

مقایسه کارایی زئولیت‌های سنتزی و طبیعی در حذف سورفکتانت تریتون ایکس-۱۰۰ از پساب صنعتی: مطالعه ایزوترم و سینتیک

افسانه شهبازی

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۵/۲۴

چکیده:

زمینه و هدف: رشد چشمگیر استفاده از سورفکتانت تریتون ایکس-۱۰۰ در صنایع سبب افزایش حضور این ماده در پساب‌ها و در نتیجه تهدیدی برای اکوسیستم‌های آبی شده است. تریتون به دلیل ساختار شیمیایی مولکولی خود از نظر زیستی تجزیه پذیر نبوده و در زنجیره غذایی تجمع می‌یابد. **روش بررسی:** در این تحقیق ظرفیت جذبی شش نوع زئولیت سنتزی با نام کامل و اختصاصی، *ZSM(26)*, *ZSM(236)*, *Beta(200)*, *Y(USY)*, *Y(DAY)*, *Beta(35)* با ساختارهای تخریحی منظم مختلف در حذف سورفکتانت تریتون ایکس-۱۰۰ از پساب در راکتور ناپیوسته جذبی بررسی و نتایج آن با ظرفیت جذبی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته‌ها: ظرفیت جذبی زئولیت‌های مورد مطالعه برای جذب تریتون ایکس-۱۰۰ به ترتیب $NZ < Y(USY) < Y(DAY) < Beta(200)$ **یافته‌ها:** ظرفیت جذبی زئولیت‌های مورد مطالعه نشان داد که دلیل آن داشتن حفرات منظم با قطر بزرگ، وجود کانال‌های ارتباطی بین حفرات، نسبت SiO_2/Al_2O_3 بیشتر و مساحت سطح بیشتر آن نسبت به سایر زئولیت‌های مورد مطالعه بوده است. ایزوترم جذب و سرعت فرایند جذب تریتون بر روی زئولیت *Beta(200)* به ترتیب از مدل جذب تک لایه‌ای لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی نمود.

نتیجه‌گیری: مکانیزم جذب از نوع جذب بر روی سطوح داخلی زئولیت بوده و نفوذ مولکول‌های درشت سورفکتانت به درون حفرات منظم زئولیت *Beta(200)* عامل محدود کننده سرعت فرایند جذب شناسایی گردید. براساس یافته‌های تحقیق استفاده از زئولیت‌های درشت حفره مانند *Beta(200)* برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های آبدوست قابل توصیه است.

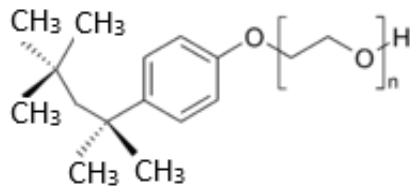
واژگان کلیدی: جذب، سورفکتانت، پساب، زئولیت، ایزوترم

مقدمه

نیاز جهانی روبه افزایش آب سالم به همراه افزایش غلظت آلاینده‌های غیر قابل تجزیه زیستی در پساب‌های صنعتی سبب شده که همواره متخصصان محیط زیست به دنبال ارایه روش‌های مقرون به صرفه تصفیه پساب‌های صنعتی باشند. امروزه استفاده از فرایندهای جذبی در تصفیه پساب‌های صنعتی به دلیل آسانی برپایی سیستم تصفیه، هزینه کمتر و همچنین بازیابی و استفاده مجدد از جاذب‌ها نسبت به سایر روش‌های تصفیه از برتری ویژه‌ای برخوردار است (۱). زئولیت‌های طبیعی از دسته کانی‌های رسی میان حفره با ابعاد حفره میکرومتری ($10-30 \text{ \AA}$) هستند که از دیر باز به عنوان جاذب‌های طبیعی بکار گرفته می‌شدند (۲). در حال حاضر بیش از ۴۰ نوع کانی زئولیت طبیعی کشف و بیش از یکصد و پنجاه نوع زئولیت مصنوعی با ویژگی‌های فیزیکی (اندازه منفذ، اندازه بلور، ظرفیت تبادل یونی و ظرفیت جذبی) و ترکیب شیمیایی منحصر به فرد ساخته شده است (۲، ۳). ساختار متخلخل زئولیت‌ها، حضور برخی کاتیون‌های فلزی قلبیایی و قلبیایی خاکی در ساختار آن‌ها به همراه مقاومت بالای مکانیکی و شیمیایی آن‌ها ویژگی‌های منحصر بفردی مانند خصوصیات جذبی، تعویض کاتیونی، غربال مولکولی و خواص کاتالیستی را بوجود آورده است. استفاده از زئولیت‌ها و به خصوص زئولیت‌های طبیعی در تصفیه پساب‌های صنعتی نه تنها به لحاظ کارایی آن‌ها بسیار با اهمیت است بلکه از نظر اقتصادی نیز بسیار مقرون به صرفه است (۴). این امر سبب شده که از زئولیت‌ها به عنوان جاذب فلزات سنگین، رنگ‌ها، سورفکتانت‌ها و سایر ترکیبات آلاینده استفاده گردد. نتایج حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از زئولیت‌های سنتزی (FA-ZA) و (FA-ZX) نشان داد که فرایند جذب بسیار سریع و از نوع گرماگیر و با ظرفیت جذبی 26 mg/g بوده است (۶).

تریتون ایکس ۱۰۰ (Triton X-100, polyoxyethylene-p-tert-octylphenol) با فرمول شیمیایی $(C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n)$ یک سورفکتانت غیریونی است که از یک زنجیره هیدروفلیل با تقریباً ۹/۵ گروه اکسید اتیلن

و یک گروه هیدروکربن آروماتیکی هیدروفوبیک ساخته شده است. ساختار شیمیایی این سورفکتانت در شکل ۱ نشان داده شده است (۷).



