

سنتز جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی و حذف یون Pb(II) از پساب: اپتیموم سازی و مدل سازی فرآیند جذب

فاطمه جیریایی شراهی^۱، افسانه شهبازی^{۱*}، زهره بهرامی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد آلاینده‌های محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۱ * استادیار پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۲ استادیار پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۱/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۱۸

چکیده

در مطالعه حاضر نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه آهن و آمین ($Fe_3O_4-NH_2$) به روش سالووترمال و گرفتینگ سنتز و به عنوان جاذب برای حذف یون Pb(II) از پساب ساختگی مورد استفاده قرار گرفت. برای شناسایی مشخصات ساختاری مواد سنتز شده، از آنالیزهای XRD و FTIR استفاده شد. روش پاسخ سطحی (RSM)، به منظور ایجاد شرایط بهینه و بررسی اثرات متقابل مهمترین پارامترهای جذب برای حذف Pb(II) با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4-NH_2$ بکار برده شد. بیشینه ظرفیت جذب و راندمان حذف یون Pb(II) در شرایط بهینه از قبیل (غلظت اولیه Pb(II) ۱۸۷ mg/g)، دما (۴۰ درجه سانتی‌گراد)، مقدار جاذب (۱/۵ g/l) و pH=۴/۹ به ترتیب ۱۳۳/۴۳ mg/g و ۹۶٪ به دست آمد. با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی ΔH و ΔG فرایند جذب به صورت خودبخودی و گرماگیر است. داده‌های جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فرندلیچ بررسی و بیشینه ظرفیت جذب تعادلی لانگمیر معادل ۱۶۹/۵ mg/g برآورد گردید. بر اساس نتایج آزمایش سینتیک، بالاترین میزان جذب در زمان ۹۰ دقیقه اتفاق افتاد و فرایند جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با بیشترین R^2 و مقدار K_2 برابر با ۴/۹ (g/mg min) مطابقت بیشتری داشت. بنابراین نانوکامپوزیت مغناطیسی می‌تواند به عنوان جاذب موثر جهت حذف یون Pb(II) از آب‌های آلوده به کار رود.

واژگان کلیدی: حذف یون Pb(II)، نانوکامپوزیت مغناطیسی، اپتیموم سازی، مدل سازی جذب

۱- مقدمه

امروزه تخلیه بیش از حد یون‌های فلزات سنگین به محیط‌های آبی به مشکل بسیار بزرگ محیط زیستی تبدیل شده است. دلیل تجمع و بزرگنمایی زیستی فلزات سنگین در طول زنجیره غذایی و آب آشامیدنی، سلامت انسان به طور جدی تهدید خواهد شد [۱]. به عنوان مثال یون سرب Pb(II) دارای سمیت بسیار زیاد در غلظت‌های بالا می‌باشد. هم‌چنین Pb(II) باعث مسمومیت در انسان، مشکلات روده‌ای، آسیب به کلیه، کاهش شنوایی، سردردهای شدید، آسیب به سیستم مرکزی اعصاب و حتی مرگ می‌شود [۲،۳]. بنابراین حذف یون‌های فلزات سنگین از آب و پساب خروجی صنایع بسیار با اهمیت است [۴]. تکنولوژی‌های بسیار زیادی از جمله: ترسیب شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، استخراج یونی و جذب به منظور حذف

فلزات سنگین از محلول‌های آبی مختلف استفاده می‌شود [۵]. روش جذب به دلیل سادگی، کم بودن هزینه، عدم حساسیت به مواد سمی و موثر در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی، در سال‌های اخیر مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است [۶]. نانوذرات مغناطیسی در بر طرف کردن مشکلات زیست محیطی از جمله حذف فلزات سنگین از پساب بسیار پر کاربرد است. از جمله مزایای نانوذرات مغناطیسی می‌توان به ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی، نسبت مساحت سطح به حجم بالا، تولید پسماند ثانویه کمتر، جداسازی آسان بدلیل خواص مغناطیسی آنها و بازیابی راحتتر مواد جاذب اشاره کرد [۷]. سنتز نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی، با بکارگیری گروه‌های عاملی بر سطح آن راندمان بالایی برای حذف مقدار زیادی از آلاینده‌های آلی و غیرآلی از جمله فلزات سنگین را ممکن می‌سازد [۸]. عملکرد گروه‌های عاملی مانند آمین، ثابت نگه داشتن یا مهار کردن مولکول‌های آلی اطراف هسته است. هم‌چنین باعث پخش شدن راحت‌تر نانوذرات در محلول و جلوگیری از هم‌آوری آن‌ها می‌شوند. گروه‌های آمینی فعال در سطح ذرات به دلیل بار منفی گروه‌های NH_2 قادر خواهند بود مولکول‌های زیستی، داروها و فلزات را به راحتی جذب کنند [۷]. نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده با اندازه‌های بسیار ریز، قابلیت جداسازی از محیط‌های آبی را بوسیله یک آهنربای خارجی به مدت زمان اندک (دقیقه) دارند [۱]. روش پاسخ سطحی RSM^1 ، یک روش آماری و ریاضی در طراحی و بهینه‌سازی فرآیند می‌باشد. این روش می‌تواند بررسی اثرات پارامترهای مستقل و اهمیت نسبی برهمکنش بین دو یا چند متغیر را بر روی فرآیند نشان دهد. RSM تنها شرایط بهینه را مشخص نمی‌کند بلکه مدل رگرسیونی مناسب را نیز پیشنهاد می‌نماید [۹]. در این پژوهش با در نظر گرفتن چهار فاکتور دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه Pb(II) و pH بر اساس طراحی ترکیب مرکزی (CCD^2) و با استفاده از RSM ، مدل‌سازی بهینه کارایی حذف Pb(II) بوسیله نانوکامپوزیت‌های Fe_3O_4 - NH_2 بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های آنالیز

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک^۳ آلمان خریداری شده‌اند و بدون هیچ نوع خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و عبارتند: کلرید آهن شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^۴، سدیم استات (CH_3COONa)^۵، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)^۶، (۳ آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان (APTES)، ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$)^۷، نیترات سرب ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)، تولوئن و اتانول. برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از دستگاه‌هایی مانند: آون خشک‌کن (ایران - BM-400, Fan Azema Gostar)،

