

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2022.351399.1222



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.128.1.4



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Adsorption of Lead from Aqueous Solution Using Nanostructured Silica Aerogel / Zeolite ZSM-5 Composite

H. Abedpour¹, J. S. Moghaddas^{2*}, R. Alizadeh²

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

Email: jafar.moghaddas@sut.ac.ir

Abstract

In this study, three composite adsorbents with different percentages zeolite ZSM-5 and silica aerogel, were synthesized. The adsorbents were characterized by FESEM, XRD, FTIR, BET-BJH, and zeta potential. By comparing the performance of the zeolite ZSM-5 (25)/silica aerogel (75) adsorbent as an optimal adsorbent and other inexpensive adsorbents, it was observed that the adsorbent studied in this experiment has good adsorption efficiency. The saturated adsorption capacity reached 476.2 mg/g for Pb²⁺. To obtain the best isotherm and kinetic model, error functions and regression coefficients, especially the Chi-square test (χ^2) and sum square error (SSE), were used. The findings fit well with Temkin isotherm models, according to the adsorption isotherm investigations. The kinetic data for the pseudo-second-order kinetic model exhibited a high correlation coefficient and a low error function. The activation energies for lead were and 11.31 kJ/mol, respectively. These values indicate that physical adsorption has occurred. The Com3 adsorbent was separated from the wastewater and reused after recovery. This feature caused the adsorbent to have a strong adsorption ability, so the adsorption process was performed in five cycles. FTIR and EDX analyses were performed to confirm the adsorption of heavy metals by the adsorbent. The results show that the zeolite ZSM-5/silica aerogel composite is a suitable adsorbent for the removal of various toxins (such as heavy metals) in aqueous systems that contain an adsorbate. As a result, the new zeolite ZSM-5/silica aerogel composite may be used on a larger scale as a material to absorb a variety of contaminants.

Received: 11 July 2022

Accepted: 13 September 2022

Page Number: 7-32

Keywords:

Zeolite ZSM-5,
Silica Aerogel,
Nano-Composite,
Lead (II),
Adsorption, Isotherm

Please Cite this Article Using:

Abedpour, H., Moghaddas, J. S., Alizadeh, R., "Adsorption of Lead from Aqueous Solution Using Nanostructured Silica Aerogel / Zeolite ZSM-5 Composite", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 128, pp. 7-32, In Persian, (2023).



جذب سرب از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت نانوساختار

سیلیکا ائروژل / زئولیت ZSM-5

حسن عابدپور^۱، جعفر صادق مقدس^{۲*}، رضا علیزاده^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

پیام نگار: jafar.moghaddas@sut.ac.ir

چکیده

در این مطالعه، دو جاذب زئولیت ZSM-5 و سیلیکا ائروژل سنتز شد و سپس از یک روی کرد ساده، تکرارپذیر و اقتصادی برای بارگذاری نانوذرات سیلیکا ائروژل بر روی ساختار ثابت مانند زئولیت ZSM-5 استفاده شد. بدین ترتیب سه جاذب کامپوزیت با درصدهای متفاوت تهیه شد. ویژگی جاذبها با تجزیه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیفسنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، اسپکترومتری زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، مساحت سطح ویژه (BET-BJH) و پتانسیل زتا مشخص شدند. با مقایسه عمل کرد هر سه جاذب، کامپوزیت سیلیکا ائروژل (۷۵٪ زئولیت / ۲۵٪) به عنوان جاذب بهینه تعیین و از این جاذب، برای جداسازی یون سرب از محلول آبی استفاده شد. ظرفیت جذب اشباع برای یون سرب ۲/۴۷۶ mg/g به دست آمد. برای به دست آوردن بهترین مدل ایزوترم و جنبش‌شناسی از توابع خطا و ضرایب رگرسیون، به ویژه آزمون کای دو (χ^2) و مجموع مربعات خطا (SSE) استفاده شد. با توجه به بررسی‌های ایزوترم جذب، داده‌ها به خوبی با مدل ایزوترم تمکین مطابقت داشت. مدل جنبش‌شناسی شبه مرتبه دوم نیز، تناسب بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت. انرژی فعال‌سازی برای سرب ۳۱/۱۱ kJ/mol حساب شد. این مقادیر نشان می‌دهد که جذب فیزیکی رخ داده است. نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت سیلیکا ائروژل / زئولیت ZSM-5 جاذب مناسبی برای حذف آلاینده‌های مختلف (مانند فلزات سنگین) در سامانه‌های آبی است؛ لذا، این جاذب ممکن است در مقیاس بزرگ‌تر برای جذب انواع آلاینده‌ها استفاده شود.

کلیدواژه‌ها:

زئولیت ZSM-5
سیلیکا ائروژل،
نانوکامپوزیت،
سرب دوظرفیتی،
جذب سطحی،
ایزوترم

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات پدیده‌های انتقال

استناد به مقاله:

عابدپور، ح.، صادق مقدس، ج.، علیزاده، ر.، "جذب سرب از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت نانوساختار سیلیکا ائروژل / زئولیت ZSM-5"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و دوم، شماره ۱۲۸، صص. ۷-۳۲، (۱۴۰۲).

توسعه فعالیت‌های مرتبط با صنعت، کشاورزی و معدن باعث شده است تا آلاینده‌های حاصل از این فعالیت‌ها به محیط‌زیست به‌ویژه آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد شود. این آلاینده‌های سمی و خطرناک می‌توانند فلزات سنگین مانند سرب، مس، آرسنیک، نیکل و کروم باشند. این فلزات سنگین سمی، تجزیه‌ناپذیر هستند و در آب‌های زیرزمینی تجمع می‌یابند و تهدید مهمی برای اکوسامانه و سلامت انسان به‌شمار می‌روند. یون سرب (Pb^{+2}) در غلظت‌های پایین اثرات سمی بر سلامت انسان دارد. این ماده با جذب دستگاه گوارش باعث ایجاد اختلالاتی در اعصاب، کلیه، اندام تناسلی و مغز می‌شود [۱، ۲]. علاوه بر این، سرب در سنگ معدن، تجهیزات پرتو ایکس و باتری‌ها یافت می‌شود که طی فرایندهای مربوط به هر کدام وارد محیط زیست می‌شود. هم‌چنین استفاده از سرب در بنزین منجر به مشکلات زیست‌محیطی شده است [۳]. سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد اکثر غلظت قابل قبول سرب را در آب آشامیدنی 0.05 mg/L توصیه کرده است [۴]. بنابراین یافتن راهی برای حذف فلزات سنگین موضوع مهمی است. روش‌های مختلفی برای حذف یون سرب از پساب وجود دارد؛ مانند الکتروشیمیایی [۵]، رسوب شیمیایی [۶]، جداسازی غشایی [۷]، تبادل یونی [۸]، استخراج با حلال [۹] و جذب [۱۰]. با این حال، اکثر روش‌های ذکر شده برای محیط زیست، مضر و دارای محدودیت‌هایی در فرایند اجرا و هزینه‌های بالا هستند [۱۱]. هنگام مقایسه این روش‌ها، روش جذب به‌دلیل زیر در اولویت محققان قرار می‌گیرد:

۱. کارایی، سادگی و هزینه کم و هم‌چنین ماهیت احیاکننده

جاذب‌ها [۱۲، ۱۳]

۲. در دسترس بودن بسیاری از جاذب‌ها، مانند: کربن فعال [۱۴]،

کربن ائروژل [۱۵]، سیلیکا ائروژل [۱۶]، ژئولیت ZSM-5

[۱۷]، بیوچار [۱۸].

سیلیکا ائروژل دارای تخلخل بالا و ساختار نانو و سطح ویژه بالایی است. این ماده پایدار به‌آسانی قابل بازیابی است و ظرفیت جذب بسیار بیشتری از جاذب‌های معمولی - مانند کربن فعال و سیلیکا ژل - دارد، بدون این‌که کارایی آن حتی پس از چندین دوره جذب و دفع، کاهش بسیاری داشته باشد. اگرچه از ائروژل‌های سیلیکایی در صنایع مختلف استفاده می‌شود؛ اما به‌دلیل استحکام مکانیکی

ضعیف، استفاده از آن به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها محدود شده است؛ اما یکی از روی‌کردهایی که می‌تواند بر این مشکل غلبه کند، ساخت کامپوزیت‌های سیلیکا ائروژل است [۱۹].

ژئولیت‌ها به‌دلیل خاصیت جذب عالی، تبادل یونی و هم‌چنین پایداری حرارتی و شیمیایی در حفاظت از محیط زیست و بسیاری از صنایع استفاده می‌شوند [۲۰، ۲۱]. ژئولیت‌ها مواد معدنی بلوری پیچیده و ریزمتخلخل، طبیعی یا مصنوعی هستند که از ساختار سه‌بعدی چهاروجهی بی‌نهایت وسیعی از سیلیکون و آلومینیوم تشکیل شده‌اند که با اتم‌های اکسیژن مشترک به هم متصل هستند [۲۲، ۲۳]. بنابراین، ژئولیت‌ها به‌عنوان جاذب یون پرکیفیت، طرفدار دارند و به‌طور گسترده استفاده می‌شوند [۲۴].

تایلی هو^۱ و همکاران، نانو کامپوزیت کربن/اکسید مغناطیسی (Mag-LDO/C) تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهد که Mag-LDO/C دارای گروه‌های عمل‌کردی بسیار و هم‌چنین دارای خاصیت مغناطیسی مناسبی است. سپس از این جاذب برای جذب فلزات سنگین (کادمیم، سرب و مس) استفاده کردند که کارایی بسیار خوبی از خود نشان داد [۲۵].

در مطالعه‌ای دیگر، جاذب کامپوزیتی آنالیسم- زغال سنگ به‌طور مستقیم از پیوند زغال سنگ با روشی جدید تهیه شد. نتایج نشان داد که پس از اصلاح سطح جاذب، توزیع اندازه منافذ و سطح ویژه نسبت به حالت خالص افزایش می‌یابد. در واقع، زغال سنگ اصلاح‌شده بر روی آنالیسم بارگذاری و توانایی جذب آن افزایش داده شد. سپس جذب یون‌های فلزات سنگین از جمله مس و سرب بررسی شد [۲۶]. ژوانگ^۲ و همکاران کامپوزیت فیبری کیتوزان/سلولز را برای افزایش سطح ویژه و افزایش ظرفیت جذب تهیه کردند. ساختار فیبری همگن، قطر 88 ± 16 میکرومتر و سطح ویژه $2/5 \text{ m}^2/\text{g}$ را نشان داد. سپس از این جاذب کامپوزیتی برای جذب یون‌های فلزی کبالت استفاده شد [۲۷].

زنگ^۳ و همکاران هومبولدترین^۴ را روی آلماندین^۵ بارگذاری و یک جاذب کامپوزیتی برای جذب سرب سنتز کردند. در این مطالعه آلماندین منبع آهن براساس واکنش بین آلماندین و اسید اگزالیک

1. Tailei Hou
2. Zhuang
3. Zeng
4. Humboldtine
5. Almandine

بود. آن‌ها گزارش کردند که جاذب کامپوزیت قادر به جذب سرب از راه جذب تک‌لایه شیمیایی است [۲۸].

در مطالعه دیگری از سدیم سیلیکات به‌عنوان منبع سیلیکا برای سنتز سیلیکا ائروژل استفاده شد. پوراعتدال و همکاران در این مطالعه از مرکاپتوپروپیل تری‌متوکسی سیلان برای اصلاح سطح استفاده کردند. منحنی تجزیه و تحلیل جذب و دفع، ایزوترم نوع IV را نشان می‌دهد و تأیید می‌کند که جاذب تهیه‌شده دارای ساختار مزوپور است. با این حال، خواص سطحی سیلیکا ائروژل‌ها پس از اصلاح سطح کاهش یافت. بنابراین، مساحت سطح ویژه از $602 \text{ m}^2/\text{g}$ در نمونه خالص به $387/9 \text{ m}^2/\text{g}$ در نمونه اصلاح‌شده، کاهش یافت. گزارش شده است که تصاویر تجزیه ریخت‌شناسی نشان می‌دهند که جاذب سنتز شده دارای شبکه متخلخل با خوشه‌های جامد کروی است. سیلیکا ائروژل‌های خالص، اندازه منافذ کوچک تری نسبت به نمونه اصلاح‌شده داشتند. این جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده شد. نتایج نشان داد که جاذب کارایی لازم را برای حذف آلاینده‌ها دارد [۲۹].

باشاران و همکاران ابتدا با در نظر گرفتن اثرات دما، فشار، سرعت جریان و زمان، شرایط بهینه را برای سنتز میکروسفرهای سیلیکا ائروژل در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به‌عنوان جاذب به‌دست آوردند. هم‌چنین از چندین حلال برای انجام مراحل سنتز و سپس از این ماده برای جذب فلزات سنگین و رنگ استفاده کردند. با توجه به نتایج آن‌ها، دی‌کلرومتان مناسب‌ترین حلال برای سنتز در مقایسه با حلال‌های دیگر است؛ زیرا دارای شاخص قطبیت متوسط است و منجر به تولید ذرات ریز می‌شود. نرخ جریان بهینه دی‌اکسید کربن فوق بحرانی برای سنتز میکروسفرهای سیلیکا ائروژل $2/5$ میلی‌لیتر در دقیقه بود؛ زیرا نرخ‌های بالاتر منجر به رانش سریع می‌شد و ساختار ذرات کروی به‌دست نمی‌آمد. اثر فشار بر سنتز جاذب، نشان داد که فشار بهینه بین 150 تا 200 بار است. فشارهای پایین باعث افزایش ساختار خوشه‌ای شد. فشارهای بالاتر (250 بار) نیز ساختاری نامنظم را تشکیل دادند. اثر دما نیز بررسی شد. تغییرات دما برای سنتز جاذب نشان داد که دمای 80 درجه سلسیوس باعث تشکیل میکروسفرها می‌شود. از آنجایی که تشکیل ژل به‌روشنی مرسوم بسیار زمان بر است، از روش فوق بحرانی برای خشک کردن استفاده شد که زمان بهینه آن 3 ساعت بود [۳۰].

