

## توانایی جذب نانوساختار پوسته تخم مرغ در کاهش غلظت سدیم از محیط آب و خاک

اکبر رسولی<sup>۱</sup>، علی بافکار<sup>\*</sup>

<sup>۱</sup>\*- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده علوم و مهندسی کشاورزی، دانشگاه رازی

\*alibafkar@yahoo.com: ایمیل نویسنده مسئول

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۰/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۱۲

### چکیده

با توجه به محدود بودن منابع آب در دسترس، استفاده از آب های شور می تواند ضمن حفاظت از منابع آبی، بخشی از کمبود آب را نیز جبران کند. در سال های اخیر نانوتکنولوژی به عنوان یکی از تکنولوژی های جذاب برای تصفیه آب ظاهر شده است. مزایای استفاده از مواد نانو شامل سطح زیاد، واکنش پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالای استفاده در تصفیه آب است. به این منظور این تحقیق، با هدف مطالعه تأثیر کاربرد ذرات نانوساختار پوسته تخم مرغ بر راندمان جذب سدیم به صورت سیستم ناپوسته انجام شد. اثر عواملی مانند pH، جرم جذب، زمان تماس، غلظت سدیم ورودی روی جذب سدیم مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که برای جذب مورد مطالعه زمان تعادل پس از ۳۰ دقیقه و حداکثر جذب سدیم در pH برابر ۵ به دست آمد. با افزایش جرم جذب از ۰/۳ تا ۰/۵ گرم راندمان حذف از ۸۳/۳۵ تا ۹۲/۷۵ درصد افزایش یافت، اما با افزایش میزان جذب از ۰/۵ تا ۱/۶ گرم راندمان جذب ثابت ماند. با افزایش غلظت سدیم محلول (۱۲۰-۵ میلی گرم بر لیتر)، راندمان حذف از ۸۹/۰۱ به ۶۸/۰۱ درصد کاهش پیدا نمود. از بین مدل های سنتتیک بکار رفته ایزوترم فروندلیچ (RMSE= ۰/۳۸ و R2=۰/۹۹) برای توصیف فرایند جذب مناسبتر بوده و مطابقت بیشتری با داده های آزمایشگاهی داشت.

### کلمات کلیدی

"راندمان حذف"، "سدیم"، "نانو ذرات"، "پوسته تخم مرغ"

## Ability of adsorbent nanostructure of eggshell in reducing sodium concentration from soil and water environment

Akbar Rasouli<sup>1</sup>, Ali Bafkar<sup>1\*</sup>

1- Razi University, Kermanshah, Iran

\*Email Address: alibafkar@yahoo.com

### Abstract

Due to the limited water resources available, the use of saline water can protect water resources and compensate for some of the water shortage. In recent years, nanotechnology has emerged as one of the most attractive technologies for water treatment. The advantages of using nanomaterials include high surface area, high reactivity, on-site fabrication and high potential for use in water treatment. For this purpose, this research was conducted to study the effect of the application of egg shell nanostructured particles on sodium adsorption efficiency as a discontinuous system. The effect of factors such as pH, adsorbent mass, contact time, input sodium concentration on sodium uptake was tested. The results showed that for the studied adsorbent the equilibrium time was obtained after 30 minutes and the maximum sodium uptake at pH was 5. With increasing the adsorbent mass from 0.3 to 0.5 g, the removal efficiency increased from 83.35 to 92.75%, but with increasing the adsorbent from 0.5 to 1.6 g, the adsorption efficiency remained constant. With increasing the concentration of dissolved sodium (5-120 mg / l), the removal efficiency decreased from 89.01 to 68.01%. Among the synthetic models used, the Freundlich isotherm (RMSE = 0.38 and R2 = 0.99) was more suitable for describing the adsorption process and was more consistent with laboratory data.

### Keywords

"Removal efficiency", "Sodium", "Nanoparticles", "Egg shell"