شکل ۱- ساختار شیمیایی سورفکتانت تریتون ایکس ۱۰۰ (۷)

امروزه رشد چشمگیر استفاده از این سورفکتانت در صنایع بیوشیمیایی، مطالعات مولکولی (استخراج DNA) و بخصوص استفاده از آن در پاکسازی خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی و سموم، سبب افزایش حضور این ماده در پساب‌ها و رواناب‌ها و در نتیجه تهدیدی برای اکوسیستم‌های آبی شده است. زیرا که این ماده آلی به دلیل ساختار شیمیایی مولکولی خود از نظر زیستی تجزیه پذیر نبوده و در زنجیره غذایی تجمع می‌یابد. لذا حذف این سورفکتانت از پساب‌های صنعتی امری ضروری است. حذف تریتون از محیط‌های آبی آلوده بطور محدودی در جهان انجام شده و تاکنون در ایران چنین مطالعه‌هایی صورت نگرفته است. نتایج تحقیق استفاده از کربن نانو تیوب در جذب تریتون نشان داد که ایزوترم جذب از نوع لانگمویر و ظرفیت جذبی جاذب زیاد، و در حدود 600 mmol/g بوده است (۸). روش‌های مختلفی برای حذف سورفکتانت‌ها از محیط‌های آبی مطالعه شده است. یکی از این روش‌ها تجزیه سورفکتانت با روش‌های پیشرفته اکسیداسیونی مانند فرایندهای فوتوکاتالیستی (Photocatalytic oxidation) است. نتایج حذف تریتون از پساب با استفاده از اکسید آلومینیوم عامل دار شده با نانو ذرات اکسید تیتانیوم در مجاورت اشعه حاکی از حذف ۹۰ درصدی سورفکتانت و حذف ۸۵ درصدی COD از پساب بود (۹). استفاده از سنگ‌های معدن و جاذب‌های طبیعی یکی از روش‌های ارزان قیمت در حذف سورفکتانت از پساب است. نتایج استفاده از نانو کریستال akaganeite در حذف سورفکتانت‌های آنیونی SDS (Sodium dodecyl sulfate) و کاتیونی CTAB

از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. شش نوع زئولیت سنتزی شامل ZSM(26), ZSM(236), Beta(35), Beta(200), USY, DAY از شرکت بترفلد آلمان خریداری گردید. زئولیت طبیعی (NZ) کلینوپتیلولیت مربوط به منطقه دماوند استان تهران است. خصوصیات اصلی فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌های مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. برخی از این مشخصات مانند نوع قاب‌بندی (Framework) و ساختار فضایی/هندسی حفره‌ها از کتاب اطلس قاب‌بندی انواع زئولیت‌ها (۱۱) استخراج شد. همچنین سایر ویژگی‌ها مانند نسبت سیلیس به آلومینیوم ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)، مساحت سطح، قطر حفره‌ها (Pore diameter) و حجم حفره‌ها از جمله اطلاعاتی بودند که از شرکت سازنده زئولیت دریافت گردید. هفت نوع زئولیت منتخب، از مهمترین و پرکاربردترین زئولیت‌ها در صنعت هستند که بعنوان جاذب و یا کاتالیست استفاده می‌شوند. همان‌طور که در جدول ۱ توضیح داده شده است، هریک از این زئولیت‌ها نظر ساختار حفرات (حفرات کانالی موازی، حفرات قفس مانند، کانال‌های مرتبط)، مساحت سطح، قطر حفرات و غیره با یکدیگر متفاوت هستند که می‌تواند بر کارایی جاذب سورفکتانت مورد مطالعه موثر باشد. با توجه به اسپکتروم جذبی تریتون ایکس ۱۰۰ و همچنین بررسی منابع (۱۱)، غلظت سورفکتانت تریتون ایکس UVmini-1240 با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Shimadzu) و در طول موج ۲۸۰ nm اندازه‌گیری شد.

(cetyltrimethylammonium bromide) نشان داد که این ماده از ظرفیت جذب بسیار بالایی برای حذف این دو ماده آلی برخوردار است. بیشترین ظرفیت جذب این جاذب برای سورفکتانت SDS معادل ۸۳۳ mg/g و برای CTAB در حدود ۱۰۰۷ mg/g بوده است که ظرفیت جذب قابل توجهی است (۱۰).

هدف از تحقیق حاضر حذف سورفکتانت تریتون ایکس ۱۰۰ از پساب و تصفیه پساب آلوده به این سورفکتانت با استفاده از شش نوع زئولیت سنتزی شامل ZSM(26), ZSM(236), ZSM(26), ZSM(236), Beta(35), Beta(200), USY, DAY و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت است. همچنین برای هر زئولیت مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب انجام و براساس نتایج جذب و مقایسه کارایی جاذب‌ها، از بین زئولیت‌های مورد استفاده بهترین زئولیت با بیشترین راندمان حذف تریتون ایکس ۱۰۰ معرفی خواهد شد. همچنین کارایی زئولیت سنتزی (با ساختار متخلخل منظم) با زئولیت طبیعی (با ساختار متخلخل غیرمنظم) مورد مقایسه قرار خواهد گرفت. همچنین برای هر جاذب مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب انجام و بر مبنای این مطالعات مدل‌های مربوطه ارائه شده است.

مواد و روش‌ها

- مواد و دستگاه‌ها

سورفکتانت تریتون ایکس ۱۰۰ (جرم مولکولی = ۶۴۷g/mol)

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زئولیت‌های مورد مطالعه

نوع زئولیت	نوع قاب‌بندی	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	مساحت سطح (m ² /g)	قطر حفره (Å)	حجم حفره (cm ³ /g)	ساختار فضایی/هندسی حفره‌ها
Beta (35)	BEA	۳۵	۶۰۲	۷/۷-۵/۶	۰/۲۶	3-D intersecting
Beta (200)	BEA	۲۰۰	۵۸۰	۷/۷-۵/۶	۰/۲۶	3-D intersecting
ZSM5 (26)	MFI	۲۶	۳۶۸	۵/۶-۵/۱	۰/۱۷	Parallel channels
ZSM5 (236)	MFI	۲۳۶	۳۸۵	۵/۶-۵/۱	۰/۱۷	Parallel channels
Y (DAY)	FAU	>۲۰۰	۹۰۸	۷/۴-۴/۷	۰/۳۸	3-D connecting cages
Y (USY)	FAU	>۲۰۰	۶۵۰	۷/۴-۴/۷	۰/۳۸	3-D connecting cages
کلینوپتیلولیت	-	-	۲۳	۹/۲-۹	۰/۱۰	-