¹ Response Surface Modeling

² Central Composite Design

³ Merck

⁴ Iron(III) chloride hexahydrate

⁵ Sodium acetate

⁶ Ethylene glycol

⁷ (3-Aminopropyl) Triethoxysilane

انکوباتور شیکردار (ایران، Noor sanat Ferdows)، حمام التراسونیک (PowerSonic 505- Hwashin Technology-Seoul, Korea)، همزن مغناطیسی (MR Hei-Standard, Heidolph, German)، دستگاه^۱ X-ray مدل (Theta-Theta X-ray diffractometr, Stoe, German) برای آنالیز XRD، دستگاه طیف سنج مادون (Bruker, Tensor 27, Infrared Spectrophotometer) برای آنالیز FT-IR^۲، دستگاه جذب اتمی (Philips PU9400X, AAS. USA) به منظور تعیین غلظت اولیه و نهایی یون Pb(II) و برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهنربا با شدت مغناطیسی ۱/۲ تسلا استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات مگنتیت Fe₃O₄

در این پژوهش برای سنتز نانوذرات مگنتیت از روش سالووترمال مطابق روش ارائه شده توسط ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ با اعمال تغییراتی استفاده شد [۱۰]. برای ساخت نانوذرات Fe₃O₄، به ازای هر گرم کلرید آهن شش آبه به عنوان تنها منبع آهن در این سنتز، ۳۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابتدا اتیلن گلیکول را درون بشر ریخته و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس کلرید آهن و سدیم استات با نسبت ۱:۲ به محلول روی همزن افزوده شد، مواد کاملاً در محلول حل شده و محلول قهوه‌ای رنگ و یکنواخت شکل گرفت. محلول آماده به اتوکلاو ۱۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت در اون قرار گرفت. با سرد شدن محلول در دمای محیط، رسوب سیاه رنگ تشکیل شد. نانوذرات مغناطیسی با استفاده از آهن‌ربایی با میدان ۱/۲ تسلا جدا شده و با سه بار تکرار با آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس نانوذرات تشکیل شده در اون به مدت ۶ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۲-۳- عامل‌دار کردن سطح نانوذرات مگنتیت Fe₃O₄-NH₂

نانوذرات مگنتیت با شرایط رفلاکس با استفاده از روش شهبازی و همکاران عامل‌دار شد [۱۱]. ابتدا تولوئن خشک در بالن دودهانه ریخته و سپس روی همزن مغناطیسی و در شرایط رفلاکس قرار گرفت سپس Fe₃O₄ به حلال افزوده شد. زمانی که محلول به نقطه جوش رسید (دمای حدود ۱۵۰ درجه و دور همزن ۴۵۰)، در شرایط کاملاً خنثی و تحت گاز نیتروژن، به ازای هر گرم جاذب ۱/۳ گرم APTES به آرامی از دهانه دوم بالن به مخلوط افزوده شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس گردید. سپس با جداسازی نانوذرات مغناطیسی بوسیله آهن‌ربای بیرونی و شستن با اتانول، نانوذرات در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت در اون خشک شد.

¹ X-ray diffraction

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

۲-۴- طراحی آزمایشات

روش پاسخ سطحی RSM یک روش آماری تجربی است، که با استفاده از طراحی آزمایشهای مناسب از داده های کمی، برای مشخص کردن مدل رگرسیونی و شرایط بهینه کاربرد دارد. طراحی آزمایشات از یک فرآیند جذب می تواند نوسانات فرایند، زمان آزمایش و در کل هزینه را با بهبود بخشیدن خروجی فرآیند کاهش دهد. روش RSM به طور وسیعی در مهندسی شیمی و بهینه سازی فرآیند جذب بکار برده می شود. طراحی مرکب مرکزی CCD به طور وسیعی برای برازش مدل درجه دوم استفاده شده است و نیازمند حداقل مقدار آزمایشات انجام شده است. مقدار کل آزمایشات انجام شده در این نوع طراحی به طور معمول به صورت مجموعه ای از 2^n آزمایش، $2n$ آزمایش محوری و n_c آزمایش مرکزی است $(2^n + 2n + n_c)$. n تعداد متغیرهای مستقل فرایند است. فرمول های تجربی ارتباط بین کارایی حذف آلاینده و متغیرهای مستقل را مشخص می کند. معادله درجه دو استفاده شده در این روش به صورت معادله ۱ مشخص می شود.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^n \beta_i \beta_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

y پاسخ پیش بینی شده، β_0 ضریب ثابت رگرسیون، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب درجه دوم و β_{ij} ضرایب تعامل بوده، X_1, X_2, \dots, X_k مقدار متغیرهای مستقل کد داده شده و ε خطای تصادفی و یا عدم قطعیت بین مقادیر پیش بینی شده و اندازه گیری است [۱۲].

۲-۵- آزمایشهای جذب Pb(II) با نانوذرات $Fe_3O_4-NH_2$

در این پژوهش نانوذرات مگنتیت در آزمایشگاه سنتز و سپس عامل دار شد و برای حذف سرب مورد استفاده قرار گرفت. تمامی آزمایشهای جذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. محلول اولیه با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب درون بالن ژوژه ساخته شده و با رقیق سازی آن غلظت های اولیه (۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه شد. کلیه ی آزمایشات جذب با اضافه نمودن ۱۰ میلی لیتر از محلول حاوی سرب درون ارلن ۲۵ میلی لیتری درون انکوباتور شیکردار با دور ۲۰۰ rpm قرار داده شد. در این پژوهش شرایط و فاکتورهای مختلف موثر بر فرایند جذب از قبیل غلظت اولیه (۵۰-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۷-۲)، مقدار جاذب (۰/۵ - ۱/۵ گرم بر لیتر)، مورد بررسی قرار گرفت. در پایان هر آزمایش درصد حذف یون Pb(II) ($R\%$) و q_e مقدار یون جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم از طریق روابط زیر محاسبه گردید:

$$(R\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$(q_e) = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (3)$$

