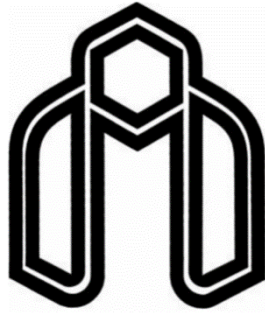


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش فرآوری مواد معدنی

استفاده از نانوکاتالیست مهندسی شده دی اکسید تیتانیوم
در حذف فلزات سمی و سنگین آرسنیک و جیوه از فاز محلول

دانشجو:

مرتضی پایداری دروئی

استاد راهنما:

دکتر محمد کارآموزیان

استاد مشاور:

مهندس زهره برومند

بهمن ماه ۱۳۹۹

تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش مرخدای را جل جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز رو شن، تابان و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان.

خالق آسمانها و زمین و هرآنچه در میان است، استاد اعلمی که به اذن او درهای علم ودانائی به روی انسان گشوده می شود.

خداوندا تو را شکر می گویم که فرصت و مجال آموختن را به من عطا فرمودی و مرا در مسیر کسب علم قراردادی و با بسیاری از انسان های فریخته و نخبه آشنا و محشور کردی تا با کمک و یاری ایشان با ابعاد علمی بیشتر و بهتری از زندگی پیرامون خود آشنا شوم، و جلوه های زیباتری از تو را درک کنم.

جا دارد از استاد گرامی جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان کمال تشکر و سپاسگذاری را بکنم به خاطر راهنمائی ها و حمایت های بی دریغشان، که اگر این طور نبود، انجام این پایان نامه بسیار مشکل می نمود.

همچنین از سرکار خانم مهندس زهره برومند به دلیل یاری و کمک بی دریغشان و زحمات بسیاری که بدون چشمداشت در جهت رشد و تعالی اینجانب و هموار کردن مسیر پژوهشی این پایان نامه به دوش کشیده اند کمال تشکر را داشته و قدردان ایشان باشم. برای این اساتید آرزوی سلامتی و موفقیت در مسیری که انتخاب کردند را دارم و امیدوارم همچون همیشه در فراز قله دانش و سپهر دانائی مانا و پاینده باشند.

تعهد نامه

اینجانب **مرتضی پایداری دروئی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع **استفاده از نانوکاتالیست مهندسی شده دی اکسید تیتانیوم در حذف فلزات سمی و سنگین آرسنیک و جیوه از فاز محلول** تحت راهنمایی دکتر محمد کارآموزیان و مهندس زهره برومند متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ:

امضا دانشجو:

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پژوهش به منظور حذف آرسنیک و جیوه از محیط‌های آبی، تست‌های اولیه جهت بهینه‌سازی آزمایشات براساس نانوذرات اسپینلی $MnFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4 - TiO_2$ و $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ، با غلظت و زمان ثابت، آرسنیک و جیوه که با روش هم‌رسوبی سنتز شده‌اند، انجام شد. از بین این سه نانوجاذب، نانو جاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ (کلسینه نشده) به‌عنوان نانوجاذب بهینه انتخاب گردید که با آنالیزهای EDS ، BET ، $FE - SEM$ ، XRD و DLS مشخصه‌یابی شد و مشخص شد که نانوجاذب مذکور، براساس نتایج آنالیز BET ، ابعادی در محدوده $127/6$ تا $617/6$ نانومتر دارند. و سطح ویژه آن $140/96 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. در این پژوهش pH بهینه براساس مطالعات پیشین و نمودار پوربه، برای هر دو عنصر آرسنیک و جیوه خنثی در نظر گرفته شد. حداکثر ظرفیت جذب، جاذب انتخابی $TiO_2 - MnFe_2O_4 - GO$ برای فلز جیوه با غلظت اولیه 500 mg/l ، $1623/33 \text{ mg/g}$ بدست آمد و برای عنصر آرسنیک با غلظت اولیه 100 mg/l ، $333/066 \text{ mg/g}$ بدست آمد. بر اساس مطالعات ایزوترم، نتایج حاصله از مدل لانگمویر پیروی کرد و مطالعات سینتیکی نیز، تبعیت از مدل شبه مرتبه دو را تأیید کرد. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد فرآیند جذب این عناصر، برای آرسنیک فرآیند گرمازا و جیوه طی یک فرآیند گرماگیر، جذب می‌شوند. بازیابی نهایی به ترتیب برای جیوه و آرسنیک $97/4$ و $99/92$ درصد بدست آمد.

واژگان کلیدی: جذب، فلزات سنگین، نانوذرات مغناطیسی، اسپینل‌های فریتی

فهرست مطالب

فصل اول کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ معرفی فصل‌های مقاله	۲
۳-۱ ضرورت تحقیق	۲
۴-۱ هدف تحقیق	۳
۵-۱ سئوالات تحقیق	۳
۶-۱ شیوه تحقیق	۴
۷-۱ فلزات سنگین	۴
۸-۱ نانوفناوری	۶
۸-۱-۱ تاریخچه نانوفناوری	۶
۸-۱-۲ نانوفناوری چیست؟	۶
۸-۳ طبقه‌بندی مواد نانو ساختار	۹
۹-۱ کاربرد نانوفناوری در فرآوری و محیط‌زیست	۱۱
۱۰-۱ سنتز نانوذرات	۱۲
۱۰-۱-۱ روش بالا به پائین	۱۳
۱۰-۱-۲ روش پائین به بالا	۱۳
۱۰-۱-۲-۱ سنتز به روش هم‌رسوبی	۱۵
۱۱-۱ آزمون‌های جذب	۱۶
۱۱-۱-۱ سینتیک جذب	۱۶
۱۱-۱-۱-۱ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول	۱۷
۱۱-۱-۱-۲ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم:	۱۸
۱۱-۱-۲ ایزوترم جذب	۱۸
۱۱-۱-۲-۱ ایزوترم لانگمویر	۱۹
۱۱-۱-۲-۲ ایزوترم فروندلیچ	۲۰
۱۱-۱-۳ ترمودینامیک جذب	۲۱
فصل دوم	۲۳
پیشینه تحقیق	۲۳
۲-۱ مقدمه	۲۴

۲-۲	پیشینه پژوهش	۲۴
۳-۲	جمع بندی	۳۴
فصل سوم		۳۵
مواد، تجهیزات و روش تحقیق		۳۵
۳-۱	مقدمه	۳۶
۳-۲	کلیات	۳۶
۳-۳	تجهیزات و مواد شیمیائی	۳۸
۱-۳-۳	انکوباتور لرزان	۳۸
۲-۳-۳	دستگاه یونزدای آب	۳۹
۴-۳-۳	دستگاه پراکنش نوری دینامیک <i>DLS</i>	۴۱
۵-۳-۳	دستگاه اندازه گیری <i>pH</i>	۴۱
۶-۳-۳	دستگاه اندازه گیری سطح مخصوص <i>BET</i>	۴۲
۷-۳-۳	دستگاه فراصوت (اولتراسونیک)	۴۲
۸-۳-۳	فلئورسانس اتمیک <i>AFS</i>	۴۳
۱۳-۳-۳	میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی <i>FE_SEM</i> ^۱	۴۳
۱۴-۳-۳	مواد شیمیائی	۴۵
۴-۳	سنتز نانوذرات	۴۶
۱-۴-۳	سنتز نانوذرات اسپینلی <i>MnFe2O4</i>	۴۶
۲-۴-۳	دی اکسید تیتانیوم <i>TiO2</i>	۴۷
۳-۴-۳	سنتز <i>MnFe2O2 - TiO2</i>	۴۸
۴-۴-۳	سنتز گرافن اکساید	۴۹
۵-۴-۳	سنتز <i>MnFe2O4 - GO</i>	۵۰
۶-۴-۳	سنتز <i>MnFe2O4 - TiO2 - GO</i> نانوذره هسته دو لایه ای	۵۰
۵-۳	آزمون های جذب	۵۱
۲-۵-۳	سینتیک جذب	۵۱
۳-۵-۳	ایزوترم جذب	۵۱
۴-۵-۳	ترمودینامیک جذب	۵۱
فصل چهارم		۵۳
نتایج و بحث		۵۳

۵۴	۴-۱ مقدمه
۵۴	۲-۴ نتایج
۵۴	۱-۲-۴ نتایج XRD
۵۶	۲-۲-۴ نتایج $FE - SEM$
۵۶	۱-۲-۲-۴ نانوذرات $MnFe2O4$
۵۷	۲-۲-۲-۴ نانوذرات $MnFe2O4 - TiO2$
۵۸	۴-۲-۲-۴ نانوذره $MnFe2O4 - TiO2 - GO$
۵۹	۴-۲-۴ آنالیز BET
۶۰	۶-۲-۴ آنالیز ZPC
۶۱	۳-۴ آزمون‌های جذب
۶۱	۱-۳-۴ تعیین pH بهینه
۶۵	۲-۳-۴ آزمون‌های سینتیک جذب
۶۶	۱-۲-۳-۴ سینتیک جذب جیوه توسط نانوجاذب $MnFe2O4 - TiO2 - GO$
۶۷	۲-۲-۳-۴ بررسی سینتیک جذب آرسنیک توسط $MnFe2O4 - TiO2 - GO$
۶۹	۱-۳-۳-۴ ایزوترم جذب جیوه توسط نانوجاذب‌ها
۷۱	۲-۳-۳-۴ ایزوترم جذب آرسنیک توسط $MnFe2O4 - TiO2 - GO$
۷۲	۴-۳-۴ ترمودینامیک جذب
۷۳	۱-۴-۳-۴ ترمودینامیک جذب جیوه توسط جاذب $MnFe2O4 - TiO2 - GO$
۷۷	فصل پنجم
۷۷	نتیجه‌گیری
۷۸	۱-۵ مقدمه
۷۸	۲-۵ نتیجه‌گیری
۷۹	منابع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: تصویری از رابطه بین قطر زمین و توپ فوتبال و هم چنین بین توپ فوتبال و فولرین	۷
شکل ۱-۲: تصویری از چند ماده در محدوده میلی متر تا نانومتر	۸
شکل ۱-۳: افزایش مساحت سطح در مقیاس نانو	۹
شکل ۱-۴: طبقه بندی نانومواد بر اساس ابعاد	۱۰
شکل ۱-۵: شماتیکی از اسپینل‌های فریتی	۱۲
شکل ۱-۶: استفاده از دو روش پائین به بالا و بالا به پائین در دهه‌های مختلف	۱۳
شکل ۱-۷: نمودار لامر	۱۶
شکل ۱-۲: گزارش کفنی و همکارانش در مورد تعداد مقالات چاپ شده از اسپینل‌ها در سال‌های گذشته و همچنین طبقه‌بندی آن‌ها بر اساس میزان کاربرد	۲۶
شکل ۲-۲: تصویر <i>SEM</i> (سمت راست) و <i>TEM</i> (سمت چپ) نانوميله های مگنتیتی سنتز شده به روش الکتروشیمیائی	۲۷
شکل ۲-۳: ساختار مکعبی بلور منگنز و سطوح منگنز و آهن	۲۸
شکل ۲-۴: تصویر <i>TEM</i> و <i>FR - TEM</i> نانوجاذب های Fe_3O_4 با پوشش اسید آسکوربیک	۲۹
شکل ۲-۵: تصاویر <i>TEM</i> <i>a MnFe_2O_4</i> ، <i>b CoFe_2O_4</i> و <i>c Fe_3O_4</i>	۳۰
شکل ۲-۶: نمودار <i>VSM</i> نانوجاذب های <i>MnFe_2O_4</i> ، <i>CoFe_2O_4</i> و <i>Fe_3O_4</i>	۳۱
شکل ۳-۱: انکوباتور لرزان شرکت <i>Fine Tech</i> مدل <i>SKIR_601</i>	۳۸
شکل ۳-۲: دستگاه یون زدای آب <i>Elix</i> ساخت شرکت <i>Merck Millipore</i>	۳۹
شکل ۳-۳: دستگاه <i>XRD</i> مدل <i>EQUINOX 3000</i> شرکت <i>Inel</i>	۴۰
شکل ۳-۴: دستگاه <i>ZetaSizer ZEN3600</i> شرکت <i>Malvern</i>	۴۱
شکل ۳-۵: دستگاه <i>pH</i> متر مدل ۸۲۷ شرکت <i>Metrohm</i>	۴۱
شکل ۳-۶: دستگاه <i>BET</i> مدل <i>BELSORP_mini II</i> شرکت <i>Microtrac</i>	۴۲
شکل ۳-۷: دستگاه اولتراسونیک <i>LABORETTE 17</i> شرکت <i>Fritsch</i>	۴۲
شکل ۳-۸: دستگاه طیف‌سنج فلئورسانس اتمی <i>AA240FS</i> شرکت <i>Agilent</i>	۴۳
شکل ۳-۹: دستگاه <i>FE_SEM</i> مدل <i>MIRA 3</i> شرکت <i>TESCAN</i>	۴۴
عکس ۳-۱۰: سنتز و چگونگی جداسازی نانوذرات اسپینلی منگنز آهن	۴۶
عکس ۳-۱۱: سنتز نانوذره $MnFe_2O_4-TiO_2$ به روش هم‌رسوبی (سل-ژل)	۴۹
شکل ۴-۱: الگوی <i>XRD</i> گرافن اکساید	۵۴

- شکل ۴-۲: تصاویر $FE - SEM$ نانوذرات $MnFe_2O_4$ ۵۶
- شکل ۴-۳: تصاویر $FE - SEM$ نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$ ۵۷
- شکل ۴-۴: تصاویر $FE - SEM$ نانوذره $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ۵۸
- شکل ۴-۵: تغییرات پتانسیل زتا نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ۶۰
- شکل ۴-۶: نمودار تعادلی $Eh - pH$ آرسنیک و جیوه. [۱۲] ۶۱
- شکل ۴-۷: نانوجاذب‌های سنتز شده براساس میزان دی‌اکسیدتیتانیوم ۶۳

فهرست نمودار

صفحه	عنوان
نمودار ۴-۱:	طیف پراش پرتو ایکس XRD (a) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خالص وارد کوره شده (b) نانواسپینل منگنز آهن (c) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آلائیده و منگنز آهن و گرافن اکساید. ۵۵
نمودار ۴-۲:	آنالیز EDS نانوذرات $MnFe_2O_4$ ۵۷
نمودار ۴-۳:	آنالیز EDS نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$ ۵۸
نمودار ۴-۴:	آنالیز EDS نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ۵۹
نمودار ۴-۵:	تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب و درصد بازیابی برای عنصر جیوه ۶۲
نمودار ۴-۶:	تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس درصد جذب برای عنصر آرسنیک ۶۳
نمودار ۴-۷:	تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب نانوذرات متفاوت ۶۴
نمودار ۴-۸:	تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب و حذف جیوه با غلظت اولیه ۵۰۰ mgL، مقدار جاذب ۰/۳ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۵-۱۲۰ min، دما: ۲۹۸ K ۶۵
نمودار ۴-۹:	بررسی مدل های سینتیکی و تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب جیوه با غلظت اولیه ۵۰۰ mgL، مقدار جاذب ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۵-۱۲۰ min، دما: ۲۹۸ K ۶۶
نمودار ۴-۱۰:	تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب آرسنیک با غلظت اولیه ۱۰۰ mgL، مقدار جاذب ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۵-۱۲۰ min، دما: ۲۹۸ K ۶۷
نمودار ۴-۱۱:	تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب و حذف آرسنیک توسط نانوجاذب و مدل های سینتیکی $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ، غلظت اولیه ۵۰۰ mgL، مقدار جاذب: ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۵-۱۲۰ min، دما: ۲۹۸ K ۶۸
نمودار ۴-۱۲:	ایزوترم تعادلی جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ غلظت های اولیه ۵۰-۵۰۰ mgL، مقدار جاذب: ۰/۳ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۶۰ min، دما: ۲۹۸ K ۷۰
نمودار ۴-۱۳:	ایزوترم تعادلی آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ؛ غلظت های اولیه ۱۰۰ mgL، مقدار جاذب: ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۶۰ min، دما: ۲۹۸ K ۷۱
نمودار ۴-۱۴:	تأثیر دما بر میزان جذب جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ؛ غلظت اولیه ۵۰۰ mgL، مقدار جاذب: ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۶۰ min، دما: ۳۱۳-۳۳۳ K ۷۳
نمودار ۴-۱۵:	تأثیر دما بر میزان جذب آرسنیک توسط نانوجاذب $GO - MnFe_2O_4 - TiO_2$ ؛ غلظت اولیه ۱۰۰ mgL، مقدار جاذب: ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۶۰ min، دما: ۳۱۳-۳۳۳ K ۷۴
نمودار ۴-۱۶:	تأثیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ؛ مقدار جاذب: ۰/۲ gL، حجم محلول: ۱۰۰ mL، زمان: ۳۰ min، دما: ۳۱۳-۳۳۳ K ۷۴

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۵۶	جدول ۴-۱: جدول تخمین ابعاد نانوذرات با استفاده از معادله شرر
۶۰	جدول ۴-۲: آنالیز BET نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ بصورت آون و کوره
۶۲	جدول ۴-۳: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب و درصد بازیابی برای عنصر جیوه
۶۴	جدول ۴-۴: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب و درصد بازیابی برای عنصر آرسنیک
۵۰۰	جدول ۴-۵: بررسی های سینتیکی جذب جیوه توسط $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ و غلظت اولیه
۶۷	mgL
۱۰۰	جدول ۴-۶: بررسی های سینتیکی جذب آرسنیک توسط $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ و غلظت اولیه
۶۸	mgL
۷۰	جدول ۴-۷: ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$
۷۲	جدول ۴-۸: ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$
$MnFe_2O_4 -$	جدول (۴-۹): نتایج آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس حذف جیوه توسط نانو جاذب
۷۳	$TiO_2 - GO$
$MnFe_2O_4 -$	جدول (۴-۱۰): نتایج آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس حذف آرسنیک توسط نانو جاذب
۷۵	$TiO_2 - GO$

۱-۱ مقدمه

در این فصل با توجه به اهداف پژوهش، به تعریف فلزات سنگین و یادآوری اثرات زیان‌بار قرار گرفتن در معرض آن‌ها برای مدت‌های طولانی پرداخته و بعد از آن نیز به بررسی تاریخچه نانوفناوری و کاربرد آن در فرآوری و محیط‌زیست که در واقع حذف این عناصر سنگین با استفاده از نانوجاذب‌ها می‌باشد، پرداخته خواهد شد. در ادامه، پس از بیان روش‌های سنتز نانوذرات، ساده‌ترین و پرکاربردترین روش سنتز نانوذرات مغناطیسی یعنی هم‌رسوبی تشریح خواهد شد و در آخرین مرحله نیز دلایل بررسی آزمون‌های سینتک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب به اختصار گفته می‌شود.

۲-۱ معرفی فصل‌های مقاله

در فصل نخست به بیان کلیات و ضرورت، هدف تحقیق و سوالات مربوطه پرداخته و پس از آن مفاهیم مطرح می‌شود. در فصل دوم نیز پیشینه پژوهش و مهم‌ترین مقالاتی که در زمینه‌های مرتبط با پژوهش حاضر منتشر شده است را مورد مطالعه قرار داده و در فصل سوم به معرفی آزمایش‌های صورت گرفته، تجهیزات بکاررفته و مواد شیمیایی مورد استفاده پرداخته و توضیح مختصری در مورد هر کدام داده می‌شود. در فصل چهارم به بررسی نتایج حاصل از آزمایشات پرداخته و کلیه فرایندهای بکاررفته مورد تحلیل قرار می‌گیرند. در فصل آخر نیز به بحث در مورد نتایج و جمع‌بندی داده‌ها پرداخته خواهد شد.

۳-۱ ضرورت تحقیق

با پیشرفت صنایع در دهه‌های اخیر و ورود آلاینده‌هایی با منشا صنعتی به محیط‌زیست مانند نشر پساب‌های صنعتی در آب دریاها و یا نفوذ به زیر سطح ایستائی زمین، آلوده کردن آب‌های زیرزمینی به مقدار زیادی افزایش یافته که این امر به عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی به شمار می‌آید. در این بین میزان آلودگی فلزات سنگین و مقدار ورود آن‌ها به محیط‌زیست بسیار بیشتر از مقادیری است که بوسیله فرایندهای طبیعی، پالایش و جداسازی شوند، به همین خاطر، انباشت قابل ملاحظه‌ای از فلزات سنگین را در محیط‌زیست به دنبال داشته است. فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی هستند و میل به تجمع در بدن موجودات زنده و اثر سمی و سرطان‌زایی دارند [۱]. حضور بیش از حد مجاز این عناصر باعث بروز برخی بیماری‌ها مانند مشکلات تنفسی، آسیب کبدی، نارسائی کلیه، خونریزی دستگاه گوارش، سرطان و ... غیره است [۲]. صنایع در کشورهای در حال توسعه، به سرعت وارد شد و همراه خود آلودگی‌هایی آورد، در نتیجه این کشورها فرصت کافی برای رفع آلودگی نداشتن، در صورتی که در کشورهای توسعه‌یافته، ایجاد و پیشرفت صنایع به آرامی شکل گرفت و به مسیر خود ادامه داد، به همین دلیل همگام با ایجاد و توسعه صنایع، برنامه‌های سازگار با محیط‌زیست را برای رفع یا کمتر کردن آلودگی ناشی از آلاینده‌ها، بخصوص فلزات

سنگین در پیش گرفتند. در حال حاضر یکی از مهم‌ترین اهداف محققین و متولیان و طرفداران محیط‌زیست حذف مواد سمی و خطرناک از محیط‌زیست است.

۴-۱ هدف تحقیق

حذف فلزات سنگین به روش‌های مختلفی از جمله: ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، تبادل یونی، فیلتراسیون، کوآگولاسیون، تبخیر و جذب امکان‌پذیر است و شاید بتوان گفت از بین روش‌های بالا؛ روش جذب نسبت به سایر روش‌ها کم‌هزینه‌تر، ساده‌تر و کارآمدتر است و در حال حاضر جاذب‌های گوناگونی مانند کانی‌های رسی، زئولیت‌ها، کیلیت‌ها و ... برای این روش وجود دارد. اما گرچه این جاذب‌ها می‌توانند فلزات را از پساب‌ها حذف کنند ولی ظرفیت جذب و کارایی خیلی بالایی ندارند. بنابراین ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت بالا و هزینه کم، به گونه‌ای که جداسازی آلاینده‌ها از آن سریع باشد و این جاذب‌ها قابلیت استفاده مجدد داشته باشند ضروری به نظر می‌رسد، نانو فناوری این امکان را به راحتی به وجود آورده است. در حال حاضر با پیشرفت فناوری نانو، دانشمندان توانسته‌اند جاذب‌های گوناگونی بسازند، دسته‌ای از این جاذب‌ها نانوذرات مغناطیسی می‌باشند و از آنجا که این مواد خاصیت مغناطیسی دارند، پس از جذب آلاینده‌ها از پساب بر راحتی قابل جمع‌آوری بوده و مشکلاتی اعم از هزینه زیاد فیلترینگ و ایجاد لجن و ... ندارند. در این پژوهش نیز سعی شده تا با مطالعه دقیق به سنتز و مشخصه‌یابی گونه‌ای از این نانوذرات مغناطیسی پرداخته و در نهایت، جذب و حذف فلزات سنگین آرسنیک و جیوه توسط آن‌ها بررسی شود.

۵-۱ سئوالات تحقیق

مهم‌ترین سئوالات تحقیق عبارتند از:

- ۱- نانوذرات حاصل چه ابعاد و ترکیب شیمیایی دارند؟
- ۲- نانوذرات منتخب دارای چه مشخصات مغناطیسی هستند؟
- ۳- pH بهینه جذب برای هر فلز چه میزان بوده و به چه عواملی بستگی دارد؟
- ۴- ایزوترم جذب برای هر فلز و جاذب از چه مدلی پیروی می‌کند؟
- ۵- سینتیک جذب چه شرایطی داشته و از چه مدلی پیروی می‌کند؟
- ۶- دما چه تاثیری بر ظرفیت جذب دارد؟
- ۷- ترمودینامیک جذب چگونه بوده و فرآیند، خودبه‌خودی بوده یا غیر خودبه‌خودی است؟
- ۸- رفتار نانوذرات در بازیابی فلزات چه میزان بوده است؟

۶-۱ شیوه تحقیق

با توجه به نوین بودن فناوری نانو و پیشرفت‌های روزافزون آن، در پژوهش حاضر سعی شده از معتبرترین منابع و مقالات منتشر شده در سال‌های اخیر استفاده شود تا دید جامع و کاملی حاصل گردد. روش اصلی پژوهش نیز بر مبنای مطالعات آزمایشگاهی بوده؛ که نتایج حاصل مورد آزمون و خطایابی قرار گرفته و در نهایت دقیق‌ترین داده‌ها استفاده شدند. همچنین جهت صحت نتایج در کلیه موارد، مقایسه‌ای با سایر پژوهش‌های معتبر صورت گرفته تا اعتبار تحقیق افزایش یابد. البته به دلیل تجربی بودن کلیه آزمایش‌ها نمی‌توان وجود خطا در آن‌ها را نادیده گرفت. روش‌های آزمایشگاهی و تجهیزات به کار رفته نیز به طور کامل در فصل سوم توضیح داده شده است.

۷-۱ فلزات سنگین

در سه دهه اخیر اصطلاح "فلزات سنگین" بسیار به کار رفته است. اگر چه این اصطلاح نادقیق و مبهم بوده و زمینه علمی مناسبی ندارد و بیشتر بر مبنای خطر سمیت و آسیب‌زائی فلزات سنگین بکار گرفته شده است [۳]. اما معمولاً برای گروهی از فلزات و شبه فلزات استفاده می‌شود که پتانسیل ایجاد آلودگی و مسمومیت دارند. تاکنون دسته‌بندی‌های مختلفی معرفی شده است که اغلب با یکدیگر متفاوت بوده، سمیت و آلودگی فلزات سنگین به چند دلیل بسیار اهمیت دارد [۴].

- ۱- این آلودگی‌ها تجزیه‌ناپذیر بوده و برای مدت‌های طولانی می‌توانند در طبیعت باقی بمانند.
- ۲- برخی از این فلزات با گذر زمان، تغییر ظرفیت (عدد اکسایش) داده و به گونه‌ای دیگر از همان فلز اما به سمیت بسیار بالاتر تبدیل می‌شوند؛ مانند جیوه.
- ۳- ورود این فلزات به زنجیره غذایی می‌تواند آسیب‌های فراوانی به سلامتی انسان و سایر موجودات زنده وارد نماید.
- ۴- برخی از این فلزات امکان حذف از محیط را نداشته و فقط می‌توان با تغییر ظرفیت، سبب کاهش آلودگی‌شان شد.

۵- سمیت فلزات سنگین در غلظت‌های بسیار پائین و در محدوده 10^{-1} تا 10^{-1} mg/L اتفاق افتاده و در مورد برخی از آن‌ها مانند آرسنیک غلظت بحرانی $0.01 mg/L$ است.

در یک تعریف ساده و پرکاربرد به گروهی از عناصر با وزن اتمی بین $63/5$ تا $200/6 g/mol$ و همچنین با دانسیته ۵ برابر بیشتر از دانسیته آب (بیشتر از $5 g/cm^3$) فلزات سنگین گفته می‌شود [۳].

آرسنیک با عدد اتمی ۳۳ و وزن اتمی $74/92 g/mol$ و دانسیته $5/72 g/cm^3$ یک شبه فلز است که در گروه VA جدول تناوبی قرار دارد. این شبه فلز ۵۳ امین عنصر فراوان پوخته زمین، ۲۰ امین عنصر کمیاب، ۱۲ امین عنصر در بدن انسان و ۱۴ امین عنصر در آب دریا است و کاربردهایی در صنایع، کشاورزی و پزشکی

دارد. این عنصر در نیمه‌های، رنگ دانه‌ها، ظروف شیشه‌ای، در آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، در مواد نگه‌دارنده چوب و ... کاربرد دارد [۵].

گونه‌های آرسنیک در سه وضعیت اکسایشی صفر (آرسنیک فلزی)، $+۳$ (آرسنیت)، $+۵$ (آرسنات) که آرسنیت و آرسنات گونه‌های غالب در محیط‌های آبی هستند، وجود دارد و این دو گونه به ترتیب بیشتر در محیط‌های غیرهوازی کاهشی و هوازی اکسایشی قرار دارند که آرسنیت بسیار سمی‌تر، محلول‌تر و تحریک‌پذیرتر از آرسنات می‌باشد [۵].

طبق گزارش‌های سازمان بین‌المللی پژوهش بر روی سرطان^۱، آرسنیک در گروه A مواد سرطان‌زا قرار دارد و قرارگرفتن در مدت طولانی در معرض آرسنیک موجب بیماری‌های پوستی، گوارشی، عصبی و حتی سرطان‌هایی مانند سرطان پوست، ریه، کلیه، مثانه و کبد می‌شود و این دلایل باعث می‌شود که سازمان سلامت جهانی^۲ و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۳ بالاترین حد مجاز آرسنیک در آب‌های آشامیدنی را از $10 \mu g/L$ به $50 \mu g/L$ کاهش دهند [۶].