آزمایشات جذبی بوده و C_0 غلظت اولیه تریتون محلول در غیاب جاذب‌ها (mg/L) است. V حجم محلول به L و W جرم جاذب استفاده شده به g است. بمنظور مقایسه کارایی هفت نوع جاذب استفاده شده در حذف تریتون ایکس-۱۰۰، ایزوترم فرایند جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر (رابطه ۲) و فروندلیچ (رابطه ۳) که از شناخته شده‌ترین و پرکاربردترین مدل‌های ایزوترمی محسوب می‌گردند مدل‌سازی شد (۱۲، ۱۳).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (۳)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

C_e : غلظت سورفکتانت در زمان تعادل (mg/L)، q_e : ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، q_m : ماکزیمم ظرفیت جذبی جاذب (mg/g) و b : ثابت مدل لانگمویر (L/mg)، K_f : ثابت مدل فروندلیچ (mg/g) و مرتبط با ظرفیت جذب جاذب، n : ثابت مدل و مرتبط با تمایل جذب است.

- مطالعه سینتیک جذب تریتون ایکس-۱۰۰ در سیستم ناپیوسته

با استفاده از نتایج به‌دست آمده از نتایج مطالعه ایزوترم، از بین شش زئولیت سنتزی مورد مطالعه بهترین جاذب که دارای بیشترین ظرفیت جذب بوده است انتخاب و سپس سرعت فرایند جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی آن مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور در شرایط بهینه از نظر دوز جاذب و غلظت اولیه سورفکتانت (۲ g/L و ۳۰۰ mg/L برای زئولیت بتا و ۵ g/L و ۲۰۰ mg/L برای زئولیت طبیعی)، آزمایش جذب در زمان‌های تماس مختلف (از ۵ min تا ۲۸ h) انجام و سینتیک جذب مطالعه شد. سپس با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول (رابطه ۴)، مدل سینتیکی شبه درجه دوم (رابطه ۵) و مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای (رابطه ۶) سرعت فرایند جذب مدل‌سازی و مورد ارزیابی قرار گرفت (۱۳).

- مطالعه ایزوترم جذب تریتون ایکس-۱۰۰ در سیستم ناپیوسته

هدف اصلی این مطالعه استفاده از پرکاربردترین زئولیت‌ها و با ساختارهای کریستالی مختلف در تصفیه پساب‌های حاوی سورفکتانت تریتون و بررسی و مقایسه کارایی این زئولیت‌ها است. برای این منظور از فرایند جذبی در راکتور ناپیوسته دو جداره درب‌دار از جنس پیرکس استفاده شد. به‌منظور بررسی ایزوترم جذب، مقادیر مختلف از زئولیت‌های مورد مطالعه شامل ۰/۱ تا ۲۵ g/L به پساب ساختگی حاوی تریتون ایکس-۱۰۰ با غلظت‌های مختلف از ۵۰ تا ۵۰۰ mg/L اضافه و راکتور به مدت ۲۴ h بر روی همزن با دور ۱۵۰ rpm در دمای 20 ± 2 °C قرار داده شد. pH پساب ساختگی بین ۶/۵ تا ۷/۵ متغیر بوده است. دلیل انتخاب pH در محدوده خنثی این است که فرایندهای صنعتی (بیوشیمیایی و مولکولی) در شرایط خنثی از این سورفکتانت استفاده می‌نمایند و پساب‌های تولیدی نیز در این رنج از pH قرار گرفته‌اند.

غلظت‌های مورد نظر از سورفکتانت از رقیق‌سازی محلول ۱۰۰۰ mg/L تهیه شده به‌دست آمد. پس از به تعادل رسیدن فرایند جذب (بعد از گذشت ۲۴ h)، فاز مایع و جامد با استفاده از سانتریفیوژ (۱۵۰۰۰ rpm) جداسازی و غلظت تریتون ایکس-۱۰۰ با استفاده دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. به‌منظور جلوگیری از بروز خطای آزمایش هر آزمایش جذب دو بار تکرار و از میانگین نتایج استفاده گردید. در پایان هر آزمایش، ظرفیت جذبی جاذب (q_e) بر اساس میلی‌گرم سورفکتانت جذب شده به ازای هر گرم جاذب و همچنین درصد جذب (R%) تریتون ایکس-۱۰۰ محاسبه شد (۱۲).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (۱)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (۲)$$

که q_e ظرفیت جذبی جاذب‌ها (mg/g) و R درصد حذف (%) در زمان تعادل، C_e غلظت تریتون به دست آمده پس از انجام

یافته‌ها

- مدل‌سازی ایزوترم جذب

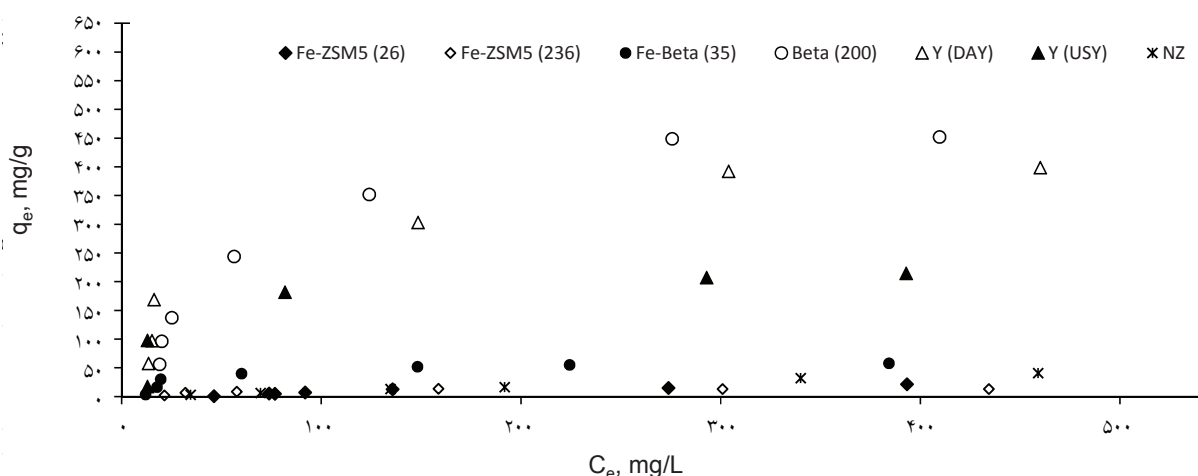
به منظور بررسی کارایی هفت جاذب ژئولیتی مورد مطالعه در جذب سورفکتانت تریتون ایکس-۱۰۰ و برآورد ماکزیم ظرفیت جذب، ایزوترم جذب (منحنی غلظت تعادلی سورفکتانت در مقابل ظرفیت جذب جاذب) برای هر گونه از ژئولیت به دست آمده و نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است. براساس نتایج مطالعات ایزوترم بیشترین ظرفیت جذبی مربوط به Beta(200) و در حدود ۵۷۵ mg/g و کمترین آن مربوط به ZSM(236) و در حدود ۱۷ mg/g به دست آمد. ظرفیت جذبی ژئولیت‌های مورد مطالعه برای جذب تریتون ایکس-۱۰۰ به ترتیب $\text{Beta}(35) < \text{USY} < \text{DAY} < \text{Beta}(200) < \text{ZSM}(26) < \text{ZSM}(236) < \text{NZ}$ به دست آمد.

