

بهینه‌سازی فرآیند جذب جیوه از محیط آبی به وسیله کامپوزیت پلی‌پیرول بر روی کلینوپتیلولیت با روش  
تاگوچی

حسین اسفندیان

دوره ۷، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰، صفحات ۱۹۲-۲۰۶

Vol. 7(2), Summer 2021, 192-206

DOI: 10.22034/jewe.2020.260842.1480

Optimization of Mercury Adsorption Process from  
Aqueous Solutions Using Polypyrrol/Clinoptilolite  
Composites with Taguchi Method

Esfandian, H.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله:

اسفندیان، ح. (۱۴۰۰). بهینه‌سازی فرآیند جذب جیوه از محیط آبی به وسیله کامپوزیت پلی‌پیرول بر روی کلینوپتیلولیت با روش تاگوچی. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۲، صفحات: ۱۹۲-۲۰۶.

**Citing this paper:** Esfandian, H. (2021) Optimization of mercury adsorption Process from aqueous solutions using polypyrrol/clinoptilolite composites with Taguchi method. Environ. Water Eng., 7(2), 192-207.

DOI: 10.22034/jewe.2020.260842.1480

## مقاله پژوهشی

# بهینه‌سازی فرآیند جذب جیوه از محیط آبی به وسیله کامپوزیت پلی‌پیرول بر روی کلینوپتیلولیت با روش تاگوچی

حسین اسفندیان<sup>\*۱</sup>

استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فناوری‌های نوین مهندسی، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل، آمل، ایران

\*نویسنده مسئول : h.esfandian@ausmt.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۰۹/۱۶]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۹/۰۹/۲۵]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۹/۱۰/۰۳]

## چکیده

انتشار فلزات سنگین در محیط‌زیست به دلیل صنعتی‌شدن و گسترش شهرنشینی مشکلات بزرگی در سراسر جهان به همراه داشته است. هدف از این مطالعه بررسی امکان حذف جیوه (Hg(II)) از محلول آبی در فرآیند جذب ناپیوسته با استفاده از نانوکامپوزیت سنتز شده پلی‌پیرول/کلینوپتیلولیت (PPy/Clinoptilolite) بود. ریخت‌شناسی و گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت با استفاده از اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM)، اسپکتروسکوپ مادون‌قرمز فوریه (FTIR) و BET بررسی شد. از جاذب تهیه شده برای حذف جیوه از محلول آبی استفاده شد. آزمون‌ها و نتایج بهینه‌سازی حاصل از آن‌ها بر اساس طراحی آزمایش‌ها در سه سطح از متغیرها با استفاده از روش تاگوچی انجام شد. نتایج نشان داد که در آزمون‌های حذف جیوه از محلول آبی، pH محلول بیش‌ترین تأثیر را بر روی راندمان حذف جیوه داشته و در محیط بازی، تأثیر حذف جیوه بیش‌تر از شرایط اسیدی و خنثی محلول می‌باشد. بیش‌ترین راندمان حذف جیوه (حدود ۹۵٪) از محلول آبی با غلظت ۵۰ mg/l، در مقادیر سطح سوم متغیرهای عملیاتی pH، زمان تماس و جرم جاذب به دست آمد که به ترتیب ۱۰، ۳۰ min و ۰/۳۵ g بد. غلظت یون‌های جیوه در محلول آبی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مطالعه مدل‌های ایزوترم جذب توسط چهار ایزوترم لانگمیر، فرندلیچ، دابینین رادشکوچ و تمکین انجام شد. نتایج نشان داد بیش‌ترین ظرفیت جذب جیوه توسط کامپوزیت پلیمری ۴۲/۳۷ mg/g می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب؛ کامپوزیت پلیمری؛ کلینوپتیلولیت؛ طراحی آزمایش؛ روش تاگوچی.



## ۱- مقدمه

در چند سال اخیر توسعه پایدار و توجه به نسل آینده، باعث شده است تا محققان بر روی روش‌هایی کار کنند که به کمک آن‌ها تخریب‌های محیط‌زیستی را کاهش داده و گسترش آلودگی‌ها کم‌تر شود، اما هرچه صنایع گسترده‌تر و بزرگ‌تر می‌شوند، آلودگی‌های ناشی از فعالیت آن‌ها محیط‌زیست را بیش‌تر تهدید می‌کند (Gupta, 2009). جیوه یکی از عناصر سمی است که با اتصال به گروه‌های سولفیدریل موجود در آنزیم‌ها و پروتئین‌ها وظایف حیاتی سلول‌ها را مختل می‌نماید. توکسیکو کینتیک جیوه شامل مراحل جذب، پخش، متابولیسم و دفع آن از بدن می‌باشد. بخارات جیوه به سرعت از طریق ریه‌ها جذب می‌شود، درحالی‌که جذب آن از دستگاه گوارشی و روده‌ای ناچیز است. استنشاق بخار جیوه در غلظت‌های بالا موجب نکروزیس، برونشیت و پنومونی مزمن شده که در نهایت به دلیل ایجاد مشکل در تنفس می‌تواند منجر به مرگ گردد. بخارات جیوه فلزی از طریق پوست انسان به میزان  $0.024 \text{ ng Hg/cm}^2$  پوست برای هر  $\text{mg}$  جیوه در هوا جذب می‌شود. به دلیل خاصیت چربی‌دوستی عنصر جیوه، بخار آن به راحتی در سراسر بدن منتشر شده و از سد خونی - مغزی انسان عبور می‌کند. جذب نمک‌های جیوه بلعیده شده کشنده می‌باشد. نمک‌های جیوه برای کلیه‌ها بسیار سمی هستند و موجب بروز بیماری‌های سیستم اعصاب مرکزی می‌شوند. متیل مرکوری به سرعت و به میزان زیاد از طریق دستگاه گوارش جذب شده و به راحتی از سدهای خونی - مغزی عبور نموده و در سراسر بدن انتشار می‌یابد (Awad et al. 2016; Xiao et al. 2020). اثر عمده سمیت جیوه ایجاد صدمات عصبی و کلیوی است که به ترتیب به جیوه آلی و معدنی مربوط می‌گردد. اثرات جهش‌زایی، اختلال در کارکرد غدد جنسی و متابولیسم کلسترول نیز به دلیل جیوه مطرح است. آلکیل‌های جیوه در ایجاد مسمومیت جنینی در حیوانات آزمایشگاهی نقش داشته‌اند (Leppert, 1990). مسمومیت جیوه در انسان به دلیل مصرف ماهی، صدف آلوده به متیل مرکوری، نان و گوشت خوک بوده است. اپیدمی به صورت مسمومیت با ماهی و صدف در سال‌های ۱۹۶۴-۱۹۵۳ در رودخانه میناماتا و در نیکاتا در کشور ژاپن اتفاق افتاد. مسمومیت با نان به دلیل مصرف گندم‌های آلوده به جیوه که از ترکیبات جیوه به عنوان قارچ‌کش استفاده شده بود در سال ۱۹۶۱ در غرب پاکستان در سال‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۶۵ در عراق و در سال‌های ۱۹۶۳ و ۱۹۶۴ در پانورما و گواتمالا اتفاق افتاد.

روش‌های متعددی مانند اولترافیلتراسیون (Barron-He et al., 2004)، زیست‌تخریب‌پذیری (Verma et al., 2008)، اسمز معکوس (Ahmadpour et al., 2009)، استخراج حلال (Ahmadpour et al., 2009) و تبخیر (Ahmadpour et al., 2009) برای حذف جیوه از آب و پساب وجود دارد. به دلیل هزینه زیاد و کارایی اندک، بسیاری از این روش برای تصفیه جیوه از آب و پساب به طور گسترده و در مقیاس وسیع قابل کاربرد نیستند. در میان روش‌های ذکر شده در مورد حذف جیوه، فرآیند جذب سطحی یک روش ارزان و مؤثر می‌باشد و به عنوان یک روش آسان و اقتصادی مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است. پلیمرهای هادی<sup>۱</sup> در جداسازی فلزات سنگین تأثیر به‌سزایی دارند. از مهم‌ترین پلیمرهای هادی می‌توان پلی پیرول<sup>۲</sup> و پلی‌انیلین<sup>۳</sup> را نام برد. پلی پیرول (PPY) و بیش‌تر مشتقات آن را می‌توان با استفاده از روش‌های ساده شیمیایی و یا الکتروشیمیایی تهیه نمود (Khan et al. 2020; Le et al. 2017). با پلیمریزاسیون اکسید مونومر و با استفاده از اکسیدان‌های شیمیایی در حلال‌های آبی و غیرآبی می‌توان حجم زیادی از پلی پیرول را به صورت پودرهای ریز به دست آورد (Machida et al. 1988; Rapi et al. 1989). به منظور تولید جاذبی مقرون‌به‌صرفه معمولاً پلی پیرول را به صورت کامپوزیت پلیمری بر روی موادی ارزان‌قیمت مانند زئولیت طبیعی سنتز می‌کنند. ساختار متخلخل زئولیت‌ها، حضور برخی کاتیون‌های فلزی قلیایی و قلیایی خاکی در ساختار آن‌ها به همراه مقاومت بالای مکانیکی و شیمیایی آن‌ها ویژگی‌های منحصر به فردی مانند خصوصیات جذبی، تعویض کاتیونی، غربال مولکولی و خواص کاتالیستی را به وجود 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 مقرون‌به‌صرفه است (Ersoy et al. 2003; Perić et al. 2004). این امر سبب شده که از زئولیت‌ها و کامپوزیت‌هایی با پایه زئولیتی به عنوان جاذب فلزات سنگین، رنگ‌زها، سورفکتانت‌ها و سایر ترکیبات آلاینده استفاده گردد. در فرآیندهای صنعتی کاهش هزینه‌های عملیاتی و در عین حال افزایش راندمان فرآیند

