

## توانایی کمپوزیت پلی اکریلیک اسید- بنتونیت در حذف سرب از محلول‌های آبی در شرایط بسته و ستون

معصومه خمسه‌مه‌بادی، مهران شیروانی\* و محمدرضا مصدقی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۲)

### چکیده

کمبود آب و کاهش کیفیت منابع آب نیاز به یافتن راه‌حلهایی مناسب برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی را تشدید کرده است. فلزات سنگین که توسط فعالیت‌های شهری و صنعتی تولید می‌شوند جزء مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در آب‌های طبیعی و فاضلاب‌ها هستند. روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها مانند فلزات سنگین از آب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی توسعه یافته‌اند که در این میان فرایند جذب به‌عنوان یک روش کارا و اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. رس‌ها و پلیمرها به‌دلیل سازگاری با محیط زیست، فراوانی در طبیعت، هزینه کم و سطح ویژه زیاد در حال حاضر به‌طور گسترده‌ای برای جذب فلزات سنگین به‌کار می‌روند. در صورتی که این جاذب‌ها به‌صورت هیبرید استفاده شوند، برخی محدودیت‌های فیزیکی- شیمیایی آنها برطرف می‌شود. در این پژوهش، رفتار کمپوزیت پلی اکریلیک اسید- بنتونیت در مقایسه با بنتونیت طبیعی برای جذب سرب در شرایط بسته و ستون با بستر ثابت آزمایش و تأثیر pH بر آن بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها در سیستم بسته نشان داد مدل لانگمویر بر داده‌های تعادلی جذب سرب به‌خوبی برازش می‌یابد. میزان جذب سرب با افزایش pH، افزایش یافت و بیشترین ظرفیت جذب سرب در  $pH=4$ ، برابر  $83/29$  میلی‌گرم بر گرم و در  $pH=6$ ، برابر  $103/3$  میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده و محاسبه شاخص‌های پالایش و جذب شامل میانگین غلظت خروجی نسبی، درصد جذب نسبی، درصد سرب انتقال‌یافته و ضریب پالایش از روی منحنی‌های رخنه برای جاذب‌ها در سیستم ستون با بستر ثابت، نیز نشان داد که کمپوزیت پلی اکریلیک اسید- بنتونیت دارای ظرفیت جذب بیشتری برای سرب بوده و با افزایش pH، سرب بیشتری از محلول‌ها حذف شده است.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب، جاذب، هیبرید پلیمر- رس، جذب، فلزات سنگین

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: shirvani@cc.iut.ac.ir

## مقدمه

رشد صنعت و فناوری در دهه‌های اخیر پیامدهای زیست محیطی زیادی به همراه داشته است. ورود آلاینده‌های معدنی و آلی حاصل از فعالیت‌های صنعتی، معدن‌کاوی و کشاورزی به اکوسیستم‌ها و محیط‌های آبی موجب بروز سمیت برای گیاهان، جانوران و انسان شده است. از جمله آلاینده‌های زیست‌محیطی خطرناک می‌توان به فلزات سنگین مانند سرب اشاره کرد. سرب یک آلاینده ماندگار است که آثار زیانباری بر سلامت گیاهان، جانوران و انسان‌ها وارد می‌سازد. این فلز از طریق بلع، استنشاق ذرات معلق و نوشیدن آب‌های آلوده وارد بدن انسان می‌شود (۵). از علائم عمده مسمومیت با سرب می‌توان به کاهش قدرت یادگیری و حافظه در کودکان، تشنج، زیاد شدن دفع ادرار، عوارض گوارشی، ضعف و سستی، عوارض مغزی و در نهایت مرگ اشاره کرد (۶).

با توجه به اینکه منابع آبی اعم از سطحی و زیرزمینی در معرض آلودگی ناشی از فلزات سنگین قرار دارند و نظر به اینکه برخی روش‌های متداول تصفیه آب دارای کارایی ناقص و یا هزینه زیاد هستند، لزوم توسعه روش‌های تصفیه جدید و کارآمدتر برای این هدف احساس می‌شود. روش‌های مختلفی مانند رسوب‌دهی شیمیایی، اسمز معکوس، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی و استفاده از فناوری غشایی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است، اما بیشتر این روش‌ها معایبی همچون نیاز مداوم به مواد شیمیایی، هزینه زیاد، گزینش‌پذیری کم، تولید لجن سمی و حذف ناقص فلزات دارند (۶). جذب به عنوان یک فرایند بسیار مؤثر و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی محسوب می‌شود (۹ و ۱۱). تاکنون انواع مختلفی از جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده شده‌اند. کربن فعال مهم‌ترین جاذب استفاده شده در صنعت تصفیه آب و پساب است. با وجود این، کربن فعال ماده گران‌قیمتی است و پژوهش‌های زیادی برای یافتن جاذب‌های ارزان‌قیمت و با ظرفیت زیاد برای حذف

آلاینده‌ها در فرایندهای تصفیه فاضلاب در مقیاس بزرگ انجام گرفته است. موادی مانند کانی‌های رسی و مواد زیستی که به‌طور گسترده قابل دسترس و ارزان هستند، از این جمله‌اند (۵، ۱۸ و ۲۰).

جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط ترکیبات مختلف معدنی و آلی عمدتاً در سیستم‌های بسته بررسی شده است (۱ و ۲۲). با وجود این، انجام پژوهش‌های ستونی در شرایط غیرتعادلی نیز از نظر کاربردی اهمیت فراوان دارد. پژوهش‌های مربوط به جذب فلزات در سیستم‌های ستونی طی دهه‌های اخیر توجه زیادی را به‌خود معطوف داشته‌اند. به‌عنوان نمونه، سیستم‌های ستونی با بستر ثابت تاکنون در پژوهش‌هایی مانند حذف جیوه از آب به‌وسیله زئولیت (۲۳)، حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی توسط شن، خاک و مواد آلی (۲۲)، جذب زیستی نیکل توسط جلبک قهوه‌ای پروتونه شده *Cystoseira indica* (۱۶)، حذف فلزات سنگین سرب و مس توسط زئولیت پوشش داده شده با اکسید منیزیم (۱۳) و حذف منگنز از محیط‌های آبی با استفاده از ماسه (۱۷) به‌کار گرفته شده است.