عنصر جیوه (سیماب) با عدد اتمی ۸۰ و وزن اتمی $200.59 g/mol$ و دانسیته $13.534 g/cm^3$ یک فلز سنگین از گروه D جدول تناوبی است، جیوه در زبان فارسی به معنی زنده و در زبان‌های دیگر نیز با نام‌های نقره زنده یا *Hydrargyrum* نقره آگون هم شناخته می‌شود در یونانی "*Hydr*" به معنی آب و "*Argyros*" به معنی نقره است و یکی از دو فلزی است که در شرایط استاندارد دما و فشار مایع است (فلز دیگر برم می‌باشد) و در صنایع گوناگونی مانند صنایع الکتریکی، الکترونیکی، شیمیایی، دندان‌پزشکی، دارویی، تهیه مغمه، انواع آفت‌کش‌ها و ... کاربردهای فراوانی دارد. این فلز در غلظت‌های کم مانند شبه فلز آرسنیک برای سلامتی انسان و موجودات زنده و محیط‌زیست مضر و خطرناک است. شروع نشانه‌های مسمومیت پس از مواجهه فیزیکی و استنشاقی، بستگی به ذرات معلق هوایی جیوه و مدت زمان مواجهه دارد؛ به طور مثال تماس زیاد با بخار گرم‌شده جیوه، سبب ایجاد نشانه‌ها در چند ساعت می‌شود، در صورت مواجهه مداوم با دوز کم، سبب شروع نشانه‌ها پس از ماه‌ها می‌شود، مسمومیت حاصل از جیوه در صورت حاد بودن باعث اختلالات گوارشی در روده و کاهش فعالیت‌های کلیه، و به حالت مزمن باعث ضعف اعصاب مرکزی می‌شود؛ سایر عوارض مسمومیت مزمن توسط جیوه، تحریک‌پذیری، لرزش بدن، اشکال در تکلم و ازدیاد بزاق را شامل می‌شود. بنابراین، حذف غلظت‌های بالای فلز جیوه از محیط‌های آبی نیز همانند سایر فلزات سنگین ضروری و حائز اهمیت می‌باشد و بنا به دلایل گفته شده در بالا، سازمان سلامت جهانی با حساسیت بیشتری حد مجاز جیوه در آب آشامیدنی را $0.01 mg/L$ اعلام کرده است [۷].

^۱International Agency Research on Cancer (IARC)

^۲World Health Organization (WHO)

^۳U.S. Environment Protection Agency (US EPA)

۸-۱ نانوفناوری

نانوفناوری امکان کنترل ویژگی مواد و یا ایجاد خواص جدیدی در آن‌ها را مهیا کرده که این امر پتانسیل اقتصادی زیادی داشته و صدها محصول تجاری را به خود اختصاص داده است که محدوده وسیعی از صنعت پوشاک تا ابزار پزشکی و تجهیزات را در بر می‌گیرد [۸]. تمایل به تحقیق و تجارت در فناوری در سال‌های اخیر رو به گسترش بوده و سال ۲۰۰۵ میلادی حدود ۹ میلیارد دلار سرمایه‌گذاری در بخش‌های خصوصی و دولتی اختصاص داده شده و تاکنون نیز به میزان قابل توجهی افزایش یافته است [۸].

نیاز جهانی برای مواد، تجهیزات و ابزارهای بر پایه نانوفناوری در سال ۲۰۰۸ به ۲۸/۷ میلیارد دلار رسیده و با متوسط رشد سالانه ۳۰/۶ درصد، به یک بازار یک تریلیون دلاری در سال ۲۰۱۵ تبدیل شده است [۸]. خواص ویژه مواد نانو ساختار باعث شده تا این فناوری در کارهای فرآوری و محیط‌زیست نیز کاربردهای فراوانی داشته باشند. در ادامه، پس از بررسی تاریخچه، تعاریف و طبقه‌بندی مواد نانو ساختار، کاربرد آن‌ها در فرآوری و محیط‌زیست مفصل‌تر بازگو خواهد شد.

۸-۱-۱ تاریخچه نانوفناوری

اولین بار در سال ۱۹۵۹ ریچارد فایمن^۱ فیزیکدان آمریکایی در همایش انجمن فیزیک آمریکا^۲ مفاهیم علم نانو را معرفی کرد، در ادامه در سال ۱۹۷۴ دانشمند ژاپنی نوریوتانیگوچی^۳ از واژه فناوری نانو به معنای یک مهندسی دقیق در محدوده یک میکرون و کم‌تر از آن استفاده کرد و در اواسط دهه ۱۹۸۰ اریک درکسلر^۴ با انتشار کتاب خودش به نام "موتورهای خلقت"^۵ نانوفناوری را در اختیار عموم قرار داد [۹].

۸-۱-۲ نانوفناوری چیست؟

پیشوند نانو از یک کلمه یونانی به معنای کوتوله گرفته شده و یک نانو به معنی یک میلیاردم متر یا 10^{-9} متر می‌باشد و بدین ترتیب نانومواد به موادی گفته می‌شود که اندازه حداقل یک بعد آن کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. اما نانوفناوری توسط آکادمی مهندسی انگلستان به این صورت تعریف شده است که به معنای مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی یعنی جایی که خواص مواد به طور قابل توجهی از مقیاس‌های بزرگ‌تر متفاوت است، می‌باشد [۹].

^۱ Richard P. Feynman

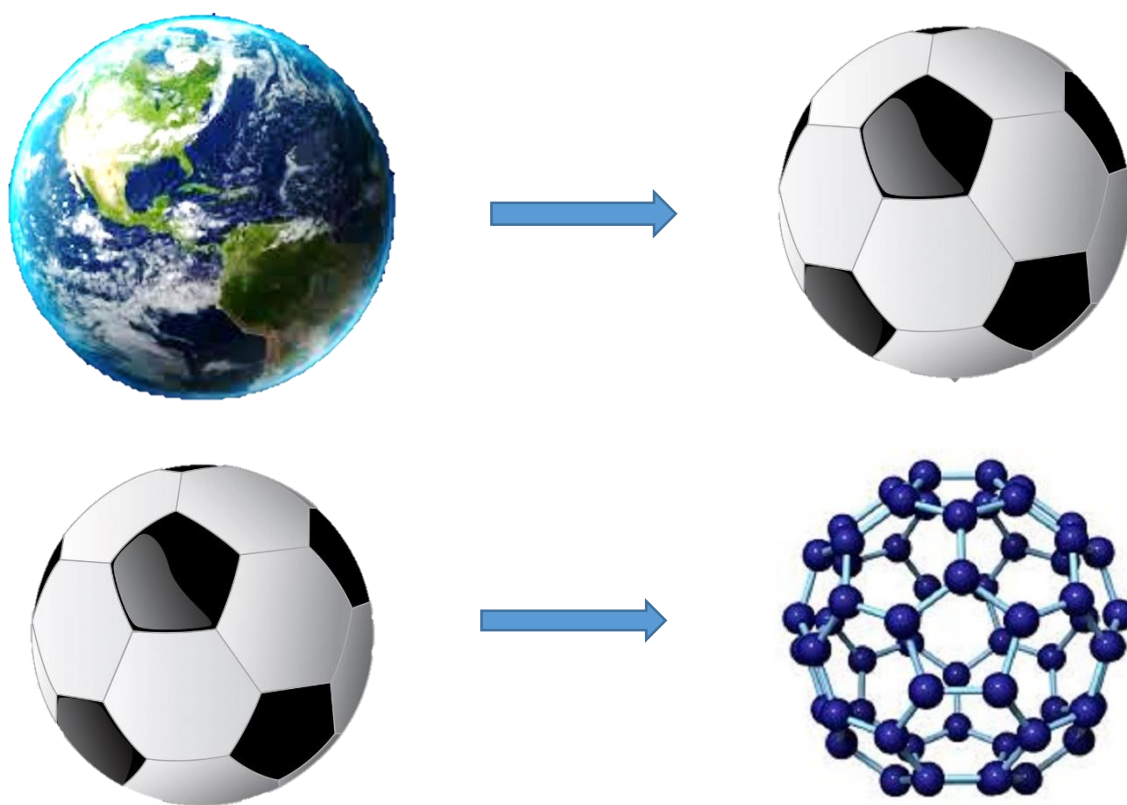
^۲ American Physical Society

^۳ Norio Taniguchi

^۴ Eric Drexler

^۵ Engines of Creation

وب سایت ناسا^۱ تعریف دیگری از نانوفناوری به این صورت ارائه کرده است که نانوفناوری به معنای خلق مواد، دستگاه‌ها و سیستم‌های کاربردی با کنترل ماده در مقیاس نانومتری (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) و بهره‌برداری از پدیده‌ها و خواص جدید در مقیاس طولی می‌باشد [۹]. فرهنگ لغت انگلیسی آکسفورد^۲ نیز نانوفناوری را "یک فناوری در مقیاس اتمی با در نظر گرفتن ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر" معرفی می‌کند [۹]. برای مقایسه و درک از مقیاس نانومتری باید گفت همان‌طور که در شکل ۱-۱ می‌بینید، نسبت بین یک توپ فوتبال با کره زمین با نسبت بین توپ فوتبال با یک کره متشکل از ۶۰ اتم کربن با نام فولرین^۳ برابر است به این صورت که زمین ۱۰۰ میلیون بار بزرگتر از توپ فوتبال و توپ فوتبال نیز ۱۰۰ میلیون بار بزرگتر از فولرین می‌باشد [۱۰].



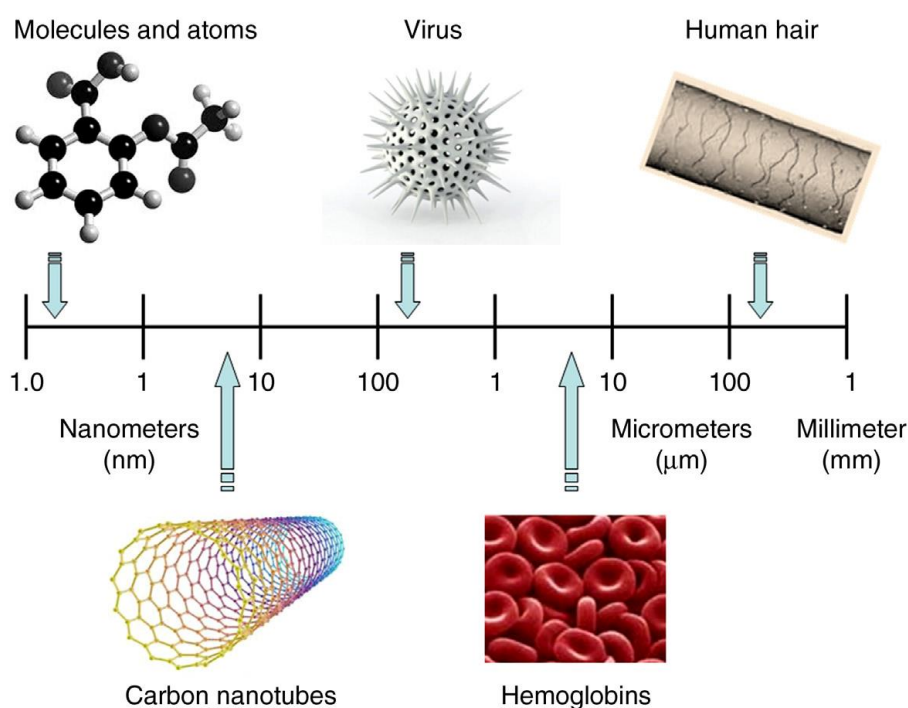
شکل ۱-۱: تصویری از رابطه بین قطر زمین و توپ فوتبال و هم چنین بین توپ فوتبال و فولرین

مثال‌های متعدد دیگری نیز می‌توان برای درک مقیاس نانو بیان کرد. شکل ۱-۲ مواد نانومتری را با هم مقایسه می‌کند. همان‌طور که می‌بینید، یک تار موی انسان ۱۰۰/۰۰۰ نانومتر پهنا و یک سلول قرمز خونی ۷/۰۰۰ نانومتر قطر و یک ویروس اندازه‌ای بین ۴۵ تا ۲۰۰ نانومتر دارد و در مقیاس اتمی فاصله بین اتم‌های کربن و فاصله بین اتم‌ها در یک مولکول بین ۰/۱۲ تا ۰/۱۵ نانومتر می‌باشد [۱۰].

^۱NASA

^۲Oxford English Dictionary

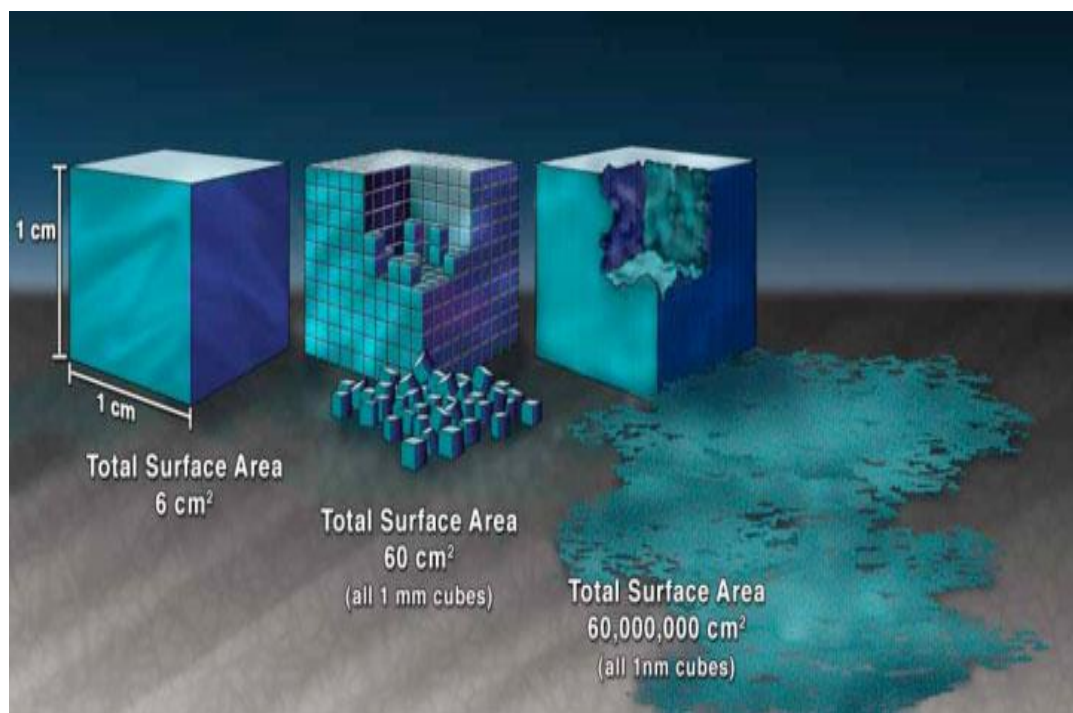
^۳Fullerene



شکل ۱-۲: تصویری از چند ماده در محدوده میلی متر تا نانومتر

مهم‌ترین پدیده‌ای که در ابعاد نانومتری اتفاق می‌افتد، تغییرات کوانتومی و تغییرات فیزیکی است که مورد اول در این بحث نمی‌گنجد، اما در مورد تغییرات فیزیکی مهم‌ترین عامل، افزایش قابل توجه مساحت سطح است. در واقع هر چه نسبت مساحت سطح به جرم (یا حجم) در یک ماده افزایش یابد، مقدار بیشتری از آن ماده می‌تواند در تماس با مواد دیگر قرار گرفته و به طور کامل آن را احاطه کند، که منجر به افزایش واکنش‌پذیری خواهد شد [۱۱].

مثال ساده‌ای از این مورد در شکل ۱-۳ ارائه شده است. یک مکعب به ابعاد یک سانتی‌متر، مساحت سطحی برابر شش سانتی‌متر مربع دارد؛ اما چنانچه آن را به مکعب‌هایی با ابعاد یک میلی‌متر تقسیم کنند، شامل ۱۰۰۰ مکعب با مساحت سطح شش میلی‌متر مربع شده، که در مجموع مساحت سطحی برابر با ۶۰ سانتی‌متر مربع خواهد شد و حال اگر آن مکعب به مکعب‌هایی با ابعاد یک نانومتر تقسیم شود، مساحت سطحش برابر با ۶۰/۰۰۰/۰۰۰ سانتی‌متر مربع می‌شود که افزایش قابل توجهی است [۱۱].



شکل ۱-۳: افزایش مساحت سطح در مقیاس نانومتر

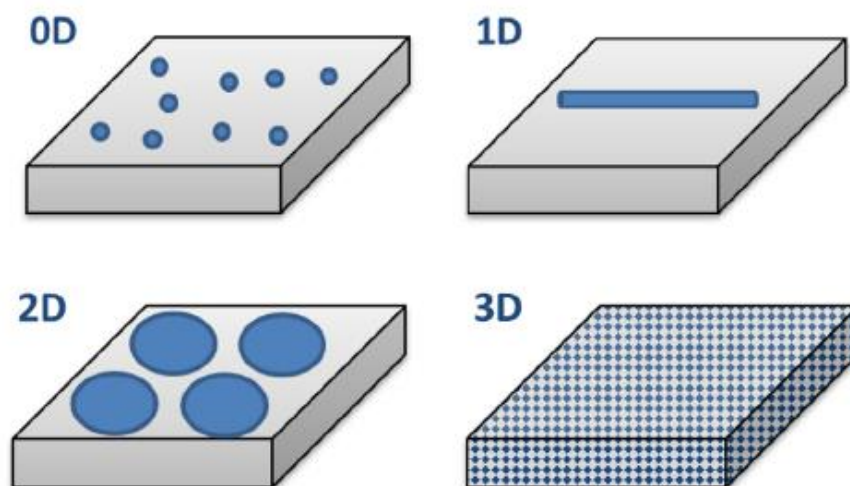
۳-۸-۱ طبقه‌بندی مواد نانوساختار

در دو دهه گذشته صدها مواد نانوساختار تولید شده‌اند که طبقه‌بندی آن‌ها امری ضروری می‌باشد. هر ماده‌ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است و مواد نانوساختار در فناوری نانو به موادی گفته می‌شود که ساختمان آن‌ها حداقل در یک بعد دارای ابعادی در محدوده نانو باشد. اولین طبقه‌بندی مواد نانوساختار در سال ۱۹۹۵ توسط گلیتر^۱ ارائه شد و در ادامه در سال ۲۰۰۰ اسکروخود^۲ طبقه‌بندی دیگری معرفی کرد اما هر دو طبقه‌بندی ناقص بودند و بسیاری از مواد مانند فولرین‌ها و نانولوله‌ها در این طبقه‌بندی قرار نداشتند تا اینکه پوکروپیونی^۳ و اسکروخود مواد نانوساختار را بر اساس ساختارهای $3D$ و $2D$ ، $1D$ و $0D$ که به صورت شماتیک در شکل ۱-۴ نشان داده شده‌اند، طبقه‌بندی کردند [۱۲-۱۳].

^۱Gleiter

^۲Skorokhod

^۳Pokropivny



شکل ۱-۴: طبقه‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد

بر اساس این طبقه‌بندی نانوموادى که هر سه بعد آن‌ها در محدوده نانومتری ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد، نانومواد صفر بعدی (0D) گفته شده و شامل انواع نقاط کوانتومی، نانوذرات هسته-پوسته، نانوکره‌ها و حوزه‌های توخالی مانند فولرین‌ها و ... می‌شوند. این مواد کاربردهای فراوانی در وسایل الکترونی مانند دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی، لیزرها و ... دارند [۱۲].

مواد نانوساختار یک بعدی (1D) که دو بعد آن‌ها در محدوده نانومتری و یک بعد آن‌ها در محدوده میکرومتری می‌باشد، شامل انواع نانوفایبرها، نانوتیوب‌ها، نانواوایرها و نانومیله‌ها می‌شوند. نانوفایبرها معمولاً از موادی از جنس کربن، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید سیلیکون، دی‌اکسید زیرکونیوم، دی‌اکسید آلومینیوم و یک سری پلیمر مانند؛ نائلون، پلی‌اورتان، پلی‌وینیل‌الکل و ... تشکیل می‌شوند و به شکل تار یا نخ در فیلترها کاربرد دارند. نانوتیوب‌ها، استوانه‌های کریستالی توخالی با ساختار پنج‌ضلعی، شش‌ضلعی و هفت‌ضلعی می‌باشند و نانوتیوب‌های کربنی بهترین مثال برای آن‌ها می‌باشد. نانواوایرها دسته‌ای از مواد یک بعدی هستند با بیشترین نسبت ابعادی طول به عرض بیش از ۱۰۰۰، که بیشترین کاربرد را در زمینه الکترونیک دارند. نانومیله‌ها نیز نانوساختارهای بینابینی 0D و 1D با نسبت ابعادی بین ۳ تا ۲۰ می‌باشند [۱۳].

مواد نانوساختار دوبعدی (2D) که دارای تنها یک بعد در محدوده نانومتری هستند، شامل انواع نانوصفحه‌ها و نانورق‌ها می‌باشند، که غالباً نانوصفحات ضخامت بیشتری نسبت به نانورق‌ها دارند. معروف‌ترین نانوساختار دوبعدی، نانوصفحات گرافن با ضخامت چند نانومتر و طول و عرض تا ۶۰۰ نانومتر می‌باشد که کاربردهای فراوانی در زمینه الکترونیک و پوشش‌دهی لوازم و اتصالات دارد [۱۳].

در آخر مواد نانوساختار و انواع نانوکامپوزیت‌ها هستند. در واقع نانوکامپوزیت‌ها مواد جامد چندفازی هستند که هر جزء آن در مقیاس نانو است ولی با ترکیب شدن کامپوزیت‌هایی در مقیاس میکرو سنتز می‌شوند [۱۲-۱۳].

۹-۱ کاربرد نانوفناوری در فراوری و محیط زیست

معادن، صنایع مختلف از جمله کارخانه‌های ریخته‌گری، صیقل کاری فلزات، آلیاژسازی و ... در پساب خود مقادیر بسیار زیادی از فلزات، به ویژه فلزات سنگین را رها کرده که سمی بوده و اثرات مخرب محیط‌زیستی دارند. در نتیجه، فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها در زمینه آلودگی محیط‌زیست محسوب می‌شوند. بعلاوه اغلب این فلزات کاربردهای فراوانی در صنایع و فناوری‌های نوین داشته و منابع آن‌ها به شدت رو به کاهش و نیاز به آن‌ها رو به افزایش است. بنابراین چنانچه بتوان این فلزات را از پساب معادن و صنایع مختلف استخراج کرد، نه تنها از آلودگی شدید جلوگیری کرده بلکه با بازیافت این فلزات از پساب‌ها، منابع جدیدی برای تولید آن‌ها ایجاد می‌شود، اما گفته می‌شود حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی معمولاً به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی (زیست‌محیطی) صورت می‌گیرد. مرسوم‌ترین آن‌ها عبارتند از: رسوب‌دهی شیمیایی، فیلتر کردن، تبادل یونی^۱، پالایش الکتروشیمیایی، جداکننده‌های غشائی^۲، جاذب کربن فعال، تبخیر و ... که روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی و پالایش الکتروشیمیایی غالباً ناکارآمد هستند؛ به ویژه زمانی که غلظت فلز کمتر از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر باشد. همچنین به دلیل تولید حجم زیاد لجن، مشکلات اجرایی فراوانی خواهند داشت. از سوی دیگر، روش‌های تبادل یونی، جدا کننده‌های غشائی و جاذب کربن فعال بسیار گران بوده و برای مقادیر بالا کارایی ندارند و چنانچه غلظت فلز پائین باشد عملکرد مناسبی نخواهند داشت [۱۴].

بر اساس روش‌های مختلفی که برای حذف آلاینده‌ها وجود دارد، جاذب‌ها بیشترین توانایی و کم‌ترین هزینه را در بر داشتند همانگونه که مشاهده می‌نمایید جاذب‌ها در صدر همه روش‌ها قرار دارند:

جاذب‌ها < تبخیر < روش‌های هوازی < روش‌های غیرهوازی < تبادل یونی < میکروفیلترها < الکترودیالیز < اسمز معکوس^۳ < ترسیب < تقطیر < اکسیداسیون < استخراج حلالی^۴.

تاکنون جاذب‌های گوناگونی مانند زئولیت‌ها، کانی‌های رسی، رزین‌ها، بایوجاذب‌ها و حتی برخی دورریزهای صنعتی مانند خاکستر آتشفشانی برای حذف فلزات سنگین استفاده شده‌اند، اما این جاذب‌ها از مشکلاتی مانند ظرفیت جذب کم و جداسازی دارند [۱۵]. در بین نانوذرات، نانوذرات مغناطیسی علاوه بر داشتن خواص فوق به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی و جدایش آسان با یک آهنربای خارجی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۶-۱۷].

در بین نانوذرات، نانوذره اسپینلی با فرمول AB_2O_4 در زمینه‌های مختلفی از جمله کاتالیستی، زیست‌پزشکی و وسایل الکتریکی کاربرد فراوان دارند و خواص ویژه‌شان، مانند خواص عالی مغناطیسی، پایداری شیمیایی، سطح ویژه بالا و توانایی جذب با سرعت بالا باعث شده، که در زمینه جذب و حذف آلودگی از پساب

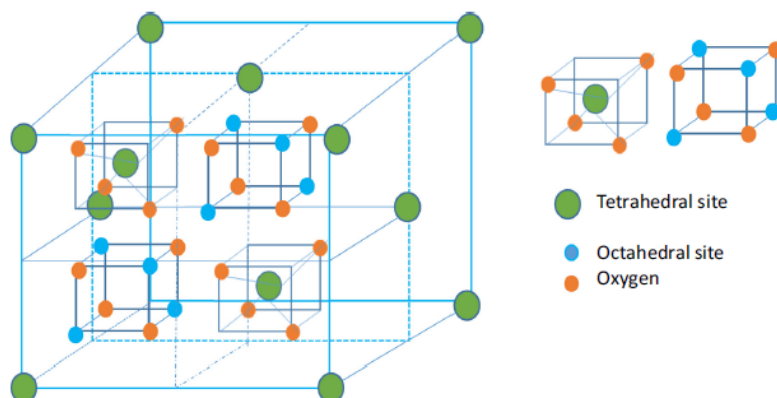
^۱ Ion Exchange

^۲ Membrane

^۳ Reverse osmosis

^۴ [16]noitcartxE tnevloS

هم، کاربرد فراوان داشته باشند. در مورد اسپینل‌های فریتی MFe_2O_4 ، خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند خاصیت مغناطیسی، به نوع کاتیون دو ظرفیتی M (از جمله Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Zn^{2+} و ...) و پراکندگی کاتیون‌های دو ظرفیتی M و سه ظرفیتی Fe^{3+} در مکان‌های تتراهدرال A و اکتاهدرال B بستگی دارد.



شکل ۱-۵: شماتیکی از اسپینل‌های فریتی

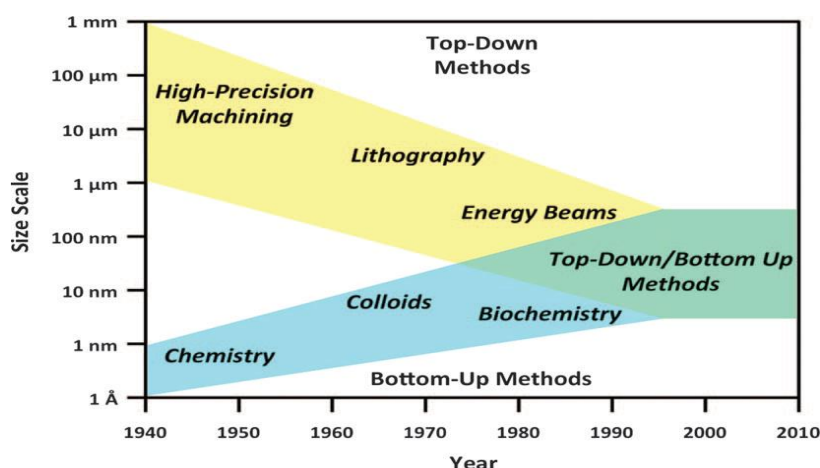
بر این اساس اسپینل‌ها به سه دسته نرمال، معکوس و مخلوط طبقه‌بندی می‌شوند. در اسپینل‌های نوع نرمال، کاتیون‌های M به‌طور کامل در موقعیت A و Fe^{3+} در موقعیت B قرار دارند (مانند $MnFe_2O_4$). در اسپینل‌های معکوس، کاتیون‌های M فقط در مکان B و کاتیون Fe^{3+} در هر دو مکان A و B قرار دارند (مانند Fe_3O_4 در نوع مخلوط هم، هر دو کاتیون به‌صورت اتفاقی در مکان‌های A و B قرار دارند (مانند $MnFe_2O_4$). ساختار اسپینل‌های فریتی در شکل ۱-۵ نشان داده شده است [۱۸-۱۹].

۱-۱ سنتز نانوذرات

سنتز نانوذرات به دو دسته کلی، بالا به پائین^۱ و پائین به بالا^۲ تقسیم می‌شوند. یکی از تفاوت‌های اصلی این دو روش، مواد آغازگر سنتز هستند. در روش بالا به پائین، این مواد در مقیاس نانو نبوده و مرحله به مرحله ابعادشان کاهش می‌یابند تا به محدوده نانو برسند، اما در روش پائین به بالا مواد آغازگر، اتم به اتم یا مولکول به مولکول به یکدیگر متصل شده و نانوذرات‌ها و نانوساختارها را شکل می‌دهند. امروزه مزایای روش‌های مختلف، بستگی به میزان پایداری آن‌ها در مقیاس آزمایشگاهی یا صنعتی داشته و اخیراً نیز جهت دستیابی به نانوذراتی با ویژگی‌های منحصربه‌فرد، از ترکیب دو یا چند روش استفاده می‌شود. شکل ۱-۶ استفاده از این دو روش کلی را در دهه‌های مختلف نشان می‌دهد [۲۰].

^۱Top – Down

^۲Bottom – Up



شکل ۱-۶: استفاده از دو روش پائین به بالا و بالا به پائین در دهه‌های اخیر [۲۰]

۱-۱-۱۰ روش بالا به پائین

این روش از یک ماده در حالت توده‌ای آغاز شده و به روش‌های مکانیکی، شیمیایی و یا سایر گونه‌های انرژی، آن را به قطعات کوچکتر تقسیم می‌کنند. چنین کاری شباهت زیادی به ساختن مجسمه از سنگ دارد. مواد اضافی به تدریج از توده اولیه حذف شده تا شکل مورد نظر حاصل شود [۲۰]. روش بالا به پائین اغلب برای تولید در مقیاس صنعتی مناسب است، اگرچه از روش‌هایی مثل آسیای سیاره‌ای^۱ و کنده‌کاری^۲ در مقیاس آزمایشگاهی نیز استفاده می‌شود.

همانطور که گفته شد، نمونه‌ای از این روش، آسیا کردن است که در آن پودر تحت ضربه‌هایی با انرژی زیاد قرار می‌گیرد تا ذراتی با ابعاد کوچکتر شکل گرفته و نیز ترکیب‌بندی و ساختار متفاوتی پیدا کنند. جهت رسیدن به این هدف، از آسیاهای مختلفی از جمله آسیای سایشی^۳، آسیای لرزان^۴ و آسیای سیاره‌ای استفاده می‌شود. هر کدام از این آسیاها نقاط ضعفی دارند که مهم‌ترین آن، ناتوانی در کنترل ابعاد ذرات است. نانوپودرهای حاصل از این روش، پراکنده و غیرهم اندازه بوده و معمولاً به صورت خوشه‌های میکرومتری به یکدیگر متصل می‌شوند [۲۰].