<sup>1</sup>Conducting polymer<sup>2</sup>polypyrrole<sup>3</sup>Polyaniline

افرازند)،  $FeCl_3$ ، و سولفوریک اسید استفاده شد. تمام مواد ذکر شده از شرکت مرک تهیه شدند. برای تهیه محلول جیوه در غلظت‌های مختلف، ابتدا با استفاده از کلرید جیوه ( $HgCl_2$ )، یک محلول با غلظت  $1000 \text{ mg/l}$  تهیه شد. سپس غلظت‌های مختلف دیگر با استفاده از این محلول اولیه، رقیق‌سازی شد. برای تنظیم pH محلول نیز، از کلریدریک اسید ( $HCl$ ) و سود ( $NaOH$ )  $1 \text{ N}$  استفاده شد. آزمایشات جذب با استفاده از همزن و به‌صورت ناپیوسته انجام شد. غلظت‌های موردنیاز از محلول‌های جیوه با رقیق کردن محلول آن به دست آمد. حجم تمامی محلول‌های مورد استفاده  $100 \text{ ml}$  بوده و بعد از انجام هر آزمایش با عمل صاف‌سازی محلول و جذب را جدا نموده و نمونه برای آنالیز آماده‌سازی می‌شد. تمامی غلظت‌های جیوه  $50 \text{ mg/l}$  در نظر گرفته شده است. غلظت یون‌های جیوه در محلول آبی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- دامنه و سطح متغیرهای مطالعه شده جذب جیوه توسط کامپوزیت پلی پیرول بر روی کلینوپتیلولیت.

Table 1 Amplitude and level of studied variables of mercury adsorption by Polypyrrole composite on Clinoptilolite.

Symbol	Factor	Level	Level	Level
		1	2	3
A	pH	4	7	10
B	Contact time (min)	10	20	30
C	Adsorbent dosage (g)	0.05	0.2	0.35

## ۲-۲- طراحی آزمایش‌ها

اگرچه روش تاگوچی مفاهیم بهینه‌سازی را از طریق طراحی آزمایشات توسعه می‌دهد، اما فلسفه وی با در نظر گرفتن ارزش کیفیت و روش انجام آزمایشات جدید بود. قدرت و عمومیت روش فوق منظم‌تر از خود روش است. طراحی آماری آزمایش‌ها و آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار طراحی آماری Minitab (نسخه ۱۷) انجام شد. برای این طراحی ۳ عامل اصلی pH (A)، زمان تماس (B) و جرم جاذب (C) در سه سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. از اثر تداخل پارامترهای AB، AC و BC صرف‌نظر و تنها اثر پارامترهای اصلی در نظر گرفته شد. به‌طور کلی، محدوده و مقدار هر یک از متغیرها استفاده شده در این مطالعه برای حذف جیوه یون جیوه از محلول آبی به‌کمک جاذب کامپوزیت پلی

بسیار ضروری است. برای دستیابی به این هدف، باید شرایط بهینه عملیاتی را به‌درستی پیدا کرده و آن‌ها را در واحدهای عملیاتی به‌کار برد. اگرچه محققان می‌توانند شرایط عملیاتی را براساس تجربه‌های گذشته خود بهتر کنند، اما روش‌هایی که آن‌ها به کار می‌برند ممکن است نظام‌مند نبوده و صرفه اقتصادی نیز نداشته باشد، بنابراین زمان زیادی برای یافتن شرایط بهینه عملیاتی صرف می‌شود. گاهی نیز در عمل، شرایط حاصل شرایط بهینه نمی‌باشد، حتی اگر تا حدی نیز به بهبود شرایط کمک کرده باشد. برای حل مشکلات موجود روش‌های بهینه‌سازی مختلفی براساس برنامه‌های ریاضی پیشنهاد شده‌اند. اگر مدل‌ها نتوانند سیستم داده‌شده در یک مسئله یا فرآیند را تا حد قابل‌قبولی توضیح دهند، می‌توان این روش‌ها را برای پیدا کردن نقطه بهینه به‌کار برد (Hinkelmann and Kempthorne 2012). روش تاگوچی در مقایسه با سایر روش‌های کلاسیک طراحی آزمایش‌ها، مزایایی چون کم‌تر بودن تعداد آزمایش‌ها و در نتیجه کم‌تر بودن هزینه و زمان آزمایش، قابلیت بررسی اثرهای متقابل و انجام دادن آزمایش‌ها به‌صورت موازی و در نهایت پیش‌بینی پاسخ بهینه را دارد. به‌طور کلی، این روش تعداد آزمایش‌های لازم برای بهینه‌سازی را کاهش می‌دهد و بر دقت نتایج می‌افزاید. در این روش، از مزیت هر دو روش تک عاملی و فاکتوریل استفاده شده است و فاقد عیب‌های آن‌ها است؛ به این معنا که از تعداد آزمایش‌های کم‌تری استفاده شده و اثر متقابل بین فاکتورها را نیز مطالعه می‌کند (Hinkelmann and Kempthorne 2012).

در این پژوهش کامپوزیت پلی پیرول بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به‌عنوان جاذب مؤثر و اقتصادی سنتز و سپس به‌عنوان جاذب برای حذف جیوه از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. آزمون‌ها و نتایج بهینه‌سازی حاصل از آن‌ها براساس طراحی آزمایش‌ها در سه سطح از متغیرها با استفاده از روش‌های تاگوچی انجام شد. در نهایت ایزوترم‌های جذب سطحی با استفاده از داده‌های اثر غلظت اولیه جیوه بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد موردنیاز در آزمایش

برای سنتز کامپوزیت پلی پیرول بر روی کلینوپتیلولیت از موادی همچون مونومر پیرول (مرک)، کلینوپتیلولیت (شرکت



**۲-۵- تعیین ویژگی‌های کامپوزیت سنتز شده**  
در این پژوهش از دستگاه Scanning Electron Microscope (SEM) برای شناسایی سطح جاذب استفاده شد. قبل از گرفتن عکس‌های SEM، سطح آن‌ها به وسیله یک اسپاتر<sup>۱</sup> طلاکوب شده تا هدایت این مواد بهبود یافته، که در نهایت نیز منجر به گرفتن عکس با کیفیت بالاتر می‌شود. هم‌چنین ضخامت مواد کت شده ۳۰ nm بود. شناسایی گروه‌های عاملی نیز، توسط دستگاه FTIR<sup>۲</sup> انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه برای آنالیز، ۱ mg از جاذب را با ۱۰۰ mg از KBr به صورت یکنواخت مخلوط کرده، سپس آن‌ها را روی یک لوح که شفاف بوده، تحت فشار ۲۰۰ kgf/cm<sup>۲</sup> به مدت ۵ min پرس می‌شود. بعد از این عملیات نمونه آماده برای گرفتن آنالیز FTIR است. گستره اسکن برای نمونه‌ها بین ۴۰۰۰-۴۵۰ cm<sup>-۱</sup> بود.

آنالیز BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷K) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه شد. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری شده و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم شد.