کادمیم در محدوده pH برابر ۵ و غلظت ۵ میلی گرم در لیتر، برابر ۲/۳۷ میلی گرم بر گرم و یون سرب در محدوده pH برابر ۴/۵ تا ۵ و غلظت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد (غفوریان، ۱۳۹۴ و دارائی، ۲۰۱۴). به بررسی کارایی غشاء پوسته تخم مرغ در جذب فنل از محلول های مائی پرداختند. نتایج نشان داد که مقادیر بهینه برای pH، مقدار غشاء، زمان تماس، دما و غلظت اولیه فنل به ترتیب ۳/۷۸، ۲/۶۳، ۳/۷۸، ۱۱۵/۵ دقیقه، ۲۰ درجه سانتیگراد و ۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد. (تبعیدیان، ۱۳۹۴) کارایی حذف نیترات با استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده و اصلاح نشده از محلول های آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی ها نشان داد بیشترین بازده حذف نیترات در زمان ۶۵ دقیقه توسط ژئولیت اصلاح شده با کمک کلرید روی در pH=۵ برابر ۷۸/۶۵ درصد و اصلاح شده با کمک فرسولفات در pH=۳ برابر ۸۰/۹۲ درصد مشاهده شد. فرآیند جذب توسط ژئولیت اصلاح شده با کمک کلریدروی از ایزوترم فروندلیچ و با کمک فرسولفات از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند. (سرنکام، ۲۰۱۳) کارایی جذب تفاله توت سفید برای حذف یون های کادمیم از محلول های آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که زمان تعادل پس از ۶۰ دقیقه و حداکثر جذب یون های کادمیم در pH=۶ به دست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد که از تفاله توت سفید طبیعی به عنوان یک جاذب مؤثر، مقرون به صرفه و قابل دسترس در حذف یون های کادمیم از محلول های آبی با استفاده از فرآیندهای جذب می توان استفاده کرد (Serencam, 2013). ال سعدای و عبدالوهاب (۲۰۱۴) حذف نیکل از محلول های آبی با استفاده از کربن فعال بدست آمده از پوسته دانه خرما آفریقایی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که حداکثر جذب نیکل به ترتیب ۴۰/۶۸، ۴۹/۱۵ و ۵۰/۶۸ درصد برای مواد خام، کربن نوع یک و کربن نوع دو در pH=۷ به دست آمد و درصد حذف نیکل با افزایش غلظت اولیه آن کاهش و با افزایش مقدار جاذب ها افزایش یافت. همچنین فرآیند جذب برای همه جاذب ها از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرد (El-Sadaawy, 2014). در تحقیقی دیگر حذف یون های سرب، کادمیم، مس و نقره را بوسیله نانو فیبرهای فسفری PAN مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم فروندلیچ برای حذف یون های سرب، مس و نقره و ایزوترم لانگمویر برای حذف کادمیم بهترین نتایج را نشان داد. مطابق نتایج در بین مدل های سینتیک استفاده شده نیز مدل هوو و همکاران بیشترین همبستگی را با داده های آزمایش داشت. همچنین نانو فیبرهای فسفری PAN بیشترین بازده حذف را در آزمایشات جذب و واجذب نشان داد (Zhao, 2015). در سال های اخیر نانوتکنولوژی به عنوان یکی از تکنولوژی های جاذب برای تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته است. مزایای استفاده از مواد نانو شامل سطح زیاد، واکنش پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالای استفاده در تصفیه آب است (Bhatnagar, 2010). به این منظور این تحقیق، با هدف مطالعه تأثیر کاربرد نانو ذرات پوسته تخم مرغ بر راندمان جذب سدیم به صورت سیستم ناپیوسته در گروه مهندسی آب دانشگاه رازی انجام شد. تأثیر پارامترهای مختلفی هم چون pH، جرم جاذب، غلظت اولیه سدیم و زمان تماس بر روی فرآیند جذب بوده است. همچنین، ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ و BET نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند.

افزایش جمعیت کره زمین و بهره برداری بی رویه از منابع برای تأمین نیازها، از جمله عواملی هستند که تأثیر خود را بر منابع آب به جا گذارده و از این رو مسائل مربوط به بحران و مدیریت آب از دیدگاه سازمان ملل پس از مشکل جمعیت به عنوان دومین مسأله مهم جهان شناخته شده است. از طرفی با توجه به اینکه افزایش منابع آب شیرین امکان پذیر نمی باشد، تنها راه موجود بهبود روش های استفاده از آب است. متخصصان امور آب بر این باورند که هرگاه نسبت جمعیت جهان به حجم آب تجدید شونده از مقدار معینی بیشتر شود فشار و تنش ناشی از کمبود آب اجتناب ناپذیر خواهد بود. در حال حاضر روش های متنوعی برای کاهش آلودگی های آب و خاک وجود دارد که از جمله می توان به روش هایی همچون فیلتراسیون، انعقادسازی، جذب سطحی، اکسیداسیون، تبادل یونی و ترسیب اشاره نمود (O'connell, 2008). اما بسیاری از این روش ها اغلب وقت گیر، دارای بهای بالا و کارایی کم هستند لذا فقط تعداد کمی از آنها برای بسیاری از آلاینده ها مورد قبول هستند. روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روش های معرفی شده است (Zhou, 2004). در این روش فلزات در سطح منافذ جاذب هایی که در واقع ترکیبات غیر قابل حل در آب می باشند جذب سطحی می شوند. در سال های اخیر استفاده از جاذب های ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. جاذب های ارزان قیمت، جاذب هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس می باشند و هزینه آماده سازی آن ها بسیار پایین می باشد. این جاذب ها عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت های صنعتی و بخصوص کشاورزی تهیه می شوند و بیشتر پایه سلولزی دارند (Bailey, 1999). استفاده از شلتوک، خاک اره، پوست پرتقال، پوست بادام و بادام زمینی، سبوس برنج و سبوس گندم و بسیاری مواد دیگر توسط محققین مختلف به عنوان جاذب گزارش شده است که کارایی خوبی را جهت جذب سطحی فلزات از خود نشان داده اند (O'connell, 2008) (گلستانی فر، ۲۰۱۳) حذف نیترات از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات آلومینا و تعیین ایزوترم های جذب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تماس، غلظت اولیه و pH کارایی حذف نیترات افزایش می یابد. مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف نیترات بر روی جاذب مورد استفاده در این تحقیق از معادله ایزوترمی لانگمیر پیروی می کند (گلستانی فر، ۲۰۱۳). اثر نانو ذرات دی اکسیدتیتانیوم به منظور جذب نیترات از محلول آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی ها نشان داد بیشینه ظرفیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم برای جذب نیترات در pH برابر با ۵، در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه می باشد. در شرایط بهینه pH و زمان تعادل مذکور، حداکثر مقدار جذب ۱/۸۲ میلی گرم بر گرم محاسبه شد (دیوبند، ۲۰۱۴). نتایج نشان داد که مدل هوو و همکاران داده های آزمایشگاهی را بهتر توصیف می کند. همچنین ایزوترم فروندلیچ  $R^2=0/99$  نسبت به لانگمویر  $R^2=0/91$  برای توصیف فرایند جذب مناسبتر بوده و مطابقت بیشتری با داده های آزمایشگاهی دارد (دیوبند، ۱۳۹۲) نانو جاذب جدید GH-92 با استفاده از اسفنج های خلیج فارس برای جداسازی سرب و کادمیم را مورد بررسی قرار دادند (غفوریان و همکاران، ۱۳۹۴). نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که این نوع اسفنج قادر است مقادیر مختلفی از یون های یاد شده را جذب نماید. بیشترین ظرفیت جذب مربوط به یون

