

# بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سرب از پساب استنتیک با استفاده از خاک اره درخت اوکالیپتوس

صادق قاسمی<sup>۱</sup>، رویا مافی غلامی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکترا، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، گروه محیط زیست، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) royagholumi123@yahoo.com

(دریافت ۹۵/۴/۳)

پذیرش ۹۵/۸/۲۶

## چکیده

فلز سرب کاربردهای زیادی در صنایع گوناگون دارد. بدلیل سمی بودن این فلز، تخلیه پساب‌های صنعتی حاوی آن، خطرات جبران ناپذیری برای محیط زیست و اکوسیستم‌های زنده دارد. این پژوهش با هدف بررسی استفاده از خاک اره درخت اوکالیپتوس به عنوان جاذبی ارزان قیمت برای حذف سرب از پساب استفاده از خاک اره درخت اوکالیپتوس انجام شد و تأثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه سرب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج، حداکثر راندمان جذب سرب ۹۶/۲۵ درصد بود که در pH و زمان تماس ۷ و ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه سرب مقدار فلز جذب شده و درصد حذف افزایش یافت. داده‌های این مطالعه تطابق خوبی با ایزوترم لانگمیر نشان داد که جذب سرب با مدل سینتیکی جذب مرتبه دوم مطابقت دارد ( $R^2 = 0.998$ ). با توجه به راندمان بالای حذف سرب توسط خاک اره درخت اوکالیپتوس می‌توان از این روش به عنوان روشی کارآمد و ارزان قیمت برای جذب سرب استفاده نمود.

**واژه‌های کلیدی:** حذف سرب، خاک اره درخت اوکالیپتوس، جذب سطحی، جاذب‌های ارزان قیمت

## ۱- مقدمه

فرایند تبادل یونی و جذب فیزیکی و شیمیایی در سال‌های اخیر کاربردهای فزاینده‌ای یافته است. خاک اره یک محصول جانبی است که به طور گسترده در صنایع چوب‌بری تولید می‌شود و خواص جذب و تبادل یونی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که امکان استفاده از این گونه جاذب‌ها برای جذب یون‌های فلزی مختلف وجود دارد. از جمله پژوهش‌هایی که قبلًا در این زمینه انجام گرفته است، حذف فلزات سرب، کروم و کбалت از محیط آبی به وسیله مخلوطی از جاذب‌های خاک اره و ساقه درخت بنه، بوده است که بیشترین میزان حذف فلزات در pH، زمان تماس و مقدار جاذب بهینه برای سرب، کروم و کبالت در محلول ۱۰ ppm به ترتیب ۶۷/۴۳، ۴۶/۵۷، ۴۶/۵۷، ۱۷/۲۰ درصد بوده است و میزان حذف فلز سرب بیشتر از دیگر فلزات است (2012 Hashemi Sharaf Abad). در پژوهشی با عنوان جذب یون فلزی کبالت از محلول آبی توسط زغال فعال تهیه شده از چوب درخت انجیر، نشان داده شده است که این جاذب، ظرفیت بالایی برای حذف یون کبالت از محلول‌های آبی آلوده دارد (2013 Miritarhan & Ghasemi). در پژوهشی با

سرب فلزی سمی با هدایت الکتریکی پایین است و در غلظت‌های کم نیز می‌تواند خطرناک و سمی باشد (Sunahara et al. 2002; Malkoc & Nuhoglu 2005) اختلال‌های یادگیری و رفتاری در کودکان، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه و قلب از پیامدهای آلودگی سرب است (Sareejalekshmi et al. 2002).

یون فلز سرب عمدها در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود (Davis et al. 2000). در حال حاضر روش‌های متنوعی برای کاهش آلودگی آب و خاک وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌هایی همچون فیلتر اسیون، انعقاد، اکسیداسیون و تبادل یونی اشاره نمود (O'Connell et al. 2008). بسیاری از این روش‌ها اغلب وقت‌گیر و هزینه‌بر بوده و کارایی کمی دارند. امروزه روند تحقیقات در جهت یافتن روش‌های ساده و ارزان قیمتی است که با همان کارایی برای استفاده در تصفیه فاضلاب‌های آلوده به ویژه در کشورهای در حال توسعه که قادر به استفاده از روش‌های پر هزینه نیستند مناسب باشد. در بین این روش‌ها فناوری جاذب‌ها بر پایه

ساخت انگلستان) مشخص شد (APHA, AWWA, WEF, 2005). تمامی آزمایش‌ها حداقل سه بار تکرار شد و میانگین داده‌ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که با توجه به متغیر بودن پارامترهای مؤثر در پساب صنایع مختلف، محدوده انتخابی پارامترها به صورتی تنظیم شدند که گستره وسیع از شرایطی که ممکن است در پساب صنایع گوناگون به وجود آید را در برگیرد.

### ۳-۱- تأثیر pH بر راندمان حذف سرب

برای تعیین pH بهینه، محدوده متغیر pH با استفاده دستگاه pH سنج مدل 720 pH Inolab، ساخت کشور آلمان بین ۳ تا ۱۰ انتخاب شد. پس از تنظیم pH با استفاده از اسید کلریدریک و سود ۵٪/۱٪ نرمال، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، مقدار ۰/۵ گرم جاذب، به ۵۰ میلی لیتر نمونه سرب با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر افزوده شد. پس از طی زمان ۳۰ دقیقه غلظت سرب باقیمانده تعیین شد.

