

بررسی جذب یون سرب (II) از محلول‌های آبی با زئولیت اصلاح شده با (۳-آمینوپروپیل)تری اتوکسی سیلان

حسین شهریاری فر^۱، ترگل رحیمی مسئله نژاد^۱، مهدی حسن زاده^{۲*} و محبوبه ربانی^۳

۱. کارشناس ارشد، گروه نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲. استادیار دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

۳. استادیار گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۹۹ بازنگری: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

20.1001.1.17359937.1400.15.3.12.1

چکیده

در این پژوهش از زئولیت عامل دار شده (Zeolite-APTES) برای حذف یون‌های سرب در محیط آبی استفاده شد. عوامل موثر بر فرایند جذب یون سرب از جمله مقدار جاذب (mg)، غلظت اولیه (ppm)، pH و زمان (min) با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) بررسی و بهینه‌سازی شد. نتیجه‌ها نشان داد که بازده جذب سرب از محیط آبی با افزایش زمان و مقدار جاذب افزایش می‌یابد و به تدریج به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین، با افزایش غلظت اولیه یون سرب، مقدار درصد حذف یون سرب کاهش می‌یابد. زئولیت عامل دار شده، ظرفیت جذب خوبی را برای سرب نشان داد. بیشینه ظرفیت جذب جاذب برای یون سرب، ۸۹/۲۸ mg/g به دست آمد. افزون‌براین، فرایند جذب با هم‌دمای لانگمویر همخوانی داشت و از سینتیک شبه‌مرتبه اول پیروی می‌کرد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت اصلاح شده، سرب، ظرفیت جذب، سینتیک جذب، هم‌دمای جذب

مقدمه

می‌آید [۱]. از جمله فرایندهایی که برای تصفیه آب آلوده به عنصرهای فلزی استفاده می‌شود، می‌توان به رسوب شیمیایی مانند هیدروکسیدها، کربنات‌ها و سولفیدها، استخراج حلال، اسمز معکوس، تبادل یونی، صافش، الکتروتراکافت، جداسازی مایع-جامد، فرایند غشایی، بازیابی الکترولیتی، جداسازی مایع-مایع و جذب اشاره کرد [۲ و ۳]. در این بین روش‌های

در سال‌های اخیر و با توسعه صنایع، مقدار یون‌های سمی ناشی از فلزهای سنگین به دلیل تخلیه پساب در آب‌های طبیعی افزایش یافته است که در این بین حضور یون‌های فلزهای سمی مانند سرب، جیوه و آرسنیک حتی در غلظت‌های کم نیز تهدید جدی برای محیط‌زیست به حساب

راستا، می‌توان به اصلاح ژئولیت طبیعی با سطح فعال کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید برای حذف یون کروم (VI) اشاره کرد. نتیجه‌های این پژوهشگران نشان‌دهنده بازده ۹۰٪ حذف یون کرم در شرایط بهینه بوده است [۱۲]. ایران نژاد و همکارانش نیز با پوشش‌دهی ژئولیت با منگنز دی‌اکسید، به مطالعه حذف فلزهای سنگینی مانند نیکل، کبالت، روی، مس، کادمیم و سرب از محیط آبی پرداختند و به بیشینه ظرفیت جذب به ترتیب ۱۰/۵۹، ۱۳/۶۹ و ۴۰/۶۵ mg/g دست یافتند [۱۳]. در مطالعه‌ای دیگر، بهرامی فر و همکاران [۱۴] به منظور حذف یون جیوه از محلول‌های آبی و پساب کلروآلکالی، نانوجنس‌سازه $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ عامل‌دارشده با گروه آمینی تهیه کردند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای حذف جیوه از محلول‌های آبی ۱۳۰/۴۵ mg/g است. افزون‌برآن، از میان مدل‌های هم‌دمای جذبی، مدل لانگمویر به‌عنوان مدل مناسب برای جذب تهیه‌شده برازش یافت. Li و همکارانش [۱۵] در پژوهشی نانوذره‌های سیلیکای عامل‌دارشده با (۳-آمینوپروپیل‌تری‌توکسی سیلان (APTES^۵) را برای جذب فلزهای سنگین مورد مطالعه قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که فعالیت سطحی نانوذره‌های سیلیکا با اصلاح با ترکیب اتوکسی سیلان افزایش یافته است. رضاپور و همکارانش [۱۶] نیز یک نانوجاذب مغناطیسی جدید از طریق اصلاح نانوذره‌های آهن با (۳-آمینوپروپیل‌تری‌توکسی سیلان و ۴-مرکاپتوبنزوتیوک اسید برای حذف یون‌های جیوه از محلول‌های آبی تهیه کردند. در این مطالعه نانو جاذب تهیه‌شده موجب حذف سریع جیوه شد، به طوری که ۹۵٪ جیوه در ۲۰ دقیقه ابتدایی حذف شد و در مدت ۹۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسید. باتوجه به نقش موثر اصلاح سطح ژئولیت در افزایش ظرفیت و بازده جذب آلاینده‌های متفاوت، در

مبتنی بر جذب که به دلیل کارایی بالا، ارزان بودن، عملکرد و سازگاری زیست‌محیطی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴]. فرایند جذب روشی بسیار کارآمد است. با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و با قدرت جذب بالا مانند مواد طبیعی در دسترس یا برخی تولیدهای ثانویه فرآورده‌های کشاورزی و صنعتی مانند خاکستر^۱، خاک‌رس^۲، پوست درخت^۳، برگ چای^۴ و ژئولیت‌ها، می‌تواند برای حذف فلزهای سنگین به کار گرفته شود [۵]. در این بین ژئولیت‌ها به دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی مانند ظرفیت تبادل یونی، نزدیک بودن کاتیون‌های داخل ساختار به کاتیون‌های فلزی سنگین، و پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسب، جاذب‌های بی‌همتایی هستند [۶]. بی‌ضرر بودن یون‌های قابل تعویض ژئولیت‌ها (پتاسیم، کلسیم و سدیم) آن‌ها را برای حذف فلزهای سنگین از آب‌ها و پساب‌های صنعتی مناسب ساخته است [۷ و ۸]. در همین راستا Khachatryan در مطالعه‌ای از یک نوع ژئولیت طبیعی برای جذب فلزهای سنگین مانند سرب و مس استفاده کرد و به بازده حذف ۴۵٪ دست یافت [۹]. تکدستان و همکارانش نیز از نوعی ژئولیت طبیعی (کلینوپتیلولایت) برای جذب یون سرب استفاده کردند و به بیشینه ظرفیت جذب ۵/۸۱۳ mg/g دست یافتند [۱۰]. عملکرد ژئولیت‌ها برای جذب می‌تواند با کاهش اندازه ژئولیت بهبود پیدا کند، اما ذره‌های ریز هم ممکن است نفوذ پذیری اصلی را برای تصفیه پساب کاهش دهند [۱۱]. بنابراین، اگر ژئولیت‌ها به درستی اصلاح نشوند یون‌های فلزهای سنگین در داخل چارچوب جای نمی‌گیرند و به بیرون نشر پیدا می‌کنند و در نهایت آلودگی ثانویه ایجاد می‌کنند [۸]. براین پایه، پژوهش‌های زیادی برای اصلاح سطح ژئولیت‌ها و افزایش بازده جذب یون‌های فلزی متفاوت صورت گرفته است. در این