جاذب‌های هیبرید متشکل از ترکیبات عامل‌دار آلی و معدنی مانند کمپوزیت‌های پلیمر-رس از جمله گزینه‌های مناسب و ارزان‌قیمت برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی هستند (۵). پلیمرها، به‌دلیل داشتن گروه‌های عامل متعدد و سطح ویژه زیاد، دارای ویژگی‌های مناسب برای کاربردهای مختلف صنعتی و کشاورزی هستند، اما معمولاً استحکام و پایداری فیزیکی مناسبی برای کاربردهای عملی ندارند. به همین دلیل، مواد معدنی به‌عنوان استحکام‌دهنده با مواد پلیمری ترکیب شده و ویژگی‌های فیزیکی آنها را بهبود می‌بخشند (۵). این ترکیبات که مواد کمپوزیت نامیده می‌شوند، جامداتی هستند که از ترکیب دو یا چند ماده ساده شامل یک فاز پیوسته مانند پلیمر و یک فاز پراکنده مانند الیاف شیشه، ذرات کربن، پودر سیلیکا و کانی‌های رسی تشکیل می‌شوند (۲). به عنوان مثال، کامپوزیت‌های پلی‌وینیل پیریدینیوم با بنتونیت و

## مواد و روش‌ها

### آماده‌سازی کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت

بتونیت طبیعی از معدن مهرجان تهیه و پس از آسیاب کردن از الک با مش ۲۷۰ (۰/۰۵ میلی‌متر) عبور داده شد. پلیمر پلی‌اکریلیک اسید (سیگما-آلدریج) برای ساختن کمپوزیت‌های رس-پلیمر استفاده شد. ابتدا رس بتونیت با استفاده از سورفکتانت کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیوم (CTA) اصلاح شد (۲۴). این کار به منظور افزایش فاصله لایه‌های رس و آماده‌سازی آن برای ورود پلیمر به فضای بین لایه‌ای انجام گرفت. سپس ۱۰ گرم از رس اصلاح شده در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفات با pH برابر چهار پراکنده شده، در دمای چهار درجه سانتی‌گراد سرد و به مدت ۱۰ دقیقه اولتراسوند شد (۲۴). سپس، ۱۵۸ گرم بر لیتر از محلول پلی‌اکریلیک اسید (محلول آبی ۴۰ درصد، وزن مولکولی ۴۵۰۰) به فلاسک واکنش افزوده شده و اولتراسوند به مدت ۳۰ دقیقه در دمای چهار درجه سانتی‌گراد ادامه یافت. در نهایت، سوسپانسیون حاصل سانتریفیوژ شده و ماده جامد آن در آن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. کمپوزیت خشک شده در آزمایش‌های جذب سرب مدنظر استفاده شد (۳).

### آزمایش‌های جذب در سیستم بسته

همدماهای جذب سرب به‌وسیله رس بتونیت و کمپوزیت بتونیت پلیمر با استفاده از روش جذب ناپیوسته تعیین شد. در این روش ۰/۲ گرم از هر جذب، در سه تکرار، با ۳۰ میلی‌لیتر محلول زمینه ۰/۰۱ مولار  $\text{CaCl}_2$  حاوی سرب با غلظت‌های اولیه ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر (ساخته شده از نمک  $\text{PbCl}_2$ ) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده شد. پس از تعادل، سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده و محلول رویی در ظروف پلاستیکی جمع‌آوری شد. مقدار فلز جذب شده توسط هر نمونه از تفاوت بین غلظت اولیه و غلظت نهایی سرب

پلی‌اکریل آمید با سیلیکا برای جذب کروم استفاده شده‌اند (۱۵) و (۲۱). لیو و همکاران (۱۹) نیز کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید و رس آتاپولگیت را به‌عنوان جاذب یون‌های سرب به‌کار بردند. یولوسوی و شیمشک کمپوزیت بتونیت و زئولیت با پلی‌اکریل آمید را به‌عنوان جاذب بسیار مناسبی برای حذف سرب از محلول‌های آبی معرفی کردند (۲۶).

پلی‌اکریلیک اسید یک پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر است که دارای کاربردهای متعدد صنعتی است و می‌تواند به‌عنوان جاذب فوق‌العاده برای یون‌های فلزی در تصفیه آب استفاده شود. اما عدم استحکام فیزیکی این پلیمر کاربرد آن را به‌عنوان یک جاذب محدود می‌کند. برای رفع این مشکل می‌توان از ترکیبات هیبرید این پلیمر و رس‌ها استفاده کرد. رس‌ها خود با داشتن استحکام ساختاری، سطح ویژه زیاد و بار سطحی، ظرفیت قابل توجهی برای جذب گونه‌های شیمیایی مختلف دارند. با ترکیب رس‌ها و پلی‌اکریلیک اسید در قالب مواد کمپوزیت می‌توان از آنها به‌عنوان جاذب‌های مناسبی برای حذف آلاینده‌ها از آب استفاده کرد. برای نمونه، وانگ و همکاران جذب مس را از محیط‌های آبی توسط کمپوزیت کیتوزان-g-پلی‌اکریلیک اسید-آتاپولگیت بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که مقدار جذب مس توسط این کمپوزیت سریع و بیش از ۹۰ درصد بود و حداکثر ظرفیت جذب برای مس در ۱۵ دقیقه اول رخ داد (۲۸).

در این پژوهش از کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت برای حذف سرب از محلول‌های آبی در سیستم‌های بسته و ستونی استفاده شد. همچنین، با توجه به اینکه pH به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی مطرح بوده و بر بار سطحی کانی‌ها و همچنین شیمی فلزات سنگین در محلول مانند واکنش‌های هیدرولیز، کمپلکس شدن و رسوب و در نهایت برهم‌کنش فلز سنگین با کانی نیز تأثیرگذار است (۷ و ۸)، آزمایش‌های جذب در دو pH چهار و شش در دو سیستم بسته و ستون با بستر ثابت انجام شد.