کبیری و همکاران، کامپوزیت ورقه‌های گرافن و سیلیکا ائروژل را سنتز کردند. این کار منجر به تهیه جاذب کامپوزیتی با شبکه سه‌بعدی شد. هم‌چنین از گرافیت طبیعی و دیاتومیت به‌عنوان منابع سنتز گرافن استفاده شد. از نظر جذب جیوه، ایزوترم لانگمویر بهترین تناسب را با داده‌های تجربی دارد. در این مطالعه، جذب جیوه به‌عنوان تابعی از pH، زمان و غلظت بررسی شد. نتایج نشان داد که جاذب تهیه‌شده توانایی حذف جیوه را در غلظت‌های بالا دارد [۳۱].

در برخی مطالعات، محققان از منابع سبز سیلیس برای سنتز سیلیکا ائروژل استفاده کردند. بدین منظور، قهرمانی و همکاران با افزودن موسیلاژ دانه به، به پیش‌ساز آب شیشه، جاذب سیلیکا ائروژل دوستدار محیط زیست سنتز کردند. آن‌ها سیلیکا ائروژل اصلاح‌شده را برای جذب یون سرب توسعه دادند. برای خشک کردن از روش فشار محیط استفاده کردند. نتایج تجزیه و تحلیل نشان داد که افزودن موسیلاژ ($0/5$ درصد وزنی) منجر به تولید نانوذرات یک‌نواخت با اندازه ذرات 20 نانومتر می‌شود. خواص نتایج تجزیه سطح، هم‌چنین ایزوترم نوع IV و حلقه هیستریز H3 را تأیید کرد که نشان‌دهنده وجود منافذ شکاف‌گونه در سیلیکا ائروژل و موسیلاژ دانه به است. منافذ سیلیکا ائروژل اصلاح‌شده، استوانه‌ای بودند و هیستریز نوع IV و H1 را تأیید کردند. سطح ویژه سیلیکا ائروژل اصلاح‌شده $537/49 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. در این مطالعه ظرفیت جذب یون $27/4 \text{ mg/g}$ به‌دست آمده است [۳۲].

شریعتی‌نیا و همکاران در مطالعه‌ای برای جذب یون کادمیوم از نانو کامپوزیت سیلیکا ائروژل مغناطیسی حاوی Fe_3O_4 و کیتوزان استفاده کردند. برای تهیه جاذب، آن‌ها به ترتیب از تری‌اتیل اتوکسی-سیلان و تری‌متوکسی آمینو پروپیل سیلان به‌عنوان پیش‌ساز و اصلاح‌کننده سطح نانوذرات استفاده کردند. در واقع، از آنجایی که سطح ائروژل‌های سیلیکایی دارای گروه‌های OH است، این گروه‌ها هنگام خشک شدن ژل‌ها کشش سطحی زیادی ایجاد می‌کنند که می‌تواند ساختار متخلخل را از بین ببرد. تری‌متوکسی آمینو پروپیل-سیلان با گروه‌های OH واکنش می‌دهد و گروه‌های آمینی را به وجود می‌آورد. تجزیه و تحلیل ریخت‌شناختی نشان داد که میانگین اندازه ذرات Fe_3O_4 ، 60 نانومتر است. اندازه ذرات سیلیکا ائروژل و سیلیکا ائروژل مغناطیسی به ترتیب 80 و 90 نانومتر است. الگوهای تجزیه

۱-۱ آینده پژوهشی جاذب‌ها در تحقیقات آتی

افزایش شهرنشینی و فعالیت‌های صنعتی انتشار آلودگی‌ها را در سراسر محیط زیست تشدید می‌کند. آلاینده‌های پایدار در محیط‌زیست به دلیل ماندگاری، تجمع زیستی و سمیت بالا حیات انسان و موجودات زنده را تهدید می‌کنند و شکی نیست که بر اکوسامانه نیز تأثیر دارند. از طرفی تقاضا برای دست‌یابی به آب سالم با انرژی مقرون به صرفه و طی زمان کم به چالشی جدید مبدل شده است. بنابراین، توسعه روی کردی ساده، قابل اعتماد و ایمن برای جداسازی آلاینده‌ها از پهنه‌های آبی ضروری است. در میان روش‌های مرسوم، فرایند جذب سطحی ثابت کرده است که روشی مؤثر با راندمان بالا است.

با این حال در طی سال‌ها تلاش محققان، روش‌های شیمیایی و فیزیکی بسیاری توسعه یافته‌اند که این روش‌ها منجر به مشکلاتی در محیط‌زیست و هم‌چنین افزایش هزینه‌های تصفیه آب شده‌اند. به همین دلیل، فناوری سبز جذب زیستی^۳ به عنوان روشی دوستدار محیط‌زیست، توسعه یافته است که با استفاده از باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و مخمرها انجام می‌شود [۳۷].

پساب‌های صنعتی ممکن است با استفاده از یکی از روش‌های تصفیه در محل جداسازی شوند و سپس برای تصفیه بیشتر به مراکز بهداشتی منتقل شوند [۳۸]. اما گاهی مشاهده می‌شود که در مرحله اول، پساب‌ها تصفیه نمی‌شوند. در تحقیقات آتی یکی از اهداف مهم، پیش‌تصفیه پساب‌هاست. با علم به چنین روی کردی می‌توان از ابزارهای روش جذب زیستی که سازگار با محیط‌زیست، ایمن و با هزینه اجرایی کم هستند، استفاده کرد [۳۹]. اما این روش تاکنون در مقیاس گسترده توسعه نیافته است. در حال حاضر بسیاری از روش‌های مهندسی ژنتیک برای تغییر باکتری‌ها، میکروب‌ها و سایر مواد زیستی اجرا شده است [۴۰]. استفاده از زیست‌توده‌های میکروبی، روشی نو در حذف آلاینده‌ها از خاک و آب است که در تحقیقات آتی برای معرفی جاذب‌های مبتنی بر فناوری زیستی نویدبخش توسعه است [۴۱].

۱-۲ مواد

مواد شیمیایی به کاررفته در این مطالعه برای سنتز ائروژل‌های

XRD را نشان می‌دهد که طبق آن کامپوزیت سیلیکا ائروژل-نانوذرات آهن-کیتوزان آمورف هستند. نتایج نشان داد که جذب یون کادمیوم از مدل مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند که نشان‌دهنده جذب شیمیایی است [۳۳].

یکی از روش‌های ارتقای ویژگی‌های جاذب‌ها، اصلاح سطح و یا سنتز شکل کامپوزیتی آن‌هاست. ائروژل‌های سیلیکایی و زئولیت ZSM-5 قابلیت تغییر سطح و عامل‌دارشدن را دارند. استندکر^۱ و همکاران جذب یون‌های فلزی مس و جیوه را با تهیه جاذب عامل‌دار مطالعه کردند. آن‌ها سیلیکا ائروژل را با استفاده از گروه‌های عاملی مرکاپتو (-HS) عامل‌دار کردند. برای حفظ خواص جاذب سنتز شده از روش خشک کردن فوق بحرانی استفاده شد. سه نسبت متفاوت از ائروژل سیلیکایی اصلاح‌شده از راه اختلاط با مقادیر مختلف مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) تهیه شد. جاذب، قادر به جذب فلزات سنگین بود؛ با این حال، آن‌ها مشاهده کردند که سطح ویژه سیلیکا ائروژل با افزودن MPTPS کاهش می‌یابد، اگرچه شکل ظاهری آن تغییر نکرد [۳۴]. وانگ^۲ و همکاران از زئولیت ZSM-5 برای جذب یون سرب و اورانیوم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که زئولیت ZSM-5 علاوه بر استفاده در صنعت پتروشیمی [۳۵] و جذب آلاینده‌های هوا [۳۶]، می‌تواند در جذب فلزات سنگین و تصفیه آب نیز استفاده شود.

با توجه به جستجوی کلید واژه "Silica aerogel/zeolite composite" در پایگاه‌های اطلاعاتی پراستناد نظیر دو پایگاه Scopus و Web of science کامپوزیت سیلیکا ائروژل و زئولیت ZSM-5 به عنوان جاذب آلاینده‌های آب تهیه نشده است. در این تحقیق با فرض افزایش خواص سطحی، ابتدا کامپوزیت این دو جذب سنتز می‌شود. سپس توانایی کامپوزیت سنتز شده در جذب سرب در شرایط مختلف و با ارزیابی مشخصه‌های مهم جذب بررسی می‌شود. هدف افزایش خواص سطحی زئولیت ZSM-5 با افزودن سیلیکا ائروژل است، به طوری که نقش اصلی در این کامپوزیت را زئولیت به عنوان ماتریس ایفا می‌کند و ساختار بلوری آن با بارگذاری ذرات مرورایدگونه سیلیکا ائروژل به ساختار بی‌شکل تبدیل می‌شود. هدف بعدی کاهش هزینه تولید جاذب‌های مقرون به صرفه است؛ زیرا یکی از مشخصه‌های مهم در مقیاس‌های صنعتی است.

1. Standeker
2. Wang

3. Biosorption

سیلیکایی که محصول شرکت مرک^۱ تهیه هستند، عبارتند از سیلیکات سدیم (شیشه آب/Na₂SO₃)، تری متیل کلروسیلان (C₃H₇OH)، نرمال هگزان (C₆H₁₄)، ایزوپروپیل الکل (C₃H₇OH)، اسید تارتاریک (C₄H₆O₆)، پیش‌نیازهای سنتز زئولیت ZSM-5 این‌هاست: هیدروکسید سدیم (97% NaOH)، تتراپروپیل آمونیوم بروماید (99% TPABr) که از شرکت مرک خریداری شدند، سیلیکا فیومد (ساخته شرکت سیگما آلدریچ^۲ ۹۹٫۸٪) / آلومینات سدیم ۹۹٪ و آب دوبار تقطیر. در مطالعه حاضر از اسید هیدروکلریک و باز سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد. اتانول از شرکت مجلی (ایران) تهیه شد. برای تهیه محلول آلاینده‌ها از سرب نیترات (Pb(NO₃)₂) استفاده شد.

۱-۳ سنتز سیلیکا ائروژل، زئولیت ZSM-5 و کامپوزیت نانوساختار

مطابق [۴۲] برای سنتز سیلیکا ائروژل، سه مرحله تشکیل ژل، پیرسازی و خشک‌شدن در شرایط محیطی انجام شد. تهیه سیلیکا ائروژل با پیش‌سازهای آب شیشه و به‌دنبال آن خشک‌کردن در فشار محیط، ارزان‌ترین و ایمن‌ترین راه برای تولید ائروژل است [۴۳]. برای این منظور ابتدا محلول سیلیکات سدیم ۲۰ درصد با آب دوبار تقطیرشده، رقیق شد، سپس محلول اسید تارتاریک اضافه و همزده شد تا محلول نهایی به محدوده pH مناسب برسد. فرایند اختلاط باعث می‌شود تا محلول اولیه گران‌رو شود. محلول به‌دست‌آمده به ظرف‌های مهروموم‌شده منتقل و طی زمان مشخص ژل‌ها تشکیل شدند. پس از گذشت زمان، ژل به‌دست‌آمده به‌مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا در یک محیط غیرقابل نفوذ هوا تحت فرایند پیرسازی قرار گیرد. فرایند پیرسازی نقش مؤثری در انجام واکنش و افزایش قدرت ژل دارد. سپس ژل حاصل با آب دوبار تقطیرشده ۴ بار (هر ۶ ساعت) طی ۲۴ ساعت شست‌وشو داده شد تا یون‌های سدیم حذف شود. سپس برای جای‌گزینی حلال، ژل به‌ترتیب در ایزوپروپیل الکل و هگزان به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. دلیل استفاده از ایزوپروپیل الکل و نرمال هگزان این است که نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آن‌ها خواص بهتری داشتند [۴۴]. برای اصلاح سطح

سیلیکا ائروژل، ژل‌ها در محلول تری‌متیل کلروسیلان و n-هگزان به‌مدت ۲۴ ساعت با نسبت حجمی ۱:۵ در دمای ۵۵ درجه سلسیوس قرار داده و سپس ژل‌ها به‌مدت ۱ روز در دمای اتاق خشک شدند. ائروژل‌های با چگالی کم و با تخلخل بالا را می‌توان با خشک‌کردن فوق بحرانی تولید کرد؛ اما زمان بر، گران‌قیمت و تجاری‌سازی آن‌ها دشوار است [۴۵].

ترکیب مخلوط پیش واکنش، نقش اساسی در ویژگی‌های محصول نهایی دارد. ترکیب ژل زئولیت شامل منابع مورد نیاز (سدیم، آلومینیوم و سیلیکون)، آب و کاتیون‌های آلی (پیش‌ساز) است. برای تهیه ژل ابتدا مقدار مشخصی آلومینات سدیم و هیدروکسید سدیم در آب دوبار تقطیرشده، حل و برای مدت معینی مخلوط شدند. سپس پیش‌ساز به مخلوط اضافه و مخلوط ژل به‌مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. پس از این مدت سیلیکا فیومد به‌عنوان منبع سیلیسیم به مخلوط اضافه شد. زمان بندی تأثیر مهمی بر خواص شیمیایی ژل مانند جنبش‌شناسی هسته‌زایی و رشد بلورهای زئولیت دارد. زمان در این سنتز ۲۴ ساعت است. عملیات حرارت‌دهی در سنتز این غربال مولکولی به‌روش هیدروترمال در دمای بالای ۲۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۳ ساعت در اتوکلاو غیرقابل نفوذ انجام شد. پس از مرحله بلورینگی، مواد مربوطه شسته و سپس خشک شدند و فرایند آهکینه‌کردن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد تا باقی مانده مواد از داخل حفره‌ها حذف شود. سپس از آن محلول نیترات آمونیوم برای تبادل یون Na⁺ با یون H⁺ استفاده شد. پودر آماده‌شده در محلول نیترات آمونیوم ۱ مولار ریخته و به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس مخلوط شد، سپس محلول ژل شسته و خشک شد.

برای سنتز نانوکامپوزیت سیلیکا ائروژل / زئولیت ZSM-5 در درصدهای مختلف (با ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد سیلیکا ائروژل) از روش تلقیح استفاده شد [۴۶]. برای این منظور ابتدا مقدار معینی (متناسب با درصد مورد نیاز) از زئولیت در اتانول هم زده شد. پس از ۱۵ دقیقه هم‌زدن، سیلیکا ائروژل (متناسب با درصد مورد نیاز) به آرامی اضافه شد. درجه حرارت تا نقطه جوش اتانول به‌مدت ۳ ساعت افزایش یافت. سپس در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ ساعت خشک شد.