1. Fly ash
4. Tea leaves

2. Clay
5. (3-Aminopropyl)triethoxysilane

3. Tree bark

دستگاهها

طیف‌های FTIR نمونه‌های زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (Thermo، مدل AVATAR، کشور آمریکا) به‌دست آمد. ریخت‌شناسی جاذب اصلاح‌شده نیز با میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM، TESCAN، مدل MIRA II، کشور چک) بررسی شد. همچنین، برای تعیین غلظت یون سرب طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-7000 ver. II) به‌کارگرفته شد.

اصلاح سطح زئولیت با APTES

ابتدا برای دانه‌بندی زئولیت، برپایه استاندارد ASTM از الک مش ۵۰ استفاده شد. سپس، به‌منظور حذف گل‌ولای آن، سه مرتبه با آب شسته و به مدت ۲۴ ساعت در آب یون‌زدوده سیر شد. پس‌از آن، زئولیت به‌مدت ۱۲ ساعت در داخل آون معمولی در دمای 100°C خشک شد. برای اصلاح سطح زئولیت، یک گرم زئولیت با ۴ میلی‌لیتر APTES و ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن به‌مدت ۱۵ ساعت بر همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه و در دمای 120°C بازروانی شد. سپس ترکیب به‌دست آمده (Zeolite-APTES)، دو مرتبه با اتانول و آب با نسبت ۱:۱ شسته و به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای 80°C در یک آون خشک شد. شکل ۱ طرحواره فرایند اصلاح سطح زئولیت با APTES و چگونگی جذب یون سرب را نشان می‌دهد.

این پژوهش سعی شد تا با اصلاح سطحی زئولیت با ترکیب‌های آمینوسیلان، کارایی این ترکیب‌ها برای حذف فلزهای سنگین مانند سرب، ارتقاء یابد. نظر به تأثیر عواملی مانند غلظت جاذب اصلاح‌شده و غلظت اولیه یون سرب، زمان تماس و pH بر ظرفیت جذب و کارایی حذف فلزهای سنگین، از روش طراحی آزمایش برای بررسی این عامل‌ها و همچنین، یافتن شرایط بهینه برای بیشینه مقدار حذف فلزهای سنگین استفاده شد. همچنین، هم‌دما و سینتیک واکنش نیز مطالعه شد.

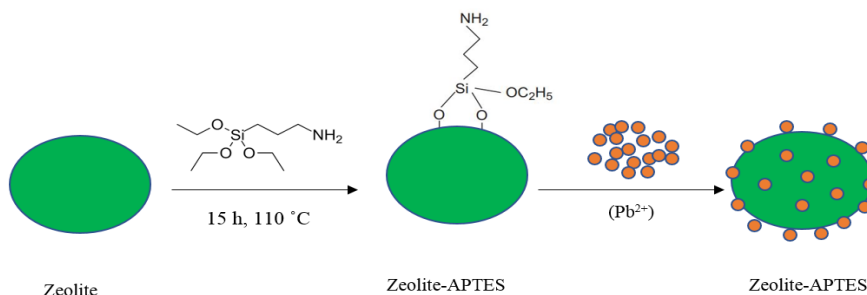
بخش تجربی

مواد

زئولیت مورد‌استفاده در این پژوهش از شرکت کیمیا پارس شایانکار تهیه شد. ویژگی‌های زئولیت مورد‌استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. تولوئن (۹۸٪)، اتانول (۹۸٪) و سرب نیترات (۹۸٪) از شرکت مرک خریداری شد. (۳- آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان (APTES) از شرکت سیگمالدریج تهیه شد.

جدول ۱ تجزیه عنصری زئولیت مورد‌استفاده

ترکیب‌ها (درصد وزنی)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
۶۷٫۸۳	۱۱٫۶۴	۰٫۵۴	۰٫۸۴	۰٫۲	۴٫۵	۴٫۳۲	۰٫۹۸



شکل ۱ طرحواره اصلاح سطحی زئولیت با APTES و جذب یون سرب

جدول ۲ مقادیر واقعی و سطوح متغیرهای مستقل موثر بر جذب یون سرب

ردیف	کد	متغیرهای مستقل	واحد	گستره و سطوح		
				۱	۰	-۱
۱	X_1	مقدار جاذب	mg	۵۰	۴۰	۳۰
۲	X_2	غلظت اولیه سرب	ppm	۸۰	۶۰	۴۰
۳	X_3	زمان تماس	min	۱۲۰	۹۰	۶۰
۴	X_4	pH	--	۵	۴	

جدول ۳ طراحی آزمایش‌ها و مقادیر اندازه‌گیری شده جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده

ردیف	مقدار جاذب (mg)	غلظت اولیه سرب (ppm)	زمان تماس (min)	pH	ظرفیت جذب (mg/g)
۱	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۰
۲	۴۰	۱۰۰	۹۰	۴	۸۵٫۰
۳	۳۰	۸۰	۶۰	۵	۸۲٫۳
۴	۵۰	۸۰	۱۲۰	۳	۶۵٫۶
۵	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۰
۶	۴۰	۲۰	۹۰	۴	۲۳٫۰
۷	۴۰	۶۰	۹۰	۲	۶۵٫۰
۸	۵۰	۴۰	۱۲۰	۵	۳۶٫۴
۹	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۰
۱۰	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۷
۱۱	۲۰	۶۰	۹۰	۴	۹۷٫۵
۱۲	۴۰	۶۰	۳۰	۴	۴۸٫۰
۱۳	۳۰	۴۰	۶۰	۳	۵۰٫۴
۱۴	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۷
۱۵	۶۰	۶۰	۹۰	۴	۴۵٫۳
۱۶	۵۰	۸۰	۶۰	۳	۶۳٫۲
۱۷	۳۰	۸۰	۱۲۰	۵	۱۰۳٫۵
۱۸	۴۰	۶۰	۱۵۰	۴	۶۷٫۵
۱۹	۵۰	۴۰	۶۰	۵	۳۶٫۰
۲۰	۴۰	۶۰	۹۰	۶	۶۷٫۵
۲۱	۳۰	۴۰	۱۲۰	۳	۵۳٫۷

معادله مرتبه دوم برای مقدار جذب یون سرب بر حسب متغیرهای اصلی فرایند با معادله ۳ تعیین شد.