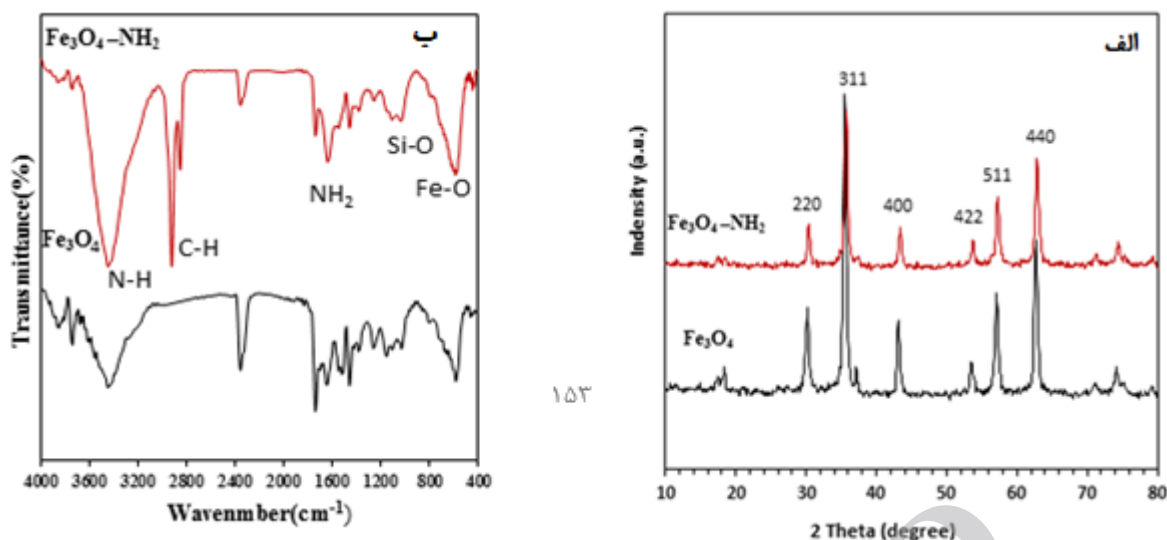
در این روابط C_0 بیانگر غلظت اولیه بر حسب (mg/l)، پارامتر C_e غلظت یون Pb(II) در نقطه ی تعادل (mg/l) و M مقدار

جاذب استفاده شده بر حسب (g/l) می باشد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- خصوصیات نانوذرات تولیدشده

تصاویر الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ در شکل ۱- الف نشان داده شده است. به طور معمول Fe_3O_4 دارای شش پیک بزرگ در محدوده های $62/38^\circ$ ، $56/8^\circ$ ، $53/68^\circ$ ، $43/72^\circ$ ، $53/14^\circ$ ، $35/5^\circ$ ، $2\theta =$ به ترتیب بازتاب های ((2 0)، (3 1 1)، (4 0 0)، (4 2 2)، (5 1 1) و (4 4 0)) را در هر دو نمونه نشان می دهد. آنالیز XRD انجام شده نشان داد با عامل دار کردن سطح نانوذرات مگنتیت تغییری در فاز آن ایجاد نشده است [۱۳]. نتیجه آنالیز با کد (ICSD POWD-12++) مطابقت دارد و موفقیت سنتز نانوذرات Fe_3O_4 را توصیف می کند. آنالیز FTIR به منظور تایید عامل دار شدن سطح نانوذرات مگنتیت با گروه عاملی APTES، در محدوده ی طول موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} انجام شد شکل ۱- ب. طول موج های کمتر از 700 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O می باشد که در این مطالعه پیک 572 cm^{-1} مشاهده می شود. شبکه سیلیس بر سطح نانوذرات مگنتیت با پیوند Fe-O-Si صورت گرفته است. این پیوند جذبی در طیف FT-IR، بدلیل ظاهر شدن در محدوده طول موج 584 cm^{-1} و بنابراین همپوشانی با ارتعاش Fe-O از نانوذرات مگنتیت قابل مشاهده نمی باشد. بنابراین جذب گروه سیلان بر سطح نانوذرات مگنتیت در طول موج 1111 و 1140 cm^{-1} و با پیوند های Si-O-Si و Si-O-H تعیین می شوند. پیک بزرگ دیگری که در طول موج 3447 cm^{-1} مشاهده می شود، مرتبط به ارتعاش کششی N-H است [۴،۷]. همچنین وجود گروه مهار شده پروپیل با ارتعاش کششی C-H در طول موج 2862 و 2856 cm^{-1} تایید می شود. بنابراین طیف سنجی مادون قرمز حاکی از وجود گروه های عاملی بر روی سطح جاذب و تایید بر سنتز و عامل دار شدن صحیح نانوکامپوزیت مغناطیسی می باشد.



شکل ۱- (الف) پراش پرتو ایکس (XRD)، (ب) طیف مادون قرمز (FTIR)

۲-۳- آنالیزهای آماری

از نرم افزار Excel 2013 و SPSS برای انجام محاسبات و آنالیزهای رگرسیونی و تحلیل نمودارهای مربوط به داده‌های آزمایشگاهی استفاده گردید. آنالیزهای آماری بوسیله روش RSM به منظور مشخص کردن مدل رگرسیونی فرآیند جذب استفاده شده است. مدل تجربی نهایی بدست آمده از داده‌های آزمایش با مشخص کردن ارتباط بین کارایی حذف آلاینده (پاسخ) و متغیرهای مستقل به صورت زیر است.

$$Y = 48.14 - 0.26A - 25B + 4.64C + 2.49D + 0.23AB - 0.003AC + 0.001AD + 0.07BC - 0.77BD + 0.01CD - 0.0077A^2 + 27.48B^2 - 0.56C^2 - 0.02D^2 \quad (4)$$

۷ پاسخ پیش بینی شده برای کارایی حذف Pb(II)، پارامترهای A, B, C و D به ترتیب غلظت Pb(II)، مقدار جاذب، pH و دما می‌باشند. در جدول ۱ نیز محدوده‌ها و سطوح متغیرهای مستقل مربوط به آزمایشات نشان داده شده است. در این نوع طراحی به منظور بررسی اثرات چهار فاکتور دما، غلظت اولیه یون Pb(II)، pH و مقدار جاذب از روش طراحی آزمایش بر مبنای RSM استفاده می‌شود و مقادیر مربوط به آزمایشات در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱- متغیرهای مستقل کد داده شده با استفاده از طراحی RSM

متغیرهای مستقل	سطوح کد داده شده				
	-۲	-۱	0	+۱	+۲
A غلظت (mg/l)	۵۰	۸۷/۵	۱۲۵	۱۶۲/۵	۲۰۰
B مقدار جاذب (g/l)	۰/۵	۰/۷۵	۱/۰	۱/۲۵	۱/۵
C pH	۲/۰	۳/۲۵	۴/۵	۵/۷۵	۷
D دما (°C)	۱۰	۲۰	۲۵	۳۰	۴۰

با توجه به جدول‌های شماره ۲ و ۳ و معادله شماره ۴ جذب بیهنه برای Pb(II) حاصل گردید. در این جا ضریب همبستگی R^2 هر چه به ۱ نزدیکتر باشد صحت مدل را در پیش بینی مقادیر نشان می‌دهد. با توجه به اینکه $R^2=0/98$ بدست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که مدل دارای صحت بالایی در پیش بینی مقادیر دارد.