پریستالتیک و با دبی ۵/۵ میلی لیتر در دقیقه به درون ستون‌ها پمپ شد. به منظور تعیین اثر pH بر جذب سرب در سیستم ناپیوسته، آزمایش در دو pH برابر چهار و شش انجام شد. نمونه‌های محلول در طول آزمایش‌های جذب در فواصل زمانی منظمی جمع‌آوری شده و غلظت یون سرب در محلول‌ها به وسیله دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی اندازه‌گیری شد. سپس، منحنی‌های رخنه (BTCs) به صورت غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) در برابر تعداد حجم آب منفذی (PV) توسط نرم‌افزار Excel رسم و سطح زیر منحنی‌ها برای هر یک از جاذب‌ها با استفاده از نرم‌افزار MATLAB محاسبه شد (۲۴). حجم آب منفذی (PV) از فرمول زیر محاسبه شد:

$$PV = \theta_s V_t \quad (2)$$

که در آن  $V_t$  و  $\theta_s$  به ترتیب حجم کل ستون و درصد رطوبت اشباع است.

#### محاسبه شاخص‌های مختلف پالایش و جذب سرب در آزمایش ستونی

بر اساس داده‌های منحنی رخنه و منحنی ورودی، شاخص‌های مختلف پالایش و جذب شامل  $C_{e(av)}$ ،  $S_R$ ،  $T_R$  و  $\lambda_f$  که به ترتیب بیانگر میانگین غلظت خروجی نسبی، کارایی نسبی جذب، درصد سرب انتقال یافته و ضریب پالایش جاذب‌ها هستند، محاسبه شد. میانگین غلظت خروجی نسبی یا  $C_{e(av)}$  از ستون خاک، با تقسیم سطح زیر منحنی رخنه بر کل حجم آب خروجی به دست آمد (۲۹):

$$C_{e(av)} = \frac{\int_0^{V_{max}} (C - C_b) dV}{V_{max}} \quad (3)$$

که در این معادله  $V_{max}$  کل حجم محلول خروجی در طول آزمایش برحسب  $C_b$  mL میانگین غلظت سرب در محلول زمینه پیش از شروع آزمایش و  $C - C_b$  اختلاف بین غلظت سرب در محلول خروجی و میانگین غلظت سرب در محلول زمینه ستون پیش از شروع آزمایش است.

شاخص  $S_R$  بیانگر مقدار سربی است که در ستون تحت تأثیر

موجود در هر محلول محاسبه شد. برای هر سطح، یک نمونه شاهد بدون جاذب نیز در نظر گرفته شد. غلظت فلز در محلول‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی پریکین‌المر ۲۰۰ تعیین شد. مقدار سرب جذب شده در واحد جرم جاذب از رابطه زیر محاسبه شد:

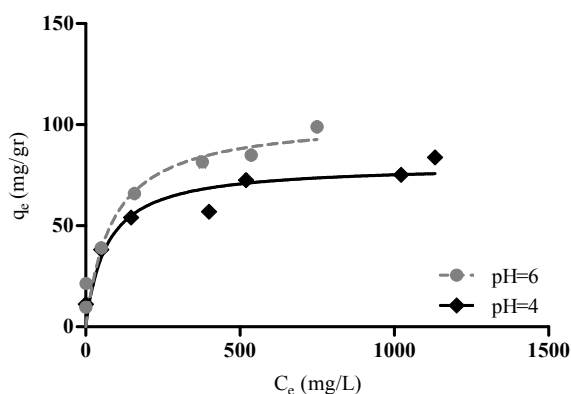
$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

که در این معادله  $Q_e$  مقدار سرب جذب شده به ازای واحد جرم جاذب ( $mg/g$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی سرب ( $mg/L$ )،  $C_0$  غلظت اولیه سرب ( $mg/L$ )،  $V$  حجم محلول (mL) و  $m$  جرم جاذب (g) است (۱۲). به منظور تعیین اثر pH بر جذب سرب در سیستم بسته، آزمایش در دو pH چهار و شش انجام شد. در نهایت، مدل‌های لانگمویر با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی و به کمک نرم‌افزار Graphpad Prism (V.5.0) بر داده‌های جذب سرب برازش داده شد.

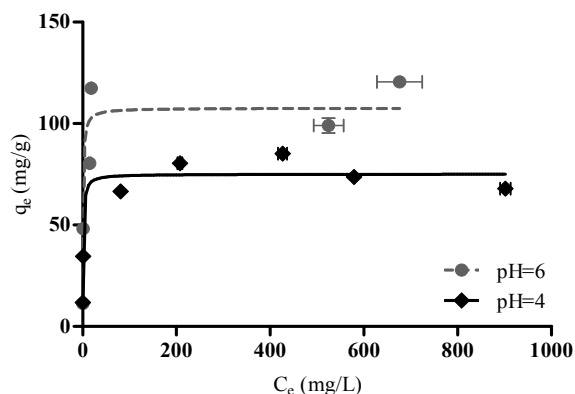
#### آزمایش‌های جذب سرب در سیستم ستون با بستر ثابت

برای حذف سرب از محلول در سیستم پیوسته، ستون‌هایی از جنس تفلون با ارتفاع ۴ سانتی‌متر و قطر ۲/۵ سانتی‌متر به عنوان رآکتوری با بستر ثابت استفاده شد. از نسبت جرمی دو درصد جاذب و ۹۸ درصد شن برای پرکردن ستون‌ها استفاده شد. در هر ستون، مقدار مشخصی از مخلوط شن کوارتزی و پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت ریخته شد. به منظور انتقال محلول حاوی سرب از مخزن ذخیره به ستون، از پمپ پریستالتیک و شلنگ‌های پلاستیکی استفاده شد. جریان عبوری از ستون برابر با ضریب آبگذری ستون در نظر گرفته شد، بنابراین بار آبی وجود نداشت. محلول خروجی از انتهای ستون جمع‌آوری می‌شد. پیش از شروع آزمایش، برای کاهش خطاهای احتمالی ناشی از وجود گردوغبار در بستر، ابتدا به مدت ۳۰ ثانیه آب مقطر به درون ستون پمپاژ شد. pH محلول حاوی یون سرب با افزودن محلول اسید نیتریک ۰/۱ مولار در مقادیر چهار یا شش تنظیم شد.

