

## بررسی جذب یون سرب (II) از محلول‌های آبی با کلینوپتیلولیت ایرانی اصلاح شده با نانو ذرات ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{TiO}_2$ )

نازنین افشاری<sup>۱\*</sup>، منوچهر نیک آذر<sup>۲</sup> و وحید کیارستمی<sup>۳</sup>

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

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

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

دریافت: مرداد ۱۳۹۳، بازنگری: آبان ۱۳۹۳، پذیرش: آذر ۱۳۹۳

**چکیده:** فلزات سنگین برای گیاهان و جانوران مضرند. فاضلاب‌های صنعتی یکی از منابع آلاینده محیط زیست هستند، بنابراین تصفیه پساب و حذف کاتیون‌های فلزات سنگین از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پژوهش، جذب یون‌های سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) از محلول‌های آبی با کلینوپتیلولیت (ژئولیت طبیعی ایران) تقویت شده با نانو ذرات ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2$ )، در شرایط متفاوت به روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. برای تهیه نمونه‌ی مورد نظر از روش پراکندگی حالت جامد (SSD) استفاده و مشخصات آن با روش‌های SEM، BET، XRD و EDS بررسی شده است. تأثیر عوامل مؤثر از جمله غلظت اولیه فلز، زمان تماس، pH، مقدار جاذب، دما و سرعت لرزنده بر میزان جذب اندازه‌گیری شده است. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت فلز، درصد جذب کاهش اما میزان جذب به ازای واحد وزن جاذب ( $\text{mg/g}$ ) افزایش می‌یابد و افزایش pH بیش از ۴ تأثیر چندانی بر روی جذب ندارد. نمودارهای هم‌دمای جذب لانگمویر و فرنلیش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و ظرفیت جذب  $109.89 \text{ mgg}^{-1}$  به دست آمد. با افزایش دما تا  $313 \text{ K}$  فرایند گرماگیر و پس از آن گرمازا است. درجه واکنش از نوع اول بوده و ثابت سرعت  $0.0093 \text{ min}^{-1}$  در غلظت  $100 \text{ ppm}$  در دمای  $303 \text{ K}$  است.

**واژه‌های کلیدی:** سرب، حذف، نمودار هم‌دما (ایزوترم) جذب، کلینوپتیلولیت، تیتانیم دی‌اکسید، آهن دی‌اکسید

### مقدمه

را به وجود می‌آورند. از مهم‌ترین این اختلال‌ها و عوارض آن‌ها می‌توان به سرطان زایی، تأثیر بر سامانه اعصاب، پوست، سامانه خون ساز، سامانه قلبی و عروقی و آسیب به کلیه‌ها اشاره کرد. آرسنیک، سرب، جیوه، کادمیم و... تاکنون عوارض ناگواری را به وجود آورده‌اند [۲].

آب‌های سطحی با تماس مستقیم با خاک‌های حاوی فلزهای سنگین یا پسمان‌های جامد معدنی و نیز تخلیه پسماندهای جامد

پساب‌های صنعتی یکی از منابع مهم آلودگی محیط‌زیست هستند که این آلودگی به طور عمده مربوط به صنایع فلزکاری، دباغی، رادیاتورسازی، صنایع آمیختن و گداختن فلزات، باتری‌سازی، نساجی و پلاستیک است [۱]. فلزات سنگین با سازوکارهای متعدد، موجب به هم خوردن تعادل در موجودات زنده به ویژه انسان می‌شوند و طیف گسترده‌ای از عوارض و اختلال‌ها

روی مواد معدنی طبیعی باعث افزایش قدرت جذب و فعالیت این جاذب‌ها می‌شوند [۱۷ تا ۲۲].

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید نیز در حذف برخی آلاینده‌ها از فاضلاب‌های صنعتی کاربرد دارند. پساب خروجی بسیاری از کارخانه‌های صنعتی و معدنی دارای مقادیر بالایی از ترکیب‌های سخت تجزیه پذیر و سمی همچون سیانیدها، ترکیبات بنزنی و رنگ‌های آلی است. روش‌های متعارف تصفیه قادر به حذف این نوع آلاینده‌ها نیستند و باید از روش‌های پیشرفته‌ی تصفیه مانند تصفیه‌ی نور کاتالیزگری با نانوذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده شود [۱۱، ۲۳ و ۲۴]. نانوذرات  $TiO_2$  برای اکسید کردن آلاینده‌های آلی و همچنین جذب فلزات سنگین در مکان‌های آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این نانو ذره نیز برای تقویت جاذب‌های معدنی مانند شیشه، سیلیکا، مونتوریلونیت و زئولیت‌ها استفاده می‌شود [۲۷ تا ۲۵].

هدف از این پژوهش ساخت جاذبی جدید با افزایش دو نانو ذره تیتانیوم در اکسید و آهن اکسید بر روی کلینوپتیلولیت (با روش سایش، که روشی آسان و کم هزینه است) و اصلاح آن با این دو نانو ذره به منظور افزایش بازده جذب و کاهش زمان مورد نیاز تا رسیدن به تعادل و بررسی تأثیر عوامل متفاوت مانند غلظت اولیه فلز، pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما، سرعت همزن و مطالعه نمودارهای هم دمای جذب است. این جاذب با وجود مقدار کم نانوذرات، کارایی بالایی پیدا می‌کند و حضور آهن سبب می‌شود تا جداسازی به آسانی انجام گیرد.