جدول ۲- آزمایشات و درصد حذف برای هرآزمایش با استفاده از CCD

R%	D:Tem	C:pH	B:Dosage	A:Conc	Run
۵۹/۸	۱۰	۲/۰	۰/۵	۵۰	۱
۹/۹۵	۱۰	۲/۰	۰/۵	۲۰۰	۲
۹۵/۰	۱۰	۲/۰	۱/۵	۵۰	۳
۷۷/۸	۱۰	۲/۰	۱/۵	۲۰۰	۴
۵۴/۲	۱۰	۷/۰	۰/۵	۵۰	۵
۱۰/۲	۱۰	۷/۰	۰/۵	۲۰۰	۶
۹۶/۰	۱۰	۷/۰	۱/۵	۵۰	۷
۷۲/۰	۱۰	۷/۰	۱/۵	۲۰۰	۸
۹۱/۰	۴۰	۲/۰	۰/۵	۵۰	۹
۴۴/۰	۴۰	۲/۰	۰/۵	۲۰۰	۱۰
۹۹/۰	۴۰	۲/۰	۱/۵	۵۰	۱۱
۹۲/۷	۴۰	۲/۰	۱/۵	۲۰۰	۱۲
۹۳/۸	۴۰	۷/۰	۰/۵	۵۰	۱۳
۳۹/۲	۴۰	۷/۰	۰/۵	۲۰۰	۱۴
۹۹/۰	۴۰	۷/۰	۱/۵	۵۰	۱۵
۹۱/۶	۴۰	۷/۰	۱/۵	۲۰۰	۱۶
۷۸/۶	۳۰	۴/۵	۱/۰	۸۷	۱۷
۵۴/۱	۳۰	۴/۵	۱/۰	۱۶۲	۱۸
۶۷/۹	۳۰	۴/۵	۰/۵	۱۲۵	۱۹
۹۰/۹	۳۰	۴/۵	۰/۷۵	۱۲۵	۲۰
۹۷/۵	۳۰	۴/۵	۱/۲۵	۱۲۵	۲۱
۷۵/۹	۳۰	۴/۵	۱/۵	۱۲۵	۲۲
۸۳/۷	۳۰	۲/۰	۱/۰	۱۲۵	۲۳
۸۳/۷	۳۰	۳/۰	۱/۰	۱۲۵	۲۴
۸۶/۶	۳۰	۳/۳	۱/۰	۱۲۵	۲۵
۶۹/۹	۳۰	۴/۵	۱/۰	۱۲۵	۲۶
۸۵/۷	۳۰	۵/۸	۱/۰	۱۲۵	۲۷
۶۸/۳	۳۰	۶/۰	۱/۰	۱۲۵	۲۸
۸۴/۴	۳۰	۴/۵	۱/۰	۱۲۵	۲۹
۹۹/۰	۳۰	۴/۵	۱/۰	۱۲۵	۳۰

جدول ۳- تحلیل آنالیز رگرسیونی واریانس چند متغیره (ANOVA)

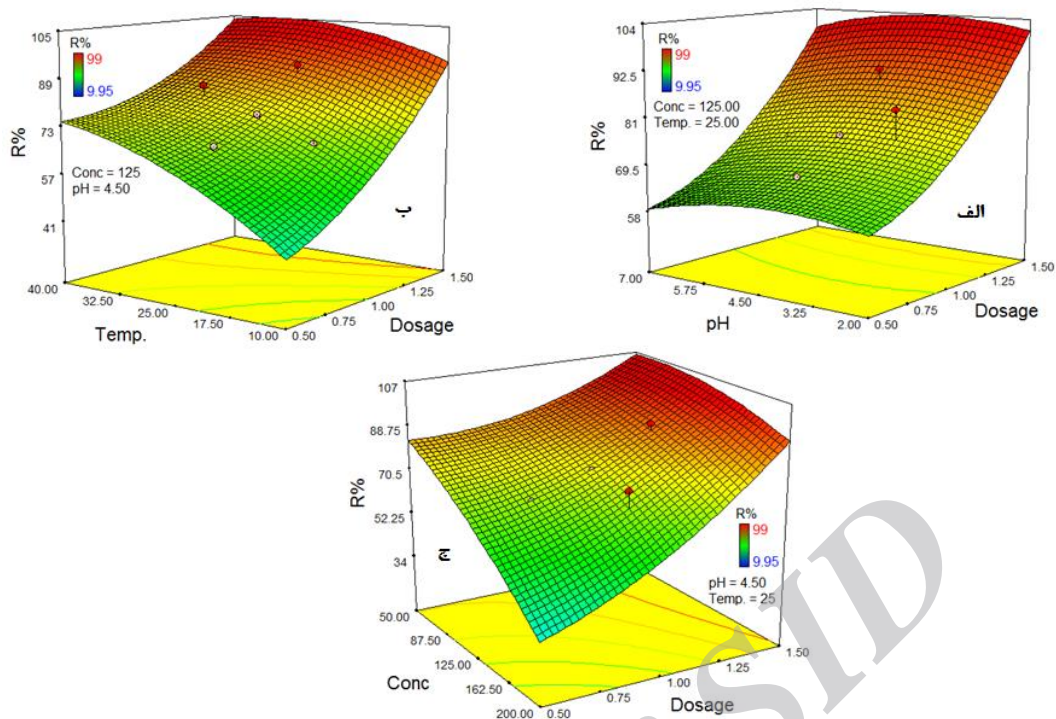
P-Value	F-Value	Mean Square	df	Sum of Squares	Source
۰/۰	۵۴/۴	۱۰۵۰/۳	۱۴	۱۴۷۰۳/۷۲	model
۰/۰	۱۹۹/۵	۳۸۵۲/۳	۱/۰	۳۸۵۲/۴۵	A-Conc
۰/۰	۳۴۶/۹	۶۶۹۹/۶	۱/۰	۳۸۵۲/۵۷	B-Dosage
۰/۳	۱/۳	۲۴/۷	۱/۰	۲۴/۶۸	C-pH
۰/۰	۱۰۵/۶	۲۰۳۹/۴	۱/۰	۲۰۳۹/۴۱	D-Temp.
۰/۰	۶۴/۰	۱۲۳۵/۵	۱/۰	۱۲۳۵/۵۲	AB
۰/۶	۰/۳	۵/۹	۱/۰	۵/۹	AC
۰/۳	۱/۳	۲۴/۵	۱/۰	۲۴/۵	AD
۰/۹	۰/۰	۰/۱	۱/۰	۰/۱	BC
۰/۰	۲۷/۷	۵۳۴/۸	۱/۰	۵۳۴/۸	BD
۰/۷	۰/۲	۳/۰	۱/۰	۳/۱	CD
۰/۷	۰/۱	۳/۱	۱/۰	۳/۱	A ²
۰/۵	۰/۴	۷/۹	۱/۰	۷/۹	B ²
۰/۷	۰/۱	۲/۱	۱/۰	۲/۱	C ²
۰/۶	۰/۲	۴/۷	۱/۰	۴/۷	D ²
		۱۹/۳	۱۵/۰	۲۸۹/۷	Residual
۰/۰	۱۰۲/۷	۲۸/۸	۱۰/۰	۲۸۸/۳	Lack of Fit
		۰/۳	۵/۰	۱/۴	Pure Error
			۲۹/۰	۱۴۹۹۳/۴	Cor Total