برای تهیه محلول اولیه حاوی یون سرب از آب یون زدوده استفاده شد. در این مطالعه عملکرد زئولیت اصلاح شده در محلول‌هایی با غلظت اولیه یون سرب در گستره ۲۰ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، زمان واکنش در گستره ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه، pH در گستره ۲ تا ۶ و مقدار جاذب اصلاح شده از ۲۰ تا ۶۰ میلی گرم مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت یون سرب باقی مانده در محلول نیز با دستگاه ICP اندازه‌گیری شد. درصد حذف (R) و ظرفیت جذب (Q) زئولیت اصلاح شده نیز به ترتیب با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t (mg/g) = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

که در آن‌ها C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت سرب در محلول (میلی گرم بر لیتر) در زمان t است. همچنین، M وزن جاذب (برحسب گرم) و V حجم محلول (برحسب لیتر) است.

طراحی آزمایش

برای بررسی عامل‌های موثر در جذب یون سرب، ابتدا عامل‌های موثر که شامل مقدار جاذب، غلظت اولیه یون سرب، pH و زمان تماس است، با گستره‌های مشخص تعیین شدند. طراحی آزمایش با نرم افزار Design Expert و به روش سطح پاسخ انجام شد. برای این منظور از طرح مرکب مرکزی (CCD) استفاده شد. در جدول ۲ متغیرهای مورد مطالعه و سطوح انتخابی ارائه شده است. در این آزمایش سایر عامل‌های موثر مانند دما، ثابت نگه داشته شد و تأثیر متغیرهای اصلی بر مقدار جذب یون سرب بر زئولیت اصلاح شده بررسی شد. در این پژوهش مجموع کل آزمایش‌ها در طرح مرکب مرکزی برابر با ۲۱ آزمایش بود که به همراه نتیجه‌های تجربی به دست آمده در جدول ۳ ارائه شده‌اند.

نشان می دهد. تصاویر به دست آمده وجود ساختارهای بلوری و ورقه ای شکل کلینوپتیلولیت در ژئولیت را نشان می دهد. شکل ۲-ب نیز طیف FTIR ژئولیت اصلاح شده با APTES را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود پیک های قوی در گستره طول موج ۷۹۴ تا 1095 cm^{-1} (ارتعاش کششی) و 470 cm^{-1} (ارتعاش خمشی) مربوط به ارتعاش های داخلی ساختار اولیه چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 (Si-O-Si و Si-O-Al) است، با توجه به اینکه ژئولیت به طور قابل توجهی آبدار است، نوارهای جذب آب در گستره طول موج 1632 و 3445 cm^{-1} تا 3700 cm^{-1} مربوط به مولکول های آب مرتبط با سدیم و کلسیم است که در کانال حفره های ساختار ژئولیت قرار گرفته اند. نوارهایی که نشان دهنده حضور سایر فازها در ژئولیت طبیعی است نیز دیده می شود. برای مثال، پیک های مشاهده شده در گستره طول موج ۷۰۰ تا 800 cm^{-1} مربوط به کوارتز است [۱۷ و ۱۸].

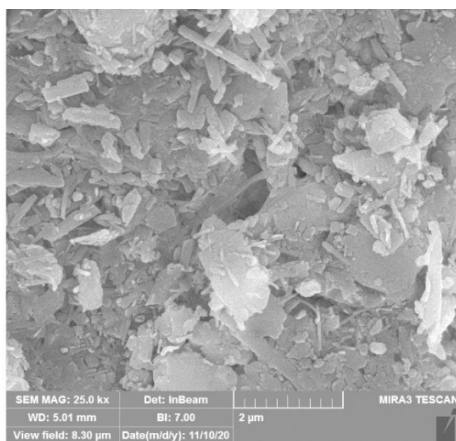
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

که در آن Y پاسخ محاسبه شده (ظرفیت جذب)، x_i و x_j متغیرهای اصلی فرایند به صورت کدگذاری شده، β_0 ضریب ثابت، β_j ضریب خطی، β_{ij} ضریب مرتبه دوم، و β_{ij} ضریب متقابل است. روش RSM به منظور تجزیه و تحلیل نتیجه ها، از ابزار قدرتمندی به نام تحلیل وردایی (ANOVA) استفاده می کند. نتیجه های ANOVA به طور معمول به صورت جدولی شامل مجموع مربع های هر عامل و خطا، درجه آزادی هر عامل و خطا، میانگین مربع های (وردایی) هر عامل و خطا، پارامتر معنی داری پاسخ برای عامل (F) و سهم هر عامل در پاسخ (مقدار p) ارائه می شود.

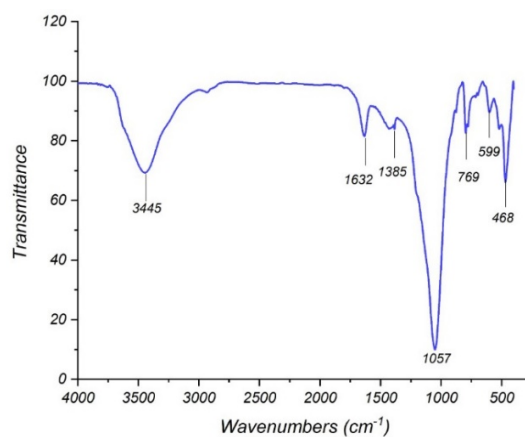
نتیجه ها و بحث

ریخت شناسی و ساختار

شکل ۲-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نشر میدانی (FESEM) ژئولیت اصلاح شده با ترکیب APTES را



(الف)



(ب)

شکل ۲ تصویر FESEM (الف) و طیف FTIR ژئولیت اصلاح شده با APTES (ب)

همچنین، R^2 و R^2_{adj} به دست آمد که در جدول ۴ مشاهده می‌شود. مدل مرتبه دوم به دست آمده برای سطح پاسخ ظرفیت جذب یون سرب نیز به صورت نشان داده شده در رابطه (۴) است.