محلول زمینه ۰/۱ مولار  $CaCl_2$  حاوی یون سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت یک جریان آهسته به وسیله پمپ



(ب)



(الف)

شکل ۱. همدمای جذب سرب به وسیله: الف) بتونیت طبیعی و ب) هیبرید پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت برآزش یافته با مدل لانگمویر در pH=۴ و pH=۶

میانگین غلظت خروجی سرب برحسب میلی‌گرم بر لیتر و Z طول ستون آزمایشی برحسب متر است.

برای ارزیابی مناسب بودن مدل‌ها در برآزش بر داده‌های جذب سرب از ضریب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد استفاده شد. معادله خطای استاندارد به شرح زیر است:

$$SE = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (۸)$$

که در آن SE خطای استاندارد، n تعداد کل نمونه و S انحراف معیار نمونه است.

## نتایج و بحث

### جذب سرب در سیستم بسته

به منظور بررسی کارایی جاذب‌های بتونیت طبیعی و کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت، همدماهای جذب سرب در pH=۴ و pH=۶ بررسی شد. داده‌های آزمایش به همراه مدل های لانگمویر برآزش داده شده بر آنها در شکل ۱ نشان داده شده است. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد مربوط به مدل لانگمویر برآزش یافته بر داده‌های جذب سرب به وسیله جاذب‌ها در pHهای چهار و شش نیز در جدول ۱ ارائه شده است.

فرایندهای جذب و گیرافتادن قرار می‌گیرد. برای تعیین این شاخص، سطح بین منحنی ورودی ( $C_0$ ) و منحنی رخنه ( $C-C_b$ ) بر سطح زیر منحنی ورودی تقسیم شد (۲۹):

$$S_R = \frac{\int_0^{V_{max}} [C_0 - (C - C_b)] dV}{\int_0^{V_{max}} C_0 dV} \times 100 \quad (۴)$$

درصد سرب انتقال یافته ( $T_R$ ) عبارت است از درصدی از سرب محلول که در طول آزمایش از ستون خارج شده است. برای محاسبه  $T_R$ ، سطح زیر منحنی رخنه ( $C-C_b$ ) به سطح زیر منحنی محلول ورودی سرب تقسیم شد (۲۷):

$$T_R = \frac{\int_0^{V_{max}} (C - C_b) dV}{\int_0^{V_{max}} C_0 dV} \times 100 \quad (۵)$$

به عبارتی دیگر،  $T_R$  از فرمول زیر نیز محاسبه می‌شود:

$$T_R = 100 - S_R \quad (۶)$$

ضریب پلایش ( $\lambda_f, m^{-1}$ ) نیز از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\lambda_f = \ln \left( \frac{C_{0(av)}}{C_{e(av)}} \right) \times \frac{1}{Z} \quad (۷)$$

که در آن  $C_{e(av)}$  و  $C_{0(av)}$  به ترتیب میانگین غلظت ورودی و

جدول ۱. مقادیر پارامترهای برازش، ضرایب تبیین و خطای استاندارد حاصل از برازش مدل همدمای جذب لانگمویر در  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=6$

SE	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	جاذب/پارامتر	pH
۶/۳۴۱	۰/۹۴۱***	۱/۰۱۵	۷۵/۱۰	بتنویت	۴
۵/۵۲۳	۰/۹۶۶***	۰/۰۱۴	۸۳/۲۹	پلی اکریلیک اسید- بتنویت	
۱۳/۰۹۰	۰/۸۹۶***	۱/۲۸	۱۰۲/۳۰	بتنویت	۶
۹/۲۸۴	۰/۹۲۲***	۰/۰۱۱	۱۰۳/۳۰	پلی اکریلیک اسید- بتنویت	

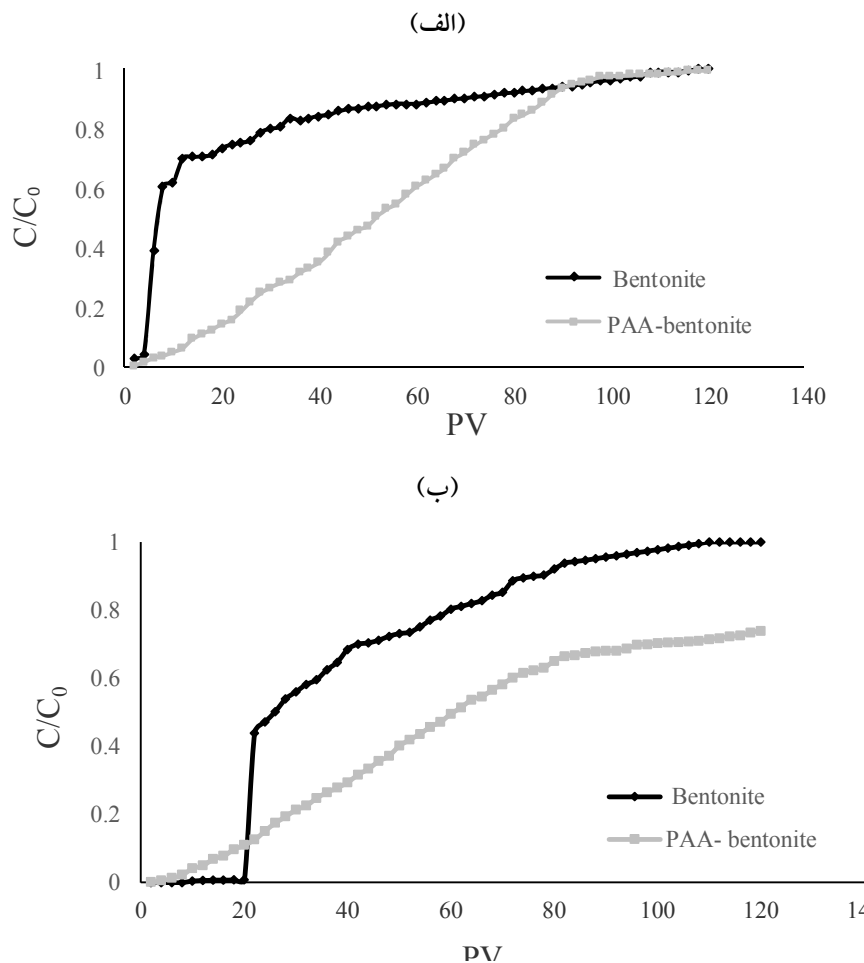
\*\*\*: معنی دار در سطح اطمینان آماری ۰/۱ درصد

مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲ منحنی‌های رخنه برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف نشان داده شده است. در جدول ۲ نیز مقادیر شاخص‌های جذب و پالایش  $S_R$ ،  $C_{e(av)}$ ،  $\lambda_f$  و  $T_R$  برای ستون‌های حاوی جاذب ارائه شده است. مقادیر شاخص  $C_{e(av)}$  برای بتنویت طبیعی در  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=6$  به ترتیب برابر با ۰/۷۱۵ و ۰/۸۳۰ بود. مقادیر همین شاخص برای پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت در  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=6$  به ترتیب برابر ۰/۶۶۲ و ۰/۸۱۳ بود، که نشان‌دهنده کارایی بیشتر کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت در جذب سرب در هر دو  $\text{pH}$  مورد بررسی است. شاخص  $S_R$  یا کارایی نسبی جذب برای بتنویت طبیعی در  $\text{pH}=6$  برابر با ۰/۹۹۱ و در  $\text{pH}=4$  برابر با ۰/۹۹۰ محاسبه شد (جدول ۲). مقادیر این شاخص برای جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت در  $\text{pH}=6$  و  $\text{pH}=4$  به ترتیب برابر ۰/۹۹۳ و ۰/۹۹۱ بود.

بیشینه درصد سرب انتقال‌یافته از ستون ( $T_R$ ) برای جاذب بتنویت طبیعی در هر دو  $\text{pH}$  برابر ۰/۰۰۹ محاسبه شد. مقادیر این شاخص برای جاذب پلی‌اکریلیک اسید در  $\text{pH}=6$  و  $\text{pH}=4$  به ترتیب برابر ۰/۰۰۷ و ۰/۰۰۹ تعیین شد. هرچه مقدار  $T_R$  کمتر باشد، میزان سرب خارج شده از ستون کمتر و به عبارتی سرب جذب شده توسط جاذب، بیشتر است. بنابراین، جاذب پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت در  $\text{pH}=6$  کارایی بیشتری در جذب سرب نسبت به بتنویت طبیعی دارد، اما در  $\text{pH}=4$  تفاوت چندانی بین دو جاذب از نظر این شاخص وجود ندارد. شاخص  $\lambda_f$  یا ضریب پالایش نیز برای بتنویت طبیعی در  $\text{pH}=6$

در  $\text{pH}$ های چهار و شش، داده‌های جذب سرب به وسیله بتنویت طبیعی و کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت برازش مناسبی را با مدل لانگمویر نشان داد ( $R^2=0/84-0/98$ ). مقادیر حداکثر جذب سرب ( $q_{max}$ ) به دست آمده از مدل لانگمویر توسط جاذب بتنویت طبیعی در  $\text{pH}=6$  برابر  $102/3 \text{ mg g}^{-1}$  و در  $\text{pH}=4$  برابر  $75/1 \text{ mg g}^{-1}$  بود که نشان‌دهنده جذب مطلوب‌تر سرب در  $\text{pH}$ های بیشتر است. در مورد جاذب پلی‌اکریلیک اسید بتنویت نیز همین روند دیده شد و با افزایش  $\text{pH}$  از چهار به شش، از  $83/3$  به  $103/3$  میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت (جدول ۱). کاهش رقابت پروتون با سرب در تشکیل کمپلکس درون‌کره‌ای با گروه‌های عامل رس و پلیمر، افزایش بار منفی سطحی و هیدرولیز و هسته‌زایی از عوامل جذب بیشتر سرب در  $\text{pH}=6$  نسبت به  $\text{pH}=4$  است (۱ و ۲۵). ثابت  $K_L$  مدل لانگمویر برای جذب سرب توسط بتنویت در هر دو  $\text{pH}$  مورد بررسی بزرگ‌تر از مقدار این شاخص برای جذب سرب توسط کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت بود (جدول ۱) که نشان‌دهنده تمایل بیشتر مکان‌های جذب بتنویت برای پیوند با سرب است.

