005*
$X_3X_4$	258.33	1	258.33	0.0201*
$(X_1)^2$	488.19	1	488.19	0.0028*
$(X_2)^2$	609.65	1	609.65	0.0012*
$(X_3)^3$	159.44	1	159.44	<sup>ns</sup> 0.0590
$(X_4)^2$	241.54	1	241.54	0.0238*
Residuals	572.71	15	38.18	
Total	9171.41	29		

\*: معنی‌دار در سطح ۱٪ و ns: عدم معنی‌دار

سرب از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد. در مقادیر بالای pH ایجاد لایه هیدروکسید آهن غیرفعال در اطراف هسته نانوذرات در کاهش انتقال الکترون و کارایی حذف سرب مؤثر است (O'Carroll et al. 2013). علیرزاده و همکاران بیان کردند که در pHهای بالاتر گروه هیدروکسیل سطح، دارای بار منفی بوده و باعث جذب کاتیون‌ها می‌شود (Alizadeh et al. 2010). از طرف دیگر در مقادیر کم pH، غلظت پروتون زیاد بوده که منجر به رقابت بین  $H^+$  و سرب برای جایگاه‌های فعال نانوذرات آهن می‌شود و از کارآمدی حذف سرب می‌کاهد. همچنین در مقادیر کم pH، ضخامت لایه مضاعف بین نانوذرات و محلول‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و منجر به کاهش راندمان حذف سرب از محیط‌های آبی می‌شود (Uzum et al. 2009). افزایش غلظت AAS - ZVIN باعث افزایش محل‌های فعال و واکنش‌پذیر سطحی، جذب و امکان برخورد بیشتر بین سرب و نانوذرات و افزایش واکنش‌های اکسیداسیون و احیا می‌شود که در پی آن مکان‌های در دسترس برای یون سرب و در نتیجه راندمان حذف سرب افزایش می‌یابد (Ramazanpour Esfahani et al. 2014).

اثر غلظت اولیه سرب بر حسب میلی‌گرم در لیتر و غلظت AAS - ZVIN بر حسب گرم در لیتر در حذف سرب در شکل ۴ آمده است. نتایج نشان داد کاربرد ۰/۵ تا ۰/۷ گرم از AAS - ZVIN سبب حذف سرب در غلظت‌های پایین‌تر (۷ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر سرب) می‌شود و با افزایش غلظت سرب میزان حذف کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۳ یکی از دلایل

مقدار F جدول ( $F = ۲/۲۸$ ) است. این نتیجه نشان می‌دهد که معادله درجه دوم ارائه شده، معنی‌دار است و می‌تواند بسیاری از تغییرات را در سطح پاسخ معادله رگرسیون نشان دهد. مقادیر  $R^2$  و  $R^2(\text{adj})$  به ترتیب برابر ۰/۸۷ و ۰/۹۳ و به دست آمد که بیانگر قدرت بالای مدل درجه دوم در پیش‌بینی‌های شرایط آزمایش است. برای اینکه مدل برازش شده توانایی خوبی برای پردازش اطلاعات داشته باشد، لازم است که  $R^2$  و  $R^2(\text{adj})$  دارای بالاترین مقدار باشند. هر چه مقدار  $R^2$  به یک نزدیک‌تر باشد، قدرت مدل برازش یافته در توصیف تغییرات پاسخ به‌عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر است (Preetha & Viruthagiri 2007). علاوه بر آن برای تعیین ضرایب، از آنالیز واریانس برای بررسی کیفیت آماری مدل استفاده شد (جدول ۳).