تحلیل وردایی (ANOVA)

برای بررسی معنی دار بودن مدل، سطح اطمینان ۹۵٪ در نظر گرفته شد. بر این پایه، چنانچه مقدار p برای یک مدل کمتر از ۰/۰۵ باشد، مدل در نظر گرفته شده معنی دار است. با تحلیل وردایی مقادیر عددی ضرایب متغیرها، مقدار p و

جدول ۴ جدول ANOVA مربوط به مدل مرتبه دوم در جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده

مقدار p	مقدار F	میانگین مربع‌ها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	عامل
<۰/۰۰۰۱	۲۵۱/۲۶	۵۳۸/۰۹	۱۴	۷۵۳۳/۲۴	مدل
<۰/۰۰۰۱	۶۳۶/۱۹	۱۳۶۲/۴۲	۱	۱۳۶۲/۴۲	X_1 (مقدار جاذب)
<۰/۰۰۰۱	۸۹۷/۴۸	۱۹۲۲/۰۰	۱	۱۹۲۲/۰۰	X_2 (غلظت سرب)
<۰/۰۰۰۱	۱۲۸/۲۹	۲۷۴/۷۳	۱	۲۷۴/۷۳	X_3 (زمان تماس)
۰/۲۷۲۵	۱/۴۶	۳/۱۳	۱	۳/۱۳	X_4 (pH)
۰/۰۱۳۳	۱۲/۰۳	۲۵/۷۶	۱	۲۵/۷۶	X_1X_2
۰/۰۰۱۹	۲۷/۴۹	۵۸/۸۶	۱	۵۸/۸۶	X_1X_3
۰/۰۵۲۷	۵/۸۰	۱۲/۴۳	۱	۱۲/۴۳	X_1X_4
۰/۰۰۳۰	۲۳/۱۱	۴۹/۵۰	۱	۴۹/۵۰	X_2X_3
۰/۰۳۴۶	۷/۱۹	۱۵/۴۱	۱	۱۵/۴۱	X_2X_4
۰/۰۰۸۵	۱۴/۷۶	۳۱/۶۰	۱	۳۱/۶۰	X_3X_4
۰/۰۰۰۶	۴۲/۷۴	۹۱/۵۳	۱	۹۱/۵۳	X_1^2
۰/۰۰۰۲	۶۹/۷۹	۱۴۹/۴۶	۱	۱۴۹/۴۶	X_2^2
۰/۰۰۲۱	۲۶/۴۷	۵۶/۶۸	۱	۵۶/۶۸	X_3^2
۰/۰۷۷۲	۴/۵۴	۹/۷۲	۱	۹/۷۲	X_4^2
--	--	۲/۱۴	۶	۱۲/۸۵	باقیمانده
--	--	۷۱/۱۴	۴	۰/۵۹	خطای خالص

$$Q\left(\frac{mg}{g}\right) = 63.28 - 13.05X_1 + 15.50X_2 + 4.14X_3 + 0.63X_4 - 2.54X_1X_2 - 2.71X_1X_3 - 1.76X_1X_4 + 2.49X_2X_3 - 1.96X_2X_4 + 1.99X_3X_4 + 1.91X_1^2 - 2.44X_2^2 - 1.50X_3^2 + 0.62X_4^2 \quad (4)$$

داده‌ها و استخراج مدل و ایازش برای مقدار ظرفیت جذب، مقدار عملکرد و صحت آن بررسی شد. شکل ۳ مقایسه بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده مدل به دست آمده از روش سطح پاسخ را نشان داده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان‌دهنده همخوانی خوب داده‌های تجربی به دست آمده از

مقدار R^2 و R^2_{adj} به ترتیب برابر ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۴ است. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن است که بازه‌های انتخاب شده و مدل ارایه شده برای این آزمایش مناسب بوده و مقادیر به دست آمده از آزمایش با مقادیر پیش‌بینی شده برای ظرفیت جذب، برپایه مدل همخوانی دارد. پس از بررسی

جدول ۵ مقدارهای بهینه متغیرهای فرایند جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده

مقدار بهینه	عامل
۳۰	مقدار جاذب (mg)
۶۰	غلظت اولیه سرب (ppm)
۱۲۰	زمان تماس (min)
۵	pH

بررسی همدماهای جذب

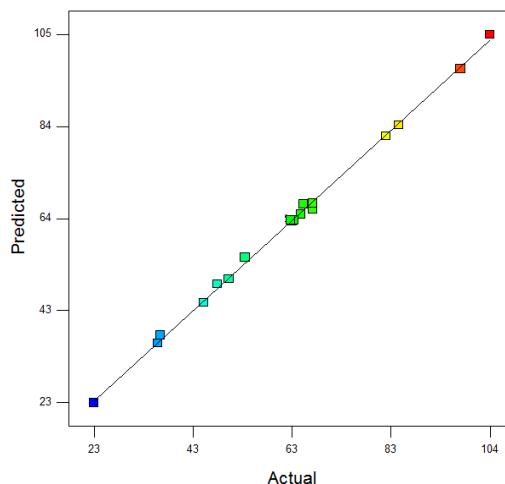
همدماهای جذب رابطه بین غلظت تعادلی آلاینده و میزان جذب آن را بر جاذب نشان می‌دهد. همدمای جذب نقش مهمی را در الگوی جذب و تحلیل و طراحی سامانه‌های مبتنی بر جذب دارند. در این پژوهش از دو همدمای لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. در مدل لانگمویر فرایند جذب به صورت تک لایه‌ای روی سطحی همگن و یکسان از جاذب فرض شده است که از نظر انرژی معادل هستند [۱۹]. مدل فروندلیچ شکل دیگری از معادله لانگمویر است که جذب روی سطح ناهمگن فرض شده است. این مدل توصیف کننده جذب برگشت پذیر و غیرایده‌آل بوده و به تشکیل یک لایه جذب، محدود نشده است [۲۰]. معادله‌های خطی همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب به صورت معادله‌های ۵ و ۶ بیان می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

که در این معادله‌ها، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلز (ppm) و q_{\max} بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (mg/g) است. همچنین، K_L ثابت

جذب یون سرب و مقادیر پیش‌بینی شده به دست آمده از مدل بوده است.



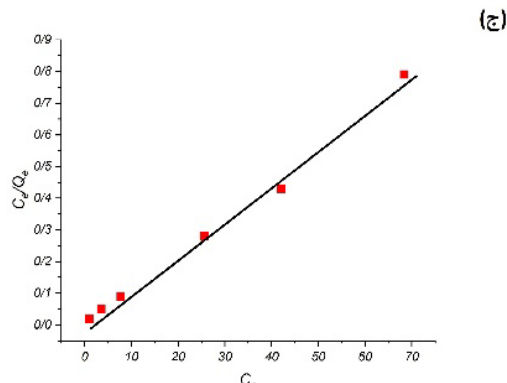
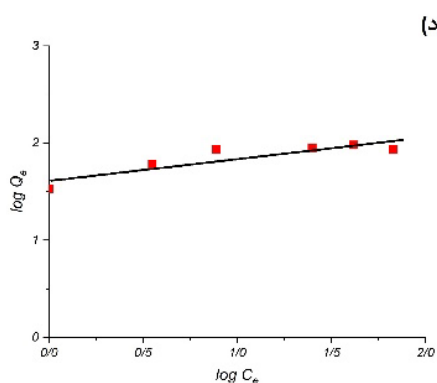
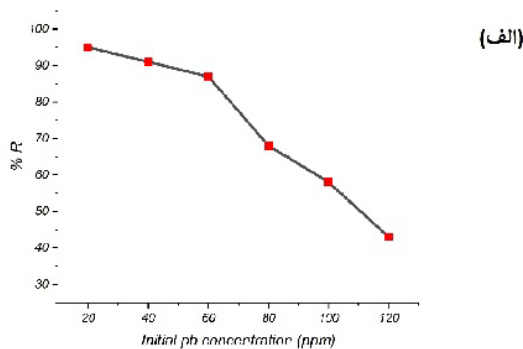
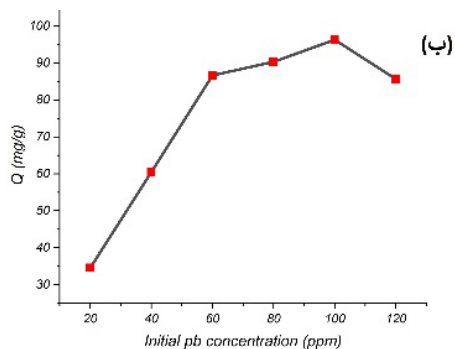
شکل ۳ مقایسه بین مقدار واقعی و پیش‌بینی شده ظرفیت جذب

