

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی

گروه شیمی دریا

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش شیمی دریا

عنوان: بهینه سازی فرآیند حذف سرب از نمونه های آب و پساب توسط گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین با استفاده از روش طراحی آزمایش

استادراهنما:

دکتر آرش لرکی

استادمشاور:

دکتر سید جعفر سقائزاد

پژوهشگر:

موسی البوغبیش

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب برنتایج
مطالعات، ابتکارات و نوآوری های برآمده از
پایان نامه متعلق به دانشگاه علوم و فنون
دریایی خرمشهر می باشد.

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب موسی البوغبیش دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی دریا دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی گروه شیمی دریا تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن. نتیجه تلاش مطالعات اینجانب بوده است.

با تقدیم و احترام

موسی البوغبیش



فرم ارزشیابی داوران

دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

دانشکده علوم دریایی اقیانوسی

گروه شیمی دریا

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته ی شیمی - گرایش شیمی دریا آقای موسی البوغبیش

تحت عنوان: بهینه سازی فرآیند حذف سرب از نمونه های آب و پساب توسط گرافن اکساید

مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین با استفاده از روش طراحی آزمایش

در تاریخ..... توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه..... به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد/استادان راهنمای پایان نامه دکتر..... با مرتبه ی علمی..... امضا

۲- استاد/استادان مشاور پایان نامه دکتر..... با مرتبه ی علمی..... امضا

۳- استاد/استادان داور داخل گروه دکتر..... با مرتبه ی علمی..... امضا

۴- استاد/استادان داور خارج از گروه دکتر..... با مرتبه ی علمی..... امضا

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دکتر..... با مرتبه ی علمی..... امضا

مهر و امضای مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

با سپاس و تقدیر ویژه از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر لرکی و دکتر سقائزاد که در مراحل مختلف این پژوهش، راهنمایی های ارزنده و سازنده خود را بر من ارزانی داشته و از هیچ کوششی در این زمینه دریغ ننمودند.

تقدیم به مادر مهربان و همسر عزیزم که در تمام مراحل حامی و پشتیبان من بودن

چکیده

هدف از این تحقیق تهیه و کاربرد جاذب گرافن-نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با پیپرازین برای حذف یون سرب در محیط های آبی است. ابتدا جاذب گرافن-نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با پیپرازین سنتز شد و مشخصه نگاری آن به وسیله تکنیک VSM-SEM-FTIR-EDX-TGA انجام شد و برای حذف یون سرب با استفاده از گرافن-نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با پیپرازین مورد بررسی قرار گرفت.

حذف یون سرب با استفاده از جاذب گرافن-نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با پیپرازین به روش تک عاملی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر عوامل تجربی مختلف شامل PH محلول، زمان هم زدن محلول، مقدار جاذب و غلظت یون بررسی شدند.

بیشترین میزان حذف یون سرب ۹۸/۷ درصد در حضور ۷ میلی گرم از جاذب گرافن - نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با پیپرازین در غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر یون سرب در حجم ۱۰ میلی لیتر پس از زمان ۲۷/۵ دقیقه و PH برابر ۷ به دست آمد.

کلمات کلیدی: حذف یون سرب، جاذب گرافن-نانو ذرات مغناطیسی آهن اصلاح شده با پیپرازین

فصل اول: مقدمه و کلیات

مقدمه.....	۱
۱-۱ اهمیت اندازه گیری مواد شیمیایی	۱
۱-۲ اهمیت آماده سازی نمونه	۲
۱-۳ منابع تولیدکننده فلزات سنگین	۲
۱-۴ اهمیت اندازه گیری سرب	۲
۱-۵ روش های حذف فلزات سنگین	۳
۱-۵-۱ روش های فیزیکی	۳
۱-۵-۱-۱ تصفیه	۴
۱-۵-۱-۲ جذب سطحی	۴
۱-۵-۱-۳ اسمز معکوس	۵
۱-۵-۲ روش های شیمیایی	۵
۱-۵-۲-۱ رسوب دهی شیمیایی	۵
۱-۵-۲-۲ تبادل یونی	۶
۱-۵-۲-۳ انعقاد و لخته سازی	۶
۱-۶ برتری های جذب سطحی	۷
۱-۷ شرایط عملی موثر در سرعت فرآیند جذب سطحی	۷

۷

- ۷-۲- نوع و خصوصیات جسم جاذب ۷
- ۷-۳- اندازه مولکول های جزء جذب شونده ۸
- ۷-۴- pH محلول ۸
- 8-1- خواص نانو ذرات ۸
- ۹-۱- نانو ذرات مغناطیسی ۹
- ۱۰-۱- کاربردهای نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید ۹
- ۱۱-۱- روش های سنتز نانو ذرات مغناطیسی 10
- ۱۲-۱- تکنیک هم رسوبی 10
- ۱۳-۱- خاصیت مغناطیسی 11
- ۱۳-۱- رفتار مغناطیسی مواد 11
- ۱۳-۲- پدیده ی سوپر پارامغناطیس 12
- ۱۴-۱- اثر میدان مغناطیسی بر ذرات مغناطیسی 13
- 14-1- روش سطح پاسخ (RSM) 13
- ۱۴-۱-۱- انتخاب فاکتورها و سطوح تغییرات 14
- ۱۴-۱-۲- انتخاب متغیر پاسخ ۱۴
- ۱۴-۱-۳- انتخاب طرح آزمایش 15
- ۱۴-۱-۴- انجام آزمایش 15
- ۱۴-۱-۵- تحلیل داده ها و نتیجه گیری 15
- ۱۴-۱-۶- مزایای طراحی آزمایش نسبت به طرح یک متغیر در یک زمان 16
- ۱۵-۲- طراحی مکعب مرکزی 17
- ۱۸-۲- پیشینه تحقیق 18
- ۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده شده 27
- ۳-۲- وسایل و دستگاه های مورد استفاده 28

- ۳-۳ تهیه جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین 29
- ۳-۴ تعیین ویژگی‌های ساختاری گرافن اکساید مغناطیسی و جاذب گرافن اکساید اصلاح شده با پیپرازین 30
- ۳-۴-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) 30
- ۳-۴-۲ طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) 30
- ۳-۴-۳ طیف‌سنجی عبوری مادون قرمز فوریه (FT-IR) 31
- ۳-۴-۴ آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) 31
- 3-4-5 آنالیز مغناطیس سنج ارتعاشی (VCM) 31
- ۳-۵ آماده‌سازی محلول‌ها 31
- ۳-۵-۱ تهیه محلول ذخیره سرب 31
- ۳-۵-۲ محلول نیتریک اسید ۳ مولار 32
- ۳-۶ روش کار ۳۲
- ۳-۷ آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی 34
- ۳-۸ مطالعه ایزوترم‌های جذب و حداکثر ظرفیت جاذب 34
- ۳-۸-۱ ایزوترم لانگمویر 34
- ۳-۸-۲ ایزوترم فروندلیچ 35
- ۳-۸-۳ ایزوترم تمکین 36
- ۳-۹ مطالعه سینتیک جذب سطحی 36
- ۳-۹-۱ معادله سینتیک شبه مرتبه اول 37
- ۳-۹-۲ معادله سینتیک شبه مرتبه دوم 37
- ۳-۱۰ جمع آوری نمونه حقیقی ۳۷
- ۴-۱ بهینه سازی ۴۶
- ۴-۱-۱ بهینه سازی متغیرها با طراحی آزمایش ۴۶
- ۴-۲ مدل‌های ارائه شده ۴۸
- ۴-۲-۱ مدل Quadratic ۵۰
- ۴-۳ نمودارهای تشخیصی ۵۲
- ۴-۴ نحوه ی اثر متغیرها بر فرآیند بر حذف سرب ۵۵

۶۴	۵-۴ رسم منحني کاليراسيون.....
۶۶	۴-۵-۱ کاليراسيون سرب.....
۶۸	۴-۶ بررسى سينتيك واكنش.....
۶۸	۴-۶-۱ بررسى سينتيك واكنش براى سرب.....
۶۹	۴-۷ مطالعه ايزوترم هاى جذبى.....
۷۰	۴-۷-۱ بررسى ايزوترم هاى سرب.....
۷۱	۴-۸ بررسى كارايى روش براى نمونه هاى حقيقى.....
۷۴	۵-۱ مقدمه.....
74	۵-۲ بهينه سازى.....
74	۵-۲-۱ بررسى تاثير PH.....
75	۵-۲-2 بررسى تاثير مقدار جاذب.....
۷۵	۵-۲-۳ بررسى ميزان غلظت سرب.....
۷۵	۵-۲-۴ بررسى تاثير PH.....
۷۶	۵-۲-۵ بررسى تاثير زمان.....
76	۵-3 ايزوترم هاى جذب و سنتيك.....
۷۶	۵-۴ پيشنهاها.....
۷۷	۵-۵ نتيجه گيرى.....
۷۸	منابع.....

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۳ نام مواد و فرمول شیمیایی ترکیبات مورد استفاده..... ۲۸
- جدول ۲-۳ وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده ۲۸
- جدول ۱-۴ پارامترهای تعیین شده بر اساس طرح مکعب مرکزی (روش CCD)..... ۴۷
- جدول ۲-۴ آزمایش های طراحی شده با پاسخ آنها..... 47
- جدول ۳-۴ مدل های ارائه شده توسط نرم افزار..... ۴۹
- جدول ۴-۴ آنالیز ANOVA برای مدل درجه دوم و پاسخ حذف سرب..... ۵۰
- جدول ۵-۴ خلاصه نتایج آماری بررسی اثر متغیرها بر حذف سرب..... ۵۱
- جدول ۶-۴ جدول نهایی بر اساس پارامترهای کد شده برای حذف سرب..... ۵۴
- جدول ۷-۴ اطلاعات کالیبراسیون سرب پس از جذب سرب..... ۶۷
- جدول ۸-۴ داده های مورد نیاز برای رسم نمودارهای دوم سرب..... ۶۸
- جدول ۹-۴ ضرایب همبستگی و مقدار K محاسبه شده برای مدل سنتیکی سرب..... ۶۹
- جدول ۱۰-۴ جدول اطلاعات مورد نیاز برای رسم ایزوترم های سرب..... ۷۰

جدول ۴-۱۱ پارامترهای ایزوترم جذب سرب..... ۷۱

جدول ۴-۱۲ نتایج حاصل از ارزیابی نمونه حقیقی..... ۷۲

فهرست شکل ها

عنوان
صفحه

شکل ۱-۱ اثر میدان خارجی بر ذرات مغناطیسی.....	۱۳
شکل ۱-۳ شماتیک حذف سرب.....	۳۲
شکل ۲-۳ عکس جذب سرب در آزمایشگاه.....	۳۳
شکل ۳-۳. آنالیز FESEM.....	۳۸
شکل ۳-۳-۱ آنالیز VSM.....	۴۰
شکل ۳-۳-۲ آنالیز EDS-MAP.....	۴۱
شکل ۳-۳-۳ آنالیز FTIR.....	۴۳
شکل ۳-۳-۴ آنالیز TGA.....	۴۴
شکل ۴-۱ نمودار تشخیصی احتمال نرمال بودن باقی مانده ها.....	۵۲
شکل ۴-۲ نمودار تشخیصی پراکندگی مقادیر پیش بینی شده نسبت به مقادیر واقعی.....	۵۳
شکل ۴-۳ نمودار دوبعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و غلظت محلول.....	۵۵

- شکل ۴-۴- نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و غلظت محلول.....۵۶
- شکل ۴-۵- نمودار کران نمای ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و مقدار جاذب۵۷
- شکل ۴-۶- نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و مقدار جاذب.....۵۸
- شکل ۴-۷- نمودار کران نمای ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و زمان هم زدن۵۹
- شکل ۴-۸- نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و زمان هم زدن.....۶۰
- شکل ۴-۹- نمودار کران نمای ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور غلظت و مقدار جاذب۶۱
- شکل ۴-۱۰- نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور غلظت و مقدار جاذب۶۲
- شکل ۴-۱۱- نمودار کران نمای ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور غلظت و زمان هم زدن.....۶۳
- شکل ۴-۱۲- نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور غلظت و زمان هم زدن.....۶۴
- شکل ۴-۱۳- نمودار کران نمای ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور مقدار جاذب و زمان هم زدن.....۶۵
- شکل (۴-۱۴) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور مقدار جاذب و زمان هم زدن.....۶۶
- شکل (۴-۱۵) نمودار کالیبراسیون سرب پس از حذف فاز جامد بر روی جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین.....۶۷
- شکل (۴-۱۶) نمودار سنتیک شبه مرتبه دوم سرب.....۶۹
- شکل (۴-۱۷) نمودار ایزو ترم لانگومیر برای سرب.....۷۰

فصل اول

کلیات تحقیق

مقدمه

۱-۱ اهمیت اندازه گیری مواد شیمیایی

امروزه نقش شیمی تجزیه در شناسایی و اندازه گیری مواد مختلف که از روش‌های صنعتی یا طبیعی به دست می‌آیند بر کسی پوشیده نیست. علم شیمی تجزیه به عنوان هنر تعیین ترکیب درصد مواد بر حسب عناصر و یا ترکیباتی که در آن‌ها موجود است تعریف می‌گردد. همچنین نقش شیمی تجزیه در اندازه گیری مواد موجود در سیستم‌های زنده بخصوص در بدن جانداران، گیاهان و انسان چنان روشن و واضح است که ذکر اهمیت آن چندان بر کسی نیست. امروزه روش‌های و دستگاه‌های مختلفی برای اندازه‌گیری کمی و تجزیه مواد ارائه شده است. جداسازی، شناسایی و اندازه گیری مواد مختلف هدف نهایی علم شیمی تجزیه است که از دیر باز مورد توجه بوده است. در حال حاضر با پیشرفت‌ها و تحولاتی که در این زمینه از علم تجزیه صورت گرفته روش‌های متنوع، سریع و دقیقی برای شناسایی و اندازه‌گیری و جداسازی مواد، پیشنهاد گردیده است. این تلاش‌ها برای اصلاح روش‌ها و وسایل موجود و ابداع شیوه‌ها و وسایل نوین ادامه دارد. روش‌های سنتی و قدیمی در تجزیه مواد شیمیایی عمدتاً یا وقت گیر هستند یا دارای هزینه بالا می‌باشند و یا از دقت کمی برخوردارند. تا آنجا که بسیاری از آن‌ها امروزه منسوخ شده و جای خود را به شیوه‌های مدرن و عمدتاً دستگاهی داده‌اند که نه تنها در وقت و هزینه صرفه‌جویی می‌شود بلکه دقت آن‌ها بسیار زیاد است. تجزیه یک گونه خاص در یک نمونه که از بافت پیچیده‌ای

برخودار است، همواره مشکلاتی را برای کارشناسان تجزیه مواد در رشته‌های مختلف قرار داده است. لذا طی دهه‌های اخیر، کارهای زیاد برای ابداع روش‌ها و وسایلی که بتوانند تجزیه یک گونه خاص با مقادیر کم را در حضور سایر اجزا موجود در نمونه، با دقت و حساسیت بسیار زیاد ممکن سازد، انجام گرفته است. که از این میان می‌توان به ابداع روش‌ها و دستگاه‌هایی مانند کروماتوگرافی گاز، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، جذب و نشر و فلورسانس اتمی، اسپکتروسکوپی جرمی و الکترودهای یون گزین اشاره کرد. هر کدام از این روش‌ها و دستگاه‌ها دارای معایب و مزایایی است که می‌توانند منجر به گزینش یکی از آن‌ها در تجزیه نمونه‌ای خاص شود. (Gaffney, ۱۹۹۶)

۱-۲ اهمیت آماده‌سازی نمونه

آزمایشگاه‌های شیمی تجزیه برای فراهم نمودن روش‌های تجزیه سریع‌تر و مقرون به‌صرفه‌تر تحت فشار هستند. این مسئولیت در آزمایشگاه بیش‌تر متوجه قسمت آماده‌سازی نمونه می‌باشد. روش آماده‌سازی نمونه باید دارای خصوصیتی از قبیل، تکرارپذیری بالا، مهارت‌های تکنیکی کمتر، کاهش میزان مصرف حلال‌های آلی و فراهم نمودن امکان استخراج‌های تمیزتر برای اندازه‌گیری دستگاهی با سرعت بیش‌تر و هزینه کم‌تر باشند. قسمت عمده زمان تجزیه نمونه صرف آماده‌سازی آن می‌شود، بنابراین ضرورت بهبود تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه بیش از پیش احساس می‌شود. بررسی یک مطالعه نشان می‌دهد که بیش از ۶۰ درصد زمان تجزیه صرف آماده‌سازی آن می‌شود، بنابراین ضرورت بهبود تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه بیش از پیش احساس می‌شود، در حالی که تنها ۷ درصد این زمان عملاً صرف جمع‌آوری نمونه و بررسی اطلاعات گردآوری شده می‌شود. (Si mpson, ۲۰۰۰)

۱-۳ منابع تولیدکننده فلزات سنگین

آلودگی محیط زیست به‌وسیله فلزات سمی، ناشی از فعالیت برخی کارخانه‌های صنعتی، فعالیت‌های کشاورزی و پساب‌های حاصل از استخراج معادن است. به‌عنوان مثال، پساب‌های که از صنایع استخراج معادن و کارخانه‌های مختلفی نظیر صنایع آبکاری خارج می‌شوند، حاوی مقادیر نسبتاً زیادی فلزات سمی می‌باشند. اگر تخلیه چنین پساب‌هایی بدون تصفیه صورت گیرد باعث صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست می‌شوند. (افتخاریان، م.ع، ۱۳۷۴)

۱-۴ اهمیت اندازه‌گیری سرب

سرب فلزی است براق، انعطاف‌پذیر، بسیار نرم، شدیداً چکش‌خوار و به رنگ سفید مایل به آبی که از خاصیت هدایت الکتریکی پایینی برخوردار می‌باشد. این فلز به شدت در برابر پوسیدگی مقاومت می‌کند،

بنابراین از آن برای نگهداری مایعات فرسایش گر (مثل سولفوریک اسید) استفاده می‌شود. با افزودن مقادیر خیلی کمی آنتیموان یا فلزات دیگر به سرب می‌توان آنرا سخت نمود. (Takanl u et al., ۲۰۱۴).

یکی از فلزات سنگین و از عوامل آلوده کننده محیط، سرب است که با ایجاد اثرات سمی شدید بر روی انسان و دیگر جانداران نقش مهمی در آلودگی محیط زیست دارد. مصرف این عنصر در صنایع مختلف موجب بالا رفتن میزان آلودگی در اکوسیستم‌های مختلف محیطی می‌شود، بنابراین به طور مستقیم و غیرمستقیم باعث آلودگی محیط زیست از جمله خاک و مصرف‌کنندگان می‌گردد. در نتیجه ورود مقادیر متناوب این فلز سمی با روش‌های مختلف از جمله خاک به زنجیره غذایی انسان و جانداران، محیطی نامناسب برای زندگی با اثرات نامطلوب و امکان بروز بیماری‌های مختلف را فراهم نموده است. آلودگی شدید سرب باعث سقط جنین و مرگ و میر در انسان‌ها و دام‌ها می‌گردد (Di az et al., ۱۹۸۹).

سرب یک سم اعصاب قوی بوده که در رشد و کارکرد اکثر اندام‌های بدن به‌خصوص کلیه‌ها، سلول‌های قرمز خون و سیستم اعصاب مرکزی مزاحمت ایجاد می‌کند. در نوجوانان، سرب رشد سیستم اعصاب مرکزی و مغز را به تاخیر می‌اندازد. حتی مقادیر کم سرب باعث کاهش ضریب هوشی، ناتوانی در خواندن و یادگیری و مشکلات رفتاری می‌شود. مسمومیت ناشی از سرب در کودکان بر اثر استنشاق رنگ‌های ساختمانی دارای سرب ایجاد می‌شود. امروزه مسمومیت با سرب بیش‌ترین خطر برای سلامتی کودکان در کشورهای صنعتی می‌باشد (Lee and Thomas, ۱۹۹۴).

مقدار سرب در بیش‌تر گونه‌های گیاهی در حدود ۳-۵ / میکروگرم در گرم است. اما برای برخی گونه‌ها حد سمیت سرب خیلی بالا می‌باشد.

۱-۵ روش‌های حذف فلزات سنگین

با توجه به رشد روز افزون صنایع مختلف و در نتیجه ورود مقادیر قابل توجه از فلزات سنگین به محیط زیست توسط پساب‌های حاصل از این صنایع که باعث بروز اثرات فراوانی شده و تهدید مهمی برای سلامتی موجودات زنده محسوب می‌شود، روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از جمله روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی ارائه شده است. (El -Shaf ey, ۲۰۱۰).

۱-۵-۱ روش‌های فیزیکی

روش‌های فیزیکی عمدتاً شامل تصفیه، جذب سطحی و اسمز معکوس (جداسازی غشایی) می‌باشند.

۱-۱-۵-۱ تصفیه

در روش تصفیه از فیلترهای شنی و ذغالی و استفاده می‌شود که اندازه منافذ آن‌ها عامل مهمی در حذف آلاینده‌ها است و در میکروفیلتراسیون از فیلتر دوجداره استفاده می‌شود که فیلتر دوم منافذ بسیار ریز دارد و برای رسوب فلزات سنگین استفاده می‌شود. با استفاده از فرا تصفیه (اولترافیلتراسیون)، ابتدا مواد فعال سطحی به پساب اضافه می‌شوند و سپس فیلتراسیون انجام می‌شوند. استفاده از ژئولیت‌های طبیعی از دیگر روش‌های فیزیکی برای جذب فلزات سنگین است. ژئولیت‌ها، کریستال‌های آبدار آلومینو سیلیکات‌ها هستند که در ساختمان آن‌ها فلزاتی نظیر منیزیم، پتاسیم و کلسیم وجود دارد. ژئولیت‌ها دارای خواص طبیعی جذب و تبادل یونی هستند (خواجه کاظمی، ۱۳۹۲).

۱-۱-۵-۲ جذب سطحی^۱

پدیده‌ی جذب و ماندن مولکول‌ها بر سطح یک ماده‌ی جامد را "جذب سطحی" می‌نامیم. ماده‌ای که جذب سطح جامد می‌شود را ماده‌ی جذب سطحی شده و ماده‌ای که جذب بر سطح آن اتفاق می‌افتد را جذب سطحی یا به اختصار جاذب می‌نامیم. به فرآیند حذف ماده‌ی جذب سطحی شده از سطح جاذب واجذب^۲ می‌گوییم. جذب سطحی در اثر اختلاف بین خصوصیات سطح جاذب با بقیه‌ی قسمت‌های جاذب اتفاق می‌افتد.