۲-۱-۱۰ روش پائین به بالا

روش پائین به بالا با اتم‌هایی سر و کار دارد که تحت شرایط مناسب به یکدیگر متصل شده تا ابعاد مورد نظر را تشکیل دهند؛ لذا شباهت زیادی با ساختن یک خانه آجری دارد که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها جایگزین آجرها شده‌اند. در مقایسه با روش بالا به پائین، فرآیند کنترل ابعاد، شکل و ساختار بسیار مناسب‌تر است. در این روش، دو راهکار عمومی جهت کنترل شکل‌گیری و رشد نانوذرات وجود دارد [۲۰].

^۱Planetary Mills

^۲Etching

^۳Attrition Mills

^۴Shaker Mills

الف) ته‌نشینی ناگهانی، که بر پایه تقلیل پیش‌ماده در زمان تولید نانومواد بوده و یا در اثر حضور یک ماده شیمیایی است، که منجر به توقف فرآیند رشد و یا شکل‌گیری ذرات می‌شود.

ب) راهکار دیگر محدود کردن فضای فیزیکی برای رشد هر یک از نانوذرات، با استفاده از یک قالب است. هر دو راهکار ساخت مواد از اتم‌ها و مولکول‌ها، مستلزم صرف زمان زیادی هستند. به همین دلیل از شیوه خودپیوندی^۱ استفاده می‌شود که در آن اتم‌ها و مولکول‌ها به‌طور منطقی قادر به شکل‌دهی خود هستند.

در سال‌های اخیر روش‌های زیادی جهت سنتز نانوذرات با امکان کنترل شکل، ساختار، اندازه، پراکنش ابعادی و ترکیب‌بندی؛ توسعه داده شد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: هم‌رسوبی^۲، میکروامولسیون^۳، سل-ژل^۴، هیدروترمال^۵، تجزیه‌حرارتی^۶ و ... که مقایسه تعدادی از آن، در جدول ۱-۱ آمده است [۲۱].

جدول ۱-۱: مقایسه روش‌های سنتز پائین به بالا [۲۱].

روش	شرایط	دمای واکنش	زمان	حلال	پوشش سطحی	پراکنش ابعادی	کنترل شکل	محصول
هم‌رسوبی	بسیار ساده، فشار محیط	۲۰-۹۰	چند دقیقه	آب	نیاز دارد، در طول واکنش یا پس از آن افزوده می‌شود	نسبتاً خوب	نامناسب	زیاد و قابل بزرگ‌سازی
تجزیه‌حرارتی	پیچیده، اتمسفر خنثی	۱۰۰-۳۲۰	چند ساعت تا چند روز	ترکیبات آلی	نیاز دارد، در طول واکنش یا پس از آن افزوده می‌شود	بسیار خوب	بسیار خوب	زیاد و قابل بزرگ‌سازی
میکروامولسیون	پیچیده، اتمسفر خنثی	۲۰-۵۰	چند ساعت	ترکیبات آلی	نیاز دارد، در طول واکنش یا پس از آن افزوده می‌شود	نسبتاً خوب	نسبتاً خوب	کم
هیدروترمال	ساده، فشار زیاد	۲۲۰	چند ساعت تا چند روز	آب یا اتانول	نیاز دارد، در طول واکنش یا پس از آن افزوده می‌شود	بسیار خوب	بسیار خوب	متوسط

^۱Self_Assembly

^۲Co_Precipitation

^۳Micro_Emulsion

^۴Sol_Gel

^۵Hydrothermal

^۶Thermal Decomposition

۱-۲-۱ سنتز به روش هم‌رسوبی

هم‌رسوبی یک روش ساده و متداول‌ترین روش برای سنتز نانوذرات مغناطیسی به‌خصوص اکسیدهای آهن و فریت‌ها می‌باشد و به همین دلیل است که در این پژوهش از این روش استفاده شده و از بین روش‌های بالا تنها به روش هم‌رسوبی پرداخته می‌شود. در این روش، اکسیدهای آهن با اضافه کردن یک باز به محلول حاوی نسبت‌های استوکیومتری از نمک‌هایشان تحت اتمسفر بی‌اثر و در دمای اتاق یا دماهای بالاتر تشکیل می‌شوند. واکنش کلی تشکیل اکسیدهای آهن مشابه زیر می‌باشند [۲۲].

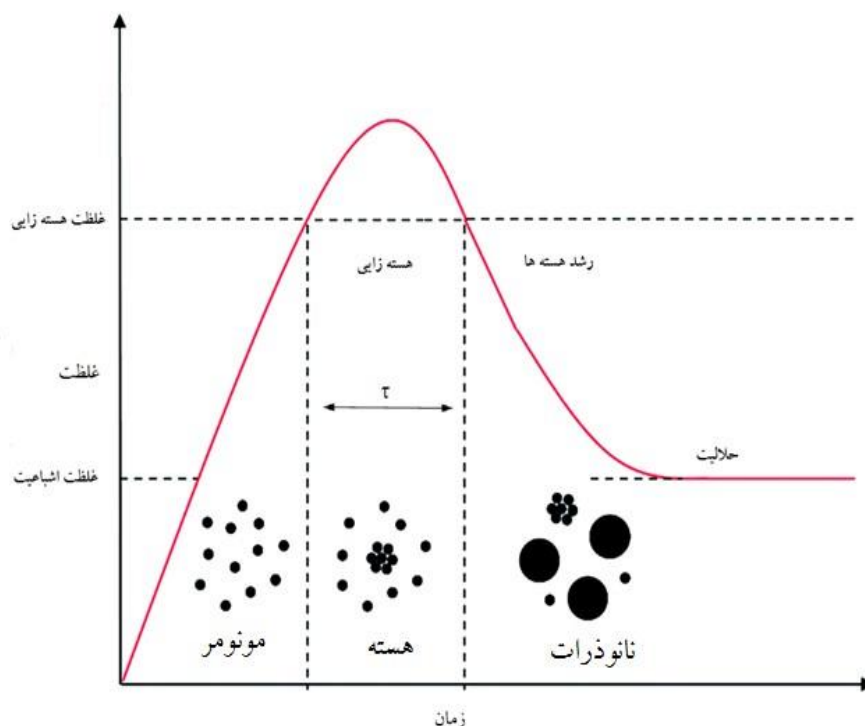
معادله ۱-۱



که در آن M می‌تواند Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mg^{2+} و Zn^{2+} باشد. معروف‌ترین اکسیدهای آهن مگنتیت (Fe_3O_4) و مگاهماتیت (γFe_2O_3) می‌باشند و با نگاه کردن به ترمودینامیک فرآیند، متوجه خواهید شد که ترسیب کامل Fe_3O_4 در pH بین ۸ تا ۱۴ با نسبت استوکیومتری آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی ۲ به ۱ در یک محیط خلاء انجام می‌گیرد.

مزیت اصلی روش هم‌رسوبی این است که بیشترین مقدار نانوذره سنتز می‌شود اما این روش در کنترل اندازه و شکل نانوذرات ناتوان است. در روش هم‌رسوبی تنها دو مرحله وجود دارد: در مرحله اول، یک فرآیند انفجاری هسته‌زایی، زمانی که غلظت گونه‌های موجود در واکنش به حد بحرانی فوق اشباعیت می‌رسند، در مرحله دوم یک فرآیند آهسته رشد هسته که با دیفیوژن یا نفوذ حلال‌ها به سطح کریستال همراه است اتفاق می‌افتد و برای اینکه ذرات اکسید آهن در یک محدوده ابعادی باشند و یا به اصطلاح مونو دیسپرس باشند باید این دو مرحله جدا از هم انجام بشوند، یا به گونه‌ای دیگر هسته‌زایی به طور کامل قبل از مرحله رشد اتفاق بیفتد [۲۲].

طبق نمودار لامر^۱ که چگونگی تشکیل نانوذرات را طی فرآیند هسته‌زایی و رشد نشان می‌دهد، برای تشکیل نانوذرات مونودیسپرس چنانچه در محلول فوق اشباع، هسته‌زایی تمام نانوذرات به‌طور هم‌زمان و به‌صورت کامل قبل از فرآیند رشد اتفاق بیفتد، در نتیجه آن، ذرات در یک محدوده ابعادی باریک‌تر قرار می‌گیرند.



شکل ۱-۷: نمودار لامر [۲۲]

در سنتز نانوذرات مغناطیسی به روش هم‌رسوبی، اندازه و شکل نانوذرات به pH محیط واسطه، قدرت یونی، دما، نوع نمک‌های مورد استفاده (پرکلرات بودن، کلریدی بودن، سولفاتی بودن و نیتراتی بودن نمک‌ها) و نسبت یون‌های آهن دوظرفیتی به یون‌های آهن سه‌ظرفیتی بستگی دارد [۲۲].

۱۱-۱ آزمون‌های جذب

در فرآیند جذب فلزات سنگین پس از تعیین pH بهینه، آزمون‌های سینتیک جذب، ایزوترم جذب و ترمودینامیک جذب بررسی می‌شوند که به اختصار توضیح داده می‌شوند.

۱۱-۱-۱ سینتیک جذب

سینتیک جذب به منظور درک بهتر مکانیزم جذب فلزات سنگین و تهیه یک مدل پیش‌بینی‌کننده که تخمین مقدار یون‌های جذب شده بر جاذب در طول زمان فرآیند را میسر می‌سازد، مورد بررسی قرار می‌دهد. سینتیک شیمیائی مسیرهای واکنش در طول زمان رسیدن به تعادل را توضیح می‌دهد، حال آن که تعادل

^۱ LaMer

شیمیائی اطلاعاتی درباره مسیرها و سرعت واکنش نمی‌دهد. سینتیک جذب سطحی، ارتباط زیادی با ویژگی‌های شیمیائی و فیزیکی جاذب سطحی و ذرات ماده جذب شده، داشته و بر مکانیسم جذب سطحی اثر گذار است [۲۳-۲۴].

یکی از ویژگی‌های بسیار مهم در عملیاتی کردن استفاده از نانوجاذب‌ها، سرعت واکنش آن‌ها است. در واقع با مطالعه سینتیک جذب، زمان بهینه تعیین شده و توانائی نانوذرات در جذب سریع فلزات تخمین زده می‌شوند. همچنین، با بررسی مطالعات سینتیکی، مرحله کنترل کننده سرعت که شامل مراحل انتقال جرم و فرآیندهای شیمیائی می‌باشند، نیز تعیین می‌گردد. تاکنون مدل‌های سینتیکی گوناگونی ارائه شده‌اند که تعدادی از آن‌ها در جدول ۱-۲ نشان داده شده‌اند؛ و در بین آن‌ها دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بیشترین کاربرد را در حذف فلزات سنگین دارند [۲۴-۲۵].

جدول ۱-۲: تعدادی از مدل‌های سینتیکی ارائه شده [۲۵]

مدل سینتیکی	شکل غیر خطی	شکل خطی شده
مدل سینتیکی شبه مرتبه اول	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
مدل سینتیکی مرتبه دوم	$\frac{dC_t}{dt} = -K_2 C_t^2$	$\frac{1}{C_t} = K_2 t + \frac{1}{C_0}$
مدل آلوویچ ^۱	$\frac{dq}{dt} = ae^{-\alpha q}$	$q = a \ln(a\alpha) + \alpha \ln(t)$

۱-۱-۱-۱ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگ‌رگین^۲ بر اساس ظرفیت‌های جامد می‌باشد که در زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{معادله ۱-۲}$$

شکل خطی شده آن نیز به شکل زیر نمایش داده می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{معادله ۱-۳}$$

که در آن K_1 برابر با ثابت سینتیک سرعت $q_e \cdot (1/min)$ و q_t به ترتیب برابر با میزان فلز جذب شده در زمان‌های تعادلی و در هر زمان دیگری (min) است. آزمون‌های بررسی شده نشان می‌دهد که در سینتیک شبه مرتبه اول می‌بایست q_e محاسبه شده، نهایتاً مقدار ناچیزی از q_e تجربی به دست آمده از آزمایش، کم تر باشد که آن هم احتمالاً ناشی از حضور لایه مرزی و یا عوامل کنترلی خارجی جذب می‌باشد [۲۴].

^۱Elovich

^۲Lagergren

۱۱-۱-۲ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم:

این مدل نیز بر اساس ظرفیت جذب فاز جامد به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{معادله ۴-۱}$$

و شکل خطی شده رابطه ۴-۱ به قرار زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{معادله ۵-۱}$$

که در آن K_2 ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم ($g/mg/min$) و q_t به ترتیب برابر میزان فلز جذب شده در زمان های تعادلی (min) است. در این سینتیک درعین نزدیک بودن q_e محاسبه شده با q_e آزمایش، قطعاً می‌بایست ضریب همبستگی آن نیز بالای ۹۸٪ باشد. سینتیک شبه مرتبه دوم نشان از شیمیائی بودن مرحله محدودکننده سرعت می‌باشد که از این بین می‌توان به عنوان مثال به نیروهای اشتراک گذاری یا تعویض الکترون بین جاذب و جذب‌شونده، ترکیب‌سازی و کمپلکس‌سازی اشاره کرد [۲۴].

۱۱-۱-۲ ایزوترم جذب

ایزوترم جذب یکی از پارامترهای اصلی و مهم در طراحی سیستم جذب است، در واقع ایزوترم جذب، چگونگی ارتباط و برهم‌کنشی بین ماده جذب‌شونده و جاذب را بیان می‌کند و تابعی از روابط ریاضی هستند که هدف آن‌ها برقراری رابطه‌ای کمی بین مقدار ماده جذب‌شده با سطح جاذب و فشار آن در فاز گازی بالای سطح و یا غلظت آن در فاز مایع می‌باشد.

به‌طور کلی ایزوترم جذب یک نمودار با ارزش است که در یک محیط آبی در یک دما و pH ثابت، چگونگی تعادل بین یک ماده جذب‌شونده و یک فاز جامد را توصیف می‌کند. در جدول ۱-۳ تعدادی از مدل‌های ایزوترم نشان داده شده است و از بین این مدل‌ها؛ مدل‌های لانگمویر^۱ و فروندلیچ^۲ بیشترین کاربرد را دارند و در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرند [۲۶].

^۱Langmuir

^۲Freundlich

جدول ۱-۳: تعدادی از مدل‌های ایزوترم [۲۶]

ایزوترم	شکل غیر خطی	شکل خطی شده
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
دوبینین ^۱ رادوشوویچ	$q_e = (q_s) (\exp(-k_{ad} \varepsilon^2))$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
تمپکین ^۲	$q_e = \frac{RT}{b_\tau} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_\tau} \ln A_\tau + \left(\frac{RT}{b_\tau}\right) \ln C_e$
ردلیچ ^۳ - پترسون	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$
BET ^۴	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) (C_e / C_s)]}$	$\frac{C_e}{q_e (C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{q_s C_{BET} C_s}$

۱-۲-۱۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر برای جذب یون‌های فلزی، بر روی سطحی می‌باشد که بصورت هموزن (یکنواخت) روی یک سطح تک لایه‌ای انجام می‌شود. این مدل، مدلی تئوریک و آرمانی است که بر اساس چند فرض بنا شده است، که عبارتند از:

الف) جذب سطحی روی سطوح، که دارای تعداد ثابتی از مکان‌های هموزن می‌باشند، صورت می‌گیرد و هر مکان فقط قادر به جذب یک مولکول می‌باشد. بنابراین امکان تشکیل یک پوشش تک‌لایه‌ای را دارد که نشان‌دهنده‌ی حداکثر جذب سطحی است.

ب) جذب سطحی، برگشت‌پذیر است.

ج) هیچگونه جابجائی جانبی مولکول‌ها روی سطح انجام نمی‌شود.

د) انرژی جذب سطحی برای همه‌ی مکان‌های سطح یکسان بود و مستقل از پوشش سطحی می‌باشد

(یعنی، سطح همگن است) و به هیچ‌وجه برهم‌کنشی بین مولکول‌های ماده جذب‌شده صورت نمی‌گیرد.

معادله لانگمویر و شکل خطی شده آن به ترتیب همانند معادله‌های ۱-۶ و ۱-۷ نمایش داده می‌شود [۲۷].

^۱Dubinin – Radushkevich^۲Tempkin^۳Redlich – Peterson^۴Brunauer – Emmett – Teller

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{معادله ۶-۱}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله ۷-۱}$$

که در آن‌ها q_e برابر با ظرفیت جذب، جذب‌شونده در زمان تعادل (mg/g)، C_e برابر با غلظت تعادلی جیوه (mg/L)، q_m برابر با ماکزیمم ظرفیت جذب که مربوط به پوشش تک‌لایه کامل است و K_L که برابر با ثابت جذب تعادلی لانگمویر است (L/mg). با رسم نمودار خطی C_e/q_e در برابر C_e می‌توان q_m و K_L را به دست آورد.

$$K_L = \frac{1}{(1 + b C_0)} \quad \text{معادله ۸-۱}$$

۲-۱-۱۱ ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ اولین مدل و یک مدل تجربی است، که در آن پدیده جذب چندلایه در یک سطح ناهمگن با فعل و انفعال مولکول‌های جذب‌شونده اتفاق می‌افتد و انرژی جذب به صورت نمایی در مراکز جذب ماده جذب‌شونده تغییر می‌کند [۲۸-۲۹]. معادله فروندلیچ جذب‌های غیر ایده‌آل، چند لایه‌ای و جذب بر روی محیط هتروژن (ناهمگن) را مورد بررسی قرار می‌دهد. نخستین بار از آن برای توضیح جذب سطحی فاز گازی و جذب سطحی ماده حل شده استفاده شد.

معادله فروندلیچ و شکل خطی شده آن به ترتیب همانند معادله‌های ۸-۱ و ۹-۱ نمایش داده می‌شود [۳۰].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{معادله ۹-۱}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله ۱۰-۱}$$

که در آن‌ها K_F برابر با ثابت فروندلیچ و نشان‌دهنده ظرفیت جذب و n توصیف‌کننده نوع ایزوترم فروندلیچ است به طوریکه، اگر $1/n$ بین صفر و یک باشد ($0 < 1/n < 1$) نشان‌دهنده مساعد بودن ایزوترم فروندلیچ جذب می‌باشد. n یک پارامتر تجربی است که به شدت جذب مربوط می‌شود. مقدار n با ناهمگنی جاذب تغییر می‌کند و برای جذب‌های مطلوب بایستی مقدار آن بین ۱-۱۰ باشد. مقدارهای K_F و n از رسم خطی $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ حاصل می‌شوند.

در ترسیم نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ ، K_F و n به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار بدست می‌آید، با استفاده از داده‌های موجود، نقاط بدست آمده را در صفحه مختصات رسم می‌کنیم بعد خط رگرسیون را از بین نقاط عبور می‌دهیم. مقدار R^2 میزان هم‌پوشانی نتایج با مدل مذکور را بیان می‌کند و K_F بیانگر این است که انرژی جذب سطحی یک سطح همگن، مستقل از پوشش سطحی آن است.

۳-۱-۱۱ ترمودینامیک جذب

در فرآیندهای جذب فاکتورهای ترمودینامیک از قبیل انرژی و آنتروپی برای تعیین فرآیند جذب که ضریب حرارتی جذب می‌باشد، مهم و لازم می‌باشد. برای بدست آوردن این فاکتورها از ضریب K_L استفاده می‌شود. این ضریب با معادلات زیر بدست می‌آید:

$$q_e m = V(C_0 - C_e) \quad \text{معادله ۱۱-۱}$$

$$K_L = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{معادله ۱۲-۱}$$

از تلفیق دو معادله‌ی (۱۰-۱) و (۱۱-۱) می‌توان ضریب K_L بدست آورد:

$$K_L = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad \text{معادله ۱۳-۱}$$

که در آن C_0 غلظت اولیه یون قبل از جذب (mg/g)، C_e غلظت نهایی یون، بعد از جذب (mg/l)، V حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) می‌باشد. از طرفی با توجه به معادله ۱۳-۱ و با ترسیم $\ln K_L$ بر حسب $1/t$ ضرایب آنتالپی و آنتروپی را به ترتیب از شیب خط و عرض از مبدا این نمودار بدست آورد.

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{معادله ۱۴-۱}$$

که در آن ΔH^0 آنتالپی یا گرمای واکنش بر حسب (kJ/mol)، ΔS^0 آنتروپی بر حسب (kJ/mol)، R ثابت ($J/mol.K$)، 8.314 و T دما بر حسب کلون K است و انرژی آزاد گیبس ΔG^0 را می‌توان با کمک رابطه زیر به دست آورد:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad \text{معادله ۱۵-۱}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{معادله ۱۶-۱}$$

۲-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی مهم‌ترین پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه پایان‌نامه پرداخته خواهد شد و درواقع تلاش شده به مواردی از جمله روش‌های سنتز نانوذرات مختلف، خواص مغناطیسی جاذب‌ها، میزان جذب آرسنیک و جیوه توسط نانوجاذب‌های مختلف و همچنین سایر مشخصه‌یابی‌ها و فرآیندهای مرتبط با پایان‌نامه حاضر اشاره شود.

۲-۲ پیشینه پژوهش

در پژوهشی که توسط راث^۱ و همکارانش صورت گرفت، عوامل تأثیرگذار بر ابعاد و خاصیت مغناطیسی در سنتز هم‌رسوبی نانوذرات سوپر پارامغناطیس اکسید آهن بررسی شد. آن‌ها تأثیر غلظت نمک آهن، دمای واکنش، نسبت Fe^{3+}/Fe^{2+} و نسبت عامل هیدروکسید به یون‌های آهن را مورد مطالعه قرار داده و مدلی ارائه نمودند. در این تحقیق برای تولید نانوذرات اکسید آهن، از روش ماسارت^۲ استفاده شده و نیز برای طراحی آزمایش^۳، روش RSM به صورت CCF ^۴ با پنج بار تکرار با استفاده از نرم افزار $Design Expert 11$ به کار گرفته شد که در جدول ۱-۲ ارائه شده است [۳۱].

جدول ۱-۲: طراحی آزمایش عوامل تأثیرگذار بر سنتز هم‌رسوبی نانوذرات اکسید آهن [۳۱]

متغیر	-۱	۰	+۱
A مجموع مقدار آهن (مول)	۰/۰۰۶	۰/۳۰۳	۰/۶
B دما (درجه سانتی‌گراد)	۵	۴۷	۹۰
C نسبت $Fe_{(III)}/Fe_{(II)}$ (مول بر مول)	۱/۵	۲/۲۵	۳
D نسبت $NaOH/Fe$	۰/۸	۱/۴	۲

در نتیجه، ۳۰ آزمایشی که برای طراحی صورت گرفت، نانوذراتی با ابعاد ۳ تا ۱۷ نانومتر و مغناطیس اشباع ۲۸ تا ۸۵ emu/g سنتز شدند. طبق این مطالعه مشخص شد، با افزایش مقدار آهن (متغیر A)، میانگین اندازه نانوذرات و نیز مغناطیس اشباع افزایش می‌یابد. در واقع غلظت بالاتر نمک آهن، منجر به رشد بیشتر هسته‌ها شده و در نتیجه باعث افزایش ابعاد می‌شود [۳۱].

در مورد دما (متغیر B) نیز هر چه افزایش یابد، ابعاد ذرات و نیز مغناطیس اشباع بزرگ‌تر می‌شود. همچنین، نسبت Fe^{3+}/Fe^{2+} (متغیر C) نقش بسیار مهمی در سنتز نانوذرات داشته و با افزایش آن،

^۱ H.C.Roth

^۲ Massart

^۳ Design Of Expert

^۴ Response Surface Methodology

^۵ Central Composite Face

میانگین اندازه نانوذرات و مغناطیس اشباع کاهش می‌یابد. علت این امر، در مرحله هسته‌زائی نهفته است. در واقع افزایش میزان Fe^{3+} باعث تولید هسته‌های بیشتری شده که در نتیجه، اندازه نانوذرات کوچکتر می‌شود [۳۱].

نسبت $NaOH/Fe$ (متغیر D) نیز بسیار مهم است. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر $1/4$ و 2 تأثیر معناداری بر میانگین اندازه نانوذرات نداشته، اما مقدار $0/8$ باعث کاهش اندازه نانوذرات و تولید کمتر محصولات جانبی می‌شود؛ البته مقدار باز، باید به اندازه‌ای باشد که نانوذرات مگنتیت امکان تشکیل را داشته و سایر اکسیدهای آهن از جمله گوتیت^۱ و لپیدوکروسیت^۲ نیز به وجود نیایند، که معادل pH بالای 8 است. در واقع مغناطیس اشباع از $0/8$ به $1/4$ و 2 بیشتر می‌شود، اما افزایش مصرف، موجب تولید محصولات جانبی ناخواسته می‌شود [۳۱].

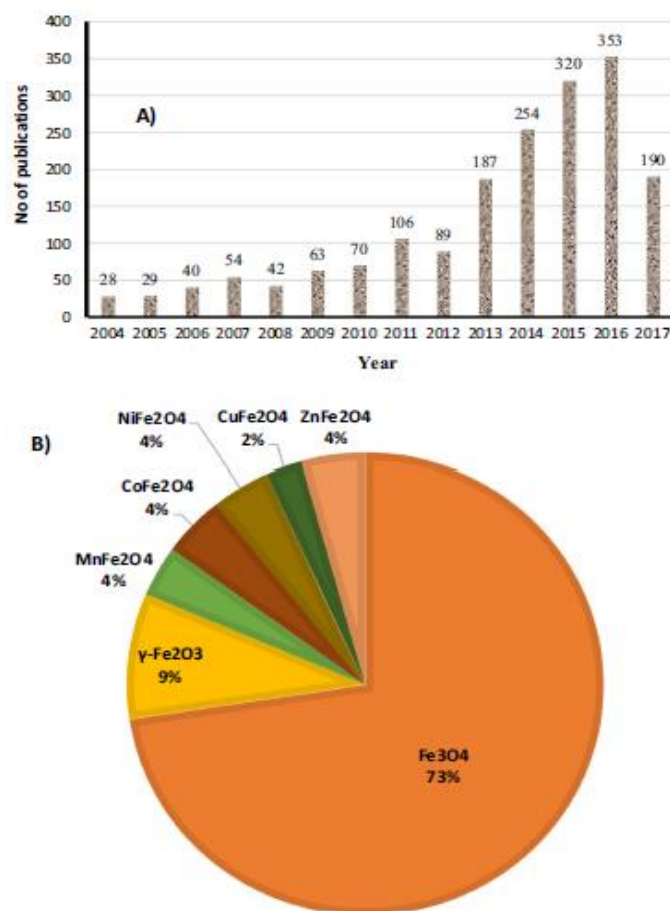
مدل ارائه شده برای تخمین مغناطیس اشباع در معادله $1-2$ آورده شده است که دارای $R^2 = 0/86$ و سطح اطمینان بالای 95% بوده و نشان می‌دهد مغناطیس با افزایش A ، B و D و کاهش C بیشتر می‌شود. معادله $1-2$

$$M_S = 13/43 + 3/19 A + 0/94 B - 2/66 C + 0/48 D - 0/16 AB - 7/44 C^2$$

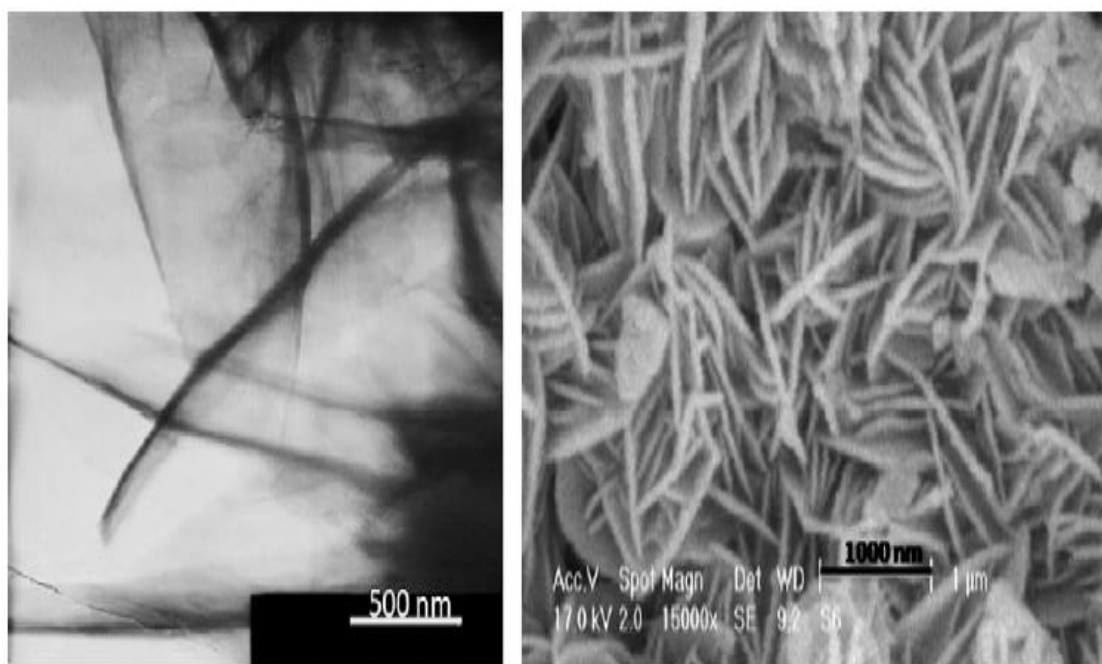
به طور کل می‌توان گفت برای دستیابی به نانوذراتی با بیشترین مغناطیس اشباع باید دمای بالا، بیشترین مقدار آهن، کمترین نسبت Fe^{3+}/Fe^{2+} را استفاده نمود. همچنین مقدار بهینه متغیر D برابر $1/4$ بوده که معادل pH بالای 8 است. میانگین اندازه نانوذرات نیز رابطه مستقیم با مغناطیس اشباع داشته و با کاهش آن، مغناطیس نیز کم می‌شود [۳۱].