پس از بررسی تاثیر متغیرهای فرایندی موثر و همچنین، برهم‌کنش بین آن‌ها بر مقدار جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده، مقادیر بهینه عامل‌های مورد بررسی در گستره طراحی شده برای دستیابی به بیشترین ظرفیت جذب با روش RSM به دست آمد که در جدول ۵ نشان داده شده است. در ادامه به منظور راستی آزمایی مدل ارایه شده و بررسی همخوانی نتیجه‌های به دست آمده از پیش‌بینی مدل با نتیجه‌های واقعی، آزمون جذب یون سرب در شرایط بهینه انجام شد. براین پایه، ظرفیت جذب به دست آمده (mg/g) ۸۸/۶ در همخوانی با مقدار پیش‌بینی شده (۹۱/۶ mg/g) بود و بیشینه خطای ۳٪ را نشان داد. براین پایه، سایر بررسی‌های این پژوهش مانند مطالعه‌های هم‌دما و سینتیک جذب بر مبنای شرایط بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش صورت گرفت.

غلظت اولیه یون کاهش یافته است. زیرا مکان‌های جذب موجود با یون‌های سرب اشغال شده است که در نتیجه آن کاهش جذب را به همراه دارد [۲۰].

عامل‌های همدمای جذب در جدول ۶ ارایه شده است. شکل ۴-ج و ۴-د نیز به ترتیب نمودار همدمای لانگمویر و فروندلیچ را نشان داده شده است. ضریب تعیین (R^2) به دست آمده بیانگر پیروی جذب یون سرب بر زئولیت اصلاح شده از همدمای لانگمویر است. براین پایه، بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۸۹/۲۸ mg/g به دست آمد.

تعادلی جذب لانگمویر، K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص‌های ظرفیت و شدت جذب هستند [۶]. برای بررسی هم‌دمای جذب از غلظت‌های متفاوت در گستره ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH، زمان و مقدار بهینه جذب (۳۰ میلی‌گرم)، استفاده شد. شکل ۴ تغییرهای مقدار ظرفیت و بازده جذب را بر حسب غلظت اولیه یون سرب نشان داده است. با توجه به شکل ۴-الف با افزایش غلظت اولیه یون سرب، بیشینه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. همچنین، در شکل ۴-ب کارایی جذب یون سرب با افزایش



شکل ۴ تغییرهای ظرفیت و بازده جذب بر حسب تغییرهای غلظت اولیه یون سرب (الف و ب)، نمودار همدمای لانگمویر (ج) و نمودار همدمای فروندلیچ (د)

جدول ۶ داده های هم دماهای جذب یون سرب بر زئولیت اصلاح شده

لانگمویر			فروندلیچ		جاذب
K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	n	K_F ((mg/g) (l/mg) ^{1/nF})	R^2
۲۲٫۷	۸۹٫۲۸	۰٫۹۹	۴٫۵۹	۴۱٫۶۸	۰٫۷۸
Zeolite-APTES					

در این معادله، k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g/mg min) است. با رسم نمودار t/q_t در برابر t می توان از روی عرض از مبدا مقدار k_2 و از روی شیب آن به مقدار q_e دست یافت [۲۴]. برای بررسی امکان نفوذ درون ذره های، از مدل سینتیکی برپایه معادله ۹ استفاده شد.

$$q_t = K_p t^{0.5} + I \quad (9)$$

که در این معادله K_p ثابت سرعت و I ثابت معادله نفوذ درون ذره های است.

فرایند نفوذ درون ذره های سه مرحله انتقال جرم، نفوذ درون ذره و تعادل جذب را نشان می دهد که چنانچه انتقال جرم در یک دوره کوتاه انجام شود، فرایند جذب به دو فرایند نفوذ درون ذره و تعادل جذب تقسیم می شود [۲۱].

برای بررسی سینتیک جذب یون های سرب بر زئولیت اصلاح شده، تغییرهای ظرفیت جذب برپایه شکل ۵ بر حسب زمان تماس در گستره ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه و در مقادیر بهینه سایر متغیرهای فرایندی مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نمودارهای شکل ۵-الف و ب، ظرفیت جذب و درصد حذف یون های سرب با افزایش زمان افزایش می یابد. برپایه محاسبه های انجام شده که در جدول ۷ مشخص است، بیشینه ظرفیت جذب به میزان ۲۰۴ mg/g به دست آمد. همچنین، ضریب تعیین (R^2) محاسبه شده در سینتیک شبه مرتبه اول برابر با ۰٫۹۸۴ به دست آمد که از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره های بیشتر بوده است. بنابراین، می توان نتیجه گیری کرد که فرایند جذب یون های سرب بر زئولیت اصلاح شده از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی

بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سازوکار جذب یون های سرب بر زئولیت اصلاح شده، سینتیک جذب با سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره بررسی شد. زمان، یک عامل بسیار موثر بر فرایند جذب است. بررسی سینتیک جذب، اطلاعات ارزشمندی در مورد ارتباط ویژگی های شیمیایی و فیزیکی جذب، مسیرهای واکنش و سازوکارهای واکنش را نشان می دهد [۲۲]. مدل شبه مرتبه اول، جذب سطحی آلاینده ها بر جاذب را نشان می دهد. شکل خطی این مدل به صورت معادله ۷ است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