۳-۳- اثرات متقابل پارامترهای موثر بر فرایند جذب فلز Pb(II) توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی

در این مطالعه اثر ۴ متغیر مستقل بر روی فرایند جذب بررسی شد که در نمودارها دو متغیر در مقدار مرکزی شان ثابت فرض شده و اثر دو متغیر دیگر همزمان نشان داده شده است. نمودار سه بعدی پاسخ سطحی مربوط به عملکرد دو متغیر در سطح مرکز از سایر متغیرها را نشان می دهد. ماهیت غیر خطی پاسخ سطحی در نمودار کانتور و سه بعدی را بیان می کند که تعامل قابل توجهی بین هر یک از متغیرهای مستقل و کارایی حذف فلز Pb(II) توسط نانوذرات کامپوزیت مغناطیسی وجود دارد [۱۲].

شکل ۲- الف اثرات همزمان پارامترهای مقدار جاذب و pH محلول را نشان می دهد که جذب Pb(II) توسط جاذب با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد بطوری که بیشترین مقدار جذب در مقدار جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر اتفاق می افتد. در محیط اسیدی کارایی جذب بدلیل اینکه یون های H⁺ در محیط افزایش یافته و گروه های -NH₂ در سطح جاذب به NH₃⁺ تبدیل شده و مقدار زوج الکترون گروه های آمینی و سایت های در دسترس برای جذب Pb(II) کاهش می یابد و کارایی حذف نیز کاهش می یابد. هم چنین با افزایش pH، یون های H⁺ کاهش می یابد و گروه های -NH₂ منفی در سطح جاذب افزایش می یابد. در محیط های بازی یعنی با افزایش pH بیشتر از ۵ به دلیل رسوب فلزات سنگین در محلول درصد حذف کاهش می یابد [۱۳]. در pH برابر با ۴/۹ و مقدار جاذب ۱/۵ بیشترین مقدار درصد حذف وجود داشت. شکل ۲- ب اثرات متقابل دما و مقدار جاذب

را در جذب Pb(II) توسط نانوکامپوزیت $Fe_3O_4-NH_2$ نشان می‌دهد. دما نقش کلیدی در فرآیند جذب دارد. در ابتدای فرآیند، با افزایش دما ویسکوزیته حلال کاهش می‌یابد و باعث افزایش پخش شدن مولکول‌های جاذب در گستره لایه مرزی و منجر به جذب بیشتر می‌شود. سپس افزایش دما در ظرفیت جذب تعادلی اثرگذار است که ظرفیت جذب را برای فرآیندهای گرماگیر افزایش می‌دهد. همچنین افزایش در ظرفیت جذب با افزایش دما می‌تواند به علت افزایش تحرک یون‌های موجود در محلول باشد که خود باعث افزایش واکنش تعداد یون‌ها با سایت‌های فعال در سطح جاذب باشد. افزایش ظرفیت جذب با افزایش دما، بدلیل گرماگیر بودن فرایند است که می‌تواند به دلیل فعال شدن بیشتر سطح جاذب باشد و با افزایش مقدار جاذب بدلیل افزایش سطح تماس و سایت‌های در دسترس برای مولکول‌های جذب‌شونده بر سطح جاذب در محلول حاوی Pb(II)، احتمال برخورد و اتصال با سطح جاذب بیشتر شده‌است. همانطور که در شکل مشخص است در مقدار جاذب کم، کارایی جذب یون فلزی نیز کاهش یافته که این کاهش در اکثر شرایط دمایی دیده می‌شود. که این خود بیانگر عدم برهم کنش این دو عامل بر یکدیگر در کارایی حذف فلز Pb(II) از محلول است. همانطور که در شکل مشخص است تاثیر مقدار جاذب بر فرایند حذف بسیار بیشتر از دما می‌باشد. حداکثر راندمان حذف در مقادیر ثابت pH محلول (۴/۵) و غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. شکل ۲- ج ترکیب اثر غلظت اولیه Pb(II) و مقدار جاذب را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت محلول درصد حذف افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت محلول سایت‌های فعال و دسترس جاذب اشغال شده و درصد حذف کاهش می‌یابد. در شرایط بهینه و دمای ثابت ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH محلول ۴/۹، مقدار جاذب ۱/۵ g/l درصد حذف به ۹۶٪ رسید.