### ۳-۳- اثر متغیرها و روش سطح پاسخ

به‌منظور بهبود و توضیح سیستم‌هایی با چند ورودی و خروجی، نمایش هندسی، به‌ویژه نمودار دو بعدی و سه بعدی بهترین روش است. شکل‌های ۳، ۴ و ۵ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی حذف سرب از محلول‌های آبی با انواع متغیرها را نشان می‌دهد. اثر AAS - ZVIN و pH بر راندمان حذف سرب از محلول‌های آبی در شکل ۳ آمده است. با توجه به شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که حداکثر راندمان حذف سرب (۹۷/۹۳ درصد) در غلظت ۲ گرم در لیتر از AAS - ZVIN و pH برابر ۷ می‌باشد. روابط مستقیمی بین غلظت نانو آهن صفر ظرفیتی سنتز شده و pH بر حذف سرب مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت AAS - ZVIN و pH راندمان حذف

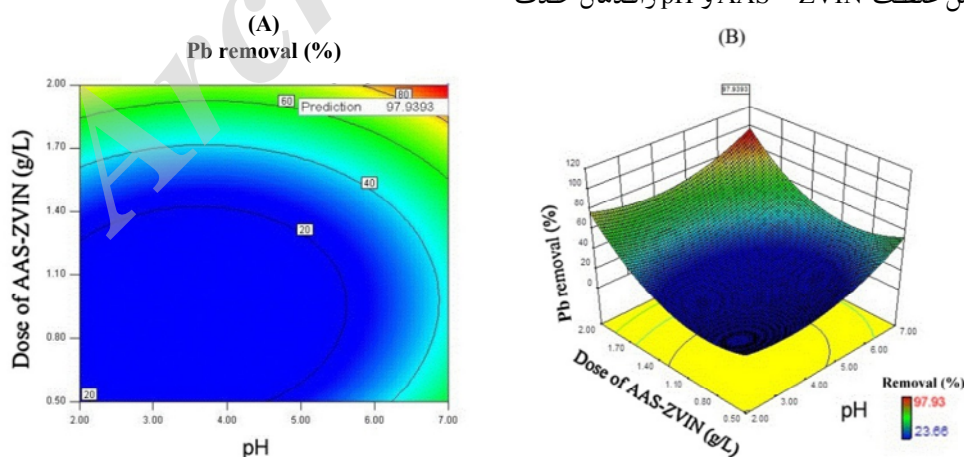
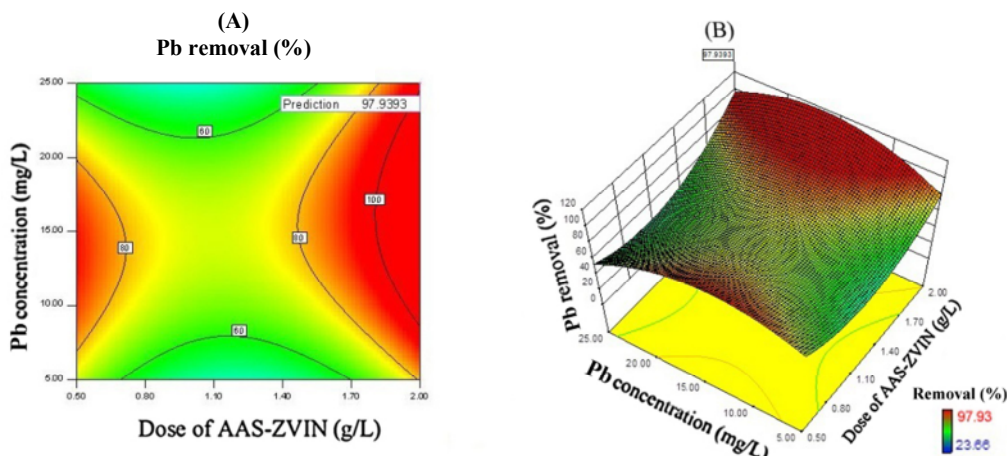
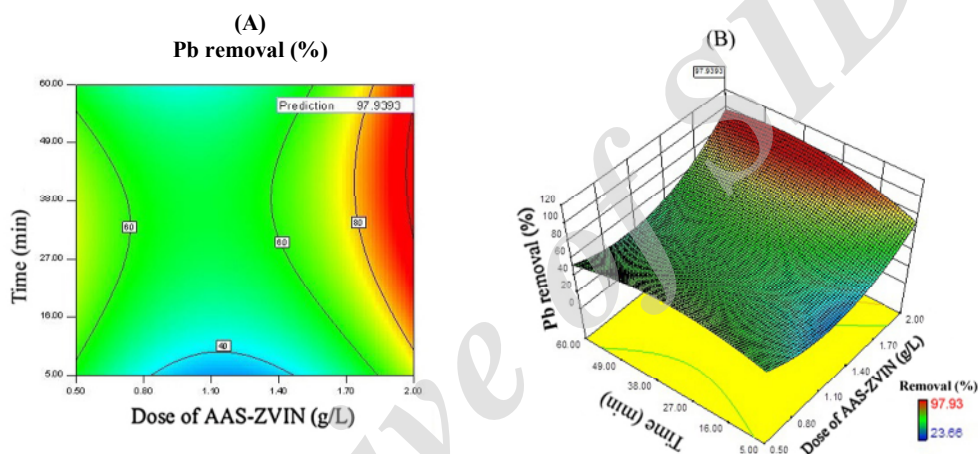