۴-۲- بررسی تأثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب در این مرحله به منظور تعیین مقدار بهینه جاذب، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، مقادیر ۱۵٪/۳٪، ۰٪/۵٪ گرم خاک اره به محلول‌های ۵۰ میلی لیتر با غلظت اولیه سرب ۱۰ میلی گرم در لیتر و با مقدار pH بهینه بدست آمده از مرحله اول، افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه زمان تمام، غلظت سرب باقیمانده در محلول تعیین شد.

### ۵-۱- بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سرب

در بررسی اثر زمان، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها، پس از آماده‌سازی محلول‌های ۵۰ میلی لیتر با غلظت اولیه سرب ۱۰ میلی گرم در لیتر، مقادیر بهینه خاک اره و pH به دست آمده از مراحل قبل در محلول‌ها اضافه و تنظیم شد و نمونه‌ها در فواصل زمانی بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه از همزن خارج و مورد آنالیز قرار گرفتند.

۶-۱- تأثیر غلظت اولیه سرب بر راندمان حذف سرب به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه سرب بر میزان جذب، با متغیر قرار دادن مقدار غلظت اولیه و ثابت در نظر گرفتن سایر

عنوان بررسی کارایی خاکستر چوب در حذف کادمیم از فاضلاب صنایع تولید رنگ (بینالود کرمان)، خاکستر چوب کارایی بالایی در حذف کادمیم داشته و این کارایی با افزایش میزان جاذب تا ۱۰۰ گرم در لیتر فاضلاب به ۹۷ تا ۹۸ درصد رسیده است (Malakotian et al. 2005). اخیراً مواد بیولوژیکی به عنوان ابزاری ساده، مؤثر و مقرون به صرفه برای تصفیه رواناب‌ها و فاضلاب‌ها، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. خاک اره توانایی تبدیل شدن به یک فناوری کارآمد، پاک و ارزان قیمت در سیستم تصفیه را داراست، زیرا در مقایسه با دیگر جاذب‌های متداول همچون کربن فعال و رزین‌های تبادل یون، ظرفیت جذب بیشتری دارد و با هزینه‌ای بسیار کم بازیابی می‌شود و همچنین دوستدار محیط زیست است. همچنین درخت اوکالیپتوس یک درخت گرسنگیری و بومی استان خوزستان است و مقاومت زیادی در برابر کم آبی و رشد بسیار خوبی در مناطق گرسنگیری دارد و استفاده از آن رواج چشمگیری در سال‌های اخیر در خوزستان داشته است. خاک اره این گیاه یک محصول جانبی است که به طور گسترش در صنایع چوب بری تولید می‌شود. به همین منظور در این پژوهش خاک اره این درخت به عنوان جاذب فلز سنگین سرب مورد امکان‌سنجی و بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۱- آماده‌سازی جاذب

بعد از تهیه جاذب خاک اره درخت اوکالیپتوس، برای همگن‌سازی ذرات از مش ۳۵٪ استفاده شد و سپس برای برطرف کردن گرد و غبار و دیگر آلودگی‌ها، خاک اره چندین بار با آب مقطور شسته شد و سپس در دمای ۳۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

### ۲-۲- آماده‌سازی محلول‌های سنتیک

از نمک نیترات سرب برای ساخت محلول‌های سنتیک استفاده شد. به این منظور ابتدا محلول ۲۵ میلی گرم در لیتر سرب تهیه و سپس سایر غلظت‌های سرب از رقیق سازی محلول اصلی آماده شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> بود و مراحل آزمایش در دمای ۵٪/۰±۲۰ درجه سلسیوس انجام شد و غلظت باقیمانده فلز توسط دستگاه اسپکتروفوتometri جذب اتمی (مدل پگی

<sup>1</sup> Merck

سرب برای نشستن روی مکان‌های جذب رقابت می‌کند و میزان جذب سرب کاهش می‌یابد و در ادامه در pH بالاتر در محیط قلیایی غلظت  $\text{OH}^-$  بالاست و رسوب سرب مشاهده می‌شود و میزان جذب کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده با نتایج تحقیق نبی‌زاده و همکاران مطابقت دارد (Nabizadeh et al. 2005).

### ۲-۳- بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب سرب

نتایج حاصل از بررسی تأثیر مقدار جاذب بر جذب سرب در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش میزان مقدار جاذب، درصد حذف سرب توسط خاک اره درخت اوکالپتوس افزایش می‌یابد زیرا با افزایش مقدار جاذب مقدار سطح تماس جاذب با فلز سرب و کارایی جذب افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده با پژوهش‌های پیشین مطابقت دارد (Ozer et al. 2008).