### ۳- یافته‌ها و بحث

**۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی کامپوزیت پلیمری**  
همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌کنید ذرات کت شده در قالب پلیمر، کاملاً کروی و در سایز نانو است. در مورد کت شدن پلیمر این مورد قابل ذکر است که دو نکته اساسی وجود دارد: یکی سایز ذرات کلینوپتیلولیت است و دیگری غلظت منومر. اگر سایز ذرات پرلیت بسیار کوچک باشد عمل کت-شدن در حالت عکس پیش می‌آید یعنی ذرات کلینوپتیلولیت بر روی پلیمر کت می‌شود. هم‌چنین اگر غلظت منومر نیز بیش‌از حد لزوم باشد این پدیده دوباره تکرار می‌شود، بنابراین، سایز ذرات کلینوپتیلولیت و غلظت منومر نیز باید در عمل

پیروار بر روی کلینوپتیلولیت در جدول (۱) نشان داده شده است. راندمان جداسازی برای این سری از آزمایشات از رابطه (۱) به دست آمد.

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $C_i$ ، غلظت اولیه و  $C_f$  غلظت نهایی مواد جذب شده می‌باشد.

### ۲-۳- آماده‌سازی کلینوپتیلولیت

برای آماده‌سازی کلینوپتیلولیت، ابتدا کلینوپتیلولیت با آب مقطر دو بار تقطیر چند بار شست‌شو داده شد سپس کلینوپتیلولیت شست‌شو داده شده در کوره در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ خشک شد. سپس دانه‌های کلینوپتیلولیت را آسیاب کرده و کلینوپتیلولیت آسیاب شده با الک مش ۲۰۰ مش بندی شد. سپس برای از بین بردن ناخالصی کلینوپتیلولیت در کوره در دمای ۵۵۰°C به مدت ۵ h قرار داده شد. برای فعال‌سازی کلینوپتیلولیت ۲ g کلینوپتیلولیت در ۱۰۰ ml سولفوریک اسید ۰/۰۶ N در دمای ۱۰۰°C به مدت ۸۷ h هم زده شد. کلینوپتیلولیت شست‌شو داده شده با اسید با آب مقطر دو بار تقطیر چند دفعه شست‌شو داده شد و در نهایت در کوره در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد (Ouznadji et al. 2016).

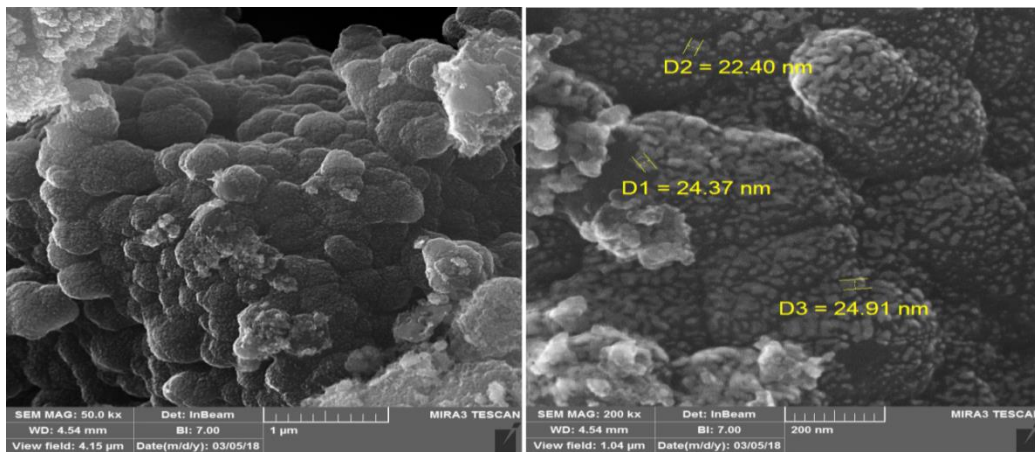
### ۲-۴- تهیه کامپوزیت پلی پیروار بر روی کلینوپتیلولیت

ابتدا ۵ g FeCl<sub>3</sub> داخل ۱۰۰ ml آب مقطر ریخته شد و این محلول تا یکنواخت شدن کامل هم زده شد. سپس ۱ g کلینوپتیلولیت آماده شده از قبل را به این محلول اضافه کرده و بعد از آن ۱ ml منومر پیروار قطره‌قطره به مخلوط اضافه شد و سپس مخلوط به مدت ۴ h بر روی هم‌زن در دمای اتاق هم زده شد. بعد از اتمام هم زدن با استفاده از کاغذ صافی مخلوط از محلول آن جدا شد و جهت از بین بردن آلودگی چندین مرتبه با آب مقطر شست‌شو داده شد. سپس رسوب تشکیل شده را روی شیشه ساعت گذاشته و در دمای اتاق خشک شد. در نتیجه این سنتز حدوداً ۱ تا ۲ g پودر جاذب سیاه‌رنگ حاصل شد (Omraei et al. 2011).

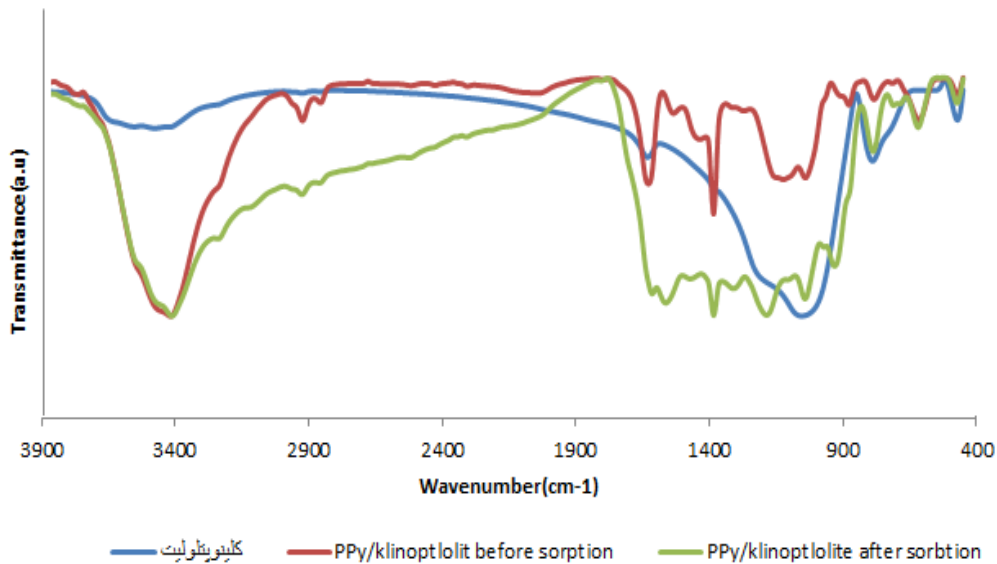
<sup>1</sup>Sputter

<sup>2</sup>Fourier transform infrared

کت کردن مورد توجه قرارداد ( Ghorbani et al. 2010; Omraei et al. 2011).



شکل ۱- تصاویر SEM از کامپوزیت پلیمری  
Fig. 1 SEM images of polymer composite



شکل ۲- طیف FTIR  
Fig. 2 FTIR spectrum

وجود در کامپوزیت است ( Ghorbani et al. 2010; Omraei et al. 2011). نوار جذبی واقع در  $3417 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به گروه‌های هیدروکسی ساختاری ( $\text{OH}^-$ ) نسبت داد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار جاذب در شکل‌ها تغییر داشته است، به عبارت دیگر ساختار جاذب قبل و بعد از جذب دچار تغییر شده است که این خود بدان معناست که فرآیند جذب شیمیایی روی داده است.

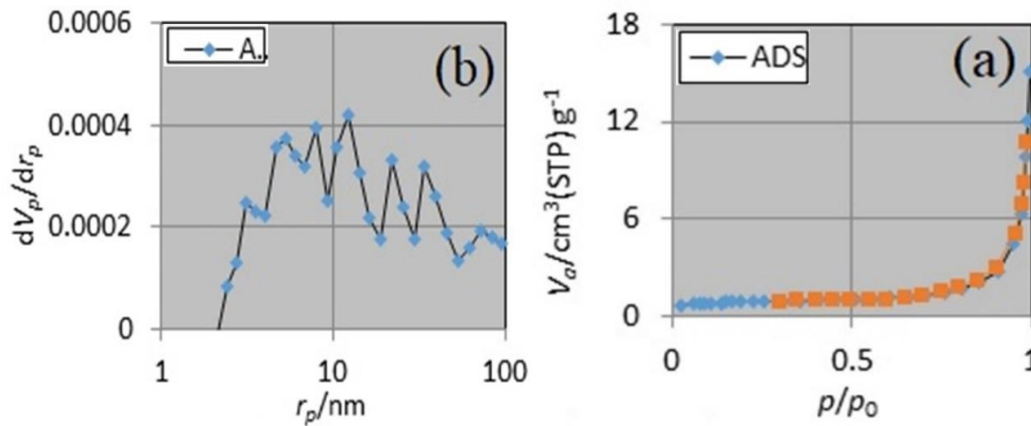
### ۳-۳- هم‌دمای جذب و واجذب فیزیکی نیتروژن برای کامپوزیت

هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای کامپوزیت پلی پیرول بر روی کلینوپتیلولیت مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۳)،

۲-۳- بررسی گروه‌های عاملی کامپوزیت پلیمری گروه‌های عاملی کلینوپتیلولیت، PPy/clinoptilolite قبل و بعد از فرآیند جذب کادمیوم با استفاده از FTIR بررسی شد. پیک‌های موجود در FTIR (شکل ۲) به وضوح نشان می‌دهد که ماده کت شده بر روی کلینوپتیلولیت، PPy/clinoptilolite است. پیک موجود در  $1627 \text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده پیوند C=C و C-C است. همچنین پیک موجود در  $1384 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیوند C-N است. پیوند C-H در  $1123 \text{ cm}^{-1}$  و پیوند N-H در  $1040 \text{ cm}^{-1}$  دارای پیک است. همچنین پیوندهای  $783 \text{ cm}^{-1}$  و  $615 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیوندهای بیرونی C-H است. همه این موارد نشان‌دهنده

برهم‌کنش‌های جذب‌شونده- جذب‌شونده نقش مهمی ایفا می‌کند. مساحت سطح ویژه (SBET)  $3,3862 \text{ m}^2/\text{g}$  و قطر متوسط حفرات  $25,269 \text{ nm}$  برای کامپوزیت پلیمری مشاهده شد.

هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن اندازه‌گیری شده در  $77 \text{ K}$  و منحنی توزیع حفرات BJH نمونه کامپوزیت پلیمری را نشان می‌دهد. هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن کامپوزیت پلیمری بیانگر نوع III از دسته‌بندی IUPAC است که تقریباً برگشت‌پذیر است. هم‌دهایی از این نوع بیانگر آن است که



شکل ۳- هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (a) و منحنی BJH (b) نمونه کامپوزیت پلیمری

Fig. 3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms (a) and BJH curve (b) of polymer composite sample

روش تاگوچی، ۹ آزمایش جذب ناپیوسته بر اساس طراحی آرایه‌ای  $L_9$  با دو بار تکرار انجام شد و درصد راندمان حذف (%R) به‌عنوان پاسخ آزمایش‌ها انتخاب شد. در تمامی آزمایشات از  $100 \text{ ml}$  محلول آبی جیوه با غلظت  $50 \text{ mg/l}$  استفاده شده است. در جدول (۲) طراحی آزمایش مربوط به این آزمایش‌ها و پاسخ به‌دست‌آمده از هر آزمایش (آرایه تاگوچی  $L_9$ ) برای جیوه ارائه شده است.

۳-۴- بررسی نتایج حاصل از طراحی آزمایش تاگوچی  
نتایج حاصل از طراحی آزمایش جذب جیوه توسط کامپوزیت پلی پیرول بر روی کلینوپتیلولیت عبارتند از:

۳-۴-۱- تجزیه تحلیل داده‌های تجربی و پیش‌بینی عملکرد در این آزمایشات به بررسی حذف جیوه از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت پلی پیرول بر روی کلینوپتیلولیت و تأثیر سه متغیر pH، زمان تماس و جرم جاذب با استفاده از

جدول ۲- متغیرها و نتایج حاصل از طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای حذف جیوه توسط کامپوزیت پلی پیرول

Table 2 Variables and results of Taguchi test design for mercury removal by polypyrrole composite

Number	Variable by encoding surfaces			Hg(II) removal results (%)		
	pH	Contact time (min)	The amount of adsorbent mass (g)	Experimental results of the first experiment	Experimental results of the second experiment	
1	1	1	1	32.34	35.65	
2	1	2	2	45.2	48.16	
3	1	3	3	56.13	53.76	
4	2	1	2	67.16	66.34	
5	2	2	3	75.32	71.9	
6	2	3	1	63.21	63.7	
7	3	1	3	87.23	86.34	
8	3	2	1	76.56	75.22	
9	3	3	2	93.34	94.9	

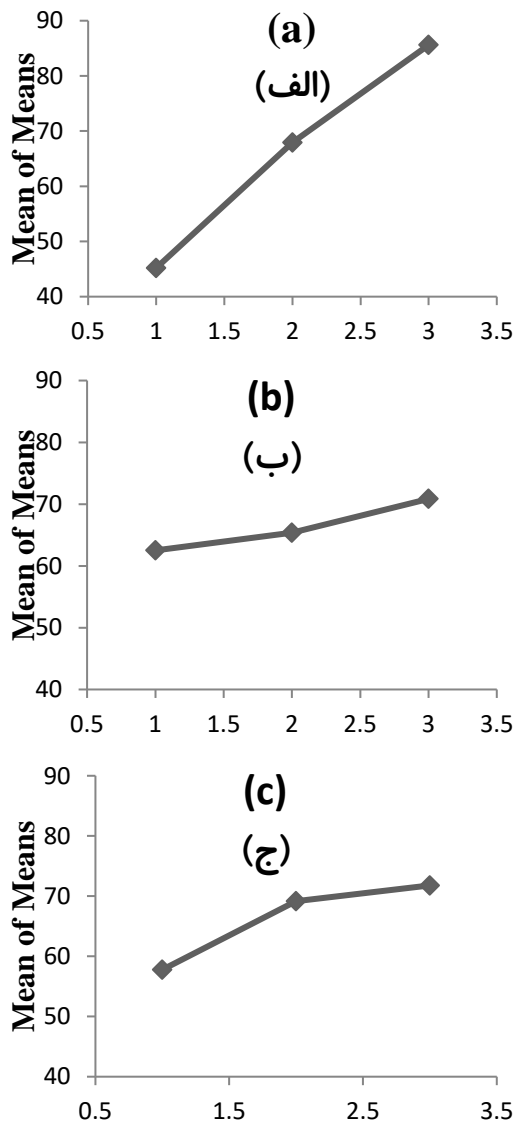
راندمان حذف جیوه) برای تمام سطوح عوامل (اثر سطح) محاسبه شود. سپس اثر عامل که یک معیار برای تحلیل تأثیر هر یک از عوامل در پاسخ است را می‌توان از حاصل تفاضل

در گام بعدی در بهینه‌سازی تاگوچی، اثر عامل  $E_i$   $(i=1, 2, 3)$  محاسبه شد. برای تحلیل  $E_i$  باید مقدار متوسط پاسخ (%)

<sup>1</sup>Effect of factor

کمپوزیت پلی پیروول بر روی کلینوپتیلولیت محاسبات به شرح زیر است:  
گام اول: محاسبه میانگین پاسخها در هر سه سطح فاکتور A (رابطه ۲).

$$\bar{A}_1 = \frac{32.34 + 45.2 + 56.13 + 35.65 + 48.16 + 53.76}{6} = 45.21 \quad (2)$$



شکل ۴- نمودار اثر فاکتورهای اصلی جذب جیوه توسط جاذب  
Fig. 4 Diagram of the effect of the main factors of mercury adsorption by the adsorbent

۳-۴-۲- تجزیه و تحلیل آماری واریانس روش تاگوچی علاوه بر تحلیل اثر عامل، تجزیه و تحلیل آماری (ANOVA) نشان می‌دهد که کدام فاکتور اهمیت معنادار دارد. تحلیل واریانس روشی است که از آن برای مقایسه‌ی میانگین دو یا

کم‌ترین میانگین از بیش‌ترین آن برای هر کدام از فاکتورها به‌دست آورد (Edrissi and Norouzbeigi, 2008). برای مثال برای به‌دست آوردن اثر فاکتور A، حذف جیوه توسط

به‌همین ترتیب می‌توان میانگین پاسخها برای فاکتور A را در دو سطح دیگر نیز محاسبه کرد.  
گام دوم: تفاضل بیش‌ترین میانگین پاسخ از کم‌ترین آن برای فاکتور A (رابطه ۳).

$$\bar{E}_A = (\bar{A}_i)_{\max} - (\bar{A}_i)_{\min} \quad (3)$$

به‌همین ترتیب می‌توان اثر فاکتورهای دیگر را نیز محاسبه کرد. جدول (۳) اثر عوامل را برای حذف جیوه نشان می‌دهد. بر اساس جدول (۳)، فاکتور A، یعنی pH محلول بیش‌ترین اثر را بر روی راندمان حذف جیوه دارد. پس از آن مقدار جرم جاذب و زمان تماس به‌ترتیب در جایگاه دوم و سوم اثرگذاری هستند.