1. Merk
2. Sigma-Aldrich

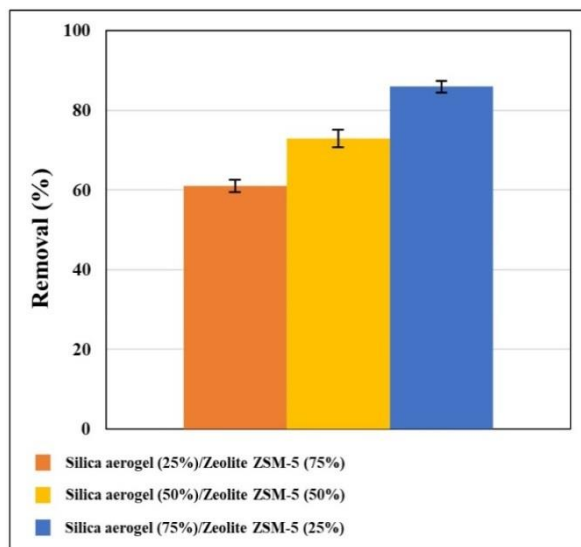
$$RE_e(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

در این معادله‌ها RE_e و RE_t به ترتیب درصد جذب تعادلی و درصد جذب در زمان t هستند. m و V به ترتیب مقدار جاذب (g) و حجم محلول (V) هستند. حروف q_e و q_t مربوط به ظرفیت جذب (mg/g) هستند. C_0 ، C_e و C_t (mg/L) به ترتیب غلظت‌های تعادلی، اولیه و غلظت در زمان t هستند.

۱-۴-۱ تحلیل و بررسی داده‌ها

در این بخش مدل‌های ایزوترم و جنبش‌شناسی و هم‌چنین نحوه دست‌یابی به بهترین مدل توضیح داده می‌شود. در ادامه، معادلات استفاده‌شده برای محاسبه مشخصه‌های ترمودینامیکی معرفی می‌شوند.



شکل ۱. مقایسه درصد حذف نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در نسبت‌های مختلف.

شرایط آزمایش: مقدار جاذب: ۰/۰۵ گرم، حجم محلول: ۱۰۰ ml، غلظت آلاینده: ۵۰ mg/L و زمان تماس: ۳ ساعت.

Figure 1. Comparison of the removal percentage of synthesized nanocomposites in different ratios.

Experimental Condition; adsorbent: 0.05 g, solution Volume: 100 mL, pb (II) concentration: 50 mg/L, and contact time: 3 h.

۴-۱ آزمایش جذب یون سرب با کامپوزیت سیلیکا

اثر وزن/ژئولیت ZSM-5

محلول مادر حاوی یون سرب با غلظت ۱۰۰۰ mg/L داخل بالن تهیه شد. برای مقایسه قابلیت جذب ۳ جاذب کامپوزیتی، مقدار ۰/۰۵ گرم در ۱۰۰ ml آلاینده با غلظت ۵۰ mg/L اضافه و زمان هم‌زدن ۳ ساعت در نظر گرفته شد. از شکل (۱) پیداست که توانایی جذب یون سرب با کامپوزیت سیلیکا اثر وزن (۰/۷۵) / ژئولیت (۲۵٪) در مقایسه با سایر کامپوزیت‌ها بیشتر است. بنابراین، برای انجام فرایند جذب یون سرب، این جاذب انتخاب شد. به منظور بررسی اثر مشخصه‌های مؤثر، ابتدا pH با استفاده از HCl و NaOH تنظیم و سایر مشخصه‌ها همانند مرحله قبل در نظر گرفته شد، فرایند جذب انجام و سپس غلظت‌های ثانویه اندازه‌گیری شد تا مقدار pH بهینه به دست آید. این عمل برای سایر مشخصه‌ها تکرار شد تا مقادیر بهینه برای هر یک به دست آید. به عنوان نمونه به منظور دست‌یابی به زمان تماس بهینه، محلول‌های حاوی سرب با pH بهینه تهیه شدند و زمان‌های تماس متفاوت به همراه مقادیر ثابت سایر مشخصه‌ها در نظر گرفته شد. در مراحل بعدی با در نظر گرفتن دامنه تغییرات در مشخصه‌هایی مانند pH (۸-۳)، زمان تماس (۱۳۵-۱۵ دقیقه)، دوز جاذب (۰/۰۹-۰/۰۱ گرم)، غلظت فلز سنگین در محلول (۱۲۵-۲۵ میلی‌گرم در لیتر) و دما (۲۵-۵۵ سلسیوس)، آزمایش‌های متعددی در ظروف مجزا انجام شد. محلول‌ها با غلظت‌های اولیه مشخص تهیه شدند. سپس pH با استفاده از pH متر متروم مدل ۷۸۰ (Metrohm 780) تنظیم شد. پس از آن مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب کامپوزیتی به محلول آلاینده برای دست‌یابی به تعادل جذب اضافه شد. در مرحله بعد از تجزیه جذب اتمی برای اندازه‌گیری غلظت ثانویه با دستگاه Varian Spectra AA220 استفاده شد. هر آزمون سه بار تکرار پذیرفت و در پایان میانگین داده‌ها گزارش شد. برای انجام محاسبات مربوط به درصد جذب فلزات سنگین از معادلات (۱) تا (۴) استفاده شد:

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

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

۱-۴-۲ ایزوترم جذب

تعداد مشخصی ظرف استوانه‌ای با حجم ۱۰۰ میلی لیتر حاوی محلولی از یون سرب با در نظر گرفتن مشخصه‌های بهینه آماده شد. به محلول‌ها مقدار ۰/۵ گرم جاذب، اضافه و زمان تماس جذب شونده و جاذب، زمان بهینه در نظر گرفته شد. سپس محلول ظرف‌ها بر روی استیر با دور ۵۰۰ هم‌زده شدند. برای مطالعات ایزوترم جذب محدوده دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. غلظت ثانویه بعد از جذب محلول‌ها با جذب اتمی تجزیه شدند. با تجزیه و تحلیل ایزوترم‌ها، ظرفیت جذب و غلظت در حالت تعادل در دماهای مورد نظر و هم چنین روابط حاکم بین آن‌ها مشخص می‌شود. علاوه بر این، رابطه بین غلظت مولکول‌های جذب شده و مقدار مولکول‌های جاذب را می‌توان در حالت تعادل نشان داد. ایزوترم‌های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^۳ و دوبینین رادوشکوویچ^۴ (D-R) در این مطالعه بررسی شد. شکل کلی معادله لانگمویر به صورت زیر است:

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

در این معادله q_{max} (mg/g) مربوط به حد اکثر مقدار جذب شونده قابل جذب به صورت تک‌لایه مولکولی است. K_L ثابت مرتبط با انرژی (L/mg) است. با استفاده از فرم خطی این معادله، مقادیر K_L و q_{max} به ترتیب از شیب و عرض از مبدا به دست می‌آیند [۴۷]. مشخصه ایزوترم لانگمویر به طور کلی با یک ثابت بدون بعد به نام ضریب جداسازی R_L توصیف می‌شود که به شرح زیر است:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

فاکتور R_L نشان دهنده مطلوب بودن یا مطلوب نبودن فرایند جذب است [۴۸]. اگر:

نامطلوب $R_L > 1$

خطی $R_L = 1$

مطلوب $0 < R_L < 1$

برگشت ناپذیر $R_L = 0$

1. Langmuir
2. Freundlich
3. Temkin
4. Dubinin-Radushkevich

فرم معادله ایزوترم فروندلیچ چنین است:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

در این معادله، n نشان دهنده ناهمگنی سطح است؛ برای یک فرایند جذب مطلوب مقدار n بین ۱ تا ۱۰ است. هرچه قدر که n به سمت صفر میل کند، ناهمگنی و تنوع مکان‌های جذب افزایش می‌یابد. اگر مقدار n کاهش یابد، جاذب همگن تر خواهد بود و تقریباً مکان‌های جذب مشابهی روی سطح جاذب وجود دارد [۴۹]. ثابت این ایزوترم K_F (L/g) است که میزان یون‌های فلزی جذب شده با جاذب را در حالت تعادل توصیف می‌کند. با استفاده از فرم خطی این معادله می‌توان مقادیر K_F و n را تعیین کرد [۵۰].

معادله زیر مربوط به ایزوترم تمکین است:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln C_e + \frac{RT}{b_T} \ln K_T \quad (8)$$

در این معادله R ثابت گاز (۸/۳۱۴ J/molK)، T دمای مطلق، b_T گرمای جذب (J/mol) و K_T ثابت تعادلی (L/g) است که با شدت جذب مرتبط است که براساس آن نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ برای تعیین K_T و b_T رسم می‌شود. این ایزوترم شامل عاملی است که برهمکنش جذب شونده و جاذب را در نظر می‌گیرد [۵۱]. در این ایزوترم فرض بر این است که گرمای جذب به صورت خطی با افزایش جذب کاهش می‌یابد. توزیع انرژی پیوند نیز قابل محاسبه است. معادله ایزوترم دوبینین رادوشکوویچ (D-R) به صورت زیر است [۵۲]:

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \mathcal{E}^2) \quad (9)$$

در این معادله سطح همگن و پتانسیل جذب، ثابت در نظر گرفته نمی‌شود. q_{max} مربوط به ظرفیت جذب تک‌لایه D-R است، β ثابت این رابطه و مربوط به انرژی جذب (mol^2/kJ^2) است و \mathcal{E} پتانسیل یولائی که مربوط به غلظت تعادل است:

$$\mathcal{E} = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (10)$$

نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln^2(1 + 1/C_e)$ یک نمودار خطی را نشان

در این معادله q_t مقدار جذب شده (mg/g) در زمان t (min) است. C مربوط به ضخامت لایه مرزی است. نمودار q_t در مقابل $t^{1/2}$ خطی خواهد بود. اگر C صفر باشد، نرخ جذب با انتشار درون ذره‌ای برای کل فرایند جذب کنترل می‌شود.

۱-۲-۴-۲ تابع خطا

برای گزارش بهترین تناسب برای مدل‌های ایزوترم و جنبشی، از مجذور کای (χ^2) و تجزیه و تحلیل مجموع مربع (SSE) (معادل ۱۵ و ۱۶) استفاده شد [۵۶]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e(exp)} - q_{e(cal)})^2}{q_{e(cal)}} \quad (15)$$

$$SSE = \sqrt{\sum \frac{(q_{e(exp)} - q_{e(cal)})^2}{N}} \quad (16)$$

در این معادلات، q (exp) و q (cal) به ترتیب به ظرفیت جذب تجربی و ظرفیت جذب محاسبه شده مرتبط هستند و N نشان دهنده تعداد آزمایش‌های جذب است.

۱-۲-۴-۳ مطالعه ترمودینامیکی

با انجام این مطالعه می‌توان تأثیر دما بر ظرفیت جذب را تعیین کرد. تعیین تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG ، kJ/mol)، آنتروپی (ΔS ، kJ/(K.mol)) و آنتالپی (ΔH ، kJ/mol) برای فرایند جذب حیاتی است. با مطالعه این مشخصه‌ها می‌توان خود به خودی بودن سامانه و ماهیت فرایند گرماگیر یا گرمازا را تعیین کرد. این مطالعه در محدوده دمایی ۲۵-۵۵ درجه سلسیوس با در نظر گرفتن شرایط بهینه انجام شد. برای هر آزمایش از یک ظرف استفاده شد. از معادلات زیر نیز برای محاسبه ΔG° ، ΔS° و ΔH° استفاده شد [۵۷]:

$$\Delta G = -RT \ln k_a \quad (17)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

$$\ln k_a = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (19)$$

$$K_d = \frac{C_A}{C_B} \quad (20)$$

می‌دهد که امکان تخمین β و q_{max} را فراهم می‌کند. میانگین انرژی آزاد (ϵ ، J/mol) با رابطه (۱۱) حساب می‌شود:

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (11)$$

۱-۲-۴-۱ جنبش‌شناسی جذب

مراحل بررسی جنبش‌شناسی جذب مانند مراحل ایزوترم جذب انجام شد. میانگین درصدهای جذب پس از انجام هر آزمون در سه نوبت، گزارش شد. با استفاده از جنبش‌شناسی جذب، می‌توان مرحله کنترل نرخ جذب را تعیین کرد که امکان مدل‌سازی و طراحی فرایند جذب را فراهم می‌کند. برای تجزیه و تحلیل داده‌های جنبشی از مدل‌های شبه درجه اول^۱، شبه درجه دوم^۲ و نفوذ درون ذره‌ای^۳ استفاده شد.

الف) مدل جنبش‌شناسی شبه درجه اول:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (12)$$

در این معادله q_e و q_t ظرفیت جذب بر حسب mg/g است. k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت را در معادله شبه مرتبه اول نشان می‌دهد [۵۳]. با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ در برابر t می‌توان مقادیر k_1 و q_e را تعیین کرد.

ب) مدل شبه درجه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

این مدل نشان دهنده جذب شیمیایی است. q_e و q_t ظرفیت جذب بر حسب mg/g هستند. k_2 (g/mg min) ثابت سرعت است. با رسم نمودار t/q_t در مقابل t می‌توان مقادیر q_e و k_2 را حساب کرد [۵۴].

ج) مدل انتشار درون ذره‌ای:

فرم کلی این مدل جنبش‌شناسی به صورت زیر است [۵۵]:

$$q_t = k_{td} \sqrt{t} + C \quad (14)$$

1. Pseudo-First-Order
2. Pseudo-Second-Order
3. Intra-Particle Diffusion

آریخت (آمورف) از شدت پیک‌های بلوری کاسته شده است که می‌تواند ارتباط مستقیمی با درصد آن داشته باشد. با افزایش فاز آریخت و عمل کرد نمونه‌های سنتز شده که در ادامه بررسی خواهد شد، می‌توان ادعا کرد که فاز آریخت عمل کرد جذب کامپوزیت را بهبود می‌بخشد.