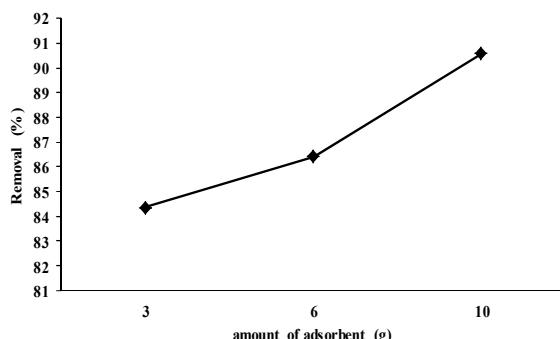


Fig.2. Impact of different adsorbents on lead removal percentage (pH=7, contact time= 30 min, initial concentration of lead= 10 mg/L)

شکل ۲- تأثیر مقدار جاذب مختلف بر درصد جذب سرب (pH=7، زمان = ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه سرب = ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

### ۳-۳- بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سرب

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سرب در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصله با افزایش زمان تماس به مدت ۶۰ دقیقه، راندمان حذف افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر زمان و رسیدن به زمان ۹۰ دقیقه، میزان جذب کاهش و مجددًا با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یابد که علت این امر، برگشت‌پذیر بودن فرایند جذب است که در ابتدا با گذشت زمان به دلیل آزاد بودن باندهای جذب سطح جاذب، واکنش جذب شروع می‌شود و افزایش جذب مشاهده می‌شود با گذشت زمان بیشتر (۹۰ دقیقه) به دلیل اشغال شدن باندهای جذب سطح

پارامترها، محلول‌های ۵۰ میلی‌لیتر با غلظت‌های اولیه سرب ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر آماده و پس از تنظیم و افزودن مقدار بهینه pH و خاک اره و طی زمان تماس بهینه به دست آمده در مرحله قبل از همزن خارج و مورد آنالیز قرار گرفتند.

### ۷-۲- بررسی مورفولوژی ساختمان مولکولی خاک اره درخت اوکالپتوس

در این مرحله به منظور شناسایی مورفولوژی، ساختمان مولکولی و چگونگی جذب فلز سرب بر روی خاک اره درخت اوکالپتوس از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> مدل ایکس ال ۳۰ ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند و طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) (Mdl PerkinElmer BX-II) ساخت کشور آمریکا استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی تأثیر pH بر میزان جذب سرب

شکل ۱ نتایج تأثیر pH‌های مختلف بر درصد جذب را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصله با افزایش pH تا ۷، راندمان حذف افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. طبق مطالعات انجام شده در pH اسیدی غلظت یون  $\text{H}^+$  در محلول بالاست و این کاتیون با

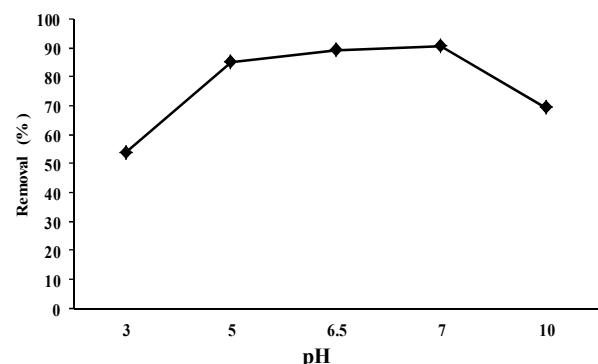


Fig.1. Impact of different pH values on lead removal percentage (amount of adsorbent=10 g/L, contact time =30 min, initial concentration of lead= 10 mg/L)

شکل ۱- تأثیر pH‌های مختلف بر درصد جذب سرب (مقدار جاذب = ۱۰ گرم در لیتر، زمان تماس = ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه سرب = ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

حجم محلول بر حسب لیتر و  $W$  وزن ماده جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب بر روی جذب در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب، مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) و درصد جذب افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از بیشتر بودن باندهای آزاد جاذب و باندهای تبادل یون در غلظت‌های بالای سرب باشد. علاوه بر این در سیستم‌های جذب ناپیوسته، غلظت ورودی سرب موجود در محلول نقش مهمی را به عنوان نیروی محركه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می‌نماید و بنابراین با افزایش غلظت سرب در محلول، ظرفیت جذب سرب افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت از ۲۰ به ۲۵ میلی‌گرم در لیتر مقدار ماده جذب شده ( $q_e$ ) به مقداری اندک افزایش و درصد جذب کاهش می‌یابد که نشان از اشباع شدن خاک اره دارد. نتایج بدست آمده با نتایج تحقیق ساکی و همکاران مطابقت دارد (Saki et al. 2013)

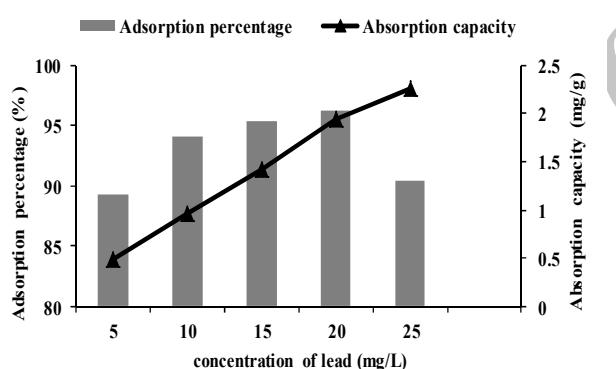


Fig.4. Impact of different initial concentrations on lead capacity and removal percentage (pH=7, amount of adsorbent=10 g/L, contact time= 30 min)