زمانی که مولکول‌های جذب شده بر سطح جاذب فقط با نیروهای وان دروالسی نگه داشته شده باشند و هیچ پیوند شیمیایی بین این مولکول‌ها و جاذب نباشد، به این نوع جذب، جذب فیزیکی می‌گوییم. این نوع جذب دارای گرمای جذب سطحی کمی (از ۲۰- کیلوژول بر مول تا ۴۰ کیلوژول بر مول) است و برگشت‌پذیر است. اگر ماندن مولکول‌های جذب سطحی شده بر سطح جاذب با ایجاد یک پیوند شیمیایی بین آن‌ها و جاذب صورت گیرد، جذب را شیمیایی می‌گوییم. گرمای جذب سطحی این نوع جذب زیاد است. نام دیگر این نوع جذب، جذب لانگمویر^۳ است و برگشت‌ناپذیر است. فرآیند جذب سطحی (هر دو نوع آن) به‌طور گسترده‌ای برای حذف رنگ‌ها از پساب‌ها، روغن‌های خوراکی و کارخانجات تولید شکر استفاده می‌شود. همچنین برای حذف تری‌هالومتان‌ها که سمی و سرطان‌زا هستند نیز استفاده می‌شود.

^۱ Adsorption

^۲ Desorption

^۳ Langmuir

جذب سطحی را می‌توان به‌تنهایی برای حذف یون به‌کار برد و روش دیگری مانند صاف کردن لازم نیست. به کمک جذب سطحی می‌توان ترکیبات آلی را که پایداری شیمیایی دارند و در محیط زیست نیز پایدار هستند را حذف کرد. پارامترهای موثر بر جذب مانند: غلظت اولیه‌ی رنگ، مقدار جذب، زمان تماس و دما بر میزان جذب رنگ توسط جاذب تاثیر می‌گذارد. معادله‌ای که بیان‌کننده‌ی تعادل بین رنگ جذب شده بر سطح جاذب با جاذب است، نوع همدمای جذب را تعیین می‌کند. معادله‌ای که بیان‌کننده‌ی تعادل بین رنگ جذب شده بر سطح جاذب با جاذب است، نوع همدمای جذب را تعیین می‌کند. در بیش‌تر موارد از همدمای لانگومیر و یا همدمای فرنرندلیچ برای ارزیابی داده‌های جذبی استفاده می‌شود. معمولاً مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم را برای جذب پیشنهاد می‌کنند.

۱-۱-۵-۱۳ اسمز معکوس^۲

اسمز معکوس شامل استفاده از غشاهای نیمه تراوا برای بازیافت یون های فلزی از فاضلاب‌های رقیق می‌باشد. در الکترودیالیز غشاهای انتخابی (تناوب غشاهای آنیونی و کاتیونی) در سلول‌های الکترولیتیک، بین الکترودها جای گرفته‌اند و تحت شرایط جریان الکتریکی، فلز تجمع یافته مهاجرت می‌کند که باعث بازیافت فلز می‌شود.

۱-۵-۲ روش‌های شیمیایی

روش‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین ارائه شده است که می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی و انعقاد و لخته‌سازی اشاره کرد.

۱-۲-۵-۱ رسوب‌دهی شیمیایی

از آنجایی که رسوب‌گذاری شیمیایی یک روش کارا و مؤثر و همچنین ساده و ارزان است به‌طور گسترده در صنایع استفاده می‌شود. (Ku and Jung, ۲۰۰۱) در این روش از واکنش‌گرهای شیمیایی مختلفی استفاده می‌شود تا فلزات به‌شکل رسوب‌های نامحلول در آب درآمده و سپس رسوب حاصل با صاف کردن جدا می‌گردد و محلول آبی قابلیت استفاده مجدد پیدا می‌کند. برای بالا بردن بازده فرآیند رسوب‌گیری از فلزات، اغلب این روش با روش‌های دیگری مانند نانوفیلتراسیون یا تبادل یون و ... ترکیب می‌شود. متداول‌ترین نوع رسوب در این روش‌ها رسوب‌های هیدروکسید و سولفید می‌باشد (Özverdi and Erdem, ۲۰۰۶)

¹ Isotherm

² Freundlich

³ Reverse Osmosis

۱-۵-۲-۲ تبادل یونی^۱

تبادل یون روش‌های دیگری است که در صنعت برای حذف فلزات سنگین از پساب با موفقیت به کار می‌رود. با وجود اینکه این روش در مقایسه با دیگر روش‌ها نسبتاً گران قیمت است، قادر به گرفتن مقادیر ppb از یک جسم نسبتاً بالا می‌باشد. یک تبادل کننده یونی ماده جامدی است که قادر به تبادل هر دو کاتیون‌ها و آنیون‌ها از محیط اطراف می‌باشد. ماتریس‌های متداول مورد استفاده برای تبادل یون، رزین‌های تبادل یون آلی مصنوعی هستند. عیب این روش این است که چون به آسانی توسط مواد آلی و دیگر مواد جامد در فاضلاب گرفته می‌شود، نمی‌توان آن را به‌عنوان ماتریسی برای محلول‌های فلزی غلیظ به کار برد. علاوه بر این تبادل یون غیر انتخابی است و به‌شدت به pH محلول وابسته است (Toor, 2011)

۱-۵-۲-۳ انعقاد و لخته‌سازی

انعقاد مواد، روش دیگری برای جداسازی فلزات سنگین است که در طی آن کلوئیدها با اضافه کردن عوامل منعقدکننده و خنثی شدن نیروهایی که آن‌ها را در محلول جدا از هم نگه می‌دارد ناپایدار شده و به‌صورت یک پارچه منعقد می‌گردند. از جمله رایج‌ترین مواد منعقدکننده مورد استفاده، آهن سولفات و آهن کلرید می‌باشد m. محدودیت روش انعقاد این است که تنها برای مواد کلوئیدی آب‌گریز و ذرات معلق کاربرد دارد. برای جداسازی یون‌های فلزی و مواد محلول با این روش، از پلی‌الکترولیت‌های آفوتر^۲ که دسته‌ای ترکیبات پلیمری دارای سرهای آب‌دوست و آب‌گریز هستند، استفاده می‌شود. در چنین شرایطی، زمانی که pH محیط پایین باشد مواد کلوئیدی با بار منفی لخته می‌شوند. درحالی که در pH‌های بالا حذف مواد کاتیونی رخ می‌دهد. (Chang and Wang, 2007)

لخته‌سازی عملیاتی شبیه انعقاد است که در آن پلیمرها برای تشکیل پل بین مواد موجود در محلول و تبدیل آن‌ها به توده‌های بزرگتر استفاده می‌شود. از جمله پلیمرهای متداول که در این روش برای تصفیه آب از آلاینده‌های آلی استفاده می‌شوند عبارتند از پلی‌سولفات آهن^۳ و پلی‌آکریل‌آمید^۴. برای حذف فلزات سنگین نیز از مرکاپتو استیل چیتوزان^۵ استفاده شده است از آنجایی که این روش، روشی غیر کمی است برای کامل شدن جداسازی باید با روش دیگری همراه شود. (Chang et al., 2009)

¹ Ion exchange

² Amphoteric

³ polyelectrolyte

⁴ Polyferric sulfate

⁵ Mercaptoacetyl chitosan

۱-۶ برتری‌های جذب سطحی

روش جذب سطحی نسبت به دیگر روش‌های مرسوم حذف رنگ برتری‌هایی دارد و این برتری‌ها عبارتند از: بازده بالا، سریع بودن، راحتی کار، سادگی فرایند و قابلیت‌های کاربردی بالا مانند امکان گزینش‌پذیر بودن روش. علاوه بر این، جذب به راحتی می‌تواند بازیابی شود و دوباره استفاده شود.

به دلیل ارزانی جذب سطحی و امکان استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مختلف در آن، این روش به طور گسترده‌ای برای حذف آلودگی‌های پساب صنایع نساجی استفاده می‌شود. همچنین در طی فرآیند جذب سطحی مواد سمی تولید می‌شوند و یا اصلاً تولید نمی‌شوند. جذب سطحی به دلیل آنکه پس‌آبی تولید نمی‌کند، آلودگی خاصی را برای محیط زیست ندارد.

۱-۷ شرایط عملی مؤثر در سرعت فرآیند جذب سطحی

برخی از عوامل مؤثر بر میزان جذب و تعادلات مربوط به آن شرح داده می‌شود:

۱-۷-۱-۱ میزان به هم زدن فاز سیال

سرعت این فرایند با توجه به میزان به هم زدن محلول بر یکی از دو مرحله نفوذ لایه‌ای و نفوذ در خلل و فرج تاثیر دارد. در میزان هم زدن کافی، ضخامت لایه محلول به دور سطح جسم جاذب کم شده و مولکول به سرعت به سطح می‌رسد، و نفوذ گونه آنالیت در خلل و فرج نقش کنترل کننده را خواهد داشت (معمولاً در سیستم‌های ناپیوسته این شرایط برقرار است).

۱-۷-۱-۲ نوع و خصوصیات جسم جاذب

مهم‌ترین خصوصیت جسم جاذب سطح کل آن است. معمولاً اجسام جاذب دارای خلل و فرج زیادی در سطح هستند و دانه‌های آن‌ها نیز شکل کروی و یا نامنظمی دارد. در هر حال هر چه ذرات جسم جاذب کوچکتر باشند سطح بیرونی بیش‌تر شده و خلل و فرج‌ها نیز راحت‌تر و بیش‌تر شده، هر دو گروه سریع‌تر در تماس با فاز سیال قرار می‌گیرند و سرعت انجام فرآیند و مقدار جذب بیش‌تر خواهد بود.

۱-۷-۱-۳ اندازه مولکول‌های جزء جذب شونده

مولکول جذب شونده در مسیر خود برای جذب کامل (تکمیل جذب) روی جاذب باید از سوراخ‌های بسیار ریز موجود بر روی سطح جسم جاذب عبور کنند، بنابراین اندازه مولکولی آن نقش عمده‌ای در سرعت انجام فرآیند و میزان آن دارد. برای جذب شدن مولکول، لازم است که قطر مولکول از قطر خلل

و فرج کمتر باشد و هر چه مولکول کوچکتر باشد راحت تر و سریع تر خواهد توانست وارد خلل و فرج جاذب شود.

۴-۷-۱ pH محلول

pH به دلایل متعددی بر جذب گونه‌ها بر روی جاذب‌های مختلف تاثیر دارد. pH محلول با تاثیر بر روی شیمی گونه‌های آنالیت موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عامل جاذب و آنالیت بر میزان و نوع گونه‌های آنالیت که جذب فاز جامد می‌شوند، موثر است. معمولاً با کاهش pH، حذف رنگ آنیونی از محلول به دلیل خنثی شدن بارهای منفی سطح کربن زیاد می‌شود. در هر سیستم باید بهترین شرایط pH با انجام آزمایشات تعیین گردد.

۸-۱ خواص نانو ذرات

با توجه به تعریف نانوذرات، یکی از سوال‌های مهم در تولید مواد نانو این است که آرایش هندسی و پایداری اتم‌ها با تغییر اندازه ذرات چه تغییری می‌کند؟ در تکنولوژی نانو اولین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری بر خواص فیزیکی ذرات نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات، داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می‌دهد. علاوه بر این افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله‌ی بین ذرات یا فاصله‌ی بین اتم‌های ذرات می‌شود.

در نانو تکنولوژی تغییر در فاصله‌ی بین اتم‌های ذرات و هندسه‌ی ذرات روی خواص الکترونیکی ماده هم تأثیر گذار است. وقتی اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد، پیوندهای الکتریکی در فلزات ظریف تر می‌شوند. اکنون این سؤال پیش می‌آید که یک ذره‌ی فلزی در چه اندازه‌ای شبیه یک توده‌ی فلز رفتار می‌کند؟ آیا این تغییر در خواص به تدریج رخ می‌دهد یا به طور ناگهانی؟ پاسخ به این سوالات هم از نظر آزمایشگاهی و هم از نظر تئوری مشکل است.

کمیت الکترونیکی که راحت تر در دسترس می‌باشد، پتانسیل یونیزاسیون است. مطالعات نشان داده‌اند که پتانسیل یونیزاسیون در دانه‌های کوچک (ذرات ریزتر) بیشتر است. یعنی با افزایش اندازه ذرات پتانسیل یونیزاسیون آن‌ها کاهش می‌یابد. افزایش نسبت سطح به حجم و تغییرات در هندسه و ساختار الکترونیکی مواد تأثیر شدیدی روی فعل و انفعالات شیمیایی آن‌ها می‌گذارد و برای مثال فعالیت ذرات کوچک با تغییر در تعداد اتم‌ها (و در نتیجه اندازه ذرات) تغییر می‌کند.

۹-۱ نانو ذرات مغناطیسی

در میان انواع مختلف نانو مواد، نانو ذرات مغناطیسی به دلیل خاصیت جالب سوپر پارامغناطیس و قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، در شیمی تجزیه نیز نانو ذرات مغناطیسی در استخراج و پیش تغلیظ گونه‌های شیمیایی و ساخت حسگرهای شیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

تاکنون انواع بسیاری از نانو ذرات مغناطیسی با ترکیبات و فازهای مختلف شامل فلزات خالص: Fe، Co، Ni، اکسیدهای فلزی: $y\text{Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 ، فریت‌ها: MFe_2O_4 (M: Cu, Ni, Mn, Mg) و آلیاژهای فلزی FePt، CoPt، سنتز شده‌اند (Balt purvi ns et al., ۱۹۹۷). از میان نانو ذرات مغناطیسی به کار رفته در تکنیک‌های تجزیه‌ای، نانو ذرات مغناطیسی آهن‌اکسید به دلیل سهولت روش‌های تهیه با محصولاتی دارای اندازه یکنواخت، ممان مغناطیسی بالا و همچنین زیست سازگار بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (Beveridge et al., 2011).

۱۰-۱ کاربردهای نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید

نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید با توجه به اندازه‌ی کوچک آن‌ها، مساحت سطحی بالا و داشتن خاصیت مغناطیسی به‌طور گسترده‌ای برای اهداف مختلف به‌ویژه جداسازی مولکول‌های زیستی به کار برده شده‌اند. این ذرات به دلیل ظرفیت جذب بالایی که دارند به‌عنوان جاذب‌هایی برای حذف یون‌های فلزی سمی به کار برده شده‌اند (Yuan et al., ۲۰۰۹). مهم‌ترین کاربردهای این نانو ذرات عبارتند از:

۱- دارو رسانی هدفمند

۲- تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (MRI)

۳- ساخت حسگرها

۴- جداسازی و پیش تغلیظ.

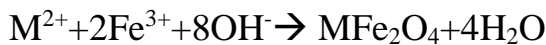
۱۱-۱ روش‌های سنتز نانو ذرات مغناطیسی

سنتز نانو ذرات مغناطیسی به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد از جمله روش‌های هم‌رسوبی، تجزیه گرمایی، میکرومولوسیون، سنتز هیدرو گرمایی. انواع مختلفی از نانو ذرات مغناطیسی به این شیوه‌ها ساخته شده‌اند از جمله $\text{CO}_x\text{O}_y\text{Ni}$ و OF_xO_y .

روش هم‌رسوبی، روشی بسیار ساده است که امکان سنتز سریع و آسان این نانو ذرات را فراهم می‌آورد. به‌طور مثال سنتز اکسیدهای آهن (Fe_3O_4 و $y-Fe_2O_3$) به کمک این روش از محلول‌های نمک با افزودن باز تحت اتمسفر خنثی انجام می‌شود در این روش اندازه، شکل و ترکیب نانو ذرات مغناطیسی به‌شدت وابسته به نمک‌های استفاده شده (برای مثال کلریدها، سولفات‌ها و نیترات‌ها) - نسبت آن‌ها، دمای واکنش، مقدار و قدرت یونی است. (۱۳۸۸)، پرهام و همکاران)

۱-۱۲ تکنیک هم‌رسوبی

تکنیک هم‌رسوبی ساده‌ترین و پر بازده‌ترین مسیر شیمیایی برای به‌دست آوردن نانو ذرات مغناطیسی از محلول‌های آبی نمک‌های تشکیل دهنده‌ی نانو ذرات می‌باشد. این واکنش با افزودن یک باز تحت یک اتمسفر خنثی در دمای اتاق یا دماهای بالا انجام می‌شود. واکنش تشکیل نانو ذرات آهن اکسید و فریت‌ها معمولاً در یک محیط آبی طبق واکنش زیر انجام می‌شود:



که در این معادله، M می‌تواند Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} و یا Ni^{2+} باشد. رسوب‌دهی کامل Fe_3O_4 در pH بین ۸ تا ۱۴ با نسبت استوکیومتری ۱:۲ (Fe^{2+}/Fe^{3+}) در یک محیط غیراکسند حاصل می‌شود. (Laurent, ۲۰۰۸) عواملی که در این روش اندازه، شکل و ترکیب نانو ذرات مغناطیسی را کنترل می‌کنند عبارتند از: نوع نمک استفاده شده، نسبت استوکیومتری (Fe^{3+}/M^{2+})، دمای واکنش، pH، نوع باز، سرعت مخلوط شدن، قدرت یونی محیط و سرعت دمیدن گاز بی‌اثر (Hui sman et al., ۲۰۰۶).

نانو ذرات مگنیت (Fe_3O_4) تحت شرایط محیط چندان پایدار نیستند و به‌راحتی به مگمیت ($y-Fe_2O_3$) اکسید شده و یا در یک محیط اسیدی حل می‌شوند. از جمله مزایای روش هم‌رسوبی می‌توان سادگی، کمتر بودن دما و زمان واکنش نسبت به برخی از روش‌ها تجزیه حرارتی و آبی حرارتی دوستاندار محیط زیست بودن (به‌علت استفاده از آب به‌عنوان حلال واکنش) و کارایی بالا را نام برد. در این روش کنترل زیادی بر اندازه‌ی ذرات وجود ندارد، زیرا آن‌ها عوامل سینتیکی رشد بلور را کنترل می‌کنند. (Morel et al., 2008).

۱۳-۱ خاصیت مغناطیسی

۱۳-۱-۱ رفتار مغناطیسی مواد

باتوجه به پاسخ آن‌ها به میدان مغناطیسی خارجی طبقه‌بندی می‌شوند. توصیف جهت‌گیری لحظه‌های مغناطیسی در مواد، به شناسایی طبیعت مغناطیسی مواد کمک می‌کند. پنج نوع اساسی از خاصیت مغناطیسی تعیین شده است که شامل، دیا مغناطیس، پارامغناطیس، فرو مغناطیس، آنتی فرومغناطیس و فری مغناطیس هستند. در حضور میدان مغناطیسی خارجی جریان اتمی لپ‌ها با حرکت اربیتال الکترون در جهت پاسخ در خلاف جهت میدان به وجود می‌آیند. همه‌ی موادی که این نوع اثر دفعی ضعیف را در حضور میدان مغناطیسی نشان می‌دهند تحت عنوان دیا مغناطیس شناخته می‌شوند. به هر حال دیا مغناطیس خیلی ضعیف است و بنابراین شکل‌های دیگر رفتار مغناطیسی که ممکن است در مورد مواد اتفاق بیفتد معمولاً اثرات مربوط به لپ‌ها را مغلوب می‌سازند. در شرایط صورت‌بندی الکترونی مواد، دیا مغناطیس در موادی دیده می‌شود که اربیتال الکترونی پر دارند و جهت‌گیری جفت‌های الکترونی یکدیگر را خنثی می‌کند. مواد دیا مغناطیس، مغناطیس‌پذیری منفی دارند ($0 > \chi$) و میدان مغناطیسی به کار برده شده را به‌طور ضعیفی دفع می‌کنند (مانند کوارتز SiO_2). اثرات این جریان اتمی لپ‌ها غلبه خواهد یافت، اگر ماده یک شبکه مغناطیسی لحظه‌ای و یا مرتبه‌ی مغناطیس‌های لحظه‌ای با گستره‌ی بالا را داشته باشد، همه‌ی انواع دیگر از رفتارهای مغناطیسی در موادی مشاهده می‌شود که حداقل یک الکترون جفت نشده در پوسته اتمی خارجی خود، اغلب در $3d$ یا $4f$ دارا باشند. موادی که مغناطیس‌های لحظه‌ای به صورت ناپیوسته دارند، خاصیت پارامغناطیسی نشان می‌دهند، بنابراین مواد پارامغناطیسی دارای مغناطیس لحظه‌ای با گستره‌ی بالا نیستند و فقط اندکی خاصیت مغناطیسی شدن مثبت دارند ($0 \approx \chi$) مانند پیریت.

موادی که تحت عنوان فرو مغناطیس شناخته می‌شوند مغناطیس‌های اتمی لحظه‌ای با شدت برابر دارند و ساختار کریستالی آن‌ها جفت شدن مستقیم برهمکنش‌های لحظه‌ای را اجازه می‌دهد که نتیجه‌ی آن بالا رفتن چگالی جریان است (مانند Fe, Ni و Co)، به‌علاوه ردیف شدن مغناطیس‌های لحظه‌ای در مواد فرومغناطیس به آن‌ها یک مغناطیسی شدن خود به‌خودی را در غیاب میدان مغناطیسی خارجی می‌بخشد. موادی که خاصیت مغناطیسی خود را در غیاب میدان مغناطیسی خارجی از دست نمی‌دهند، تحت عنوان آهنرباهای سخت شناخته می‌شوند. موادی که مغناطیس‌های اتمی لحظه‌ای آن‌ها اندازه‌ی برابر داشته، ولی در جهت غیر موازی آرایش می‌یابند تحت عنوان آنتی فرومغناطیس شناخته می‌شوند (FeS). برهمکنش مبادله‌ی جفت‌های مغناطیس لحظه‌ای در این نوع مواد غیر موازی است و بنابراین خاصیت مغناطیسی شدن صفر به این مواد می‌دهد در نزدیکی دمای نیل (T_N) انرژی گرمایی برای آنکه

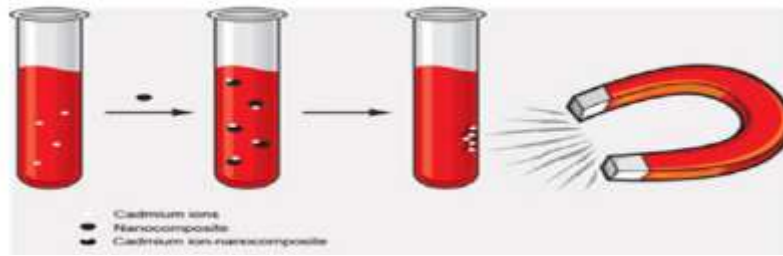
سبب بالا و پایین رفتن اتفاقی مغناطیس‌های لحظه‌ای مساوی و مخالف که ردیف شده‌اند، نیست و این امر منجر به از میان رفتن گستره و مرتبه‌ی بزرگ آن‌ها می‌شود. در این شرایط مواد از خود خاصیت پارامغناطیسی نشان می‌دهند. فری مغناطیس خاصیتی است که مواد در آن تمایل به نظم گرفتن دارند، اما به‌صورت غیر موازی در میدان خارجی صفر، در پایین از یک دمای معین که به‌عنوان دمای نیل شناخته می‌شود (مانند Fe_3S_4 , Fe_3O_4). در موارد معمول، در یک میدان مغناطیسی، یک مغناطیس کردن ذاتی از ردیف شدن غیر موازی، غیر هم‌ارز زیر شبکه‌ای نتیجه می‌شود و رفتار ماکروسکوپی شبیه فرومغناطیس است. در حدود دمای نیل ماده تبدیل به یک پارامغناطیس می‌شود.