جدول ۳- اثر فاکتورها و رتبه‌بندی آن‌ها برای حذف جیوه

Table 3 Effect of factors and their ranking for mercury removal

Level	Factor		
	A	B	C
1	45.21	62.51	57.78
2	67.94	65.39	69.18
3	85.60	70.84	71.78
$E_i$	40.39	8.32	14.00

در مطالعه پیش رو هرچه میزان راندمان حذف (%) بیش‌تر باشد، فرآیند ایده‌آل‌تر خواهد بود. نمودار کمی اثر عوامل اصلی برای حذف جیوه از محلول آبی کامپوزیت پلی پیروول بر روی کلینوپتیلولیت در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به این شکل‌ها و اطلاعات داده شده در جدول (۴) می‌توان نتیجه گرفت که ترکیبی از  $A_3$ ،  $B_3$  و  $C_3$  بیش‌ترین تأثیر را بر روی افزایش راندمان حذف جیوه از محلول آبی توسط جاذب دارد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از نمودارهای فاکتورهای اصلی برای حذف جیوه از محلول آبی شرایط بهینه در مقادیر سطح سوم از متغیرهای عملیاتی pH، زمان تماس و جرم جاذب به‌ترتیب ۱۰، ۳۰ min و ۰/۳۵ g پیش‌بینی شد.



$$\% Error = \left| \frac{R_{exp} - R_{pred}}{R_{exp}} \right| \times 100 \quad (5)$$

که،  $R_{exp}$  راندمان حذف به دست آمده از آزمایش تأیید و  $R_{pred}$  ظرفیت جذب پیش‌بینی شده توسط روش تاگوچی در شرایط بهینه است. تکرار آزمایش خطایی حدود ۲/۲۳ برای جیوه داشت که نشان‌دهنده تکرارپذیری بودن آن است.

#### ۳-۴-۳- اثر ۳ فاکتور اصلی

همان‌طور که شرح داده شد، ۳ عامل pH، زمان تماس (min) و جرم جاذب (g) به عنوان فاکتورهای اصلی آزمایش حذف جیوه توسط جاذب در نظر گرفته شدند.

#### ۳-۴-۳-۱- تأثیر پارامتر pH بر روی پاسخ‌ها

pH محلول یکی از مهم‌ترین فاکتورهای عمل جذب می‌باشد. مقدار ذاتی مقدار بهینه pH در سیستم تصفیه می‌تواند هم بر هزینه‌های طراحی و ساخت تأسیسات و سیستم تأثیر معنی‌داری داشته باشد و هم پس از آن در مرحله نگهداری و فعالیت سیستم. در نتیجه مطالعه دقیق این پارامتر به جهت بررسی نقطه بهینه فرآیند تصفیه یا فرآیند جذب در این پژوهش و راندمان آن و میزان تأثیر انحراف از این نقطه در صورت لزوم در عمل یا تحلیل حساسیت پارامتر، از اهمیت بالایی برخوردار است. همان‌طور که از جدول (۴) مشخص است بیش‌ترین تأثیر بر راندمان حذف جیوه از محلول آبی توسط جاذب را پارامتر pH (دارای P-Value کم‌تر است) دارد. شکل (۴) وضعیت تغییر پارامتر pH (عامل A) را بر روی راندمان حذف جیوه برای جاذب کامپوزیت پلیمری نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۴ به ۱۰، راندمان حذف افزایش یافته است. جایگزینی یون‌های هیدروژن روی سطح جاذب با مولکول‌های کاتیونی جیوه در محلول آبی، دلیل افزایش میزان جذب جیوه در مقادیر بالا pH است. غلظت یون‌های هیدروژنی یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر فرآیند جذب است. در مقادیر pH پایین، کاهش میزان جذب به دلیل افزایش و تحرک بالاتر یون‌های هیدروژنی نسبت به یون‌های فلزی باشد. تحرک بالاتر یون‌های هیدروژنی باعث می‌شود این یون‌ها پیش از یون‌های فلزی با محلول‌های فعال جذبی واکنش دهند (Ghodbane and Hamdaoui 2008). همچنین در pH پایین سایت‌های منفی سطح جاذب کاهش و تعداد سایت‌های مثبت سطح جاذب افزایش یابد. در نتیجه یون‌های  $Hg^{2+}$  و

چند گروه استفاده می‌شود (Das et al., 2009). نتایج تحلیل ANOVA برای جذب جیوه در جدول (۴) آورده شده است و به صورت خلاصه‌ای اثر سه عامل اصلی در طراحی آورده شده است. همچنین با توجه به اینکه با تعداد ۹ آزمایش اثر تداخل عوامل قابل بررسی نیست از اثر تداخلات AB، AC و BC صرفه نظر شده است. بر اساس طراحی ANOVA، هرچه مقدار عدد P عامل مورد بررسی کوچک‌تر (نزدیک به صفر) باشد، دارای اثرگذاری بیش‌تر است. در شرایط یکسان (عدد P برابر)، مقدار مجموع مربعات<sup>۱</sup> (SS) تعیین‌کننده خواهد بود، بدین ترتیب که هرچه عدد SS بزرگ‌تر باشد، آن عامل اثرگذارتر است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج تحلیل ANOVA برای جذب جیوه از محلول آبی توسط کامپوزیت پلیمری کاملاً با نتایج حاصل از تحلیل اثر عامل که در بخش قبل مورد بررسی قرار گرفت مطابقت دارد.

جدول ۴- تجزیه و تحلیل واریانس برای فرآیند حذف جیوه توسط کامپوزیت پلیمری

Table 5 Analysis of variance for the mercury removal process by polymer composite

P amount	F amount	Sum Square	Degree of freedom	Factor
0.002	544.40	2460.09	2	A
0.04	23.76	107.37	2	B
0.013	73.64	332.78	2	C
-	-	4.52	2	Residual Error

آخرین مرحله از تحلیل آماری تاگوچی، پیش‌بینی پاسخ به وضعیت مطلوب است. پس از تعیین ترکیب بهینه از عوامل و سطوح آن‌ها از تحلیل ANOVA و تحلیل اثر عامل، می‌توان پاسخ شرایط بهینه را از رابطه (۴) پیش‌بینی کرد (Roy, 2001; Wang et al., 2006):

$$R_{pred} = \bar{R} + (\bar{A}_3 - \bar{R}) + (\bar{B}_3 - \bar{R}) + (\bar{C}_3 - \bar{R}) \quad (4)$$

که،  $R_{pred}$  راندمان حذف پیش‌بینی شده در رابطه بهینه و  $\bar{R}$  میانگین پاسخ‌ها در ۱۸ آزمایش است که برای جیوه ۶۶/۲۴ می‌باشد. جواب پیش‌بینی توسط نرم‌افزار برابر با ۹۵/۷۴ برای جذب جیوه می‌باشد. یک آزمایش تایید برای شرایط بهینه برای هر دو جاذب تکرار شد و راندمان حذف برای جیوه برابر با ۹۳/۶۵ به دست آمد. درصد خطای تکرار آزمایش از رابطه (۵) محاسبه می‌شود.

<sup>۱</sup>Sum of Square



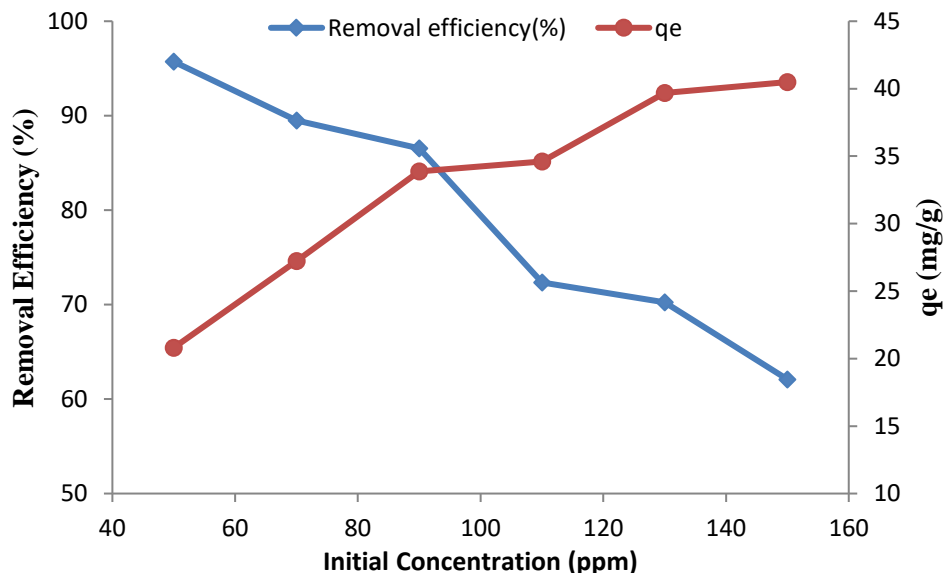
ابتدای واکنش، با افزایش مدت زمان تماس، ذرات جذب شونده فرصت بیشتری برای نفوذ به سمت جاذب و اشغال سایت‌های فعال جاذب را دارند اما زمانی که فرآیند به تعادل می‌رسد، جاذب سیر شده و افزایش مدت زمان تماس تأثیری بر راندمان جاذب ندارد (Das et al. 2017).