### بخش تجربی

مواد

محلول سرب دو ظرفیتی از نمک نترات آن و با غلظت‌های متفاوت تهیه شد. زئولیت خام از نوع کلینوپتیلولیت (CP) از شرکت نگین پودر سمنان بوده و مشخصات آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ مقادیر ترکیب شیمیایی نمونه کلینوپتیلولیت (% wt)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
۷۵٫۶۳٪	۱۰٫۹۵٪	۰٫۶۱٪	۳٫۸۹٪	۱٫۰۵٪	۱٫۰۴٪	۰٫۵۳٪	۰٫۱۸۱٪	۰٫۰۰۲٪	۰٫۰۱۴٪	۰٫۰۰۳٪

یا پساب‌های حاوی این فلزها از معادن و کارخانه‌ها آلوده می‌شوند. فرایندهای تصفیه برای حذف کاتیون‌های فلزی از پساب‌ها شامل رسوب‌گیری، فیلتراسیون غشایی، اولترافیلتراسیون، فتوکاتالیز، زیستی و زیست پلیمرها، تبادل یونی، جذب سطحی و هم‌رسوبی همراه با جذب سطحی هستند که جذب سطحی به دلیل سادگی و امکان دسترسی آسان، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲ تا ۴]. در دهه‌های اخیر تلاش‌هایی برای تولید و به کار بردن مواد ارزان قیمت برای حذف آلودگی ناشی از فلزهای سنگین از آب‌ها و پساب‌های صنعتی صورت گرفته است. از جمله مواد معدنی که کاربرد وسیعی برای حذف این آلاینده‌ها پیدا کرده‌اند، زئولیت‌ها هستند. این مواد دارای ساختار سه بعدی آلومینوسیلیکاتی هستند [۵ و ۶]. سیلیکون به صورت Si(IV) و آلومینیم به صورت Al(III) است. بارهای منفی حاصل به وسیله‌ی کاتیون‌های متحرک موجود در شبکه خنثی می‌شوند. شبکه دارای کانال‌ها و یا حفره‌های متصل به هم است که به وسیله‌ی آب و کاتیون‌ها اشغال می‌شوند. کاتیون‌های شبکه متحرک هستند و این تحرک خاصیت تبادل کاتیونی را برای زئولیت فراهم می‌آورد [۷ تا ۹].

امروزه می‌توان موارد متعددی از کاربرد مواد نانو ساختاری در حفظ محیط زیست، از قبیل نانوفیلترها، نانوپودرها و نانو لوله‌ها را برشمرد که برای تصفیه‌ی آلاینده‌ها به کار می‌روند. نانو ذرات آهن خنثی و آهن اکسید کاربرد زیست محیطی گسترده‌ای دارند. برای تولید این نانو ذرات از روش‌های گوناگونی استفاده می‌شود؛ مانند محلول شیمیایی مرطوب، تفت کافت لیزری، رسوبگیری بخار شیمیایی و هم رسوبی. کنترل اندازه ذرات با انواع واکنش‌های دمایی و یا تغییر پیش ماده فلزی به دست می‌آید. از ویژگی‌های نانوذرات آهن اکسید خاصیت سوپر پارامغناطیسی آن هاست، که باعث می‌شود با به‌کار بردن میدان مغناطیسی، از آب تصفیه شده جداسازی شوند [۱۰ تا ۱۶]. هم چنین نشانند نانو ذرات آهن

## نتیجه‌ها و بحث

### ویژگی‌های جاذب ( $TiO_2-Fe_3O_4/CP$ )

مساحت سطح نمونه‌های زئولیت طبیعی و اصلاح شده به ترتیب  $44.8$  و  $27.4$   $m^2/g$  بودند که در جاذب اصلاح شده به دلیل همپوشانی نانو ذرات با آن سطح ویژه کاهش یافته است. مقایسه نتیجه‌های XRD شکل ۱ نشان می‌دهد که ساختار بلوری جاذب تهیه شده با زئولیت خام تفاوت داشته و پیک‌های ظاهر شده در  $35.5^\circ$ ،  $43.5^\circ$ ،  $48^\circ$ ،  $54^\circ$ ،  $57.5^\circ$  و  $63^\circ$  مربوط به ترکیب  $Fe(Fe_2Ti)O_4$  (Reference code: 84-1595) قرار گرفته بر روی زئولیت پایه است. با توجه به این اطلاعات می‌توان ساختار شکل ۲ را برای جاذب تولید شده پیش بینی کرد. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) در شکل ۳ نمایش داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مواد بر روی سطح CP قرار گرفته و آنالیز EDS هم حضور دو عنصر Fe و Ti را روی کلینوپتیلولیت پایه نشان می‌دهد.

### بررسی جذب یون سنگین بر جاذب تهیه شده

شکل ۴ درصد جذب را بر حسب غلظت‌های اولیه یون سرب در زمان‌های متفاوت نشان می‌دهد، مقدار جاذب  $0.1$  گرم، در pH ۴، دمای  $30.3$  K و سرعت لرزاننده  $150$  rpm بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت یون فلزی در صد جذب کاهش و با افزایش زمان تماس، در صد حذف یون افزایش می‌یابد. البته پس از  $10$  دقیقه با افزایش زمان، جذب افزایش چندانی ندارد.