**مقایسه کارایی جاذب‌ها در حذف سرب در سیستم ستون**  
به منظور بررسی حذف سرب از محلول در سیستم ستون با بستر ثابت، منحنی‌های رخنه (BTCs) برای جاذب‌های بتنویت و کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بتنویت ترسیم و



شکل ۲. منحنی‌های رخنه سرب ( $C/C_0$  در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب در: الف)  $pH=4$  و ب)  $pH=6$

جدول ۲. مقادیر شاخص‌های جذب و پالایش شامل میانگین غلظت خروجی نسبی ( $Ce(av)$ )، درصد جذب نسبی (SR)، درصد سرب انتقال‌یافته (TR) و ضریب پالایش ( $f_{\lambda}$ ) سرب برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف در pHهای چهار و شش

$f (m^{-1})\lambda$	TR	SR	$Ce(av)$	جاذب/پارامتر	pH
۱/۱۴۲	۰/۰۰۹	۰/۹۹۰	۰/۸۳۰	بنتونیت	۴
۱/۲۰۲	۰/۰۰۹	۰/۹۹۱	۰/۸۱۳	پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت	
۱/۱۶۳	۰/۰۰۹	۰/۹۹۱	۰/۷۱۵	بنتونیت	۶
۱/۲۵۴	۰/۰۰۷	۰/۹۹۳	۰/۶۶۲	پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت	

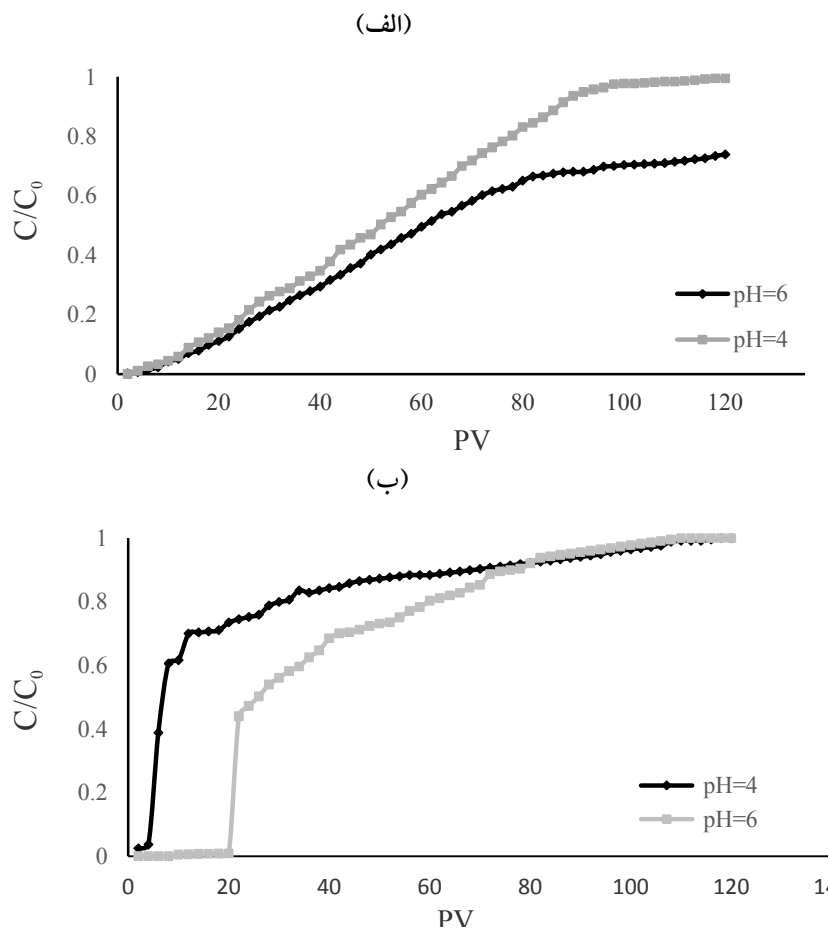
مقدار pH است.

در جدول ۳، مقادیر  $C/C_0$  (نسبت غلظت محلول خروجی به غلظت محلول ورودی) در حجم منفذی (PV) ۴۰، ۸۰ و ۱۲۰ برای ستون‌های حاوی بنتونیت طبیعی و کمپوزیت

برابر ۱/۱۴۲ و در  $pH=4$  برابر ۱/۱۶۳ بود (جدول ۲). این شاخص برای جاذب پلی‌اکریلیک اسید در  $pH=4$  و  $pH=6$  به ترتیب برابر ۱/۲۰۲ و ۱/۲۵۴ تعیین شد که نشان‌دهنده توانایی بیشتر جاذب کمپوزیت در حذف سرب از محلول در هر دو

جدول ۳. مقادیر غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) سرب در تعداد حجم آب منفذی (PV) برابر ۸۰، ۴۰ و ۱۲۰ برای ستون‌های حاوی جاذب‌های مختلف در pHهای چهار و شش

pH	جاذب	۴۰	۸۰	۱۲۰
۴	بنتونیت	۰/۹۹۲	۰/۹۵۶	۱/۰۰۰
۴	پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت	۰/۸۴۳	۰/۹۹۲	۱/۰۰۰
۶	بنتونیت	۰/۸۳۱	۰/۹۴۲	۱/۰۰۰
۶	پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت	۰/۶۸۵	۰/۹۲۰	۱/۰۰۰



شکل ۳. منحنی‌های رخنه سرب ( $C/C_0$  در برابر PV) برای ستون‌های حاوی جاذب:

الف) بنتونیت و ب) پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در pHهای چهار و شش

عبارت دیگر، نسبت غلظت محلول خروجی به غلظت محلول ورودی با افزایش PV، افزایش یافته و سرب بیشتری از ستون خارج شده است که بیانگر پرشدن مکان‌های جذب با عبور ممتد محلول از ستون‌ها است.

پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در دو pH چهار و شش در غلظت سرب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و با شدت جریان ۵/۵ میلی‌لیتر در دقیقه ارائه شده است. با افزایش PV، مقادیر  $C/C_0$  برای جاذب‌ها در هر دو pH=۴ و pH=۶ افزایش یافته است. به



سرب، جذب این فلز کاهش می‌یابد، اما با افزایش pH، به دلیل کاهش غلظت هیدروژن و کم شدن رقابت آن با سرب و همچنین افزایش بارهای منفی وابسته به pH روی سطح جاذب، جذب سرب افزایش می‌یابد (۴، ۱۰ و ۱۴). همچنین، پروتون زدایی گروه‌های عامل بتونیت و پلی‌اکریلیک اسید جذب شیمیایی سرب را که از طریق تشکیل پیوندهای داتیو انجام می‌گیرد، تسهیل می‌کند (۲۷). همچنین، در pHهای بالاتر به علت پروتون زدایی و افزایش بار منفی سطوح، سرب بیشتری روی سطوح جذب می‌شود. این نتایج با نتایج ال‌کامش در مورد جذب یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $Si^{2+}$  به وسیله ژئولیت در سیستم بسته و ستون با بستر ثابت همخوانی دارد که نشان دادند جذب این یون‌ها با افزایش pH، افزایش می‌یابد (۱۰). ویلار و همکاران نیز با بررسی جذب زیستی سرب به وسیله نوعی جلبک و اثر pH بر جذب آن نشان دادند که با افزایش pH سرب بیشتری از محلول جذب می‌شود (۲۷).