$$\ln(C_e / C_0) = -k_1 \times t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم هستند که به ترتیب از شیب خط گراف‌های t/q_t ، t/q_t در مقابل t به دست می‌آیند. k_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) و C عرض از مبدا معادله و معرف غشای جذبی قرار گرفته اطراف جاذب است. k_{id} از شیب منحنی q_t در مقابل $t^{1/2}$ به دست آمد.



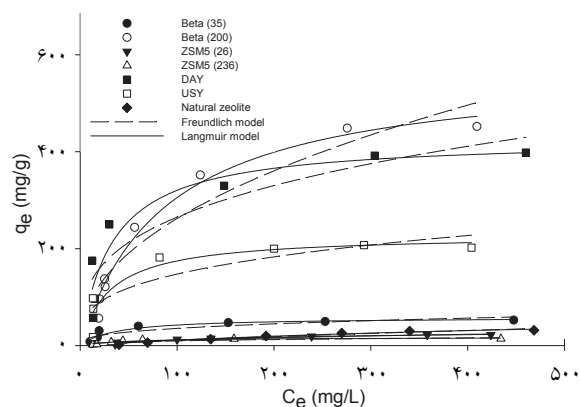
شکل ۲- ایزوترم جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و شش نوع ژئولیت سنتزی

شکل ۳، ایزوترم جذب سورفکتانت بر روی شش ژئولیت سنتزی مورد مطالعه طبق طبقه‌بندی گیلز (Giles) از نظر شکل ظاهری از نوع L پیروی نموده است (۱۳، ۱۴)؛ که در آن با افزایش غلظت اولیه تریتون ایکس-۱۰۰ از ۵۰ تا ۵۰۰ mg/L ابتدا ظرفیت جذب افزایش و سپس ثابت مانده است.

بمنظور مطالعه ایزوترم، نمودار ظرفیت جذب هر جاذب در مقابل غلظت سورفکتانت رسم و نتایج آن در شکل ۳ ارائه گردید. سپس داده‌های ایزوترم جذب هر یک از ژئولیت‌های مورد مطالعه، با استفاده از مدل‌های ایزوترمی دو پارامتری لانگمویر و فروندلیچ مدل‌سازی شد (شکل ۳). با توجه به

ادامه جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده مدل‌های غیر خطی لانگمویر و فروندلیچ برای جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی زئولیت‌های سنتزی و طبیعی

زئولیت	پارامترهای فروندلیچ		
	R^2	n	$k_f(\text{mg}^{(n-1)/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{-1})$
Beta(35)	۰/۷۸۹	۲/۹۱	۷/۴۴
Beta(200)	۰/۹۱۷	۲/۱۷	۳۱/۴۴
ZSM(26)	۰/۹۳۱	۱/۸۶	۰/۹۲
ZSM(236)	۰/۷۰۸	۲/۸۱	۱/۹۸
Y(USY)	۰/۸۰۱	۳/۲۰	۳۵/۱۷
Y(DAY)	۰/۸۴۰	۳/۱۲	۶۱/۶
کلینوپتیلولیت	۰/۹۷۹	۱/۳۱	۰/۳۳۴



شکل ۳- برازش داده‌های تجربی ایزوترم جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و شش نوع زئولیت سنتزی با مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ (نقطه چین) و لانگمویر (خط)

مدل‌سازی سینتیک جذب

بر اساس نتایج ایزوترم جذب، از بین زئولیت‌های مورد مطالعه زئولیت سنتزی Beta(200) که دارای بیشترین ظرفیت جذب برای حذف تریتون ایکس-۱۰۰ بوده است انتخاب و سینتیک فرایند جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی آن در شرایط بهینه دوز جاذب و غلظت اولیه سورفکتانت (۲ g/L و ۳۰۰ mg/L برای زئولیت بتا و ۵ g/L و ۲۰۰ mg/L برای زئولیت طبیعی)، مورد مطالعه شد. همچنین سینتیک فرایند جذب برای زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت مطالعه و نتایج آن با گونه سنتزی Beta(200) مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج مطالعه سینتیک جذب و برازش داده‌های تجربی به دست آمده با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم در شکل ۴ نشان داده شده است. شیب هر مدل خطی برازش یافته بر داده‌های تجربی معرف سرعت فرایند جذب است. با مقایسه ضرایب همبستگی مدل‌های برازش یافته، مشخص گردید که سرعت فرایند جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی زئولیت Beta(200) و کلینوپتیلولیت به ترتیب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم ($k_2 = 4/3 \times 10^{-5} \text{ (g/mg.min)}$) با ثابت سرعت ($R^2 = 0/992$) و مدل سینتیکی شبه درجه اول ($R^2 = 0/997$) با ثابت سرعت ($k_1 = 3/0 \times 10^{-3} \text{ (1/min)}$) پیروی می‌کند. نتایج مطالعه سینتیک جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی

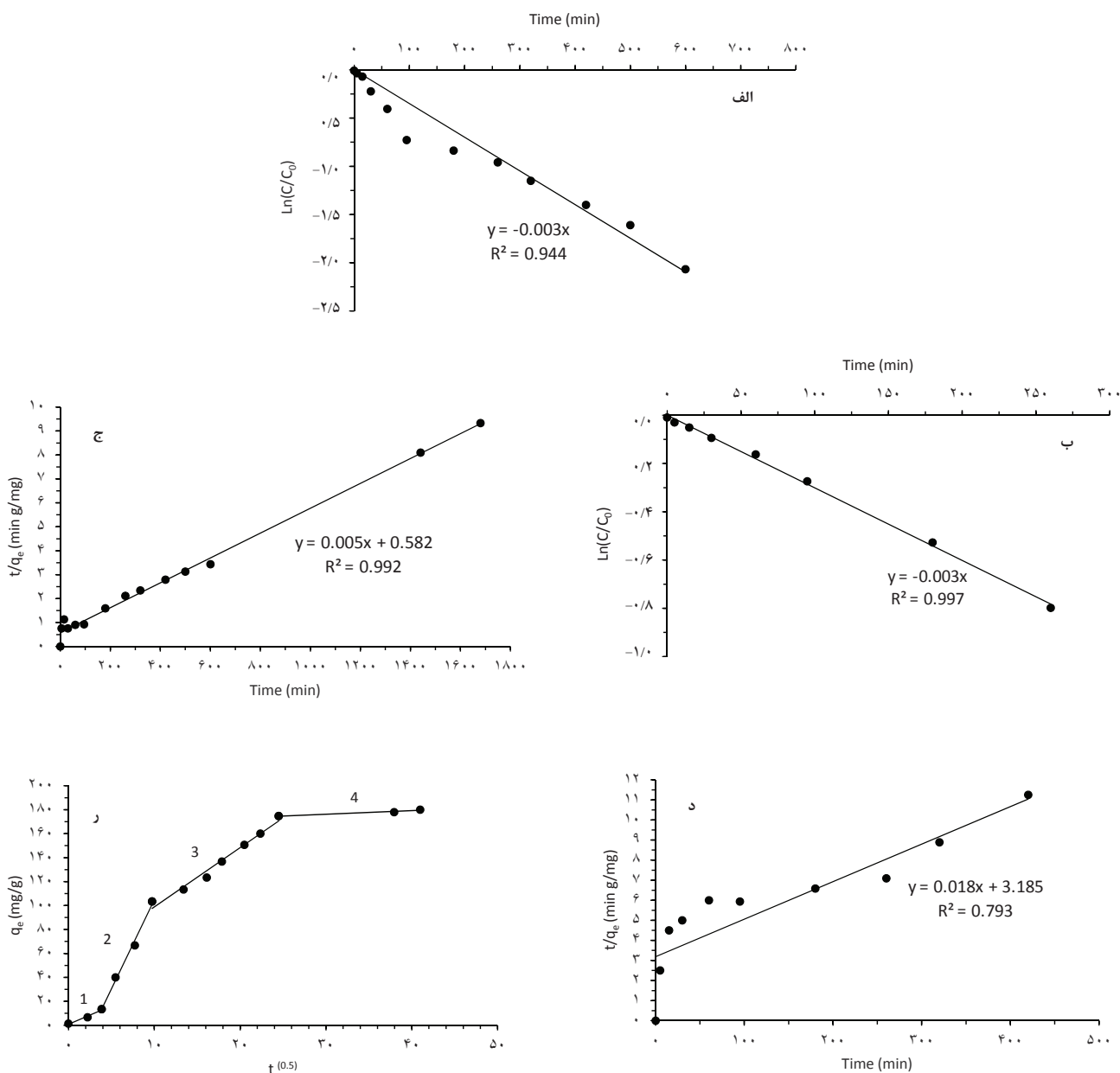
پارامترهای مدل‌های ایزوترم غیرخطی لانگمویر و فروندلیچ و ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است. از مقایسه ضرایب همبستگی این دو مدل (جدول ۲)، به خوبی مشخص است که مجذور ضرایب همبستگی مدل لانگمویر برای زئولیت‌های سنتزی بیشتر از مدل فروندلیچ و همواره بزرگتر از ۰/۸۹ به دست آمده است که بیانگر نکویی برازش مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ بر داده‌های جذب است. هرچند فرایند جذب تریتون بر روی زئولیت طبیعی از مدل فروندلیچ پیروی نموده است.

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده مدل‌های غیر خطی لانگمویر و فروندلیچ برای جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی زئولیت‌های سنتزی و طبیعی

زئولیت	پارامترهای لانگمویر		
	R^2	b (L/mg)	q_m (mg/g)
Beta(35)	۰/۸۹۹	۰/۰۲۶	۵۸/۱
Beta(200)	۰/۹۷۹	۰/۰۱۱	۵۷۵/۲
ZSM(26)	۰/۹۷۱	۰/۰۰۵	۳۲/۶
ZSM(236)	۰/۸۹۵	۰/۰۲۲	۱۷/۲
Y(USY)	۰/۹۰۱	۰/۰۳۴	۲۲۸/۶
Y(DAY)	۰/۸۹۷	۰/۰۳۵	۴۲۷/۳
کلینوپتیلولیت	۰/۹۴۱	۰/۰۰۱	۷۶/۹۸

ژئولیت است. در واقع در جاذب‌های متخلخل که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند، نفوذ درون ذره‌ای می‌تواند یکی از عوامل مهم کاهنده سرعت جذب به‌شمار رود (۱۵، ۱۶).

ژئولیت Beta(200) نشان داد که در زمان‌های آغازین، فرایند جذب سریع است اما جذب تعادلی به کندی اتفاق افتاده است. این امر بیانگر جذب سریع سطحی در زمان‌های ابتدایی فرایند جذب و کاهش این فرایند به دلیل فرایند نفوذ درون حفره‌های



شکل ۴- برازش مدل‌های سینتیکی خطی بر داده‌های جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و ژئولیت سنتزی Beta(200): الف) شبه درجه اول ژئولیت Beta(200); ب) شبه درجه اول ژئولیت طبیعی; ج) شبه درجه دوم ژئولیت Beta(200); د) شبه درجه دوم ژئولیت طبیعی; ر) مدل نفوذ درون ذره‌ای ژئولیت Beta(200)

بمنظور شناسایی روند جذب تریتون بر روی زئولیت Beta(200) و ارزیابی عامل کاهنده سرعت فرایند جذب، داده‌های تجربی با مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای (منحنی q_t در مقابل $t^{0.5}$) مدل‌سازی شدند. نتایج برآزش مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است منحنی به‌دست آمده دارای یک شیب ثابت نیست و فرایند جذب در چهار مرحله اتفاق افتاده است.