۳-۴-۳-۳- تأثیر پارامتر مقدار ماده‌ی جاذب مدل بر روی پاسخ‌ها پارامتر عملیاتی یا متغیر سیستمی بعدی که مورد مطالعه قرار گرفت، مقدار ماده جاذب در نمونه‌های پساب بود. فرآیند جذب سطحی، بر روی سطوح و ساختارهای ماده جاذب صورت می‌گیرد، پس میزان در دسترس بودن سطح قابل جذب شدن تأثیر معنی‌داری بر راندمان حذف خواهد داشت. همچنین مانند سایر پارامترهای عملیاتی، این مورد نیز به صورت مستقیم و غیرمستقیم در فرآیندها و هزینه‌ها و دیگر مسائل مرتبط با سیستم تصفیه مؤثر است. مقدار ماده جاذب در واقع شاید مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده در انتخاب با عدم انتخاب آن ماده در یک سیستم مبتنی بر فرآیند جذب باشد؛ زیرا هزینه تمام‌شده تهیه و استفاده از این ماده و همچنین در صورت نیاز، شست‌وشو یا دفع آن می‌تواند صرفه اقتصادی ایجاد کند یا کاملاً غیر مقرون به صرفه باشد. در نتیجه به دقت باید این پارامتر مورد مطالعه قرار بگیرد (Esfandian 2015; Ghadi and Hosseini 2019).

$Hg(OH)^+$  جذب سطح جاذب نمی‌شوند (Ghodbane and Hamdaoui 2008).

### ۳-۴-۳-۲- تأثیر پارامتر زمان تماس بر روی پاسخ‌ها

پارامتر عملیاتی زمان تماس، دیگر متغیری است که تأثیر آن بر روی پاسخ‌های سیستم و به‌طور کلی تأثیر آن بر روی فرآیند جذب و جاذب‌های مورد مطالعه از اهداف این پژوهش بود. در هر سیستم تصفیه مبتنی بر یک فرآیند ناپیوسته، زمان تماس می‌تواند تأثیر معنی‌داری بر بازدهی کلی سیستم و در نتیجه ظرفیت تصفیه کل سیستم داشته باشد. به‌واقع می‌توان گفت که زمان ماند هر بخشی از سیستم و حساسیت آن‌ها به انحراف، به‌صورت مستقیم و غیرمستقیم بر تمام هزینه‌ها و بازدهی‌ها مؤثر خواهند بود (Esfandian 2015; Ghadi and Hosseini 2019). لازم به ذکر است که زمان تماس در فرآیند جذب، پارامتری تعادلی است؛ یعنی این متغیر دارای نقطه‌ای بهینه و تعادلی است که افزایش آن پس از این نقطه دیگر تأثیر معنی‌داری بر جذب نخواهد داشت. در نتیجه مطالعه دقیق این متغیر می‌تواند بسیار مهم و ضروری باشد. شکل (۴) نمودار تأثیر متغیر زمان تماس (عامل B) بر روی راندمان حذف جیوه از محلول آبی را توسط کامپوزیت پلیمری نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودارها می‌توان مشاهده کرد، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف جیوه افزایش پیدا می‌کند. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که در



شکل ۵- اثر غلظت اولیه جیوه بر روی ظرفیت جذب

Fig. 5 Effect of initial mercury concentration on adsorption capacity

بیش‌تری دارند و همچنین ایزوترم‌های دابنین- رادشکوچ و تمکین توضیح داده می‌شود.

### ۳-۶-۱- ایزوترم مدل لانگمویر

ایزوترم جذب سطحی لانگمویر<sup>۱</sup> که بر اساس ملاحظات استدلالی حاصل شده بر مبنای فرضیات ذیل معرفی شده است:

الف) مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، یکنواخت بوده و همگی دارای قدرت جذب یکسانی هستند. به بیان دیگر انرژی جذب یکسان بوده و بستگی به مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب ندارد و قابلیت جذب همه سایت‌های موجود در سطح یکسان و حضور ماده جذب شده در هر جایگاه تأثیری بر دیگری نخواهد داشت. ب) اتصالات و پیوندهای جذب سطحی برگشت‌پذیر هستند. ج) ماده جذب شده، لایه‌ای به ضخامت یک مولکول می‌باشد. یعنی جذب به صورت تک لایه انجام می‌شود (Reynolds 1977). بنابراین صورت کلی رابطه لانگمویر به شکل رابطه (۶) بیان می‌شود (Langmuir 1918).

$$q_e = \frac{q_0 k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

که،  $q_e$  مقدار ماده جذب‌شونده بر میزان جاذب (mg/g) می‌باشد  $C_e$  میزان غلظت تعادلی و  $q_0$  حداکثر میزان ماده جذب‌شونده بر حسب میزان جاذب می‌باشد. معادله لانگمویر را می‌توان به صورت خطی نیز درآورد که با استفاده از آن می‌توان ثابت معادله لانگمویر ( $K_L$ ) و  $q_0$  را به دست آورد، شکل خطی شده آن به صورت رابطه (۷) می‌باشد.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 k_L} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (7)$$

با رسم نمودار خطی  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  می‌توان مقادیر  $q_0$  و  $K_L$  را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن به دست آورد. مقادیر محاسبه شده ثابت‌های  $q_0$  و  $K_L$  به علاوه ضریب همبستگی  $R^2$ ، برای جاذب در جدول (۵) ارائه شده است.

همان‌طور که از نتایج مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی به خوبی و با ضریب همبستگی بسیار بالایی (بیش‌ترین ضریب همبستگی) بر نمودار خطی لانگمویر منطبق شده‌اند، بنابراین

شکل (۵) نمودار تأثیر افزایش مقدار ماده جاذب بر روی راندمان حذف جیوه از محلول آبی را توسط کامپوزیت پلیمری نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودارهای شکل (۵) می‌توان مشاهده کرد، با افزایش مقدار ماده جاذب، راندمان حذف جیوه افزایش پیدا می‌کند و پس از رسیدن به مقدار تعادلی خودش، تقریباً ثابت می‌شود و دیگر افزایش مقدار جاذب تأثیری بر راندمان حذف جیوه نخواهد گذاشت (Das et al. 2017; Lin et al. 2020; Omraei et al. 2011).

### ۳-۵- اثر غلظت اولیه جیوه بر فرآیند جذب

برای بررسی اثر غلظت اولیه بر روی فرآیند جذب، غلظت‌های مختلفی از محلول آبی جیوه تهیه شد و فرآیند جذب در مقادیر بهینه به دست آمده توسط نرم‌افزار برای pH، زمان تماس و جرم جاذب در محدوده غلظت اولیه ۵۰ - ۱۵۰ mg/l انجام شد. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت جیوه، راندمان جذب کاهش یافته است. می‌توان گفت زمانی که غلظت افزایش می‌یابد فقدان سطح و سایت‌های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث می‌شود که جذب کم‌تری انجام شود. از نتایج شکل (۵) جهت محاسبات ایزوترم‌های جذب استفاده شده است.