شکل ۲- نمودار سه بعدی اثرات همزمان متغیرهای مستقل بر درصد حذف Pb(II)

۳-۴- سینتیک جذب

سینتیک، سرعت رخ دادن واکنش‌های شیمیایی و همچنین عوامل موثر بر سرعت واکنش را توضیح می‌دهد [۱]. پارامترهای سینتیکی اطلاعات مهمی برای طراحی و مدل‌سازی فرآیند جذب مهیا می‌کنند [۷]. در این پژوهش به منظور تعیین زمان تعادل جذب در ۹ ظرف با حجم ۱۰ میلی لیتر و با در نظر گرفتن شرایط بهینه مقدار جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه Pb(II) ۱۸۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۴/۵، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و در مقاطع زمانی ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۲۴۰ دقیقه در انکوباتور شیکردار با ۲۵۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. سپس غلظت Pb(II) باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل از آزمایش با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویج بررسی شدند.

۳-۴-۱- مدل سینتیکی الویج

معادله‌ی الویج^۱ برای توصیف سیستم‌های با سطوح جذب ناهمگن، به خصوص جذب گازها بر روی سطوح جامد مناسب است [۱]. در واکنش‌هایی که شامل جذب شیمیایی جاذب بر روی سطح جامد است و بدون وا جذب اتفاق می‌افتد، با توجه به اینکه پوشش سطحی افزایش می‌یابد، نرخ جذب با زمان کاهش می‌یابد. یکی از مدل‌های مؤثر برای توصیف جذب شیمیایی، معادله‌ی الویج می‌باشد. که به صورت زیر ارائه می‌شود:

^۱ Elovich

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bqt) \quad (5)$$

در این معادله q_t مقدار جذب شده در زمان t است. a سرعت جذب اولیه ($mg/g \min$) بوده و بیانگر نرخ جذب شیمیایی است و b ثابت واجذب (g/mg) در طی هر آزمایش می باشد که به پوشش سطحی مربوط می شود. مقدار پارامتر سرعت جذب اولیه (a) با افزایش غلظت اولیه محلول افزایش می یابد. در صورتی که پارامتر b کاهش می یابد. بنابراین افزایش در غلظت محلول و مقدار جاذب سرعت جذب شیمیایی را افزایش می دهد. در صورتی که پارامتر b به وسعت پوشش سطحی مربوط می شود، بنابراین افزایش در غلظت محلول دسترسی به سطح جاذب برای آلاینده کاهش می یابد. هم چنین مقدار مقدار جاذب دسترسی سطحی را برای جذب شونده افزایش می دهد [۱۴]. شکل ساده شده ی معادله ی الویچ به صورت زیر است:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (6)$$

با رسم نمودار q_t در مقابل $\ln(t)$ می توان ضرایب مدل الویچ (a و b) را به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار محاسبه نمود [۸]. با بررسی نتایج سینتیک جذب مقدار a برابر با 0.97 ($mg/g \min$) و b برابر با $8/41$ (g/mg) بدست آمد. هم چنین ضریب همبستگی R^2 برابر با 0.99 حاکی از همبستگی نسبتاً خوب مدل الویچ با سرعت جذب $Pb(II)$ بر روی $Fe_3O_4-NH_2$ بوده است شکل ۳-الف.

۳-۴-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

معادله ی شبه مرتبه اول به معادله Lagergren شناخته می شود و نرخ جذب را بر اساس ظرفیت جذب مشخص می کند که به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در نقطه ی تعادل و در زمان t هستند که بر حسب mg/g بیان می شوند k_1 نیز ثابت سرعت معادله ی شبه مرتبه اول است ($1/\min$). فرم خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول طبق معادله ی ۸ بیان می شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

مقادیر k_1 و q_e به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار $\log(q_e - q_t)$ با t قابل محاسبه اند. مقدار q_e محاسبه شده برابر با $115/4$ mg/g است و با مقدار q_e آزمایشات اختلاف زیادی دارد. هم چنین مقدار پارامتر k_1 برابر با $2/28$ ($1/\min$) است. نتایج این مطالعه هم چنین نشان دهنده ی همبستگی نسبتاً بالای مطالعات سینتیک با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول می باشد شکل ۳-ب.

۳-۴-۳- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

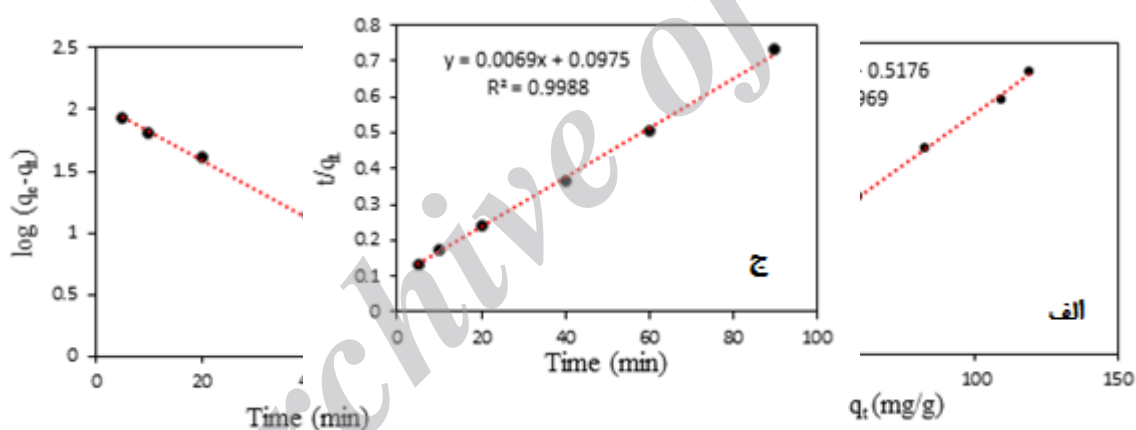
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم از توانایی بالایی برای توصیف مکانیسم جذب سطحی آلاینده‌ها بر روی جاذب‌هایی با سایت‌های فعال برخوردار است. همچنین این مدل بر ظرفیت جذب فازهای جامد پایه گذاری شده است. برخلاف دیگر مدل‌ها رفتار جذبی کل فرایند را پیش بینی می‌کند. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{d(q)}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

در اینجا q_e و q_t به ترتیب مقدار آلاینده‌ی جذب شده در نقطه‌ی تعادل و در زمان t (mg/g) هستند. k_2 (g/mg min) نیز ثابت سرعت معادله‌ی شبه مرتبه دوم است. فرم خطی معادله‌ی شبه مرتبه دوم طبق معادله‌ی زیر بیان می‌شود [۱۵].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

مقادیر K_2 و q_e به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار t/q_t در مقابل t به دست می‌آیند. نتایج مطالعه سینتیک نشان می‌دهد با مدل شبه مرتبه دوم با بیشترین همبستگی، R^2 بیشتر از ۰/۹۹، q_e برابر با ۱۴۴/۹ (mg/g) و مقدار K_2 برابر با ۴/۹ واکنش جذب از این مدل پیروی می‌کند شکل ۳-ج.