### اثر pH محلول

با افزایش pH از ۲ به ۴، در صد جذب یون سرب افزایش می‌یابد (شکل ۵) ولی از pH ۴ تا ۸ مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند. در این آزمایش‌ها غلظت  $100$  ppm یون سرب، مقدار جاذب  $0.1$  گرم، دمای  $30.3$  K و سرعت لرزاننده  $150$  rpm است. در pH پایین، غلظت بالای یون  $H^+$  سبب ایجاد رقابت بین یون‌های  $H^+$  و کاتیون سرب (II) برای نشست روی جاذب می‌شود و جذب فلز کاهش می‌یابد.

تیتانیم دی اکسید ( $TiO_2$ ) از شرکت Degussa با کریستالوگرافی  $80\%$  آاناتاز و  $20\%$  روتیل با مساحت سطح،  $50$   $m^2/g$  (اندازه گیری شده با روش BET) و میانگین اندازه ذرات  $30$  nm و نانو ذرات آهن اکسید ( $Fe_3O_4$ ) مصرفی از شرکت Usnano با خلوص  $99.5\%$ ، مساحت سطح  $82$   $m^2/g$  (اندازه‌گیری شده با روش BET) و میانگین اندازه ذرات  $15$  تا  $20$  nm بود.

### تهیه جاذب

روش (Solid State Dispersion) SSD یا پراکندگی حالت جامد برای قرار دادن نانو ذرات بر روی زئولیت استفاده شد. در این روش  $TiO_2$  با کلینوپتیلولیت به همراه اتانول در یک هاوان مخلوط و در آن خشک شد. سپس  $Fe_3O_4$  پراکنده شده در آب با استفاده از محلول آمونیم در pH = ۸ با  $TiO_2-CP$  در هاوان مخلوط و ساییده و در  $110^\circ C$  در آن خشک و در  $450^\circ C$  به مدت ۵ ساعت در کوره کلسینه شد [۲۶ و ۲۵].

روش اندازه‌گیری جذب یون فلز سنگین به وسیله جاذب تهیه شده تبادل یونی فلز سنگین روی  $TiO_2-Fe_3O_4/CP$  به روش ناپیوسته و با  $0.1$  g جاذب و  $50$  ml محلول یون سرب در دمای  $30^\circ C$  و سرعت چرخش  $150$  rpm در یک بالن  $100$  میلی‌لیتری انجام شد. در فواصل زمانی متفاوت، نمونه جمع‌آوری و پس از صاف شدن، مقدار فلز با دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد. میزان درصد جذب فلز و مقدار آن از روابط زیر محاسبه شد:

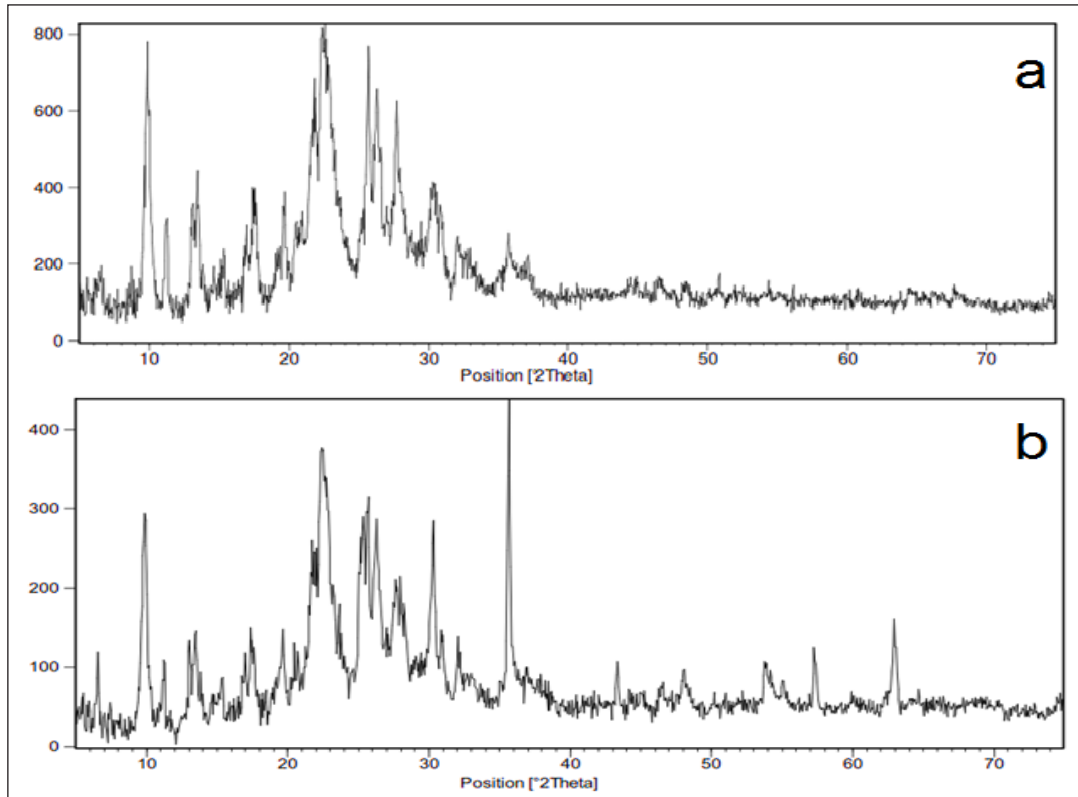
$$\% \text{ جذب فلز} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m$$