### ۳-۶- بررسی ایزوترم‌های جذب

مقدار ماده جذب‌شونده‌ای که یک جاذب می‌تواند آن را جذب نماید تابعی از مشخصه‌های ماده جذب‌شونده، جاذب و محیط عمل می‌باشد. طی فرآیند جذب، مقداری از ماده جذب‌شونده از فاز محلول به سمت فاز جامد و بالعکس رفته و پس از گذشت مدت‌زمانی خاص، یک تعادل دینامیکی بین جزء جذب‌شده در سطح جاذب و باقی‌مانده آن در فاز محلول برقرار خواهد شد. تعادل از نظر ترمودینامیکی در چنین سیستمی هنگامی برقرار می‌شود که جاذب، جذب‌شونده و حلال به حداقل انرژی آزاد دست یابند. عموماً مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب را به صورت تابعی از غلظت تعادلی جزء جذب‌شونده در فاز محلول و در دمایی ثابت بیان می‌کنند؛ و به جهت آنکه در دمایی ثابت معرفی می‌شود به آن ایزوترم جذب سطحی می‌گویند (Reynolds 1977). ایزوترم جذب سطحی برای سیستم‌های مختلف می‌تواند اشکال گوناگونی داشته باشد. با این وجود دو ایزوترم متداول (لانگمویر و فروندلیچ) که در توصیف فرآیندهای جذب کاربرد

<sup>1</sup>Langmuir

به ظرفیت جذب بستگی دارد و  $n$  نیز نشان‌دهنده شدت جذب می‌باشد. فرم خطی شده این ایزوترم در رابطه (۹) آمده است:

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) \quad (9)$$

با رسم نمودار خطی  $\text{log}(q_e)$  بر حسب  $\text{log}(C_e)$  می‌توان مقادیر  $n$  و  $K_F$  را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن به دست آورد. مقادیر محاسبه شده ثابت‌های  $n$  و  $K_F$  به علاوه ضریب همبستگی  $R^2$ ، برای جذب توسط جاذب در جدول (۵) ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی به خوبی و با ضریب همبستگی نسبتاً بالایی بر نمودار خطی فرندلیچ منطبق شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که ایزوترم فرندلیچ هم برای توصیف مکانیسم واکنش جذب جیوه بر روی جاذب، مدل مناسبی می‌باشد. همچنین مقدار محاسبه شده ثابت  $n$  که در جدول (۵) آورده شده است که مقدار آن بین ۲ و ۱۰ هستند که این مقادیر طبق تعریف، نشان‌دهنده خواص جذب سطحی خوب و مطلوب بودن فرآیند جذب جیوه از محلول آبی توسط جاذب می‌باشد (Li et al. 2002).

### ۳-۶-۳- ایزوترم مدل تمکین

مدل تمکین<sup>۲</sup> شامل فاکتوری است که به طور کامل برهم‌کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده را توضیح می‌دهد. این مدل بر مبنای فرضیات و شرایط زیر می‌باشد:

الف) گرمای جذب تمام مولکول‌هایی که در یک لایه وجود دارند، به طور هم‌زمان با پوشش لایه توسط مولکول‌ها، به طور خطی کاهش می‌یابد که این پدیده به دلیل برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده می‌باشد. ب) در این مدل یک توزیع یکنواخت از انرژی‌های پیوند تا ماکزیمم انرژی پیوند، برای تعیین و تفسیر فرآیند جذب استفاده می‌شود. بر طبق ایزوترم مدل تمکین، گرمای جذب بیش‌تر از این‌که لگاریتمی باشد، خطی است. ایزوترم مدل تمکین معمولاً به فرم رابطه (۱۰) مورداستفاده قرار می‌گیرد (Street 2011).

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

می‌توان گفت که ایزوترم لانگمویر، مدلی بسیار مناسبی برای توصیف مکانیسم واکنش جذب جیوه بر روی کامپوزیت پلی‌پیرول بر روی کلینوپتیلولیت می‌باشد. این موضوع می‌تواند نشان‌دهنده حاکم بودن فرضیه لانگمویر مبنی بر توزیع همگن سایت‌های فعال بر روی سطح کامپوزیت و پوشش تک لایه جیوه بر روی سطح آن‌ها باشد (Yin et al. 1997).

جدول ۵- مقادیر ثابت ایزوترم‌ها برای جذب جیوه بر روی

کامپوزیت

Table 5 Constant values of isotherms for mercury adsorption on composites

Isotherm models	Isotherm constants		
	$q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
Langmuir	42.3728	0.2829	0.9934
Freundlich	$N$	$K_F$	$R^2$
	4.9652	18.4586	0.9457
Temkin	$B$	$K_T$	$R^2$
	6.0057	15.3596	0.9482
Dubinin-Radushkevick	$q_0$ (mg/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$R^2$
	35.6625	0.0000006	0.7718

### ۳-۶-۲- ایزوترم مدل فرندلیچ

مدل لانگمویر با فرض یکنواخت بودن سایت‌های موجود، بر روی سطح جسم جاذب و یکسان بودن انرژی جذب در این جایگاه‌ها معرفی می‌شوند؛ اما در واقع انرژی جذب در سایت‌های مختلف می‌تواند تغییر کند؛ زیرا سطوح واقعی ناهم‌هنگ هستند. در ایزوترم جذب فرندلیچ<sup>۱</sup> با در نظر گرفتن این امر فرض شده است که نواحی موجود بر روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب و انرژی‌های جذب متفاوتی دارند. معادله فرندلیچ پایه تئوری نداشته و براساس انطباق با اطلاعات تجربی استوار است. این ایزوترم دارای کاربرد گسترده‌ای در توجیه پدیده‌های جذب مورداستفاده در مهندسی محیط‌زیست می‌باشد. این معادله تجربی به صورت رابطه (۸) تعریف می‌شود (Freundlich 1932).

$$q_e = k_F (C_e)^{1/n} \quad (8)$$

که،  $q_e$  و  $C_e$  همان تعاریف قبلی را دارند اما  $K_F$  و  $n$  ثابت-های رابطه می‌باشند که در آن  $K_F$  ثابت معادله می‌باشد که

<sup>2</sup>Temkin

<sup>1</sup>Freundlich



#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات و نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی در این پژوهش نتایج زیر قابل بیان است:

۱- تغییر ساختار کامپوزیت پلیمری، قبل و بعد از فرآیند جذب نشان دهنده شیمیایی بودن فرآیند جذب جیوه توسط جاذب می باشد.

۲- حداکثر راندمان حذف جیوه (۹۵٪) در مقادیر بهینه  $\text{pH}=10$ ، زمان تماس ۳۰ min و مقدار جرم جاذب ۰/۳۵g توسط روش تاگوچی به دست آمد.

۳- در بخش فرآیند جذب جیوه به وسیله کامپوزیت پلیمری توسط طراحی آزمایش با روش تاگوچی بیشترین تأثیر بر روی راندمان حذف جیوه را  $\text{pH}$  محلول در محیط بازی داشته است. بعد از  $\text{pH}$ ، جرم جاذب و زمان تماس به ترتیب بیشترین تأثیر را بر روی حذف جیوه داشته‌اند. ماکزیم ظرفیت جذب جیوه توسط کامپوزیت پلیمری مقدار ۴۲/۳۷ mg/g بوده است.

۴- مدل های ایزوترم لانگمیر، فرنلیچ و تمکین تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشتند و از بین آنها ایزوترم لانگمیر دارای بالاترین ضریب همبستگی ( $R^2=0/9934$ ) بوده است.

#### سپاسگزاری

از دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل بابت تمام حمایت‌های مادی و معنوی انجام این مقاله تشکر می‌نمایم.

#### دسترسی به داده‌ها

تمامی داده‌های به دست آمده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

که،  $B = RT/A_T$  و  $K_T$  ثابت تمکین می‌باشد.  $A_T(\text{J/mol})$  تغییر انرژی جذب تمکین بین دو سایت جذب مجاور هم می‌باشد.  $T(\text{K})$  دمای جذب و  $R(\text{kJ/mol K})$  ثابت ثابتی گازها می‌باشد. فرم خطی شده معادله برای رسم بهتر نمودار و به دست آوردن ثابت تمکین، به صورت رابطه (۱۱) بیان می‌شود.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (11)$$

که، مقادیر  $K_T$  و  $B$  را می‌توان از روی نمودار خطی  $q_e$  بر حسب  $\ln(C_e)$  به دست آورد. مقادیر محاسبه شده ثابت‌های  $B$  و  $K_T$  به علاوه‌ی ضریب همبستگی  $R^2$ ، در جدول (۵) برای کامپوزیت ارائه شده است.

#### ۳-۶-۴- ایزوترم مدل دابنین-رادشکوویچ

مدل دابنین-رادشکوویچ<sup>۱</sup> (Dubinin and Radushkevich 1947) معمولاً برای برآورد تخلخل و انرژی آزاد جذب استفاده می‌شود. در این مدل فرض می‌شود که منحنی‌های تخلخل جذب با تخلخل جاذب مرتبط باشند. معادله این مدل به صورت رابطه (۱۲) می‌باشد.

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (12)$$

شکل خطی‌سازی رابطه (۱۲) به صورت رابطه (۱۳) می‌باشد.