۲-۱۳-۱ پدیده‌ی سوپر پارامغناطیس

خواص سوپر پارامغناطیس نانو ذرات مستقیماً تحت تاثیر آنیزوتروپی مغناطیسی نانو ذرات است. هنگامی که ممان مغناطیسی نانو ذرات در جهت محور آسان بلور است، مقدار انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی کمینه می‌شود. در نانو ذرات مغناطیسی کروی، آنیزوتروپی بلور مغناطیسی برابر با آنیزوتروپی مغناطیسی کل است. این آنیزوتروپی به‌عنوان سدی برای تغییر جهت مغناطیسی است. هنگامی که اندازه نانو ذرات تا حد آستانه‌هایی کاهش می‌یابد، EA برابر با انرژی فعال‌سازی گرمایی (KBT) می‌شود. با وجود سد انرژی آنیزوتروپی کوچک، جهت مغناطیسی نانو ذرات به‌راحتی توسط انرژی فعال‌سازی گرمایی و یا میدان مغناطیسی خارجی تغییر می‌کند. اگر انرژی گرمایی بیش‌تر از EA باشد، تمام جهات و ممان مغناطیسی در جهات کاتوره‌ایی قرار می‌گیرند. اساساً رفتار کلی نانو ذرات مغناطیسی مانند اتم‌های سوپر پارامغناطیس است. اگرچه نانو ذرات هنوز خاصیت مغناطیسی کمی دارند، هر ذره مانند یک اتم پارامغناطیس عمل می‌کند، اما ممان مغناطیسی بزرگی دارد. چنین رفتاری، سوپر پارامغناطیس نامیده می‌شود. در ماده‌ی سوپر پارامغناطیس، جهت مغناطیسی نانو ذرات همیشه بر انرژی فعال‌سازی گرمایی غلبه می‌کند که دمای بلوکه نامیده می‌شود.

۲-۱۴ اثر میدان مغناطیسی بر ذرات مغناطیسی

ذرات مغناطیسی تحت یک میدان مغناطیسی خارجی می‌چرخند و به‌منظور جابجایی ذرات در یک جهت خاص از فضا باید از یک میدان ناهمگن استفاده شود. اثر نیروی مغناطیسی بر روی این ذرات در یک سوسپانسیون مایع با مغناطیس ذرات، چگالی جریان مغناطیسی و گرادیان میدان مغناطیسی متناسب است. (Varadan et al., ۲۰۰۸).



شکل (۱-۱) اثر میدان خارجی بر ذرات مغناطیسی

۱-۱۴-۱ روش سطح پاسخ (RSM)

روش سطح پاسخ توسط جعبه و همکاران در دهه ۵۰ ساخته شد، این اصطلاح از چشم انداز گرافیکی ایجاد شده پس از تناسب مدل ریاضی و استفاده از آن به طور گسترده‌ای در متون شیمی‌سنجی به تصویب رسیده است. RSM متشکل از یک گروه ریاضی و آماری است تکنیک‌های که بر اساس تناسب مدل‌های تجربی با داده‌های تجربی به دست آمده در رابطه با طراحی آزمایشی در راستای این هدف، توابع چند جمله‌ای خطی یا مربعی وجود دارد.

این نوع طراحی در سال ۱۹۵۰ توسط باکس و ویلسون برای اهداف بهینه‌سازی در شیمی صنعتی ارائه گردید. هدف از این طرح، ایجاد ارتباط ریاضی بین پارامترهای اصلی و پاسخ مورد نظر می‌باشد. طرح‌های سطح پاسخ معمولاً بعد از اجرای یک طرح غربالی و شناسایی پارامترهای مهم برای تعیین نقطه بهینه استفاده می‌شود و راه خوبی برای توضیح گرافیکی رابطه بین پارامترها و پاسخ‌ها است. به طور کلی طرح‌های سطح پاسخ در دو مدل مرتبه اول و مرتبه دوم بررسی می‌شوند. طراحی و مدل‌سازی مرتبه اول برای سیستم‌های ساده و حالت‌هایی که پارامترها اثرات مستقل روی پاسخ دارند (ارتباط خطی) قابل کاربرد است. به دلیل اینکه اکثر سیستم‌های مورد مطالعه درگیر رابطه غیرخطی بوده و طرح‌های پاسخ مرتبه اول در به حساب آوردن برهمکنش‌ها و اثرات درجه دوم پارامترهای آزمایشی ناتوان هستند، مدل مرتبه دوم در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرد. طرح‌هایی که بدین منظور مناسب هستند، شامل طرح مرکب مرکزی می‌باشد.

طراحی آزمایش، عبارت است از طراحی چگونگی اجرای آزمایش‌های خاص که برای رسیدن به هدف معینی طراحی شده است. به عبارت دیگر طراحی آزمایش روشی مفید است که به کمک آن داده‌ها جهت

¹ Box and Wilson

² Box-Behnken design

³ Central composite design (CCD)

کسب اعتبار و استنتاج عینی آنالیز می‌شوند. پیش از آن که آزمایشی اجرا گردد، طراحی آزمایش باید به دقت انجام گیرد تا اطمینان حاصل نماییم:

- ✓ هدف آزمایش تأمین می‌شود.
- ✓ فرضیات آزموده می‌شوند.
- ✓ داده‌ها جهت اعتبار آنالیز می‌شوند.
- ✓ پارامترهای تصادفی در آن لحاظ می‌شوند.
- ✓ آزمایش تکرارپذیر می‌باشد.

طراحی آزمایش ابتدا توسط فیشر معرفی گردید و به‌عنوان ابزاری تحقیقاتی در سال ۱۹۴۷ توسط اسمال وود^۲ پا به عرصه شیمی نهاد. طراحی آزمایش کاربرد وسیعی در شیمی تجزیه و مهندسی شیمی دارد و مقالات زیادی در این زمینه در سال‌های اخیر چاپ شده است. به‌طور کلی طراحی آزمایش شامل مراحل زیر می‌باشد:

۱-۱-۱۴-۱ انتخاب فاکتورها و سطوح تغییرات

اولین مرحله برای انجام آزمایش انتخاب فاکتورهایی است که در پاسخ آزمایش دخالت دارند، به گونه‌ای که با تغییر مقدار این فاکتورها، اندازه پاسخ تغییر می‌کند. بعد از شناسایی و انتخاب فاکتورهای مناسب، سطوح یا دامنه تغییرات هر کدام از آن‌ها به‌دقت تعیین می‌شود.

۱-۱-۱۴-۲ انتخاب متغیر پاسخ

برای مطالعه تأثیر فاکتور در آزمایش، باید متغیر پاسخ را انتخاب نمائیم به گونه‌ای که در فرآیند مورد مطالعه اطلاعات مفیدی به‌دست دهد.

۱-۱-۱۴-۳ انتخاب طرح آزمایش

پس از انتخاب فاکتورهای مؤثر و تعیین سطوح تغییرات آن‌ها و همین‌طور انتخاب متغیر پاسخ، طرح آزمایش مناسب با توجه به هدفی که دنبال می‌شود، انتخاب می‌شود. برای انتخاب طرح آزمایش مناسب باید به نکاتی مانند تصادفی کردن، نوع بلوک‌بندی، انجام تعداد تکرار مناسب و تعداد آزمایش‌هایی که باید انجام شود، توجه نمود.

۴-۱-۱۴-۱ انجام آزمایش

پس از انتخاب طرحی مناسب، آزمایش مورد نظر انجام می‌شود و پاسخ مربوط به هر کدام از آزمایش‌ها در بخش مورد نظر قرار داده می‌شود.

۵-۱-۱۴-۱ تحلیل داده‌ها و نتیجه‌گیری

در مرحله آخر به کمک نمودارها و اطلاعات آماری که به کمک نرم افزار به دست می‌آید، اطلاعات مفیدی را با توجه به نوع طراحی می‌توان به دست آورد. به عنوان مثال در مرحله طراحی فاکتوریال می‌توانیم فاکتورهای مهم را شناسایی کنیم یا اگر طراحی سطح پاسخ مورد استفاده قرار گیرد، می‌توانیم نقطه بهینه فاکتورها را به دست آوریم. به منظور کاهش تأثیر پارامترهای کنترل نشده به کم‌ترین مقدار ممکن در طراحی آزمایش باید سه اصل زیر را رعایت کرد:

الف) تکرار کردن

به منظور ارزیابی تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها و محاسبه مقدار خطای تجربی یا تصادفی یک آزمایش با شرایط مشخص در مرکز ناحیه آزمایش دو یا چند تکرار انجام می‌شود.

ب) تصادفی کردن

تصادفی کردن آزمایش‌ها یکی از مهم‌ترین مفاهیم طراحی آزمایش است. این عمل باعث می‌شود تا از اثر عوامل کنترل نشده که ما از آن آگاهی نداریم بر روی پاسخ جلوگیری شود. اگر ما به صورت تصادفی ترتیب انجام آزمایش‌ها را انتخاب کنیم، این عمل باعث می‌شود تا پاسخ ویژه اثر هر کدام از پارامترهای کنترل نشده بر روی همه پاسخ‌ها تقریباً یکسان بوده و به عبارت دیگر در کل پاسخ‌ها پخش شود. با انجام تصادفی آزمایش‌ها، اثر متغیرهای کنترل نشده بر روی پاسخ کم می‌شود.

ج) دسته بندی آزمایش‌ها

در برخی از کارهای تحقیقاتی امکان انجام تمام آزمایش‌ها تحت شرایط یکسان وجود ندارد، بنابراین نمی‌توان در طول یک روز آزمایش‌ها را انجام داد، لذا کل آزمایش‌ها به صورت تصادفی در دسته‌های مختلف قرار می‌گیرند. با توجه به این که شرایط آزمایشگاهی مانند رطوبت، دقت شخص آزمایش کننده و دمای محیط یکسان نخواهد بود، لذا با طبقه بندی آزمایش‌ها در دسته‌های مختلف می‌توان اثر این متغیرهای کنترل نشده را کاهش داد.

۱-۱۴-۱-۶ مزایای طراحی آزمایش نسبت به طرح یک متغیر در یک زمان

به طور معمول، بهینه‌سازی در شیمی تجزیه با کنترل اثر یک فاکتور در یک زمان بر روی پاسخ آزمایشی به کار برده می‌شود. این تکنیک که در آن تنها یک پارامتر تغییر داده می‌شود و پارامترهای دیگر در سطح ثابتی نگه داشته می‌شوند، بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان نامیده می‌شود، ولی همان‌طور که ملاحظه می‌شود، این روش دارای معایبی به شرح زیر است:

✓ در این روش پارامترهایی که در بهینه‌سازی مؤثر می‌باشند، به طور همزمان در نظر گرفته نمی‌شوند. به عبارتی پارامترها مستقل از هم در نظر گرفته شده و در نتیجه از برهمکنش بین پارامترها صرف می‌شود. این فرض در اکثر مواقع صحیح نیست و ممکن است پارامترها با هم برهمکنش داشته باشند.

✓ نقاط بهینه به دست آمده با چنین روشی، معمولاً از نقاط بهینه واقعی فاصله دارند.

✓ تعداد آزمایش‌های لازم برای دستیابی نقطه بهینه تمام فاکتورها بسیار زیاد بوده که این امر موجب می‌شود تا هزینه، مقدار مواد شیمیایی مصرفی و زمان انجام آزمایش افزایش یابد.

برای رفع مشکلات این روش، تکنیک طراحی آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل روش‌هایی است که آزمایش‌هایی را برای بررسی تأثیر پارامترهای مختلف به صورت همزمان بر روی پاسخ طراحی می‌کند. این طراحی با اهداف مختلف شامل شناسایی پارامترهای مؤثر، تخمین اولیه از تأثیر پارامترها بر روی پاسخ، شناسایی برهمکنش‌های بین پارامترها، مدل‌سازی یا ایجاد رابطه ریاضی بین پارامترها و پاسخ و بهینه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله مزایای این تکنیک می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

✓ تمام پارامترهای مؤثر بر روی پاسخ به طور همزمان در نظر گرفته می‌شوند.

✓ تعداد آزمایش‌های لازم برای رسیدن به نقطه بهینه نسبت به روش قبلی کم‌تر است.

✓ اطلاعات آماری حاصله بیش‌تر است.

✓ به منظور تشخیص فاکتورهای مهم و به دست آوردن شرایط بهینه مدل ریاضی مناسب ساخته شده و برهمکنش بین فاکتورها ارزیابی می‌شود.

۱۵-۲ طراحی مکعب مرکزی

اصلی‌ترین و پرکاربردترین طرح مورد استفاده برای مدل‌سازی سطح پاسخ مرتبه دوم، طراحی مرکب مرکزی است. ساختار این طرح‌ها بر اساس طرح‌های فاکتوربال کامل یا کسری به علاوه تکرار در فاکتور نقطه مرکزی و یک قسمت محوری است. به طور کلی طراحی مرکب مرکزی که دارای k فاکتور می‌باشد، از سه قسمت زیر تشکیل شده است.:

۱. نقاط فاکتوریل^۱

تعداد نقاط فاکتوریل با N_F و مختصات $(+1)$ و (-1) نشان داده می‌شوند و تعداد آزمایش‌ها با استفاده از رابطه (۱-۱) محاسبه می‌شود.

$$N_F = 2^F \quad (1-1)$$

۲. نقاط محوری^۲

نقاط محوری تعداد آزمایش‌های آن با N_{ax} نشان داده می‌شود. تعداد آزمایش‌های این قسمت برابر است با دو برابر تعداد فاکتورها که از رابطه (۱-۲) به دست می‌آید:

$$N_{ax} = 2F \quad (2-1)$$

۳. نقاط مرکزی^۳

نقاط مرکزی با N_C نشان داده می‌شود و تعداد آزمایش‌های آن برابر با تعداد تکرار در نقطه مرکزی است.

$$N_C = C_P \quad (3-1)$$

تعداد کل آزمایش‌ها در این روش به صورت رابطه (۱-۴) محاسبه می‌شود.

$$N_{tot} = N_f + N_{ax} + N_c = 2^K + 2f + C_P \quad (4-1)$$

¹ Factorial points

² Axial points

³ Central points

فصل دوم

مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱ پیشینه تحقیق

به منظور حذف فلزات سنگین از نمونه‌های مختلف روش‌های متعددی به کار گرفته شده است. هدف از این روش‌ها دستیابی به حساسیت بیش‌تر برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز این فلزات و با کارایی بیش‌تر در حذف سرب از محیط بوده است. در این بخش به مرور برخی از این تحقیقات پرداخته می‌شود.

چنگ^۱ و چن^۲ در سال ۲۰۰۵ چیتوسان^۳ را به‌طور یکنواخت روی سطح نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پیوند داده و از آن به‌عنوان نانو جاذب برای حذف فلزات سنگین استفاده کردند. این جاذب توانایی بالایی برای جذب یون مس در pHهای بالاتر از ۲ از خود نشان داد. سرعت جذب با این جاذب آنقدر زیاد بود که تعادل در حدود ۱ دقیقه برقرار می‌شد. داده‌های جذبی از معادله لانگمویر تبعیت کرده و پیشینه ظرفیت جذب ۲۱/۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است. (Chang and Chen, 2005)

هو^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ یک روش جدید برای حذف و بازیابی یون کروم (۵) از فاضلاب با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی ماگمایت ارائه دادند. فرآیند جذب در این تحقیق در زمان ۱۵ دقیقه به تعادل می‌رسید و حداکثر جذب در pH برابر ۲/۵ اتفاق می‌افتاد. همچنین داده‌های جذبی با ایزوترم فروندلیچ به‌خوبی مطابقت داشت. (Hu et al., 2005)

یدوی در فرآیند جذب مس، کادمیم و سرب با استفاده از نانو ذرات فوق‌مغناطیسی آهن اکسید گزارش کرده است که با افزایش درصد جرمی نانو ذرات، غلظت اولیه یون فلزی و زمان تماس، میزان جذب کاتیون‌های فلزی افزایش می‌یابد، حال آنکه با افزایش دما و pH میزان جذب کاهش می‌یابد. (Yadavi et al., 2007)

لیوو^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ از نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید پوشش‌دار شده با هیومیک اسید به‌منظور جداسازی فلزات سنگین جیوه، سرب، کادمیم و مس استفاده کردند. فرآیند جذب در این تحقیق در زمان کمتر از ۱۵ دقیقه به تعادل می‌رسید. داده‌های جذبی از معادله لانگمویر تبعیت کرده و

^۱Chang

^۲Chen

Chi t osan

^۴Hu

۵

بیشینه ظرفیت جذب برای فلزات مذکور به ترتیب ۹۷/۷، ۹۲/۴، ۵۰/۴، ۴۶/۳ میلی گرم بر گرم بوده است. (Li u et al ., ۲۰۰۸)

هولکومب^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ از نانو ذرات مغناطیسی γ -Fe₂O₃ پوشیده شده با پلی _L_ سیستین به عنوان یک عامل کی لیت شونده با فلزات آرسنیک (III)، مس (II)، نیکل (II)، سرب (II)، و روی (II) استفاده کردند. پلی _L_ سیستین همواره روی سطح نانو ذرات مغناطیسی γ -Fe₂O₃ به صورت تجاری در دسترس است. قدرت پیوند این یون ها در pH برابر ۷ بسیار بالا بوده و بازیابی برای همه فلزات سنگین به جز آرسینک بیش از ۵۰ درصد می باشد. (White et al ., ۲۰۰۹)

هانگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید (PPA) برای حذف کاتیون های مس و کروم از محلول های آبی استفاده کردند. بیشینه ظرفیت جذب برای یون های مذکور به ترتیب ۱۲/۳ و ۱۱/۲۴ میلی گرم بر گرم تخمین زده شده است (Huang and Chen, ۲۰۰۹)

شیه^۳ و دانگ^۴ جذب عناصر کروم و مس را توسط نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH از ۱ تا ۵، مقدار جذب مس افزایش می یابد و در pH های بالاتر به دلیل شکل گیری مجموعه های هیدروکسیلی، هیچ گونه جذبی اتفاق نمی افتد، در حالی که با افزایش pH مقدار جذب کروم کاهش می یابد (Huang and Chen, ۲۰۰۹)

نتایج مرادی در مطالعه حذف مس و سرب از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن نشان می دهد که بالاترین بازده جذب در ۲۵ درجه سیلسیوس، زمان ۱۰ دقیقه و pH برابر ۵ برای مس و pH برابر ۶/۵ برای سرب حاصل می شود. (Moradi , ۲۰۰۹)

افخمی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ نانو ذرات آلومینا را توسط ۲ و ۴ دی نیتروفل هیدرازین قرار گرفته روی سطح دودسیل سولفات پوشانده و از آن برای حذف کاتیون های سرب، کادمیم، کروم، کبالت، نیکل و مگنز از محلول های آبی استفاده کردند. مشاهده شد که جاذب ظرفیت جذب بسیار بالایی برای یون های سرب، کروم و کادمیم در یک مخلوط یونی نشان می دهد. بهترین تفسیر برای یون های مگنز، سرب و کروم با ایزوترم فرنرندلیچ و برای یون های نیکل و کبالت با ایزوترم لانگمویر به دست آمد. همچنین امکان

¹Hol combe

² Huang

^۳

^۴

بازیابی جاذب با شستشوی آن توسط مخلوطی از نیتریک اسید و متانول به خوبی فراهم شد. (Af khani et al., ۲۰۱۰)

وانگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ قابلیت حذف فلزات سنگین همچون کادمیم، مس و سرب را با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با گروه های آمینی بررسی کردند. در این بررسی مشاهده شده است که این نانو جاذب تمایل زیادی برای حذف این یون ها در محیط آبی نشان می دهد که در نتیجه کمپلکس شدن یون های فلزی توسط گروه های آمینی سطحی است. فلزات جذب شده روی سطح این جاذب به راحتی توسط شستشوی اسیدی بازیابی می شوند. (Li u et al., ۲۰۲۰)

یانگ می^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ نانو ذرات عاملدار شده با آمین (MNP-NH₂) را سنتز کرده و در حذف مس از محلول های آبی به کار گرفتند. نتایج نشان می داد که فرآیند جذب نسبتاً سریع و واکنش در ۵ دقیقه به تعادل رسید. حداکثر ظرفیت جذب در pH برابر ۶ و دمای ۲۹۸ درجه کلوین، برابر با ۲۵/۷۷ میلی گرم بر گرم می باشد. سنتیک واکنش از مکانیسم شبه مرتبه دوم پیروی کرده و بهترین تغییر برای داده های جذب توسط مدل لانگمویر ارائه شد. (Hao et al., 2010)

ژانگ^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ کربن فعال پوشیده شده با نانو ذرات Fe_۳O_۴ را با یک واکنش هیدروترمال ساده سنتز نموده و از آن برای استخراج هیدروکربن های آروماتیک پلی سیکلیک در مقادیر اندک نمونه های آب محیطی به عنوان استخراج کننده فاز جامد به کار بردند. جاذب Fe_۳O_۴/C از ظرفیت جذب بازده بالایی به دلیل توانایی جذب قوی ترکیبات کربنی و سطح وسیع نانو ذرات برخوردار می باشد و ۵۰ میلی گرم از جاذب برای استخراج هیدروکربن های آروماتیک پلی سیکلیک از ۱۰۰۰ میلی لیتر نمونه آب لازم می باشد. فرآیند جذب جذب به سرعت به تعادل رسیده و آنالیت ها با استونیتریل به آسانی شسته شدند. در شرایط بهینه، حد تشخیص روش در گستره ۰/۶-۰/۲ نانو گرم بر لیتر به دست آمد. درصد بازیابی انحراف استاندارد نسبی پایین از ۰/۸ تا ۹/۷ درصد محاسبه شد. این روش از مزایایی چون بازده استخراج بالا، حجم بهینه بالا و روش استخراج مناسب در زمان کوتاه آنالیز برخوردار می باشد. در این روش برای اولین بار نانو ذرات Fe-O_۴ برای آماده سازی نمونه های محیطی استفاده شد. (Yasuda, ۲۰۱۰)

ژاویی ژوادر سال ۲۰۱۰ از نانو ذرات پوشیده شده به وسیله SiO_2 و عامل دار شده به وسیله آمینو استفاده کرده و به حذف فلزات سنگین پرداخت. ساختار، سطح و خواص مغناطیسی نانو جاذب به وسیله آنالیز عنصری، FT-IR، جذب واجذب نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش اشعه X، اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه X، ارتعاش مغناطیسی نمونه، آنالیز ترموگرافی متریک و اندازه گیری پتانسیل زتا بررسی شد. نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ عامل دار شده به وسیله آمینو بازده جذب بالایی را برای محلول یون های Pb(II) ، Cu(II) و Cd(II) نشان داد. فلزات قرار گرفته بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ باید توسط اسید از جاذب جدا شوند و جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ به عنوان یک جاذب مؤثر و قابل بازیافت برای حذف یون های فلزات سنگین از آب و پساب های صنعتی مورد استفاده قرار گرفت (Wang et al., 2010).