کفنی^۱ و همکارانش در یک جمع‌بندی از اسپینل‌های فریتی به کار رفته در زمینه حذف آلاینده‌ها مختلف از آب‌ها، آماری گزارش داده‌اند که از سال 2004 تا 20 ژوئن 2016 تعداد مقالات کاربردی از اسپینل‌ها رو به افزایش و توجه به آن‌ها روزبه‌روز بیشتر و بیشتر بوده و هنوز هم رو به افزایش است. آن‌ها همچنین میزان توجه به هر یک از اسپینل‌ها را گزارش داده‌اند [۱۹].

^۱Geothit^۲Lepidocrocite^۳Kefeni



شکل ۱-۲: گزارش کفنی و همکارانش در مورد تعداد مقالات چاپ شده از اسپینل‌ها در سال‌های گذشته و همچنین طبقه‌بندی آن‌ها بر اساس میزان کاربرد [۱۹]

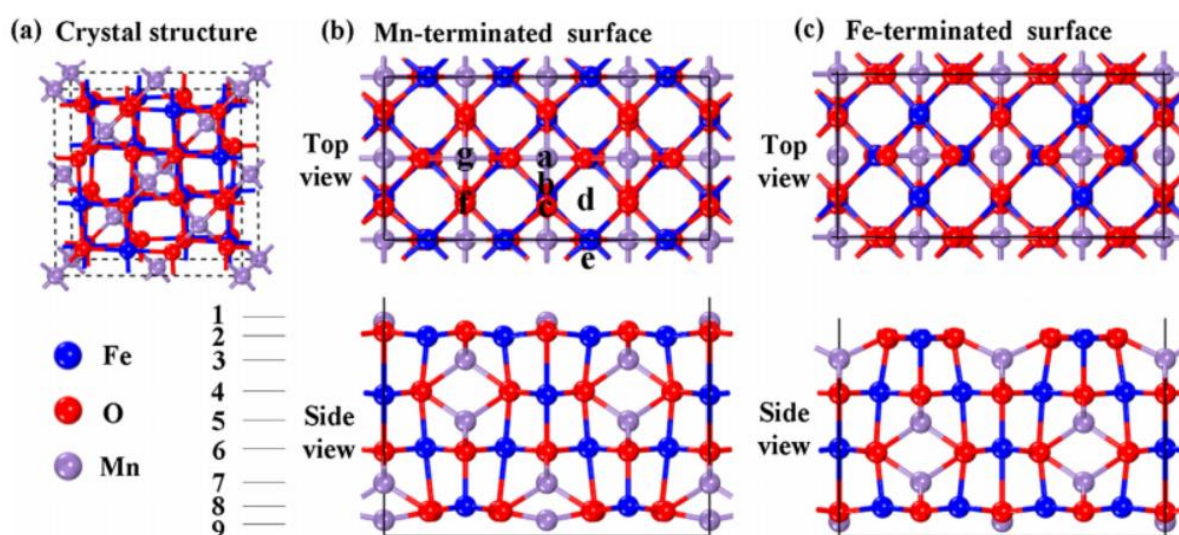


شکل ۲-۲: تصویر *SEM* (سمت راست) و *TEM* (سمت چپ) نانومیله های مگنتیتی سنتز شده به روش الکتروشیمیایی

در بین اسپینل های به کاررفته به منظور حذف فلزات سنگین، مگنتیت بدون پوشش و مگنتیت به همراه پوشش و اصلاح کننده های گوناگون بیشترین کاربرد را داشته است. در پژوهشی، یانگ^۱ و همکارانش برای جذب Hg گازی از مگنتیت اصلاح شده با منگنز استفاده کردند. یانگ و همکاران مجموعه ای از نانوذرات فریت مغناطیسی Fe_3O_4 با ساختارهای اسپینلی $xMnx$ را برای جذب جیوه Hg^0 گازی از گاز دودکش شبیه سازی شده، ساختند. آنها دریافتند که اسپینل $MnFe$ ظرفیت جذب بالایی در جذب جیوه در دمای بین ۱۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. مکانیسم های جذب و اکسیداسیون جیوه بر روی اسپینل منگنز-آهن با ظرفیت بالای جذب جیوه ارتباط نزدیک دارند. علاوه بر این، درک اساسی از مکانیسم جامع می تواند به عنوان پایه ای برای کاوش واکنش شیمیایی اکسیداسیون جیوه بر روی اسپینل منگنز - آهن باشد. با این حال، تا به امروز، اطلاعات محدودی برای درک مکانیسم های جذب و اکسیداسیون جیوه در سطح فریت منگنز در دسترس است [۳۲].

^۱Yang

در این مطالعه، محاسبات *DFT* برای بررسی مکانیسم‌های مرتبط با جذب و اکسیداسیون جیوه بر روی $MnFe_2O_4$ انجام شد. مکانیسم جذب گونه‌های مختلف جیوه بر روی سطح $MnFe_2O_4$ بر اساس انرژی‌های جذب، مدار الکترونی مولکول و تجزیه و تحلیل ساختار الکترونی ارائه شده است. طبق پژوهش مذکور $MnFe_2O_4$ به طور کلی در فاز جامد متبلور می‌شود و عمدتاً از ساختار اسپینل طبیعی تشکیل شده است. بنابراین از اسپینل طبیعی برای بررسی میزان جذب و اکسیداسیون جیوه در این مطالعه استفاده شد. ساختار بلور مکعبی اسپینل $MnFe_2O_4$ در شکل ۱ (الف) ارائه شده است. دیده می‌شود که کاتیون‌های دو ظرفیتی Mn^{2+} و Fe^{3+} سه ظرفیتی به ترتیب در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی قرار دارند. کاتیون‌های Mn^{2+} و Fe^{3+} با الکترون‌های منفرد، حالت پیوند در تراز بالا از خود نشان می‌دهند. جهت چرخش کاتیون‌های Mn^{2+} و Fe^{3+} به ترتیب تراز بالا و پایین تنظیم شدند. پارامترهای شبکه پیک بهینه شده $(a=b=c=8.550\text{\AA})$ با مقدار گزارش شده تجربی مطابقت خوبی دارد $(a=b=c=8.511)$ ، که نشان می‌دهد محاسبات قابل اعتماد هستند [۳۲].



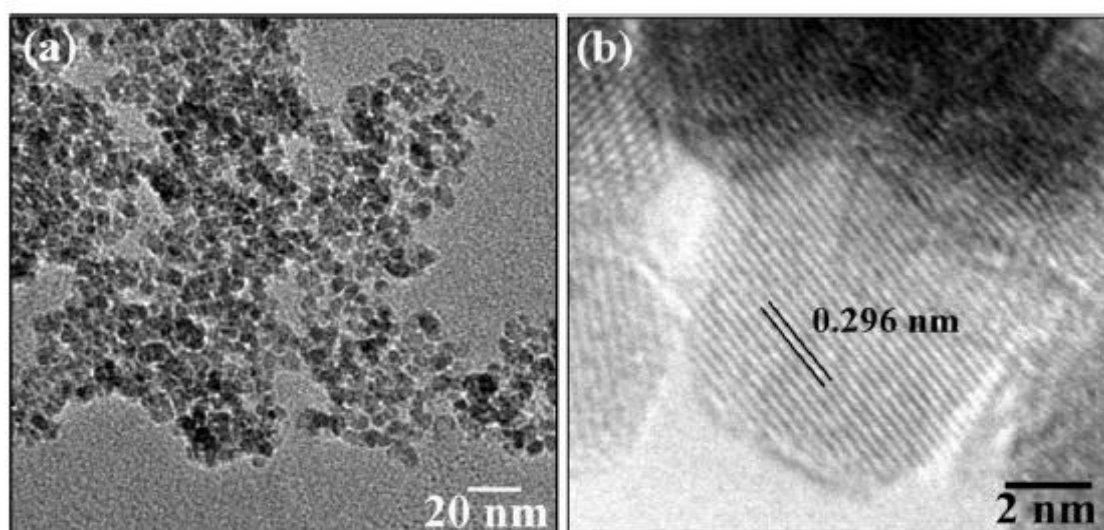
شکل ۲-۳: ساختار مکعبی بلور منگنز و آهن [۳۲]

الهه افشار و همکاران در سال ۲۰۱۷ بر روی حذف جیوه با استفاده از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (به صورت یون‌های جیوه (I) و جیوه (II)) از محلول‌های آبی مطالعه نمودند. اثرات پارامترهای مختلف، مانند pH اولیه محلول، دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه جیوه و زمان تماس بر روی روند جذب بررسی شد. نتایج تجربی با ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مقایسه شده است. حداکثر جذب به دست آمده برای یون‌های جیوه (I) و جیوه (II) به ترتیب ۹۷,۵٪ و ۹۸,۶٪ بوده است. همچنین، نشان داده شده است که ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین با داده‌های تعادل سازگاری بهتری دارد. پارامترهای ترمودینامیکی جذب محاسبه شد و مقادیر منفی آن نشان می‌دهد که جذب یون‌های جیوه یک فرآیند گرمازا

است. مطالعه سینتیک جذب نشان می‌دهد که جذب یون‌های $Hg(I)$ و $Hg(II)$ با نانوذرات TiO_2 از نوع مرتبه شبه دوم است.

یان و همکاران از نانوجاذب‌های جدید برای جذب موثر یون‌های جیوه از $Hg(II)$ در محلول آبی استفاده کردند. در این کار، نانوذرات سیلیس مزوپور با مورفولوژی‌های مختلف تهیه و با ۳-مرکاپتوپروپیل تری‌م موکسی سیلان (MPTS) بهینه شدند. مواد آماده شده با تکنیک‌های مختلف مشخصه‌یابی شدند و برای حذف Hg^{2+} از محلول آبی استفاده شد. نمونه‌ای با مورفولوژی نانوسفرهای گل‌مانند، بالاترین سطح و حجم منافذ را در بین سه نمونه سیلیس به نمایش گذاشته و نانوسفرهای عملکردی مربوط به گروه‌های S-H مربوط به بالاترین ظرفیت جذب ۴۷۹ میلی‌گرم در گرم و سرعت جذب سریع را برای Hg^{2+} نشان داد. داده‌های ایزوترم و سینتیک به ترتیب با ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم متناسب هستند. علاوه بر این، جاذب فوق می‌تواند به راحتی بازسازی شود و بازده بازیابی می‌تواند ۹۴٪ تا سه سیکل باقی بماند.

تاکنون نانوجاذب‌های فراوانی به منظور حذف آرسنیک از محیط‌های آبی استفاده شده است. به عنوان مثال، فنگ^۱ و همکارانش با استفاده از نانوجاذب سوپراپارامغناطیس Fe_3O_4 با پوشش اسید آسکوربیک به حذف آرسنیت ($As(III)$) و آرسنات ($As(V)$) پرداختند. آن‌ها نانوجاذب را با روش هیدروترمال بدون قالب سنتز کردند. همانطور که در شکل ۲-۹ دیده می‌شود نانوجاذب‌های حاصله اندازه‌ای کمتر از ۱۰ نانومتر داشتند [۳۳].

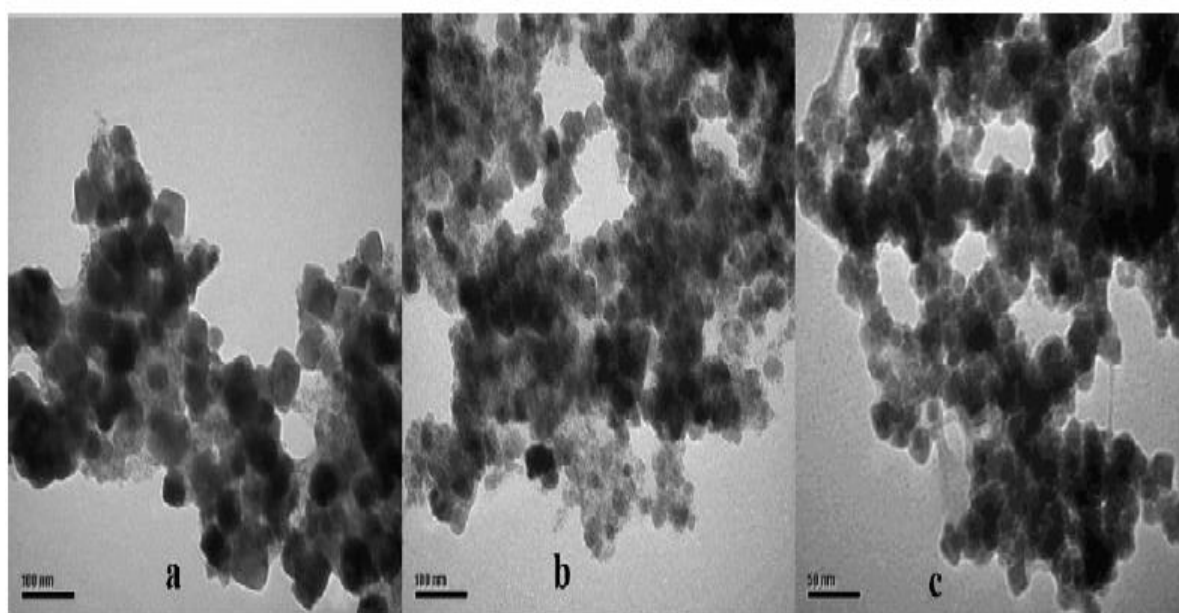


شکل ۲-۴: تصویر TEM و HR-TEM نانوجاذب‌های Fe_3O_4 با پوشش اسید آسکوربیک [۳۳].

نانوجاذب‌های سوپراپارامغناطیس حاصله دارای مغناطیس اشباع ۴۰ emu/g در دمای اتاق و سطح ویژه ۱۷۹ m^2/g بودند و توانستند آرسنیت و آرسنات را با پیروی از ایزوترم جذب لانگمویر و به ترتیب با حداکثر ظرفیت جذب ۴۶/۰۶ و ۱۶/۵۶ mg/g در $pH = 5$ حذف کند [۳۳].

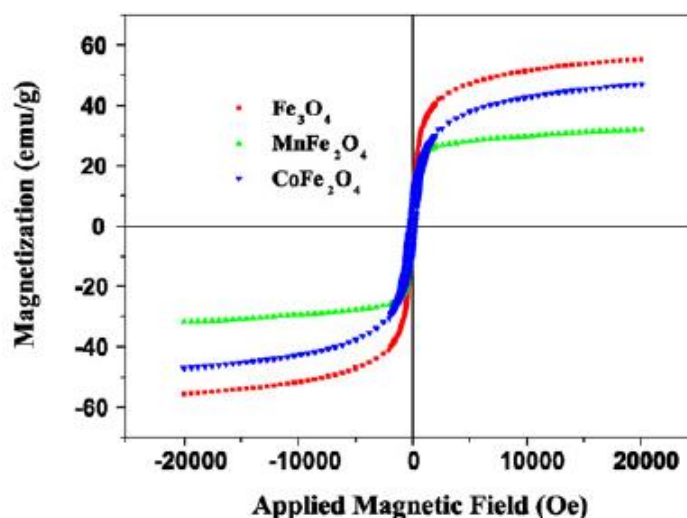
^۱Feng

در پژوهشی دیگر ژانگ^۱ و همکارانش با استفاده از نانوجاذب‌های اکسیدهای دو فلزی $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ به حذف آرسنیت و آرسنات پرداختند و نتایج حاصله را با نانوجاذب اکسید تک فلزی Fe_3O_4 رفرنس داده شده، که مشابه روش آن‌ها سنتز شده بود، مقایسه کردند. آن‌ها نانوجاذب‌های خود را با روش هم‌رسوبی سنتز کردند. بدین صورت که به عنوان مثال ابتدا مقدار مشخصی از نمک $(g \ 5/2) FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و مقدار مشخصی از نمک $(g \ 1/8) Mn(NO_3)_2$ را در مقدار ۲۵ ml از آب دیونیزه حل کردند و پس از اضافه کردن $HCl_{ml} \ 0/85$ غلیظ، محلول حاصله را به ۲۵۰ ml از $NaOH$ با غلظت $M \ 1/5$ تحت هم‌زدن شدید و گاز N_2 و دمای $353 \ K$ اضافه کرده و پس از آن جامد جدا شده را دو بار با ۵۰ ml آب دیونیزه شست‌وشو دادند. دو نانوجاذب دیگر هم به همین ترتیب با اضافه کردن نمک‌هایشان $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 4H_2O)$ سنتز شدند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، نانوذرات Fe_3O_4 ، $CoFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ به ترتیب با اندازه‌های ۳۰-۱۰، ۵۰-۳۰ و ۲۰-۱۰ نانومتر حاصل شدند و به ترتیب هر کدام دارای سطح ویژه ۱۳۸، ۱۰۱ و $102 \ m^2/g$ بودند [۳۴].



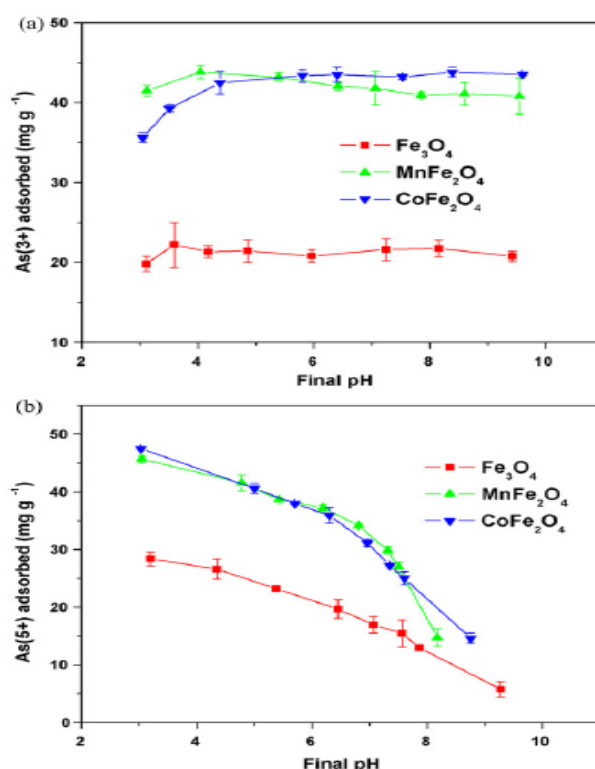
شکل ۲-۵: تصاویر TEM (a) $MnFe_2O_4$ ، (b) $CoFe_2O_4$ و (c) Fe_3O_4 [۳۴].

همانطور که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است، هر سه نانوجاذب دارای خواص سوپراپارامغناطیس با مغناطیس اشباع به ترتیب ۳۳/۰۲، ۴۶/۹۹ و ۵۵/۴۱ emu/g بودند. نقطه بار صفر $CoFe_2O_4$ و Fe_3O_4 برابر با $pH = 7$ و نقطه بار صفر $MnFe_2O_4$ برابر با $pH = 7.5$ اعلام شد.



شکل ۲-۶: نمودار VSM نانوجاذب های Fe_3O_4 ، $CoFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ [۳۴].

نتایج بررسی pH در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. گفته شده به علت اینکه آرسنیت در این pH ها به صورت کمپلکس های خنثی وجود دارد، تغییر pH تأثیر چندانی بر جذب آن ندارد و با توجه به نتایج حاصله $pH = 7$ برای ادامه فرآیندها انتخاب شد و چون آرسنات در pH های بالای ۲ به صورت کمپلکس های آنیونی در محلول وجود دارد، بنابراین هر چه pH اسیدی تر باشد سطح نانوجاذب مثبت تر و جذب آرسنات بهتر می باشد و به همین دلیل $pH = 3$ به عنوان pH بهینه برای ادامه فرآیندها در نظر گرفته شد، زمان مناسب برای تعادل ۱۲ ساعت به دست آمد و نتایج سینتیک شبه مرتبه دوم را با ضریب همبستگی ۰/۹۹ تأیید کردند. جذب آرسنیت با تبعیت از ایزوترم لانگمویر به ترتیب برابر با ۹۴، ۱۰۰ و ۵۰ mg/g برای $CoFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ و Fe_3O_4 و برای آرسنات به ترتیب برابر با ۹۰، ۷۴ و ۴۴ mg/g حاصل شد. آن ها بیان کردند که سطح ویژه تنها عامل اصلی جذب نمی باشد (چرا که سطح ویژه $MnFe_2O_4$ نسبت به Fe_3O_4 تنها ۳۰ درصد بیشتر است اما ظرفیت جذب آن دو برابر می باشد) و با بررسی آنالیزهای XPS و TG نشان دادند که میزان گروه های عاملی $-OH$ بر روی سطوح $MnFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ نسبت به Fe_3O_4 ، بیشتر است و به احتمال زیاد جانشینی آرسنیت و آرسنات با گروه های هیدروکسیل موجود در سطح موجب ظرفیت جذب بیشتر این اکسیدهای دو فلزی نسبت به Fe_3O_4 می باشد [۳۴].

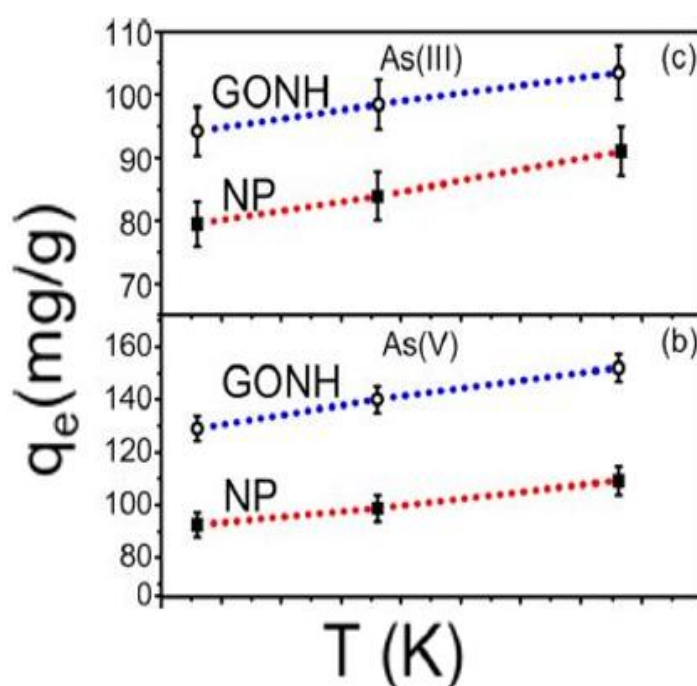


شکل ۲-۷: اثر pH بر جذب آرسنیت و آرسنات بر روی $MnFe_2O_4$ ، $CoFe_2O_4$ و Fe_3O_4 . غلظت اولیه ۱۰ mg/L و مقدار نانوجاذب ۰/۲ g/L [۳۴].

از طرف دیگر اخیراً از گرافن که یک تک لایه از اتم‌های کربن می‌باشد به صورت گسترده‌ای در فرآیند حذف استفاده می‌شود. این ماده از زمان کشف به علت خواصی مانند پایداری شیمیایی، خواص ویژه الکتریکی، مکانیکی و هیدروترمال با سطح ویژه $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ کاربردهای فراوانی در زمینه زیست‌پزشکی، کاتالیست، سنسورها، دستگاه‌های ذخیره‌سازی اطلاعات و همچنین به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی دارد [۳۴-۳۵].

گرافن اکساید مهم‌ترین گونه در بین مشتقات گرافن می‌باشد که به علت توانایی بیشتر در برقراری ارتباط با یون‌های فلزی حتی بیشتر از گرافن، در حذف فلزات سنگین کاربرد دارد که دلیل آن پیوند برقرار کردن بیشتر عامل‌های اپوکسی هیدروکسیل و کربوکسیلی است که روی سطح آن وجود دارد [۳۷]. گرچه گرافن اکساید یک جاذب فوق‌العاده در زمینه حذف یون‌های فلزی می‌باشد اما مواد کربنی از مشکل جدایش رنج می‌برند [۳۸-۳۹]، به همین منظور در سال‌های اخیر، کومار و همکارانش با ترکیب گرافن اکساید و نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$ ، در واقع با سنتز نانوهیبریدهای $GO_MnFe_2O_4$ به بررسی تأثیر گرافن اکساید در فرآیند جذب آرسنیت و آرسنات پرداختند.

این نانوهیبریدها، آرسنیت و آرسنات را به ترتیب در pH های ۴ و ۶/۵ با تبعیت از ایزوترم جذب لانگمویر و با حداکثر ظرفیت جذب به ترتیب ۱۴۶ و ۲۰۷ mg/g بیشتر از $MnFe_2O_4$ تنها (به ترتیب ۹۷ و ۱۳۶ mg/g) جذب کردند. ظرفیت جذب بالا به همراه سینتیک سریع از ویژگی های برجسته این نانوجاذب می باشد که دلیل آن را می توان به سطح ویژه بالای $GO_MnFe_2O_4$ ($196 m^2/g$) نسبت به $MnFe_2O_4$ ($91 m^2/g$) و همچنین وجود گروه های عاملی فراوان ناشی از حضور GO در سطح آن دانست. آن ها همچنین با بررسی ترمودینامیک جذب آرسنیت و آرسنات همانطور که از شکل ۲-۱۳ هم می توان فهمید، نشان دادند که فرآیند جذب این دو گونه بر نانوجاذب های $GO_MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ یک فرآیند خودبه خودی و گرماگیر می باشند [۴۰].



شکل ۲-۸: تأثیر دما بر فرآیند جذب آرسنیت و آرسنات بر روی $GO_MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ [۴۰]

در جدول ۲-۲ زیر تعدادی از نانوجاذب‌های به کاررفته به منظور حذف آرسنیت و آرسنات نشان داده شده است.

جدول ۲-۲: تعدادی از نانوجاذب‌های به کاررفته در حذف آرسنیت و آرسنات.

نانوجاذب	حاکثر ظرفیت جذب (mg/g)As(III)	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)As(V)
Anatase NP_s		۱۶/۹۸
Hydrous titanium dioxide	۸۳	
TiO_2 – impregnated chitosan beads	۲/۱	۲/۰۵
$\alpha - Fe_2O_3$	۹۵	۴۷
$\gamma - Fe_2O_3$	۶۷/۰۲	۹۵/۳۷
Superparamagnetic $Mg_{0.27}Fe_{2.50}O_4$	۱۲۷/۴	۸۳/۲
nZVI – Reduced Graphene Oxide	۳۵/۸۳	۲۹/۰۴

۳-۲ جمع بندی

در بین نانوجاذب‌های مغناطیسی، اسپینل‌های فریتی به دلیل خواص ویژه‌شان مانند خواص عالی مغناطیسی، پایداری شیمیایی، سطح ویژه بالا و توانایی جذب با سرعت بالا باعث شده که در زمینه جذب و حذف آلودگی از پساب کاربرد فراوان داشته باشند. مطالعاتی که تاکنون در زمینه حذف آرسنیک انجام شده، نشان داده‌اند که در بین اسپینل‌های فریتی بهترین و بیشترین کاربرد را Fe_3O_4 و $MnFe_2O_4$ دارند که $MnFe_2O_4$ از Fe_3O_4 نیز مناسب‌تر می‌باشند. در سال‌های گذشته، پس از کشف گرافن، ترکیب مهم‌ترین مشتق آن یعنی گرافن اکساید به همراه نانوذرات مغناطیسی کاربردهای فراوانی در زمینه حذف فلزات سنگین داشته است. کومار و همکارانش از ترکیب $MnFe_2O_4$ به همراه گرافن اکساید به منظور حذف آرسنیک استفاده کردند و مشاهده شد که ترکیب حاصل به دلیل حضور عامل‌های اکسیدی فراوان در سطح گرافن اکساید ظرفیت جذب بیشتری نسبت به $MnFe_2O_4$ داشته است [۴۰]. همچنین به دلیل اینکه تاکنون به منظور حذف جیوه از نانوذرات $MnFe_2O_4$ استفاده نشده بود، لذا علاوه بر $MnFe_2O_4$ از $GO_MnFe_2O_4$ نیز برای حذف جیوه استفاده شده است. این نتایج باعث شد که در این پژوهش به سنتز ترکیب نانوذره مناسب دیگری یعنی $MnFe_2O_4 - TiO_2$ به همراه گرافن اکساید اقدام شود تا تأثیر آن در حذف آرسنیک و عنصر جیوه مشخص شود.

۳-۱ مقدمه

در این فصل به بیان روش تحقیق و اطلاعات حاصل از پایان نامه پرداخته خواهد شد. نخست در بخش اول، توضیحاتی را در مورد کلیات آزمایش‌های صورت گرفته و هدف اصلی از آن‌ها داده می‌شود. سپس در بخش دوم، تجهیزات و مواد شیمیایی مورد استفاده، معرفی شده است. در بخش سوم، روش سنتز و مواد مورد استفاده در هر سنتز به تشریح بیان می‌گردد. در بخش آخر نیز نحوه آزمون‌های جذب از قبیل ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک و شرایط انجام هر کدام مطرح شده است. داده‌های تحقیق حاضر در فصل چهارم مورد بررسی و تحلیل دقیق قرار گرفته می‌شود.

۳-۲ کلیات

تحقیق حاضر با هدف ارائه و توسعه نانوجاذب‌های مغناطیسی بهینه شده با دی‌اکسیدتیتانیوم و گرافن‌اکساید، جهت جذب فلزات آرسنیک و جیوه از فاز محلول مانند پساب معادن تعریف شده است. به این منظور در گام نخست، نانوذرات سنتز شده و پس از مشخصه‌یابی توسط آنالیزهای DLS^1 ، XRD^2 ، BET ، FE_SEM آزمون‌های ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک بر محلول سنتز شده، انجام شده و در مرحله آخر نیز در شرایط بهینه جذب، بر روی محلول‌های حاوی عناصر فلزات سنگین، آرسنیک و جیوه که به‌طور آزمایشگاهی تهیه شده‌اند امتحان و مورد تست قرار می‌گیرند.