## ۲- روش انجام تحقیق

برای رسیدن به اهداف این تحقیق، آزمایش‌ها در آزمایشگاه آبیاری گروه مهندسی آب پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه رازی کرمانشاه انجام گردید. برای آماده سازی ماده اولیه، پسماند پوسته تخم‌مرغ از صنایع غذایی و کارگاه‌های شیرینی‌پزی استان کرمانشاه تهیه گردید. این مواد در ابتدا در برابر آفتاب نسبتاً خشک و به وسیله آسیاب خانگی خرد شده و سپس برای تهیه مواد نانو متری جاذب‌ها از الک شماره ۲۰۰ عبور داده شدند. و پس از شستشو با آب مقطر در آن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. با استفاده از دستگاه دانه بندی ذرات (PSA) قطر ذرات نانو جاذب‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری CHNS/O تعیین گردید. آزمایش جذب متیلن بلو روی نانو جاذب پوسته تخم مرغ نیز با استفاده از فرایند ناپیوسته انجام و سطح ویژه جاذب توسط رابطه (۱) محاسبه گردید (Bestani, 2008) و دیوبند، ۱۳۸۹ و فراسی، ۱۳۹۰:

$$S_g = b \frac{N_A}{M_{MB}} \sigma_{MB} \quad (1)$$

که در آن:  $b$  تعداد مولکول‌های جذب شده متیلن‌بلو به جاذب بر حسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم؛  $N_A$  عدد آووگادرو که برابر  $6.02 \times 10^{23}$  می‌باشد؛  $MMB$  وزن مولکولی متیلن‌بلو که برابر با  $319/85$  گرم‌برمول؛

$\sigma_{MB}$  سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن‌بلو برابر  $1/0.8$  نانو-متر مربع و  $S_g$  سطح ویژه جاذب بر حسب مترمربع بر گرم می‌باشد. همچنین به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب از آزمون FTIR استفاده گردید. جذب سدیم از محلول تعادلی با استفاده از نانو جاذب پوسته تخم مرغ تحت شرایط: جرم جاذب (۱/۶-۰/۳) گرم، غلظت اولیه سدیم (۱۲۰-۵) میلی‌گرم بر لیتر، pH و زمان تعادل مورد بررسی قرار گرفت. سپس نمونه‌ها از کاغذ صافی آجدار عبور داده شد و توسط دستگاه فلویم فتومتر (model 405 G) مورد آنالیز قرار گرفتند. در این پژوهش درصد بازدهی حذف و ظرفیت جذب یون‌های سدیم به ترتیب از روابط (Bestani, 2008) و (Bhatnagar, 2010) محاسبه شد:

$$\% R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

که در آن:  $q$  میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (میلی‌گرم بر گرم)؛  $C_i$  غلظت اولیه ماده حل شونده (میلی‌گرم بر گرم)؛  $C_f$  غلظت باقی مانده ماده حل شونده (میلی‌گرم بر گرم) پس از سپری شدن زمان تعادل؛  $m$  مقدار جاذب (گرم) و  $V$  حجم محلول (لیتر) می‌باشد. روش مناسب برای تعیین قابلیت‌های جاذب، به دست آوردن ایزوترم جذب می‌باشد. منحنی‌های ایزوترم جذب قادرند به صورت کمی، رفتار و عملکرد جذب را در مورد جاذب‌های طبیعی برای یک

فلز در یک زمان ارزیابی نمایند. ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و BET در این تحقیق استفاده گردید. معادله و پارامتر مدل‌های ایزوترم مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: معادله مدل‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر

| نام مدل  | معادله غیر خطی   | مرجع           |
|----------|--|----------------|
| فروندلیچ | $q_e = kC_e^{1/n}$   | Escudero, 2013 |
| لانگمویر | $q_e = \frac{bq_m C_e}{(1 + bC_e)}$                              | Li, 2011       |
| بت       | $q_s = \frac{K_s q_m C_g}{(1 - K_L C_g)(1 - K_L C_g + K_s C_g)}$ | Brunauer, 1938 |

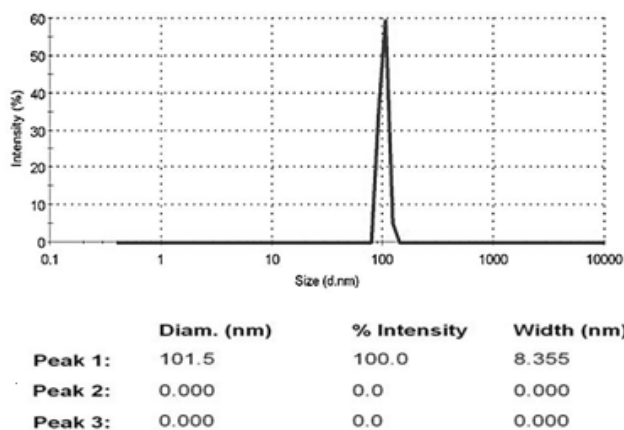
جدول ۲: پارامترهای مدل‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر

| ضرایب       | تعریف   |
|-------------|---|
| qe          | مقدار یون جذب شده در حالت تعادل ( $mg g^{-1}$ )               |
| Ce          | غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل در فاز مایع ( $mg L^{-1}$ ) |
| Ks, b, KL و | ثابت انرژی جذب ( $L mg^{-1}$ )                                |
| qm          | اکزیم ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه ( $mg g^{-1}$ )     |
| n           | ظرفیت جذب جاذب (بدون بعد)                                     |
| k           | شدت جذب جاذب (بدون بعد)                                       |