تیتو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط سیلیکا برای حذف جیوه از آب استفاده کردند. آن ها ابتدا ذرات مغناطیسی را به وسیله هیدرولیز Fe_3O_4 تهیه کردند و سپس سطح آن را با پوسته بی نظمی از سیلیکا که بعدا با مواد آلی شامل ترمینال دی تیو کاربامات عامل دار شد، پوشاندند. تحت شرایط آزمایشگاهی، درصد بالایی از حذف حدود ۷۴ درصد در آلاینده ای که دارای بیش از ۵۰ میکروگرم بر لیتر جیوه بود، گزارش شد. بنابراین این نانو ذرات پتانسیل بالایی برای حذف یون های فلزات سنگین از آب های آلوده را نشان می دهند (P. I. Girginova et al. 2010).

ازمن^۳ و همکاران جذب مس را با نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و گلو تار آلدهید را در محلول های آبی مورد بررسی قرار داده اند و بیان کرده اند که نانو ذرات مگنتیت به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد و خاصیت مغناطیسی به طور قابل توجهی قادر به جذب فلزات سنگین از جمله مس در محلول های آبی است (Ozmen et al., 2010).

فروتن و همکاران در سال ۱۳۹۰ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح شده با ماده ای معدنی دیاتومیت^۴ را سنتز کرده و به منظور حذف فلزات سنگین از محلول آبی شبیه سازی شده مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد، ایزوترم جذب از مدل لانگمویر تبعیت می کند (فروتن عبدالرحیم ۱۳۹۰).

یارمحمدیان و همکاران در سال ۱۳۹۰ نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید و اصلاح آن با تیتانیوم دی اکسید را سنتز کردند و به منظور حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد، دمای

۱

۲

^۳ Ozmen

^۴ Diatomite

مناسب برای حذف کادمیم ۶۰ درجه سانتی‌گراد و برای مس و سرب ۳۰ درجه سانتی‌گراد، pH بهینه برای هر سه کاتیون ۶ و زمان بهینه برای کادمیم و مس ۶۰ دقیقه و برای سرب ۲۰ دقیقه می‌باشد. همچنین فرآیند جذب از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند که نشان‌دهنده تک لایه بودن فرآیند جذب است (یارمحمدیان، فاطمه ۱۳۹۰).

مهدی بهرامی و همکاران در سال ۱۳۹۰ نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با گروه‌های کربونیل را سنتز کرده و کارایی آن در حذف کادمیم از محلول آبی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول ۳ تا ۶ ظرفیت و بازده جذب سرب افزایش می‌یابد به طوری که در pH برابر ۶ به حداکثر میزان خود رسید (بهرامی، محمد. ۱۳۹۰).

رخشایی در سال ۲۰۱۱، از نانو ذرات آهن برای حذف اسید زرد ۱۷ از محلول‌های آبی (حذف همزمان رنگ از ۲ مسیر و به‌وسیله ۴ مکانیزم) استفاده کرد. *Cycl ohexane ۱.۳.۵-t eri carboxyl i c* و *i s o p r o p y l g l u t a r i c a c i d (I PA)* و پرتغال (PO) استفاده کرد. PO-CHA و PO-IPA مواد هیستند که برای پایداری نانو ذرات آهن سنتز شده استفاده شدند. توانایی‌های *Fe-PO-CHA* و *Fe-PO-IPA* و *Fe-NPS* و *PO-Fe-PO* و *PO-IPA* برای حذف اسید زرد ۱۷ از محلول‌های آبی مقایسه شد. درصد حذف اسید زرد ۱۷ به ترتیب $۹۷/۸$ ، $۹۲/۸$ ، $۸۴/۱$ ، $۷۹/۶$ ، $۷۲/۸$ ، $۶۱/۵$ و $۴۵/۶$ به‌وسیله *Fe-PO-CHA*، *Fe-PO-IPA*، *PO-IPA*، *PO-Fe-PO* و *Fe-PO* برای غلظت رنگ اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم و در شرایط بهینه اندازه‌گیری به دست آمد (R. Rakhshacc. et al. 2011).

لو و همکارانش در سال ۲۰۱۱ ترکیب تیواوره- چیتوسان را روی ذرات مگنتیت قرار داده و از نقره نشانده شده روی آن برای ایجاد قالبی به‌منظور جذب و حذف یون‌های نقره از محلول‌های آبی استفاده کردند. مشاهده شد که بیشینه ظرفیت جذب مقدار $۴/۹۳$ میلی‌مول بر گرم در pH برابر ۵ و دمای ۳۰ درجه سلسیوس می‌باشد. فرآیند جذب با مدل لانگمویر مطابقت داشته و حداکثر ظرفیت جذب حدود ۹۰ درصد ظرفیت جذب اشباع اولیه پس از ۵ بار استفاده از جاذب بود (Fan et al ., ۲۰۱۱).

استالیکاس^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از نانو ذرات مغناطیسی پوشیده با سورفکتانت کاتیونی ستیل پیریدینیوم برماید به‌عنوان جاذب برای استخراج و اندازه‌گیری یون‌های مس، نیکل، کبالت، کادمیم، سرب و منگنز از نمونه‌های آبی محیطی استفاده کرده‌اند. همچنین از ۸- هیدروکسی کینولین به‌عنوان عامل کمپلس‌دهنده استفاده شده است. این گونه‌ها پس از جذب شدن روی جاذب و جداسازی توسط میدان

مغناطیسی خارجی، با محلول متانول اسیدی واجذب شده و توسط روش جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه‌گیری شده‌اند. حد تشخیص‌های ۴/۷، ۹/۱، ۹/۵، ۲/۳، ۷/۴ و ۱۵/۳ نانو گرم بر لیتر به ترتیب برای کاتیون‌های ذکر شده و بازیابی ۹۳-۱۱۳ درصد گزارش شده است. (Karatapani et al., ۲۰۱۱)

مراد و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با پسماندهی چای برای حذف کاتیون نیکل از محلول‌های آبی استفاده کردند. مشاهده شد که بیشینه ظرفیت جذب مقدار ۳۸/۳ میلی‌گرم بر گرم در pH برابر ۴ می‌باشد. (Panneerselvam et al., ۲۰۱۱)

علی‌زاده و همکارانش در سال ۲۰۱۱، با سنتز و استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن، ابتدا آلودگی پساب سرب ساختگی را مورد بررسی قرار دادند و سپس پساب کارخانه باتری‌سازی را به‌عنوان نمونه مورد آزمایش قرار دادند. همچنین با تغییر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی، همچون pH، دما، میزان نانو ذرات و غلظت اولیه سرب منحنی‌های هم‌دمای جذب فروندلیچ و لانگمویر را رسم کردند. نتیجه‌های این پژوهش بیانگر درصد حذف بالای سرب از پساب واقعی (با راندمان ۷۰ درصد) در pH اسیدی (۶-۵/۵) و دمای محیط می‌باشد. برای کاربرد صنعتی این روش نیز طرح پیشنهادی ارائه شده است

(R. Alizade et al. 2011)

گوپتا و نایاک در سال ۲۰۱۲ از نوعی پودر پوسته‌ی پرتغال برای پوشاندن سطح نانو ذرات مغناطیسی به‌منظور حذف یون کادمیم از محلول‌های آبی استفاده کردند. بررسی‌ها نشان داد که پیوند کووالانسی بین گروه‌های هیدروکسیل سطح نانو ذرات مغناطیسی با گروه‌های کربوکسیل سطح پوسته‌ی پرتغال ایجاد شده و خواص فیزیک و شیمیایی را برای پیوند فلز مناسب می‌سازد (Gupta and Nayak, ۲۰۱۲).

عابدی و همکاران در سال ۱۳۹۱ از نانو ذرات مغناطیس آهن اکسید اصلاح شده با کربن طبیعی در بررسی جذب یون‌های فلزی استفاده کردند. نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر به‌خوبی با داده‌های جذبی مطابقت دارد. همچنین مدل سنیتیک شیبه درجه دوم با داده‌های تجربی مطابقت داشت (عابدی، سمیه. ۱۳۹۱).

محمد ملکوتیان و همکاران در سال ۱۳۹۱ کارایی نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید (Fe_3O_4) اصلاح شده با پوست پرتغال در حذف یون‌های سرب و مس از محیط آبی را بررسی کردند. مشاهده شد که بیش‌ترین ظرفیت جذب یون‌های سرب و مس بر روی جاذب در pH برابر ۶ به ترتیب ۷۰/۰۶ و ۷۱/۱۲

^۱Gupta and Nayak

میلی گرم بر گرم حاصل شد. جذب یون‌های سرب و مس مطابق با مدل سنتیکی شبه درجه دوم بود و به ترتیب به ضرایب همبستگی ۰/۹۱ و ۰/۹۹ با مدل جذب لانگمویر تناسب داشتند. ملکوتیان، محمد. (۱۳۹۱).

فرهاد ترکی و همکاران در سال ۱۳۹۳ از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط ترکیب ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول به منظور بهبود حذف یون‌های فلزی سرب و جیوه از پساب صنعتی استفاده کردند. مشاهده شد که بیشینه جذب در pH برابر ۱۲ می‌باشد که حدود ۹۹ درصد می‌باشد (ترکی فرهاد. ۱۳۹۳).

نتایج خیاط در مطالعه کاهش عوامل آلاینده آب‌های زیرزمینی با استفاده از نانو ذرات آهن خنثی نشان می‌دهد که این ماده همزمان یک جاذب و یک عامل احیا کننده است، و در نهایت موجب می‌شود آلودگی‌های آلی به ترکیبات کربنی با درجه سمیت کمتری شکسته شوند (خیاط، محمد. ۱۳۹۱).

پالانیسامی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۳ نانو ذرات آهن اکسید را سنتز کرده و با استفاده از روغن‌های حامل سطح آن را اصلاح کردند و برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب مورد استفاده قرار دادند. نتایج به دست آمده ظرفیت جذب خوبی را برای حذف یون‌های فلزی و یک گرایش جذب بالاتر برای کروم شش ظرفیتی در مقایسه با سایر یون‌های فلزی از خود نشان داد. (Palani samy et al., ۲۰۱۳).

بادرودوزا^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۳ نانو کامپوزیت آهن را سنتز کرده و سطح آن را توسط پلیمر کربوکسی-بتا-سیکلو دکسترین (CM-β-CD) اصلاح کردند و به منظور حذف انتخابی فلزات سنگین مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد که فرآیند جذب در ۴۵ دقیقه و ۲۵ درجه سانتی‌گراد به تعادل می‌رسد و حداکثر جذب برای فلزات سرب، کادمیم، و نیکل به ترتیب برابر با ۶۴/۵، ۲۷/۷ و ۱۳/۲ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. داده‌های جذب به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت دارد و داده‌های سنتیکی از مدل مرتبه دوم تبعیت می‌کند. (Badruddoza et al., ۲۰۱۳).

چن^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۵ نانو کامپوزیت زیست سازگار $G.Fe_3O_4/CA$ بر پایه گرافیت را سنتز کرده و از آن برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که داده‌های سنتیک از مدل سنتیکی مرتبه دوم و ایزونرم جذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. (Song et al., ۲۰۱۵).

¹ Palanisamy

² Badruddoza

³ Song

فصل سوم
روش اجرای تحقیق

در این فصل، ابتدا به معرفی مواد و تجهیزات استفاده شده در طول آزمایش‌ها و همچنین روش ساخت جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپریدین و محلول‌های پیش‌ساز می‌پردازیم. در این تحقیق، از نرم‌افزار طراحی آزمایش ۷.۰.۰ Design-expert و مدل CCD در روش سطحی پاسخ (RSM) جهت تحلیل نتایج و بهینه کردن شرایط عملیاتی آزمایش‌های بهینه جذب سرب توسط جاذب سنتز شده استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها این مطالعه به صورت دو بار تکرار انجام گرفت تا از درستی نتایج اطمینان حاصل شود.

۳-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده شده

مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه فرمول آن‌ها در جدول ۳-۱ ذکر شده است. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده شده در این آزمایش‌ها به صورت خالص به کار برده شده‌اند و در همه مراحل برای تهیه محلول‌ها از آب دوباره تقطیر استفاده شد.

^۱Central Composite Design

^۲Response Surface Method (RSM)

جدول ۱-۳ نام مواد و فرمول شیمیایی ترکیبات مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
آب مقطر	-	دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر
سرب (II) نیترات	$Pb(NO_3)_2$	Merck
نیتریک اسید ۶۵٪	HNO_3	Merck
سدیم هیدروکسید	$NaOH$	Merck
سولفوریک اسید	H_2SO_4	Merck
پودر گرافیت	-	Merck
پتاسیم پرمنگنات	$KMnO_4$	Merck
هیدروژن پراکسید	H_2O_2	Merck
آهن (II) کلرید ۴ آبه	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Merck
اتانول	C_2H_5OH	Merck
هیدروکلریک اسید	HCl	Merck
استیک اسید	CH_3COOH	Merck
سدیم نیترات	$NaNO_3$	Merck

۳-۲ وسایل و دستگاه های مورد استفاده

وسایل و دستگاه های مورد استفاده در انجام آزمایش های این مطالعه در جدول ۲-۳ ذکر شده است.

جدول ۲-۳ وسایل و دستگاه های مورد استفاده

نام دستگاه	مدل - کشور سازنده
تجزیه گر وزن سنجی حرارتی	(TGA Q600 from America)

(FT-IR Thermo, AVATAR from America)	طیف سنجی مادون قرمز
(FESEM MIRA III TSCAN from Czech Republic) (VSM) Savant AA	میکروسکوپ الکترونی روبشی
استرالیا CBC کمپانی Zeeman	مغناطیس سنج نمونه حرارتی
مدل SUNTEX/SP-701	دستگاه جذب اتمی شعله‌ای
IKARHB2	دستگاه pH متر
Sartorius/Telz4s	همزن مغناطیسی حرارتی
Behdad/BH-1200	ترازوی دیجیتالی
Memmert	سانتریفیوژ
مدل UC-۵۱۵۰B ساخت تایوان	آون
	آون خلأ
	دستگاه امواج فراصوت
	آهن ربای مغناطیسی

۳-۳ تهیه جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین

برای تهیه جاذب گرافن اکساید مغناطیسی، ابتدا ۱۲۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۵ درصد به یک بالن ۵۰۰ میلی لیتر اضافه شد. بالن حاوی اسید در ظرفی پر از یخ قرار داده شد. سپس، ۵ گرم پودر گرافیک و ۲/۵ گرم سدیم نیترات در حین همزدن به ظرف واکنش اضافه شد تا از رسوب دادن واکنش جلوگیری شود. پس از این که گرافیک در محیط واکنش به خوبی پخش شد، ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات به تدریج و در حین همزدن به ظرف واکنش که دمای آن زیر ۱۰ درجه سانتی گراد تنظیم شده بود، اضافه شد. بعد از آن واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی تحت همزدن قرار گرفت. محصول واکنش بعد از طی این مراحل، حالت ژله ای با رنگ قهوه ای روشنی شد. سپس، ۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به آرامی و حین همزدن به ظرف واکنش اضافه شد. البته انجام این مرحله آزمایش در حمام یخ صورت گرفت. بعد از اضافه کردن آب به واکنش، محصول در دمای ۹۸ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت تحت همزدن قرار گرفت و بعد از گذشت این زمان، ۵۰ میلی لیتر محلول ۳۰٪ به محیط واکنش اضافه شد. بعد از اتمام واکنش جهت حذف ناخالصی‌های احتمالی، محصول ابتدا با کلریدریک

اسید ۵ درصد شسته شد، سپس جهت تنظیم شدن pH محصول روی ۷، چندین مرتبه با آب دو بار تقطیر تا رسیدن به pH مورد نظر شسته شد. محصول نهایی واکنش جهت خشک شدن در آون خلأ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت.

۴-۳ تعیین ویژگی‌های ساختاری گرافن اکساید مغناطیسی و جاذب گرافن اکساید اصلاح شده با پیرازین

اولین اقدام پس از سنتز جاذب تعیین خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آن می‌باشد. برای تعیین خصوصیات مورفولوژی و ساختاری جاذب سنتز شده از آنالیزهای گوناگونی استفاده شد که هر کدام این آنالیزها ویژگی خاصی از جاذب را ارزیابی می‌کنند.

۱-۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

بررسی مورفولوژی سطحی جاذب سنتز شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی دستگاهی است که در آن یک پرتو الکترونی به نمونه مورد نظر می‌تابد و برهم‌کنش پرتو الکترونی و اتم‌های آن سبب به وجود آمدن سیگنال‌هایی می‌شود که اطلاعاتی راجع به ساختار سطحی نمونه، ترکیب و سایر خواص آن نظیر هدایت الکتریکی به ما می‌دهد. در این تحقیق، تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده جهت مطالعه مورفولوژی آن‌ها، توسط دستگاه MIRA III TESCAN ساخت کشور چک ثبت گردید.

۲-۴-۳ طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)

طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس، یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری و توزیع اجزاء یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به صورت نقطه‌ای به کار می‌رود. اساس این روش بررسی برهم‌کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه است. در این روش، شعاع الکترون به سطح نمونه مورد نظر تابیده می‌شود، عناصر موجود در سطح نمونه متهیج می‌گردند و هر عنصر اشعه‌ی X خفیفی با انرژی خاصی از خود متصاعد می‌کند. در طرف چپ طیف سبک‌ترین و در طرف راست، طیف سنگین‌ترین عناصر قرار می‌گیرند. نرم‌افزار این سیستم آنالیز، ZAF می‌باشد. این نرم‌افزار بر اساس انرژی مربوط به هر طیف، عنصر مربوط به آن را شناسایی می‌کند و بر اساس مساحت زیر منحنی درصد آن‌ها

^۱Field Emission Scanning Electron Microscope

^۲Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

را محاسبه می‌نماید. در این تحقیق، برای آنالیز EDX، از دستگاه VEGA-TESCAN مجهز به آشکارساز BSE استفاده شد.

۳-۴-۳ طیف سنجی عبوری مادون قرمز فوریه (FT-IR)

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب سنتز شده از طیف‌سنج مادون قرمز فوریه (FT-IR) در محدوده طول‌موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با روش قرص پتاسیم برمید استفاده شد. در این آنالیز، نمونه و پودر پتاسیم برمید به نسبت ۱ به ۱۰۰ مخلوط شد، سپس نمونه در هاون به‌حالت پودر یکنواخت درآمدند. در نهایت پودر قرص تهیه شده برای طیف‌سنجی FT-IR استفاده شد.

۳-۴-۴ آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

رفتار تخریب حرارتی جاذب سنتز شده با استفاده از تجزیه و تحلیل آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA مورد بررسی قرار گرفت. مقدار مشخصی از نمونه مورد نظر در یک ظرف پلاتین قرار داده شد و پس از آن با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، از دمای اتاق تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن حرارت داده شد و نتایج به‌دست آمده از آنالیز برحسب درصد افت وزنی با تابعی از دما ارائه گردید.

۳-۴-۵ آنالیز مغناطیس سنج ارتعاشی (VCM)

با پیشرفت فناوری در زمینه مغناطیس و کاربرد ویژه آن‌ها در صنعت، به ابزاری نیاز است که بتواند با استفاده از آن ویژگی‌های مغناطیسی را بررسی کرد. دستگاه آنالیز مغناطیس سنج ارتعاشی برای محاسبه قدرت اشباع مغناطیسی مواد و استخراج اطلاعاتی در رابطه با قدرت مواد مغناطیسی و نحوه عملکرد آن تحت میدان مغناطیسی شدید استفاده می‌شوند. در این مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی جاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج مدل LBKFB شرکت مغناطیس کویر کاشان انجام گرفت.

۳-۵ آماده‌سازی محلول‌ها

۳-۵-۱ تهیه محلول ذخیره سرب

^۱Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

^۲Thermogravimetric analysis

^۳Vibrating Sample Magnetometer

^۴stock solution

جهت تهیه محلول ذخیره سرب با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر ابتدا ۱,۶۰ گرم $Pb(NO_3)_2$ در بالن ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد و با مقداری آب دوبار تقطیر حل شد، بعد از آن ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵ درصد به محلول اضافه شد و با آب دوبار تقطیر کل محلول به حجم رسانده شد. جهت ساخت محلول های با غلظت پایین تر حجم مشخصی از محلول ذخیره برداشته شد.