بحث

زئولیت‌ها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ویژه مانند ساختار میکرو متخلخل، شیمی و مساحت زیاد سطح، از نظر صنعتی دارای کاربردهای مختلفی هستند. در این مطالعه فرایند و ظرفیت جذبی شش نوع زئولیت ساختگی با ساختارهای تخلخلی و شیمی متفاوت (ZSM(26), ZSM(236), Y(USY), Y(DAY), Beta(35), Beta(200)) و یک گونه زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) برای حذف سورفکتانت تریتون ایکس ۱۰۰ از پساب مورد مطالعه قرار گرفت و فرایند جذب از نظر ایزوترمی و سینتیکی مدل‌سازی شد. ظرفیت جذبی زئولیت‌های مورد مطالعه برای جذب تریتون ایکس ۱۰۰ به ترتیب $Y(USY) < Y(DAY) < Beta(200) < ZSM(236) < ZSM(26) < Beta(35) < NZ <$ به‌دست آمد. بر اساس نتایج، مهمترین عوامل موثر بر ظرفیت جذبی زئولیت‌ها به ترتیب عبارت از درجه آبدوستی زئولیت، قطر حفره‌ها و مساحت سطح زئولیت است. مکانیزم اصلی جذب مولکول‌های تریتون ایکس-۱۰۰ ایجاد نیروی الکترواستاتیکی بین مولکول‌های سورفکتانت و سطح زئولیت‌ها و برقراری پیوند هیدروژنی بین جاذب و جذب شونده است. بنابراین یکی از ویژگی‌های مهم شیمیایی زئولیت میزان آبدوستی زئولیت است که رابطه مستقیمی با نسبت سیلیس به آلومینیوم دارد. با مقایسه زئولیت Beta(35) و Beta(200) که دارای مساحت سطح تقریباً مشابه هستند، به خوبی مشخص است که ظرفیت جذبی Beta(200) با

درجه آبدوستی زیاد بیش از ۹ برابر بیش از ظرفیت جذبی Beta(35) با درجه آبدوستی کم است. بنابراین در بین زئولیت‌های مورد مطالعه بیشترین ظرفیت جذبی به گونه‌های Beta(200) و Y(DAY) اختصاص یافت که از آبدوستی زیاد و مساحت سطح زیاد هستند؛ هرچند بزرگتر بودن قطر حفره‌ها در Beta(200) باعث گردید بیشترین ظرفیت جذبی (۵۷۵ mg/g) به آن اختصاص یابد. Wang و همکاران (۶) به نتایج مشابهی در زمینه اثر درجه آبدوستی زئولیت‌های سنتزی (FA-ZX و FA-ZA) بر حذف رنگ آلی متیلن‌بلو دست یافتند. اما از مقایسه نتایج ظرفیت جذب Beta(200) با ZSM(236) که هر دو از گونه‌های بسیار آبدوست هستند معلوم گردید که ظرفیت جذبی Beta(200) تقریباً ۳۴ برابر ZSM(236) است. از آنجایی که درجه آبدوستی این دو گونه تقریباً مشابه و زیاد است ظرفیت جذب از عامل مهم دیگری که همان اندازه قطر حفره‌ها است پیروی می‌نماید. به عبارت دیگر هرچه قطر حفره‌ها بیشتر باشد انتقال جرم درون حفره‌ها راحت‌تر صورت گرفته و دهانه حفره‌ها توسط مولکول‌های درشت تریتون ایکس-۱۰۰ مسدود نخواهند شد و از سایت‌های جذبی بیشتری استفاده می‌گردد. لذا ساختارهای زئولیتی از نوع MFI که اندازه قطر حفره‌ها در آن‌ها در حدود $5/6 \text{ \AA}$ بوده و کانال‌های ارتباط دهنده بین کانال‌های اصلی در ساختار آن‌ها وجود ندارد (مانند زئولیت‌های ZSM) از ظرفیت جذبی اندکی در مقایسه با ساختارهای زئولیتی از نوع FAU و BEA (مانند زئولیت‌های نوع Beta و Y) با کانال‌های ارتباطی و با قطر حفره‌های بزرگتر (در حدود $7/5 \text{ \AA}$) برخوردار هستند. Koubaissy و همکاران (۱۹) به بررسی حذف فنل با استفاده از دو نوع زئولیت HFAU و BEA با مساحت سطح‌های متفاوت پرداختند. نتایج تحقیق آن‌ها نیز نشان داد که زئولیت BEA که دارای مساحت سطحی دو برابر نسبت به HFAU از ظرفیت جذبی ۵ برابری نسبت به زئولیت HFAU برخوردار است. همچنین ساختار تخلخلی نامنظم در زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و در نتیجه مسدود شدن دهانه حفره‌ها و دور از دسترس قرار گرفتن سایت‌های

بیانگر یکنواختی سطح جاذب و همگنی ساختار زئولیت‌های ستتری است که این امر سبب شده که سایت‌های جاذب از نظر ارزش جاذبی از اهمیت تقریباً یکسانی برخوردار باشند (۱۳). لذا مولکول‌های تریتون ایکس-۱۰۰ بصورت یک لایه منفرد بر روی سطح زئولیت‌ها جذب شده‌اند. براساس نتایج ایزوترم جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بیشتر از مدل فروندلیچ پیروی نموده که بیانگر جذب چند لایه‌ای مولکول‌های سورفکتانت بر روی سطوح غیر-همگن حفره‌های کلینوپتیلولیت است. در ایزوترم فروندلیچ با افزایش غلظت سورفکتانت ظرفیت جاذبی زئولیت نیز افزایش یافته است. Yang (۱۶) با تفسیر مکانیزم‌های جذب بر روی انواع جاذب‌ها به این نتیجه رسید که در جاذب‌هایی که ایزوترم جاذبی آن‌ها از مدل فروندلیچ پیروی می‌نماید، جذب مولکول‌های آلاینده روی یک سایت جذب سبب اثرات متقابل بین جاذب و جذب شونده شده و نیروی محرکه‌ای برای جذب سایر مولکول‌های آزاد روی این سایت خواهد بود (جذب چندلایه‌ای).