## ۳- نتایج

### نتایج بررسی خصوصیات جاذب مورد مطالعه

شکل ۱ نتایج آنالیز دانه بندی ذرات جاذب پوسته تخم مرغ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، ۱۰۰ درصد ذرات جاذب در محدوده نانو-ساختار با قطر کمتر از  $101/5$  نانومتر بود. با توجه به آزمایش جذب متیلن بلو، جاذب نانو ساختار پوسته تخم مرغ از سطح ویژه بالایی ( $100/62 m^2/gr$ ) برخوردار بوده که این عامل باعث افزایش ظرفیت جذب توسط این جاذب گردیده است. نتایج مشابهی توسط سایر محققان به دست آمده است (Bestani, 2008). با توجه به نتایج به دست آمده، اندازه ذرات بر خصوصیات جذبی اثر مستقیم داشته است. به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب از آزمون FTIR استفاده گردید.

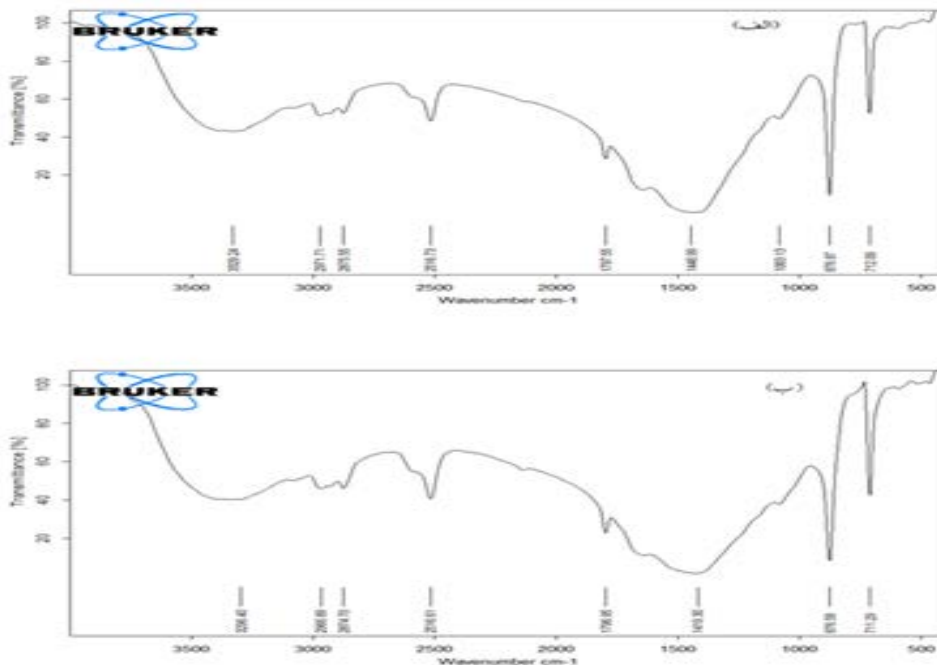


شکل ۱- توزیع اندازه ذرات نانو ساختار جاذب پوسته تخم مرغ

<sup>1</sup> Particle Size Analyzer

مرغ بارگذاری شده با یون سدیم می‌باشد، فرکانس‌های ارتعاشی پیوندی به شرح زیر است: فرکانس موج  $3296/40 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات هیدروژنی  $\text{OH}\dots\text{OH}$ ، طول موج  $\text{cm}^{-1}$   $2966/89$  -  $2874/70$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{C-H}$  (گروه آلکان ها) و پیک جذب قوی  $1083/23 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C-O}$  (گروه استرها) می‌باشد.

(شکل ۲). شکل (۲ الف)) مربوط به طیف IR جذب پوسته تخم مرغ قبل از جذب می‌باشد، فرکانس‌های ارتعاشی پیوندی به شرح زیر است: فرکانس موج  $3329/24 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب متوسط ارتعاشات کششی متقارن اتصالات هیدروژنی  $\text{OH}\dots\text{OH}$  ، طول موج  $\text{cm}^{-1}$   $2971/71$  -  $2875/55$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{C-H}$  (گروه آلکان ها) و پیک جذب  $1083/13 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C-O}$  (گروه استرها) می‌باشد. شکل (۲ ب)) مربوط به طیف IR جذب پوسته تخم-

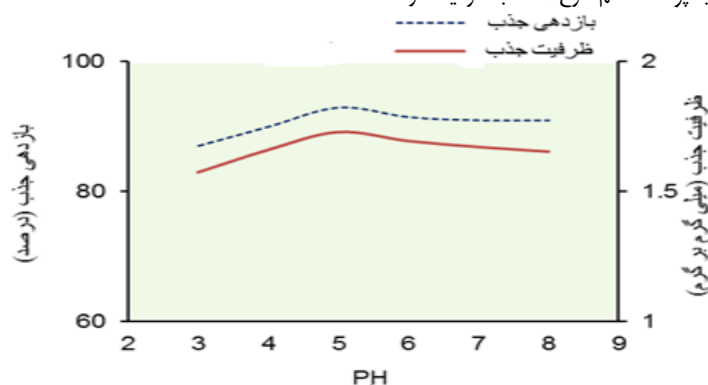


شکل ۲ الف)- طیف مادون قرمز جاذب نانو ساختار خالص (ب)- طیف مادون قرمز جاذب نانو ساختار بار گذاری شده

pH بهینه جذب، نانوجاذب پوسته تخم مرغ ظرفیت و قابلیت بیشتری را در جذب سدیم از خود نشان داده و بازدهی جذب در آن به حداکثر رسید. در pH پایین، یون‌های هیدروژن به عنوان رقیبی در محیط محسوب می‌شوند و با چسبیدن بر روی سطح جاذب باعث کاهش سایت‌های جذب، روی جاذب می‌شوند؛ در نتیجه مقدار جذب سدیم کاهش پیدا می‌کند. در pH های ۴ و ۵ به علت افزایش مقدار  $\text{OH}^-$ ، جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و بازده جذب بالا می‌رود. علاوه بر آن با کاهش غلظت یون  $\text{H}^+$ ، بار منفی سطح جاذب افزایش یافته که نتیجه آن افزایش جذب سطحی یون‌های فلزی است (Dos Santos, 2007 و El-Sadaawy, 2014).