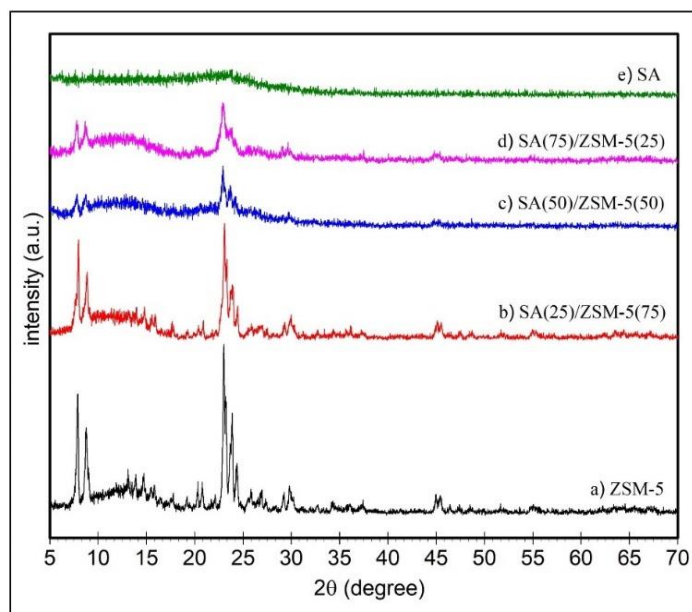
در شکل (۳) نتایج تجزیه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) نشان داده شده است. با توجه به تصاویر پیداست که نانوذرات سیلیکا ائروژل تقریباً به شکل مروارید و نانوذرات زئولیت ساختار مکعبی منظم (تابوت مانند) دارند. در نمونه‌های کامپوزیتی مشاهده می‌شود که ساختار زئولیت به نسبت‌های مختلف با تجمع نامنظم نانوذرات سیلیکا ائروژل پوشیده شده است. این مشاهدات تأیید می‌کند که تمام نمونه‌ها دارای سطح نانومتری هستند و مشاهده می‌شود که با افزایش سیلیکا ائروژل، بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد. مقایسه کیفی تصاویر FESEM از کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که با افزایش تدریجی سیلیکا ائروژل و تجمع ذرات آن، دیدن شکل تابوت مانند زئولیت دشوار می‌شود. علاوه بر این، تماس بهتر بین ذرات سطحی و بسترهای زئولیت از تصاویر FESEM نمونه‌های کامپوزیتی قابل مشاهده است.

T نشان دهنده دما (K) است. R ثابت گاز ($8/314 \text{ J/mol K}$) است. C_A غلظت یون‌های جذب شده (mg/L)، C_B غلظت یون‌های جاذب (mg/L) و K_d ثابت تعادل ترمودینامیکی (K) است. برای محاسبه ΔH و ΔS ، لازم است $\ln K_d$ در مقابل T رسم شود.

۲. نتایج و بحث

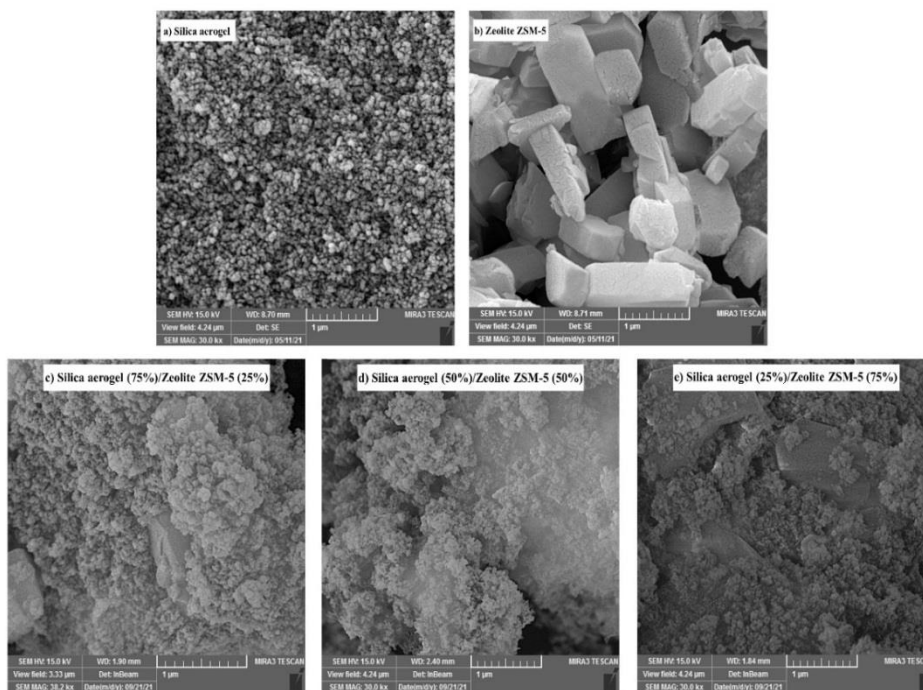
۲-۱ خصوصیت‌سنجی مواد

شکل (۲) نشان دهنده الگوهای تجزیه پراش پرتو ایکس (XRD) است. در این الگوها پیک‌های مربوط به فاز چهارضلعی زئولیت ZSM-5 با کد مرجع (JCPDS) شماره ۰۰۰۲-۰۴۴-۰۰۰ و فاز سیلیکا ائروژل با کد مرجع ۴۶-۱۰۴۵ شاخص‌گذاری شده است [۵۸،۵۹]. قله‌های موجود در زوایای $8/1$ ، $7/8$ ، $2/9$ ، $7/14$ ، $8/20$ و $8/23$ تشکیل زئولیت را با ساختار مکعبی شکل تأیید می‌کنند. در سیلیکا ائروژل، وجود یک قله پهن در محدوده $20-30$ درجه نشان دهنده ساختار غیر بلوری (بی شکل) است [۶۰،۶۱]. در نمونه‌های کامپوزیتی پیک‌های مربوط به زئولیت به وضوح مشاهده شد که ساختار بلوری آن‌ها را تأیید می‌کند؛ اما پیک‌ها برای درصد‌های مختلف کامپوزیت متفاوت است. در یک نگاه، الگوی XRD نشان می‌دهد که با افزایش مقدار سیلیکا ائروژل و افزایش فاز



شکل ۲. الگوی تجزیه XRD نمونه‌های سنتز شده.

Figure 2. XRD pattern of the synthesized samples.



شکل ۳. تصاویر تجزیه FESEM نمونه‌های سنتز شده.
Figure 3. FESEM analysis images of synthesized samples.

است. همان‌طور که از جدول (۱) مشاهده می‌شود، با بارگذاری نانوذرات سیلیکا ائروژل، خواص سطح افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مکان‌های جذب و بهبود عمل کرد می‌شود. با افزایش سیلیکا ائروژل متوسط قطر حفره‌ها و حجم منافذ افزایش یافته است که بر اساس نمودار ایزوترم‌های جذب، واجذب نشان‌دهنده ساختار متخلخل است. این می‌تواند نقش مؤثری در بهبود فرایند جذب داشته باشد.

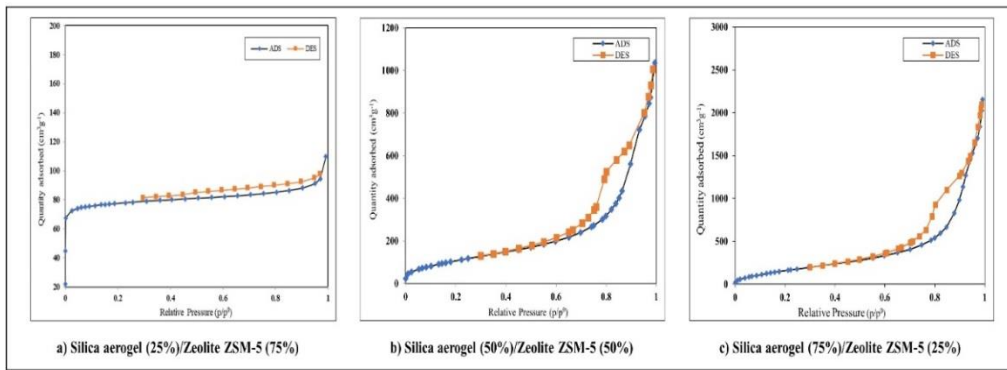
نتایج تجزیه و تحلیل آنالیز سطح (BET-BJH) برای جاذب‌های تهیه شده در جدول (۱) برای تعیین سطح ویژه، حجم منافذ، متوسط قطر منافذ، توزیع اندازه منافذ، و هندسه منافذ ارائه شده است. علاوه بر این، شکل (۴) ایزوترم جذب و دفع نیتروژن و نمودارهای آن را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که طبق طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم کامپوزیت‌های سنتز شده از نوع ۲ و دارای حلقه هیستریزیس^۱ H1 هستند که نشان‌دهنده ساختار متخلخل با حفره‌های استوانه‌ای

جدول ۱. مشخصه‌های تجزیه سطح.

Table 1. Surface analysis parameters.

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)
ZSM5	299.59	68.902	5.770
SA	640.28	161.58	18.246
ZSM5(75)/SA (25)	309.66	71.145	7.179
ZSM5(50)/SA (50)	428.06	98.35	14.417
ZSM5(25)/SA (75)	631.45	163.08	18.919

1. Hysteresis

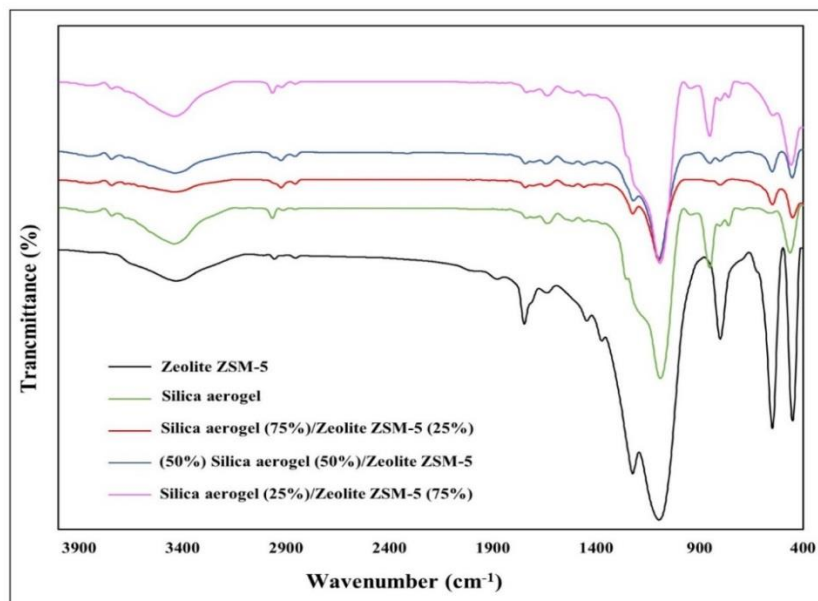


شکل ۴. تصاویر تجزیه جذب/واجذب نمونه‌های سنتز شده.

Figure 4. Adsorption/desorption analysis images of synthesized samples.

فرایند اصلاح سطح نسبت داد. درحالی‌که پیک در محدوده 1637 cm^{-1} را می‌توان به Si-OH نسبت داد که آب را در سطح نمونه‌ها جذب کرده است [۶۷]. ارتعاشی ناشی از پیوند C-H گروه‌های اتوکسی متصل به سیلیکون با قله‌ای در محدوده 1400 cm^{-1} مشخص می‌شود [۶۸]. قله‌های نزدیک به 1089 cm^{-1} ، 850 cm^{-1} و 462 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی نامتقارن، ارتعاشات متقارن و خمشی Si-O-Si هستند. این قله‌ها در ساختار سیلیکا ائروژل رایج هستند [۶۹]. هم‌چنین پیک در محدوده 961 cm^{-1} در الگوی سیلیکا ائروژل مربوط به پیوند Si-OH است.

شکل (۵) نتایج تجزیه و تحلیل اسپکترومتری زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در محدوده 450 cm^{-1} و 548 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی کششی و کشش نامتقارن حلقه‌های ۵ عضوی هستند [۶۲،۶۳]. قله‌های موجود در محدوده 800 cm^{-1} و 1373 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن هستند که نشان‌دهنده پیوند داخلی در SiO_4 یا AlO_4 در شبکه‌های زئولیت هستند [۶۴]. هم‌چنین پیک‌ها در محدوده 1747 cm^{-1} و 3431 cm^{-1} به ترتیب مربوط به آب جذب شده و گروه هیدروکسیل هستند [۶۵،۶۶]. قله موجود در 3480 cm^{-1} در طیف سیلیکا ائروژل را می‌توان به پیوند O-H ایجاد شده روی سطح در



شکل ۵. طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده.

Figure 5. FTIR spectrum of samples prepared.

فرایند جذب سریع تر اتفاق می افتد. سپس به دلیل وجود مکان های خالی، سرعت جذب در زمان های بالاتر افزایش می یابد [۷۱]. برای بررسی اثر زمان تماس بر جذب یون سرب، فلاسک های استوانه ای حاوی محلول هایی با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر و حجم ۱۰۰ میلی لیتر با pH بهینه تهیه شد. سپس ۰/۰۵ گرم جاذب بهینه به تمام فلاسک ها اضافه شد. زمان بهینه برای جذب بهینه ۱۰۵ دقیقه بود.

شکل (۶-d) اثر غلظت اولیه یون های فلزی را از ۲۵ تا ۱۲۵ میلی گرم در لیتر نشان می دهد. حذف یون های فلزی با افزایش غلظت کاهش یافت. به منظور بررسی اثر غلظت اولیه، فلاسک های استوانه ای حاوی محلول هایی با غلظت های مختلف از بازه ۲۵ تا ۱۲۵ میلی گرم و حجم ۱۰۰ میلی لیتر با pH بهینه ۶ تهیه شد. زمان جذب بهینه ۱۰۵ دقیقه در نظر گرفته و ۰/۰۵ گرم جاذب بهینه به تمام فلاسک ها اضافه شد. سپس غلظت های ثانویه با یکدیگر مقایسه شد. مشخص شد که حذف یون های فلزی در ابتدا افزایش یافت؛ زیرا یون های زیادی در مراحل اولیه روی سطح نانو کامپوزیت جذب شدند، سپس درصد حذف افزایش یافت. پس از مدتی، بیشتر مکان های جذب در غلظت های بالاتر اشباع شدند، بنابراین مکان های جذب کمتری در دسترس سایر یون ها قرار می گیرد و سرعت جذب کاهش می یابد [۷۲]. بنابراین غلظت بهینه برای جذب فلز سنگین ۷۵ mg/L بود.