شکل ۳- سینتیک الف) الویج ب) شبه مرتبه اول ج) شبه مرتبه دوم برای جذب Pb(II) بر روی $Fe_3O_4-NH_2$

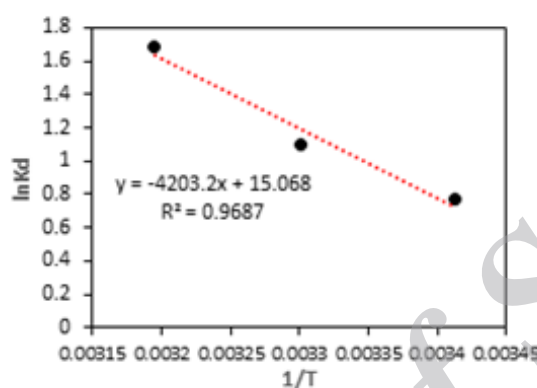
۳-۵- ترمودینامیک جذب

اثر دما در جذب فلز سرب بوسیله نانوذررات مگنتیت عامل دار شده در محدوده دمایی ۲۹۳-۳۰۳ کلوین انجام شد. ظرفیت جذب فلز سرب در شرایطی با $pH=4/5$ ، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر و غلظت ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر Pb(II) بدست آمد. در هر فرایند جذبی آنتروپی و انرژی آزاد استاندارد مورد بررسی قرار می‌گیرد و مقدار پارامترهای ترمودینامیکی اهمیت بسیار زیادی دارد. تغییر در انرژی آزاد گیبس ΔG^0 آنتالپی ΔH^0 و آنتروپی ΔS^0 به فرایند جذب وابسته هستند. و با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند [۱۵،۱۶].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (12)$$

پارامتر R ثابت جهانی گازها (8.314 J/molK)، T دما بر حسب کلون، K_d (q_e/C_e) ثابت تعادل در دماهای مختلف، ΔH و ΔS به ترتیب شیب و عرض از مبدا منحنی وانتروف شکل ۴ می‌باشند. مقدار عددی پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۳ ارائه شده است. منفی بودن مقدار ΔG و مثبت بودن پارامتر ΔH نشان می‌دهد فرایند جذب خودبخودی و گرماگیر بوده است. بنابراین افزایش دما مناسب واکنش می‌باشد. منفی بودن ΔS بی‌نظمی فرایند جذب را در طی واکنش نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار وانتروف برای پیش بینی پارامترهای ترمودینامیکی جذب Pb(II) بر $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$

جدول ۳- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای حذف Pb(II) بر $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$

ΔS (J/molK)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	$\ln K_d$	دما (K)
۰/۱۲۵۳	۳۴/۹۴۳۷	-۱/۷۶۱۹	۰/۷۶۸۵	۲۹۳
		-۳/۰۱۴۶	۱/۱۰۰۷	۳۰۳
		-۴/۲۶۷۴	۱/۶۸۸۲	۳۱۳

۳-۶- ایزوترم جذب

به منظور درک بهتر مکانیسم جذب یون جذب شونده بر سطح جاذب، داده‌های جذب بوسیله مدل‌های ایزوترمی آنالیز می‌شوند. مدل‌های ایزوترمی تعادل بین یون جذب شونده و جاذب را در دمای ثابت بیان می‌کنند [۱۵]. داده‌های مربوط به ایزوترم بایستی به دقت با مدل‌های ایزوترمی مختلف بررسی شود تا مدل ایزوترمی مناسب برای طراحی بهینه سیستم انتخاب گردد. در مطالعه حاضر به منظور بررسی حالت تعادل ماده جذب شونده Pb(II) بین فاز جامد (نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$) و مایع از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر^۱ و فروندلیچ^۲ استفاده شد.

^۱ Langmuir

^۲ Freundlich

۳-۶-۱- مدل ایزوترمی لانگمیر

مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که رابطه خطی آن به صورت زیر است [۱۷].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (13)$$

C_e غلظت تعادلی Pb(II) بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_e مقدار Pb(II) جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، K_L ثابت وابسته به انرژی جذب لانگمیر و تمایل سایت‌های جذبی و q_m حداکثر ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم است. پارامترهای K_L و q_m به ترتیب شیب و عرض از مبدا نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e می‌باشد. در مدل ایزوترمی لانگمیر برای مشخص کردن این که آیا فرایند جذب مطلوب یا نامطلوب است از فاکتور بدون بعد R_L استفاده می‌شود. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L = 1$ ، برای جذب غیرقابل برگشت $R_L = 0$ است. فاکتور R_L توسط رابطه زیر تعریف می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (14)$$

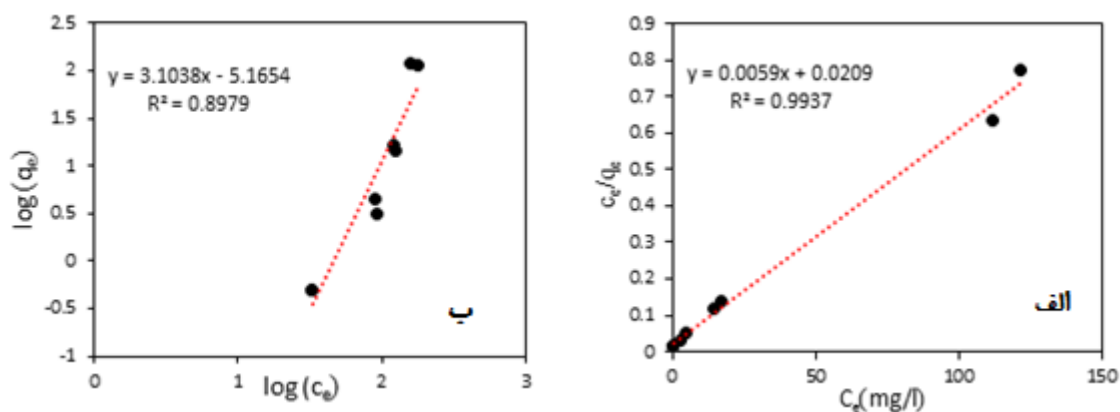
نتایج مطالعه‌ی ایزوترم حاکی از همبستگی بالای (۰.۹۹٪) آزمایشات با مدل لانگمیر بوده و نتایج آن در جدول ۴ و شکل ۵-الف بیان شده است [۱۵، ۱۶].