شکل ۴- تأثیر مقدار غلظت‌های اولیه متفاوت بر ظرفیت و درصد جذب سرب (pH=7، مقدار جاذب = ۱۰ گرم در لیتر، غلظت اولیه سرب = ۳۰ دقیقه)، مقدار جاذب = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر (Nemr 2009)

### ۳-۵- مطالعات ایزوترم‌های جذب سرب روی خاک اره درخت اوکالیپتوس

#### ۳-۵-۱- ایزوترم لانگمیر

شکل خطی معادله لانگمیر به صورت زیر است (Langmuir 1916; Nemr 2009)

جادب، واکنش معکوس واجذب نیز انجام خواهد شد و کاهش راندمان جذب مشاهده می‌شود. بالاخره بعد از گذشت زمان معینی این سیکل افزایش و کاهش غلظت ثابت می‌ماند. این رفتار به مفهوم متوقف شدن واکنش‌های رفت و برگشت نیست، بلکه واکنش‌های رفت و برگشتی هنوز در جریان می‌باشند و سرعت‌های برابر موجب ثابت نگاه، داشتن غلظت‌ها می‌شوند و واکنش‌هایی به تعادل دینامیکی (نه ایستا) می‌رسد. طبق نتایج بدست آمده در زمان تماس ۶۰ دقیقه بیشترین میزان جذب مشاهده می‌شود ولی چون میزان جذب در زمان ۶۰ دقیقه تفاوت چشمگیری با میزان جذب در زمان ۳۰ دقیقه ندارد، با توجه به اهمیت زمان در جذب سطحی، زمان تماس بهینه فلز سرب، ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج بدست آمده با نتایج پژوهش‌های گذشته مطابقت دارد (Chojancka et al. 2005).

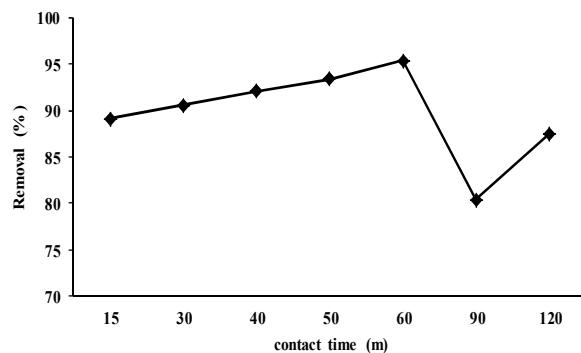


Fig.3. Impact of different contact times on lead removal percentage (pH=7, amount of adsorbent=10 g/L, initial concentration of lead= 10 mg/L)

شکل ۳- تأثیر زمان تماس‌های مختلف بر درصد جذب سرب (pH=7، مقدار جاذب = ۱۰ گرم در لیتر، غلظت اولیه سرب = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)

۴-۳- بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب بر درصد حذف و ظرفیت جذب سرب  
مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W} \quad (1)$$

که در آن

$C_0$  غلظت اولیه ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $C_e$  غلظت ماده جذب شونده بعد از جذب بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $V$

### ۲-۵-۳- ایزوترم فروندلیج

شکل خطی معادله فروندلیج به صورت زیر است (Freudlich 1906; Altin et al. 1998).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که در آن

$K_F$  ظرفیت جذب در غلظت واحد،  $1/n$  شدت جذب سطحی،  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم و  $q_e$  مقدار ماده جذب شده به ازاء واحد وزن جسم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم است. از نمودار خطی  $\log(q_e)$  در مقابل  $(C_e)$ ،  $K_F$  و  $1/n$  تعیین می شود که مقدار  $1/n$  بیانگر نوع فرایند جذب است که اگر  $0 < 1/n < 1$  نوع جذب برگشت ناپذیر،  $1/n > 1$  وضعیت جذب مطلوب و اگر  $1/n > 1$  باشد وضعیت جذب نامطلوب است (Siva Kumar 2012).

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم فروندلیج در شکل ۶ و جدول ۲ آمده است که با توجه به مقدار نسبتاً پایین به دست آمده  $R^2$ ، بیانگر عدم تطبیق داده ها با ایزوترم فروندلیج است. نتایج به دست آمده با نتایج پژوهش حسینی و همکاران مطابقت دارد (Hosseini et al. 2014).