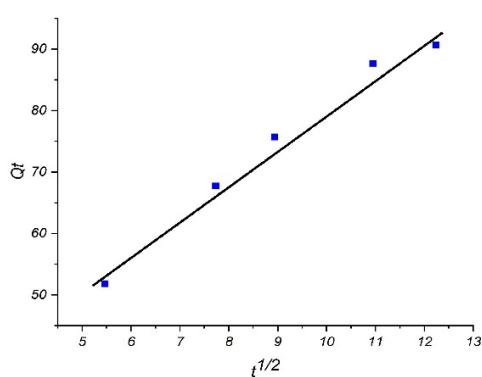
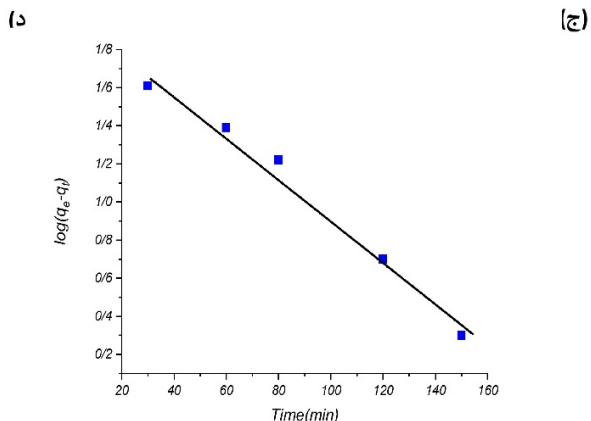
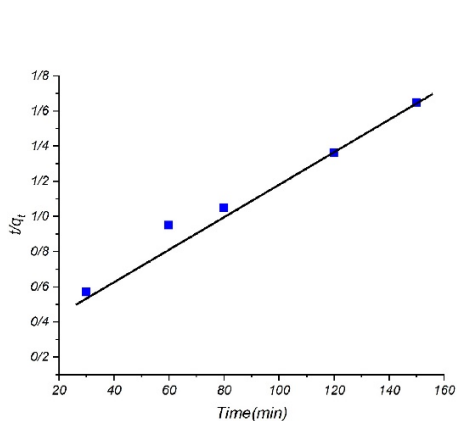
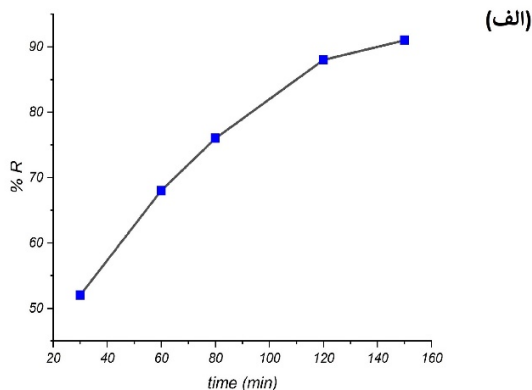
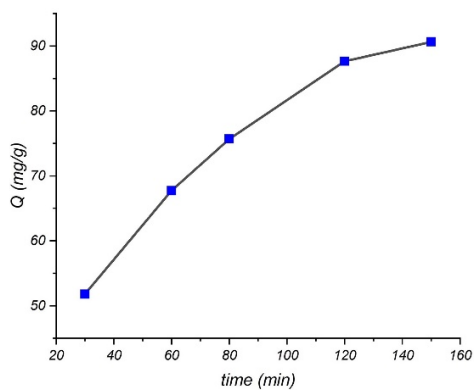
که در آن، q_e و q_t به ترتیب مقدار ماده جذب شده (mg/g) در حالت تعادل و در زمان t و k_1 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول (1/min) است. از طریق رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t ، می توان به ترتیب k_1 و q_e را از روی شیب و عرض از مبدا نمودار رسم شده به دست آورد [۲۳].

در فرم خطی مدل شبه مرتبه دوم، سازوکار جذب شیمیایی به عنوان عامل کنترل کننده سرعت بشمار می رود. این مدل پیوندهای شیمیایی شامل به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون بین جاذب و جذب شونده را نشان می دهد (معادله ۸). ثابت این مدل سینتیکی مستقل از قطر ذره ها و سرعت جریان بوده و به دما و غلظت یون های موجود در محلول بستگی دارد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

نفوذ ذره‌ها بخشی از فرایند جذب است و مرتبط با مرحله کنترل سرعت نیست.

می‌کند. با توجه به بررسی‌های پدیده نفوذ درون ذره‌ای و مقدار بالای ضریب تعیین آن ($R^2=0.982$)، مشخص شد که



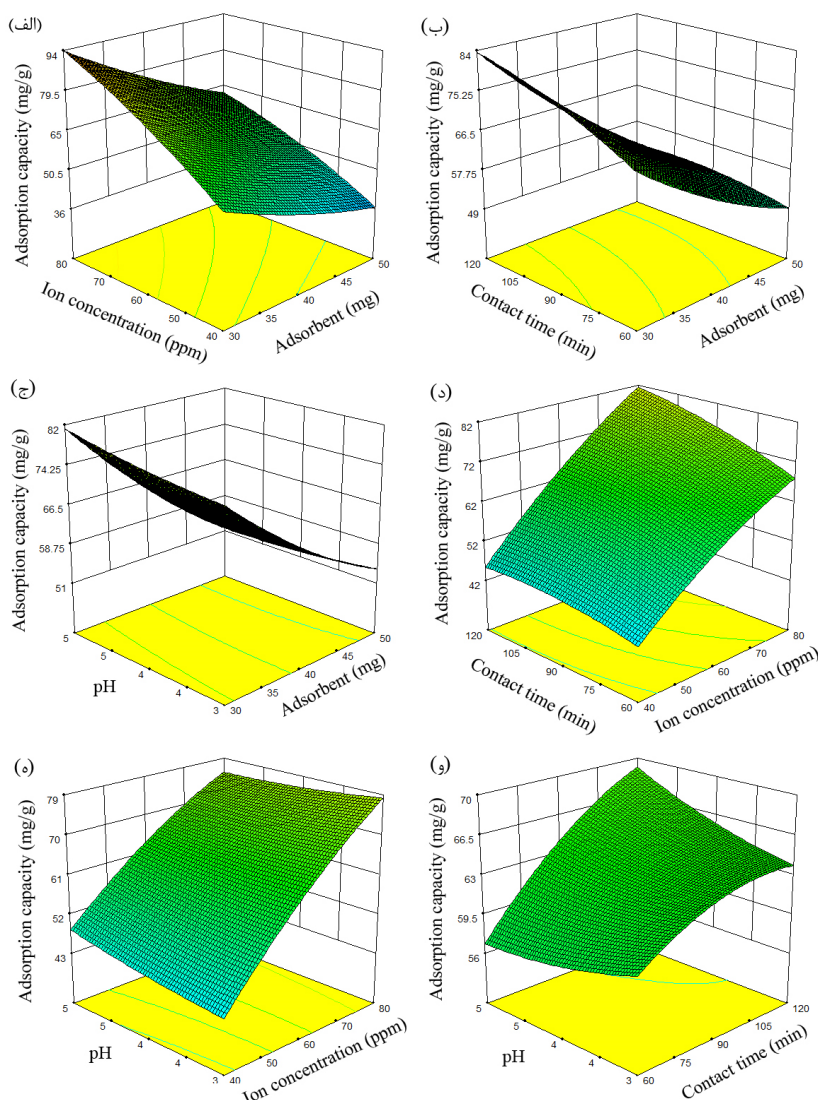
شکل ۵ تغییرهای ظرفیت جذب و درصد حذف یون سرب بر حسب زمان (الف و ب)، نمودار سینتیک شبه مرتبه اول (ج) و د- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم (و) نمودار سینتیک نفوذ درون ذره