### نتایج آزمایش تأثیر PH اولیه

در شکل ۲ نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول بر جذب یون سدیم توسط نانو جاذب پوسته تخم مرغ نشان داده شده است. مطابق شکل بازده جذب سدیم توسط جاذب کاه و کلش نانو ساختار با افزایش pH یک افزایش پیوسته و تدریجی داشته و حداقل ظرفیت و بازده جذب به ترتیب  $1/57$  میلی‌گرم بر گرم و ۸۷ درصد در  $\text{pH}=3$  اتفاق افتاد. با افزایش pH بازده و ظرفیت جذب سدیم افزایش یافته است به طوری که در  $\text{pH}=5$  ظرفیت و بازده جذب به حداکثر مقدار و به ترتیب  $1/73$  میلی گرم بر گرم و ۹۳ درصد رسید، سپس در pH بالاتر بازده و ظرفیت جذب تقریباً ثابت ماند. بنابراین  $\text{pH}=5$  به عنوان pH بهینه برای حذف سدیم توسط نانو جاذب پوسته تخم مرغ انتخاب گردید. در



شکل ۳- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب سدیم با pH برای نانو جاذب پوسته تخم مرغ

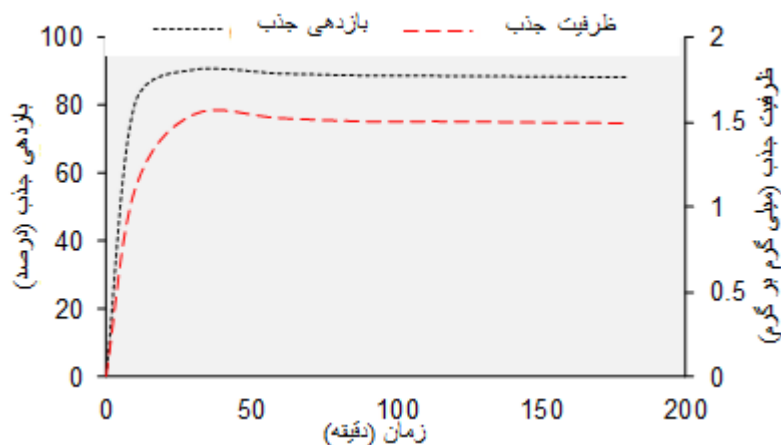
### نتایج آزمایش تعیین زمان تعادل

پس از تعیین pH بهینه، اثر زمان تعادل بر جذب سدیم توسط نانوجاذب پوسته تخم مرغ بررسی گردید. در این مرحله جرم یک گرم جاذب، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و  $pH=6$  به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شد و زمان تماس از ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه تغییر داده شد. شکل ۳ تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب سدیم را در زمان‌های مختلف توسط نانو جاذب مورد مطالعه نشان می دهد. با توجه به شکل در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالاست، همان‌طور که مشاهده می‌شود در ۱۰ دقیقه اول بیش از ۸۰ درصد غلظت سدیم جذب شد. با گذشت زمان، بازدهی و ظرفیت جذب افزایش یافت اما شدت جذب سدیم کاهش نمود به طوری که بعد از ۳۰ دقیقه، بازدهی و ظرفیت جذب به ترتیب برابر ۹۰/۴۵ درصد و ۱/۵۴ میلی گرم بر گرم و به حداکثر مقدار خود رسید و پس از آن نرخ افزایش میزان جذب روند تقریباً ثابتی پیدا نموده و بعد از گذشت این زمان، تغییرات محسوسی در میزان جذب مشاهده نگردید. علت این پدیده را می‌توان به کامل شدن ظرفیت جذب جاذب مورد مطالعه مرتبط دانست و با اشباع شدن جاذب، میزان جذب سدیم از محلول کاهش یافته، دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل رسیده و

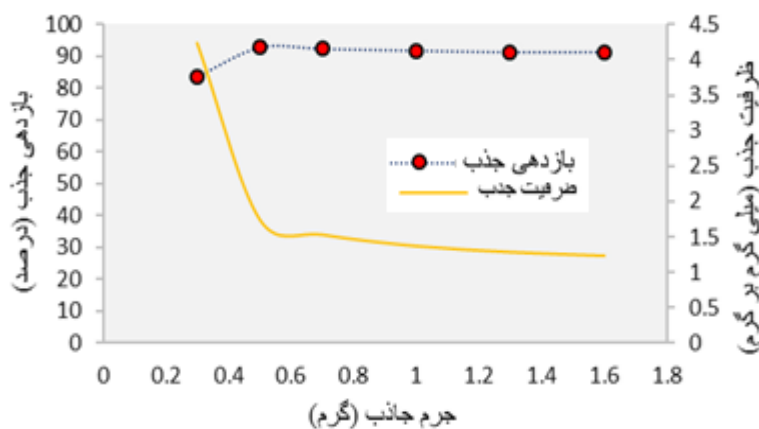
نرخ جذب سدیم به سطح جاذب و نیز نرخ برگشت یون از سطح ذرات جاذب به درون محلول برابر گردیده است (فراستی، ۱۳۹۰).