برای بررسی دما محدوده ۲۵-۶۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. مطابق شکل (۶-e)، با افزایش دما، میزان حذف یون فلزی افزایش یافت. برای بررسی تأثیر دما، فلاسک های استوانه ای ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت و pH بهینه تهیه شد. سپس ۰/۰۵ گرم جاذب به محلول اضافه شد. زمان جذب نیز ۱۰۵ دقیقه بود. حداکثر جذب با جاذب بهینه در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به دست آمد. دلیل این افزایش می تواند افزایش تحرک یون های فلزی به دلیل افزایش دما باشد [۷۳]. چنان که از شکل مشخص است افزایش دما توانایی جذب فلز سنگین را افزایش داده است که نشان می دهد یون های فلزی برای رسیدن به مکان های جذب دسترسی آسانی دارند [۷۴]. برای یون فلزی، تغییرات دمایی بالاتر از ۳۵ درجه سلسیوس تأثیر بسیار کمی بر حذف جاذب دارد؛ بنابراین، نتیجه گیری می شود که برای حذف یون های فلزی نیازی به تغییر دماهای بالاتر نیست. در نتیجه ۳۵ درجه سلسیوس دمای مطلوب است.

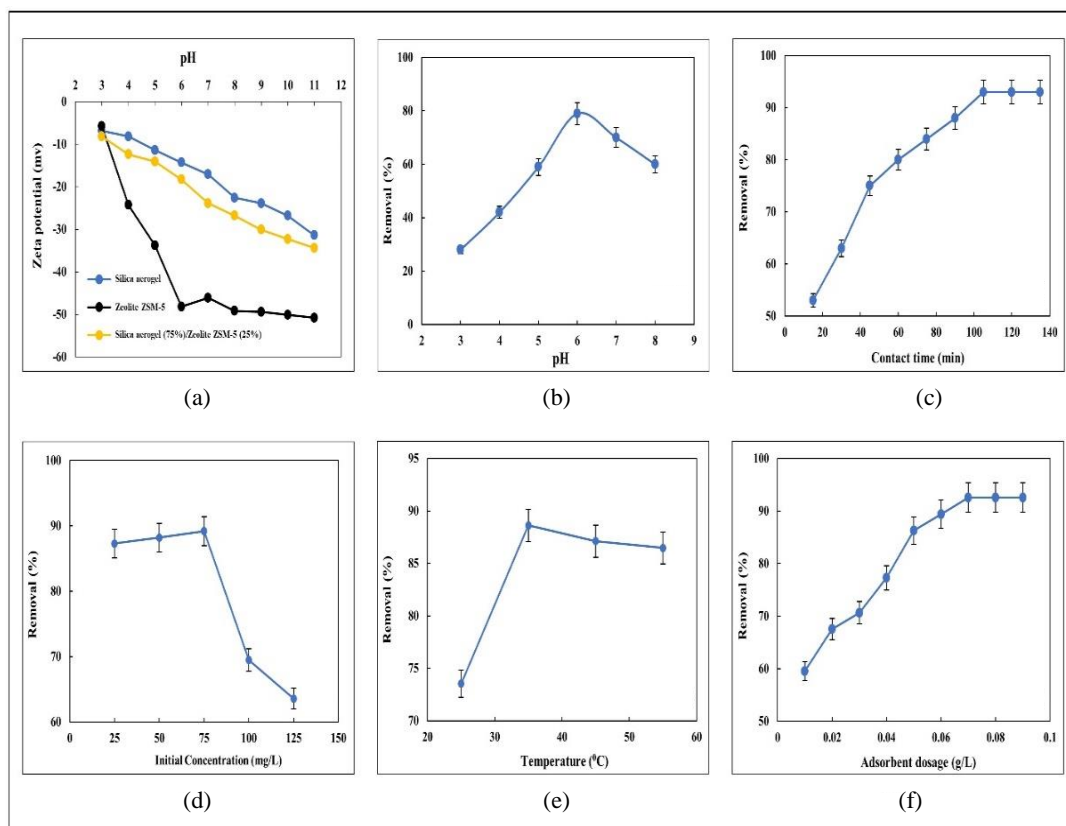
با توجه به تجزیه ها و مقایسه کامپوزیت ها از جاذب سیلیکا ائروژل (۷۵٪) / ژئولیت ZSM-5 (۲۵٪) به عنوان جاذب بهینه برای انجام آزمایش های جذب یون سرب استفاده شد که در ادامه نتایج آن ارائه می شود.

۲-۲ مطالعه مشخصه های مؤثر بر فرایند جذب یون سرب

در این بخش به تأثیر گذاری مشخصه های جذب از جمله pH محلول، زمان تماس جذب شونده و جاذب، غلظت اولیه، دما و مقدار جاذب پرداخته می شود.

اثر pH یکی از مشخصه های مهم فرایند جذب است که به طور چشم گیری بر خواص جذب، درجه یونیزاسیون جاذب و بارهای سطحی آن تأثیر می گذارد. به طور کلی، با افزایش مقدار pH به دلیل بار منفی سطحی، ظرفیت جذب افزایش می یابد که منجر به افزایش جذب الکترواستاتیکی با یون های فلزات سنگین می شود. آنالیز پتانسیل زتا در شکل (۶-a) نشان داده شده است. چنان که پیداست، جاذب کامپوزیتی دارای بار سطحی منفی است. نتایج جذب سرب با نانوجاذب در محدوده pH از ۳ تا ۸ در شکل (۶-b) نشان داده شده است. طبق نتایج با افزایش pH درصد جذب افزایش می یابد. در محدوده pH پایین تر از مقدار بهینه، رقابت بین یون های فلزی و H^+ برای جذب در محل های فعال بر روی جاذب وجود دارد که منجر به جذب کم برای یون های فلزی می شود. هم چنین کاهش جذب یون های فلزی بالاتر از مقدار بهینه را می توان به کاهش رقابت بین یون های فلزی و H^+ و دافعه الکترواستاتیکی نسبت داد. در نتیجه، مقادیر pH بهینه برای جذب یون سرب برابر با ۶ بود.

به منظور بررسی زمان تماس و تأثیر آن بر فرایند جذب یون سرب، فلاسک های استوانه ای حاوی محلول هایی با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر با حجم ۱۰۰ میلی لیتر با pH بهینه ۶ تهیه شدند. برای جذب یون سرب مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب افزوده شد تا فرایند جذب انجام شود. با مقایسه غلظت های ثانویه در زمان های متفاوت، مشخص شد که زمان ۱۰۵ دقیقه، مدت زمان بهینه جذب است. شکل (۶-c) اثر زمان تماس را بر جذب یون سرب از محلول های آبی به وسیله جاذب بهینه، نشان می دهد. همان طور که در شکل نشان داده شده است، نرخ جذب با افزایش زمان افزایش می یابد. به دلیل برهمکنش مواد جذب شونده با محل های خالی بر روی سطح جاذب [۷۰]، سرعت جذب در ابتدا بیشتر است و سپس اشباع رخ می دهد. به دلیل در دسترس بودن مکان های خالی در زمان اولیه،



شکل ۶. (a) تجزیه پتانسیل زتا، (b) تأثیر pH محلول، (c) تأثیر زمان تماس، (d) تأثیر غلظت اولیه، (e) تأثیر دما، (f) تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب سرب.

Figure 6. (a) Zeta potential analysis, (b) effect of solution pH, (c) effect of contact time, (d) effect of initial concentration, (e) effect of temperature, (f) effect of adsorbent amount on lead adsorption process

۳-۲ بررسی مدل‌های ایزوترم

در این مطالعه، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ (D-R) برای بررسی برهمکنش بین جذب‌شونده (یون سرب) و جاذب برای محاسبه ظرفیت جذب و دیگر مشخصه‌های آماری استفاده شدند. هم‌چنین به منظور ارزیابی بهترین مدل، ضرایب همبستگی حساب شد. بنابراین، شکل خطی ایزوترم‌ها در چهار دما بررسی شد. نتایج در جدول (۲) آورده شده است.

با مقایسه مقادیر ضریب همبستگی (R^2) مدل‌های ایزوترم در محدوده دمایی ۲۵-۵۵ درجه سلسیوس، پیداست که داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های تمکین و لانگمویر بیشترین تناسب را دارند. از آنجایی که R^2 این دو مدل به یکدیگر نزدیک هستند، برای معرفی مدل دقیق‌تر از توابع خطا SSE و chi-square استفاده شد [۷۷]. در بررسی این خطاها، اگر داده‌های تجربی و داده‌های مدل به یکدیگر

نتایج مطالعه مشخصه دوز جاذب بر روی جذب یون فلزی در شکل (۶-f) نشان داده شده است. برای بررسی اثر دوز جاذب، فلاسک‌های استوانه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی مقدار غلظت بهینه آلانده در pH مورد نظر تهیه شد. سپس دما و زمان بهینه برای انجام فرایند در نظر گرفته شد. مشاهده شد که افزایش جاذب باعث افزایش درصد جذب آلانده‌ها می‌شود. این بدان معناست که با افزایش مقدار جاذب مکان‌های جذب و سطح ویژه بیشتری برای جذب‌شونده فراهم می‌شود. در ادامه، افزایش بیشتر مقدار جاذب باعث افزایش سرعت حذف فلز سنگین نشد؛ زیرا در مقادیر بالا، بیشتر مکان‌های جذب با جذب‌شونده اشغال نمی‌شود و تعادل به دست نمی‌آید. گزارش مشابهی برای جذب فلز سنگین با استفاده از تری‌پلی فسفات-کیتوزان [۷۵] و $[Fe_3O_4/SA/CD/AC]$ [۷۶] به‌عنوان جاذب تهیه شده است. مقدار جاذب بهینه برای حذف یون سرب ۰/۰۷ گرم بود.

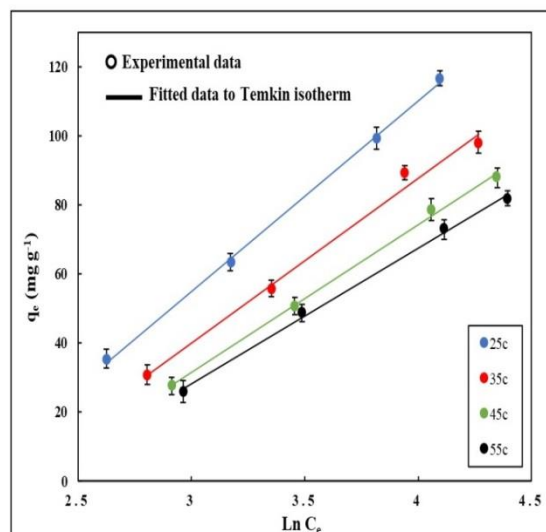
نزدیک باشند، χ^2 و SSE کوچک خواهند بود. در صورتی که داده‌های آزمایشگاهی و مدل بسیار متفاوت باشند، مقادیر خطا بزرگ خواهد بود [۷۸، ۷۹]. پس از محاسبات مشخص شد که مدل تمکین، خطای کمتر و بیشترین تناسب را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. طبق تئوری مدل تمکین، فرایند جذب از نوع جذب فیزیکی است. نمودارهای مربوط به ایزوترم تمکین در شکل (۷) نشان داده شده است. مقادیر مثبت گرمای جذب (b_T) به دست آمده از این ایزوترم، نشان می‌دهد که فرایند جذب گرماگیر است [۸۰].

در این آزمایش‌ها، حد اکثر ظرفیت جذب یون سرب در دمای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس به ترتیب ۴۷۶/۲، ۴۵۴/۵۴، ۴۱۶/۶۷ و ۳۸۴/۶۱ میلی‌گرم بر گرم حاصل شد. مقدار R_L ضریب جداسازی حاصل ۰ تا ۱ است که تأیید می‌کند که فرایند جذب تحت شرایط بررسی شده برای جذب یون فلزی روی جاذب در تمام

جدول ۲. مشخصه‌های ایزوترم جذب.

Table 2. Adsorption isotherm parameters.

Isotherm model	Isotherm parameter	Metal ion			
		Pb^{+2}			
		25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir	q_m (mg/g)	476.2	454.54	416.67	384.61
	K_L	5.895×10^{-3}	4.48×10^{-3}	3.948×10^{-3}	3.863×10^{-3}
	R_L	0.7383	0.7878	0.8081	0.8115
	R^2	0.9913	0.9879	0.9868	0.9763
	χ^2	24.327	31.748	36.411	42.642
	SSE %	7.637	9.341	11.344	12.788
Freundlich	K_F	4.487	3.4052	2.7774	2.696
	n	1.24	1.2364	1.2312	1.26
	R^2	0.9841	0.9697	0.9742	0.9617
	χ^2	15.657	19.814	25.623	32.548
	SSE %	5.875	8.588	13.457	15.314
Temkin	b_T	44.88	53.57	61.55	69.50
	K_T	0.1326	0.1152	0.1035	0.1025
	R^2	0.9991	0.9911	0.9981	0.9971
	χ^2	8.112	11.827	14.826	15.247
	SSE %	2.528	2.861	3.144	3.427
Dubinin-Radushkevich	β	4×10^{-5}	5×10^{-5}	6×10^{-5}	6×10^{-5}
	q_{max}	111.79	97.69	87.48	82.76
	E	111.8	100	91.287	91.287
	R^2	0.9584	0.9628	0.9649	0.9818



شکل ۷. نمودار ایزوترم تمکین جذب یون سرب.

Figure 7. Temkin isotherm plots for Lead ion adsorption.

داده‌های تجربی با ضریب همبستگی (R^2) تعیین شد. در جدول (۳)، مقادیر R^2 و سایر مشخصه‌ها لیست شده است. با مقایسه مقدار R^2 مشخص می‌شود که مدل شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی تطابق بهتری دارد. این مدل تأییدکننده جذب شیمیایی است و نداشتن مقاومت را در برابر نفوذ داخلی ذرات نشان می‌دهد [۸۳]. شکل (۸) نمودار مدل جنبش‌شناسی شبه درجه دوم را برای جذب یون سرب با جاذب، در این مطالعه نمایش می‌دهد.