از آنجائی که ژانگ و همکارانش [۳۴] با سنتز دو اسپینل فریتی کبالت ($CoFe_2O_4$) و منگنز ($MnFe_2O_4$) و با مقایسه آن با مگنتیت (Fe_3O_4) به این نتیجه رسیدند که دو اسپینل اول تقریباً با اندکی تفاوت نسبت به یکدیگر آرسنیت و آرسنات را بسیار بهتر از مگنتیت حذف می‌کنند، لذا در این مطالعه پایه و هسته اولیه بر روی ($MnFe_2O_4$) قرار داده شد. همانطور که کومار و همکارانش [۴۰] هم نشان دادند، سنتز نانو هیبریدهای $GO_MnFe_2O_4$ به علت حضور گرافن اکساید، جذب آرسنیت و آرسنات را بسیار بهتر از $MnFe_2O_4$ تنها، انجام می‌دهند. گرافن‌اکساید تاکنون به منظور حذف فلزات سنگین کاربرد نداشته، لذا ویژگی‌های کار حاضر می‌تواند به پیشگام بودن در استفاده از یک نانوجاذب مغناطیسی مناسب به منظور حذف فلزات سنگین آرسنیک و جیوه اشاره کرد.

¹Dynamic Light Scattering²Brunauer_Emmett_Teller Theory³X_Ray Powder Diffraction

نکته مورد نظر این است که نانوذرات انتخابی می‌بایست مغناطیس اشباع مناسبی جهت جمع‌آوری آسان بوسیله میدان مغناطیسی و یا آهنربا داشته باشند. به علاوه، ظرفیت جذب بالا و همچنین فرآیند سنتز سریع و ساده، از دیگر اهداف قابل توجه است. مطالعه ایزوترم جذب و رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی این جاذب‌ها، از اهمیت خاصی برخوردار بوده که به آن‌ها نیز پرداخته خواهد شد.

به دلیل سمی بودن زیاد آرسنیک و جیوه و نشر این فلزات سنگین حتی به مقدار کم در قالب پساب معدنی و صنعتی در محیط زیست، لازم است حداکثر ظرفیت جذب برای جذب این ذرات، از نانوجاذب موثرتری در مقیاس با نانوجاذب‌های گفته شده ایجاد کرد، از این رو از ماده TiO_2 (دی‌اکسید تیتانیوم) به خاطر خصوصیات ویژه‌ای که دارد، استفاده شده تا حداکثر جذب صورت گیرد.

در این پژوهش به بررسی این موضوع پرداخته می‌شود که با اضافه کردن TiO_2 (دی‌اکسید تیتانیوم) به دو اسپینل فریتی $MnFe_2O_4$ و $GO - MnFe_2O_4$ میزان ظرفیت جذب چه مقدار تغییر می‌کند. ابتدا TiO_2 را در ترکیب اسپینل‌ها سنتز کرده و بعد از بررسی شرایط پایداری شیمیایی، خواص ویژه الکتریکی، مکانیکی و هیدروترمال با اندازه‌ی سطح ویژه و همین‌طور مقدار مغناطیس اشباع، از این نانوجاذب‌ها $MnFe_2O_4 - TiO_2$ و $GO - MnFe_2O_4 - TiO_2$ برای جذب ذرات فلزات سنگین آرسنیک و جیوه استفاده می‌شود، که در فصل بعد به طور کامل بیان می‌شود.

۳-۳ تجهیزات و مواد شیمیائی

در این بخش تجهیزات به کاررفته، معرفی شده و در مورد مدل، مشخصات فنی و کاربرد هر کدام توضیح داده شده است.

۱-۳-۳ انکوباتور لرزان

به منظور انجام آزمایش‌های جذب از جمله ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک از انکوباتور لرزان شرکت *Fine Tech* مدل *SKIR_601* استفاده شد که در شکل ۳-۱ نمونه‌ای از آن ارائه شده است. این دستگاه قابلیت هم‌زنی در محدوده ۲۰ تا ۳۵۰ دور بر دقیقه^۱ را داشته و دمای ۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد با دقت ± 0.5 را پشتیبانی می‌کند. همچنین امکان زمان‌بندی از یک دقیقه تا ۹۹ ساعت و ۵۹ ثانیه را داراست.



شکل ۳-۱: انکوباتور لرزان شرکت *Fine Tech* مدل *SKIR_601*

^۱ Round Per Minute (RPM)

۳-۳-۲ دستگاه یونزدای آب

با توجه به واکنش پذیری بالای نانوذرات و نیز اهمیت خلوص جاذب‌های سنتز شده، آب مصرفی به عنوان حلال، می‌بایست فاقد هرگونه کاتیون و آنیون و عامل اکسایشی باشد. همچنین، از آنجائی که در آزمون‌های جذب، بر روی غلظت‌های بسیار پائین فلزات (در محدوده میلی گرم بر لیتر) مطالعه می‌شود، لذا آب باید کاملاً عاری از فلزات، به خصوص آرسنیک و جیوه باشد. به این منظور از دستگاه خالص ساز و یونزدای آب *Elix* ساخت شرکت *Merck Millipore* استفاده شد که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: دستگاه یون زدای آب *Elix* ساخت شرکت *Merck Millipore*

در هر مرحله از سنتز و یا آزمون‌های جذب، آب یونزدوده تازه، مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات فنی دستگاه نیز در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱: مشخصات دستگاه یونزدای آب *Elix* ساخت شرکت *Merck Millipore*

مشخصه	مقدار
مقاومت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد	$18/2 \text{ M}\Omega. \text{cm}$
مجموع کربن آلی (TOC) ^۱	کمتر از 5 ppb
فیلتر	$0/22$ میکرون
ذرات شناور	کمتر از یک ذره در میلی لیتر
باکتری	کمتر از $0/01^2 \text{ CFU/mL}$
اندوتوکسین ^۴	کمتر از $0/001^3 \text{ EU/mL}$
دبی	بیش از دو لیتر بر دقیقه

^۱Total Organic Carbon

^۲Colony Forming Unit(CFU)

^۳Endotoxins Unit(EU)

^۴Endotoxins

۳-۳-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD تکنیکی پرکاربرد برای بررسی خصوصیات بلورها بوده و در تعیین موادناشناخته، ثابت شبکه، هندسه شبکه، فاز بلورها، جهت گیری تک بلور، عیوب شبکه و ... کاربرد دارد.



اطلاعات حاصل از XRD شامل شدت نسبی، زاویه و پهنای هر قله است. با استفاده از قانون براگ^۱ که در معادله ۳-۱ نشان داده شده است می توان برای هر بلور، صفحات مختلفی در نظر گرفت که با توجه به ثابت بودن طول موج پرتو ایکس، هر یک از آن ها در زاویه خاصی اتفاق می افتد [۴۱].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{معادله ۳-۱}$$

که در آن، d برابر با فاصله دو صفحه، θ زاویه بین دو پرتو، λ برابر با طول موج پرتو ایکس و n عدد صحیح است. در بلورشناسی هر صفحه را با شاخص میلر^۲ مشخص می کنند.

شکل ۳-۳: دستگاه XRD مدل $EQUINOX 3000$ شرکت $Inel$

برای محاسبه متوسط اندازه بلورها نیز می توان از معادله شرر^۳ استفاده نمود، که بر اساس پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه ($FWHM$)^۴ اندازه را تخمین زند که در معادله ۳-۲ نشان داده شده است [۴۱].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{معادله ۳-۲}$$

که در آن، τ برابر با متوسط اندازه بلورها بر حسب نانومتر، K ضریب شکل بلور (معمولاً ۰/۹ در نظر گرفته می شود)، λ طول موج منبع تولید کننده پرتو ایکس بر حسب نانومتر، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و θ برابر زاویه پراش بر حسب درجه است.

در تحقیق حاضر از دستگاه XRD مدل $EQUINOX 3000$ شرکت $Inel$ استفاده شد که در شکل ۳-۳ نمونه ای از آن آورده شده است.

این دستگاه دارای منبع تولید پرتوایکس از جنس مس با طول موج ۱/۵۴۰۵۶۰ آنگستروم بوده و به آشکارگری با شعاع انحنای ۲۵۰ میلی متر و $2\theta = 120^\circ$ مجهز است.

هر نمونه جهت آنالیز، به صورت پودری مورد آماده سازی قرار گرفته و توسط دستگاه، مشخصه یابی شد. برای تحلیل نتایج نیز از نرم افزار $match 3$ استفاده گردید.

^۱W_H.Bragg

^۲Miller Indices

^۳P.Scherrer

^۴Full Width at Half Maximum

۳-۳-۴ دستگاه پراکنش نوری دینامیک (DLS)

در این پژوهش از دستگاه ZetaSizer ZEN3600 شرکت Malvern استفاده شد که در شکل ۳-۴



نشان داده شده است، این دستگاه می‌تواند پتانسیل زتای ذراتی با اندازه ۳/۸ نانومتر تا ۱۰۰ میکرون را محاسبه نماید و در بازه دمایی صفر تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد کاربرد داشته باشد.

غلظت نمونه‌ها در آنالیز DLS از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است و تاکنون اعداد مختلفی برای آن ارائه شده که با توجه به شرایط آنالیز، متفاوت هستند. از مجموع این مطالب و مطالعه راهنمای دستگاه در نهایت غلظت ۵ درصد وزنی برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا انتخاب شد.

دیسپرسانت^۱ (میزان تفرق) مورد استفاده آب یون‌زدوده با ضریب شکست ۱/۳۳ بود. شکل ۳-۴ : دستگاه ZetaSizer ZEN3600 شرکت Malvern

کلیه نمونه‌ها پس از تنظیم غلظت و pH، تحت اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفته و پس از آن به کیووت^۱ مخصوص دستگاه منتقل شده و آنالیزهای مورد نیاز انجام شد.

۳-۳-۵ دستگاه اندازه‌گیری pH

در سنتز نانوذرات و نیز آزمون‌های جذب، تنظیم pH از اهمیت به سزایی برخوردار است. به این منظور از pH متر مدل ۸۲۷ شرکت Metrohm استفاده شد که در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.

این دستگاه امکان اندازه‌گیری pH در بازه ۸- تا ۲۲+ با دقت ۰/۰۰۱ را داشته و در محدوده دمایی ۱۵۰- تا ۱۵۰+ درجه سانتی‌گراد کارایی دارد.



شکل ۳-۵ : دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ شرکت Metrohm

^۱ Dispersant
^۱ Cavette

۳-۳-۶ دستگاه اندازه‌گیری سطح مخصوص (BET)

به منظور تعیین سطح مخصوص نانوذرات سنتز شده، از دستگاه BET استفاده می‌شود. این سیستم بر اساس جذب و واجذب نیتروژن، بوسیله سطح ماده کار می‌کند. با تغییر تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله، نمودار جذب و واجذب آن تهیه شده و سطح مخصوص، قطر حفره‌ها و پراکنش ابعادی آن‌ها با استفاده از تئوری *Brunauer_Emmett_Teller* محاسبه می‌گردد.



دستگاه BET مورد استفاده از مدل *BELSORP_miniII* شرکت *Microtrac* بوده که در شکل ۳-۶ آورده شده و امکان تعیین سطح مخصوص‌های بالاتر $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ و قطر حفرات در بازه 0.35 تا 200 نانومتر را داشته و در محدوده فشار صفر تا 133 کیلوپاسکال کار می‌کند.

کلیه نمونه‌ها به صورت پودری و به میزان 0.2 در ویال^۱ ریخته شده و پس از گذراندن فرآیند حرارتی (به منظور حذف آب و خالی شدن حفرات)، مورد آنالیز چندنقطه‌ای^۲ قرار گرفتند.

شکل ۳-۶: دستگاه BET مدل

BELSORP_mini II شرکت *Microtrac*

۳-۳-۷ دستگاه فراصوت (اولتراسونیک)

نانوذرات پس از سنتز و خشک شدن، به شکل پودر می‌شود. قبل از استفاده از این پودر می‌بایست با استفاده از دستگاه اولتراسونیک، نانوذرات را به‌طور کامل در محلول پراکنده کرد. در نتیجه دستگاه فراصوت نقش مهمی در فرآیند جذب توسط نانوذرات دارد.



در تحقیق حاضر، از حمام اولتراسونیک *LABORETTE 17* شرکت *Fritsch* استفاده شد که در شکل ۳-۷ مشاهده می‌شود. این دستگاه امواج فراصوت بین 61 تا 78 کیلوهرتز (دسی‌بل بالا) ایجاد نموده و موجب جدا شدن نانوذرات از یکدیگر می‌شود. به‌این صورت، جاذب در ابعاد نانومتری خود در محلول قرار گرفته و حداکثر کارایی را خواهد داشت.

شکل ۳-۷: دستگاه حمام اولتراسونیک *LABORETTE 17*

شرکت *Fritsch*

^۱Vial

^۲Multi Point

۳-۳-۸ فلئورسانس اتمیک (AFS)

فلئورسانس اتمیک، روشی جهت اندازه‌گیری کمی عناصر شیمیایی از طریق جذب پرتو نور توسط ماده در حالت گازی است. در واقع چون طول موج نوری که هر عنصر جذب می‌کند، متفاوت است. لذا با این روش می‌توان غلظت هر ماده را تعیین نمود.

به این منظور از دستگاه AA240FS شرکت Agilent استفاده شد که در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. این طیف‌سنج از روش شعله‌ای استفاده نموده و امکان اندازه‌گیری هم‌زمان چهار عنصر را دارد. حد تشخیص برای عناصر این تحقیق نیز در جدول ۳-۲ آورده شده است.



شکل ۳-۸ : دستگاه طیف‌سنج فلئورسانس اتمی AA240FS شرکت Agilent

عنصر	Hg	As
حد تشخیص (ppm)	۲	۳

جدول ۳-۲: حد تشخیص طیف‌سنج

۳-۳-۱۳ میکروسکوپ الکترونی اسکن‌کننده گسیل میدانی (FE_SEM)^۱

شاید بتوان گفت مهم‌ترین بخش در مطالعه نانوذرات، عکس‌برداری الکترونی است که با توجه به بازه ابعادی نانوذرات می‌توان از SEM یا FE_SEM استفاده نمود. اساس کار در میکروسکوپ‌های الکترونی، گسیل شار پراورزی از الکترون (معمولاً بین ۱ تا ۳۰ KeV) به سمت هدف و متمرکز کردن پرتوها توسط عدسی است.

^۱Field Emission Scanning Electron Microscope



شکل ۳-۹ : دستگاه *FE-SEM* مدل *MIRA 3* شرکت *TESCAN*

تفاوت اصلی *SEM* و *FE-SEM* در میزان رزولوشن، بزرگنمایی و کیفیت تصاویر است و با توجه به ابعاد کوچک جاذب‌های حاصل از تحقیق، که در بازه ۲۰ تا ۸۰، ۹۰ نانومتری قرار دارند، لذا تصاویر *SEM* مناسب نبوده و از دستگاه *FE-SEM* مدل *MIRA 3* شرکت *TESCAN* استفاده شد که در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است.

این دستگاه قابلیت بزرگنمایی ۲ تا ۱/۰۰۰/۰۰۰ برابر را داشته و در حالت 30 KeV ، رزولوشنی برابر با ۱/۲ نانومتر دارد.

۳-۳-۱۴ مواد شیمیائی

مشخصات کلیه مواد شیمیائی به کاررفته در تحقیق حاضر در جدول ۳-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۳: مواد شیمیائی به کاررفته در تحقیق حاضر.

شماره	ترکیب شیمیائی	نام ماده	شرکت	CAS Number
۱	C	گرافیت	Merck	۷۷۸۲-۴۲-۵
۲	TiO ₂	دی اکسید تیتانیوم	Merck	۷۷۹۱-۱۳-۱
۳	FeCl ₃ .6H ₂ O	کلرید آهن (III) شش آبه	Merck	۱۰۰۲۵-۷۷-۱
۴	H ₂ O ₂	پراکسید هیدروژن	Merck	۷۷۲۲-۸۴-۱
۵	H ₂ SO ₄	اسید سولفوریک	Merck	۷۶۶۴-۹۳-۹
۶	H ₃ PO ₄	اسید فسفریک	Merck	۷۶۶۴-۳۸-۲
۷	HCl	اسید هیدروکلرید	Merck	۷۶۴۷-۰۱-۰
۸	KMnO ₄	پرمنگنات پتاسیم	Merck	۷۷۲۲-۶۴-۷
۹	MnSO ₄ .4H ₂ O	سولفات منگنز چهار آبه	Merck	۱۰۱۰۱-۶۸-۵
۱۰	NaOH	هیدروکسید سدیم	Merck	۱۳۱۰-۷۳-۲
۱۱	HgCl ₂	جیوه (II) کلرید	Merck	۱۰۱۹۶-۱۸-۶
۱۲	NaAsO ₂	آرسنیت سدیم	Sigma_Aldrich	۷۷۸۴-۴۶-۵

به طور خلاصه گفته می‌شود که از مواد شیمیائی شماره‌های ۳، ۹ و ۱۰ به منظور سنتز نانوذرات $MnFe_2O_4$ به عنوان هسته نانوذره استفاده شد، بعد با اضافه کردن ماده شماره ۲ به عنوان پوسته، نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$ حاصل شد.

همچنین از مواد شیمیائی ۱، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ ابتدا در سنتز گرافن اکساید استفاده شد و پس از سنتز، از گرافن اکساید به همراه مواد شیمیائی ۲، ۳ و ۱۰ در سنتز $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ استفاده شد.

۳-۴ سنتز نانوذرات

در این بخش روش سنتز نانوذرات که در این پژوهش به کار رفته‌اند، بیان شده است.

۳-۴-۱ سنتز نانوذرات اسپینلی $MnFe_2O_4$

برای سنتز نانوذرات $MnFe_2O_4$ از یک روش هم‌رسوبی مستقیم مانند مطالعات پیشین استفاده شده است [۴۰]. به این صورت که ابتدا مقدار مشخصی از نمک $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ و مقدار مشخصی از نمک $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ را با نسبت مولی ۲:۱ بین $Fe:Mn$ تحت گاز نیتروژن و هم‌زدن شدید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل کرده و سپس دمای محلول، به $80^\circ C$ رسانده شد. در ادامه، $NaOH$ ۸ مولار (که دمای آن هم از قبل به ۸۰ رسیده است) را به صورت قطره قطره اضافه می‌شود تا pH به ۱۱ برسد. بعد از ۲ ساعت واکنش، دما تا رسیدن به دمای اتاق سرد می‌شود و پس از آن رسوبات مشکی رنگ به صورت مغناطیسی توسط آهنربا جدا می‌گردند و چندین مرتبه با آب دی‌یونیزه و استن شسته می‌شوند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $30^\circ C$ خشک می‌گردند.



عکس ۳-۱۰: سنتز و چگونگی جداسازی نانوذرات اسپینلی منگنز آهن

۳-۴-۲ دی اکسید تیتانیوم TiO_2

دی اکسید تیتانیوم، به عنوان تیتانیوم اکسید یا تیتانیا شناخته شده، پدیداری طبیعی، اکسید تیتانیوم است با فرمول شیمیائی TiO_2 . هنگامی که به عنوان رنگدانه استفاده می شود، به نام های تیتانیوم سفید، رنگدانه سفید خوانده می شود. به طور کلی منبع آن از ایلمنیت، آناتاز، بروکیت تأمین می شود. کاربردهای وسیعی از جمله رنگ کرم های ضد آفتاب دارد. تولید جهانی در سال ۲۰۱۴ حدود ۷/۵ میلیون تن بود و این مقدار در حال افزایش است [۴۲].

دی اکسید تیتانیوم در طبیعت به صورت مواد معدنی شناخته شده روتیل، آناتاز و بروکیت پدید می آید، و علاوه بر آن به دو شکل فشار بالا، به فرم دستگاه بلوری مونوکلینیک و دستگاه بلوری اورتورومبیک، پدید می آید که هر دو به تازگی در دهانه گودالی بزرگ (محل برخورد شهاب سنگ) در ایالت بایرن آلمان پیدا شده است. یکی از این ها آکائوکثیت (*Akooite*) بوده که یک ماده معدنی بسیار نادر است. عمدتاً در سنگ معدن ایلمنیت یافت می شود. این گسترده ترین سنگ معدن تیتانیوم دی اکسید در سراسر جهان است. روتیل دومین سنگ معدن فراوان است که حدود ۹۸ درصد آن را دی اکسید تیتانیوم تشکیل داده است. فازهای شبه پایدار آناتاز و بروکیت بر اثر حرارت بالا با درجه حرارت در محدوده ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد دی اکسید تیتانیوم تشکیل داده است این فلز علاوه بر مواد معدنی ایلمنیت یا سنگ معدن لیوکاکسن (*Leuoxene*) می تواند با یکی از خالص ترین نوع آن، شن و ماسه روتیل، استخراج شود. یاقوت کبود و یاقوت سرخ درخشندگی خود را از ناخالصی های روتیل موجود در آن ها می گیرند [۴۳].

دی اکسید تیتانیوم، به خصوص در فرم آناتاز، یک فتوکاتالیست تحت نور ماوراء بنفش (UV) است. گزارش شده است که دی اکسید تیتانیوم، زمانی که با یون های نیتروژن یا با اکسید فلزی، مانند تری اکسید تنگستن تقویت شود، یک فتوکاتالیست، هم در نور مرئی و هم تحت نور فرابنفش است. پتانسیل اکسایشی قوی حفره الکترونی مثبت آن، آب را برای ایجاد رادیکال هیدروکسیل اکسیده می کند. همچنین می تواند اکسیژن و مواد آلی را به طور مستقیم اکسیده کند. از این رو، علاوه بر استفاده از آن به عنوان رنگدانه، دی اکسید تیتانیوم را می توان به رنگ سیمان، پنجره ها، کاشی و یا سایر محصولات برای استریل کردن، بو و خواص ضد رسوب آن اضافه کرد و به عنوان یک کاتالیزور هیدرولیز (آبکافت) استفاده می شود. همچنین در سلول های خورشیدی نیز استفاده می شود که نوعی سلول خورشیدی شیمیایی است. فاز بلوری آناتاز به لحاظ ساختاری کریستالین می باشد. با افزایش پیش ماده تیتانیوم، اندازه ی نانوذرات کوچکتر می شود و مساحت سطح ویژه نانوذرات افزایش می یابد و براساس تحقیقات صورت گرفته، کاهش اندازه نانوذرات و افزایش مساحت سطح ویژه به شدت بر میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات تاثیر گذار است، به طوری که وقتی اندازه نانوذرات به کمترین مقدار خود می رسند، بیشترین جذب آلاینده، سطح ویژه و فعالیت فتوکاتالیستی را دارا می شوند.

خواص فتوکاتالیستی دی‌اکسیدتیتانیوم توسط آکیرا فوجیشیما در سال ۱۹۶۷ کشف و در سال ۱۹۷۲ منتشر شد. آن فرآیند بر روی سطح دی‌اکسیدتیتانیوم اثر هوندا-فوجیشیما نامیده شد که در آن هیدروژن به عنوان انرژی تولید می‌شود و برای اثبات آن محقق، سقف ساختمانی را با لایه‌ای نازک از دی‌اکسیدتیتانیوم پوشش داد. دی‌اکسیدتیتانیوم در فیلم‌های نازک و به شکل نانوذره، پتانسیل استفاده در تولید انرژی دارد. در نقش یک فتوکاتالیست، می‌تواند آبکافت انجام دهد؛ یعنی شکستن ترکیب آب به هیدروژن و اکسیژن. از هیدروژن جمع‌آوری شده می‌توان به عنوان یک سوخت استفاده کرد. با تقویت اکسید به وسیله کربن می‌توان بازده فرآیند را بهبود بخشید. بازده و ماندگاری بیشتر با ایجاد بی‌نظمی در ساختار شبکه‌ی لایه سطحی نانوبلورهای دی‌اکسیدتیتانیوم به دست آمده است که اجازه جذب اشعه مادون قرمز را می‌دهد. تلاش‌هایی برای پاک کردن آلاینده‌ها به‌طور فتوکاتالیستی در آب فاضلاب (تبدیل کردن به CO_2 و H_2O) صورت گرفته است. TiO_2 ، پتانسیل بسیار زیادی به عنوان یک فناوری صنعتی، برای سم‌زدایی یا اصلاح زیستی پساب دارد که عبارتند از:

۱. فرآیند از اکسیژن طبیعی و نور خورشید استفاده می‌کند و در نتیجه تحت شرایط محیط رخ می‌دهد؛ دارای طول موج گزینشی است و توسط نور (UV) شتاب‌دار می‌شود.
۲. فتوکاتالیست ارزان، در دسترس، غیر سمی، دارای حالت پایدار شیمیایی و مکانیکی و دارای گردش مالی بالاست.
۳. از تشکیل محصولات میانی برگشت‌پذیر فتوکاتالیست، بر خلاف روش نورکافت مستقیم، اجتناب می‌شود.
۴. اکسیداسیون لایه CO_2 کامل است.
۵. TiO_2 می‌تواند به عنوان لایه‌های مناسب نازک بر روی هسته نانوذره قرار گیرد (داپ شود) و می‌تواند به آسانی از آب تصفیه شده، جدا گردد.

۳-۴-۳ سنتز $MnFe_2O_4 - TiO_2$

روش سنتز $MnFe_2O_4 - TiO_2$ از روش هم‌رسوبی (سل-ژل) استفاده شده است [40]. به این منظور ابتدا ۰/۵ گرم $MnFe_2O_4$ که از قبل سنتز شده و آسیاب شده، آماده برای انجام مرحله بعدی آزمایش می‌شود [۴۳].

در مرحله بعد ۰/۵ گرم نانوذره نمونه $MnFe_2O_4$ را به ۴/۵ cc تترایتانیوم ایزوپروپاکساید ($TTIP$) و ۹ cc ایزوپروپیل الکل و ۲ cc آب دیونیزه اضافه می‌شود، برای تسریع در واکنش مقدار ۴ قطره اسید نیتریک (NH_3O) در نقش کاتالیزور استفاده می‌شود، محلول حاصل را به مدت ۲ ساعت در دمای $80^\circ C$ حرارت می‌دهند.

محصول نهائی، ماده تیره رنگی است که آن را در دمای 30°C دستگاه آون، به مدت ۲۴ ساعت قرار می‌دهند تا کاملاً خشک شود.



عکس ۱۱-۳: سنتز نانوذره $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ به روش هم‌رسوبی (سل-ژل)

۳-۴-۴ سنتز گرافن اکساید

گرافن اکساید ماده‌ای دو بعدی است که به صورت تک لایه، با ساختار شش ضلعی و کریستالی ساخته شده است که بر روی صفحاتش، گروه‌های اکسیژنی وجود دارد. این ماده به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی و به هم ریختن ساختار اصلی گرافنی، از خواص اصلی گرافن مانند رسانائی (الکتریکی - حرارتی) خوبی برخوردار نیست، اما به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی، توانائی برهم‌کنشی بهتری با مواد دارد و این امکان را به ما می‌دهد که با پیوند کووالانسی، صفحات را به پلیمرها یا مواد دیگری پیوند بزنیم [۳۷]. معروف‌ترین راهکار جهت سنتز گرافن اکساید روش هامرز^۱ است. البته در سال ۲۰۱۰ میلادی به دلایل زیر روش بهبود یافته هامرز ارائه شده که در پژوهش حاضر نیز از این فرآیند استفاده شده است [۴۴]:

- ۱- خروجی این روش نسبت به روش اولیه هامرز بیشتر است.
- ۲- گرافن اکساید سنتز شده به این روش نسبت به روش اولیه هامرز از عامل‌های اکسیدی بیشتری برخوردار است.

^۱Hummers method

۳- در این روش گازهای سمی تولید نمی‌شود و کنترل دما نیز به راحتی صورت می‌گیرد.

۴- بزرگ مقیاس شدن این روش نسبت به روش هامرز اولیه امکان‌پذیرتر است.

در این روش، سنتز بدین صورت عمل می‌شود که؛ ابتدا ۳ گرم گرافیت (معادل یک درصد وزنی) به محلولی با نسبت ۹:۱ از H_2SO_4/H_3PO_4 (۳۶۰:۴۰ ml) اضافه شده و هم‌زده می‌شود و پس از ۱۰ دقیقه خیس خوردن ۱۸ گرم پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) (معادل شش درصد وزنی) نیز به صورت آهسته به آن اضافه می‌شود. سپس دما را به $50^{\circ}C$ رسانده و به مدت ۱۲ ساعت هم‌زده می‌شود. در ادامه، ترکیب را در دمای اتاق خنک کرده و به آن ۴۰۰ میلی‌لیتر مخلوط آب، یخ و ۳ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۳۰٪ اضافه می‌شود. سپس ۴ ساعت تحت سانتریفیوژ ۴۰۰۰ دور قرار گرفته و محصول نهائی دوبار با ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، ۲۰۰ میلی‌لیتر HCl با غلظت ۳۰٪ و ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شده و سانتریفیوژ می‌گردد. جامد نهائی در کوره خلأ به مدت ۲۴ ساعت در دمای $30^{\circ}C$ خشک می‌شود تا صفحات گرافن اکساید تشکیل شود [۴۴].

۳-۴-۵ سنتز $MnFe_2O_4 - GO$

روش سنتز $MnFe_2O_4 - GO$ از روش تابیت ۱ و کومار گرفته شد. بدین منظور ابتدا ۰/۵ گرم گرافن اکساید را که قبلاً پودر شده، در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته می‌شود [۴۵]، پس از آن مقدار ۲/۷ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۰/۱ mol) و ۱/۱۹ گرم $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (۰/۰۵ mol) به محلول اضافه می‌شود و بعد از ۳۰ دقیقه ماندن تحت هم‌زدن شدید، دمای محلول را به $80^{\circ}C$ رسانده و در ادامه $NaOH$ ۸ مولار (که دمای آن هم از قبل به $80^{\circ}C$ رسیده است) را به صورت قطره قطره اضافه کرده تا pH به ۱۱ برسد. بعد از ۲ ساعت، واکنش تا رسیدن به دمای اتاق سرد می‌شود و پس از آن رسوبات مشکی رنگ توسط آهنربا به صورت مغناطیسی جدا می‌گردند و چندین مرتبه با آب دیونیزه و استن شسته می‌شوند تا pH به ۷ برسد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $30^{\circ}C$ خشک می‌گردند.