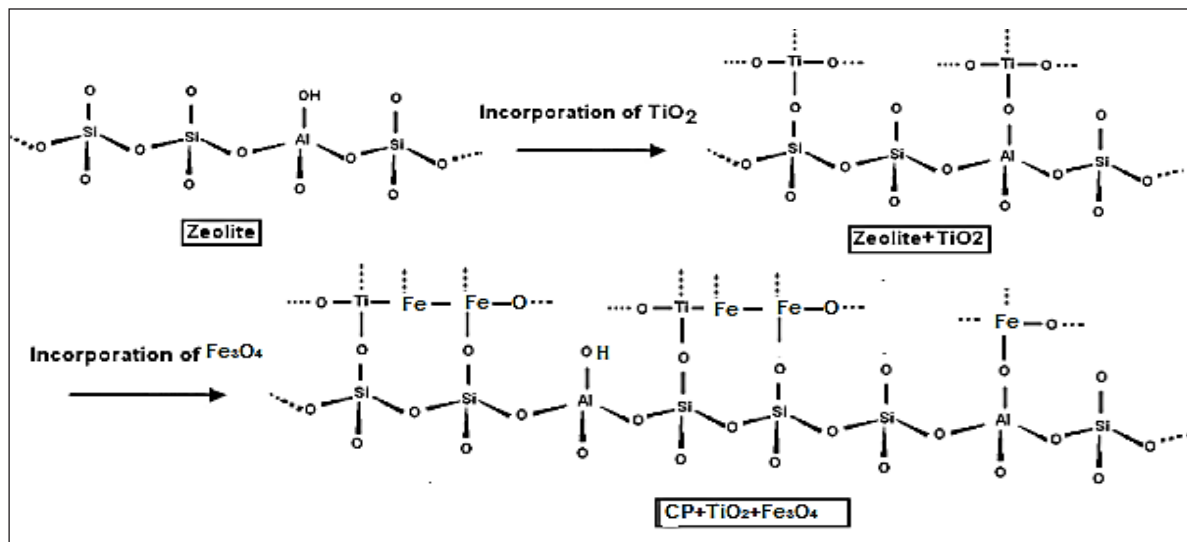
که در آن  $C_0$  غلظت اولیه فلز در محلول ( $mg/l$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی فلز در محلول ( $mg/l$ )،  $q_e$  مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب ( $mg/l$ )،  $V$  حجم محلول ( $l$ ) و  $m$  وزن جاذب ( $g$ ) است.

### تجهیزات مورد استفاده

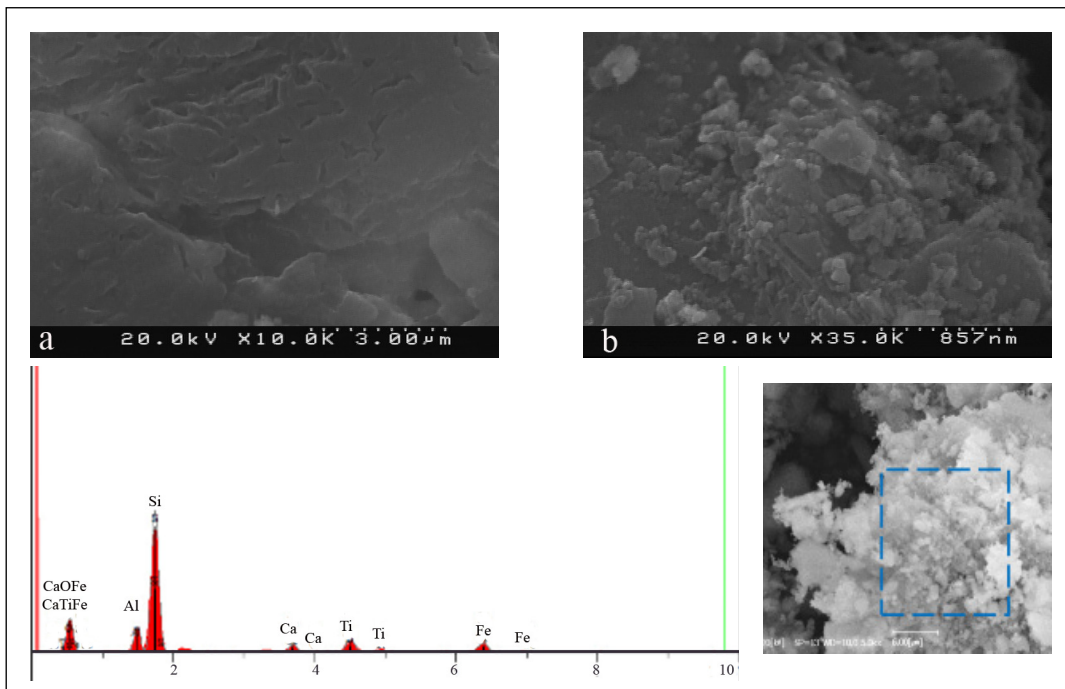
سطح ویژه نمونه زئولیت طبیعی و اصلاح شده با روش BET اندازه‌گیری شد.