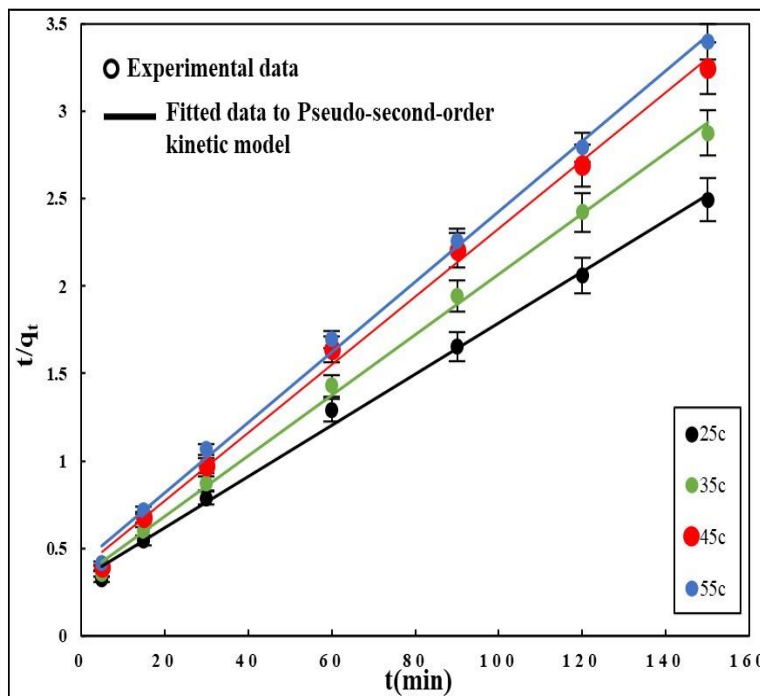
۲-۴ بررسی جنبش‌شناسی فرایند جذب

در این مطالعه از مدل‌های جنبش‌شناسی برای بررسی سازوکار جذب استفاده شد. با استفاده از این مدل‌ها، مراحل که سرعت فرایند کنترل می‌شود، مانند واکنش‌ها و انتقال جرم، تخمین زده می‌شوند [۸۲]. در اینجا، سه مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای برای جذب یون فلزی با جاذب کامپوزیتی در دماهای مختلف (۲۵-۵۵ درجه سلسیوس) با استفاده از معادلات (۱۴-۱۲) بخش ۲، ۳، ۱، ۲ بررسی شد. بهترین مدل برای برازش

جدول ۳. مشخصه‌های مدل‌های جنبش‌شناسی.

Table 3. Parameters of the kinetic models.

Kinetic model	Kinetic parameter	Metal ion			
		Pb ²⁺			
		25°C	35°C	45°C	55°C
pseudo-first order	q_e (mg/g)	48.21	38.97	35.02	34.10
	K_1	0.0182	0.0161	0.0145	0.0143
	R^2	0.996	0.9896	0.9862	0.984
	χ^2	5.376	5.310	7.126	6.080
	SSE %	1.122	1.811	1.754	1.325
pseudo-second order	q_e	68.50	57.8	51.28	49.75
	K_2	6.545×10^{-4}	8.92×10^{-4}	9.94×10^{-4}	9.79×10^{-4}
	R^2	0.9962	0.9974	0.9964	0.9971
	χ^2	0.073	0.064	0.058	0.025
	SSE %	0.063	0.077	0.058	0.034
Intra-particle diffusion	K_{id}	4.4294	3.6415	3.2362	3.1738
	C	9.991	10.617	9.3788	8.3253
	R^2	0.9634	0.9505	0.9542	0.9606
	χ^2	0.543	0.437	0.317	0.649
	SSE %	0.138	0.152	0.165	0.114



شکل ۸. نمودار جنبش‌شناسی شبه درجه دوم جذب یون سرب.

Figure 8. Pseudo-second-order kinetic diagram of lead ion adsorption.

به دست آمده برای ΔH نیز تأییدکننده گرمازا بودن فرایند جذب است [۸۶]. مقادیر منفی ΔS نشان دهنده کاهش برخوردهای تصادفی مولکول‌های آلاینده و جذب در سطح مشترک است [۸۷]. برای تخمین مقادیر انرژی فعال‌سازی (E_a) و ضریب فرکانس A از معادله آرنیوس استفاده شد:

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

در معادله (۲۱)، k_2 ثابت سرعت ($g/mg \min$)، A ثابت آرنیوس، E_a انرژی فعال‌سازی (J/mol) است. مقدار A و E_a را می‌توان به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب فرم خطی معادله (۲۱) حساب کرد. با استفاده از معادله آرنیوس، سازوکار فرایند جذب قابل درک است؛ بنابراین، اگر مقدار انرژی فعال‌سازی به دست آمده بیشتر از 42 kJ/mol باشد، جذب شیمیایی و اگر کمتر از این مقدار باشد، جذب فیزیکی است [۱۱۰، ۱۰۹]. برای جذب یون سرب بر روی جذب $11/31 \text{ kJ/mol}$ حساب شد. این مقادیر تأییدکننده جذب فیزیکی یون سرب است.

با مقایسه مدل‌های جنبش‌شناسی مشخص شد که داده‌های جذب یون سرب روی جاذب با مدل شبه درجه دوم سازگار است. در این مدل، فرض بر این است که جذب شیمیایی بر فرایند جذب آلاینده روی جاذب غالب است. براساس مطالعه [۸۴] صرفاً با استفاده از مقادیر R^2 ، مدل مناسب را می‌توان تخمین زد و نمی‌توان مدل مناسب جنبش‌شناسی را برای داده‌ها با قطعیت به دست آورد. پس باید دو عامل مهم یعنی انرژی آزاد گیبس (ΔG) و انرژی فعال‌سازی را در نظر گرفت؛ لذا در بخش بعدی به مباحث ترمودینامیکی و ارتباط آن با مدل جنبش‌شناسی می‌پردازیم.

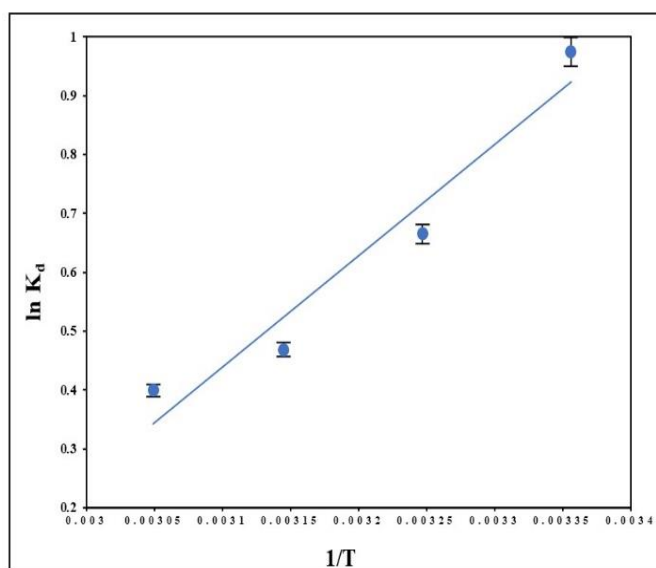
۲-۵ مطالعه ترمودینامیک

نتایج محاسبات مشخصه‌های ترمودینامیکی با معادلات (۲-۱۷) در جدول (۴) آورده شده است. شکل (۹) نمودارهای K_d در مقابل $1/T$ را نشان می‌دهد، که در آن مشخصه‌های ΔH و ΔS به ترتیب با شیب و عرض از مبدأ حساب می‌شوند. طبق اطلاعات جدول، مقدار حساب شده ΔG برای جذب یون سرب بین ۰ تا -20 کیلوژول بر مول است که نشان دهنده جذب فیزیکی در محدوده دمایی مورد مطالعه و انجام فرایند به صورت خودبه‌خود است [۸۵]. مقادیر منفی

جدول ۴. مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب یون سرب با جاذب کامپوزیتی.

Table 4. Thermodynamic parameters of lead ion adsorption by composite adsorbent.

Thermodynamic parameter	Metal ion			
	Pb ⁺²			
	25°C	35°C	45°C	55°C
ΔG (kJ/mol)	-2.414	-1.703	-1.237	-1.088
ΔH (kJ/mol)	-15.745			
ΔS (J/mol K)	-45.156			



شکل ۹. نمودار وانت‌هوف برای تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب یون سرب.

Figure 9. Van't Hoff plot to determine thermodynamic parameters for removal of Pb (II).

۲-۷ سازوکار فرایند جذب

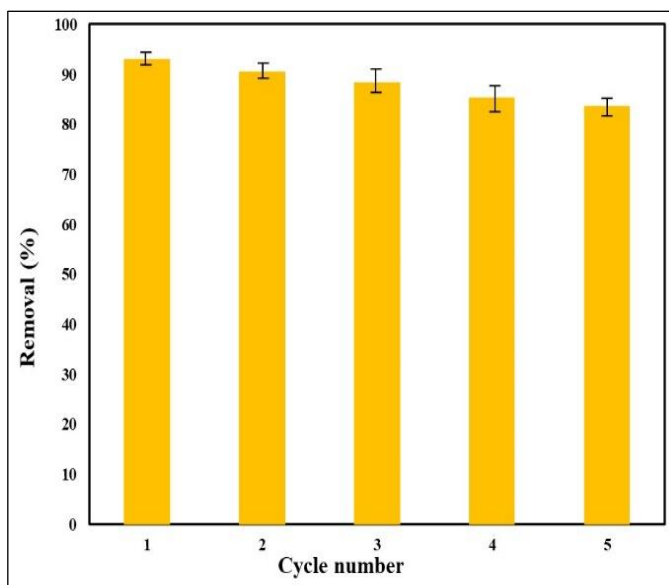
۲-۶ احیای جاذب کامپوزیتی

شکل (۱۱) جذب یون سرب با کامپوزیت سیلیکا ائروژل / زئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد. در شکل (۱۲) نحوه جذب یون فلزی بر جاذب، قبل و بعد از فرایند با تجزیه و تحلیل FTIR و EDX نمایش داده شده است. با مقایسه طیف‌های FTIR قبل و بعد از جذب، مشاهده می‌شود که فاز دیگری در طول جذب یون سرب تشکیل نشده است. برای جذب سرب، پیک‌های $475/69 \text{ cm}^{-1}$ ، $545/59 \text{ cm}^{-1}$ و $801/64 \text{ cm}^{-1}$ پس از جذب یون‌های سرب به ترتیب به 456 cm^{-1} ، $549/69 \text{ cm}^{-1}$ و $801/97 \text{ cm}^{-1}$ منتقل و شدت آن‌ها نیز افزایش یافته است. قله موجود در $1092/01 \text{ cm}^{-1}$ به $1096/21 \text{ cm}^{-1}$ منتقل و عریض شده است. مطابق شکل، شدت پیک‌های مربوط به جاذب پس از جذب افزایش یافته و هم چنین

برتری روش جذب، بازسازی و استفاده مجدد از جاذب است. برای این منظور، چندین چرخه جذب-واجذب در این آزمایش انجام شد. بنابراین، $0/07$ گرم جاذب بهینه به 100 میلی‌لیتر محلول حاوی یون سرب اضافه شد. پس از جذب، جاذب با 20 میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید $0/1$ مولار احیا شد. نتایج این مطالعه در شکل (۱۰) ارائه شده و پیداست که پس از پنج سیکل، جاذب توانایی حذف یون فلزی را دارد. علاوه بر این، جاذب پس از جداسازی کاهش وزن چشم‌گیری نداشت. لذا جاذب سیلیکا ائروژل ($75/$) / زئولیت ZSM-5 ($25/$) می‌تواند برای جذب یون سرب از پساب استفاده و به‌طور معمول بازسازی شود.

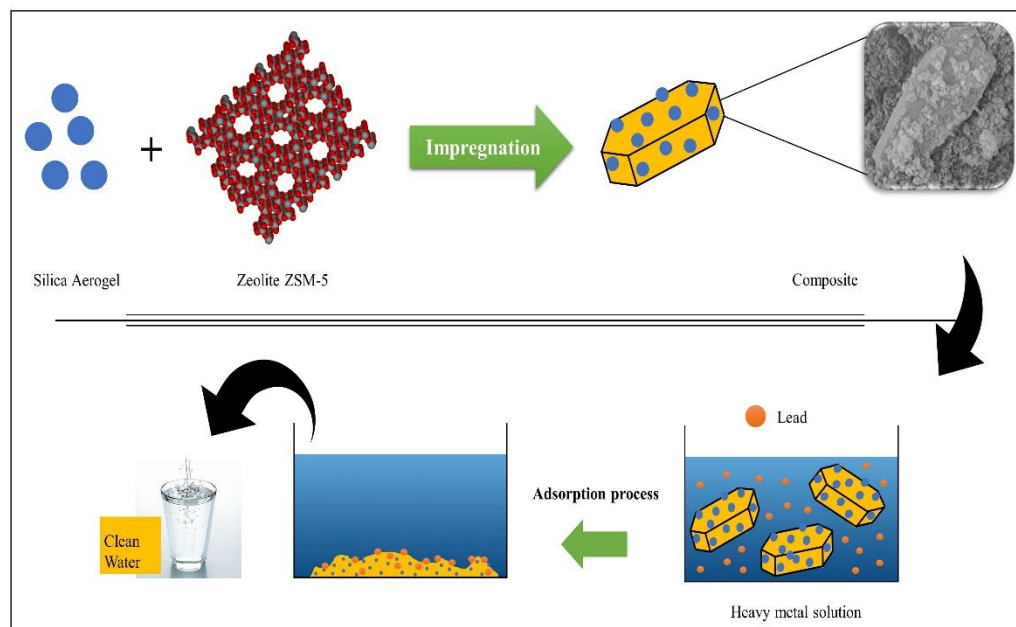
و تحلیل پرتو ایکس (EDX) تأیید شد. چنان که در شکل (۱۲) نشان داده شده است، تجزیه و تحلیل EDX جذب یون فلزی سرب را با کامپوزیت در این مطالعه تأیید می‌کند.