Fig. 3. 2-D (A) and 3-D (B) diagrams of Pb removal at different AAS-ZVIN (g/L) concentrations and pH levels

شکل ۳- نمودار دو بعدی (A) و سه بعدی (B) حذف سرب با تأثیر غلظت‌های AAS - ZVIN (گرم در لیتر) و pH



شکل ۴- نمودار دو بعدی (A) و سه بعدی (B) حذف سرب با تأثیر غلظت‌های AAS-ZVIN (گرم در لیتر) و غلظت‌های سرب (میلی‌گرم در لیتر)



شکل ۵- نمودار دو بعدی (A) و سه بعدی (B) حذف سرب با تأثیر غلظت‌های AAS-ZVIN (گرم در لیتر) و زمان (دقیقه)

راندمان حذف سرب در غلظت ۲ گرم در لیتر از AAS-ZVIN و طی ۲۰ تا ۶۰ دقیقه حاصل شد ولی افزایش زمان بعد از ۲۰ دقیقه تأثیر چندانی در راندمان حذف سرب نداشت. افزایش زمان باعث کاهش لایه اطراف ذرات جاذب و از این جهت باعث کاهش مقاومت لایه نازک اطراف ذرات جاذب برای انتقال می‌گردد. هم‌چنین با گذشت زمان ایجاد حفره و خوردگی در سطوح آهن بیش‌تر شده، در نتیجه سطح مقطع جاذب افزایش و منجر به افزایش کارایی حذف سرب می‌گردد (Ruangchainikom 2006).

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد از

این امر تعداد محل‌های محدود جاذب‌ها دانسته شده است که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند و در نتیجه درصد حذف عناصر کاهش می‌یابد (Zhang 2003). این نتایج با یافته‌های رمضانپور اصفهانی و همکاران در مورد حذف سرب توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلی‌اکریلیک اسید مطابقت دارد (Ramazanpour Esfahani et al. 2014). صابری نیز به نتایج مشابهی در مورد حذف سرب از محلول‌های آبی دست یافت که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد (Saber 2012). روابط بین زمان و غلظت AAS-ZVIN بر درصد راندمان حذف سرب از محلول‌های آبی در شکل ۵ آمده است. با توجه به شکل ۵ با افزایش غلظت AAS-ZVIN و زمان، میزان حذف سرب افزایش می‌یابد. حداکثر

۶۰ دقیقه حداکثر راندمان حذف ۹۷/۹۳ درصد از محیط آبی را داشته است که به مقدار واقعی به دست آمده (۹۲/۲ درصد) نزدیک است. یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد می‌توان در آینده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده توسط اسید آسکوربیک که در شرایط هوازای در آزمایشگاه تولید شده است، برای حذف سرب به‌عنوان یک روش مفید، ساده و سریع همراه با کارایی بالا در آلودگی‌زدایی آب‌های آلوده به سرب و حتی فاضلاب‌های شهری استفاده کرد که نیاز به تحقیق بیشتری در این زمینه می‌باشد.