۳-۴-۶ سنتز $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ نانوذره هسته دو لایه‌ای

در روش سنتز $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ ، ابتدا ۵۰ mg گرافن اکساید که با روش بهبود یافته هامرز و ۰/۵ گرم از نانوذره $MnFe_2O_4$ که از قبل تهیه شده است، در ۲۰ cc آب دیونیزه مخلوط می‌شود و بعد آن را در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده می‌شود. بعد مقدار ۱/۷۷ ml تتراتیانیوم ایزوپروپاکساید ($TTIP$) را در ۲۱۰ ml آب دیونیزه ریخته می‌شود (البته باید محلول ($TTIP$) را کم کم به آب دیونیزه اضافه کرد و هم‌زمان باید مخلوط حاصل هم‌زده شود). از طرف دیگر مقدار ۶۰ ml پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۱۵٪ را در ۱۷۰ ml آب دیونیزه مخلوط کرده و بعد هر سه محلول را به طور هم‌زمان با هم مخلوط کرده و به مدت ۱ ساعت با دستگاه شیکر با دور (۲۵۰ rpm) هم‌زده می‌شود و به مدت ۸ ساعت در اتوکلاو

داخل آون با دمای ۱۲۰ درجه قرار داده و در نهایت محلول حاصل را ۱۰ بار با آب دیونیزه و استن شستشو می‌دهند و جامد باقیمانده در دمای ۸۰°C خشک می‌شود، سپس جامد به دو قسمت تقسیم می‌شود. نیمی از آن در کوره‌ای با دمای ۴۵۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه می‌شود [۴۶-۴۷].

۳-۵ آزمون‌های جذب

برای بررسی و تحلیل تأثیرات عواملی مانند زمان تماس، pH ، غلظت فلزات و دما، آزمون‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک انجام می‌شوند. که طی آن سرعت واکنش جذب، حداکثر ظرفیت جذب نانوذرات، شرایط حاکم بر فرآیند جذب و گرماده یا گرماگیر بودن واکنش از این طریق مشخص می‌گردد.

۳-۵-۲ سینتیک جذب

سینتیک جذب یکی از فاکتورهای مهم در تعیین سرعت جذب و در نتیجه پی بردن به کارایی جاذب می‌باشد. به همین جهت، در pH بهینه و دمای ثابت ۲۹۸ کلوین (دمای محیط)، با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه، غلظت 0.2 g/L از جاذب را در 100 ml از محلول‌های یکسان از فلز مورد نظر با غلظت‌های 100 mg/L و ۵۰۰ ریخته و به ترتیب در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد آزمون قرار داده شد، سپس توسط آهنربا جداسازی شده و برای تعیین غلظت، حجم معینی از محلول باقی‌مانده را به AFS ارسال می‌کنند.

۳-۵-۳ ایزوترم جذب

با مطالعه و بررسی ایزوترم جذب، می‌توان حداکثر ظرفیت و نوع فرآیند جذب را مشخص نمود. بر این اساس، مقدار غلظت 0.2 g/L از جاذب را در 100 ml از محلول فلز مورد نظر با غلظت‌های 50 mg/L ، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ ریخته و در pH بهینه و دمای ثابت ۲۹۸ درجه کلوین و با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه، و به مدت زمان بهینه حاصل شده از سینتیک، هم‌زده می‌شود. پس از پایان فرآیند، با استفاده از آهنربا، جاذب را از محلول خارج کرده و حجم مناسبی از محلول باقی‌مانده به AFS ارسال می‌گردد.

۳-۵-۴ ترمودینامیک جذب

برای تعیین تأثیر دما بر فرآیند جذب و شناسایی گرماده و گرماگیر بودن واکنش، مطالعات ترمودینامیکی صورت می‌گیرد. به این منظور، در pH بهینه و با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه، 0.2 g/L از جاذب را در 100 ml از محلول حاوی فلز مورد نظر، با غلظت 100 mg/L (برای آرسنیک)، ۵۰۰ (برای جیوه) ریخته و به مدت یک ساعت در دماهای ۲۹۸، ۳۱۳، ۳۳۳ درجه کلوین هم‌زده می‌شود. پس از پایان فرآیند، با استفاده از آهنربا، جاذب را از محلول خارج کرده و حجم مناسبی از مایع باقی‌مانده را جهت تعیین غلظت به AFS ارسال می‌گردد.

۴-۱ مقدمه

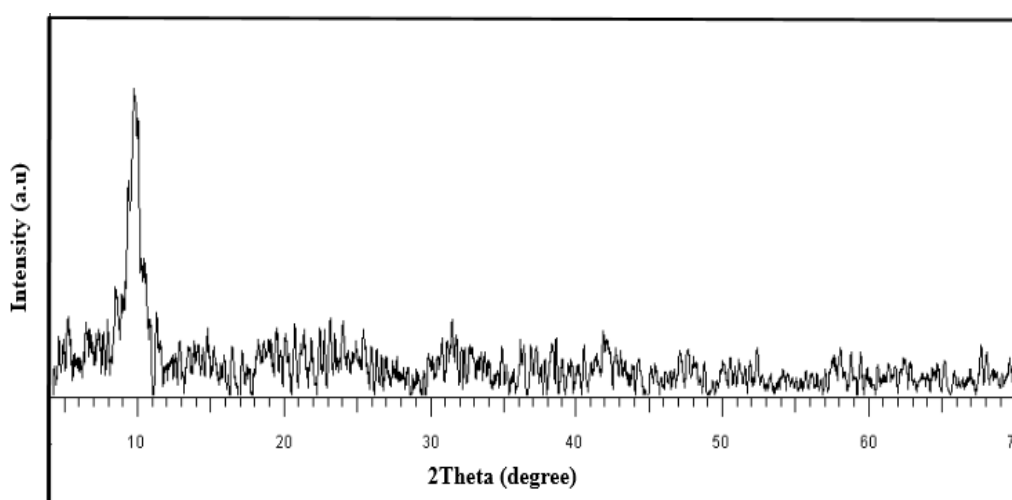
در این فصل داده‌ها و نتایج حاصل از آزمایش‌های فصل قبل ارزیابی می‌گردند. در گام نخست، نتایج مربوط به آنالیزهای $FE - SEM$ ، XRD ، BET و DLS به منظور مشخصه‌یابی نانوذرات ارائه شده و سپس نتایج آزمون‌های جذب بررسی شده و نوع ایزوترم جذب، سینتیک و ترمودینامیک آن‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۴-۲ نتایج

۴-۲-۱ نتایج XRD

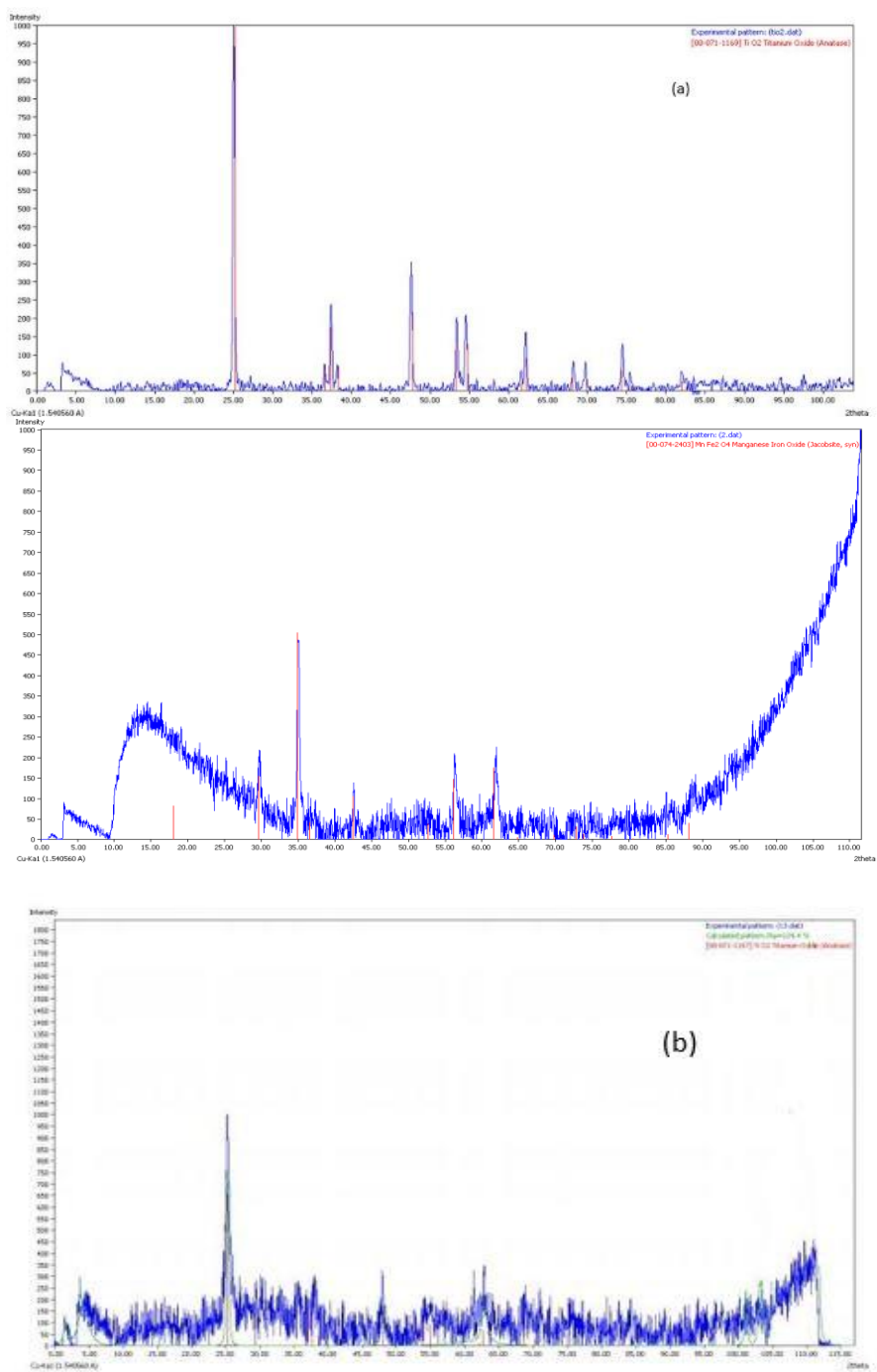
جهت تعیین نوع نانوذرات و مشخصات بلور از جمله تخمین متوسط ابعاد (به کمک معادله شرر) از آنالیز XRD استفاده می‌گردد.

نتایج آنالیز XRD برای نانوذرات $MnFe_2O_4$ ، TiO_2 ، $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ در نمودار ۴-۱ نشان داده شده است. با توجه به اینکه دستگاه XRD سازمان زمین شناسی، دیتا بیس کربن را ندارد لذا عکس شماره ۴-۱ برای گرافن اکساید از اینترنت گرفته شد.



شکل ۴-۱: الگوی XRD گرافن اکساید

برای تخمین میانگین اندازه بلورها از معادله ۳-۲ (معادله شرر) استفاده گردید که برای محاسبه، نیاز به مولفه‌های مختلفی از جمله $FWHM$ دارد که در جدول ۴-۱ آورده شده است [۴۸].



نمودار ۴-۱: طیف پراش پرتو ایکس XRD (a) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خالص وارد کوره شده (b) نانواسپینل منگنز آهن (c) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آلائیده و منگنز آهن و گرافن اکساید.

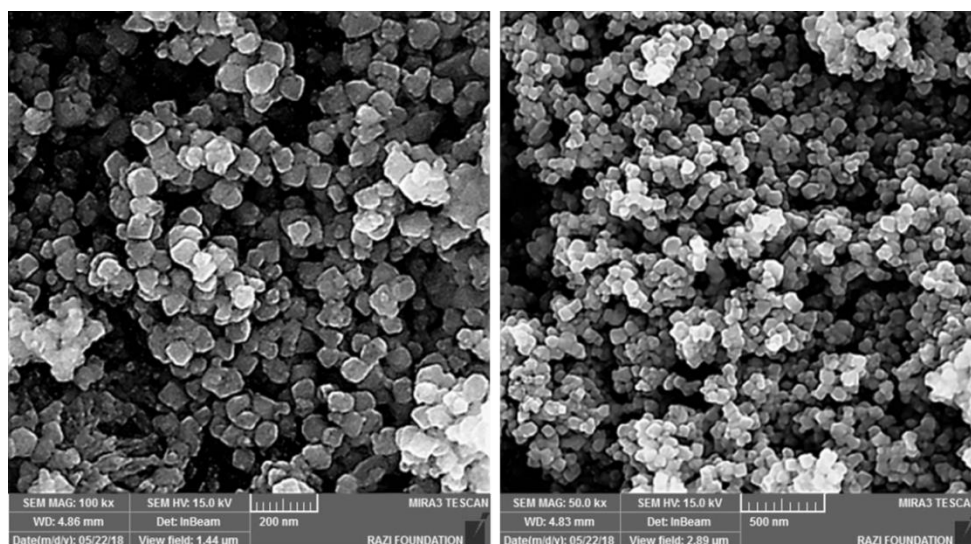
جدول ۴-۱: جدول تخمین ابعاد نانوذرات با استفاده از معادله شرر (در فصل ۳ توضیح داده شده است)

نانوذره	k	λ (نانومتر)	θ (درجه)	$FWHM$ (درجه)	میانگین اندازه بلور (نانومتر)
$MnFe_2O_4$	۰/۹	۰/۱۵۴	۲/۵	۱/۰۴۱۹	۷/۶۳
TiO_2	۰/۹	۰/۱۵۴	۰/۶۷	۰/۶۶۳۵	۱۲۰/۹۴
$MnFe_2O_4-TiO_2-GO$	۰/۹	۰/۱۵۴	۰/۶۵۸۶۱	۰/۹	۱۴۰/۸۳

۴-۲-۲ نتایج $FE-SEM$

۴-۲-۲-۱ نانوذرات $MnFe_2O_4$

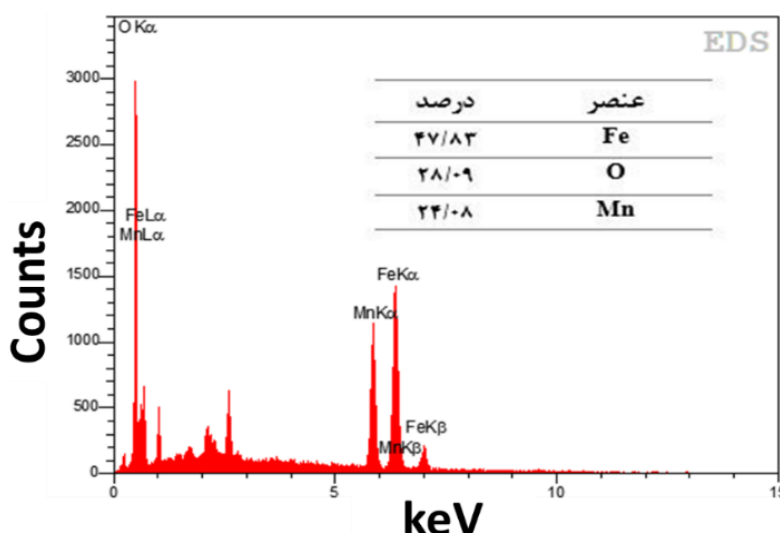
در شکل ۴-۳ نتایج حاصل از عکس برداری $FE-SEM$ نانوذرات $MnFe_2O_4$ در دو بزرگ نمایی مختلف ارائه شده است.



شکل ۴-۲: تصاویر $FE-SEM$ نانوذرات $MnFe_2O_4$

در شکل ۴-۲ می توان نانوذرات $MnFe_2O_4$ را با ابعاد ۴۰ تا ۹۰ نانومتر با کمترین پراکندگی کلوخگی مشاهده نمود. همانطور که مشاهده گردید یک اختلاف آشکاری بین اندازه نانوذرات در روش محاسبه اندازه نانوذرات در آنالیز XRD با معادله شرر، و عکس های $FE-SEM$ وجود دارد که این تفاوت به تجمع یافتگی نانوذرات مغناطیسی و دقیق نبودن روش شرر برای ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر نسبت داده می شود [49].

برای تعیین عناصر تشکیل دهنده نانوذره نیز از آنالیز EDS استفاده شد که نتایج آن در نمودار ۴-۲ نشان داده شده است.

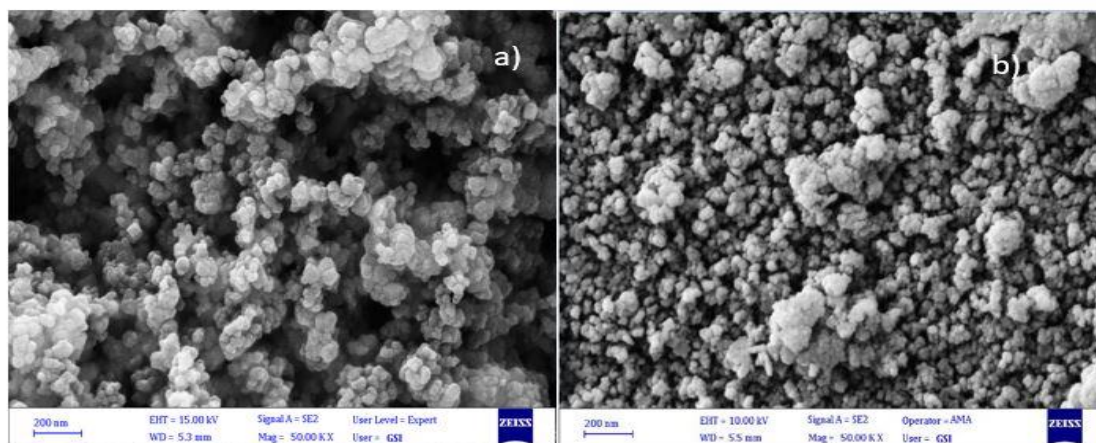


نمودار ۴-۲: آنالیز EDS نانوذرات $MnFe_2O_4$

نتایج نشان می‌دهد که هر دو عنصر Fe و Mn در ترکیب حضور داشته و اسپینل $MnFe_2O_4$ به خوبی سنتز شده است. در صد وزنی عناصر Fe ، Mn و O در $MnFe_2O_4$ خالص به ترتیب برابر با ۴۷/۸۳، ۲۴/۰۸ و ۲۸/۰۹٪ بوده که در مورد نانوذرات سنتز شده نیز تقریباً این درصدها رعایت شده است.

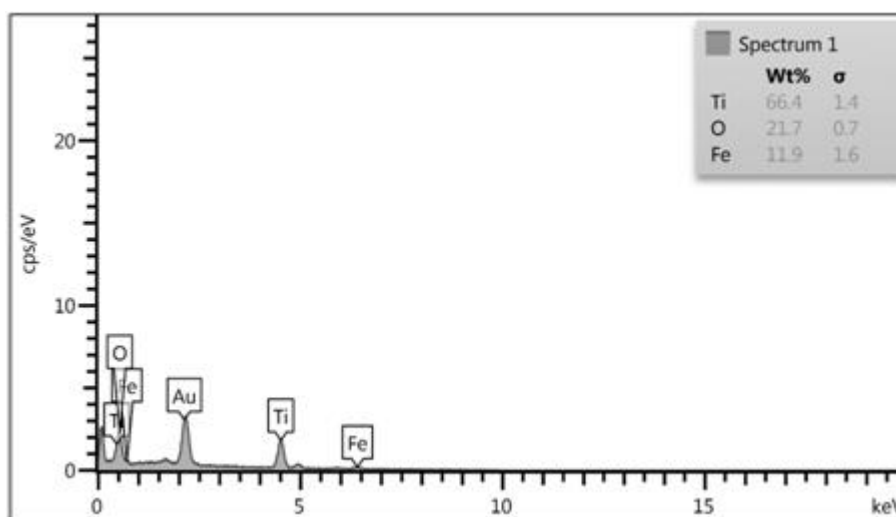
۴-۲-۲-۲ نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$

در شکل ۴-۴ نتایج حاصل از عکس‌برداری $FE - SEM$ نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$ در دو بزرگ‌نمایی مختلف آورده شده است.



شکل ۴-۳: تصاویر $FE - SEM$ نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$

در تصاویر می‌توان نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$ را با ابعاد ۶۰ تا ۱۸۰ نانومتر با پراکندگی مناسب و کمترین کلوخگی مشاهده نمود. برای تعیین عناصر تشکیل دهنده نانوذره نیز از آنالیز EDS استفاده شد که نتایج آن در نمودار ۴-۲ نشان داده شده است.

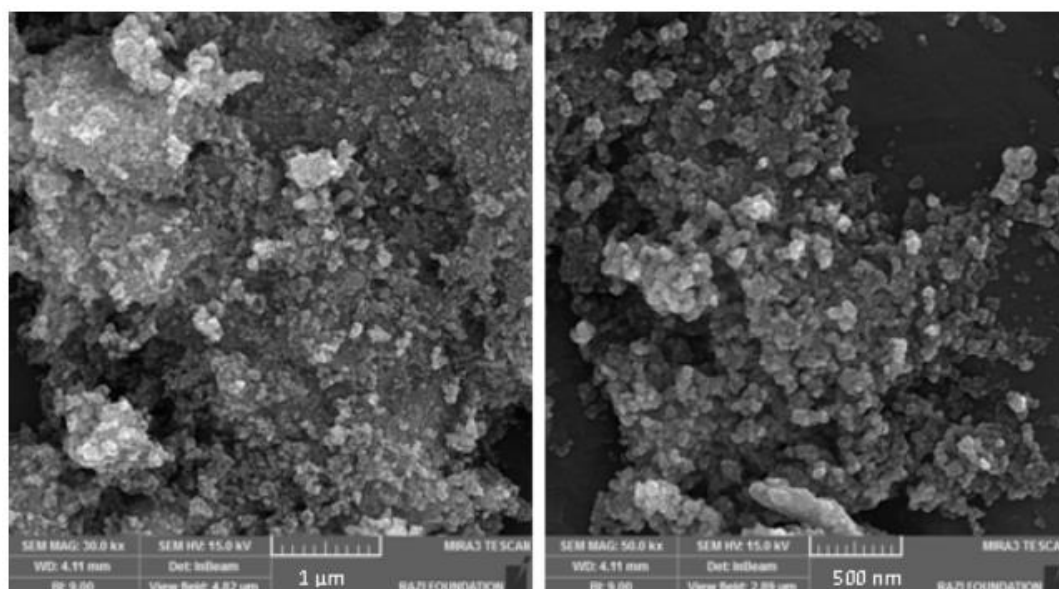


نمودار ۳-۴: آنالیز EDS نانوذرات $MnFe_2O_4 - TiO_2$

نتایج نشان می‌دهد که هر سه عنصر Ti ، O و Fe در ترکیب حضور داشته و نانوکاتالیست اسپینلی مهندسی شده با دی‌اکسیدتیتانیوم به خوبی سنتز شده است. درصد وزنی هر سه عنصر ذکر شده به ترتیب برابر با ۶۶/۴، ۲۱/۷ و ۱۱/۹٪ بوده که در مورد نانوذرات سنتز شده نیز تقریباً این درصدها رعایت شده است.

۴-۲-۲-۴ نانوذره $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$

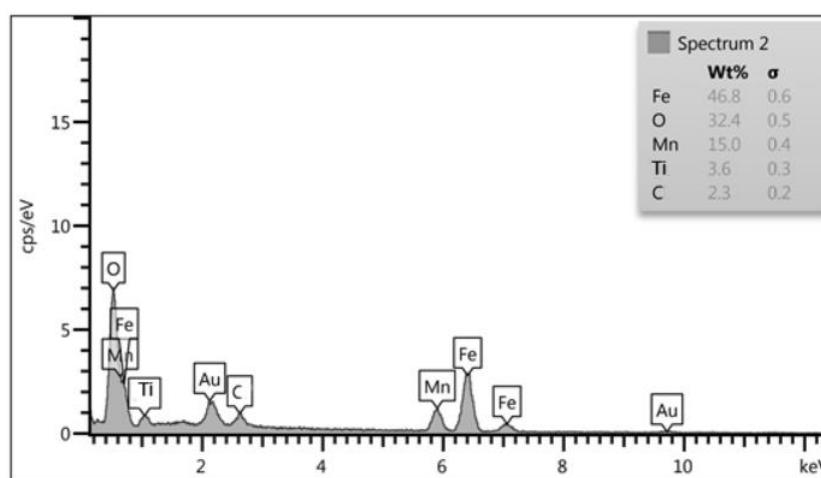
در شکل ۴-۴ نتایج حاصل از عکس‌برداری FE-SEM نانوهیبریدهای $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ در دو بزرگ‌نمایی مختلف آورده شده است.



شکل ۴-۴: تصاویر FE-SEM نانوهیبرید $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$

در تصاویر می‌توان نانوذره $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ را با ابعاد متوسط زیر ۱۰۰ نانومتر با پراکندگی مناسب اما با کمی کلوخگی مشاهده نمود. در شکل ۴-۴ صفحات گرافن اکساید به وضوح دیده شده و گرچه انتظار می‌رفت به علت نیروهای دافعه گروه‌های عاملی موجود بر روی سطوح گرافن، نانوذرات کلوخگی کمی داشته باشند اما نتیجه مشخصه ابعادی این جاذب نسبت به بقیه موارد از کیفیت کمتری برخوردار است. برای تعیین عناصر تشکیل دهنده نانوذره نیز از آنالیز EDS استفاده شد، که نتایج آن در نمودار ۴-۴ نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود، درصد وزنی کربن و اکسیژن نشان از حضور گرافن اکسید در نانوذرات سنتز شده می‌باشد.



نمودار ۴-۴: آنالیز EDS نانوهیبرید $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

۴-۲-۴ آنالیز BET

با اضافه کردن گرافن اکساید به نانوذره حاوی دی‌اکسیدتیتانیوم، نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ ایجاد می‌شود که به دلیل حضور صفحات بسیار متخلخل کربنی گرافن اکسید، در واقع به علت بالا بودن سطح ویژه گرافن ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)، سطح ویژه نانوجاذب نسبت به دو نانوذره خالص (مگنز آهن و تیتانیوم) بسیار افزایش می‌یابد. البته این میزان افزایش در مقایسه با گرافن بسیار کم بوده که علت آن به این موضوع نسبت داده می‌شود که در نانوجاذب‌ها قسمت عمده آن را نانو اسپینل مگنز آهن و دی‌اکسیدتیتانیوم تشکیل می‌دهند تا صفحات گرافن اکساید و این سطح ویژه بیشتر می‌تواند نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالاتر باشد که با نتایج مطالعات قبلی هماهنگی دارد [۵۰].

براساس آزمایش انجام شده بر نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ قطر حفرات، حجم حفرات و سطح ویژه مشخص شده که در جدول ۲-۴ قابل مشاهده است.

در جدول ۲-۴ دو نوع نانوجاذب بررسی شده است که هر دو به یک روش سنتز شده، اما براساس اینکه یکی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شده و یکی تنها در شرایط اتوکلاو با دمای 120°C به مدت ۸

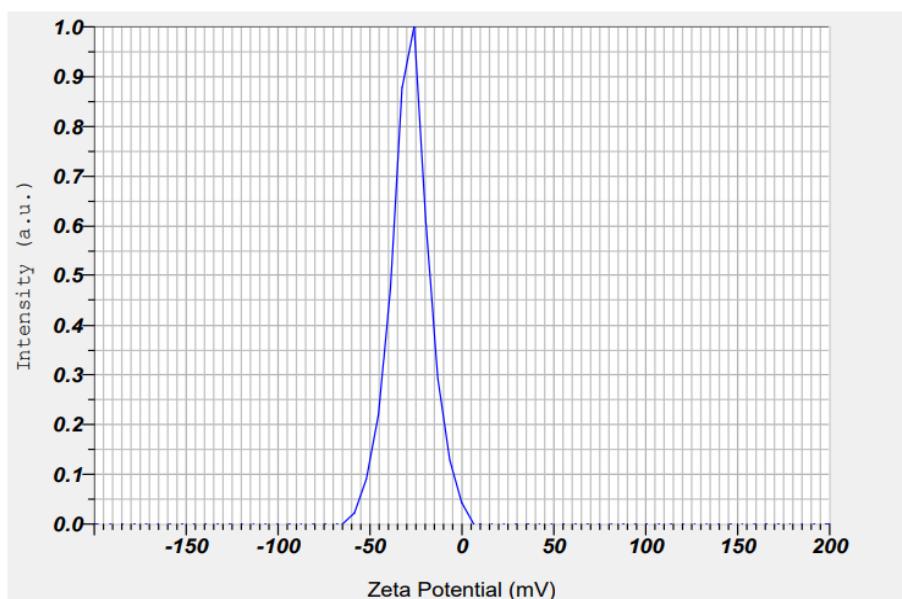
ساعت در آون قرار گرفته و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شده است، میزان سطح ویژه شدت متفاوت است. نتایج نشان میدهد که نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ زمانیکه وارد کوره شود، سطح ویژه آن به شدت کاهش می یابد و این نشاندهنده این است که با افزایش دما، ساختار بلوری شکل می گیرد و تخلخل ها کاهش می یابند هر چند که سایز نانوجاذب وقتی وارد کوره می شود کاهش می یابد اما به دلیل کاهش میزان تخلخل در جذب تاثیر معکوس دارد.

جدول ۴-۲: آنالیز BET نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ بصورت آون و کوره

جاذب	سطح مخصوص BET (m^2/g)	میانگین ابعاد حفره ها (nm)	حجم حفره ها (Cm^3/g)
MnFe ₂ O ₄ _TiO ₂ _GO Fure	۲۱/۸۸	۲۳/۰۱۴	۰/۱۲۵۹
MnFe ₂ O ₄ _TiO ₂ _GO Aven	۱۴۰/۹۶	۵/۵۲۴	۰/۱۹۴۸

۴-۲-۶ آنالیز ZPC

در شکل ۴-۵ نمودار تغییرات پتانسیل زتا در pH های مختلف نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴-۵ مشاهده می شود، پتانسل زتای نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ منفی است. دلیل این کاهش را به یونیزاسیون عامل های $COOH$ به COO^- نسبت داده اند. که باعث کاهش نقطه بار صفر سطح نانوذرات می شود [۵۱]. هر چه نقطه بار صفر سطح نانوذرات کمتر باشد، پایداری شیمیائی آن ها بیشتر است [۵۲].