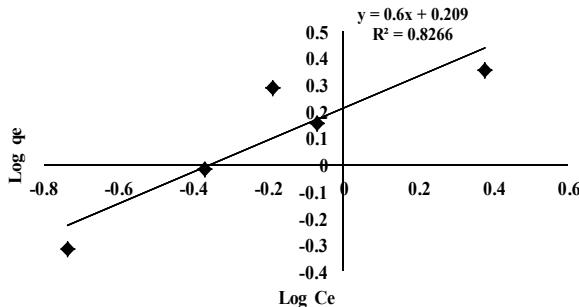


Fig. 6. Freundlich isotherm model for lead adsorption  
شکل ۶- مدل ایزوترم فروندلیج برای جذب سرب

جدول ۲- نتایج محاسبات ایزوترم فروندلیج

Table 2. Results of Freundlich isotherm calculations

K <sub>F</sub>	1/n
۱/۶۱۸	۰/۶

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_1 \times C_e} \quad (2)$$

که در آن

$q_e$  مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q_m$  و  $K_1$  هم پارامترهای لانگمیراند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب اند. مقدار  $q_m$  و  $K_1$  را می توان با رسم تغییرات  $1/q_e$  بر حسب  $1/C_e$  تعیین کرد. مشخصه اساسی معادله لانگمیر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل است که به شکل زیر تعریف می شود

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 \times C_0} \quad (3)$$

$R_L$  بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب  $R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب  $R_L > 1$ . برای جذب خطی  $R_L = 1$  و برای جذب غیر قابل برگشت پذیر  $R_L = 0$  است (Bayramoglu et al. 2009). نتایج حاصل از بررسی ایزوترم لانگمیر در شکل ۵ و جدول ۱ آمده است که با توجه به مقدار  $0.056 / 0.963 = 0.056$  و ضریب همبستگی ( $R^2 = 0.963$ ) به دست آمده بیانگر تطبیق داده ها بر ایزوترم لانگمیر می باشد.

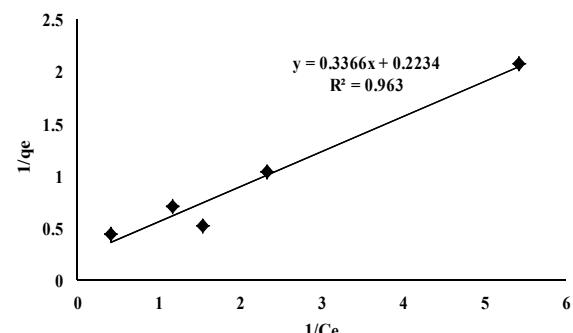


Fig. 5. Langmuir isotherm model for lead adsorption  
شکل ۵- مدل ایزوترم لانگمیر برای جذب سرب

جدول ۱- نتایج محاسبات ایزوترم لانگمیر

Table 1. Results of Langmuir isotherm calculations

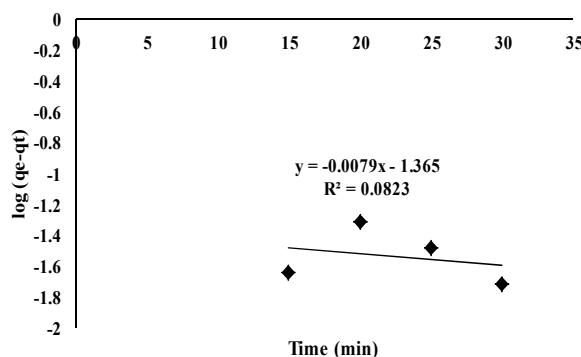
q <sub>m</sub>	K <sub>1</sub>	R <sub>L</sub>
۴/۴۷۶	۰/۹۶۳	۰/۰۵۶

سینتیک جذب مرتبه دوم سرب در جدول ۴ و شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌هد که داده‌ها از مدل سینتیک جذب مرتبه دوم تبعیت می‌کنند. زیرا مقدار  $R^2$  مطلوب است و مقدار  $q_e$  به دست آمده از آزمایش با  $q_e$  محاسبه شده از طریق نمودار برابر است. نتایج به دست آمده با پژوهشی در سال ۲۰۰۸ مطابقت دارد (Chen et al. 2008).

جدول ۳- نتایج سینتیک جذب مرتبه اول

**Table 3.** Kinetic results of the first-order adsorption

$K_1$	$q_e$ (calculated)	$q_e$ (experiment)	$R^2$
۰/۰۱۴۲	۰/۰۴۳۱	۰/۹۵۳۶	۰/۰۸۲۳

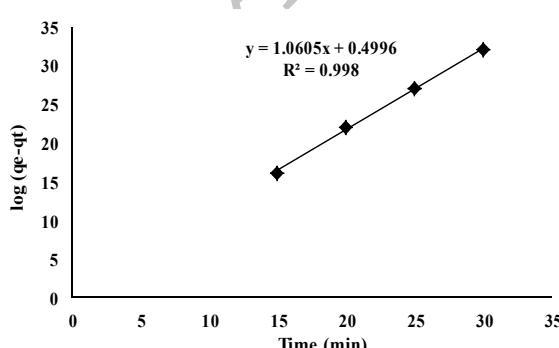
**Fig. 7.** Kinetic model for the first-order adsorption

شکل ۷- مدل سینتیک جذب مرتبه اول

جدول ۴- نتایج سینتیک جذب مرتبه دوم

**Table 4.** Kinetic results of the second-order adsorption

$K_2$	$q_e$ (calculated)	$q_e$ (experiment)	$R^2$
۲/۲۵۱	۰/۹۴۳	۰/۹۵۳	۰/۹۹۸

**Fig. 8.** Kinetic model for the second-order adsorption

شکل ۸- مدل سینتیک جذب مرتبه دوم

### ۳-۶- مطالعات سینتیک‌های جذب سرب روی خاک اره در خت اوکالیپتوس

۳-۶-۱- مدل سینتیکی جذب مرتبه اول (Fan et al. 2003; Shams Khorramabadi et al. 2010).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2/0303} t \quad (5)$$