### اثر میزان جاذب بر حذف سدیم

شکل ۴ تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب یون سدیم را با افزایش میزان نانو جاذب پوسته تخم مرغ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب سدیم برای این جاذب از ۸۳/۳۵ تا ۹۲/۷۵ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۴/۲۴ به ۱/۷۴ میلی گرم بر گرم کاهش یافت اما در مقادیر بیشتر جاذب تفاوت معنی داری در بازدهی و ظرفیت جذب مشاهده نشد. زیرا سطح ویژه ذرات نانو، بالا بوده، به همین دلیل واکنش پذیری بالایی دارند و با افزایش مقدار جاذب در محلول، این ذرات به جای جذب عناصر، با یکدیگر واکنش داده و به صورت کلوخه در آمده‌اند، بنابراین بازدهی جذب یون سدیم توسط نانوذرات ثابت مانده است. لذا جرم ۰/۵ گرم جاذب به عنوان جرم بهینه جذب سدیم انتخاب گردید. نتایج نشان داد که تغییر در میزان جاذب، اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف داشته است که نشان می‌دهد جذب سدیم توسط جاذب مورد مطالعه به میزان جاذب وابسته بوده است که با نتایج بدست آمده از تحقیقات (گنگ، ۲۰۰۵) مطابقت داشته است.



شکل ۴- تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب سدیم با زمان برای نانو جاذب پوسته تخم مرغ

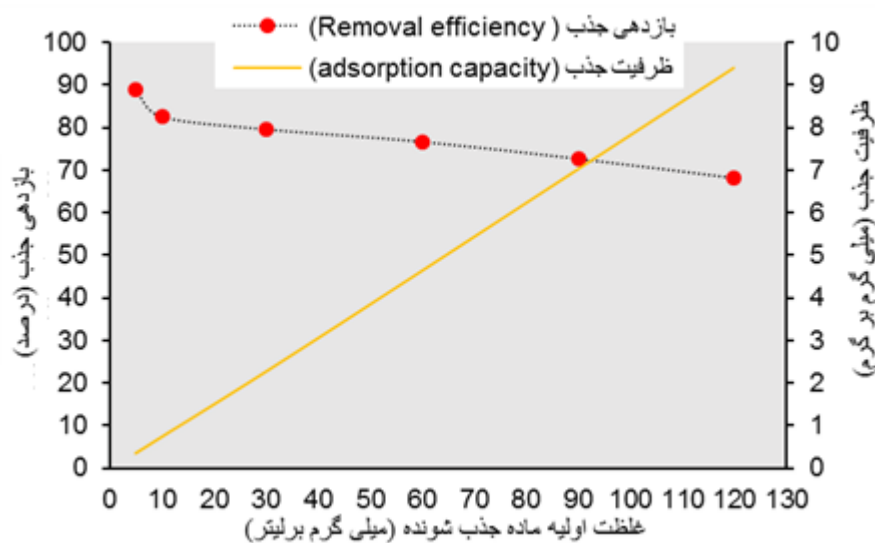


شکل ۵- بازدهی و ظرفیت جذب سدیم در مقادیر مختلف جاذب پوسته تخم مرغ

### اثر غلظت اولیه سدیم

سطح جاذب برهم کنش داشته و لذا درصد جذب بیشتری صورت می‌گیرد. در مقابل در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن موقعیت‌های جذب، راندمان جذب هم کاهش می‌یابد. بنابراین در غلظت‌های پایین سدیم اولیه، سطح ویژه و مکان‌های جذب نسبتاً بالا بوده و یون‌های سدیم به آسانی جذب و حذف نمی‌گردند (Fernandez-Olmo, 2007). با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب بیشتر شده که احتمالاً ناشی از شیب غلظت و افزایش نیروی پیش‌ران در غلظت‌های بالا می‌باشد اما این امر سبب می‌گردد که تمام مکان‌های جذب به سرعت پر شده و در نتیجه کل سدیم جذب شده کاهش می‌یابد (Thörneby, 1999).

اثر غلظت سدیم اولیه روی جذب یون‌های سدیم توسط جاذب مورد مطالعه، با تغییر غلظت‌های سدیم (۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر) و جرم بهینه ۰/۵ گرم از جاذب در زمان تعادل ۳۰ دقیقه و PH بهینه ۵ بررسی گردید (شکل ۶ و ۷). همانطور که در شکل مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت اولیه سدیم از ۵ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، بازدهی جذب به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون‌های سدیم با غلظت بالاتر، از ۸۹/۰۱ به ۶۸/۰۱ درصد کاهش یافت در حالیکه ظرفیت جذب از ۰/۳۶ به ۹/۴۱ میلی گرم بر گرم افزایش یافت. در غلظت‌های پایین، یون‌های سدیم قادرند با مکان‌های جذب موجود بر