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (13)$$

که،  $q_m$  ظرفیت جذب تک لایه و  $\beta$  (ثابت معادله) فاکتور تخلخل می‌باشد  $\varepsilon$  نیز پتانسیل پولانی نامیده می‌شود که به صورت رابطه (۱۴) تعریف می‌شود.

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \left( \frac{1}{C_e} \right) \right] \quad (14)$$

که در آن  $R$  ثابت جهانی گازها و  $T$  دما می‌باشد همچنین  $C_e$  مطابق تعاریف بالا می‌باشد. مقادیر محاسبه شده ثوابت  $\beta$  و  $q_0$  به علاوه‌ی ضریب همبستگی  $R^2$ ، در جدول (۵) برای کامپوزیت پلی پیروارائه شده‌اند. همان‌طور که مشخص است، داده‌های آزمایشگاهی با ضریب همبستگی کمی بر نمودار منطبق شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که مدل ایزوترم دابنین-رادشکوویچ، برای توصیف مکانیسم جذب جیوه بر روی این جاذب ضعیف عمل می‌کند.

<sup>1</sup>Dubinin-Radushkevich

## References

- Ahmadpour, A., Tahmasbi M., Bastami, T. R. and Besharati, J. A., (2009). Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *J. Hazard. Mater.*, 166(2-3), 925-930.
- Awad, F. S., AbouZied, K. M., Abou El-Maaty, W. M., El-Wakil, A. M. and El-Shall, M. S., (2020). Effective removal of mercury (II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets. *Arab. J. Chem.*, 13, 2659-2670.
- Barron-Zambrano, J., Laborie, S., Viers, P., Rakib, M. and Durand, G. (2004). Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation-ultrafiltration and electrolysis. *J. Membrane Sci.*, 229(1-2), 179-186.
- Das, A. K., Saha, S., Pal A. and Maji, S. K., (2009). Surfactant-modified alumina: An efficient adsorbent for malachite green removal from water environment. *J. Environ. Sci. Health, A.*, 44(9), 896-905.
- Das, R., Giri, S., Muliwa, A. M. and Maity, A., (2017). High-performance Hg(II) removal using thiol-functionalized polypyrrole (ppy/maa) composite and effective catalytic activity of Hg(II)-adsorbed waste material. *ACS Sustain. Chem. Eng. Fail. Anal.*, 5(9), 7524-7536.
- Dubinin, M. and Radushkevich, L. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr.* 1(1), 875.
- Edrissi, M. and Norouzbeigi, R. (2008). Taguchi optimization for combustion synthesis of aluminum oxide nano particles. *Chin. J. Chem.*, 26(8), 1401-1406.
- Ersoy, B., and Çelik, M.S. (2003). Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto clinoptilolite. *Clays Clay Miner.*, 251(2), 172-80.
- Esfandian, H., (2015). Removal of diazinon from aqueous solutions in batch systems using Cu-modified sodalite zeolite: An application of response surface methodology. *Int. J. Eng.*, 28(11), 1552-1563.
- Freundlich, H. (1932). Of the adsorption of gases. Section ii. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *Trans. Faraday Soc.*, 28, 195-201.
- Ghadi, A. and Hosseini, S., (2019). Development of a novel method for nitrate sorption: An application of taguchi method. *Desal. Water Treat.*, 141, 133-139.
- Ghodbane, I. and Hamdaoui, O., (2008). Removal of mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Material.*, 160(2), 301-309.
- Ghorbani, M., Esfandian, H., Taghipour, N. and Katal, R. (2010). Application of polyaniline and polypyrrole composites for paper mill wastewater treatment. *Desal.*, 263(1-3), 279-284.
- Gupta, V. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J. Environ. Manag.*, 90(8), 2313-2342.
- He, Z., Siripornadulsil, S., Sayre, R. T., Traina, S. J. and Weavers, L. K. (2011). Removal of mercury from sediment by ultrasound combined with biomass (*transgenic chlamydomonas reinhardtii*). *Chemosphere.* 83(9), 1249-1254.
- Hinkelmann, K. and Kempthorne, O. (2012). Design and analysis of experiments, special designs and applications. John Wiley & Sons.
- Khan, H., Malook, K. and Shah, M. (2020). Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole-bimetallic oxide composites. *J. Appl. Poly. Sci.*, 137, 47680-47689.
- Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403.
- Le, T-H., Kim, Y. and Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polym.*, 9 (150), 1-32.
- Leppert, D. (1990). Heavy metal adsorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water.



- Li, Z., Sun, X., Luo, J., Hwang, J. and Crittenden, J. (2002). Unburned carbon from fly ash for mercury adsorption: II. Adsorption isotherms and mechanisms. *J. Mineral. Mater. Charact. Eng.*, 1(2), 79-96.
- Lin, Z., Pan, Z., Zhao, Y., Qian, L., Shen, J., Xia, K., Guo, Y. and Qu, Z. (2020). Removal of  $Hg^{2+}$  with polypyrrole-functionalized  $Fe_3O_4/kaolin$ : Synthesis, performance and optimization with response surface methodology. *Nanomater.*, 10(7), 1370.
- Machida S., Miyata S. and Techagumpuch A., (1989). Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. *Synthet. Metal.*, 31(3), 311-318.
- Omraei, M., Esfandian, H., Katal, R. and Ghorbani, M. (2011). Study of the removal of Zn (II) from aqueous solution using polypyrrole nanocomposite. *Desal.*, 271(1-3), 248-256.
- Ouznadji Z.B., Sahmoune M.N. and Mezenner N.Y., (2016). Adsorptive removal of diazinon: Kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*. 57(4), 1880-1889.
- Perić, J., Trgo, M., Vukojević Medvidović, N. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms. *Water Res.*, 38(7), 1893-1899.
- Rapi, S., Bocchi, V. and Gardini, G. P. (1988). Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water. *Synthet. Metal.*, 24(3), 217-221.
- Reynolds, T. D. (1977). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Brooks.
- Roy, R. K. (2001). *Design of experiments using the taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. John Wiley & Sons.
- Street, A. A. (2011). Removal of zinc from aqueous phase by charcoal ash. *World Appl. Sci. J.*, 13(2), 331-340.
- Verma, V., Tewari, S. and Rai, J., (2008). Ion exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. *Bioresour. Technol.*, 99(6), 1932-1938.
- Wang, C., Wu, H. and Chung, S.-L. (2006). Optimization of experimental conditions based on taguchi robust design for the preparation of nano-sized  $TiO_2$  particles by solution combustion method. *J. Porous Mater.*, 13(3-4), 307-314.
- Xiao, X-f., Yang, N., Wang, Z-l. and Huang, Y-q. (2016). Determination of trace mercury (II) in wastewater using on-line flow injection spectrophotometry coupled with supported liquid membrane enrichment. *Anal. Methods.*, 8, 582-586.
- Yin, Y., Allen, H. E., Huang, C., Sparks, D. L. and Sanders, P. F. (1997). Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environ. Sci. Technol.*, 31(2), 496-503.



**Research Paper****Optimization of Mercury Adsorption Process from Aqueous Solutions using Polypyrrol/Clinoptilolite Composites with Taguchi Method****Hossein Esfandian<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Assoc. Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering Technologies, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran

\*Corresponding author: h.esfandian@ausmt.ac.ir

**Received:** December 06, 2020

**Revised:** December 15, 2020

**Accepted:** December 23, 2020

**Abstract**

The release of heavy metals into the environment has caused major problems around the world due to industrialization and urbanization. The aim of this study was to examine the possibility of mercury (Hg(II)) removal from aqueous solution in batch process using synthesized functional polypyrrol/clinoptilolite nanocomposite. The morphology and functional groups of the nanocomposites were characterized using scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and BET. The adsorbent modified was used to remove mercury from aqueous solution. The experiments and optimization were performed based on experimental design with three levels of variables using Taguchi method. Results revealed that in mercury sorption tests in aqueous solution, pH solution has the greatest impact on the removal efficiency of mercury and mercury sorption in the alkaline conditions is more than acidic and neutral solution. The highest removal efficiency of mercury (approximately 95%) from aqueous solution with a concentration of 50 mg/l was obtained in the values of the third level of the operational variables pH, contact time, and adsorbent mass, which were 10, 30 min and 0.35 g, respectively. The concentration of mercury ions in aqueous solution was measured using an atomic absorption spectrometer. The study of adsorption isotherm models was performed by four isotherms of Langmuir, Freundlich, Dabinin Radskovich, and Tamkin. The results showed that the maximum adsorption capacity of mercury by polymer composite was 42.37 mg/g.

**Keywords:** Adsorption; Polypyrrol Composite; Clinoptilolite; Experimental Design; Taguchi Method.