۳-۶-۲- مدل ایزوترمی فروندلیچ

مدل ایزوترمی فروندلیچ مدلی تجربی است. ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده و رابطه خطی آن به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

در این رابطه C_e غلظت تعادلی Pb(II) بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_e مقدار Pb(II) جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، K_F و $1/n$ ضرایب ثابت فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شود و به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ تعیین می‌شود. مقدار $1/n$ مشخصه‌ای از کیفیت و ظرفیت جاذب، یا سیستم جذب را ارائه می‌دهد. پارامتر n فاکتوری از ناهمگنی را نشان می‌دهد. اگر مقدار n برابر ۱ باشد جذب سطحی است، اگر کمتر از ۱ باشد به معنی این است که فرایند جذب بصورت شیمیایی است، اگر مقدار آن بیشتر از ۱ باشد جذب مطلوب یک فرایند فیزیکی است و اگر کمتر از صفر باشد ناهمگنی بیشتر سطح را نشان می‌دهد [۱۸]. نتایج مورد مطالعه شکل ۵-ب عدم همخوانی ایزوترم جذب با مدل ایزوترمی فروندلیچ را نشان داد.



شکل ۵- ایزوترم الف) لانگمیر ب) فروندلیچ برای جذب Pb(II) بر روی Fe₃O₄-NH₂

جدول ۴- ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب

مقدار	پارامتر	مدل‌های تعادلی جذب
۰/۲۸	K _L	
۱۶۹/۵۰	q _m	لانگمیر
۰/۹۹	R ²	
-۵/۱۷	K _F	
۰/۳۲	N	فروندلیچ
۰/۸۹	R ²	

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه آهن و آمین (Fe₃O₄-NH₂) به روش سالووترمال و گرفتینگ سنتز و به عنوان جاذب برای حذف فلزسنگین سرب از پساب ساختگی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دهنده‌ی توانایی بسیار بالای نانو ذرات مگنتیت عامل‌دار شده با گروه عاملی (APTES)، جهت جذب Pb(II) از محلول‌های آبی بود. داده‌های جذب با مدل ایزوترمی لانگمیر مطابقت بیشتری داشت و بیشینه ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت برای Pb(II)، ۱۶۹/۵ mg/g و ۹۱ درصد حذف Pb(II) را داشته است. هم‌چنین نتایج آزمایشات نشان داد بیشینه ظرفیت جذب و راندمان حذف Pb(II) در شرایط بهینه از قبیل (غلظت اولیه Pb(II) (۱۸۷ میلی‌گرم بر لیتر)، دما (۴۰ درجه سانتی‌گراد)، مقدار جاذب (۱/۵ g) و pH=۴/۹) به ترتیب ۱۳۳/۴۳ mg/g و ۹۶٪ به دست آمد. مطالعات سینتیکی جذب برآزش بسیار خوبی با هر سه مدل سینتیکی الویچ، شبه مرتبه دوم و شبه مرتبه اول دارد که با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با بیشترین مقدار R² نشان می‌دهد سرعت جذب بالا و به صورت شیمیایی می‌باشد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب Pb(II)، فرایند را گرماگیر و به صورت خودبخودی نشان می‌دهد. با استفاده از مدل RSM و ضریب همبستگی R²=۰/۹۸ بدست آمده، می‌توان نتیجه گرفت

که مدل دارای صحت بالایی در پیش بینی مقادیر دارد. به منظور بهبود خواص نانوذرات تولید شده و ایجاد گروه‌های عاملی مناسب جهت راندمان بیشتر و جذب بهتر یون‌های فلزی، سطح این نانوذرات مغناطیسی اصلاح گردید و می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و با راندمان بالا در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از پژوهشکده علوم محیطی دانشگاه شهید بهشتی و همچنین از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت‌های مالی در سال ۹۳ با کد ۶۸۶۷۴ انجام شده است به عمل آورند.

۶-مراجع

- [1] Xin, X., et al. *Chemical Engineering Journal*. 184 (2012) 132-140.
- [2] Tang, W.-W., et al. *Science of the Total Environment*. 468 (2014) 1014-1027.
- [3] Zhang, Z., et al. *Environmental Pollution*. 158 (2010) 514-519.
- [4] Ozmen, M., et al. *Desalination*. **254** (2010) 162-169.
- [5] Fu, F. and Q. Wang. *Journal of Environmental Management*. **92** (2011) 407-418.
- [6] Yamaura, M., et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **279** (2004) 210-217.
- [7] Borai, E., E. El-Sofany, and T. Morcos. *Adsorption*. **13** (2007) 95-104.
- [8] Gómez-Pastora, J., E. Bringas, and I. Ortiz. *Chemical Engineering Journal*. **256** (2014) 187-204.
- [9] Ahmadi, A., et al. *Journal of Geochemical Exploration*. **147** (2014) 151-158.
- [10] Singh, K.P., et al. *Journal of Hazardous Materials*. **186** (2011) 1462-1473.
- [11] Zhang, F., et al. *Microchemical Journal*. **98** (2011) 328-333.
- [12] Shahbazi, A., H. Younesi, and A. Badie. *Chemical Engineering Journal*. **168** (2011) 505-518.
- [13] Tan, Y., M. Chen, and Y. Hao. *Chemical Engineering Journal*. **191** (2012) 104-111.
- [14] Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 362-371.
- [15] Hao, Y.-M., C. Man, and Z.-B. Hu. *Journal of Hazardous Materials*. **184** (2010) 392-399.
- [16] Pang, Y., et al. *Chemical Engineering Journal*. **175** (2011) 222-227.
- [17] Huang, S.-H. and D.-H. Chen. *Journal of Hazardous Materials*. **163** (2009) 174-179.
- [18] Donat, R., et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. **286** (2005) 43-52