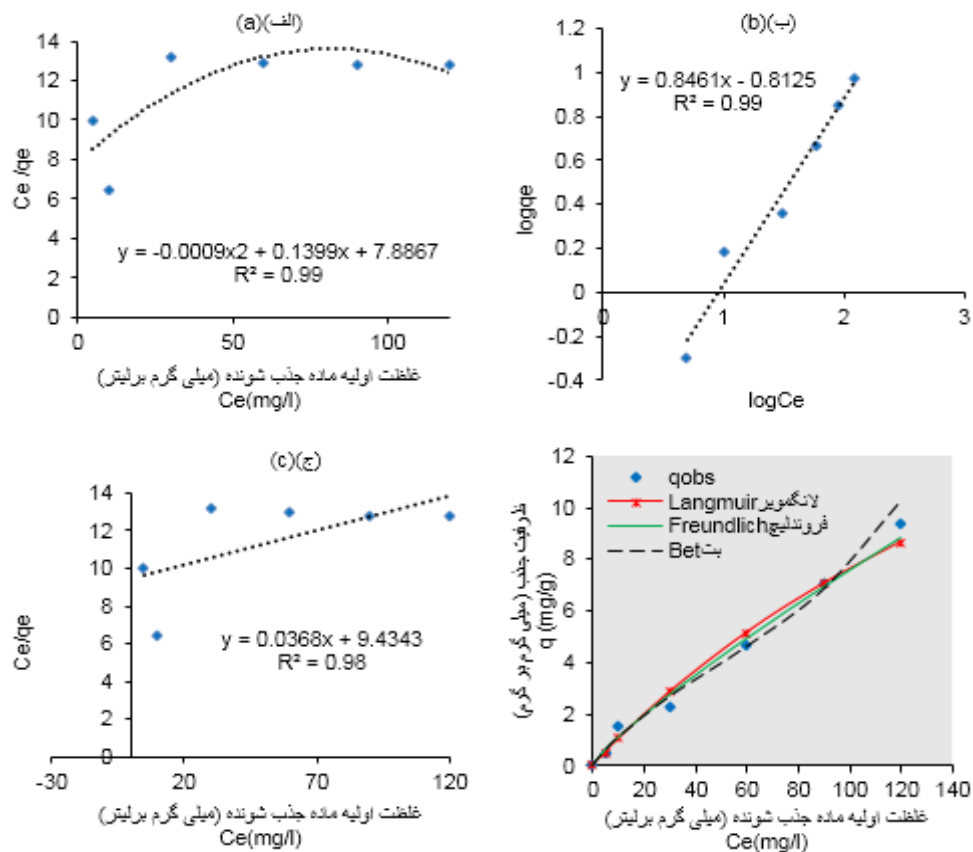


شکل ۶- اثر غلظت اولیه سدیم بر بازدهی و ظرفیت جذب نانو جاذب پوسته تخم مرغ

### جذب تعادلی

سدیم را توسط جاذب مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده است همه مدل‌ها در سطح اعتماد بیش از ۹۸٪ داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند. اما تبعیت داده‌های به دست آمده از مدل فروندلیچ ( $RMSE=0.38$  و  $R^2=0.99$ ) نسبت به مدل BET ( $RMSE=0.43$  و  $R^2=0.99$ ) و مدل لانگمویر ( $RMSE=0.49$  و  $R^2=0.98$ ) بیشتر بوده است. با توجه به نتایج، مدل BET نسبت به مدل لانگمویر انطباق بیشتری بر داده‌های تجربی از خود نشان داد زیرا مدل لانگمویر تمامی جذب سطحی مشاهده شده را بصورت تک لایه‌ای فرض می‌کند لذا برای این مدل مقدار بزرگی محاسبه شده است ( $27/17 \text{ mg/g}$ ). در صورتیکه میزان جذب تک لایه‌ای  $q_m$  محاسبه شده توسط مدل BET که جذب سطحی مشاهده شده را بصورت چند لایه‌ای در نظر می‌گیرد،  $4/57 \text{ mg/g}$  می‌باشد.

معمولاً مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب را به صورت تابعی از غلظت تعادلی جزء جذب شونده در فاز محلول و در دمایی ثابت بیان می‌کنند و به همین خاطر به آن ایزوترم جذب سطحی می‌گویند (Reynolds, 1995). مدل‌های جذب سطحی می‌توانند برای تعیین همبستگی داده‌های تجربی مشاهده شده و تعیین پارامترهای مدل، به کار روند. ایزوترم‌های جذب، جزء مولکول‌های جاذب در شرایط تعادلی بین فاز مایع و جامد را نشان می‌دهند. اساس ایزوترم‌ها در توصیف رفتارهای جزء جذب شونده و جاذب و همچنین ارائه مهم‌ترین طرح از نوع جذب می‌باشد (Caner, 2009). در مدل لانگمویر، یک لایه از مولکول‌های ماده حل شده، جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می‌شوند و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند (Gulnaz, 2011). شکل ۷ و جدول ۳ نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب



شکل ۷- منحنی برازش مدل‌های ایزوترم بر داده‌های تجربی الف) مدل BET، ب) فروندلیچ، ج) لانگمویر

جدول ۳: پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب سدیم توسط نانو ذرات پوسته تخم‌مرغ

| ایزوترم بت |       | ایزوترم لانگمویر |       | ایزوترم فروندلیچ |       | مدل‌های تعادلی جذب |
|------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------|
| 4.57       | $q_m$ | 0.004            | b     | 0.154            | K     | پارامتر            |
| 0.028      | $K_s$ | 27.17            | $q_m$ | 1.18             | n     |                    |
| 0.005      | $K_L$ | 0.98             | $R^2$ | 0.99             | $R^2$ |                    |
| 0.99       | $R^2$ | 0.49             | RMSE  | 0.38             | RMSE  |                    |
| 0.43       | RMSE  |                  |       |                  |       |                    |

فروندلیچ مطابقت کامل داشت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که نانو جاذب پوسته تخم‌مرغ به عنوان جاذبی قوی قادر به حذف سدیم از محلول آبی بوده است. خصوصیات جذب نانوجاذب پوسته تخم‌مرغ به خاطر ریز بودن ذرات که باعث بالا رفتن سطح ویژه و ظرفیت جذب آن است. با توجه به اینکه این جاذب به عنوان پسماند مصرف خانگی و کارگاه‌های شیرینی‌پزی به مقدار فراوان یافت می‌شود، به نظر می‌رسد که استفاده از آن برای تصفیه آب اقتصادی و مقرون به صرفه باشد. همچنین جذب بالای نانو جاذب مورد مطالعه نشان دهنده توانمندی‌های فراوان نانو فناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی می‌باشد.