### نتیجه‌گیری

نتایج آزمایش‌های جذب سرب در سیستم بسته نشان داد مدل لانگمویر در دو pH چهار و شش برازش مناسبی را بر داده‌های جذب سرب به وسیله جاذب‌های بتونیت و کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت دارد. مقایسه جاذب‌ها در هریک از pHهای چهار و شش نشان داد که جاذب پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت نسبت به بتونیت طبیعی ظرفیت بیشتری برای جذب سرب داشته و با افزایش pH میزان جذب سرب برای تمامی جاذب‌ها افزایش یافت. بر اساس آزمایش‌های ستونی با بستر ثابت و مقایسه منحنی‌های رخنه و شاخص‌های جذب و پالایش استخراج شده از آنها می‌توان نتیجه گرفت که در pH=۶ نسبت به pH=۴ سرب بیشتری از محلول‌های آبی حذف شده و منحنی‌های رخنه در این pH دارای شیب ملایم‌تری بودند. به‌طور کلی با بررسی آزمایش‌های انجام شده در سیستم ستون با بستر ثابت می‌توان دریافت که میزان سرب حذف شده از محلول‌های آبی در pH=۶ بیشتر است. با بررسی شاخص

اثر pH محلول بر جذب سرب در سیستم ستون جدول ۲ مقادیر شاخص‌های  $T_R$ ،  $S_R$ ،  $C_{e(av)}$  و  $\lambda_f$  برای ستون‌های دارای جاذب‌های مختلف را در pH چهار و شش نشان می‌دهد. با مقایسه شاخص‌های جذب و پالایش  $T_R$ ،  $S_R$ ،  $C_{e(av)}$  و  $\lambda_f$  می‌توان نتیجه گرفت که در pH=۶ سرب بیشتری در ستون‌ها جذب می‌شود. برای نمونه، میانگین غلظت خروجی نسبی  $C_{e(av)}$  در pH=۶ برای بتونیت طبیعی برابر ۰/۷۱۵ بود در حالی که این شاخص در pH=۴ برابر ۰/۸۳۰ بود. این نتیجه نشان دهنده جذب بیشتر سرب در pHهای بالاتر است زیرا هرچه مقدار  $C_{e(av)}$  کمتر باشد، میزان جذب آلاینده توسط جاذب بیشتر است. همچنین ضریب پالایش ( $\lambda_f$ ) و کارایی نسبی جذب ( $S_R$ ) برای بتونیت در pH=۶ بیشترین مقدار را داشتند. مقادیر این دو شاخص در pH=۶ برای جاذب مذکور به ترتیب برابر ۰/۱۶۳ و ۰/۹۹۱ و در pH=۴ به ترتیب برابر ۰/۱۴۲ و ۰/۹۹۰ بود. هرچه مقدار  $\lambda_f$  و  $S_R$  بیشتر باشد میزان جذب بیشتر است. شاخص درصد سرب عبوری ( $T_R$ ) برای جاذب‌های مختلف نیز در pH=۶ کمتر بود. مقادیر بالا نشان‌دهنده جذب بیشتر سرب به وسیله جاذب‌ها در pH=۶ است که با نتایج آزمایش‌ها در سیستم بسته همخوانی دارد. هان و همکاران نیز جذب زیستی سرب و مس را در بسترهای ستونی پرشده با کاه و کلش مورد بررسی قرار داده و دریافتند که با افزایش pH میزان سرب و مس بیشتری از محلول‌های آبی حذف شد (۱۴).

با توجه به شکل ۳، منحنی‌های رخنه جاذب‌ها در pH=۶ شیب ملایم‌تری دارند و  $C/C_0$  در آنها در pHهای یکسان نسبت به شرایط مشابه در pH=۴ کوچک‌تر هستند که نشان می‌دهد این جاذب‌ها ظرفیت جذب سرب بیشتری در pH=۶ دارند. ظرفیت و تمایل بیشتر کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بتونیت به جذب سرب در pHهای بیشتر (pH=۶) را می‌توان به پروتون زدایی بیشتر گروه‌های عامل کربوکسیل موجود در کمپوزیت نسبت داد که از گروه‌های عامل آب‌دوست است و تمایل زیادی به جذب سرب و تشکیل کمپلکس با آن دارد. به عبارت دیگر، در pHهای اسیدی به دلیل فراوانی پروتون و رقابت آن با

مقایسه با بتونیت طبیعی جاذب به نسبت مناسب تری برای حذف سرب است.

های جذب و پالایش  $\lambda_F$ ،  $T_R$ ،  $S_R$ ،  $C_{e(av)}$  استخراج شده از منحنی های رخنه در شرایط مختلف آزمایشگاهی، می توان نتیجه گرفت که کمپوزیت پلی اکریلیک اسید- بتونیت در مجموع در