با توجه به نتایج، سرعت فرایند جذب تریتون بر روی کلینوپتیلولیت در حدود ۷۰ برابر سریع‌تر از جذب آن بر روی Beta(200) است. جذب سریع تریتون بر روی کلینوپتیلولیت و تبعیت آن از سینتیک شبه درجه اول بیانگر جذب سطحی و به احتمال زیاد عدم وقوع جذب درون حفره‌ای است. دلیل اصلی جذب سریع در مواد متخلخل طبیعی مانند کلینوپتیلولیت که در آن‌ها ساختار تخلخل و قطر حفره‌ها نامنظم است زیرا انتقال فاز مایع به درون حفره‌های جاذب به دلیل مسدود شدن کانال‌ها و حفرات با اشکال و قطرهای نامنظم است (۱۶). نتایج تحقیق Alver و همکاران (۱۷) در زمینه حذف رنگ‌های آنیونی راکتیو قرمز و آبی با استفاده از زئولیت طبیعی Heulandite نشان داد که مسدود شدن حفرات با اشکال نامنظم در زئولیت طبیعی عامل محدودکننده سرعت فرایند جذب است. در واقع در این گروه از مواد متخلخل انتقال فاز مایع به درون متوقف شده و فرایند جذب بیشتر از نوع سطحی و سریع خواهد بود. تاکنون در مطالعات زیادی از زئولیت‌های طبیعی

جاذبی برای مولکول‌های سورفکتانت سبب کاهش ظرفیت جاذبی آن (37 mg/g) شده است. سومین عامل اثر گذار بر ظرفیت جذب زئولیت‌ها مساحت سطح زئولیت است که با افزایش آن و در نتیجه افزایش سایت‌های جاذبی، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. بنابراین زئولیت طبیعی مورد استفاده با ساختار درشت حفره (در حدود 9 \AA) ظرفیت جاذبی متوسطی را (37 mg/g) نشان داده است که مساحت سطح کم این زئولیت ($23 \text{ m}^2/\text{g}$) عامل محدود کننده ظرفیت جاذبی آن بوده است.

با افزایش غلظت اولیه تریتون ایکس-۱۰۰ از 50 mg/L تا 500 ابتدا ظرفیت جذب افزایش و سپس ثابت مانده است. زیرا زمانی که غلظت تریتون ایکس-۱۰۰ در فاز مایع اندک است، به دلیل محدود بودن تعداد مولکول‌های سورفکتانت در فاز مایع، بسیاری از سایت‌های جذب بر روی سطح زئولیت توسط مولکول‌های سورفکتانت اشغال نشده و خالی می‌مانند. لذا مقدار ماده جذب شونده به ازای هر گرم جاذب که بیانگر ظرفیت جذب جاذب (q_e) است، اندک خواهد بود. اما با افزایش غلظت اولیه تریتون ایکس-۱۰۰، رفته رفته تمامی سایت‌های جذب بر روی سطح زئولیت توسط مولکول‌های سورفکتانت اشغال شده است؛ به طوری که سطح زئولیت توانایی پذیرش تعداد بیشتری از مولکول‌های سورفکتانت را نداشته و ظرفیت جذب جاذب به حد اشباع رسیده و ثابت مانده است. لذا افزایش غلظت سورفکتانت نیروی محرکه‌ای برای جذب بیشتر مولکول‌های سورفکتانت بر روی کلینوپتیلولیت بوده است. Shahbazi و همکاران (۱۴) نیز به نتایج مشابهی در زمینه اثر غلظت آلاینده بر افزایش ظرفیت جذب نانو جاذب‌های سیلیسی دست یافتند.

جذب تریتون ایکس ۱۰۰ بر روی شش نوع زئولیت‌های ساختگی بصورت یک لایه منفرد بوده که سبب پیروی ایزوترم جذب از مدل لانگمویر شده است. دلیل اصلی جذب تک لایه‌ای سورفکتانت یکنواختی سطح و همگنی ساختار زئولیت‌های ساختگی است. پیروی فرایند جذب تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی زئولیت‌های ستتری از مدل لانگمویر

نتیجه‌گیری

مطالعه عملکرد فرایند جذب سورفکتانت تریتون ایکس-۱۰۰ از پساب با استفاده از شش نوع زئولیت سنتزی با ساختارهای تخلخلی و شیمی سطح متفاوت و یک گونه زئولیت طبیعی نشان داد که مهمترین عوامل موثر بر ظرفیت جذبی زئولیت‌ها به ترتیب اهمیت عبارت از درجه آبدوستی زئولیت، قطر حفره‌ها و مساحت سطح زئولیت است. در بین زئولیت‌های مورد مطالعه بیشترین ظرفیت جذب به گونه‌های $\text{Beta}(200)$ و $Y(\text{DAY})$ اختصاص یافت که از آبدوستی زیاد و مساحت سطح زیاد برخوردار هستند. جذب سورفکتانت تریتون ایکس-۱۰۰ بر روی $\text{Beta}(200)$ از نوع درون حفره‌ای بوده و مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی نمود (g/mg.min) و $k_2 = 4/3 \times 10^{-5}$. بر اساس مدل نفوذ درون حفره‌ای، عامل اصلی محدود کننده سرعت جذب، نفوذ از سطح خارجی زئولیت به درون حفرات منظم آن است. نتایج این مطالعه به خوبی نشان داد که زئولیت سنتزی $\text{Beta}(200)$ برای حذف سورفکتانت‌های غیر یونی درشت مولکول بسیار کارآمد بوده و از ظرفیت جذبی آن‌ها بیش از ۱۵ برابر زئولیت طبیعی است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی به شماره قرارداد ۶۰۰/۲۰۶۶/د انجام شده است. نویسنده از همکاری معاونت محترم پژوهشی آن دانشگاه کمال سپاسگزاری را دارد.