#### نتیجه گیری

پوسته تخم مرغ یک ماده زائد می باشد که به مقدار زیاد از صنایع غذایی به دست می آید. نتایج به دست آمده، نقش پوسته را به عنوان یک جاذب موثر برای حذف سدیم از محلول‌های آبی نشان داد. با توجه به نتایج بدست آمده در آزمایشات ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف سدیم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، برای نانو جاذب پوسته تخم-مرغ، ۰/۵ گرم جاذب، زمان تعادل ۳۰ دقیقه و  $pH=5$  به دست آمد. با افزایش غلظت ماده جذب شونده از بازدهی حذف کاسته شده و با افزایش غلظت ماده جاذب، بازدهی حذف بیشتر گردید. نتایج بدست آمده از آزمایش‌های جذب در فرآیند ناپیوسته با ایزوترم جذب سطحی

## منابع

- تبعیدیان، م.، امین صدری، م.، آقابابایی، ا.، فاتحی زاده، ع.، مهدوی، م.، بینا، ب.، امین، م.، ابراهیمی، ا. ۱۳۹۴. بررسی کارایی حذف نیترات با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده و اصلاح نشده از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات نظام سلامت ، ۱۱(۳) ، ص ۶۳۸-۶۴۹
- دیوبند، س.، شیرازی، پ.، دیوبند، ل.، آزادی، س. و تیشه زن، پ. ۱۳۹۲. بررسی مدل‌های غیر خطی سینتیک و ایزوترم جذب برای نیترات توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم. نشریه آب و توسعه پایدار. سال اول، شماره ۱، ص ۳۵-۴۱.
- دیوبند، ل. ۱۳۸۹. استفاده از فناوری نانو به منظور کاهش املاح آب. پایان نامه کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی. دانشگاه شهید چمران اهواز.
- غفوریان، ح. خداداد حسینی، ا. و ربانی، م. ۱۳۹۴. نانو جاذب جدید GH-92 با استفاده از اسفنج‌های خلیج فارس برای جدا سازی سرب و کادمیم. مجله آب و فاضلاب، شماره ۲، ص ۱۲-۲.
- فراستی، م. ۱۳۹۰. بررسی تأثیر نانو ساختار نی و پوشال نیشکر بر حذف نیترات از آب‌های آلوده. پایان نامه دکتری آبیاری و زهکشی. دانشگاه شهید چمران اهواز.
- گلستانی فر، ح.، ناصر، س.، محوی، ا.ح.، دهقانی، م.ه. و اسدی، ا. ۱۳۹۱. حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آلومینا و تعیین ایزوترم‌های جذب. مجله سلامت و محیط، ۵(۴) ، ص ۴۵۷-۴۶۸.
- میرزایی، م ج. ۱۳۹۲. تأثیر رزین تعویض یونی، پوسته بادام، بنتونیت و هیدروکسی آپاتیت در مقیاس‌های نانو و میکرو بر شوری زدایی آب آبیاری. رساله دکتری رشته مهندسی آب گرایش آبیاری و زهکشی. دانشگاه شهرکرد.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. & Adrian, D. D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, 33, 2469-2479.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M. & Addou, A. 2008. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*, 99, 8441-8444.
- Bhatnagar, A., Kumar, E. & Sillanpää, M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Chemical engineering journal*, 163, 317-323.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60, 309-319.
- Caner, N., Kiran, I., Ilhan, S. & Iscen, C. F. 2009. Isotherm and kinetic studies of burazol blue ed dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of hazardous materials*, 165, 279-284.
- Daraei, H., Mittal, A., Mittal, J., & Kamali, H. 2014. Optimization of Cr (VI) removal onto biosorbent eggshell membrane: experimental & theoretical approaches. *Desalination and Water Treatment*. 52(7-9). 1307-1315
- Dos Santos, A. C. V. & Masini, J. C. 2007. Evaluating the removal of cd (ii), pb (ii) and cu (ii) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied clay science*, 37, 167-174.
- El-Sadaawy, M. & Abdelwahab, O. 2014. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (hyphaenethebaica) coat. *Alexandria engineering journal*, 53, 399-408.
- Escudero, C., Poch, J. & Villaescusa, I. 2013. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of cu (ii), cd (ii), ni (ii) and pb (ii) sorption onto grape stalks waste. *Chemical engineering journal*, 217, 129-138.
- Fernandez-Olmo, I., Fernandez, J. & Irabien, A. 2007. Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins. *Separation and purification technology*, 56, 118-125.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. & Sun, Y. 2005. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 64, 187-192.
- Gulnaz, O., Sahnurova, A. & Kama, S. 2011. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chemical Engineering Journal*, 174, 579-585.
- Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P. & Li, A. 2011. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: isotherm and kinetic modeling. *Water research*, 45, 1177-1188.
- Ngah, W. W. & Hanafiah, M. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99, 3935-3948.
- O'connell, D. W., Birkinshaw, C. & O'dwyer, T. F. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource technology*, 99, 6709-6724.21
- Reynolds, T.D., Richards, P.A. 1995. Unit operations & processes in environmental engineering, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Serencam, H., Ozdes, D., Duran, C. & Tufekci, M. 2013. Biosorption properties of *Morus alba* L. for Cd (II) ions removal from aqueous solutions. *Environmental monitoring and assessment*, 185, 6003-6011.



- Thörneby, L., PERSSON, K. & Trägårdh, G. 1999. Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 73, 159-170.
- Zhao, R., Li, X., Sun, B., Shen, M., Tan, X., Ding, Y., Et Al. 2015. Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal. *Chemical Engineering Journal*, 268, 290-299.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J. & Guo, S. 2004. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Water research*, 38, 2643-2650.