جدول ۷ عامل های مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره

نفوذ درون ذره			شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			$(q_e)_{Exp}$	جاذب
K_p	I	R^2	$(q_e)_{Cal}$	K_1	R^2	$(q_e)_{Cal}$	K_1	R^2		
۵٫۸۷	۲۱٫۴۱	۰٫۹۸۲	۱۱۶٫۲۷	۰٫۰۰۰۲	۰٫۱۱۹۹	۱۰۵٫۴۳	۰٫۰۲۵	۰٫۹۸۴	۲۰۴	Zeolite-APTES

نشان دهنده افزایش ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس در مقدار جاذب معین است. این روند با افزایش مقدار pH محلول از ۳ به ۵ نیز مشاهده شد (شکل ۷-ج) مطالعه های شیمی سطح در فاز آبی این روند pH را توجیه می کند. برپایه نظریه اسید و باز، یون فلزی سرب با اتم های نیتروژن به طور انتخابی واکنش می دهد. همچنین، یک عامل دیگر در جذب یون های سرب، بار سطحی جاذب است که به pH محلول وابسته است. در این مطالعه، سطح زئولیت عامل دار شده با گروه های آمین پوشیده شده است. در pH کمتر از ۳، با پروتونه شدن گروه های آمین، مکان های جذبی غیرفعال می شود و مقدار جذب سرب کاهش می یابد. در این پژوهش به دلیل تهنشین شدن یون های سرب، اثر pH در محیط قلیایی قابل بررسی نبوده است. نتیجه های مشابهی در بررسی تغییرهای هم زمان غلظت یون سرب با زمان تماس و همچنین، با pH در مقادیر ثابت سایر متغیرها مشاهده شد (شکل ۶-د و ه)، به طوری که با افزایش غلظت یون سرب در محلول، ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده به طور چشمگیری افزایش یافت.

بررسی برهم کنش عامل موثر بر مقدار جذب یون سرب در این بخش به تاثیر متقابل عامل های مستقل مورد بررسی (مقدار جاذب، غلظت اولیه یون سرب، زمان تماس و pH) به طور هم زمان بر خروجی (ظرفیت جذب) پرداخته شده است. شکل ۶- الف نشان دهنده تاثیر هم زمان مقدار جاذب اصلاح شده و غلظت یون سرب در زمان تماس و pH ثابت (به ترتیب ۹۰ دقیقه و ۴) بر ظرفیت جذب است. همان طور که مشاهده می شود، ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون سرب افزایش می یابد. دلیل آن را می توان افزایش نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم و همچنین، افزایش احتمال برخورد جاذب و یون های سرب دانست [۲۵ و ۲۶]. همچنین، افزایش مقدار جاذب از ۳۰ به ۵۰ میلی گرم، موجب کاهش ظرفیت جذب می شود. وجود مکان های جذب باقی مانده غیرسیر در زئولیت اصلاح شده موجب می شود به جاذب بیشتری برای حذف یون سرب نیاز باشد [۲۷ و ۲۸]. از سوی دیگر افزایش تجمع ذره ها و کلوخ شدن زئولیت های اصلاح شده با افزایش مقدار جاذب نیز می تواند منجر به کاهش ظرفیت جذب شود. همچنین، بررسی تغییرهای هم زمان مقدار جاذب با زمان تماس (شکل ۶-ب)



شکل ۶ نمودار سطح پاسخ تأثیر متقابل عوامل موثر بر جذب یون سرب بر ژئولیت اصلاح شده: مقدار جذب و غلظت یون سرب (الف)، مقدار جذب و زمان تماس (ب)، مقدار جذب و pH (ج)، غلظت یون سرب و زمان تماس (د)، غلظت یون سرب و pH (ه) و زمان تماس و pH (و)

که مشاهده می شود، ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح شده در مقایسه با سایر جاذب های مطالعه شده با توجه به شرایط جذب، بیشتر است که نشان دهنده کارایی بالای جاذب Zeolite-APTES برای حذف فلزهای سنگین و همچنین، تصفیه پساب است. همچنین، مقایسه جذب یون سرب بر

مقایسه عملکرد ژئولیت اصلاح شده با سایر جاذب ها مقایسه عملکرد جاذب تهیه شده با جاذب های بررسی شده توسط پژوهشگران متفاوت برای حذف فلزهای سنگین مانند سرب، بیشینه ظرفیت جذب یون سرب و شرایط فرایند جذب در جدول ۸ ارایه شده است. همان طور

زئولیت اولیه و زئولیت اصلاح شده با APTES نشان داد که زئولیت اصلاح شده موجب بهبود و افزایش جذب یون سرب به مقدار ۹٪ شده است.

جدول ۸ مقایسه ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده با جاذب های متفاوت

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	شرایط جذب				جاذب
		pH	زمان (min)	غلظت اولیه سرب (ppm)	مقدار جاذب (mg)	
[۲۹]	۷۱,۴۲	۶	۶۰	۵۰	۲*	Fe ₃ O ₄ @Activated carbon
[۱]	۸۳,۳۳	۵	۶۰	۱۰	۷,۵*	Activated alumina
[۳۰]	۷۳	۷	۱۵	۲۵۰	۱۰	MOF-545
[۳۱]	۸۵	۲	۲۰	۵۰	--	MWCNTs
[۳۲]	۵۳,۳۷	۶	۲۴۰	۵۰	* ۰,۵	Tannin-nanocellulose
[۳۳]	۱۳,۳۹	۵	۹۰	۱۰	* ۲۰	Expanded perlite
[۳۴]	۳۱,۷۵	۵	۳۰	۱۰	۱۰۰	Turkish kaolinite
پژوهش حاضر	۷۸,۶۸	۵	۱۲۰	۶۰	۳۰	Zeolite
پژوهش حاضر	۸۹,۲۸	۵	۱۲۰	۶۰	۳۰	Zeolite-APTES

* مقدار جاذب بر حسب گرم بر لیتر گزارش شده است.

نتیجه گیری

نشان دهنده افزایش ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده با افزایش غلظت یون سرب و همچنین، کاهش مقدار جاذب بود. همچنین، بیشترین ظرفیت جذب در شرایط بهینه ۳۰ میلی گرم زئولیت اصلاح شده، غلظت اولیه یون سرب برابر با ۶۰ ppm در مدت ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۵ به دست آمد. همچنین، بررسی هم‌دما و سینتیک جذب بیانگر پیروی از هم‌دمای لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه اول بود.