منابع

1. Da'na E, Sayari A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: equilibrium properties. *Chemical Engineering Journal*. 2011;166(1):445-53.
2. Kim JO, Kim S, Park NS. Performance and modeling of zeolite adsorption for ammonia nitrogen removal. *Desalination and Water Treatment*. 2012;43(1-3):113-17.
3. Maleki A. Investigation of acid modification of

(مانند کلینوپتیلولیت) به عنوان جاذب استفاده شده است اما نتایج نشان داده است که در بهترین شرایط تنها ۱۰ درصد از سایت‌های جذبی در این جاذب‌ها قابل دسترس است و بیشتر مساحت سطحی جاذب به دلیل مسدود شدن کانال‌ها و حفرات نامنظم از دسترس خارج می‌گردند (۱۸، ۱۹).

بر اساس نتایج برآزش مدل سینتیکی نفوذ درون حفره‌ای، مرحله اول و دوم فرایند جذب به ترتیب مربوط به انتقال مولکول‌های تریتون از فاز مایع به غشای آبی که اطراف هر ذره زئولیت را احاطه نموده (نفوذ سطحی) و سپس نفوذ از این غشا به سطح خارجی ذرات زئولیت (جذب سطحی) است. مرحله سوم که در آن کاهش سرعت فرایند جذب نیز مشاهده شده است مربوط به نفوذ از سطح خارجی به درون حفرات منظم زئولیت و جذب بر روی سایت‌های جذبی درون حفره‌ای (نفوذ درون حفره‌ای) است. پس از اشباع شدن سایت‌های جذبی فرایند جذب به مرحله تعادلی رسیده و میزان q_e ثابت باقی مانده است (مرحله چهارم). نتایج تحقیق Koubaisy و همکاران (۱۹) و Puértolas و همکاران (۲۰) در زمینه مکانیزم‌های جذبی آلاینده‌ها بر روی زئولیت‌های سنتزی HFAU و BEA و ZSM5 نیز نشان داد که انتقال جرم بر روی زئولیت‌ها در چهار مرحله شرح داده شده اتفاق افتاده است. بنابراین با توجه به تغییر شیب منحنی q_e در مقابل $t^{(0.5)}$ و عدم پیروی آن از یک شیب یکنواخت، مرحله سوم فرایند جذب، به عنوان مرحله محدودکننده سرعت جذب شناسایی گردید.

4. zeolite for adsorption of cadmium from water. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2010;21(86):75-84 (in Persian).
4. Perić J, Trgo M, Vukojević Medvidović N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*. 2004;38(7):1893-99.
5. Ersoy B, Çelik MS. Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfac-

- tants onto clinoptilolite. *Clays and Clay Minerals*. 2003;51(2):172-80.
6. Wang C, Jiansheng L, Wang L, Sun X, Huang J. Adsorption of dye from wastewater by zeolites synthesized from fly ash: kinetic and equilibrium studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2007;17(3):513-21.
 7. Sigma-Aldrich. Triton™ X-100. USA: Sigma-Aldrich; 2015 [cited 2015 Jul 9]. Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/x100?lang=en®ion=IR>.
 8. Bai Y, Lin D, Wu F, Wang Z, Xing B. Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions. *Chemosphere*. 2010;79(4):362-67.
 9. Czech B, Ćwikła-Bundyra W. Advanced oxidation processes in Triton X-100 and wash-up liquid removal from wastewater using modified TiO₂/Al₂O₃ photocatalysts. *Water, Air and Soil Pollution*. 2012;223(8):4813-22.
 10. Kyzas GZ, Peleka EN, Deliyanni EA. Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions. *Materials*. 2013;6(1):184-97.
 11. Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Oxford UK: Elsevier; 2007.
 12. Shahbazi A, Younesi H, Badiei A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168:505-18.
 13. Shahbazi A, Younesi H, Badiei A. Batch and fixed-bed column adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2012;91:739-50.
 14. Giles CH, D'Silva AP, Easton IA. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(3):766-78.
 15. Hisarli G, Tezcan C, Atun G. Adsorption kinetics and equilibria of basic dyes onto zeolite in single and binary component systems. *Chemical Engineering Communication*. 2012;199(11):1412-36.
 16. Yang RT. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2003.
 17. Alver E, Metin AÜ. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;200-202:59-67.
 18. Mercier L, Pinnavaia TJ. Access in mesoporous materials: advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. *Advanced Materials*. 1997;9(6):500-503.
 19. Koubaissy B, Toufaily J, El-Murr M, Daou TJ, Hafez J, Joly G, et al. Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites. *Central European Journal of Engineering*. 2012;2(3):435-44.
 20. Puértolas B, Navarro MV, Lopez JM, Murillo R, Mastral AM, Garcia A. Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite. *Separation and Purification Technology*. 2012;86:127-36.

Comparison of adsorption efficiency of Triton X-100 surfactant from industrial wastewater using synthetic and natural zeolites: isotherm and kinetic studies

A. Shahbazi

Department of Environmental Science, Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University

Received: 19 May 2015; Accepted: 15 August 2015

ABSTRACT

Background and Objectives: Rapid growing of Triton X-100 application in industries results in its appearance in effluents and threaten the aqueous ecosystems. Triton X-100 is not biodegradable and can accumulate in food chain.

Materials and Methods: In this study, sorption capacity of six synthesized zeolites with different regular porous structure was studied for triton X-100 (TX-100) surfactant and the results were compared with Clinoptilolite natural zeolite of Damavand region.

Results: Within all zeolite studied, Beta(200) showed the highest sorption capacity (about 575 mg/g), which is due to its regular pore structure with large pore diameter, channel intersections, high SiO₂/Al₂O₃ ratio and high surface area. Langmuir monolayer isotherm and pseudo-second-order kinetic equation could provide well-fitted to the experimental data in simulating adsorption behavior of TX-100 over Beta(200) zeolite.

Conclusion: The adsorption feature was internal sorption and the intraparticle diffusion might be a rate-limiting control for Beta(200) zeolite. Results of experiments demonstrated that the hydrophobic zeolites with large pore diameter such as Beta(200) could be effective sorbents for industrial wastewater treatment features.

Keywords: Adsorption, Surfactant, Wastewater, Zeolite, Isotherm

*Corresponding Author: a_shahbazi@sbu.ac.ir
Tel: +982122431971 Mob: +989127308186