۲-۵-۳ محلول نیتریک اسید ۳ مولار

برای تهیه محلول نیتریک اسید ۳ مولار، ۱۰ میلی لیتر از محلول نیتریک اسید ۶۵ درصد با آب دوبار تقطیر در بالن ۵۰ میلی لیتر به حجم رسانده شد.

۳-۶ روش کار

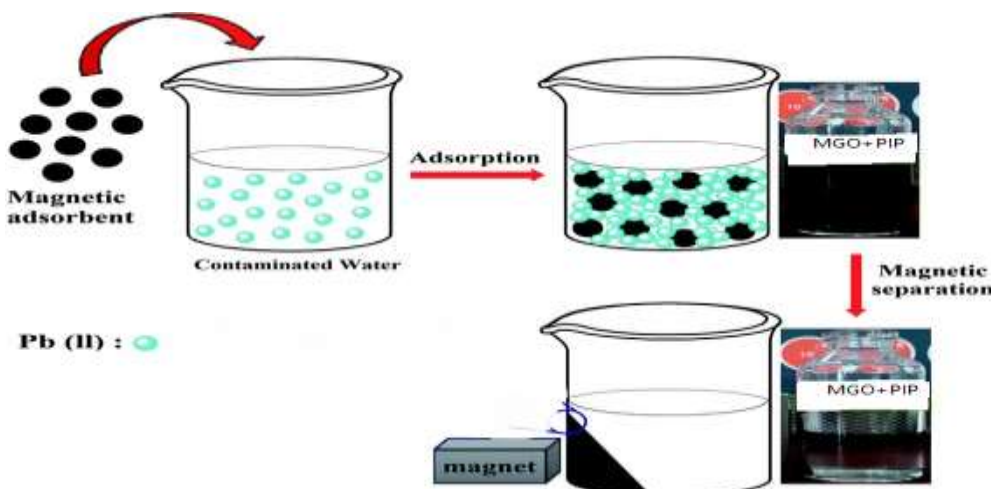
ابتدا در این آزمایش ۰/۰۰۷ گرم از جاذب گرافن اکساید اصلاح شده با پیرازین را در لوله آزمایشی که حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۵ میلی گرم برلیتر. قرار داده شد، pH محلول حاوی یون های سرب به وسیله HNO_3 و $NaOH$ خنثی شد.

۱۰ میلی لیتر آن را برداشته و به مدت ۱ دقیقه در دستگاه التراسونیک گذاشته جهت جداسازی نانو ساختارهای جاذب پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه هم می زنیم. پس از فرآیند جذب یون ها روی سطح جاذب، جاذب را با استفاده از میدان مغناطیسی جداسازی کرده و میزان یون های سرب باقیمانده در محلول را با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری می کنیم. میزان درصد حذف فلزات از رابطه ۱-۳ محاسبه می شود. این پژوهش با تغییر متغیرهای مختلف در زمان انجام می گیرد تا با انجام آزمایشات مختلف و بهینه سازی پارامترهای مؤثر، جمع آوری اطلاعات حاصل و ترکیب منطقی آن ها باهم به شرایط مطلوب با بازده بالا جهت حذف یون های سرب از محلول های آبی با استفاده از جاذب جدید گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیرازین دست یافته شود. در این بهینه سازی از روش سطح پاسخ با استفاده از روش مرکب مرکزی (CCD) استفاده می شود.

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (3-1)$$

در این معادله R بازده حذف، C_o و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی محلول سرب برحسب $\mu g/mL$ است.

شکل ۱-۳ شماتیک حذف سرب





اضافه ۰.۷ گرم جاذب



محلول سرب

محلول سرب با جاذب



بعد از حذف



شکل ۲-۳ عکس از حذف سرب در آزمایشگاه

۳-۷ آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

برای ارزیابی روش از نمونه های حقیقی استفاده شد. نمونه های حقیقی از مناطق دریای خلیج فارس (ماهشهر)، رودخانه کارون، رودخانه بهمنشیر و پساب فاضلاب (شرکت پتروشیمی ماهشهر) در بطری شیشه ای اسید شویی شده، جمع آوری شد. نمونه ها از عمق ۲۹ سانتیمتری سطح آب برداشته شدند. نمونه های جمع آوری شده در داخل یخدان و تحت دمایی تقریبی ۴ درجه به آزمایشگاه منتقل گردید. جهت جداسازی شن و ماسه و ذرات گل لای از کاغذ صافی استفاده شد. برای بررسی کارایی جاذب سنتز شده بر روی نمونه آب حقیقی، ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر از نمونه های آب در شرایط بهینه از جاذب عبور داده شد و توسط دستگاه جذب قرائت شد. سپس ۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر از محلول های استاندارد به نمونه آبهای حقیقی اضافه شد و از جاذب عبور داده شد و در نهایت توسط دستگاه جذب قرائت شد و درصد بازیابی محاسبه شد.

۳-۸ مطالعه ایزوترم های جذب و حداکثر ظرفیت جاذب

خصوصیات جذب معمولاً توسط ایزوترم های تعادلی جذب توصیف می شود. جهت بررسی ایزوترم های جذب واکنش، غلظت های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ $\mu\text{g/mL}$ از محلول های استوک سرب، در بالن ۵۰ میلی لیتری تهیه شد. pH محلول ها روی ۷ تنظیم و هر کدام به بشر جداگانه منتقل شدند. پس از افزودن ۰/۰۱ گرم از جاذب سنتز شده به ۱۰ میلی لیتر محلول سرب، ابتدا محلول به مدت ۱ دقیقه تحت امواج فراصوت دستگاه التراسونیک جهت جداسازی نانو ساختارهای جاذب قرار گرفت، سپس به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن شیشه ای تحت هم زدن قرار گرفت. پس از گذشت زمان طی شده جاذب از محلول به وسیله کاغذ صافی واتمن جدا شد و عدد جذب آن با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. برای به دست آوردن حداکثر ظرفیت جذب جاذب از فرم های ایزوترم لانگمویر^۱، فرنرندلیچ^۲ و تمکین^۳ استفاده شد (Kaushik and Malik).

۱-۸-۱۳ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر بر چند فرض اساسی استوار است: جذب در این مدل به صورت تک لایه ای و همگن است به طوری که ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی نانوجاذب قرار می گیرد.

^۱Langmuir

^۲Freundlich

^۳Temkin

فرض اصلی لانگمویر این است که جذب در مکان‌های مشخص و همگنی درون جاذب رخ می‌دهد. بنابراین، وقتی یک مولکول مکانی را اشغال می‌کند مولکول دیگری در این مکان جذب نمی‌شود (et al 2013 Kakavandi) جاذب ظرفیت محدودی برای جذب شونده دارد و همه مکان‌ها مشابه و انرژی یکسانی دارند (Shahbazi et al 2016). فرم خطی معادله لانگمویر از رابطه ۲-۳ به دست می‌آید.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3-2)$$

که در آن $Q_e (mg g^{-1})$ و $Q_m (mg g^{-1})$ به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب ماکزیمم است و $C_e (\mu g l^{-1})$ غلظت تعادلی را نشان می‌دهد. جهت محاسبه Q_m با استفاده از شیب خط نمودار خطی بین C_e/Q_e در مقابل C_e قابل محاسبه خواهد بود.

Q_e نیز از طریق رابطه ۳-۳ محاسبه می‌گردد.

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad (3-3)$$

Q_e ظرفیت جذب برحسب $mg g^{-1}$ ، C_o و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی محلول نیترات برحسب $\mu g l^{-1}$ و V حجم محلول سرب برحسب L و m جرم جاذب برحسب g است.

۲-۸-۳ ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب می‌باشد (2016 Motavalli and Ghafo)، به طوری که ماده جذب‌شونده با انرژی غیریکسان روی جاذب قرار می‌گیرد که مکان‌هایی که پیوند قوی‌تری دارند، ابتدا پر می‌شوند و قدرت پیوند با درجه اشتعال کاهش می‌یابد. فرم خطی معادله فروندلیچ از معادله ۴-۳ به دست آمد.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4-3)$$

$C_e (mg l^{-1})$ غلظت تعادلی حل شونده، $Q_e (mg g^{-1})$ مقدار گونه جذب شده بر سطح جاذب در زمان تعادل، $(1/n) ((mg g^{-1})/(mg L^{-1}))$ ثابت فروندلیچ، $1/n$ ثابتی است که به ناهمگنی سطح مربوط می‌شود و مقدار آن بین ۱ تا ۹ است.

۳-۸-۳ ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین فرض می‌کند که انرژی جذب با سطح پوشیده شده بین ماده جذب‌شونده و جاذب به صورت خطی کاهش می‌یابد (saeed et al, 2012). این نوع جذب به وسیله‌ی یک توزیع یکنواخت انرژی‌های پیوندی مشخص می‌شود. فرم خطی معادله تمکین از رابطه ۳-۵ به دست آمد.

$$K_T \log A_T + K_T \log C_e Q_e = \quad (۳-۵)$$

زمان تعادل، $C_e (mg l^{-1})$ غلظت تعادلی حل‌شونده، $Q_e (mg g^{-1})$ مقدار گونه جذب شده بر سطح جاذب در زمان تعادل، $K_T ((KJ mol^{-1}))$ ثابت تمکین و $A_T (L/g)$ ثابت پیوندی است که نشان دهنده‌ی حداکثر انرژی پیوندی می‌باشد.

۳-۹ مطالعه سینتیک جذب سطحی

یکی از مهم‌ترین عامل‌ها برای طراحی سیستم جذب جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب‌شونده، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک کنترل می‌شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Bi naei an and Heydari nasab ۲۰۱۸).

سینتیک واکنش به منظور تعیین زمان تماس بهینه (پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب) بررسی می‌گردد. برای این منظور، محلول‌های $10 \mu g/ml$ سرب از محلول استوک در بالن ۵۰ میلی‌لیتر ساخته و به لوله‌های شیشه‌ای به حجم ۱۰ میلی‌لیتری جداگانه انتقال داده شدند. پس از افزودن ۰.۱ گرم از جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین به محلول‌ها، محلول‌های حاوی جاذب به مدت ۱ دقیقه هر کدام داخل دستگاه التراسونیک تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. سپس به وسیله همزن شیشه‌ای در مدت زمان‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه هم‌زده شدند. پس از گذشت زمان‌های مورد نظر، جاذب از محلول‌ها توسط کاغذ صافی واتمن جدا شد. برای به دست آوردن عدد جذب از دستگاه جذب اتمی استفاده شد. در این مطالعه برای تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی یون‌های سرب بر روی جاذب، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم بررسی شد.

^۱Pseudo-First-Order

^۲Pseudo-Second-Order

۳-۹-۱ معادله سینتیک شبه مرتبه اول

یکی از ساده‌ترین و قدیمی‌ترین مدل‌های سنتیکی، مدل شبه مرتبه اول است که در سال ۱۹۸۹ توسط لاگرگن پیشنهاد شد. معادله سینتیک شبه مرتبه اول، رابطه ۳-۶ است.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (۶-۳)$$

که در آن Q_t (mgg^{-1}) و Q_e (mgg^{-1}) به ترتیب ظرفیت جذب در زمان t و هنگام برقراری تعادل است. K_1 (S^{-1}) ثابت سینتیک مرتبه اول است که با رسم نمودار $\log(Q_e - Q_t)$ بر حسب t قابل محاسبه است.

۳-۹-۲ معادله سینتیک شبه مرتبه دوم

مدل شبه مرتبه دوم بر اساس ظرفیت جذبی فاز جامد بنا شده است. شکل کاربردی مدل شبه مرتبه دوم به صورت معادله ۳-۷ می‌باشد.

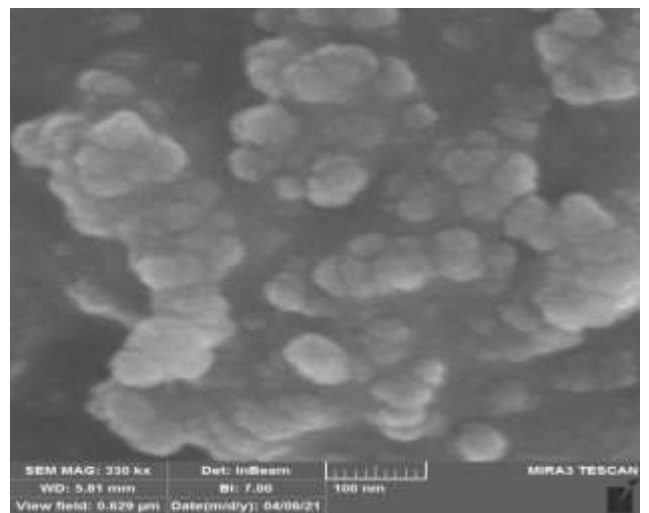
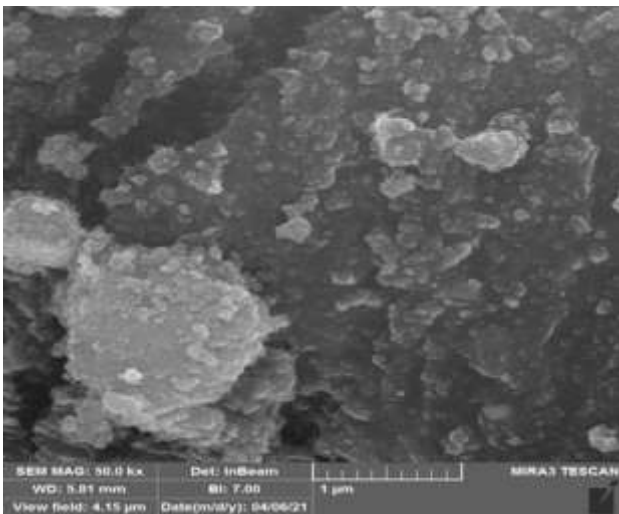
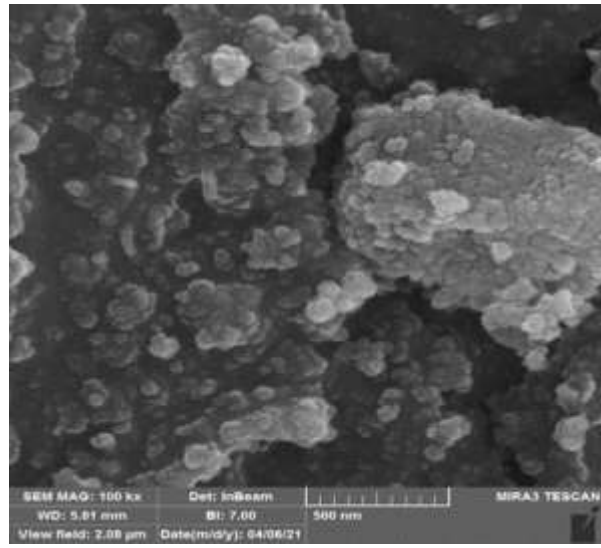
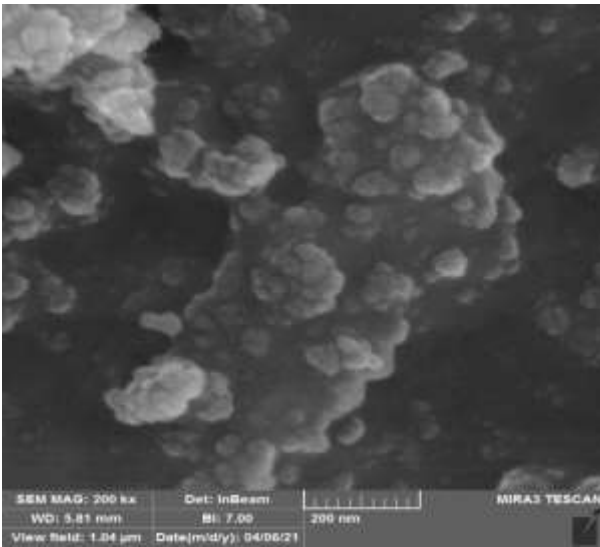
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (۷-۳)$$

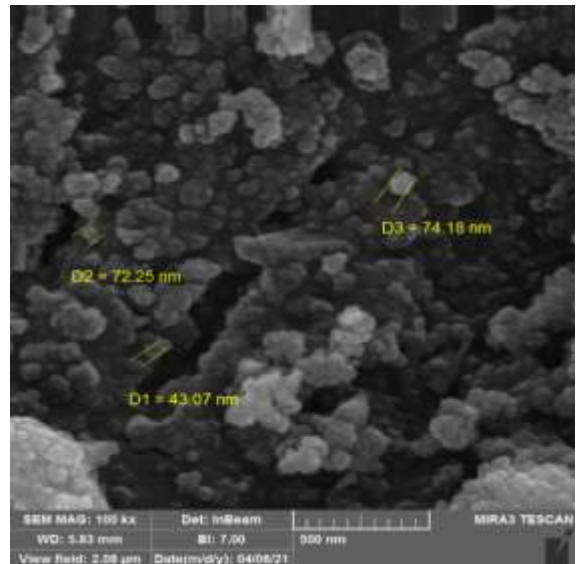
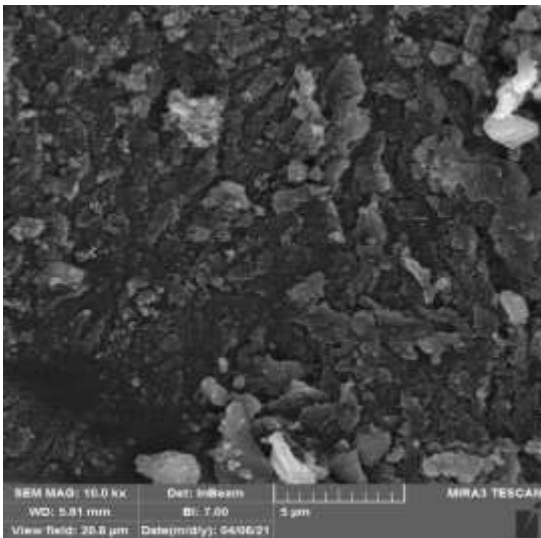
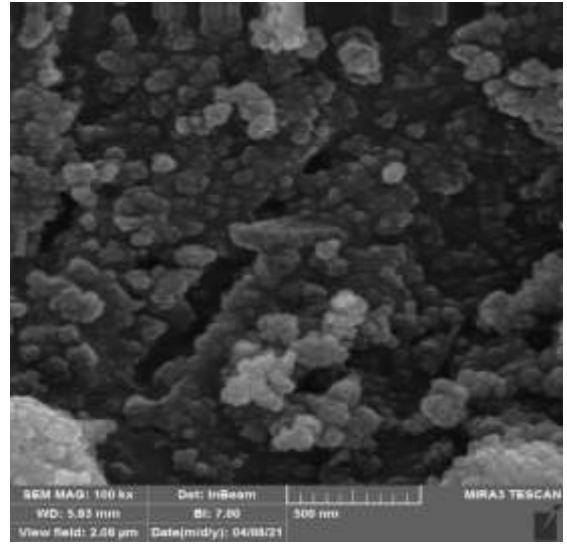
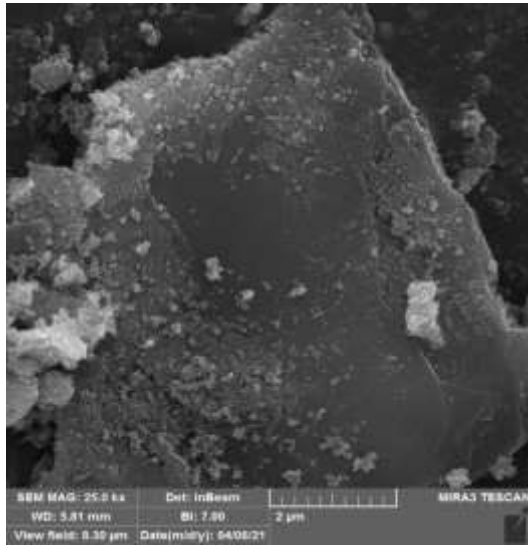
K_2 ($g(mg.s^{-1})$) ثابت معادله شبه مرتبه دوم جذب است که با استفاده از عرض از مبدأ نمودار خطی t/Q_t بر حسب t به دست می‌آید.

۳-۱۰ جمع آوری نمونه حقیقی

برای ارزیابی روش از نمونه‌های حقیقی استفاده شد. نمونه‌های حقیقی از نمونه آب‌های رودخانه کارون، رودخانه بهمنشیر، دریای خلیج فارس (ماهشهر) پساب شرکت پتروشیمی (ماهشهر) در بطری شیشه‌ای اسید شویی شده، جمع‌آوری شد. نمونه‌ها از عمق ۲۰ سانتیمتری سطح آب برداشته شدند. نمونه برداری از مناطق ذکر شده انجام شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده در داخل یخدان و تحت دمایی تقریبی ۴ درجه به آزمایشگاه منتقل گردید. جهت جداسازی شن و ماسه و ذرات گل لای از کاغذ صافی استفاده شد. برای بررسی کارایی جاذب سنتز شده بر روی نمونه آب حقیقی، ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر از نمونه‌های آب در شرایط بهینه از جاذب عبور داده شد و توسط دستگاه جذب قرائت شد. سپس ۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر از محلول‌های استاندارد به نمونه آب‌های حقیقی اضافه شد و از جاذب عبور داده شد و در نهایت توسط دستگاه جذب قرائت شد و درصد بازیابی محاسبه شد.