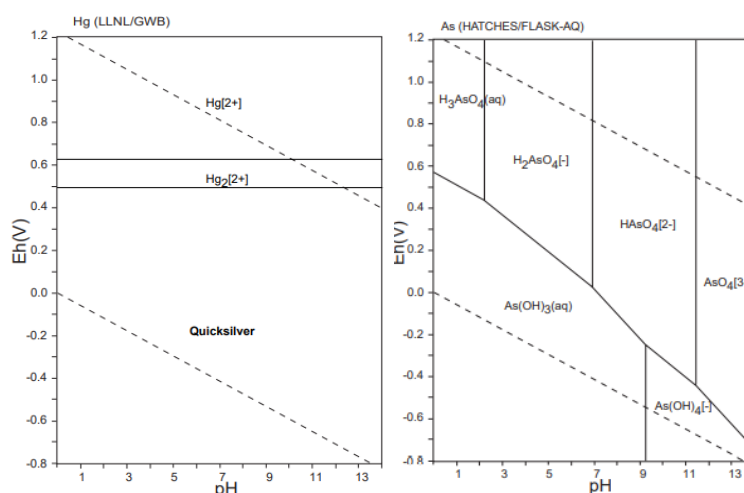


شکل ۴-۵: تغییرات پتانسیل زتا نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

۳-۴ آزمون‌های جذب

۱-۳-۴ تعیین pH بهینه

تعیین pH شیمی فلزات در محلول و تغییر بار سطح نانوذرات، یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر فرآیند حذف فلزات از محیط آبی می‌باشد. طبق نمودار $Eh - pH$ ، فلزات در pH های مختلف به صورت کمپلکس‌های مختلفی نمایان می‌شوند که بارالکتریکی آن‌ها نقش مهمی در پیوند با نانوذرات ایفا می‌کند [۴۷]. به علاوه برخی فلزات در pH های معینی رسوب کرده و در نتیجه برای انتخاب pH بهینه به این موضوع می‌بایست توجه نمود. شکل ۴-۶ نمودار تعادلی $Eh - pH$ را برای آرسنیک و جیوه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶: نمودار تعادلی $Eh - pH$ آرسنیک و جیوه. [۱۲]

همانطور که دیده می‌شود آرسنیت ($As(III)$) به صورت کمپلکس‌های $HAsO_2$ و $H_2AsO_3^{-1}$ در محیط‌های آبی قرار دارد که در pH های بالاتر از ۹ معمولاً ترکیبات آرسنیک به صورت کمپلکس‌های منفی رسوب می‌کنند، بنابراین با توجه به دلایل گفته شده و نمودار پوربه، $pH = 7$ به عنوان pH بهینه جهت حذف آرسنیک در نظر گرفته شده است. دلیل جذب آرسنیک در این رنج، سطح ویژه بالای نانوجاذب است. فلز جیوه به همان صورت که در شکل ۴-۶ دیده می‌شود به صورت کاتیون Hg^{2+} دیده می‌شود، بنابراین در مورد این عنصر نیز pH خنثی در نظر گرفته شد.

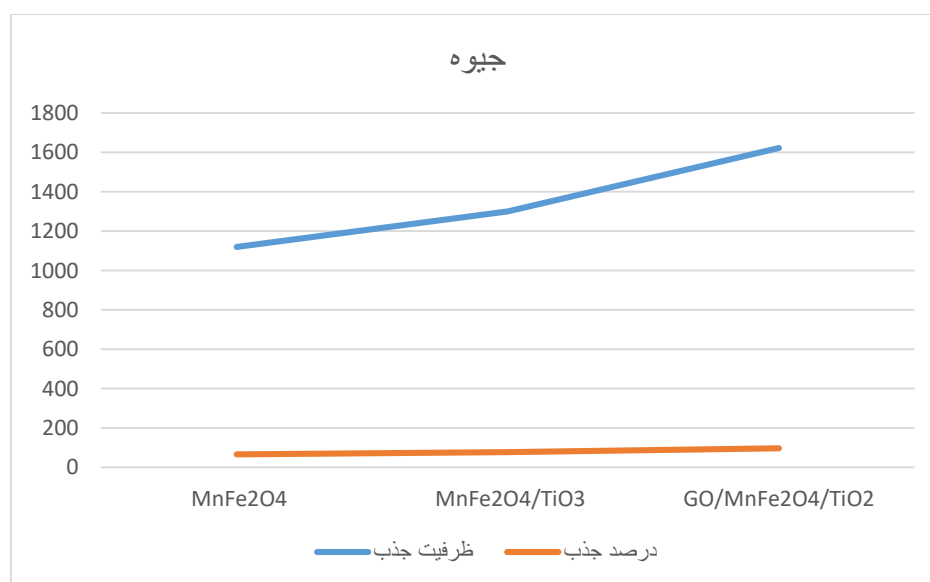
جذب کم جیوه در pH های کم به دو دلیل می‌باشد. اول اینکه در این pH ها به دلیل بالا بودن غلظت یون H^+ و رقابت شدید یون‌ها با کاتیون‌های فلزی جیوه، مکان‌های منفی سطح نانوجاذب‌ها توسط این یون اشغال می‌شود و در نتیجه ظرفیت جذب یون کاهش می‌یابد. دوم اینکه مثبت بودن سطح نانوجاذب‌ها مانع از جذب کاتیون‌های جیوه می‌شود.

تعیین نانوجاذب بهینه برای عنصر جیوه

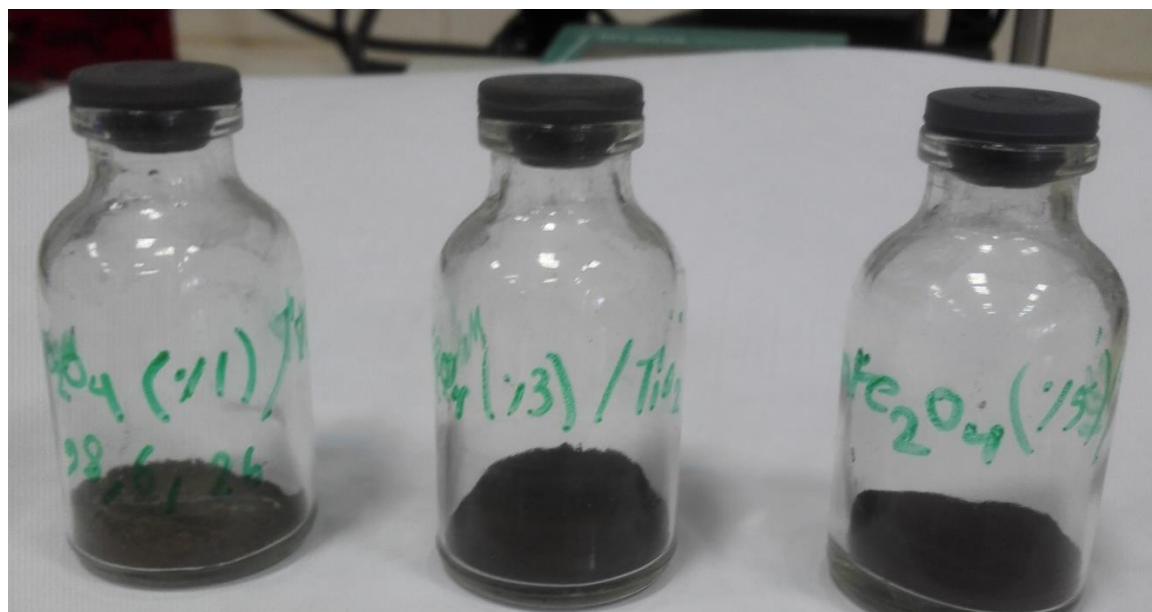
جهت تعیین نوع جاذب بهینه، سه نانوذره بر روی غلظت ثابت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و زمان مشخص ۹۰ دقیقه و درصد جامد ثابت ۰,۳ گرم بر لیتر (از بین ۰,۱-۰,۵ و ۰,۳) (شکل ۴-۷)، تست انجام شد و نانو جاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ بهترین بازیابی و درصد جذب را نشان داد که در جدول ۴-۳ و نمودار ۴-۵ قابل مشاهده می باشد.

جدول ۴-۳: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب و درصد جذب برای عنصر جیوه

نوع نانوذره	غلظت اولیه	جذب	زمان	ظرفیت جذب	درصد بازیابی
$MnFe_2O_4$	500	164	90 min	1120	67/2
$MnFe_2O_4/TiO_3$	500	110	90 min	1300	78
$MnFe_2O_4/TiO_2/GO$	500	13	90 min	1623/333333	97/4



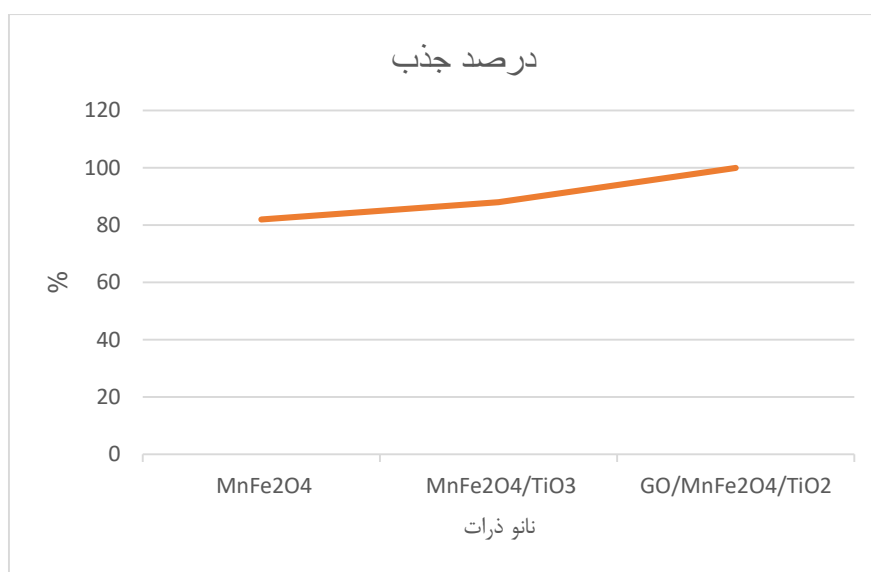
نمودار ۴-۵: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب و درصد جذب برای عنصر جیوه



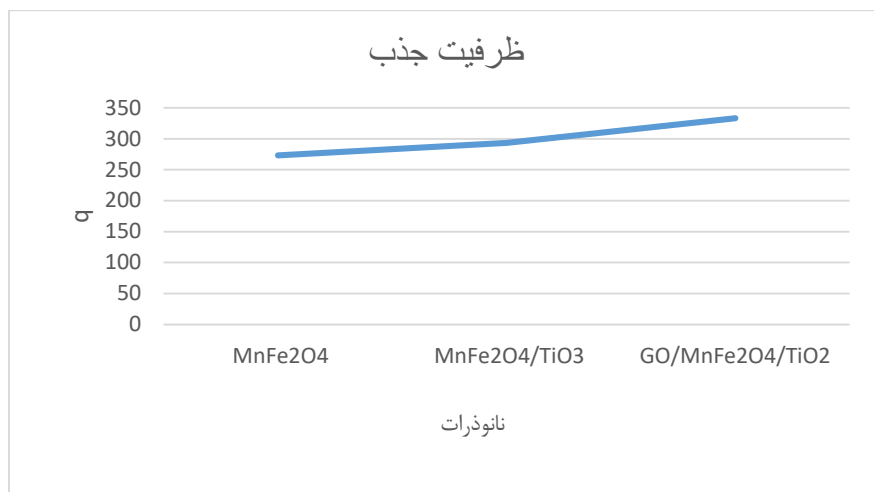
شکل ۴-۷: نانوجاذب‌های سنتز شده براساس میزان دی‌اکسیدتیتانیوم

تعیین نانوجاذب بهینه برای عنصر آرسنیک

جهت تعیین نوع جاذب بهینه، هر سه نانوذره بر روی غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان مشخص ۳۰ دقیقه و درصد جامد ثابت ۰,۲ گرم بر لیتر، تست انجام شد و نانو جاذب $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ بهترین بازایی و درصد جذب را نشان داد که در جدول ۴-۴ و نمودارهای ۴-۶ و ۴-۷ قابل مشاهده می باشد.



نمودار ۴-۶: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس درصد جذب برای عنصر آرسنیک



نمودار ۴-۷: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب نانوذرات متفاوت

جدول ۴-۴: تعیین نانوجاذب بهینه بر اساس ظرفیت جذب و درصد بازیابی برای عنصر آرسنیک

درصد بازیابی	ظرفیت جذب	زمان	جذب	غلطت اولیه	نوع نانوذره
82	273/3333	30 min	18	100	MnFe2O4
88	293/3333	30 min	12	100	MnFe2O4/TiO3
99/92	333/0667	30 min	0/08	100	MnFe2O4/TiO2/GO

۲-۳-۴ آزمون‌های سینتیک جذب

همانطور که قبلاً گفته شد، هدف از انجام آزمون‌های سینتیکی، بررسی سرعت جذب و پیدا کردن زمان مناسب برای عملیاتی کردن جذب می‌باشد.

مدل‌های سینتیکی متعددی برای بررسی واکنش‌ها وجود داشته که از این میان، دو مدل شبه مرتبه اول و دوم، بیشترین تطبیق‌پذیری را با نانوجاذب‌ها دارند که به ترتیب در معادله‌های ۲-۴ و ۳-۴ و شکل خطی شده آن‌ها نیز به ترتیب در معادله‌های ۴-۴ و ۵-۴ آورده شده‌اند.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{معادله ۲-۴}$$

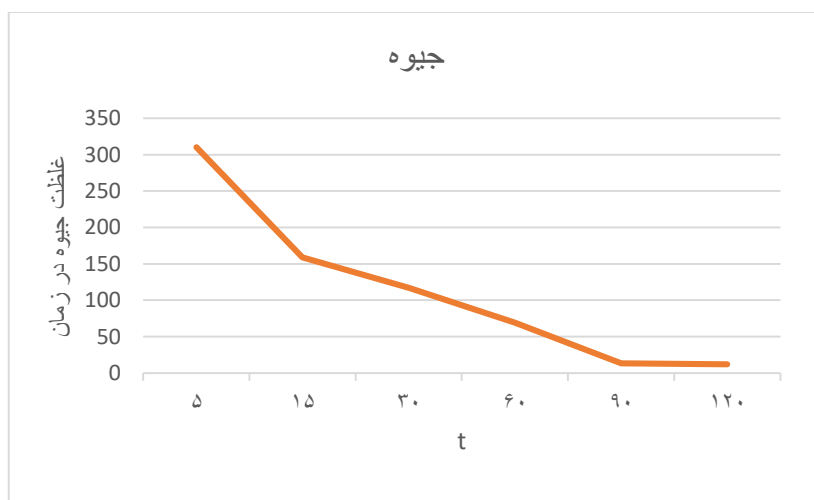
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{معادله ۳-۴}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{معادله ۴-۴}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{معادله ۵-۴}$$

که در آن $K_1 (1/min)$ و $K_2 (g/mg/min)$ به ترتیب با ثابت‌های سرعت سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، $q_e (mg/g)$ و q_t برابر با میزان جیوه جذب شده در زمان‌های تعادلی و در هر زمان $t (min)$ دیگری است.

رسم نمودارهای منطبق بر دو مدل و مقایسه ضریب همبستگی^۱، بهترین مدل سینتیکی تعیین شده و عامل محدود کننده سرعت شناسایی می‌گردد.

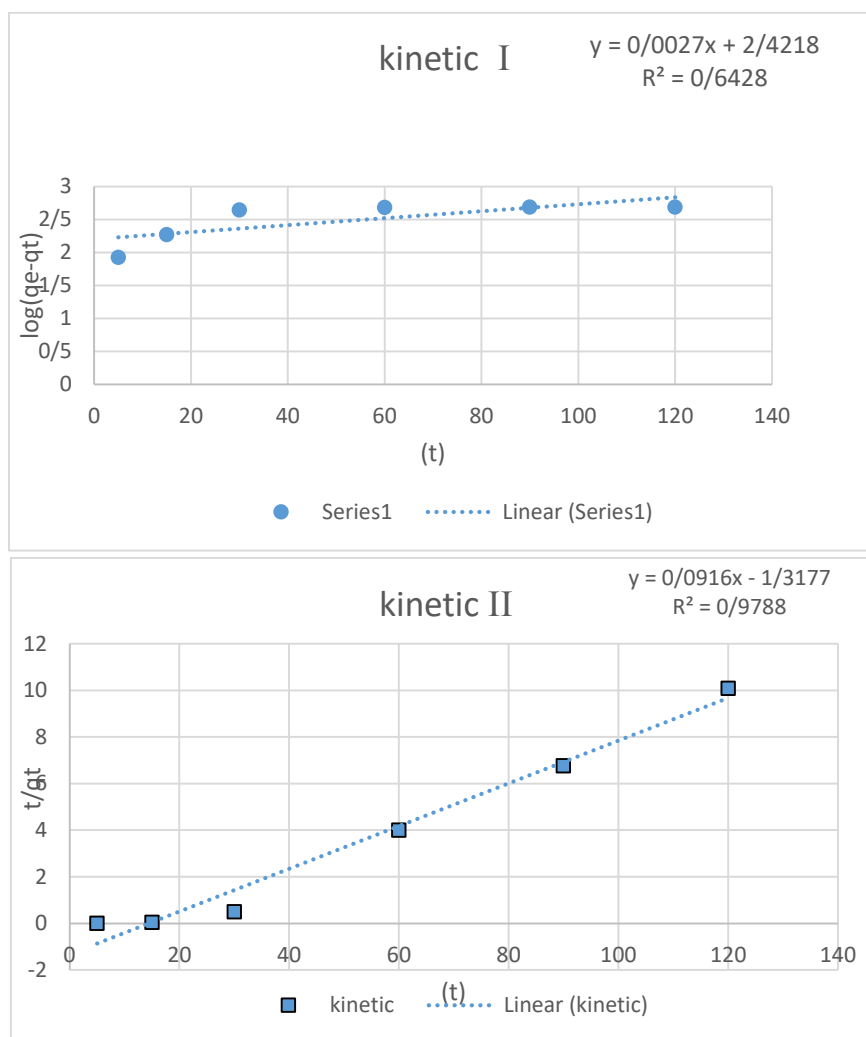


نمودار ۴-۸: تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب و حذف جیوه با غلظت اولیه 500 mg/L ، مقدار جاذب 0.3 g/L ، حجم محلول: 100 mL ، زمان: $5-120 \text{ min}$ ، دما: 298 K

^۱Correlation Coefficient

۱-۲-۳-۴ سینتیک جذب جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

مقدار ظرفیت جذب با توجه به تغییر زمان، برای جاذب و با غلظت اولیه 500 mg/L در شکل ۷-۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوجاذب در ۹۰ دقیقه جذب کافی دارد اما برای اطمینان از تعادل ۱۰۰ درصدی، زمان لازم برای ادامه فرآیندهای جذب ۲ ساعت در نظر گرفته شد.



نمودار ۹-۴: بررسی مدل‌های سینتیکی و تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب جیوه با غلظت اولیه 500 mg/L ، مقدار جاذب 0.2 g/L ، حجم محلول: 100 mL ، زمان: $5-120 \text{ min}$ ، دما: 298 K

همچنین محاسبات مربوط به مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، در جدول ۵-۴ آورده شده است. بر اساس مقادیر R^2 ، به طور قطع می‌توان گفت که سینتیک جذب برای جاذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرده و در نتیجه عامل محدود کننده سرعت، واکنش شیمیایی است.

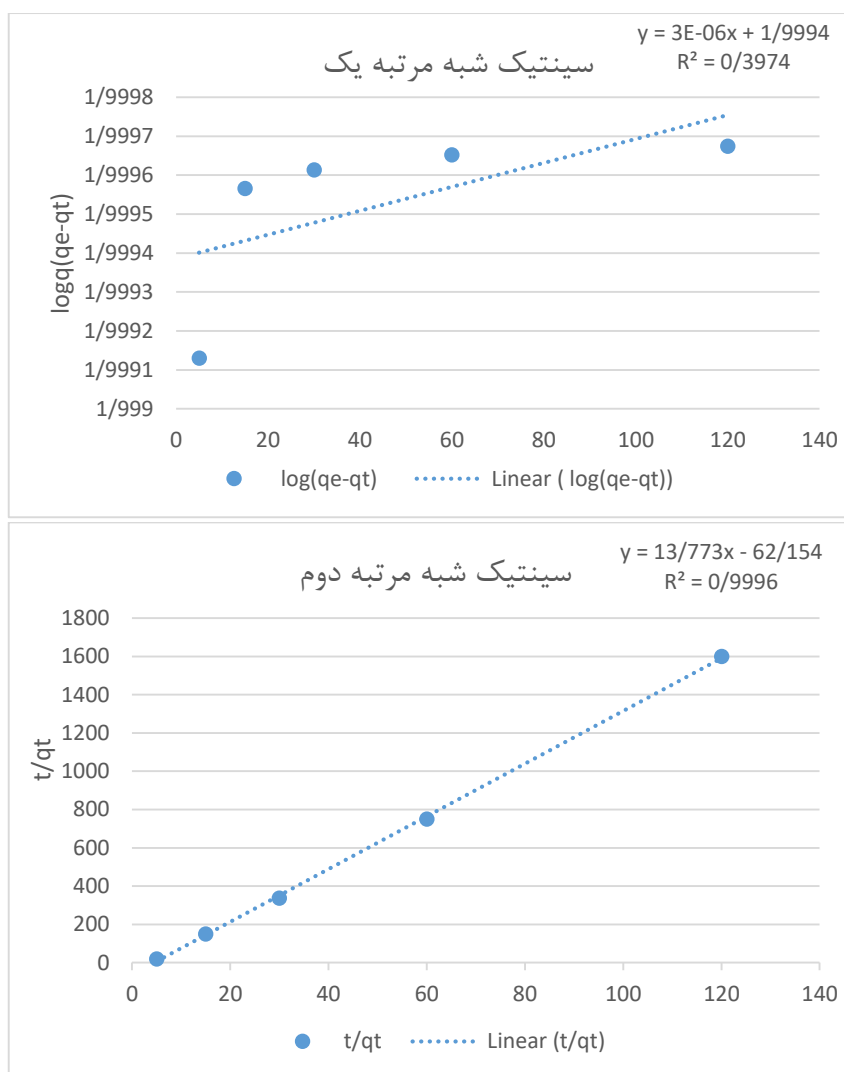
جدول ۴-۵: بررسی های سینتیکی جذب جیوه توسط $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ و غلظت اولیه 500 mg/L

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم			q_e آزمایش*	نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$
R^2	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2		
۰/۹۷۸۸	۱۰/۹۸	۱/۳۱۷۷	۰/۶۴۲۸	۱۱/۲۴	۰/۰۰۲۷	۱۶۲۲	

*برابر با ظرفیت جذب در حالت تعادل برای غلظت اولیه 100 mg/L .۴-۳-۲-۲ بررسی سینتیک جذب آرسنیک توسط $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

میزان جذب آرسنیک در زمان های مختلف و با غلظت اولیه 100 mg/L در نمودار ۴-۱۰ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود جذب با سرعت بالائی انجام می شود و گرچه زمان ۱۵ دقیقه کافی می باشد، به منظور تعادل ۱۰۰ درصدی، زمان لازم برای ادامه فرآیندهای جذب ۲ ساعت در نظر گرفته شد (شکل ۴-۱۰ نمودار ۴-۱۱ جدول ۴-۶).

نمودار ۴-۱۰: تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب آرسنیک با غلظت اولیه 100 mg/L مقدار جاذب 0.2 g/L ، حجم محلول: ۱۰۰ mL ، زمان: ۵-۱۲۰ min. دما: 298 K .



نمودار ۴-۱۱: تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب و حذف آرسنیک توسط نانوجاذب و مدل‌های سینتیکی $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ ، غلظت اولیه mg/L ، مقدار جذب: g/L ، حجم محلول: ml ، زمان: min ۵-۱۲۰.
دما: $298 K$

جدول ۴-۶: بررسی‌های سینتیکی جذب آرسنیک توسط $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ و غلظت اولیه $100 mg/L$

مدل شبه مرتبه دوم			مدل شبه مرتبه اول			q_e آزمایش*	جذب شونده	نانوجاذب
R^2	q_e	K_2	R^2	q_e	K_1			
۰/۹۹۹۶	۱۶۶/۶	۶۲/۱۵۴	۰/۳۹۷۴	۹/۳	۰/۰۰۶	۴۹۹/۶	آرسنیک	$MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

*برابر با ظرفیت جذب در حالت تعادل برای غلظت اولیه $100 mg/L$

همچنین محاسبات مربوط به مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، در جدول ۴-۶ آورده شده است. بر اساس مقادیر R^2 ، به طور قطع می‌توان گفت که سینتیک جذب برای جاذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرده و در نتیجه عامل محدود کننده سرعت، واکنش شیمیایی است.

بررسی میزان غلظت بر جذب (ایزوترم)

همانطور که در بخش ۱-۱۱-۲ گفته شد، به طور کلی ایزوترم جذب یک نمودار با ارزش است که در یک محیط آبی و در یک دما و pH ثابت چگونگی تعادل بین یک ماده جذب‌شونده و یک فاز جامد را توصیف می‌کند و ظرفیت جذب حداکثری جاذب نیز تعیین می‌گردد [۲۶].

برای تحلیل ایزوترم‌ها از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد که به ترتیب در معادله‌های ۴-۶ و ۴-۷ نشان داده شده و شکل خطی آن‌ها نیز به ترتیب در معادله‌های ۴-۸ و ۴-۹ آورده شده است.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{معادله ۴-۶}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{معادله ۴-۷}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله ۴-۸}$$

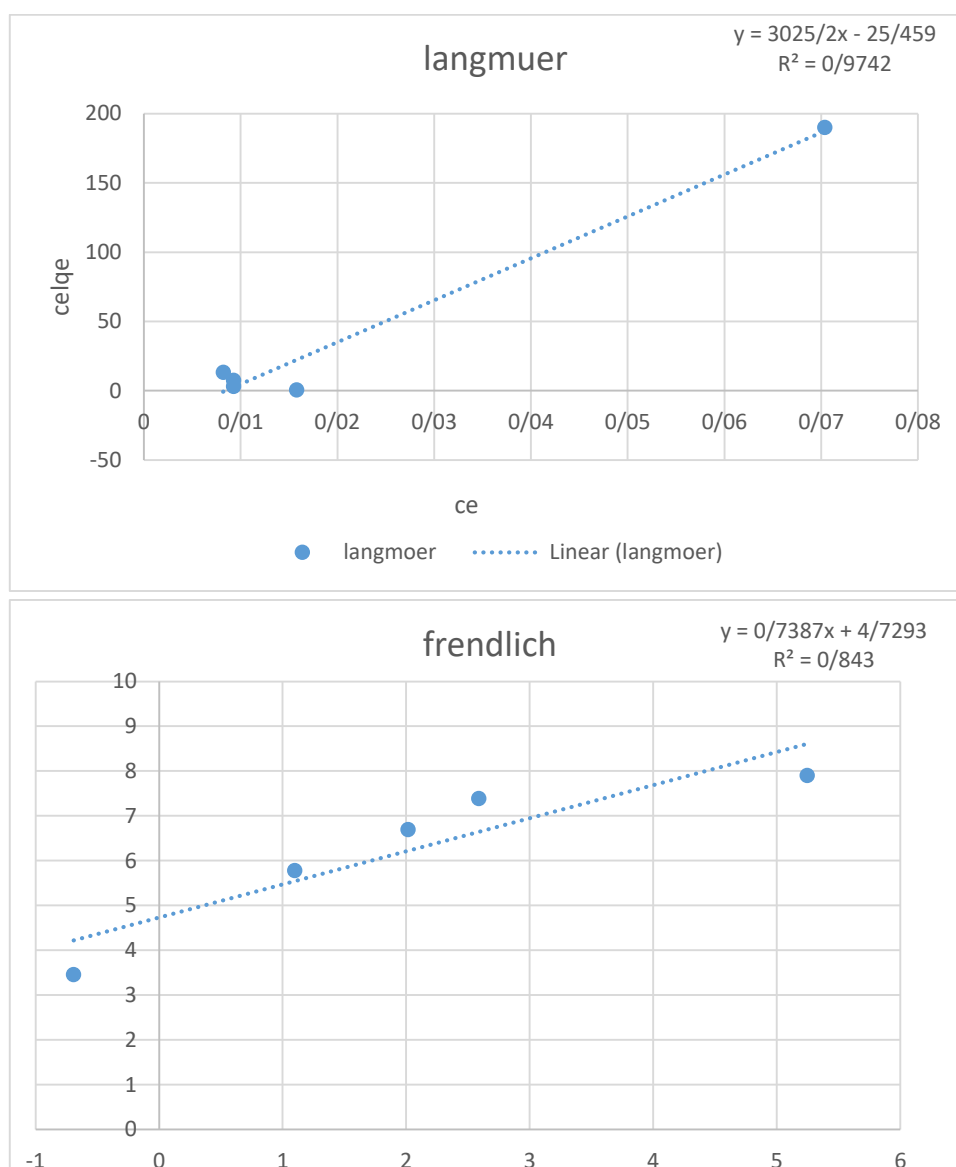
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله ۴-۹}$$

C_e برابر غلظت تعادلی (mg/L)، q_e برابر با ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، K_L ثابت لانگمویر (L/mg)، K_F و n ثابت‌های فروندلیچ و q_m ظرفیت جذب حداکثر است.

با رسم نمودارهای دو مدل و مقایسه ضریب همبستگی، بهترین ایزوترم، تعیین شده و حداکثر ظرفیت جذب، مشخص می‌گردد.

۴-۳-۱ ایزوترم جذب جیوه توسط نانوجاذب

نمودار ایزوترم جذب جیوه توسط جاذب‌ها در نمودار ۴-۱۲ نشان داده شده است. با افزایش غلظت‌های اولیه فلز جیوه، ظرفیت جذب نیز به تدریج بیشتر شده و با رسیدن به مقدار بیشینه خود، تقریباً ثابت می‌گردد. همچنین محاسبات مربوط به مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۴-۷ آورده شده است. بر اساس مقدار R^2 ، به طور قطع می‌توان گفت که ایزوترم جذب جیوه برای نانوجاذب از مدل لانگمویر پیروی کرده و در نتیجه، جذب تک (چند لایه) لایه توسط نانوذرات پیش بینی می‌گردد.