### منابع مورد استفاده

1. Akar, T., and S. Tunali. 2006. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology* 97(15): 1780-1787.
2. Anirudhan, T. S. and M. Ramachandran. 2008. Synthesis and characterization of amidoximated polyacrylonitrile/organobentonite composite for Cu(II), Zn(II), and Cd(II) adsorption from aqueous solutions and industry wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry* 47: 6175-6184.
3. Chen, H., and A. Q. Wang. 2007. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 307: 309-316.
4. Chisholm-Brause, C. J., P. A. O'Day, G. E. Brown and G. A. Parks. 1990. Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from X-ray absorption spectroscopy. *Nature* 348: 528-530.
5. Cooney, D. O. 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment, Lewis Publishes, Boca Raton.
6. Crini, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30: 38-70.
7. Cussler, E. L. 1997. Diffusion: Mass transport in Fluid Systems, Cambridge University Press, New York.
8. Dinu, M. V. and E. S. Dragan. 2010. Evaluation of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal* 160: 157-163.
9. Dubey, S. S. and R. K. Gupta. 2005. Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 41: 21-28.
10. El-Kamash, A. M. 2008. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials* 151: 432-445.
11. Essington, M. E. 2004. Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. CRC Press, Boca Raton, Florida.
12. Giles, C., T. MacEwan, S. Nakhwa and D. Smith. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* 3: 3973-3993.
13. Greenland, D. J. 1963. Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite. *Journal of Colloid Science* 18: 647-649.
14. Han, R., J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi and H. Liu. 2006. Biosorption of Copper (II) and Lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 133(1-3): 262-268.
15. Karimi, M., A. Shojaei, A. Nematollahzadeh and M. J. Abdekhodaie. 2012. Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica-polyacrylamide microspheres composite. *Chemical Engineering Journal* 210: 280-288.
16. Keshtkar, A. R., H. Dastebashi, M. Ghasemi Torkabad and M. A. Moosavian. 2014. Investigation of effect of influent concentration and flow rate on Nickel biosorption using protonated cystoseira indica brown alga in a packed bed column and modeling the experimental data. *Iranian Journal of Health and Environment* 6(4): 418-430. (In Farsi).
17. Kiani, H., S. Shamohammadi and M. Hadi. 2013. Study of breakthrough curves for column of bed to remove Manganese from aqueous solution by the windy sand of Sistan Plain. *Journal of Environmental Studies* 65: 21-30. (In Farsi).
18. Koswojo, R., R. P. Utomo, Y. Ju, A. Ayucitra, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso and S. Ismadji. 2010. Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pakistan. *Applied Clay Science* 48: 81-86.
19. Liu, P., L. Jiang, L. Zhu and A. Wang. 2014. Novel approach for attapulgite/poly(acrylic acid) (ATP/PAA) nanocompositemicrogels as selective adsorbent for Pb(II) Ion. *Reactive and Functional Polymers* 74: 72-80.
20. Mak, S. and D. Chen. 2004. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes and Pigments* 61: 93-98.
21. Mansria, A., K. I. Benabadi, J. Desbrières and J. François. 2009. Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts. *Desalination* 245: 95-107.
22. Mohammadi, M., A. Fotovat and G. Haghnia. 2010. Heavy metals removal from industrial wastewater by sand, soil and organic matter. *Water and Wastewater* 72: 71-88. (In Farsi).
23. Samadi, M. T., M. Salimi and M. H. Saghi. 2010. Comparison of granular activated carbon, natural clinoptilolite

- zeolite, and anthracite packed columns in removing mercury from drinking water. *Water and Wastewater* 72(4): 54-59. (In Farsi).
24. Shirsath, S. R., A. P. Hage, M. Zhou, S. H. Sonawane and M. Ashokkumar. 2011. Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-Fe Conanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water. *Desalination* 281: 429-437.
25. Sparks, D. L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*, Academic press, San Diego, California.
26. Ulusoy, U. and S. Şimşek. 2005. Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: effect of phytic acid immobilization. *Journal of Hazardous Materials* 127: 163-171.
27. Vilar, V. J. P., M. S. Botelho and R. Boaventura. 2008. Lead uptake by algae *Gelidium* and composite material particles in a packed bed column. *Chemical Engineering Journal* 144: 420-430.
28. Wang, X., Y. Zheng and A. Wang. 2009. Fast removal of Copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composites. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3): 970-977.
29. Zandsalimi S, M. Mosadeghi and A. Mahbobi. 2009. Fate of gram-negative bacteria released from different organic fertilizers in two Hamadan soils. *Journal of Crop Production and Processing* 12(46): 693-704. (In Farsi).

## Removal of Lead from Aqueous Solutions by Polyacrylic Acid-Bentonite Composite: Batch and Column Studies

M. Khamseh Mahabadi, M. Shirvani\* and M. R. Mosaddeghi<sup>1</sup>

(Received: June 13-2016; Accepted: November 13-2017)

### Abstract

Shortage of water resources and deterioration of water quality have urged the need to develop new technologies for the removal of contaminants from water. Heavy metals produced by municipal and industrial activities are among the most toxic contaminants present in the natural and waste waters. Different methods have been developed for the elimination of heavy metals from water resources and industrial waste waters. Adsorption is an effective and economic method for the water purification purposes. Nowadays, clays and natural polymers have been widely used as the adsorbents for heavy metals, due to their eco-friendly nature, natural abundance, low cost and high specific surface area. If these adsorbents are used as a hybrid material, some of their physical and chemical restrictions would be alleviated. In this study, polyacrylic acid–bentonite hybrids and natural bentonite were compared in terms of Pb adsorption in the batch and fixed-bed column systems. Besides, the effect of pH on Pb retention was investigated in both systems. The results of the batch studies showed that Langmuir and Freundlich isotherm models were appropriate in equilibrium Pb sorption data. Pb sorption by the sorbents was increased with the rise in solution of pH from 4 to 6, showing the greatest Pb sorption capacity at pH values of 4 ( $83.29 \text{ mg g}^{-1}$ ) and 6 ( $103.3 \text{ mg g}^{-1}$ ). Different indices of filtration and adsorption, including average relative effluent concentration, relative adsorption index, relative transmitted index, and filtration coefficient, were calculated from the break-through curves, indicating that the polyacrylic acid-bentonite nanocomposite was superior in the Pb sorption, as compared to bentonite. Also, a higher pH value resulted in the greater Pb removal from the solutions.

**Keywords:** Water contamination, Sorbent, Clay-polymer hybrid, Adsorption, Heavy metals

---

1. Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

\*: Corresponding author, Email: shirvani@cc.iut.ac.ir