که در آن

$q_e$  ظرفیت جذب خاک اره در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $q_t$  مقدار کادمیم جذب شده در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $k_1$  ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول بر مبنای یک بر دقیقه است. مدل سینتیکی مرتبه اول با رسم خطی  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  به دست می‌آید که  $k_1$  و  $q_e$  از شیب و عرض از مبدا نمودار ترسیم شده و ضریب همبستگی  $R^2$  از نمودار به دست می‌آید. نتایج سینتیک جذب مرتبه اول سرب در جدول ۳ و شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌هد که داده‌ها از مدل سینتیک جذب مرتبه اول تبعیت نمی‌کنند. زیرا با وجود اینکه مقدار  $R^2$  مطلوب است ولی مقادیر  $q_e$  به دست آمده از آزمایش با  $q_e$  محاسبه شده از طریق نمودار برابر نیستند.

### ۳-۶-۲- مدل سینتیکی جذب مرتبه دوم

مدل سینتیک جذب مرتبه دوم نیز از متداول‌ترین مدل‌های تجزیه و تحلیل سینتیک واکنش‌های جذب است که به صورت زیر بیان می‌شود (Azizian 2004).

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{q_e} \right] t + \left[ \frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right] \quad (6)$$

که در آن

$q_e$  ظرفیت جذب خاک اره در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $q_t$  مقدار کادمیم جذب شده در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $k_2$  ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه دوم بر حسب یک بر دقیقه می‌باشد. مدل سینتیکی مرتبه دوم با رسم خطی  $t/q_t$  بر حسب  $t$  به دست می‌آید که  $q_e$  و  $k_2$  از شیب و عرض از مبدا نمودار ترسیم شده و ضریب همبستگی  $R^2$  نیز از نمودار به دست می‌آید. نتایج

فرج را پر کرده‌اند. به عبارتی سطح جاذب در این مرحله نسبت به سطح خاک اره قبل از فرایند جذب افزایش یافته است و فرایند جذب صورت گرفته است. نتایج بدست آمده با نتایج جعفرزاده و همکاران مطابقت دارد (Jaafarzadeh et al. 2013).

### ۳-۸- بررسی تعیین ساختمان مولکولی ترکیبات خاک اره درخت اوكالپتوس

شکل ۱۱ پیوندهای تشکیل شده بر اساس گستره فرکانس‌ها و شکل ۱۲ نتایج بدست آمده از آنالیز خاک اره درخت اوكالپتوس توسط

۷-۳- بررسی مورفولوژی خاک اره درخت اوكالپتوس شکل‌های ۹ و ۱۰ عکس‌های SEM تهیه شده از سطح خاک اره را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها تفاوت ساختار سطحی در مراحل قبل و بعد از جذب به خوبی مشخص شده است. شکل ۹ عکس‌های قبل از جذب خاک اره درخت اوكالپتوس در بزرگنمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد که سطح خاک اره صاف، دارای منافذ ریز و ساختار درونی نفوذپذیر است و شکل ۱۰ عکس‌های بعد از فرایند جذب خاک اره درخت اوكالپتوس در بزرگنمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد که فلزات توسط گروه‌های عاملی خاک اره، سطح خلل و

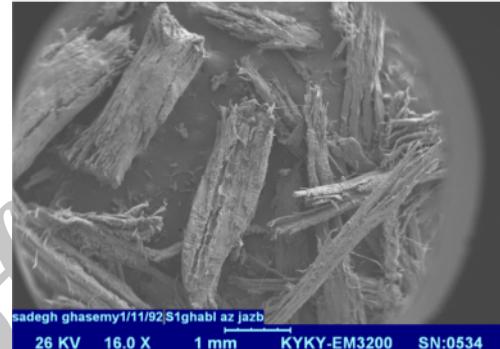
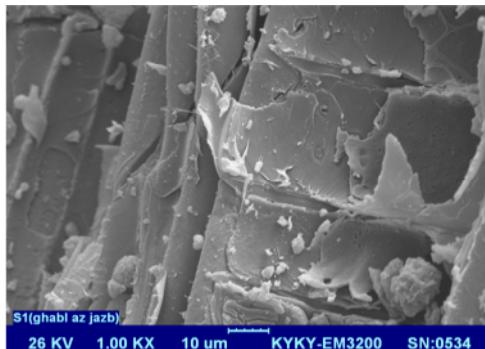


Fig. 9. SEM images before metal adsorption by Eucalyptus sawdust with 16 X and 1 KX magnifications

شکل ۹- عکس SEM قبل از جذب فلز توسط خاک اره درخت اوكالپتوس با بزرگنمایی‌های 16X و 1KX