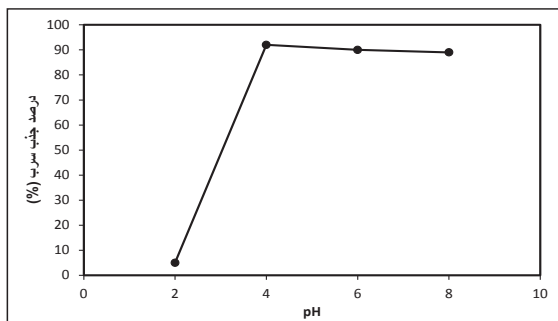
شکل ۱ الگوی XRD (a) کلینوپتیلولیت خام و (b) جاذب تهیه شده  $TiO_2-Fe_3O_4/CP$



شکل ۲ ساختار پیشنهادی برای قرار گیری نانو ذرات روی کلینوپتیلولیت



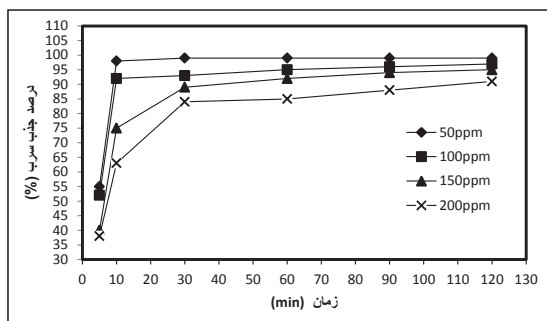
شکل ۳ تصویر SEM (a) کلینوپتیلولیت خام و (b) جاذب تهیه شده  $TiO_2-Fe_3O_4/CP$  و (c) EDS مربوط به جاذب تهیه شده  $TiO_2-Fe_3O_4/CP$



شکل ۵ اثر pH محلول بر میزان جذب (در ۱۰۰ ppm غلظت اولیه یون، مقدار ۰/۱ گرم جاذب، دمای ۳۰۳ K، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره و ۹۰٪ کلینوپتیلولیت)

اثر دما

شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش دما تا ۳۱۳ K جذب افزایش و پس از آن با افزایش دما تا ۳۱۳ K جذب کاهش می‌یابد. در واقع دمای بهینه ۳۱۳ K است. در این آزمایش‌ها غلظت ۱۰۰ ppm یون سرب، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، در  $pH=4$  و سرعت لرزاننده ۱۵۰ rpm است.



شکل ۴ اثر غلظت اولیه یون سرب بر مقدار جذب بر حسب زمان (در  $pH=4$ ، مقدار ۰/۱ گرم جاذب، دمای ۳۰۳ K، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره و ۹۰٪ کلینوپتیلولیت)

اثر مقدار جاذب

شکل ۶ اثر مقدار جاذب را در مقدار جذب یون فلزی نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار با افزایش غلظت جاذب در صد جذب افزایش می‌یابد به طوری که در مقدار ۰/۲ گرم جاذب، غلظت ۱۰۰ ppm یون سرب، در  $pH=4$ ، دمای ۳۰۳ K و سرعت لرزاننده ۱۵۰ rpm درصد جذب سرب در ۱۰ دقیقه ۹۶٪ است و این نشان دهنده تمایل جاذب برای جذب فلز است.

توانایی و ظرفیت جاذب در حذف یون‌های فلزی پی می‌برند. در روش اول اگر مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب و  $C_e$  (ppm) غلظت تعادلی فلز در محلول باشد، نمودارهای هم دما جذب فرندلیش عبارت خواهد بود از [۳ و ۱۳]:

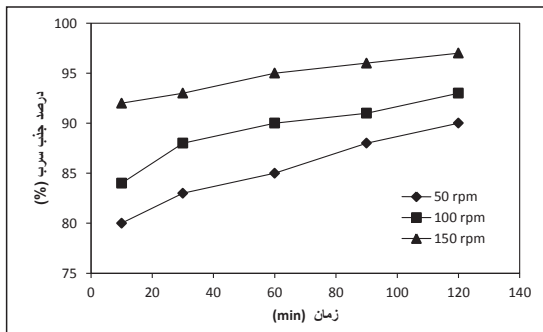
$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

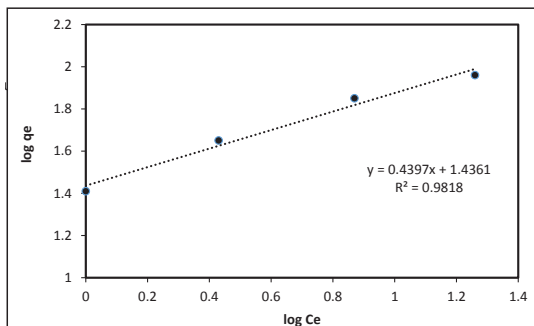
$K_F$  و  $n$  ثابت‌های نمودارهای هم دما جذب فرندلیش هستند. شکل ۹ نمودارهای هم دمای جذب فرندلیش را نشان می‌دهد که از رسم لگاریتمی  $q_e$  بر حسب  $C_e$  یک خط راست با شیب  $1/n$  و عرض از مبدا  $\log K_F$  است (جدول ۲).

معادله لانگمویر به کار برده شده برای جذب تعادلی عبارت است از:

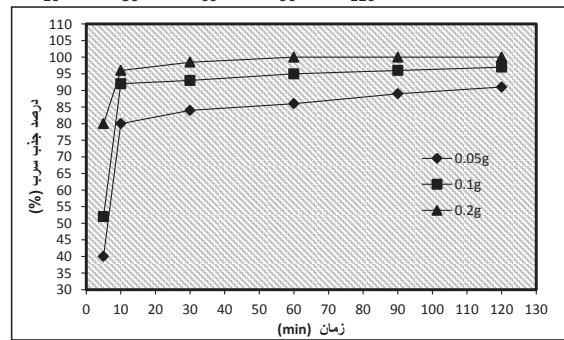
$$C_e/q_e = 1/Qb + C_e/Q$$



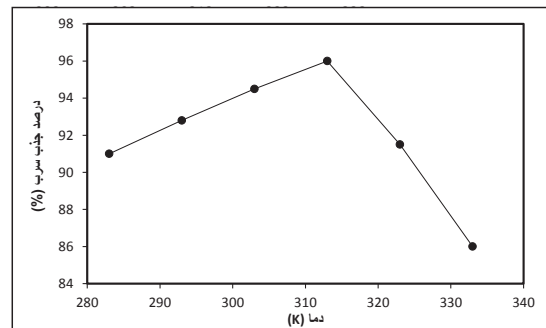
شکل ۸ اثر سرعت لرزاننده بر میزان جذب بر حسب زمان (در ۱۰۰ ppm غلظت اولیه یون، در  $\text{pH}=4$  مقدار ۰/۱ گرم جاذب، دمای ۳۰۳ K، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره و ۹۰٪ کلینوپتیلولیت)



شکل ۹ نمودارهای هم دما فرندلیش (در ۱۰۰ ppm غلظت اولیه یون، در  $\text{pH}=4$  مقدار ۰/۱ گرم جاذب، دمای ۳۰۳ K، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره، ۹۰٪ کلینوپتیلولیت و در زمان ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۶ اثر مقدار جاذب بر مقدار جذب بر حسب زمان (در ۱۰۰ ppm غلظت اولیه یون، در  $\text{pH}=4$  مقدار ۰/۱ گرم جاذب، دمای ۳۰۳ K، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره و ۹۰٪ کلینوپتیلولیت)



شکل ۷ اثر دما بر میزان جذب (در ۱۰۰ ppm غلظت اولیه یون، در  $\text{pH}=4$  مقدار ۰/۱ گرم جاذب، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره، ۹۰٪ کلینوپتیلولیت و در زمان ۱۰ دقیقه)

#### اثر سرعت هم خوردن

نتیجه‌های به دست آمده از تغییر سرعت لرزاننده نشان می‌دهد که با افزایش سرعت در صد جذب سرب افزایش می‌یابد (شکل ۸). غلظت ۱۰۰ ppm یون سرب، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، در  $\text{pH}=4$  و دمای ۳۰۳ K است. با افزایش سرعت، برخورد یون‌های فلزی در محلول با جاذب افزایش می‌یابد که سبب افزایش در صد جذب می‌شود.

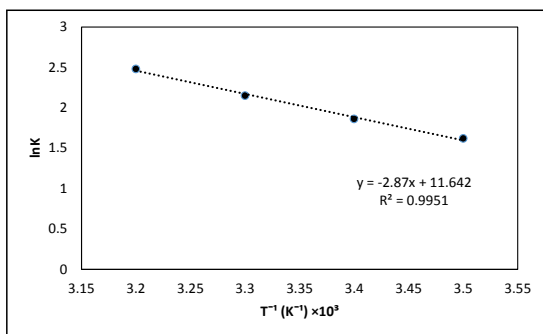
#### نمودارهای هم دمای جذب

میزان جذب برای طیف وسیعی از غلظت فلزات را می‌توان با نمودارهای هم دمای جذب بیان کرد. مهم‌ترین نمودارهای هم دما عبارت‌اند از: نمودارهای هم دما فرندلیش و لانگمویر، که در این نمودارهای هم دما با استفاده از بررسی درجه همبستگی به

در دماهای متفاوت است [۱۰ و ۱۳] با تغییرات  $\ln K$  بر حسب  $1/T$  مقادیرهای  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به دست می‌آید (جدول ۳ و شکل ۱۱). مقادیرهای منفی  $\Delta G^\circ$  نشان دهنده خودبخودی بودن جذب است و کاهش مقدار آن با افزایش دما نشان دهنده مساعد بودن جذب در دمای بالاست (۳۱۳ K).  $\Delta H^\circ$  مثبت نشانه گرماگیر بودن جذب و  $\Delta S^\circ$  مثبت، افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طول جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  با  $TiO_2-Fe_3O_4/CP$  است [۱۰ و ۱۳].

جدول ۳ متغیرهای ترمودینامیکی در جذب  $Pb^{2+}$

$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	T(K)
۹۶٫۷۹	۲۳٫۸۶	-۳٫۸	۲۸۳
-	-	-۴٫۵	۲۹۳
-	-	-۵٫۴	۳۰۳
-	-	-۶٫۴	۳۱۳



شکل ۱۱ نمودار تغییرات ترمودینامیکی در جذب یون سرب (در ppm) ۱۰۰ غلظت اولیه یون، در  $pH=4$ ، مقدار ۰٫۱ گرم جاذب، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره، و در زمان ۶۰ دقیقه)

#### بررسی سرعت واکنش

سینتیک جذب برای بررسی سازوکار کنترل کننده در فرایند جذب مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی بکار می‌رود. سرعت واکنش‌ها با استفاده از مدل‌های ریاضی متفاوت به دست می‌آیند [۱۳ و ۲۵]. معادله سرعت از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$-dC/dt = kt$$