در این پژوهش زئولیت طبیعی با ترکیب (APTES) اصلاح و کارایی آن در جذب فلز سرب بررسی شد. بررسی های به عمل آمده با میکروسکوپ الکترونی پوشی و تیفسنجی فرسوخ نشان دهنده اصلاح سطح زئولیت با APTES بود. به منظور بررسی عامل های موثر بر عملکرد جذب و بهینه سازی شرایط، از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی استفاده شد. نتیجه های به دست آمده

مراجع

- [1] Naiya, T.K.; Bhattacharya, A.K.; Das, S.K.; J. Colloid Interface Sci. 333, 14–26, 2009.
- [2] Huang, G.; Wang, D.; Ma, S.; Chen, J.; Jiang, L.; Wang, P.; J. Colloid Interface Sci. 445, 294–302, 2016.
- [3] Saleh, T. A; Desalin. Water Treat. 57, 10730–10744, 2016.
- [4] Hao, L.; Song, H.; Zhang, L.; Wan, X.; Tang, Y.; Lv, Y.; J. Colloid Interface Sci. 369, 381–387, 2012.
- [5] Motsi, T.; Rowson, N.A.; Simmons, M.J.H.; Int. J. Miner. Process. 92, 42–48, 2009.
- [6] Hong, M.; Yu, L.; Wang, Y.; Zhang, J.; Chen, Z.; Dong, L.; Zan, Q.; Li, R.; Chem. Eng. J.

- 359, 359-363, 2019.
- [7] Hou, L.; Hu, B.X.; He, M.; Xu, X.; Zhang, W.; Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 9615–9625, 2018.
- [8] Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R.; J. Colloid Interface Sci. 280, 309–314, 2014.
- [9] Khachatryan, S.V.; Chem. Biol. 2, 31–35, 2014.
- [10] Javanmardi, P.; Takdastan, A.; Jalilzadeh Yengejeh, R.; Journal of Water and Wastewater, 29(1), 108-114, 2018.
- [11] Ok, Y.S.; Yang, J.E.; Zhang, Y.S.; Kim, S.J.; Chung, D.Y.; J. Hazard. Mater. 147, 91–96, 2007.
- [12] Mortazavi, B.; Rasuli, L.; Kazemian, H.; Iranian Journal of Health and Environment, 3(1) 37-46, 2010.
- [13] Irannajad, M.; Soleimanpour, M.; Kamran Haghighi, H.; Journal of Advanced processes in Materials Engineering, 13(1), 1-11, 2019.
- [14] Kazemi, A.; Bahramifar, N.; Heydari, A.; Journal of Environmental Sciences and Technology, 22(5), 391-401, 2020.
- [15] Gutierrez Moreno, J.J.; Pan, K.; Wang, Y.; Li, W.; Langmuir 36(20), 5680-5689, 2020.
- [16] Poursaberi, T.; Hassanisadi, M.; Rezapour, M.; Torkestani, K.; Journal of Applied Research in Chemistry, 6(1), 5-14, 2012.
- [17] Liu, L.; Jin, S.; Ko, K.; Kim, H.; Ahn, I.S.; Lee, C.H.; Chem. Eng. J. 382, 122-834, 2019.
- [18] Mozgawa, W.; J. Mol. Struct. 555, 299–304, 2000.
- [19] Mohammadi, N.; Mousazadeh, B.; Hamoule, T.; Environment, Development and Sustainability. 23(2), 1688–1705, 2021.
- [20] Guo, X.; Du, B.; Wei, Q.; Yang, J.; Hu, L.; Yan, L.; Xu, W.; J. Hazard. Mater. 278, 211–220, 2014.
- [21] Zhao, J.; Wang, C.; Wang, S.; Zhou, Y.; J. Ind. Eng. Chem. 83, 111–122, 2020.
- [22] Yang, G.; Tang, L.; Lei, X.; Zeng, G.; Cai, Y.; Wei, X.; Zhou, Y.; Li, S.; Fang, Y.; Zhang, Y.; Appl. Surf. Sci. 292, 710–716, 2014.
- [23] Samadani Langeroodi, N.; Tahery, F.; Mehrani, S.; Nova Biologica Reperta. 2(3): 166-175, 2015.
- [24] Shen, J.; Wang, N.; Wang, Y.G.; Yu, D.; Ouyang, X.K.; Polymers (Basel) 10(12), 1382(1-16), 2018.
- [25] Akinola, L.K.; Ibrahim, A.; Chadi, A.S.; J. Pure Appl. Sci. 2, 79–88, 2016.
- [26] Mane, V.S.; and Babu, P.V.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44, 81–88, 2013.
- [27] Wanyonyi, W.C.; Onyari, J.M.; Shiundu, P.M.; Energy Procedia, 50, 862–869, 2014.
- [28] Neupane, S.; Ramesh, S.T.; Gandhimathi, R.; Nidheesh, P.V.; Desalin. Water Treat. 54, 2041–2054, 2015.
- [29] Kakavandi, B.; Kalantary, R.R.; Jafari, A.J.; Nasser, S.; Ameri, A.; Esrafil, A.; Azari, A.; Clean - Soil, Air, Water, 43, 1157–1166, 2015.
- [30] Tokalıoğlu, Ş.; Yavuz, E.; Demir, S.; Patat, Ş.; Food Chem. 237, 707–715, 2017.
- [31] Tian, Y.; Gao, B.; Morales, V.L.; Wu, L.; Wang, Y.; Muñoz-Carpena, R.; Cao, C.; Huang, Q.; Yang, L.; Chem. Eng. J. 210 557–563, 2012.
- [32] Xu, Q.; Wang, Y.; Jin, L.; Wang, Y.; Qin, M.; J. Hazard. Mater. 33, 91–99, 2017.
- [33] Sarı, A.; Tuzen, M.; Cıtaç, D.; Soylak, M.; J. Hazard. Mater. 148, 387–394, 2007.
- [34] Sarı, A.; Tuzen, M.; Cıtaç, D.; Soylak, M.; J. Hazard. Mater. 149, 283–291, 2007.

Investigation of lead (II) ion removal from aqueous solutions by (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified zeolite

Hossein Shahriyari Far¹, Targol Rahimi Masale Nezhad¹, Mahdi Hasanzadeh^{2,*},
Mahboubeh Rabbani³

1. M.Sc. in Nanochemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, functionalized zeolite (Zeolite-APTES) was used to remove lead ions from an aqueous environment. Parameters influencing the lead ion adsorption process, including adsorbent content (mg), initial concentration (ppm), pH, and time (min) were investigated and optimized using an experimental design by RSM approach. The results showed that the lead adsorption efficiency from aqueous solution increased with increasing time and the adsorbent content; and gradually reached a constant value. The percentage of lead removal decreases with an increasing initial concentration of lead ions. Functionalized zeolite has shown good adsorption capacity for the lead. The maximum adsorption capacity was found to be 89.28 mg.g⁻¹. Furthermore, the adsorption followed Langmuir isotherm and pseudo-first-order kinetic model.

Keywords: Modified zeolite, Lead, Adsorption capacity, Adsorption kinetic, Adsorption isotherm.