جمله داشتن سطح ویژه بسیار زیاد، واکنش‌پذیری ذاتی بالا، مکان‌های سطحی فعال و همچنین خاصیت بالای احیاکنندگی قابلیت بالایی در حذف سرب دارند. نتایج آنالیز تجزیه واریانس روش سطح پاسخ نشان داد که pH، غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و مدت زمان تماس در حذف سرب از محلول‌های آبی مؤثر می‌باشند. بهینه‌سازی روش سطح پاسخ نشان داد که کاربرد ۲ گرم در لیتر آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسید آسکوربیک در محلول سرب با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷، در زمان

## References

- Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A. & Oustan, S., 2011, "Cr (VI) immobilization process in a Cr - spiked soil by zero valent iron nanoparticle: Optimization using response surface methodology", *Clean, Soil Air Water*, 39 (7), 633-640.
- Alizadeh, R., Abedini, S. & Nabibydendi, F., 2010, "Removal of Pb from battery manufacture industry using magnetic nanoparticles", *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 3 (1), 71-77.
- Babel, S. & Kurniawan, T. A., 2003, "Low - cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 219 -243.
- Esalah, O. J., Weber, M. E. & Vera, J. H., 2000, "Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di - (n-octyl) phosphine", *Journal of Chemical Engineering*, 78(5), 948- 954.
- Kasiri, M. B. & Khataee, A. R., 2012, "Removal of organic dyes by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Modeling and optimization", *Environmental Technology*, 33, 1417-1425.
- Khataee, A. R., 2010, "Optimization of UV - promoted peroxide sulfate oxidation of C.I. basic blue 3 using response surface methodologies", *Environmental Technology*, 31, 73-86.
- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M. & Zhou, J., 2007, "Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr (II) and Cu (II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk", *Journal of Hazardous Material*, 144 (1), 162-167.
- Myers, R. H. & Montgomery, D. C., 2002, *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Pub. Inc., New York, 51-83.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. & Kocur, C., 2013, "Nano scale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *Advances in Water Resources*, 10, 104-122.
- Ponder, S. M., Darab, J. G. & Mallouk, T. E., 2000, "Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solution using nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science and Technology*, 34(12), 2564-2569.
- Prechta, B. & Viruthagiri, T., 2007, "Application of response surface methodology for the bio sorption of copper using rhizopusarrhizus", *Journal of Hazardous Material*, 143, 506 - 510.
- Ramazanpour Esfahani, A., Farrokhian Firouzi, A., Sayyad, G. H. & Kiasat, A., 2011, "Removal of cadmium from aqueous solutions using zero - valent iron nanoparticles", 6<sup>th</sup> National Conference and Exhibition of Environmental Engineering, Tehran. (In Persian)



- Ramazanpour Esfahani, A., Farrokhian Firouzi, A., Sayyad, G. H., Kiasat, A., Alidokht, L. & Khataee, A., 2014, "Pb (II) removal from aqueous solution by polyacrylic acid stabilized zero - valent iron nanoparticles: Process optimization using response surface methodology", *Research Chemical Intermediates*, 40, 431-445.
- Ruangchainikom, C., Liao, C. H., Jin, A.T. & Lee, M.T., 2006, "Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe<sup>0</sup> / CO<sub>2</sub> process", *Chemosphere*, 63 (2), 335-343.
- Saberi, A., 2012, "Comparison of Pb<sup>2+</sup> removal efficiency by zero valent iron nanoparticles and Ni / Fe bimetallic nanoparticles", *Journal of Energy Environmental Science*, 3, 189-196.
- Sun, Y. P., Li, Q. L., Cao, J., Zhang, W. X. & Wang, H., P., 2007, "Characterization of zero valent iron nanoparticles", *Advances Colloid Interface Science*, 47, 48-56.
- Uzum, C., Shahwan, T., Eroglu, A. E., Hallam, K. R., Scott, T. B. & Lieberwirth, I., 2009, "Synthesis and characterization of kaolinite - supported zero - valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions", *Applied Clay Science*, 43, 172-181.
- Zhang, W. X., 2003, "Nano scale iron particles for environmental remediation: An overview", *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.
- Zhang, X., Liu, S., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R., 2011, "Kaolinite - supported nano scale zero - valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution reactivity, characterization and mechanism", *Water Research*, 45 (11), 3481 - 3488.