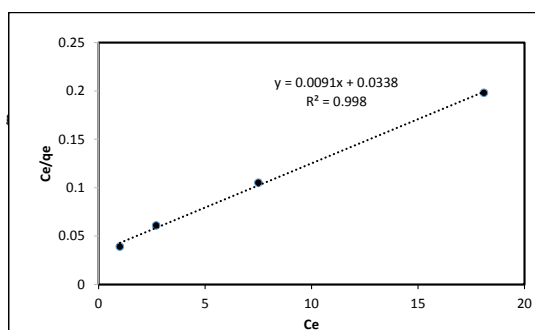
$$\ln C_0/C_e = kt$$

تغییرات  $\ln C_0/C_e$  بر حسب زمان به صورت خطی است و

که در آن،  $C_e$  (ppm) غلظت تعادلی فلز در محلول و  $q_e$  (mg/g) میزان فلز جذب شده از محلول به ازای واحد وزن جاذب در حالت تعادل است.  $Q$  و  $b$  ثابت‌های لانگمویر هستند، که بستگی به ظرفیت جذب و انرژی جذب دارند (جدول ۲). تغییرات  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های ۹ و ۱۰ و ضرایب همبستگی به دست آمده ( $R^2 > 0.998$  و  $R^2 > 0.982$ ) در جذب سرب به ترتیب از معادله نمودارهای هم دمای جذب فرندلیش و لانگمویر پیروی می‌کند.

جدول ۲ ثابت‌های نمودارهای هم دماهای جذب  $Pb^{2+}$

Freundlich	Langmuir
$۲٫۲۷۴ n$	$۱۰۹٫۸۹ Q(mg/g)$
$۲۷۲۴٫۲۹۶ K_f(lg^{-1})$	$۰٫۲۶۹ b(lg^{-1})$
$۰٫۹۸۲ R^2$	$۰٫۹۹۸ R^2$



شکل ۱۰ نمودارهای هم دما لانگمویر (در  $pH=4$ ، مقدار ۰٫۱ گرم جاذب، دمای ۳۰۳ K، سرعت ۱۵۰ rpm لرزاننده، مقدار ۵٪ از هر نانوذره، ۹۰٪ کلینوپتیلولیت و در زمان ۱۲۰ دقیقه)

#### متغیرهای ترمودینامیکی

در هر جذب سطحی، انرژی و آنتروپی باید برای تعیین نوع فرایند انجام شده در نظر گرفته شود. تغییر در انرژی آزاد  $\Delta G^\circ$ ، آنتالپی  $\Delta H^\circ$  و آنتروپی  $\Delta S^\circ$  در فرایند جذب از روابط زیر محاسبه می‌شود:

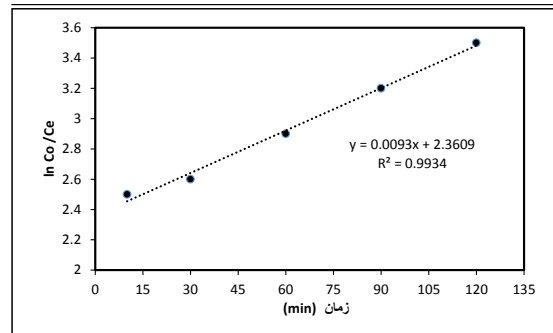
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -(\Delta G^\circ)/RT = -(\Delta H^\circ)/RT + (\Delta S^\circ)/R$$

R ثابت گازها، T دمای جذب بر حسب کلون و K ثابت تعادل



نشان می‌دهد که سرعت واکنش از نوع درجه اول با ثابت سرعت  $9.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  است (شکل ۱۲).



شکل ۱۲ نمودار تغییرات سرعت واکنش در فرایند جذب یون سرب (در غلظت اولیه یون، در  $\text{pH}=4$ ، مقدار  $0.1$  گرم جاذب، دمای  $30.3 \text{ K}$ ، سرعت  $150 \text{ rpm}$  لرزاننده، مقدار  $5\%$  از هر نانوذره،  $90\%$  کلینوپیتولیت و در زمان  $120$  دقیقه)

### نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$  از قابلیت بالایی در حذف و جذب سرب از محلول‌های آبی برخوردار است. در صد جذب با افزایش غلظت فلز، کاهش می‌یابد اما مقدار جذب به ازای واحد وزن جاذب افزایش دارد. در  $\text{pH}$ های پایین جذب یون سرب ناچیز و با افزایش  $\text{pH}$  درصد جذب افزایش می‌یابد، به طوری که در  $\text{pH} = 2$  در صد جذب سرب  $5\%$  اما در  $\text{pH} = 4$  به  $92\%$  می‌رسد. با افزایش دما تا  $313 \text{ K}$  جذب افزایش می‌یابد و واکنش گرماگیر است پس از آن با افزایش دما، جذب کاهش می‌یابد و فرایند گرمازا است. ثابت سرعت واکنش  $9.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  و معادله سرعت از نوع درجه اول است.