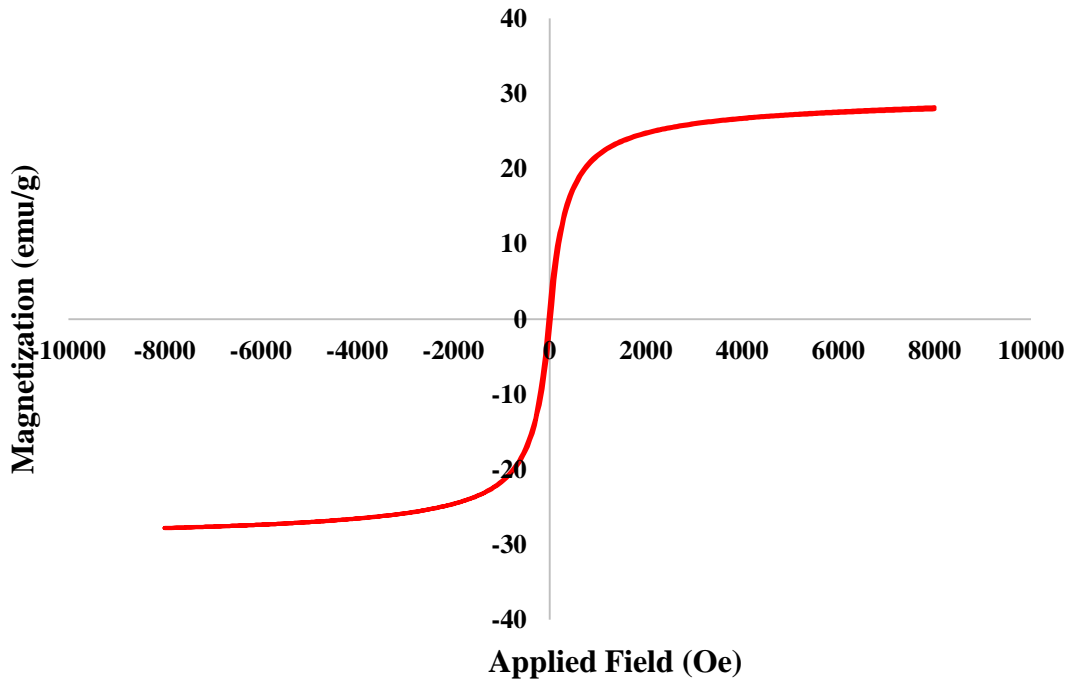
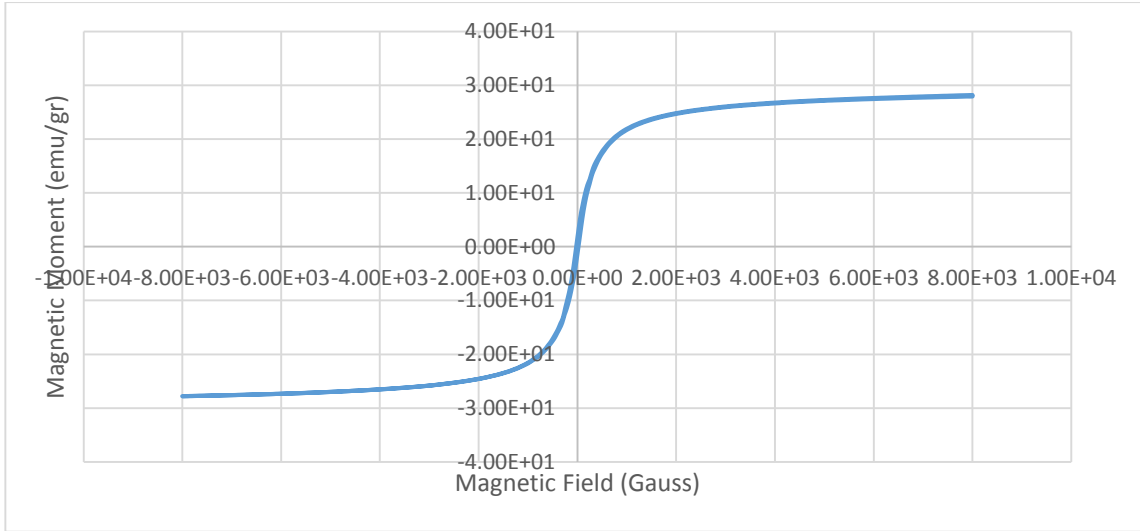
۳-۹-۲ مشخصات طیفی جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین
۴-۹-۳ FESEM آنالیز





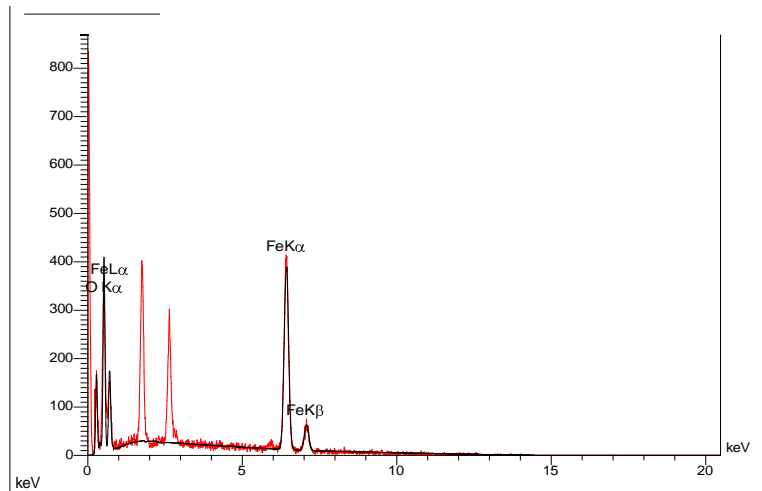
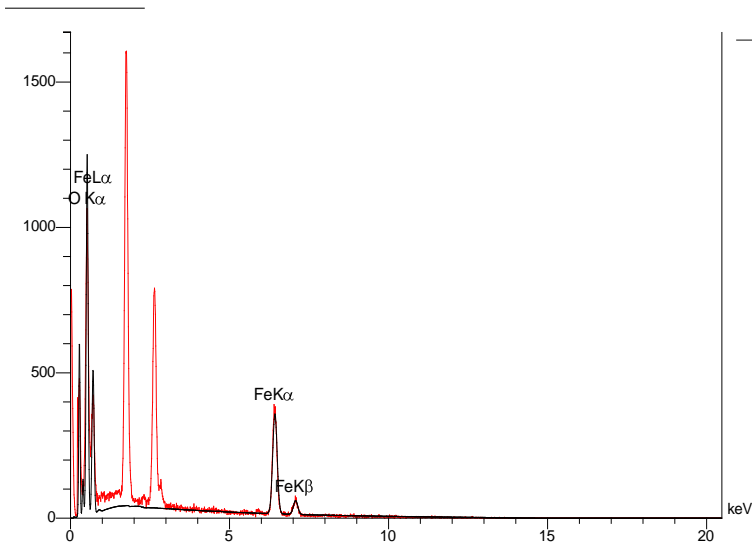
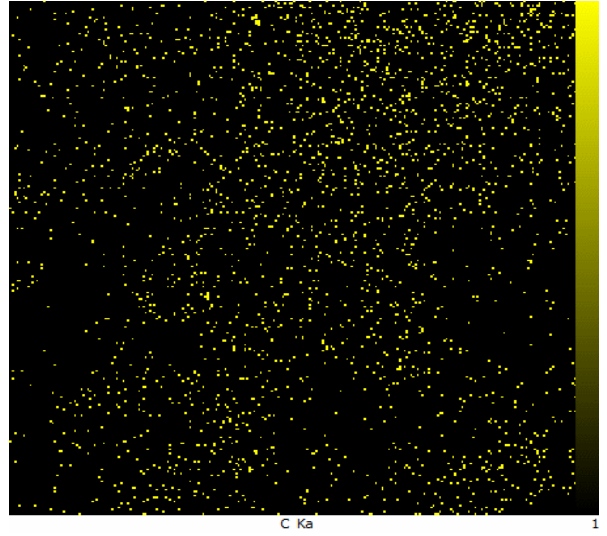
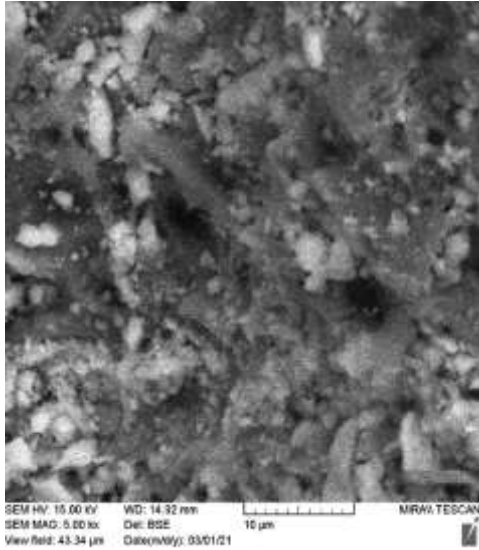
شکل ۳-۳ آنالیز FESEM

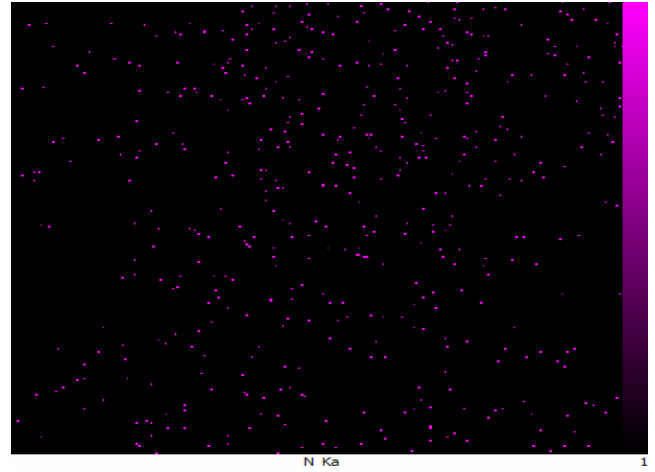
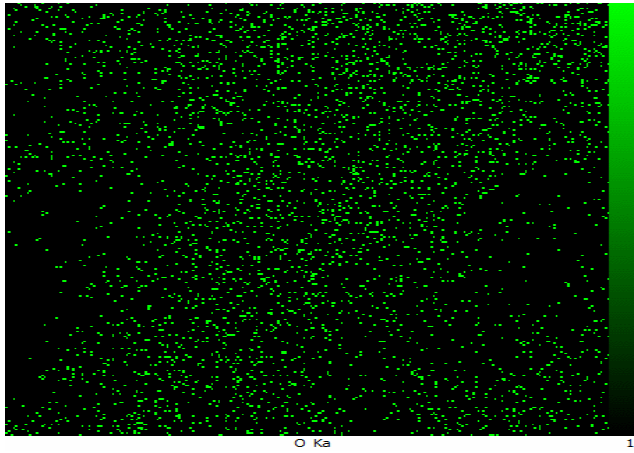
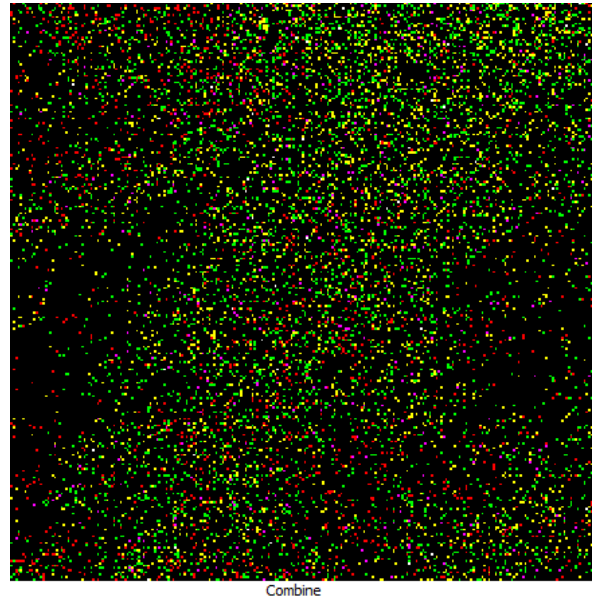
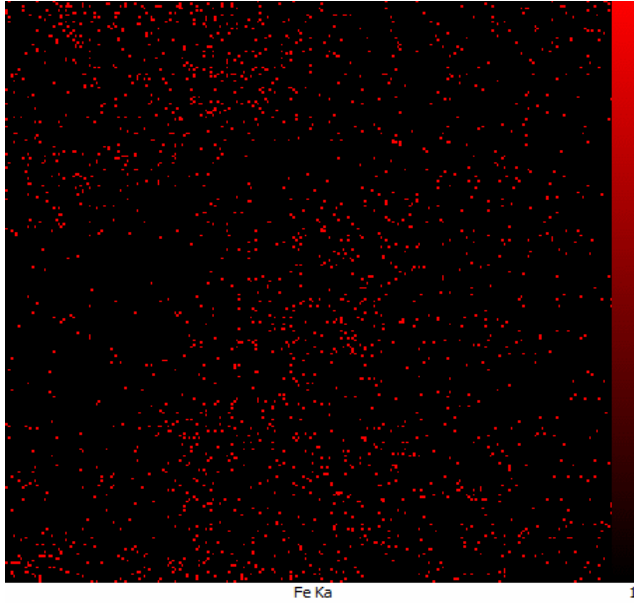
VSM تست ۲-۳-۱۰



شکل ۱-۳-۳ تست VSM

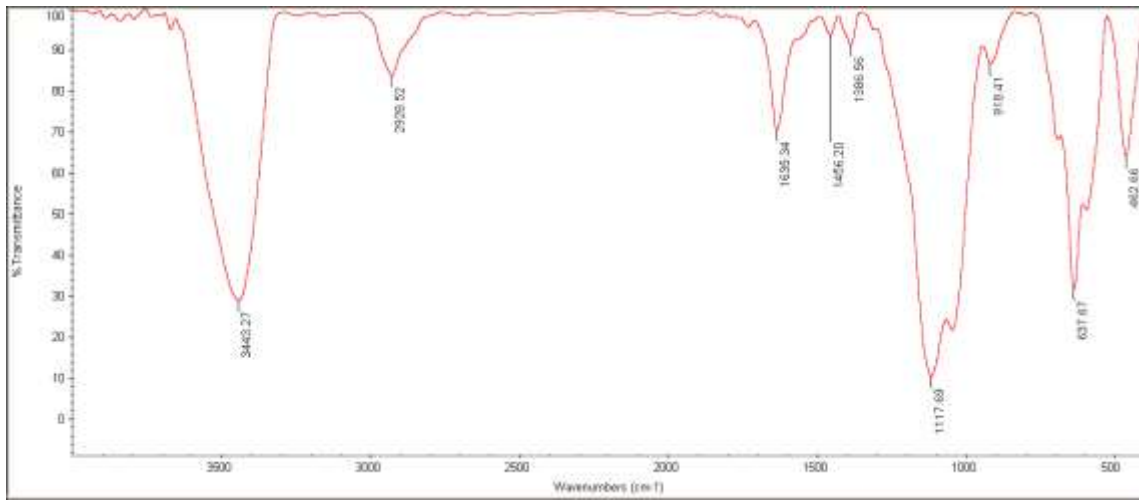
EDS-MAP تست ۳-۳-۱۰





شکل ۳-۳-۲ آنالیز EDS-MAP

FTIR ۴-۳-۱۰ تست

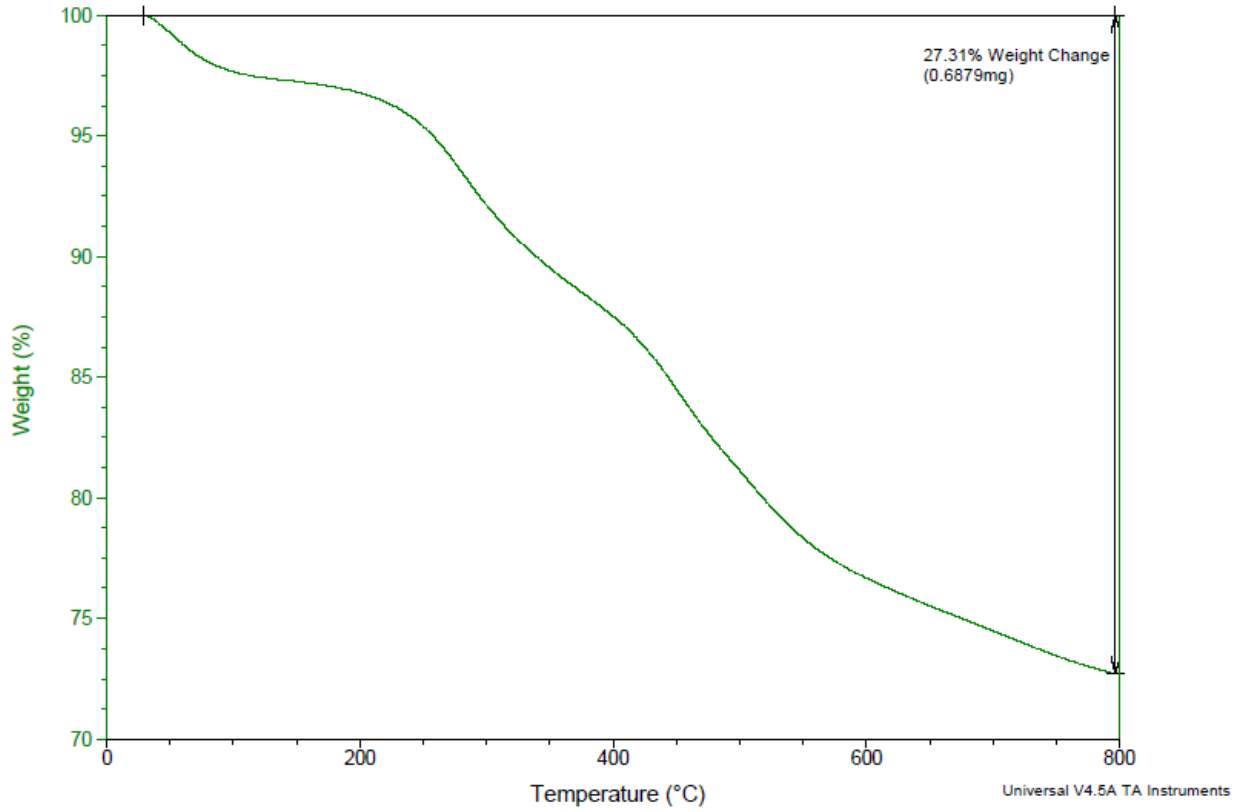


شکل ۳-۳-۳ آنالیز FTIR

Sample: PIP-MGO
Size: 2.5190 mg
Method: Ramp
Comment: 25-800@10-Ar

DSC-TGA

File: C:\...PIP-MGO\PIP-MGO.001
Operator: Taban Lab
Run Date: 10-May-2021 09:14
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



شکل ۳-۳-۴ آنالیز TGA

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱ بهینه سازی

ما در این پژوهش روشی جدید برای رسیدن به شرایط بهینه و حداکثر میزان کارایی یک روش، بهینه سازی واکنش های شیمیایی، امری ضروری است؛ بهینه سازی به روش های مختلفی صورت می گیرد که در این روش از طراحی آزمایش استفاده کردیم. به همین دلیل در این مطالعه به بهینه سازی پارامترهای مختلفی نظیر pH، بهینه سازی جاذب، مقدار جاذب، حجم اولیه محلول و زمان هم زدنی بررسی شد.

۴-۱-۱) بهینه سازی متغیرها با طراحی آزمایش

جهت بهینه سازی متغیرها در این تحقیق از روش طراحی آزمایش با استفاده از برنامه Design Expert از شرکت Statsoft.U.S.A استفاده کردیم، اثر غلظت محلول سرب، مقدار جاذب، pH محلول، حجم و زمان هم زدنی قرار گرفتن تا مناسب ترین شرایط برای اندازه گیری و استخراج مقادیر کم سرب از نمونه های آبی حاصل شود. بهینه سازی پارامترهای تاثیرگذار (غلظت محلول سرب، مقدار جاذب زمان هم زدنی، pH محلول) بر حذف سرب طبق داده های وارد شده در جدول ۴-۱ گزارش شده است. مطابق طرح مکعب مرکزی (روش CCD) تمامی متغیرها در پنج سطح مورد بررسی قرار گرفتند با توجه به تعداد متغیرها ۳۰ آزمایش توسط نرم افزار طراحی و ارائه شده است. برای تمامی متغیرها سطح بالا و پایین بعد از انجام آزمایش های متعدد تعیین شد. برای PH (سطح پایین ۶ و سطح بالا ۹) غلظت سرب (سطح پایین ۱۰ mg/l و سطح بالا ۲۰ mg/l) مقدار جاذب (سطح پایین ۴ mg و سطح بالا ۱۰ g) زمان هم زدنی (سطح پایین ۱۵ min و سطح بالا ۴۰ min) و درصد حذف (سطح پایین ۰.۵٪ و سطح بالا ۹۸.۷٪) تعیین و پاسخ مورد بررسی از آزمایش ها مقدار حذف سرب را نشان می دهد.

جدول ۴-۱ پارامترهای تعیین شده بر اساس طرح مکعب مرکزی (روش CCD)

نماد	متغیرها	واحد	سطح پایین	نقطه مرکزی	سطح بالا
A	PH	-	۶	۷	۸
B	غلظت	M g/l	۱۰	۱۵	۲۰
C	مقدار جاذب	Mg	۴	۷	۱۰
D	زمان	Min	۱۵	۲۷/۵	۴۰

آزمایش های طراحی شده با نرم افزار مطابق جدول ۴-۲ انجام شده و نتایج حاصل از هر کدام که مقدار حذف یرب را نشان می دهد ثبت گردید . بعد از وارد کردن نتایج حاصل از انجام آزمایش ها، مدل های پیشنهادی توسط نرم افزار مورد بررسی قرار گرفتند و مدل مناسب انتخاب شده است.

جدول ۴-۲ آزمایش های طراحی شده با پاسخ آنها

Std		Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Response 1 % removal
	Run	A:pH	B:Conc	C:Ads. Dosag	D:time	
			mg/L	mg	min	
4	1	7	15	7	2.5	31.2
24	2	8	10	10	40	73
25	3	8	20	4	15	29.5
30	4	7	15	7	52.5	88.5
13	5	7	15	7	27.5	98.5
19	6	7	15	7	27.5	98.7
9	7	6	10	10	40	83
22	8	7	5	7	27.5	78
17	9	6	10	4	40	68
2	10	7	15	13	27.5	56.7
27	11	5	15	7	27.5	26.9
29	12	8	10	4	15	35
28	13	7	15	7	27.5	97
10	14	7	15	7	27.5	95

1	15	7	15	7	27.5	95.6
18	16	8	10	4	40	34
21	17	6	10	4	15	43
11	18	9	15	7	27.5	5
12	19	7	15	1	27.5	26.4
7	20	6	20	4	40	52
5	21	8	20	4	40	22
15	22	6	20	10	15	22
20	23	6	10	10	15	20.2
6	24	6	20	10	40	70.5
3	25	7	25	7	27.5	65

۴-۲ مدل های ارائه شده

انتخاب مدل مناسب و معنا دار بودن و معنا دار نبودن ضرایب مدل های ارائه شده توسط نرم افزار، از طریق بررسی $Val ue-P$ صورت گرفت. به این صورت که مقادیری که $Val ue-P$ بالاتر از $0/05$ داشته معنادار نبوده و از مدل های پیشنهادی حذف شده تا مدلی با $Val ue-P$ پایین تر از $0/05$ انتخاب شود. مدل های پیشنهادی توسط نرم افزار با توجه به جدول ۴-۳ مورد بررسی قرار گرفته و مدل مناسب انتخاب شد. با توجه به پارامترهای گزارش شده توسط نرم افزار مدل درجه دوم (Quadratic) با داشتن $Val ue-P$ کمتر $0/05$ و ضریب هم بستگی بالاتر بهترین مدل برای انجام آزمایش می باشد.