جابه‌جا شده است. نتایج مشابهی در مطالعه‌های پیشین گزارش شده است [۸۸]. پیک جدیدی پس از جذب یون‌های سرب در cm^{-1} ۱۳۷۷/۴۴ ظاهر شد که نشان دهنده وجود گروه ریشه نیترات (NO_3^-) است [۸۹،۹۰]. نتایج تجزیه و تحلیل FTIR با استفاده از تجزیه



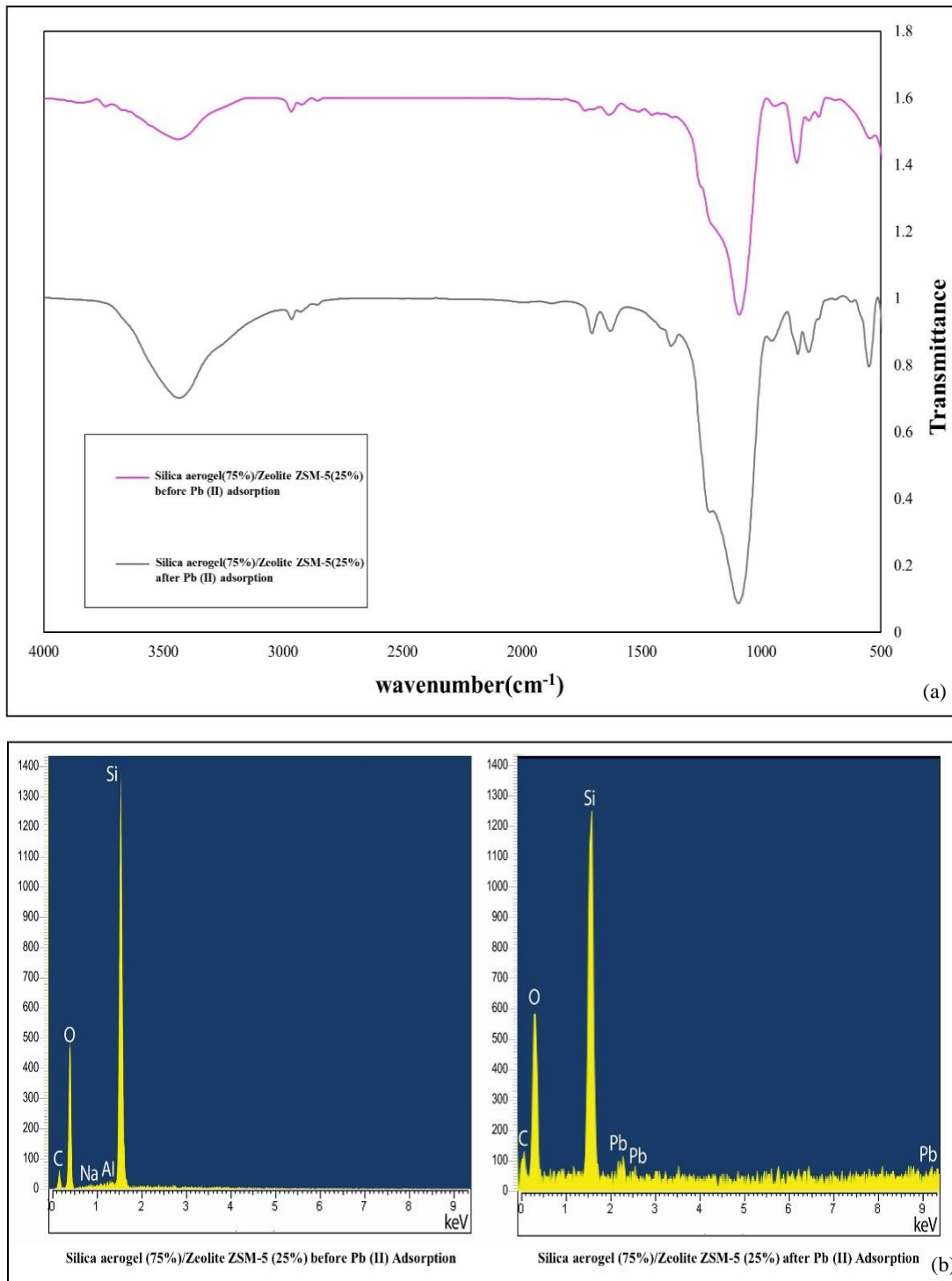
شکل ۱۰. آزمایش احیا و استفاده مجدد از جاذب سیلیکا اثرژل (۷۵٪) / زئولیت ZSM-5 (۲۵٪).

Figure 10. Regeneration and reuse test of silica aerogel (75%) / Zeolite ZSM-5 (25%).



شکل ۱۱. فرایند سنتز جاذب سیلیکا اثرژل / زئولیت ZSM-5 و جذب یون سرب با استفاده از این جاذب.

Figure 11. Synthesis process of silica aerogel/zeolite ZSM-5 adsorbent and adsorption of lead ion using this adsorbent.



شکل ۱۲. تجزیه و تحلیل (a) FTIR و (b) EDX قبل و بعد از جذب یون سرب.

Figure 12. FTIR and EDX analysis before and after adsorption.

مقایسه این مشخصه در این پژوهش و مطالعه‌های پیشین در جدول (۵) آمده است. مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب جاذب بهینه در این مطالعه بیشتر است.

۲-۸ مقایسه جذب یون سرب از محلول آبی با سایر جاذب‌ها حد اکثر ظرفیت جذب (q_m) برای یون سرب با جاذب سیلیکا ائروژل (۷۵٪/زیولیت ZSM-5 (۲۵٪) و ۴۷۶/۲ میلی‌گرم بر گرم بود.

جدول ۵. مقایسه ظرفیت جذب جاذب کامپوزیتی سنتز شده در این مطالعه با سایر جاذبها در حذف یون سرب.

Table 5. Comparison of the adsorption capacity of the composite adsorbent synthesized in this study with other adsorbents in the removal of lead ions.

Adsorbent	q_m (mg/g)	Adsorption conditions	Isotherm model/ the best fitting (*)	Kinetic model/ the best fitting (*)	Ref.
Graphene/Polydopamine modified Multiwalled Carbon nanotube (MWCNT-PDA) hybrid aerogels	350.87	Optimum pH = 7 (for Cu ²⁺) Optimum pH = 6.5 (for Pb ²⁺) Optimum C ₀ = 4 mg/L Contact time = 600 min	Langmuir (*) and Freundlich	Second-order (*) and first-order	[91]
Nano-fibrillated cellulose/Polyethyleneimine hybrid aerogel	357.44	Optimum pH = 5 T = 298 K	Langmuir (*) and Freundlich	Second-order (*) and first-order	[92]
Ethylenediamine-Modified Calcium Alginate Aerogel	215.35	Optimum pH = 3-7 Optimum C ₀ = 10 mg/L	Langmuir (*) and Freundlich	Second-order (*) and first-order	[93]
Polybenzoxazine aerogel	0.258	Contact time = 48 h T = 298 K	Langmuir (*) and Freundlich	Second-order (*) and first-order	[94]
Carbon aerogel	0.70	Optimum pH = 6 Optimum C ₀ = 3 mg/L T = 303 K	Langmuir (*) and Freundlich	Lagergren (*) and Svenka	[15]
Porous calcium alginate/graphene oxide composite aerogel	366.83	Optimum C ₀ = 1.5 mg/L T = 298 K	Langmuir (*) and Freundlich	Second-order (*) and first-order	[95]
Sodiumalginate/ Grapheneoxide aerogel	267.4	-----	Langmuir (*) and Freundlich	second-order	[96]
Zeolite ZSM-5(25%)/Silica aerogel (75%)	476.2	Optimum condition= pH: 6 / Contact time: 105 min/ dosage: 0.07 g / Initial Concentration; 75 mg L ⁻¹ / Temperature: 35 °C	Langmuir, Freundlich, Temkin (*), and D-R	First-order, Second-order (*), and intra-particulate diffusion	This work

۳. نتیجه گیری

در این مطالعه سنتز کامپوزیت سیلیکا ائروژل/ زئولیت ZSM-5 با درصد‌های مختلف و استفاده از یک روی کرد ساده، انجام شد. سپس در یک سامانه تک‌آلاینده، جاذب تهیه شده برای حذف یون سرب استفاده شد. برای ارزیابی راندمان جاذب، مشخصه‌های مؤثر بر جذب بررسی شد. مطالعه ایزوترم‌ها نشان داد که ایزوترم تمکین، بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. همچنین بررسی مدل‌های جنبش‌شناسی نشان داد که مدل شبه درجه دوم، بهترین برازش را دارد. تجزیه و تحلیل FTIR و EDX جذب یون سرب را با جاذب تأیید کرد. نتایج ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب در این آزمایش گرماگیر و خودبه‌خود است. انرژی فعال‌سازی نشان داد که جذب فیزیکی رخ داده است. مقادیر ΔG° نشان می‌دهد که فرایند جذب فیزیکی حاکم بر فرایند جذب است. در نتیجه، طبق نتایج این مطالعه مشخص است که جذب فیزیکی نقش کلیدی در فرایند جذب داشت. در مقایسه با جاذب‌های دیگر، جاذب سنتز شده در این کار، راندمان حذف بالایی را برای جذب سرب نشان داد.

مراجع

- [1] Karve, M. Rajgor, R. V., "Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Journal of hazardous materials*, 141(3): pp. 607-613, (2007).
- [2] Memon, S. Q., Hasany, S., Bhangar, M., Kuhuwar, M., "Enrichment of Pb (II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent", *Journal of colloid and interface science*, 291(1): pp. 84-91, (2005).
- [3] Shahat, A., Hassan, H. M., Azzazy, H. M., El-Sharkawy E., Abdou H. M., Awual M. R., "Novel hierarchical composite adsorbent for selective lead (II) ions capturing from wastewater samples", *Chemical Engineering Journal*, 332: pp. 377-386, (2018).
- [4] Largitte, L., Pasquier, R., " A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon", *Chemical engineering research and design*, 109: pp. 495-504, (2016).

- [5] Vajedi, F., Dehghani, H., "The characterization of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites and their performance in electrochemical determination for removing heavy metals ions of cadmium (II), lead (II) and copper (II)", *Materials Science and Engineering: B*, 243: pp. 189-198, (2019).
- [6] Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., Huang, Z., "Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates", *Journal of water process engineering*, 26: pp. 289-300, (2018).
- [7] Mondal, S., Majumder, S. K., "Fabrication of the polysulfone-based composite ultrafiltration membranes for the adsorptive removal of heavy metal ions from their contaminated aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 401: p. 126036, (2020).
- [8] Maliou, E., Malamis, M., Sakellarides, P., "Lead and cadmium removal by ion exchange", *Water Science and Technology*, 25(1): pp. 133-138, (1992).
- [9] Tang, J., Steenari, B. -M., "Solvent extraction separation of copper and zinc from MSWI fly ash leachates", *Waste Management*, 44: pp. 147-154, (2015).
- [10] Ali, I. O., Hassan, A. M., Shaaban, S. M., Soliman, K. S., "Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb²⁺ onto unmodified and surfactant-modified zeolite", *Separation and Purification Technology*, 83: pp. 38-44, (2011).
- [11] Shan, R., Shi, Y., Gu, J., Wang, Y., Yuan, H., "Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(5): pp. 1375-1383, (2020).
- [12] Kwon, J. -S., Yun, S. -T., Lee, J. -H., Kim, S. -O., Jo, H. Y., "Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption", *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3): pp. 307-313, (2010).
- [13] Yadanaparathi, S. K. R., Graybill, D., Wandruszka, R., "Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters", *Journal of hazardous materials*, 171(1-3): pp. 1-15, (2009).
- [14] Huang, C. -C., Su, Y. -J., "Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths", *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3): pp. 477-483, (2010).
- [15] Meena, A. K., Mishra, G., Rai, P., Rajagopal, C., Nagar, P., "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent", *Journal of hazardous materials*, 122(1-2): pp. 161-170, (2005).
- [16] Faghiihan, H., Nourmoradi, H., Shokouhi, M., "Performance of silica aerogels modified with amino functional groups in PB (II) and CD (II) removal from aqueous solutions", *Polish Journal of Chemical Technology* 2012, 14(1): pp. 50-56, (2012).
- [17] Wojciechowska, K. M., Król, M., Bajda, T., Mozgawa, W., "Sorption of heavy metal cations on mesoporous ZSM-5 and mordenite zeolites", *Materials*, 12(19): pp. 3271, (2019).
- [18] Kwak, J. -H., Islam, M. S., Wang, S., Messele, S. A., Naeth, M. A., El-Din, M. G., Chang, S. X., "Biochar properties and lead (II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation", *Chemosphere*, 231: pp. 393-404, (2019).
- [19] Mohammadi, A., Moghaddas, J. S., "Synthesis, adsorption and regeneration of nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composites", *Chemical Engineering Research and Design*, 94: pp. 475-484, (2015).
- [20] Tarach, K., Góra, K., Tekla, J., Brylewska, K., Datka, J., Mlekodaj, K., Makowski, W., López, M. I., Triguero, J. M., Rey, F., "Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility", *Journal of catalysis*, 312: pp. 46-57, (2014).
- [21] Góra, K., Brylewska, K., Tarach, K. A., Rutkowska, M., Jabłońska M., Choi M., Chmielarz, L., "IR studies of Fe modified ZSM-5 zeolites of diverse mesopore topologies in the terms of their catalytic performance in NH₃-SCR and NH₃-SCO processes", *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 589-598, (2015).
- [22] Ma, Y., Tong, W., Zhou, H., Suib, S. L., "A review of zeolite-like porous materials", *Microporous and mesoporous materials*, 37(1-2): pp. 243-252, (2000).
- [23] Cundy, C. S., Cox, P. A., "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism", *Microporous and mesoporous materials*, 82(1-2): pp. 1-78, (2005).
- [24] Sellaoui, L., Hessou, E. P., Badawi, M., Netto, M. S., Dotto, G. L., Silva, L. F. O., Tielens, F., Iftikar, J., Bonilla-Petriciolet, A., Chen, Z., "Trapping of Ag⁺, Cu²⁺, and Co₂₊ by faujasite zeolite Y: New interpretations of the adsorption mechanism via DFT and statistical modeling investigation", *Chemical Engineering Journal*, 420: p. 127712, (2021).
- [25] Hou, T., Yan L., Li, J., Yang, Y., Shan, L., Meng, X., Li, X., Zhao, Y., "Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 384: pp. 123331, (2020).
- [26] Jin, Y., Liu, Z., Han, L., Zhang, Y., Li, L., Zhu, S., Li, Z. P. J., Wang, D., "Synthesis of coal-analcime

- composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions", *Journal of Hazardous Materials*, 423: p.127027, (2020).
- [27] Zhuang, S., Zhu, K., Wang, J., "Fibrous chitosan/cellulose composite as an efficient adsorbent for Co (II) removal", *Journal of Cleaner Production*, 285: p. 124911, (2021).
- [28] Zeng, Q., Huang, Y., Huang, L., Hu, L., Sun, W., Zhong, H., He, Z., "High adsorption capacity and super selectivity for Pb (II) by a novel adsorbent: Nano humboldtine/almandine composite prepared from natural almandine", *Chemosphere*, 253: p. 126650, (2020).
- [29] Pouredal, H., Kazemi, M., "Characterization of modified silica aerogel using sodium silicate precursor and its application as adsorbent of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ ions", *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(1): pp. 1-8, (2012).
- [30] Başaran, E., Alp, T., Özcan, A., Gök, Ö., Özcan, A. S., "Effects of different parameters on the synthesis of silica aerogel microspheres in supercritical CO₂ and their potential use as an adsorbent", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(2): pp. 458-472, (2019).
- [31] Kabiri, S., Tran, D. N., Azari, S., Losic, D., "Graphene-diatom silica aerogels for efficient removal of mercury ions from water", *ACS applied materials & interfaces*, 7(22): pp. 11815-11823, (2015).
- [32] Ghahremani, P., Vakili, M. H., Nezamzadeh, A., "Optimization of Pb (II) removal by a novel modified silica aerogel using Quince seed mucilage with response surface methodology", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6): p.106648, (2021).
- [33] Shariatinia, Z., Esmaeilzadeh, A., "Hybrid silica aerogel nanocomposite adsorbents designed for Cd (II) removal from aqueous solution", *Water Environment Research*, 91(12): pp. 1624-1637, (2019).
- [34] Štandeker, S., Veronovski, A., Novak, Z., Knez, Ž., "Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions", *Desalination*, 269(1-3): p. 223-230, (2011).
- [35] Heitmann, G., Dahlhoff, G., Niederer, J., Hölderich, W., "Active sites of a [B]-ZSM-5 zeolite catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam", *Journal of Catalysis*, 194(1): pp. 122-129, (2000).
- [36] Bhatia, S., Abdullah, A. Z., Wong, C. T., "Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: Experimental and modelling studies", *Journal of hazardous materials*, 163(1): pp. 73-81, (2009).
- [37] Yaashikaa, P., Kumar, P. S., Saravanan, A., Daiviet, N., "Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook", *Journal of Hazardous Materials*, 420: p. 126596, (2021).
- [38] Riffat, R., Husnain, T., "Fundamentals of wastewater treatment and engineering": Crc Press; (2013).
- [39] Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Alsayed, F., Almedolab, A., Aboelghait, K., "Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6: pp. 176-183, (2016).
- [40] Suriya, J., Bharathiraja, S., Rajasekaran, R., "Biosorption of heavy metals by biomass of *Enterobacter cloacae* isolated from metal-polluted soils", *International Journal of ChemTech Research*, 5(3): pp. 1229-1238, (2013).
- [41] Kinoshita, H., Sohma, Y., Ohtake, F., Ishida, M., Kawai, Y., Kitazawa, H., Saito, T., Kimura, K., "Biosorption of heavy metals by lactic acid bacteria and identification of mercury binding protein", *Research in microbiology*, 164(7): pp. 701-709, (2013).
- [42] Bonab, S. A., Moghaddas, J. S., Rezaei, M., "In-situ synthesis of silica aerogel/polyurethane inorganic-organic hybrid nanocomposite foams: Characterization, cell microstructure and mechanical properties", *Polymer*, 172: pp. 27-40, (2019).
- [43] Shi, F., Wang, L., Liu, J., "Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process", *Materials Letters*, 60(29-30): pp. 3718-3722, (2006).
- [44] Rao, A. V., Pajonk, G., Bhagat, S., Barboux, P., "Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on various organosilane compounds of the type RnSiX4-n", *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350 pp. 216-223, (2004).
- [45] Lee, S., Cha, Y. C., Hwang, H. J., Moon, J. -W., Han, I. S., "The effect of pH on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by an ambient pressure drying method", *Materials Letters*, 61(14-15): pp. 3130-3133, (2007).
- [46] Najafidoust, A., Asl, E. A., Hakki, H. K., Sarani, M., Bananifard, H., Sillanpaa, M., Etemadi, M., "Sequential impregnation and sol-gel synthesis of Fe-ZnO over hydrophobic silica aerogel as a floating photocatalyst with highly enhanced photodecomposition of BTX compounds from water", *Solar Energy*, 225: pp. 344-356, (2021).
- [47] Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical society*, 40(9): pp. 1361-1403, (1918).

- [48] Sahoo, T. R., Prelot, B., "Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology", In: *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*. Elsevier: pp. 161-222, (2020).
- [49] Do, D. D., "Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)", Vol. 2: World Scientific; (1998).
- [50] Freundlich, H., "Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II", *Transactions of the Faraday Society*, 28: pp. 195-201, (1932).
- [51] Temkin, M., "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts", *Acta physiochim URSS*, 12: pp. 327-356, (1940).
- [52] Foroutan, R., Ahmadlouydarab, M., Ramavandi, B., Mohammadi, R., "Studying the physicochemical characteristics and metals adsorptive behavior of CMC-g-HAp/Fe₃O₄ nanobiocomposite", *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5): pp. 6049-6058, (2018).
- [53] Lagergren, S. K., "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Sven Vetenskapsakad Handlingar*, 24: pp. 1-39, (1898).
- [54] Ho, Y. -S., "Review of second-order models for adsorption systems", *Journal of hazardous materials*, 136(3): pp. 681-689, (2006).
- [55] Weber, J. r., Walter, J., Morris, J. C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2): pp. 31-59, (1963).
- [56] Demirbas, E., Dizge, N., Sulak, M., Kobya, M., "Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3): pp. 480-487, (2009).
- [57] Tran, H. N., You, S. -J., Chao, H. -P., "Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3): pp. 2671-2682, (2016).
- [58] Sadeghpour, P., Haghighi, M., "High-temperature and short-time hydrothermal fabrication of nanostructured ZSM-5 catalyst with suitable pore geometry and strong intrinsic acidity used in methanol to light olefins conversion", *Advanced Powder Technology*, 29(5): pp. 1175-1188, (2018).
- [59] Xue, S. -H., Xie, H., Ping, H., Li, Q. -C., Su, B. -L., Fu, Z. -Y., "Induced transformation of amorphous silica to cristobalite on bacterial surfaces", *RSC advances*, 5(88): pp. 71844-71848, (2015).
- [60] Ji, X., Zhou, Q., Qiu, G., Yue, C., Guo, M., Chen, F., Zhang, M., "Preparation of monolithic silica-based aerogels with high thermal stability by ambient pressure drying", *Ceramics International*, 44(11): pp. 11923-11931, (2018).
- [61] Feng, Q., Chen, K., Ma, D., Lin, H., Liu, Z., Qin, S., Luo, Y., "Synthesis of high specific surface area silica aerogel from rice husk ash via ambient pressure drying", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539: pp. 399-406, (2018).
- [62] Zakaria, Z. Y., Linnekoski, J., Amin, N. S., "Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins", *Chemical engineering journal*, 207: pp. 803-813, (2012).
- [63] Tavan, Y., Nikou, M. R. K., Shariati, A., "Effect of the P/Al ratio on the performance of modified HZSM-5 for methanol dehydration reaction", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2): pp. 668-673, (2014).
- [64] Yang, Y., Sun, C., Du, J., Yue, Y., Hua, W., Zhang, C., Shen, W., Xu, H., "The synthesis of durable B-Al-ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction", *Catalysis Communications*, 24: pp. 44-47, (2012).
- [65] Wang, P., Lv, A., Hu, J., Lu, G., "The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction", *Microporous and mesoporous materials*, 152: pp. 178-184, (2012).
- [66] Vafaeian, Y., Haghighi, M., Aghamohammadi, S., "Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via CO₂ reforming of methane", *Energy conversion and management*, 76: pp. 1093-1103, (2013).
- [67] Barrado, E., Rodríguez, J., Prieto, F., Medina, J., "Characterization of iron oxides embedded in silica gel obtained by two different methods", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(10-11): pp. 906-914, (2005).
- [68] Wei, W., Hu, H., Ji, X., Yan, Z., Sun, W., Xie, J., "Selective adsorption of organic dyes by porous hydrophilic silica aerogels from aqueous system", *Water Science and Technology*, 78(2): pp. 402-414, (2018).
- [69] Tang, R., Hong, W., Srinivasakannan, C., Liu, X., Wang, X., Duan, X., "A novel mesoporous Fe-silica aerogel composite with phenomenal adsorption capacity for malachite green", *Separation and Purification Technology*, 281: pp. 119950, (2022).
- [70] Srivastava, V., Sillanpää, M., "Synthesis of malachite@ clay nanocomposite for rapid scavenging of cationic and anionic dyes from synthetic wastewater", *Journal of Environmental Sciences*, 51: pp. 97-110, (2017).
- [71] Luu, T. -T., Dinh, V. -P., Nguyen, Q. -H., Tran, N. -

- Q., Nguyen, D. -K., Ho, T. -H., Nguyen, V. -D., Tran, D. X., Kiet, H. T., "Pb (II) adsorption mechanism and capability from aqueous solution using red mud modified by chitosan", *Chemosphere* 2022, 287: p. 132279, (2022).
- [72] Masoumi, A., Ghaemy, M., Bakht, A. N., "Removal of metal ions from water using poly (MMA-co-MA)/modified-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite: isotherm and kinetic study", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(19): pp. 8188-8197, (2014).
- [73] Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., Nezafati, N., Yahya, K., "Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads", *Journal of environmental management*, 146: pp. 481-490, (2014).
- [74] Yuwei, C., Jianlong, W., "Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal", *Chemical engineering journal*, 168(1): pp. 286-292, (2011).
- [75] Ngah, W. W., Fatinathan, S., "Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Journal of environmental management*, 91(4): pp. 958-969, (2010).
- [76] Yadav, S., Asthana, A., Singh, A. K., Chakraborty, R., Vidya, S. S., Susan, MABH., Carabineiro, S. A., "Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ β -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies", *Journal of Hazardous Materials*, 409: p. 124840, (2021).
- [77] Hadi, M., McKay, G., Samarghandi, M. R., Maleki, A., Solaimany-Aminabad. M., "Prediction of optimum adsorption isotherm: comparison of chi-square and Log-likelihood statistics", *Desalination and Water Treatment*, 49(1-3): pp. 81-94, (2012).
- [78] Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Yadav, S., Susan, MABH., Carabineiro, S. A., "Intensified elimination of aqueous heavy metal ions using chicken feathers chemically modified by a batch method", *Journal of Molecular Liquids* 2020, 312: p. 113475, (2020).
- [79] Karoui, S., Arfi, R. B., Mougin, K., Ghorbal, A., Assadi, A. A., Amrane, A., "Synthesis of novel biocomposite powder for simultaneous removal of hazardous ciprofloxacin and methylene blue: Central composite design, kinetic and isotherm studies using Brouers-Sotolongo family models", *Journal of hazardous materials*, 387: p. 121675, (2020).
- [80] Ahmad, M. A., Puad, N. A. A., Bello, O. S., "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation", *Water Resources and industry*, 6: pp. 18-35, (2014).
- [81] Soltani, R., Marjani, A., Shirazian, S., "Facile one-pot synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica submicrospheres for Tl (I) adsorption: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of hazardous materials*, 371: pp. 146-155, (2019).
- [82] Raichur, A., Basu, M.J., "Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides", *Separation and Purification Technology*, 24(1-2): pp. 121-127, (2001).
- [83] Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M. Y., "Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin", *Chemical Engineering Journal*, 152(2-3): pp. 339-346, (2009).
- [84] Hubbe, M. A., Azizian, S., Douven, S., "Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review", *BioResources*, 14(3), (2019).
- [85] Kumar, P. S., Ramakrishnan, K., Kirupha, S. D., Sivanesan, S., "Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27: pp. 347-355, (2010).
- [86] Mao, H., Wang, S., Lin, J. -Y., Wang, Z., Ren, J., "Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption", *Journal of environmental sciences*, 49: pp. 179-188, (2016).
- [87] Tirtom, V. N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A., "Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 197: pp. 379-386, (2012).
- [88] Sarma P., Kumar R., Pakshirajan K., "Batch and Continuous Removal of Copper and Lead from Aqueous Solution using Cheaply Available Agricultural Waste Materials", *International Journal of Environmental Research*, 9(2), pp. 635-648, (2015).
- [89] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Manurung, P., Asmi, D., Low, I. M., "Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica", *Ceramics International*, 40(5): pp. 7067-7072, (2014).
- [90] Chen, C., Guo, Y., Long, L., Chen, K., Hu, X., Xue, Y., "Biodegradable chitosan-ethylene glycol hydrogel effectively adsorbs nitrate in water", *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26): pp. 32762-32769, (2020).
- [91] Zhan, W., Gao, L., Fu, X., Siyal, S. H., Sui, G., Yang, X., "Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high

- performance heavy metal ions removal", *Applied Surface Science*, 467: pp. 1122-1133, (2019).
- [92] Li, J., Zuo, K., Wu, W., Xu, Z., Yi, Y., Jing, Y., Dai, H., Fang, G., "Shape memory aerogels from nanocellulose and polyethyleneimine as a novel adsorbent for removal of Cu (II) and Pb (II)", *Carbohydrate Polymers*, 196: pp. 376-384, (2018).
- [93] Huang, Y., Wang, Z., "Preparation of composite aerogels based on sodium alginate, and its application in removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from water", *International journal of biological macromolecules*, 107: pp.741-747, (2018).
- [94] Chaisuwan, T., Komalwanich, T., Luangsukrerak, S., Wongkasemjit, S., "Removal of heavy metals from model wastewater by using polybenzoxazine aerogel", *Desalination*, 256(1-3): pp. 108-114, (2010).
- [95] Pan, L., Wang, Z., Yang, Q., Huang, R., "Efficient removal of lead, copper and cadmium ions from water by a porous calcium alginate/graphene oxide composite aerogel", *Nanomaterials*, 8(11): p. 957, (2018).
- [96] Jiao, C., Xiong, J., Tao, J., Xu, S., Zhang, D., Lin, H., Chen, Y., "Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study", *International journal of biological macromolecules*, 83: pp. 133-141, (2016).