### مراجع

- [1] Baraka, M.A.; New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: a review, J. Arabic, 2010.
- [2] Babel, S.; Kurniawan, T.A.; J. Hazard. Mater. B., 97, 219–243, 2003.
- [3] Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R.; J. Colloid Interface Sci., 280, 309-314, 2004.
- [4] Abdel, S.; Omar, E.; Reiad, N.; ElShafei, A.; Maha, M.; J. Advanced Research, 2011.
- [5] Mier Mabel Vaca, Callejas Raymundo Lopez, Gehr Ronald, Cisneros. Blanca E. Jimenez and Alvarez . Pedro, J.J.; J. Pergamon, S., 0043-1354, 373-378, 2000.
- [6] Jovanovic, M.; Rajic, N.; Obradovic, B.; J. Hazard. Mater, 233-234, 57-64, 2012.
- [7] Izidoro Juliana de C; Fungaro Denise A; Abbott Jennifer E; Wang Shaobin; Fuel 103, 827-834, 2013.
- [8] Chunfeng Wang; Jiansheng. L.I; Xia Sun; Lianjun Wang; Xiuyun Sun; J. Environmental sciences 21, 127-136, 2009.
- [9] Koukouzas, N.; Vasilatos, Ch.; Itskos, G.; Mitsis, I.; Moutsatsou, A.; J. Hazard. Mater, 173, 581-588, 2010.
- [10] Nassar-Nashaat N.; J. Hazard. Mater, 184, 538-546, 2010.
- [11] Recillas, S.; Garcia, A.; Gonzalez, E.; Casals, E.; Puentes, V.; Sanchez, A.; Font, X.; J. Desalination, 2011.
- [12] Zhang, F.; Zhu, Z.; Dong, Zh.; Cui, Zh.; Wang, H.; Hu, W.; Zhao, P.; Wang, P.; Wei, Sh.; Li, R.; Ma, J.; J. Microchemical, 98, 328-333, 2011.
- [13] Panneerselvam, P.; Norhashimah, M.; Kah, A.T.; J. Hazard. Mater., 186, 160-168, 2010.
- [14] Badruddoza Abu Zayed M.; Shawon Zayed Bin Zakir; Daniel Tay Wei Jin; Hidajat Kus, Uddi Mohammad Shahab; J. Carbohydrate Polymers, 91, 322-332, 2013.
- [15] Girginova Penka I.; Daniel-da-Silva Ana L.; Lopes Claudia B.; Figueira Paula, Amaral Victor S.; Pereira Eduarda; Trindade Tito; Otero Marta; Colloid and Interface, 345, 234-240, 2010.



- [16]NataIryanti Fatyasari; Salim Giyanto Wijaya; Lee Cheng-Kang; J. Hazard. Mater, 183, 853-858, 2010.
- [17]Kragovic, M.; Dakovic, A.; Sekulic, Z.; Trgo, M.; Ugrina, M.; Peri, J.; Gatta, G.D.; J. Applied Surface Science, 258, 3667-3673, 2012.
- [18]Kim Seol Ah; Kamala-Kannan Seralathan; Lee Kui-Jae; Park Yool-Jin; Lee Wang-Hyu; Kim Hyung-Moo; Oh Byung-Taek; Shea Patrick J.; J. Chemical Engineering, 217, 54-60, 2013.
- [19]Hrenovic, J.; Milenkovic, J.; Daneu, N.; Kepcija, R.; Rajic, N.; J. Chemosphere, 88, 1103-1107, 2012.
- [20]Flores-Lopez, N.S.; Castro-Rosas, J.; Ramirez-Bon, R.; Mendoza-Cordova, A.; Larios-Rodriguez, E.; Flores-Acosta, M.; J. Molecular Structure, 1028, 110-115, 2012.
- [21]Rajic, N.; Stojakovic, D.; Jovanovic, M.; Zabu-kovec, L.N.; Mazaj. M.; Kaucic, V.; J. Applied Surface Science, 257, 1524-1532, 2010.
- [22]Aguado, J.; Serrano, D.P.; Escola, J.M.; Briones, L.; J. Fuel, 109, 679-686, 2013.
- [23]Visa, M.; Carcel, R.A.; Andronic, L.; Duta, A.; J. Catalysis Today, 144, 137-142, 2009.
- [24]Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W.; J. Photochemistry and Photobiology, 15, 1-20, 2013.
- [25]Nikazar M.; Gholivand Kh.; Mahanpoor K.; J. Chinese Chemical Society, 54, 1261-1268, 2007.
- [26]Nikazar, M.; Gholivand, Kh.; Mahanpoor K.; J. Kinetics and Catalysis, 48, 214-220, 2007.
- [27]Dou, B.; Dupont, V.; Pan, W.; Chen, B.; J. Chemical Engineering, 166, 631-638, 2011.

## Removal of lead from aqueous solutions using the Iranian domestic clinoptilolite-modified by $\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles

N.Afshari<sup>1,\*</sup>, M. Nikazar<sup>2</sup> and V. Kiarostami<sup>3</sup>

1. MSc. in Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
3. Asistant Prof. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Recieved: August 2014, Revised: November 2014, Accepted: December 2014

**Abstract:** Heavy metals are toxic for human and animals. Industrial wastewater streams containing heavy metals are produced from different industries. Clinoptilolite (CP) (Iranian domestic Natural Zeolite) was modified by titanium oxide and iron oxide nanoparticles using solid-state dispersion (SSD) method. These nanoparticles of the adsorbent were characterized by BET, XRD, SEM, and EDS. Various factors affecting the uptake behavior such as contact time, initial concentration of  $\text{Pb}^{2+}$ , dosage  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CP}$ , pH, temperature, and shaker rate were investigated. The maximum effect of adsorbent was observed at 5 wt. %  $\text{TiO}_2$ , 5 wt. %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and 90 wt. % Clinoptilolite. The equilibrium data were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherms and the Langmuir adsorption capacity was found to be  $109.89 \text{ mgg}^{-1}$ . Thermodynamic parameters showed that the adsorption process was endothermic from 283 to 313 K, then it was exothermic from 323 to 333 K. The kinetics followed is first order in nature, and the value of rate constant was found to be  $0.0093 \text{ min}^{-1}$  at 100 ppm and 303 K.

**Keywords:** Lead, Removal,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Clinoptilolite, Nanoparticles, Adsorption