نمودار ۴-۱۲: ایزوترم تعادلی جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ غلظت‌های اولیه ۵۰-۵۰۰ mg/L مقدار

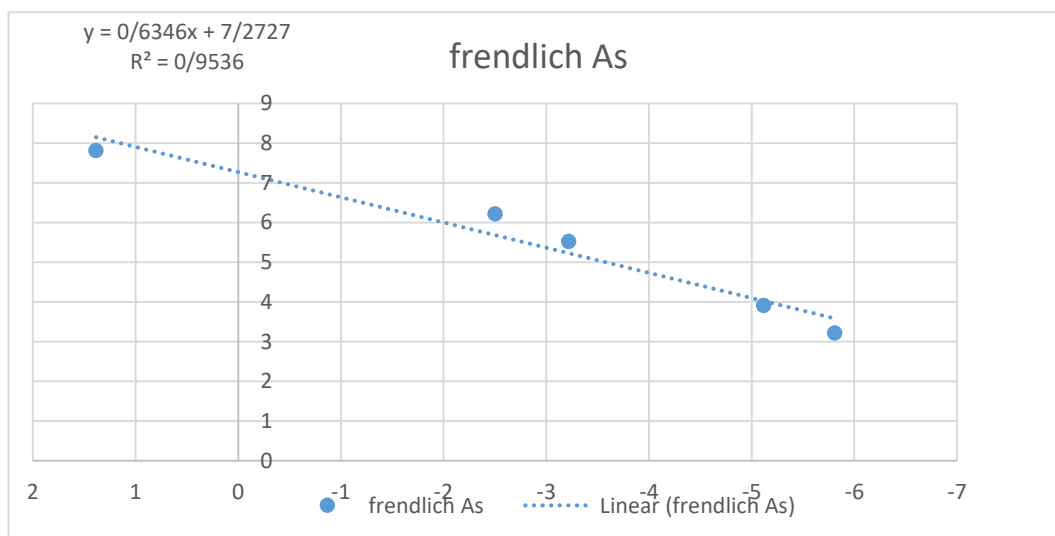
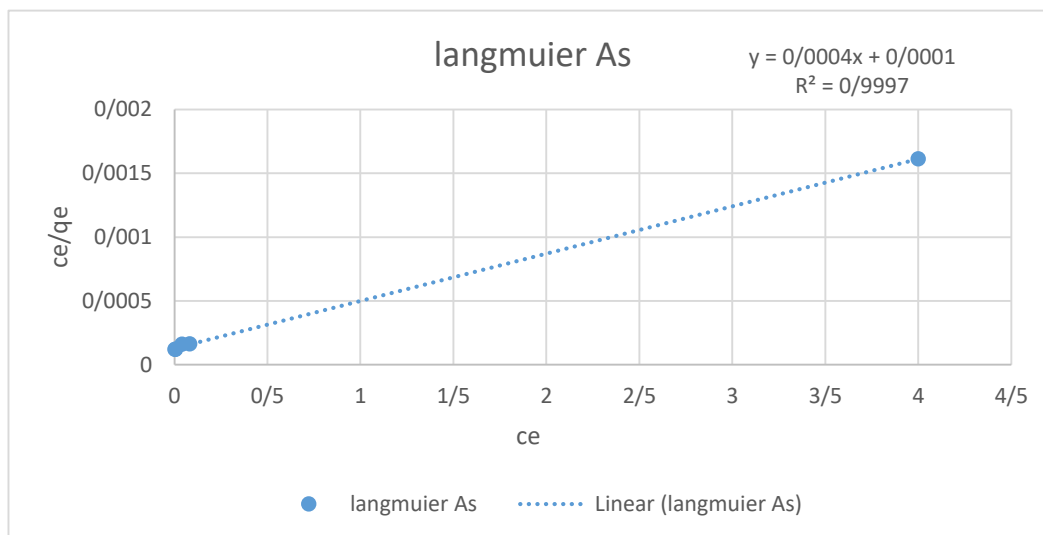
جاذب: ۰/۳ g/L ، حجم محلول: ۱۰۰ ml ، زمان: ۶۰ min ، دما: ۲۹۸ K

جدول ۴-۷: ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر			جاذب
R^2	K_F	n	R^2	K_L	q_m	
۰/۸۴۳	۱۱۲/۱۵۲۳	۰/۰۰۰۱۳۵	۰/۹۷۴	۳۳/۱۴۷	۱/۳۰۲۸	$MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

۲-۳-۳-۴ ایزوترم جذب آرسنیک توسط $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

نمودار ایزوترم جذب آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ ، همانگونه که در نمودارهای ۱۳-۴ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه فلزات، ظرفیت جذب نیز به تدریج بیشتر شده و با رسیدن به مقدار بیشینه خود، تقریباً ثابت می‌گردد.



نمودار ۱۳-۴: ایزوترم تعادلی آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ ؛ غلظت‌های اولیه ۱۰۰ mg/L ، مقدار

جاذب: ۰.۲ g/L ، حجم محلول: ۱۰۰ ml ، زمان: ۶۰ min ، دما: ۲۹۸ K

محاسبات مربوط به مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۴-۸ آورده شده است. بر اساس مقدار R^2 ، به طور قطع می‌توان گفت که ایزوترم جذب آرسنیک توسط نانوجاذب از مدل لانگمویر پیروی کرده و در نتیجه، جذب تک لایه توسط نانوذره پیش بینی می‌گردد.

جدول ۴-۸: ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر			جذب شونده	نانوجاذب
R^2	K_F	n	R^2	K_L	q_m		
۰/۹۵۳۶	۷/۲۷۲۷	۰/۶۳۴۶	۰/۹۹۹۷	۲۰/۰۱۶۴	۰/۰۰۰۴	آرسنیک	$MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

۴-۳-۴ ترمودینامیک جذب

دما از جمله مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر هر فرآیند شیمیایی است. به منظور بررسی تأثیر آن بر فرآیند جذب و نیز تعیین آنتالپی و آنتروپی واکنش، از مطالعات ترمودینامیکی استفاده می‌شود. همچنین از این طریق می‌توان به گرماده یا گرماگیر بودن واکنش پی برد و از طریق محاسبه انرژی آزاد گیبس، خودبه‌خودی بودن فرآیند را مشخص نمود. به این منظور آزمون‌های ترمودینامیک بر اساس روش گفته شده در بخش ۴-۵-۳ برای هر دو عنصر جیوه و آرسنیک با نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ صورت گرفت، که در ادامه نتایج آن بیان می‌گردد.

برای به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی از معادله انرژی آزاد گیبس و معادله وانت‌هوف به ترتیب زیر استفاده می‌شود.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad \text{معادله ۴-۱۰}$$

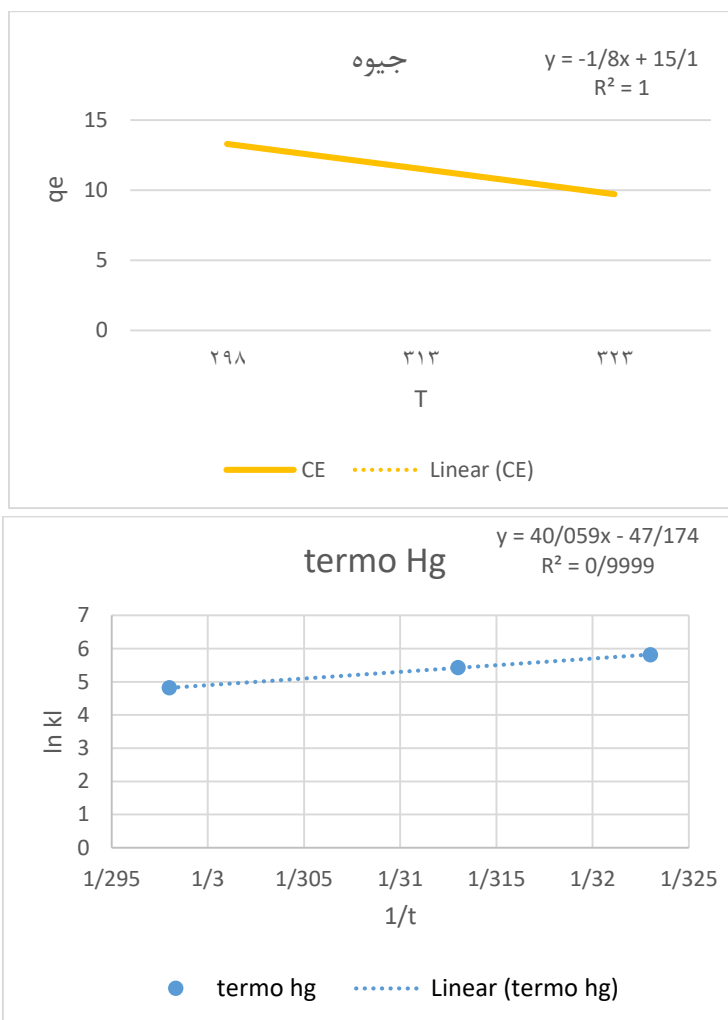
$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{معادله ۴-۱۱}$$

که در آن‌ها ΔG° ، ΔH° و ΔS° به ترتیب برابر با تغییرات انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی می‌باشند و R برابر با ثابت عمومی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T برابر با دمای مطلق (K) و K_L برابر با ثابت لانگمویر ($L \text{ mol}^{-1}$) می‌باشد.

در واقع طبق معادله، مقدار $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ برابر با شیب خط و $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ برابر با عرض از مبدا است؛ در نتیجه با داشتن مقدارهای R و K_L می‌توان مقادیر آنتالپی و آنتروپی را محاسبه نمود و با قرار دادن آن‌ها در معادله، ΔG° را به دست آورد.

۱-۴-۳-۴ ترمودینامیک جذب جیوه توسط جاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

تأثیر دما بر ظرفیت جذب جیوه برای جاذب در نمودار ۴-۱۴ نشان داده شده است. به وضوح می‌توان دید که افزایش دما موجب کاهش ظرفیت جذب جیوه می‌گردد.



نمودار ۴-۱۴: تأثیر دما بر میزان جذب جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ ؛ غلظت اولیه 500 mg/L مقدار جذب:

$0/2 \text{ g/L}$ حجم محلول: 100 ml زمان: 60 min دما: $298-313-323 \text{ K}$

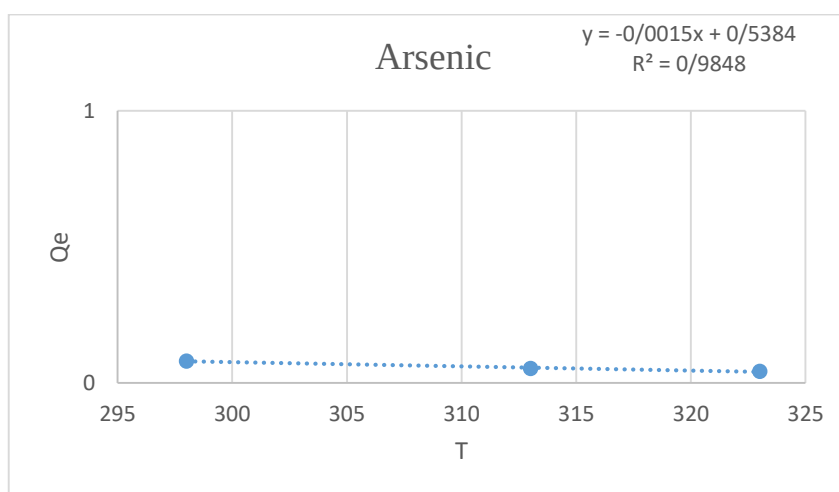
جدول (۴-۹): نتایج آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس حذف جیوه توسط نانو جاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

$\Delta H^\circ (kJ/mol)$	$\Delta S^\circ (kJ/mol)$	$\Delta G^\circ (kJ/mol)$			جاذب
		۳۳۳ K	۳۱۳ K	۲۹۸K	
۰/۰۳۸۲	۰/۳۹۲۲	-۱۳۰/۶۱۲	-۱۲۲/۵۶۲	-۱۱۶/۸۴۶	<i>MnFe₂O₄-TiO₂ - GO</i>

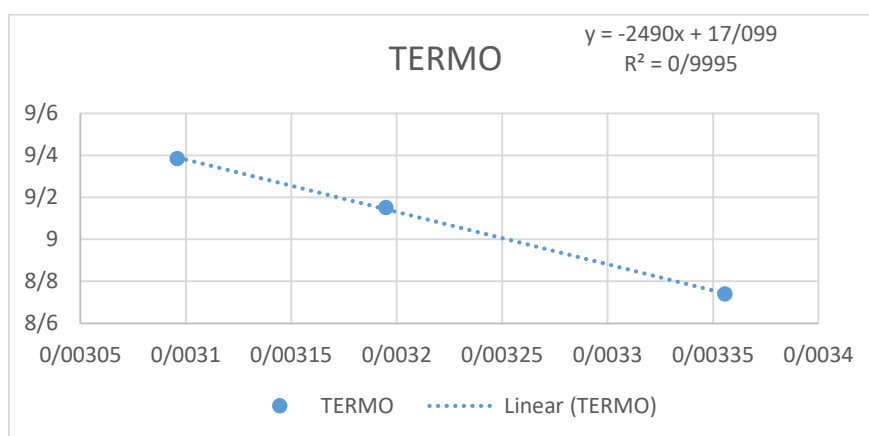
نتایج مربوط به ترمودینامیک جذب جیوه توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ در جدول ۴-۹ نشان داده شده است. مثبت بودن ΔH° همانطور که از نمودار ۴-۱۴ می‌توان فهمید، گرماگیر بودن واکنش جذب جیوه را تأیید می‌کند و منفی بودن ΔG° امکان خودبه‌خودی بودن واکنش جذب را نشان می‌دهد. این نتایج، نتایج جذب جیوه با نانوذرات دیگر را تأیید می‌کند. مقدارهای ΔG° با افزایش دما از $298K$ به $333K$ منفی‌تر می‌شود که نشان می‌دهد جذب جیوه با نانوجاذب، $GO-MnFe_2O_4-TiO_2$ در دماهای بالاتر مطلوب‌تر می‌باشد [۵۳].

۴-۳-۲ ترمودینامیک جذب آرسنیک توسط $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

تأثیر دما بر ظرفیت جذب آرسنیک توسط $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ در شکل‌های ۴-۱۵ و ۴-۱۶ نشان داده شده است. به وضوح می‌توان دید که افزایش دما موجب افزایش ظرفیت جذب آرسنیک می‌گردد.



نمودار ۴-۱۵: تأثیر دما بر میزان جذب آرسنیک توسط نانوجاذب $GO-MnFe_2O_4-TiO_2$ ؛ غلظت اولیه 100 mg/L ، مقدار جذب: 0.2 g/L ، حجم محلول: 100 ml ، زمان: 60 min ، دما: $298-313-333 \text{ K}$



نمودار ۴-۱۶: تأثیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب آرسنیک توسط نانوجاذب $GO-MnFe_2O_4-TiO_2$ ؛ مقدار جاذب: 0.2 g/L ، حجم محلول: 100 ml ، زمان: 30 min ، دما: $298-313-333 \text{ K}$

جدول (۴-۱۰): نتایج آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس حذف آرسنیک توسط نانو جاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

$\Delta H^\circ (kJ/mol)$	$\Delta S^\circ (kJ/mol)$	$\Delta G^\circ (kJ/mol)$			جذب شونده	جاذب
		۳۳۳ K	۳۱۳ K	۲۹۸ K		
-۲۱/۸۵۰۵	۰/۱۰۵۰۵	-۲۶/۶۳۹	-۲۳/۷۹۶	-۲۱/۶۶	آرسنیک	$MnFe_2O_4-TiO_2-GO$

نتایج مربوط به ترمودینامیک جذب آرسنیک توسط نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ در جدول ۴-۱۰ نشان داده شده است. منفی بودن ΔH° ، همانطور که از نمودارهای ۴-۱۵ و ۴-۱۶ می‌توان فهمید، گرمازا بودن واکنش جذب آرسنیک را توسط این نانوجاذب تأیید می‌کند و منفی بودن ΔG° امکان خودبه‌خودی بودن واکنش جذب را نشان می‌دهد. این نتایج، نتایج جذب آرسنیک با نانوذرات دیگر را تأیید می‌کنند. مقادیر ΔG° با افزایش دما از ۲۹۸ K به ۳۳۳ K افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد جذب آرسنیک با این نانوجاذب، در دماهای بالاتر از دمای محیط مطلوب‌تر می‌باشد. البته باید توجه داشت که به دلیل هزینه‌بر بودن افزایش دما در مقیاس‌های عملیاتی، معمولاً این عمل، صورت نگرفته و اغلب دمای محیط مبنا قرار داده می‌شود [۵۴].

۵-۱ مقدمه

در فصل پنجم تمامی نتایج به دست آمده از فصل‌های قبل، جمع‌بندی شده است.

۵-۲ نتیجه‌گیری

از بین سه نانوجاذب استفاده شده، مناسب‌ترین نانوجاذب، نانوذره هیبرید حاوی گرافن‌اکساید می‌باشد. $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ با مقایسه نانوجاذب‌ها و نتایج مربوط به عنصر جیوه می‌توان گفت چند عامل اصلی سبب برتری $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ شده است. نخست، تأثیر صفحات گرافن‌اکساید بر سطح مخصوص است، که به طور مستقیم در ارتباط با ظرفیت جذب بوده و سبب افزایش آن می‌گردد. نکته دیگر منفی‌تر کردن پتانسیل زتای نانوذرات و در نتیجه افزایش جاذبه الکترواستاتیکی بیشتر میان نانوذرات و یون‌های مثبت جیوه می‌شود. همچنین اگر چه استفاده از پوشش گرافن‌اکساید سبب کاهش مغناطیس‌اشباع می‌گردد، اما چون مقدار مغناطیس، محدوده‌ای مطلوب برای جذب با آهنربا را دارد، لذا تأثیر منفی بر کارایی نانوذرات در مقیاس عملیاتی نمی‌گذارد. به‌علاوه پوشش گرافنی کاملاً ارزان، غیر سمی و زیست‌سازگار بوده و فرآیند تولید پیچیده‌ای ندارد، این نکته سبب برتری بیشتر نانوذرات گرافنی نسبت به نانوذره دیگر می‌شود. $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ در رابطه با برتری آن در مقایسه با $MnFe_2O_4-TiO_2$ به منظور جذب گونه‌های آرسنیک هم می‌توان به همان افزایش ظرفیت جذب، به دلیل افزایش سطح ویژه اشاره کرد. در نهایت می‌توان گفت که نانوجاذب $MnFe_2O_4-TiO_2-GO$ با توجه به ظرفیت جذب بالا به ویژه برای عنصر جیوه، روش سنتز آسان، خاصیت مغناطیسی مناسب، سینتیک سریع، گزینه مناسبی جهت استخراج فلزات سنگین از پساب معادن و صنایع و کارخانه‌های فرآوری بوده و با توجه به ظرفیت جذب بالا، می‌تواند روشی جهت جداسازی اولیه و تغلیظ باشد.

- [1] ۴۶۲ p, کرمان, بامداد, ۱۳۹۶, *خردایش پیشرفته (مهندسی خردایش)* in "د. ص. بنیسی, "خردایش
- [2] Ahmad, book 2, Bombui: rajo, 2017.
- [3] W. Q. Fu,F, "Removal of heavy metal ions from wastewater: a review," *Journal of environmental management*, 2011.
- [4] H. Karami, "Heavy metal removal from water by magnetite nanorods," *Chemical Engineering Journal*, pp. 209-219 , 2013.
- [5] P. Nidheesh and T. A. & Singh , "Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal Mechanism.," *Chemosphere*, pp. 418-432, 2017.
- [6] D. Ociński,, I. Jacukowicz-Sobala, , P. Mazur,, J. Raczyk and E. & Kociotek-Balawejder, "Water treatment residuals containing iron and manganese Oxides for arsenic removal from water– Characterization of physicochemical properties and adsorption studies.," *Chemical Engineering Journal*,, pp. 210-221., 2016.
- [7] I. DESAI, "MERCURY REMOVAL FROM AQUEOUS SYSTEMS USING COMMERCIAL AND LABORATORY PREPARED METAL OXIDE NANOPARTICLES," Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University, Texas, 2009.
- [8] M. J. Eckelman, , J. B. Zimmerman, and P. T. & Anastas, "Toward green nano: E-factor analysis of several nanomaterial syntheses.," *Journal of Industrial Ecology*,, pp. 316-328, 2008.
- [9] B. Park, "Current and future applications of nanotechnology. Nanotechnology," in *Consequences for human health and the environment*, Cambridge,UK, RSC Publishing, 2007, pp. 1-18.
- [10] O. de Oliveira and et al , "Nanostructures," *Elsevier Science*, pp. 1-32, 2016.
- [11] N. N. I. (NNI), "Nanotechnology 101 [Internet]," U.S. Government research and development(R&D), <https://www.nano.gov/nanotech-/101special>.
- [12] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari and K. S. (. & Kim, "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices," in *Progress in Materials Science*, 2012, pp. 724-803.
- [13] P. I. (. Dolez, "Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. Nanoengineering," 2015, pp. 3-40.
- [14] Volesky, "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century," in *Hydrometallurgy*, , (2001), pp. 203-216.
- [15] F. A. Lu, "Nanomaterials for removal of toxic elements from water," in *Coordination Chemistry Reviews*, (2018), pp. 147-164.
- [16] A. Imran, "New generation adsorbents for water treatment," in *Chemical reviews*, 2012, pp. 5073-5091.
- [17] A. K. Gupta and M. & Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. biomaterials," (2005), pp. 26, 3995-4021.
18-
- [18] D. H. K. Reddy and Y. S. & Yun, "Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?," in *Coordination Chemistry Reviews*, (2016), pp. 315, 90-111.

- [19] K. K. Kefeni, B. B. Mamba, and T. A. & Msagati, "Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review," in *Separation and Purification Technology*, (2017), pp. 188, 399-422.
- [20] M. Bonini, P. Baglioni and D. & Chelazzi, "Inorganic Nanomaterials: Synthesis and Properties.," in *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*, (2013), pp. 315-344.
- [21] A. H. Lu, E. E. Salabas and F. & Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application," in *Angewandte Chemie International Edition*, (2007), pp. 46, 1222-1244.
- [22] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R. N. & Muller, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications," in *Chemical reviews*, (2008), pp. 108, 2064-2110.
- [23] N. Bektaş, B. A. Ağim and S. & Kara, "Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite," in *Journal of Hazardous materials*, 2004, pp. 115-122.
- [24] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. H. Ju, N. Indraswati and S. & Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies," *Journal of hazardous materials*, vol. 162, pp. 616-645, (2009).
- [25] H. Qiu, L. Lv, B. C. Pan, Q. J. Zhang, W. M. Zhang and Q. X. & Zhang, "Critical review in adsorption kinetic models," *Journal of Zhejiang University-Science A*, vol. 10, no. , pp. 716-724, (2009).
- [26] K. Y. Foo and B. H. & Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical engineering journal*, pp. 2-10, (2010).
- [27] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American chemical society*, pp. 2221-2295, (1916).
- [28] P. S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi and S. & Sivanesan, "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions Desalination,, (2010), pp. 52-60.
- [29] A. B. Pérez-Marín, V. M. Zapata, J. F. Ortuno, M. Aguilar, J. Sáez and M. & Lloréns, "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste," *Journal of hazardous materials*, pp. 122-131, (2007).
- [30] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," in *Zeitschrift für physikalische Chemie*, (1907), pp. 385-470.
- [31] H. C. Roth, S. P. Schwaminger, M. Schindler, F. E. Wagner and S. & Berensmeier, "Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: a model based study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 81-89, (2015).
- [32] Y. Yingju, L. Jing, Z. Bingkai and L. Feng, "Mechanistic studies of mercury adsorption and oxidation by oxygen over spinel-type MnFe₂O₄," *Journal of Hazardous Materials* 321, p. 154–161, (2017).
- [33] L. Feng, M. Cao, X. Ma, Y. Zhu, C. & Hu and C. & Hu, "Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal," *Journal of hazardous materials*, 217, pp. 439-446, (2012).
- [34] S. Zhang, H. Niu, Y. Cai, X. Zhao and Y. & Shi, "Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄," *Chemical Engineering Journal*, 158, pp. 599-607, (2010).

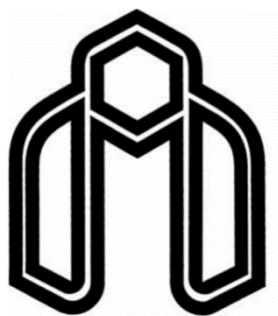
- [35] S. Wang, H. Sun, H. M. Ang and M. O. & Tadé, "Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials," *Chemical Engineering Journal*, 226, no. ... , pp. 336-347, (2013).
- [36] K. Lü, G. Zhao and X. & Wang, "A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management," *Chinese Science Bulletin*, 57, no. , pp. 1223-1234, (2012).
- [37] J. Y. Lim, N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, S. Nizamuddin and M. & Khalid, "Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals-A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2018).
- [38] C. J. Madadrang , H. Y. Kim, G. Gao and N. Wang, "Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal," in *ACS applied materials & interfaces*, 4, (2012), pp. 1186-1193.
- [39] H. Sun, L. Cao and L. & Lu, "Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants," *Nano Research*, 4, pp. 550-562, (2011).
- [40] S. Kumar, R. R. Nair, P. B. Pillai, S. N. Gupta, M. A. R. Iyengar and A. K. & Sood, "Graphene oxide–MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water," *ACS applied materials & interfaces*, 6, pp. 17426-17436, (2014).
- [41] W. H. Bragg and W. L. & Bragg, "The reflection of X-rays by crystals," in *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88, (1913), pp. 428-438.
- [42] M. Dang, Xiaodong Wu and Aimei Zhu , "Well-dispersed TiO₂ nanoparticles anchored on Fe₃O₄ magnetic nanosheets," *Journal of Environmental Management*, pp. 63-74, 2019.
- [43] D. Min, W. Xiaodong, Z. Aimei , Z. Qiugen and L. Qinglin, "Well-dispersed TiO₂ nanoparticles anchored on Fe₃O₄ magnetic nanosheets for efficient arsenic removal," in *Journal of Environmental Management* 327, (2019), pp. 63-74.
- [44] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev and J. M. & Tour, "Improved synthesis of graphene oxide," in *ACS nano*, 4, (2010), pp. 4806-4814.
- [45] R. Tabit, O. Amadine, Y. Essamlali, K. Dânoun, A. Rhihil and M. & Zahouily, "Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on graphene oxide (CoFe₂O₄/GO) with high catalytic activity for peroxymonosulfate activation and degradation of rhodamine B," in *RSC Advances*, 8, (2018), pp. 1351-1360.
- [46] A. E.-K. M. B. M. A. M.S. Abdel-Wahed and T. Gad-Allah., "Core Double-Shell MnFe₂O₄@rGO@TiO₂ Superparamagnetic Photocatalyst," *Chemical Engineering Journal*, no. , 21 September 2019.
- [47] Edition, "Guidelines for drinking-water quality," *WHO chronicle*, 38, no. , pp. 104-8, (2011).
- [48] W. Wang, Z. Ding, M. Cai, H. Jian, Z. Zeng, F. Li and J. P. & Liu, "Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe₂O₄ nanocomposites," *Applied Surface Science*, 346, pp. 348-353, (2015).
- [49] A. Eslam, F. Saeed and Z. Abedin, "Novel magnetically separable Ag₃PO₄/MnFe₂O₄ nanocomposite and its high photocatalytic degradation performance for organic dyes under solar-light irradiation," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 178, pp. 154-163, (2018).

- [50] Y. Yao, Z. Yang, D. Zhang, W. Peng, H. Sun and S. & Wang, "Magnetic CoFe₂O₄–graphene hybrids: facile synthesis, characterization, and catalytic properties," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, pp. 6044-6051, (2012).
- [51] J. T. Chen, Y. J. Fu, Q. F. An, S. C. Lo, S. H. Huang, W. S. Hung and J. Y. & Lai, "Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte LbL assemblies by controlling pH of GO suspension to fabricate transparent and super gas barrier films.," *Nanoscale*, 5, no. , pp. 9081-9088, (2013).
- [52] P. Jiemvarangkul, W. X. Zhang and H. L. & Lien, "Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media," *Chemical Engineering Journal* 170,, pp. 482-491, (2011).
- [53] T. Sheela, Y. A. Nayaka, R. Viswanatha, S. Basavanna and T. G. & Venkatesha, "Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles," *Powder Technology*, 217, pp. 1-163, (2012).
- [54] Y. Ren, H. A. Abbood, F. He, H. Peng and K. & Huang, "Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption," *Chemical Engineering Journal*, 226, no. , pp. 300-311, (2013).

Abstract

In this study, in order to remove arsenic and mercury from aqueous media, initial tests were performed to optimize experiments based on spinel nanoparticles $MnFe_2O_4$, $TiO_2 - MnFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ were synthesized by co-precipitation method after that for find modified nano absorption, the test was performed with constant concentration of arsenic and mercury and time. $MnFe_2O_4 - TiO_2 - GO$ (uncalcified) nanosorbent was selected as the optimal nanosorbent which was characterized by *XRD.FE – SEM.BET.EDS* and *DLS* analyzes. Based on the results of *DLS* analysis, the dimensions ranging, was between: 127.6 to 617.6 nm. specific surface area was measured by BET at 140.96 m²/g. In this study, the optimal pH was considered in 7. The maximum adsorption capacity for Hg was 1623.33 mg/g, and for arsenic was, 336.3 mg/g. Moreover, adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, desorption and competitive adsorption were studied to understand the mechanism of adsorbing metal ions. All the results demonstrate that $MnFe_2O_4$ modified with TiO_2 and Graphene oxide is potential recyclable and effective adsorbents for heavy metal ions. The adsorption equilibrium was described by pseudo second order model and adsorption isotherms being fitted with Langmuir model and adsorption process was exothermic. The final recovery was 97.4% and 99.92% for mercury and arsenic, respectively.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, Magnetic nanoparticles, Ferrite spinels



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
Master of Science Thesis
Mineral processing trend

Title

**Useing engineered titanium dioxide nanophotocatalyst in
removing heavy metals arsenic and mercury from the solution**

By

Morteza Paydari Deroi

Supervisor

Dr. Mohammad Karamouzian

Advisor

Eng. Zohreh Boroumand

February 2021