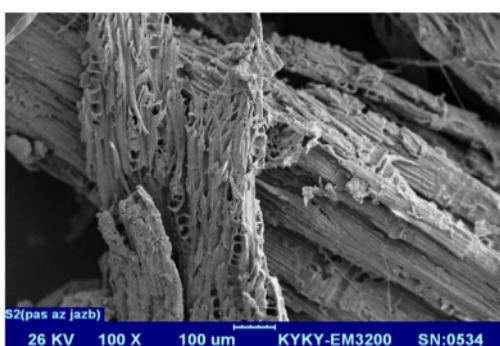
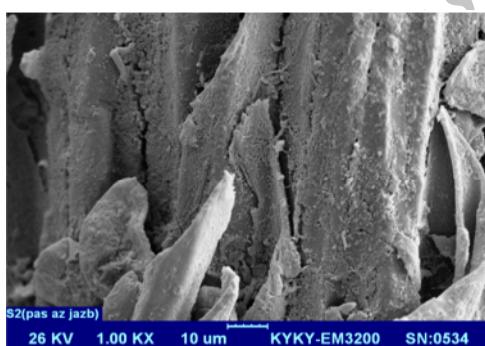


Fig. 10. SEM images after metal adsorption by Eucalyptus sawdust with 100 X and 1 KX magnifications

شکل ۱۰- عکس SEM بعد از جذب فلز توسط خاک اره درخت اوكالپتوس با بزرگنمایی‌های 100X و 1KX

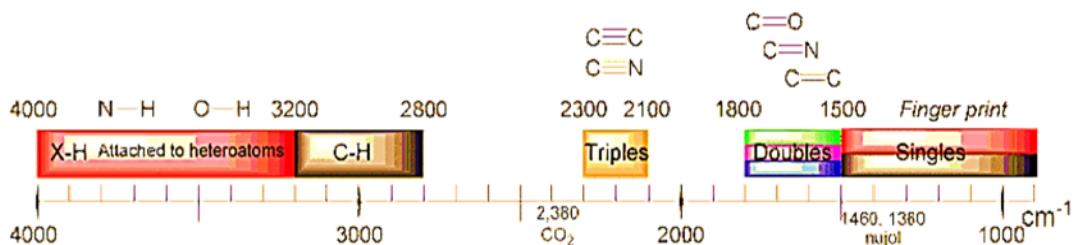
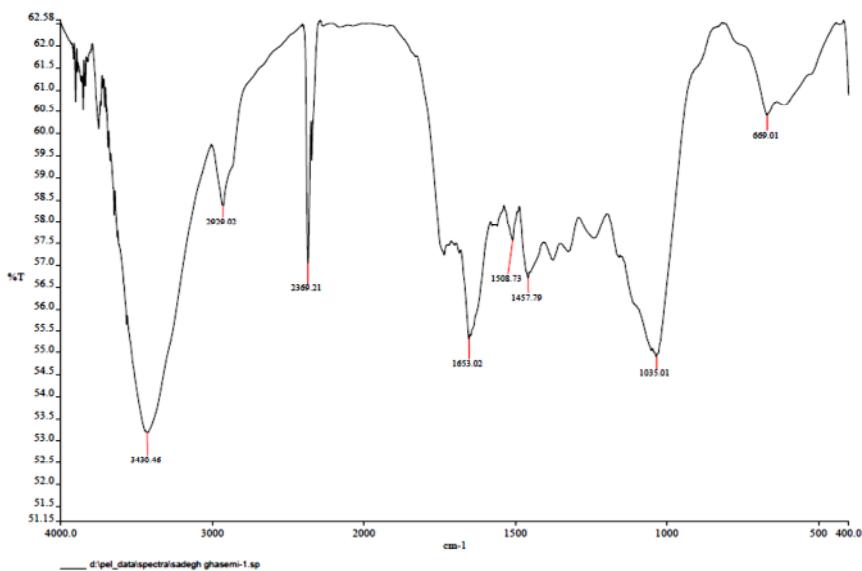
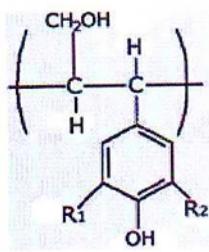


Fig. 11. Links formed based on frequency range

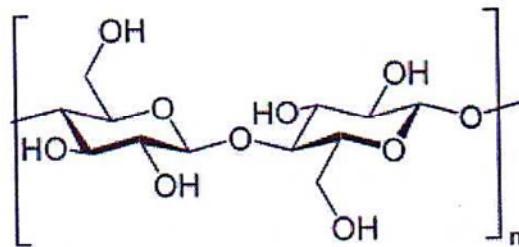
شکل ۱۱- پیوندهای تشکیل شده بر اساس گستره فرکانس‌ها



**Fig. 12.** Eucalyptus sawdust analysis by FTIR  
شکل ۱۲- آنالیز خاک اره درخت اوکالیپتوس توسط دستگاه FTIR



**Fig.14.** Lignin structure  
شکل ۱۴- ساختار لیگنین



**Fig.13.** Cellulose structure  
شکل ۱۳- ساختار سلولز

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که بیشترین راندمان جذب فلز سرب توسط خاک اره درخت اوکالیپتوس برابر با ۹۶/۲۵ درصد است که در شرایط بهینه مقدار pH برابر با ۷، مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه و مقدار غلظت اولیه فلز سرب ۲۰ میلی گرم در لیتر حاصل شد. با توجه به درصد حذف بالای خاک اره درخت اوکالیپتوس در حذف فلز سرب می توان این روش را به عنوان روشی مؤثر در حذف فلزات سنگین به حساب آورد.

دستگاه FTIR را نشان می دهد. با توجه به فرکانس های به دست آمده ۳۴۳۰/۴۶ ، ۳۴۳۰/۰۲ ، ۲۹۲۹/۰۲ و ۲۳۶۹/۲۱ که به ترتیب در گستره فرکانس های تشکیل پیوندهای H-O ، C-H و C≡C می باشند، مشخص است که دیوارهای سلولی این نوع خاک اره عموماً حاوی سلولز (فرمول مولکولی  $C_6H_{10}O_5$ ) و لیگنین (فرمول مولکولی  $C_9H_{10}O_2$ ،  $C_{10}H_{12}O_3$ ،  $C_{11}H_{14}O_4$ ) و مقدار زیادی گروه هیدروکسیل مانند تانن یا دیگر ترکیبات فنولی است. ساختار سلولز و لیگنین به ترتیب در شکل ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است.

## References

- Altin, O., Ho, O. & Dogu, T., 1998, "Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal claymineral interactions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 198, 130-140.  
APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, USA.

- Azizian, S., 2004, "Kinetic models of sorption: A theoretical analysis", *Colloid and Interface Sci.*, 726, 47-52.
- Bayramoglu, G., Gursel, I., Tunali, Y. & Arica, M.Y., 2009, "Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by Funalia trogii pellets", *Bioresource Technology* 100(10), 2685-2691.
- Chen, Z., Ma, W. & Han, M., 2008, "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models", *Journal of Hazardous Materials*, 155(1), 327-33.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A. & Gorecka, H., 2005, "Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina* sp. Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process", *Chemosphere*, 59(1), 75-84.
- Davis, T.A., Volesky, B. & Vieira, R.H.S.F., 2000, "Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals", *Water Research*, 34(17), 4270-4278.
- Fan, X., Parker, D.J. & Smith, M.D., 2003, "Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials", *Water Research*, 37, 4929-4937.
- Freundlich, H.M.F., 1906, "Über die adsorption in losungen", *Journal of Physical Chemistry*, 57(A), 385-470.
- Hashemi Sharaf Abad, S., Rahimi, M., Ghaedi, M. & Danayi, M., 2012, "The removal of metals (lead, chrome and cobalt) from the aqueous environment by a mix of adsorbents of sawdust and stalk of Persian turpentine tree", *Natioanl Conference of Water and Wastewater Engineering Sciences*, Industrial and High-tech. Postgraduate University, Kerman. (In Persian)
- Hosseini, S.M., Farrokhan Firouzi, A., Babaei, AA. & Heidarizadeh, F., 2014, "Removal of Cu (II) from aqueous solution by modified tea waste with magnetic nanoparticles", *Journal of Water & Wastewater*, Vol. 24 No. 4 (88), 112-119. (In Persian)
- Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh, N. & Hormozinejad, M., 2013, "Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using chitin extracted from shrimp shells", *Jentashapir Journal of Health Research*, 5(3), 131-139.
- Langmuir, I., 1916, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *J. An. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
- Malkoc, E. & Nuhoglo, Y., 2005, "Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste", *Journal of Hazardous Materials*, 127, 120-128.
- Malakotian, M., Karami, A. & Yaqmayian, K., 2005, "The analysis of wood ash in removing cadmium from the sewage of color-producing industries (Binalood Kerman)", *8<sup>th</sup> National Conference of Environment Hygiene*, Medical and Hygiene Services University, Tehran. (In Persian)
- Miritarhan, F. & Ghasemi, N., 2013, "The adsorption of metal ion of cobalt from the aqueous solution by active coal from pig wood", *First National Conference of New Technologies in Chemistry and Chemistry Engineering*, Vista Cooperative Research & Science Company, Tehran. (In Persian)
- Nabizadeh, R., Naddafi, K., Saeedi, R., Mahvi, A., Vaezi, F. & Nazmara, K.Y.S., 2005, "Kinetic and equilibrium studies of Lead and Cadmium biosorption from aqueous solutions by *Sargassum* spp. Biomass", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2(3), 159-168.
- Nemr, A.E., 2009, "Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 132-141.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C. & O'Dwyer, T.F., 2008, "Heavy metal adsorbents prepared from themodification of cellulose", *Journal of Bioresource Technology*, 99(15), 6709-6724.
- Özer, D., Özer, A. & Dursun, G., 2008, "Investigation of zinc (II) adsorption on *Cladophora crispata* in a two-staged reactor", *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*, 75(5), 410-416.
- Saki, P., Mafi Gholami, R. & Takdastan, A., 2013, "Removal of cadmium from industrial wastewater by steel slag", *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 5(1), 23-33.
- Shams Khorramabadi, Gh., Darvishi Cheshmeh Soltani, R. & Jorfi, S., 2010, "Cd(II) adsorption using waste sludge from a municipal wastewater treatment system", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 21 No. 1(73), 57-62. (In Persian).
- Siva Kumar, N., Woo, H.S. & Min, K., 2012, "Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94(0), 125-132.
- Sreejalekshmi, K.G., Krishnan, K.A. & Anirudhan, T.S., 2002, "Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies", *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1506-1513.