جدول ۴-۳ مدل های ارائه شده توسط نرم افزار

Source	"Sequential p-value"	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	0.1294	< 0.0001	0.1184	0.129	
2 FL	0.8039	< 0.0001	-0.0031	-0.1302	
Quadratic	<0.0001	0.0524	0.9903	0.9731	Suggested
Cubic	0.9560	0.1077	0.9950	0.8976	Aliased

Quadratic مدل ۱-۲-۴

مدل Quadratic یک مدل درجه دوم می باشد که در این مدل، فاکتورهای اصلی، توان دوم فاکتورها و برهم کنش بین فاکتورها مورد بررسی قرار می گیرد. بعد از انتخاب مدل، تحلیل واریانس مطابق جدول ۴-۴ انجام گرفت.

جدول ۴-۴ آنالیز ANOVA برای مدل درجه دوم و پاسخ حذف سرب

Source	"Sum of Squares"	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model		۱۴	۱۷۳۵.۹۴۲۷۷۳۸۰۹۵	۲۱۱.۷۴۱۹۴۰۶۸۳۲۷	< ۰.۰۰۰۱	significant
A-pH	۲۴۳۰۳.۱۹۸۸۳۳۳۳۳	۱	۳۹۹.۳۵۰۴۱۶۶۶۶۶۷	۴۸.۷۱۰۸۴۰۸۸۳۳۷۱	< ۰.۰۰۰۱	
B-Conc.	۳۹۹.۳۵۰۴۱۶۶۶۶۶۷	۱	۳۹۹.۳۵۰۴۱۶۶۶۶۶۷	۴۷.۵۲۴۰۲۲۳۳۵۰۱۱	< ۰.۰۰۰۱	
C-Ads. Dosag.	۳۸۹.۶۲۰۴۱۶۶۶۶۶۷	۱	۱۰۲۵.۷۳۳۷۵	۱۲۵.۱۱۴۰۶۳۷۳۸۸۱	< ۰.۰۰۰۱	
D-time	۱۰۲۵.۷۳۳۷۵	۱	۴۰۴۸.۲۰۳۷۵	۴۹۳.۷۸۰۴۰۰۶۲۰۷۱	< ۰.۰۰۰۱	
AB	۴۰۴۸.۲۰۳۷۵	۱	۰.۰۷۵۶۲۵۰۰۰۰۰۱۳	۰.۰۰۹۲۲۴۳۷۳۳۵۲۶ ۴۷۶	۰.۹۲۴۸	
AC	۰.۰۷۵۶۲۵۰۰۰۰۰۱۳ ۱	۱	۶۳۳.۷۸۰۶۲۵	۷۷.۳۰۵۵۰۸۸۷۳۶۹۴	< ۰.۰۰۰۱	
AD	۶۳۳.۷۸۰۶۲۵	۱	۷۵۲.۱۳۰۶۲۵	۹۱.۷۴۱۲۷۱۹۹۷۸۸۵	< ۰.۰۰۰۱	
BC	۷۵۲.۱۳۰۶۲۵	۱	۹.۷۶۵۶۲۵	۱.۱۹۱۱۶۳۹۱۴۳۱۹۲	۰.۲۹۲۳	
BD	۹.۷۶۵۶۲۵	۱	۶۰.۴۵۰۶۲۴۹۹۹۹۹۸	۷.۳۷۳۴۷۶۱۵۷۲۳۹۲	۰.۰۱۶۰	
CD	۶۰.۴۵۰۶۲۴۹۹۹۹۹۸	۱	۱۰۵۴.۶۲۵۶۲۵	۱۲۸.۶۳۸۱۵۵۵۳۱۹۱	< ۰.۰۰۰۱	
A ²	۱۰۵۴.۶۲۵۶۲۵	۱	۱۱۵۵۸.۵۰۷۴۱۰۷۱۴	۱۴۰۹.۸۵۱۰۷۷۷۳۷۹	< ۰.۰۰۰۱	
B ²	۱۱۵۵۸.۵۰۷۴۱۰۷۱۴	۱	۱۲۰۹.۵۴۲۴۱۰۷۱۴۳	۱۴۷.۵۳۴۱۵۹۱۰۲۱۱	< ۰.۰۰۰۱	
C ²	۱۲۰۹.۵۴۲۴۱۰۷۱۴۳	۱	۵۴۷۴.۸۵۰۲۶۷۸۵۷۱	۶۶۷.۷۹۵۸۷۳۳۱۸۱۲	< ۰.۰۰۰۱	
D ²	۵۴۷۴.۸۵۰۲۶۷۸۵۷۱	۱	۲۵۰۳.۱۹۱۶۹۶۴۲۸۶	۳۰۵.۳۲۷۲۶۹۸۲۷۵	< ۰.۰۰۰۱	
Residual	۲۵۰۳.۱۹۱۶۹۶۴۲۸۶	۵	۸.۱۹۸۳۸۸۸۸۸۸۸۹			

Lack of Fit	۱۲۲.۹۷۵۸۳۳۳۳۳۳۳	۱	۱۱.۰۹۸۲۵	۴.۶۲۶۸۴۱۳۰.۰۷۲۲۷	۰.۰۵۲۴	not significant
Pure Error	۱۱۰.۹۸۲۵	۵	۲.۳۹۸۶۶۶۶۶۶۶۶۶۷			
Cor Total	۱۱.۹۹۳۳۳۳۳۳۳۳۳	۲۹	۱۷۳۵.۹۴۲۷۷۳۸.۰۹۵	۲۱۱.۷۴۱۹۴.۰۶۸۳۲۷		significant

جدول ۴-۴ نشان دهنده تاثیر فاکتورهای اصلی (A,B,C,D) برهم کنش های فاکتورهای اصلی بر هم دیگر و توان دوم فاکتورها (A^۲B^۲C^۲D^۲) باید توجه داشت که تمامی پارامترها تاثیر گذار نخواهند بود. فاکتورهایی تاثیر گذار خواهند بود که Value-P کمتر از ۰/۰۵ داشته باشند و معنادار خواهند، و در صورتی که Value-P بیشتر از ۰/۱ داشته باشند حضور آن ها معنادار نبوده و آن فاکتورها از مدل حذف می شوند تا مدل ساده تر شود. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول واریانس داده ها حضور تمام فاکتورها معنادار بوده و بر مقدار جذب تاثیر خواهند داشت. خلاصه نتایج آماری اثر متغیرها بر حذف سرب در جدول ۴-۵ نشان می دهد که ضریب تشخیص (R^۲) با مقدار ۰/۹۹۴۹ نشان دهنده تطابق خوب داده های آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی توسط مدل ارائه شده است.

جدول ۴-۵ خلاصه نتایج آماری بررسی اثر متغیرها بر حذف سرب

Std. Dev.	۲.۸۶	R ²	۰.۹۹۴۹
Mean	۵۶.۴۵	Adjusted R ²	۰.۹۹۰۲
C.V. %	۵.۰۷	Predicted R ²	۰.۹۷۳۱
		Adeq Precision	۴۴.۵۸۵۹

۳-۴ نمودارهای تشخیصی

برای بررسی صحت مدل و بررسی وجود یا عدم وجود خطاهای معنادار از نمودارهای تشخیصی استفاده شده است. این نمودارها به وضوح نشان می دهند که داده های تجربی با مدل انتخاب شده هم پوشانی

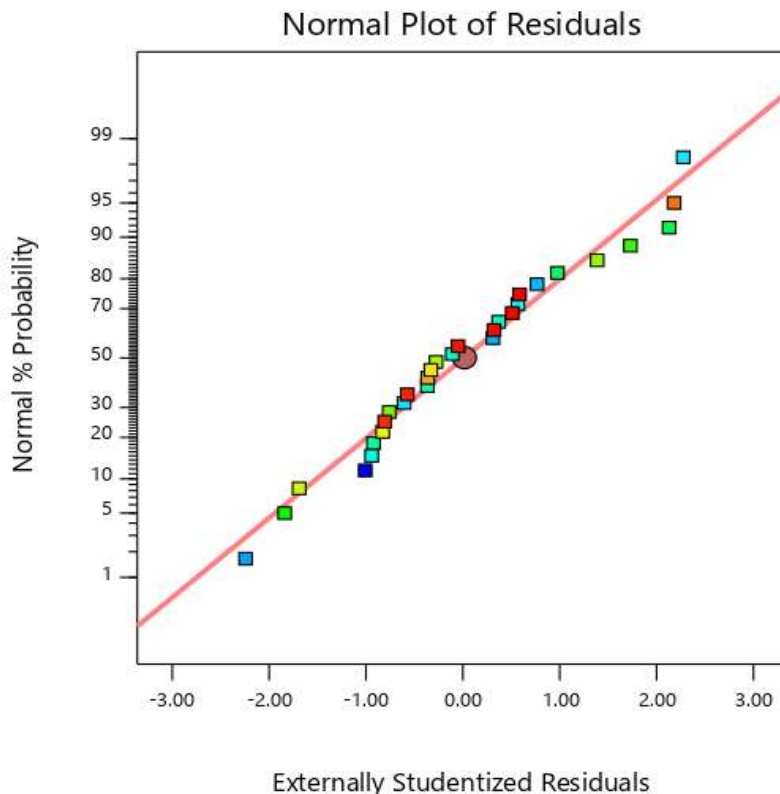
دارد. نمودار پراکندگی نرمال باقی مانده شکل ۴-۱ نشان می دهد که داده های حاصل دارای پراکندگی نرمال می باشند.

Design-Expert® Software

% removal

Color points by value of % removal:

5 98.7



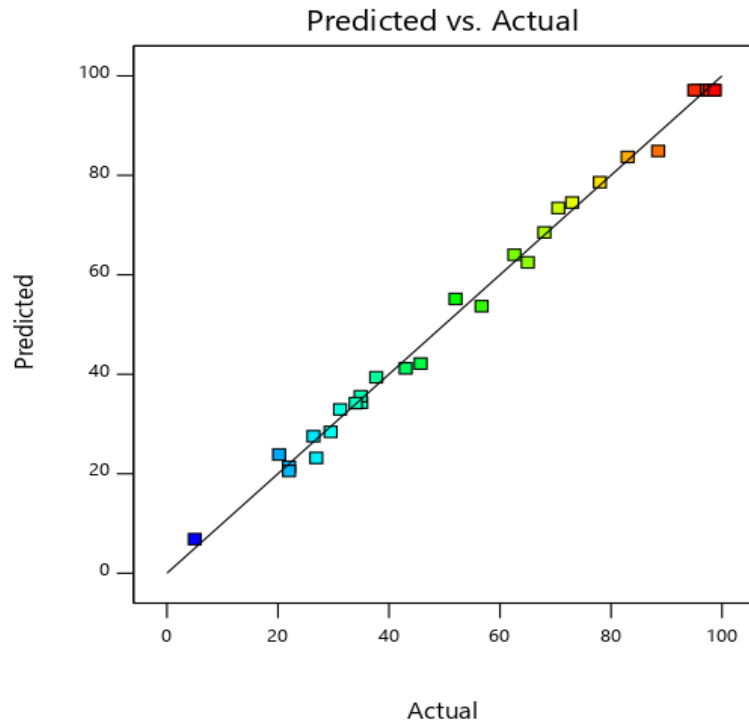
شکل ۴-۱ نمودار تشخیصی احتمال نرمال بودن باقی مانده ها در فرآیند حذف سرب با استفاده از جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین

با توجه به شکل ۴-۱ تمامی داده های تجربی حول خط راست هستند که نشان می دهد داده ها دارای پراکندگی نرمالی می باشند. بنابراین خطاها به صورت نرمال توزیع شده اند و به هم دیگر وابسته نیستند.

برای بررسی هم بستگی داده ها و ضریب تشخیص مدل، از نمودار مقادیر واقعی به مقادیر پیش بینی شده در شکل ۴-۲ استفاده شده است.

% removal

Color points by value of % removal:



شکل ۴-۲ نمودار تشخیصی پراکندگی مقادیر پیش بینی شده نسبت به مقادیر واقعی در فرآیند حذف سرب با استفاده از جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین با توجه به نمودار نشان داده شده در شکل ۴-۲، پراکندگی داده ها نرمال بوده و تجمع داده ها حول خط مرکزی زیاد است که بیانگر این است که مدل استفاده شده از ضریب تشخیص (R^2) مناسب (بالا تری) برخوردار است.

۴-۶ جدول نهایی بر اساس پارامترهای کد شده برای حذف سرب

با توجه به داده های بدست آمده و طراحی آزمایش به وسیله نرم افزار، از جدول زیر برای توصیف رابطه میزان حذف سرب و عوامل موثر بر جذب و همچنین تعامل متغیرها با هم از معادله زیر استفاده می شود:

%. removal	=
-	
۱۰۶۴.۷۶۸۱۶	
۶۶۶۶۷	
+۲۸۳.۹۱۹۱۷	pH
+۷.۷۴۹۸۳	Conc.
+۲.۷۳۵۸۳	Ads. Dosag.
+۷.۱۹۲۰	Ti me
-۰.۰۱۳۷۵۰	pH * Conc.
+۲.۰۹۷۹۲	pH * Ads. Dosag.
-۰.۵۴۸۵	pH * ti me
+۰.۰۵۲۰۸۳	Conc. * Ads. Dosag.
-۰.۰۳۱۱۰۰	Conc. * ti me
۰.۲۱۶۵	Ads. Dosag. * ti me
-۲۰.۵۲۸۱۳	pH ²
-۰.۲۶۵۶۲۵	Conc. ²
-۱.۵۶۹۷۹	Ads. Dosag. ²
-۰.۰۶۱۱۴۰	Ti me ²

با توجه به ضرایب به دست آمده در مدل به ترتیب pH، زمان هم زدن، غلظت محلول، برهمکنش بین غلظت با

مقدار جاذب برهمکنش بین غلظت با زمان هم زدن، برهمکنش غلظت با زمان هم زدن توان دوم PH، توان دوم غلظت و توان دوم مقدار جاذب و توان دوم زمان همزدن بالاترین تاثیر را در مدل حاصله دارا می باشد. تمامی این جملات به جز توان دوم عوامل اصلی تاثیر مستقیم بر روی پاسخ دارند.

۴-۴ نحوه ی اثر متغیرها بر فرآیند بر حذف سرب

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارهای سطح (دو بعدی) شکل های و (۴-۳) و (۴-۵) و (۴-۷) و (۴-۹) و (۴-۱۱) و (۴-۱۳) و کران نما (سه بعدی) شکل های (۴-۴) و (۴-۶) و (۴-۸) و (۴-۱۰) و (۴-۱۲) و (۴-۱۴) بر اساس پاسخ حاصل از آزمایش ، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه گردیدند.

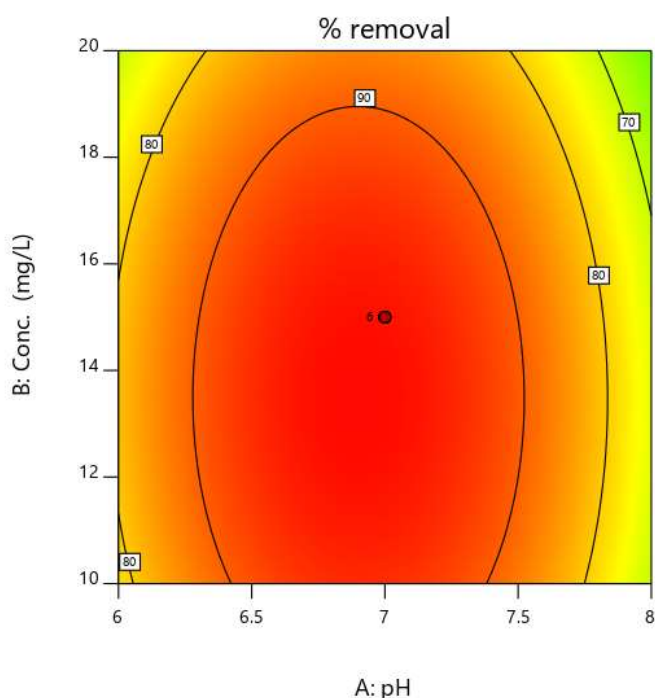
نمودار کران نمای شکل (۴-۳) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و غلظت محلول می باشد. درمقدار جاذب ۷ میلی گرم و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه که ثابت است.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal
● Design Points
5 98.7

X1 = A: pH
X2 = B: Conc.

Actual Factors
C: Ads. Dosag. = 7
D: time = 27.5



شکل (۴-۳) نمودار دو بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و غلظت محلول می باشد. درمقدار جاذب ۷ میلی گرم و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه ثابت می باشد

در این نمودار با توجه به نشان گر رنگی در وسط شکل نتیجه می گیریم که با تغییر دو پارامتر PH و غلظت محلول در جهتی که به نواحی قرمز رنگ نزدیک شویم ، درصد حذف ما بیشتر خواهد شد. لذا همان طوری که از نمودار فوق مشخص است برای داشتن درصد حذف بالاتر باید PH محلول برابر ۷ باشد و مقدار غلظت آن برابر شونمودار سطح پاسخ سه بعدی تجسمی از نمودار کران نما به همراه نشان گر

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

5  98.7

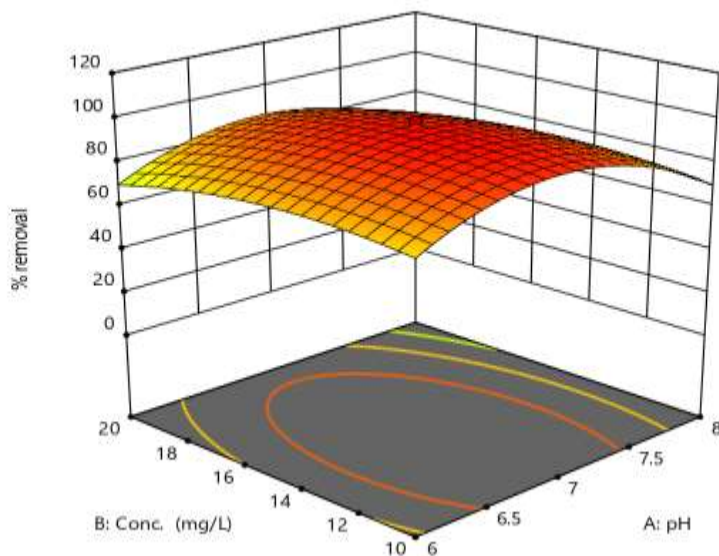
X1 = A: pH

X2 = B: Conc.

Actual Factors

C: Ads. Dosag. = 7

D: time = 27.5



رنگی و کرانه ها در سه بعد می باشد . با کمک این نمودار میتوان نحوه تغییر درصد حذف سرب را با تغییر PH و غلظت نشان داد. شکل (۴-۴)

شکل (۴-۴) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و غلظت محلول در مقدار جاذب ۷ میلی گرم و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه که ثابت است.

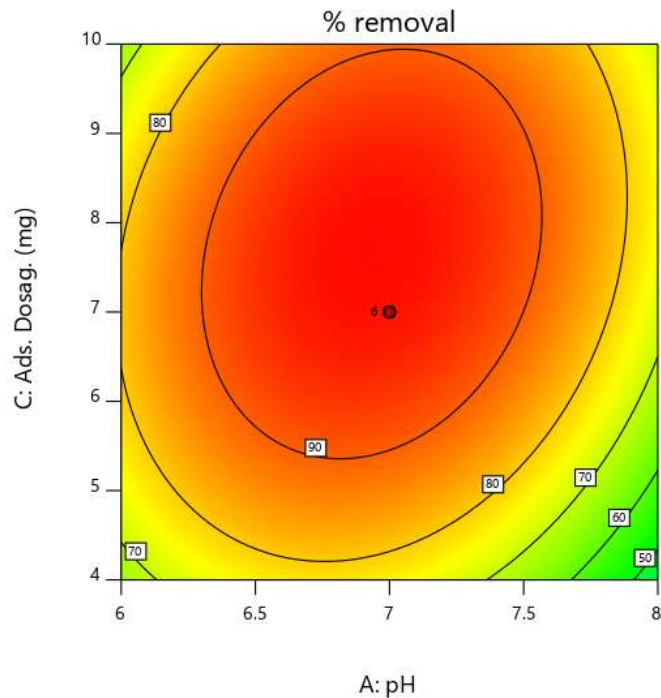
نمودار کران نمای شکل (۴-۵) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و مقدار جاذب با غلظت ۱۵ میلی گرم برلیترو دمای ۲۷,۵ دقیقه که ثابت می باشد.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal
● Design Points
5 98.7

X1 = A: pH
X2 = C: Ads. Dosag.

Actual Factors
B: Conc. = 15
D: time = 27.5



نمودار کران نمای شکل (۴-۵) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و مقدار جاذب با غلظت ۱۵ میلی گرم برلیترو دمای ۲۷,۵ دقیقه که ثابت می باشد.

در این نمودار با توجه به نشان گر رنگی در وسط شکل نتیجه می گیریم که با تغییر دو پارامتر pH و مقدار جاذب در جهتی که به نواحی قرمز رنگ نزدیک شویم ، درصد حذف سرب ما بیشتر خواهد شد. لذا همان طوری که از نمودار فوق مشخص است برای داشتن درصد حذف سرب بالا مقدار PH می بایست باید ۷ باشد و مقدار جاذب ۷ میلی گرم مناسب تر است.

نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجسمی از نمودار کران نما به همراه نشان گر رنگی و کرانه ها در سه بعد می باشد . با کمک این نمودار میتوان نحوه تغییرات درصد حذف سرب به کمک جاذب گرافن اکساید مغناطیسی را با تغییر pH و مقدار جاذب نشان داد. شکل (۴-۶)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

% removal

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

5  98.7

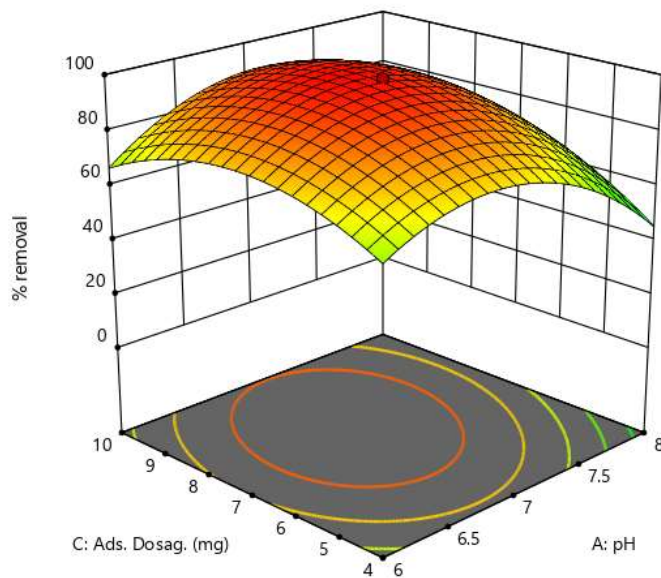
X1 = A: pH

X2 = C: Ads. Dosag.

Actual Factors

B: Conc. = 15

D: time = 27.5



شکل (۴-۶) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و مقدار جاذب درغلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه که ثابت است.

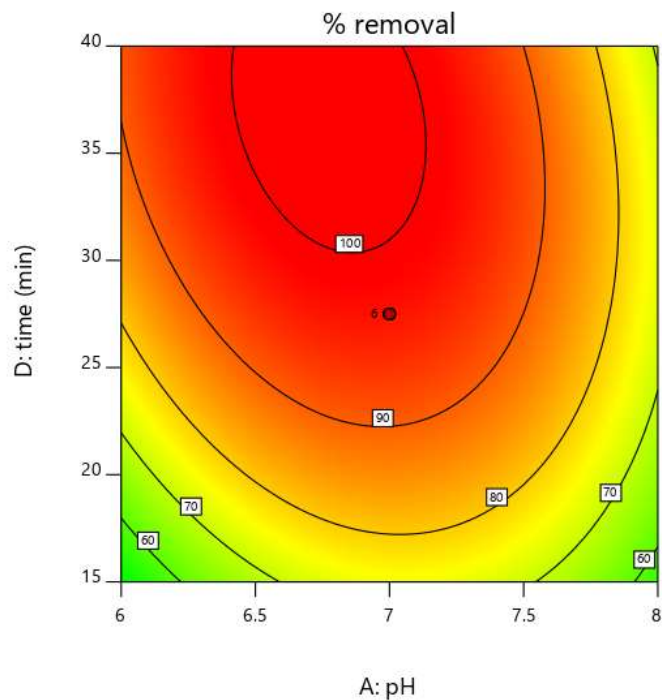
نمودار کران نمای شکل (۴-۷) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و زمان هم زدن می باشد. درغلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۷ میلی گرم که ثابت است

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal
● Design Points
5 98.7

X1 = A: pH
X2 = D: time

Actual Factors
B: Conc. = 15
C: Ads. Dosag. = 7



نمودار کران نمای شکل (۴-۷) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور PH و زمان هم زدن می باشد. درغلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۷ میلی گرم که ثابت است.

در این نمودار با توجه به نشان گر رنگی در وسط شکل نتیجه می گیریم که با تغییر دو پارامتر pH و زمان هم زدن در جهتی که به نواحی قرمز رنگ نزدیک شویم ، درصد حذف سرب ما بیشتر خواهد شد. لذا همان طوری که از نمودار فوق مشخص است برای داشتن درصد حذف سرب بالا مقدار PH می بایست باید ۷ باشد و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه مناسب تر است.

نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجسمی از نمودار کران نما به همراه نشان گر رنگی و کرانه ها در سه بعد می باشد . با کمک این نمودار می توان نحوه تغییرات درصد حذف سرب به کمک جاذب گرافن اکساید مغناطیسی را با تغییر pH و زمان هم زدن نشان داد. شکل (۴-۸)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

% removal

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

5  98.7

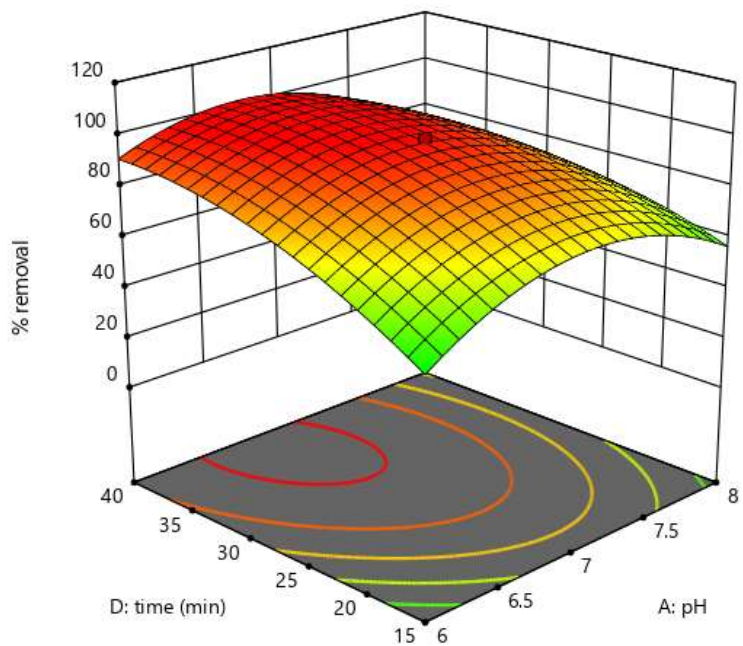
X1 = A: pH

X2 = D: time

Actual Factors

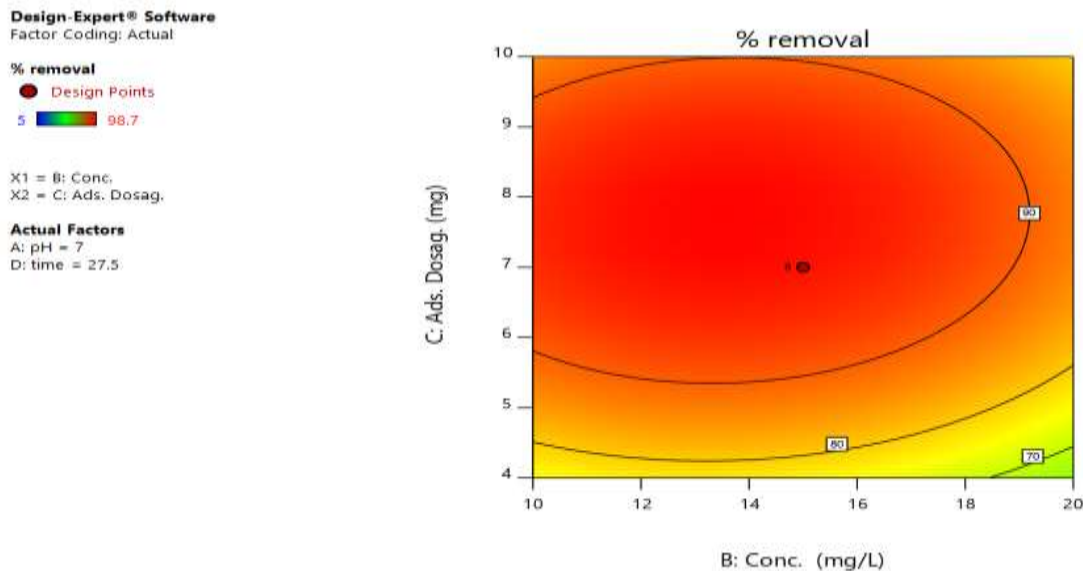
B: Conc. = 15

C: Ads. Dosag. = 7



شکل (۴-۸) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور PH و زمان هم زدنی در غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۷ میلی گرم که ثابت است.

نمودار کران نمای شکل (۹-۴) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور غلظت و مقدار جاذب می باشد. در PH برابر ۷ و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه که ثابت است.



نمودار کران نمای شکل (۹-۴) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور غلظت و مقدار جاذب می باشد. در PH برابر ۷ و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه که ثابت است.

در این نمودار با توجه به نشان گر رنگی در وسط شکل نتیجه می گیریم که با تغییر دو پارامتر غلظت و مقدار جاذب در جهتی که به نواحی قرمز رنگ نزدیک شویم ، درصد حذف سرب ما بیشتر خواهد شد. لذا همان طوری که از نمودار فوق مشخص است برای داشتن درصد حذف سرب بالا مقدار غلظت می بایست باید ۱۵ میلی گرم بر لیتر باشد و مقدار جاذب ۷ میلی گرم مناسب تر است.

نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجسمی از نمودار کران نما به همراه نشان گر رنگی و کرانه ها در سه بعد می باشد . با کمک این نمودار می توان نحوه تغییرات درصد حذف سرب به کمک جاذب گرافن اکساید مغناطیسی را با تغییر غلظت و مقدار جاذب نشان داد. شکل (۱۰-۴)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal

● Design points above predicted value

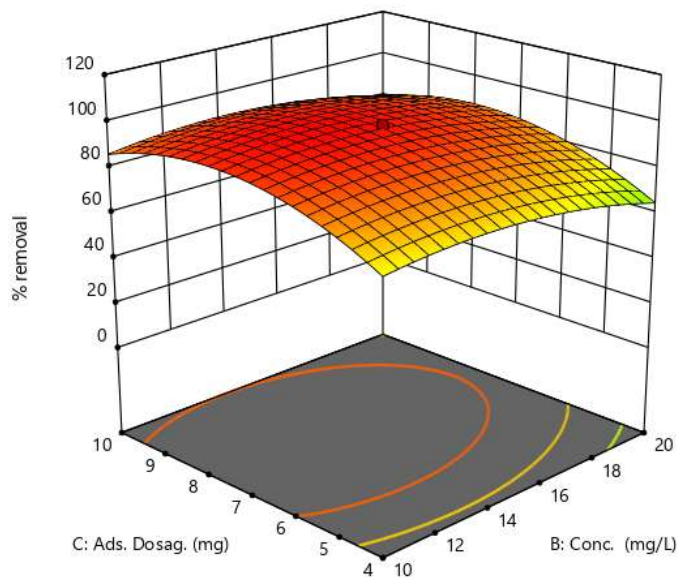
○ Design points below predicted value

5  98.7

X1 = B: Conc.
X2 = C: Ads. Dosag.

Actual Factors

A: pH = 7
D: time = 27.5



شکل (۴-۱۰) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور غلظت و مقدار جاذب در PH برابر ۷ و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه که ثابت است.

نمودار کران نمای شکل (۴-۱۱) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور غلظت و زمان هم زدن می باشد. در PH برابر ۷ و مقدار جاذب ۷ میلی گرم بر لیتر که ثابت است

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal

● Design Points

5 98.7

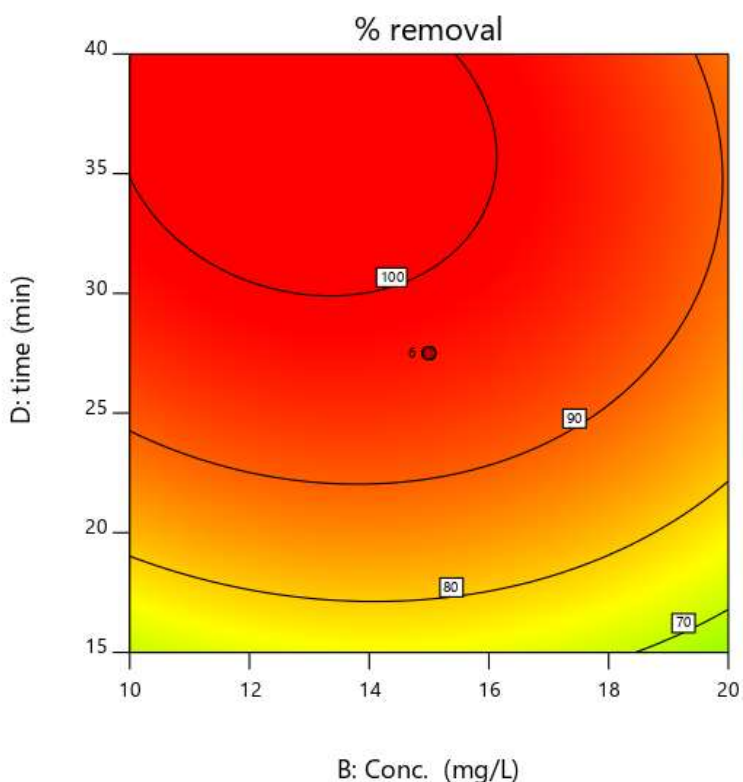
X1 = B: Conc.

X2 = D: time

Actual Factors

A: pH = 7

C: Ads. Dosag. = 7



نمودار کران نمای شکل (۱۱-۴) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور غلظت و زمان هم زدن می باشد. در PH برابر ۷ و غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر که ثابت است.

در این نمودار با توجه به نشان گر رنگی در وسط شکل نتیجه می گیریم که با تغییر دو پارامتر غلظت و زمان هم زدن در جهتی که به نواحی قرمز رنگ نزدیک شویم ، درصد حذف سرب ما بیشتر خواهد شد. لذا همان طوری که از نمودار فوق مشخص است برای داشتن درصد حذف سرب بالا مقدار غلظت می بایست باید ۱۵ میلی گرم بر لیتر باشد و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه مناسب تر است.

نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجسمی از نمودار کران نما به همراه نشان گر رنگی و کرانه ها در سه بعد می باشد . با کمک این نمودار می توان نحوه تغییرات درصد حذف سرب به کمک جاذب گرافن اکساید مغناطیسی را با تغییر غلظت و زمان هم زدن نشان داد. شکل (۱۲-۴)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

% removal

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

5  98.7

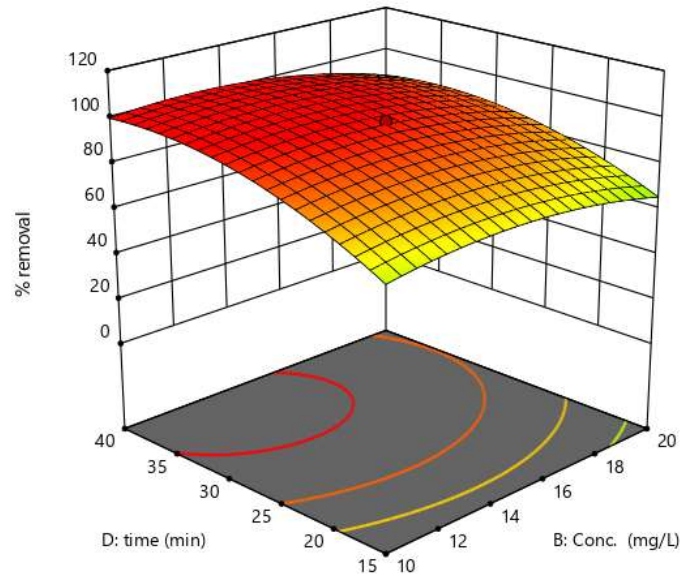
X1 = B: Conc.

X2 = D: time

Actual Factors

A: pH = 7

C: Ads. Dosag. = 7



شکل (۴-۱۲) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور غلظت و زمان هم زدنی، PH برابر ۷ و مقدار جاذب ۷ میلی گرم بر لیتر که ثابت است.

نمودار کران نمای شکل (۱۳-۴) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور مقدار جاذب و زمان هم زدن می باشد. در PH برابر ۷ و غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر که ثابت است

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

% removal

● Design Points

5 98.7

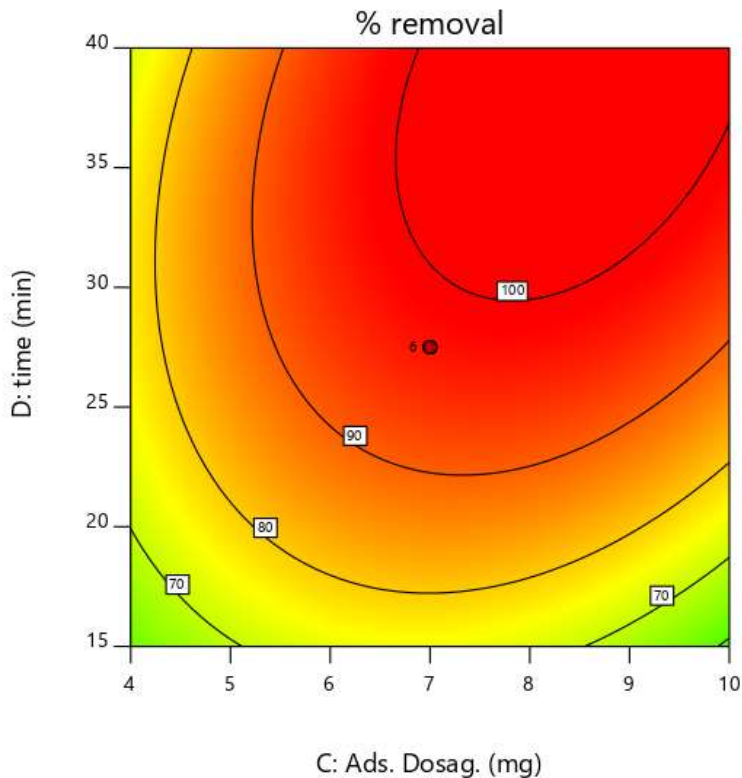
X1 = C: Ads. Dosag.

X2 = D: time

Actual Factors

A: pH = 7

B: Conc. = 15



نمودار کران نمای شکل (۱۳-۴) ارائه ی دو بعدی از پاسخ در برابر تغییرات دو فاکتور مقدار جاذب و زمان هم زدن می باشد. در PH برابر ۷ و غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر که ثابت است .

در این نمودار با توجه به نشان گر رنگی در وسط شکل نتیجه می گیریم که با تغییر دو پارامتر مقدار جاذب و زمان هم زدن در جهتی که به نواحی قرمز رنگ نزدیک شویم ، درصد حذف سرب ما بیشتر خواهد شد. لذا همان طوری که از نمودار فوق مشخص است برای داشتن درصد حذف سرب بالا مقدار جاذب می بایست باید ۷ میلی گرم و زمان هم زدن ۲۷,۵ دقیقه مناسب تر است.

نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجسمی از نمودار کران نما به همراه نشان گر رنگی و کرانه ها در سه بعد می باشد . با کمک این نمودار می توان نحوه تغییرات درصد حذف سرب به کمک جاذب گرافن اکساید مغناطیسی را با تغییر مقدار جاذب و زمان هم زدن نشان داد. شکل (۱۴-۴)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

% removal

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

5  98.7

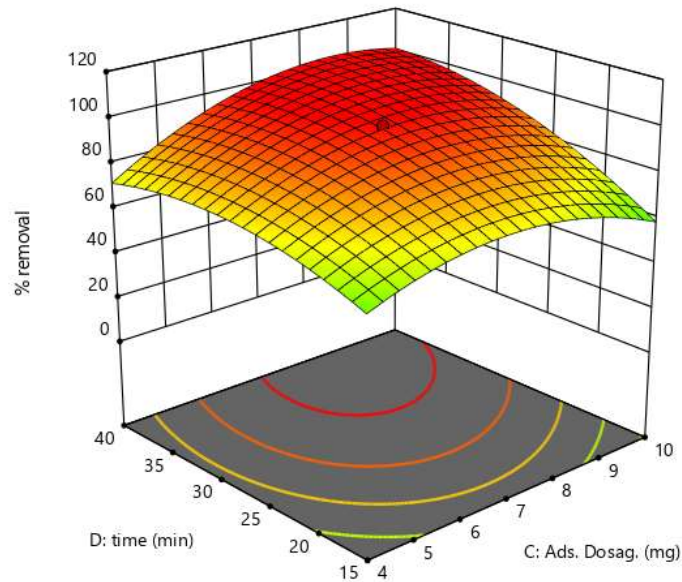
X1 = C: Ads. Dosag.

X2 = D: time

Actual Factors

A: pH = 7

B: Conc. = 15



شکل (۴-۱۴) نمودار سه بعدی سطح پاسخ در برابر تغییرات در دو فاکتور مقدار جاذب و زمان هم زدن، PH برابر ۷ و مقدار غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر که ثابت است.

۴-۵ رسم منحنی کالیبراسیون

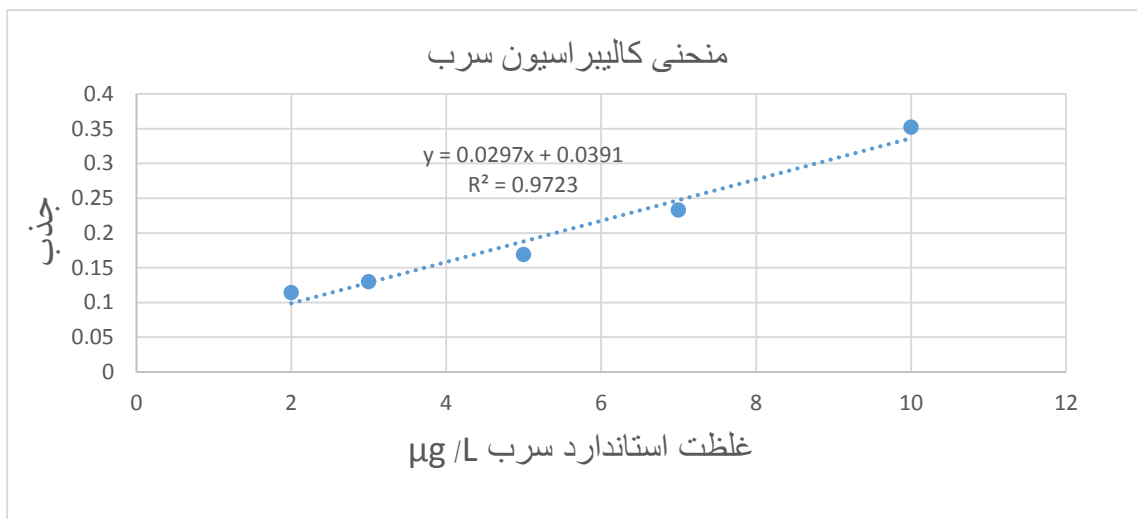
بعد از اتمام بهینه سازی پارامترهای مختلف تاثیرگذار بر استخراج فاز جامد، با استفاده از محلولهای استاندارد که در غلظتهای مختلف تهیه شده اند منحنی کالیبراسیون برای ۶ نمونه رسم گردید. سپس معادله خط منحنی کالیبراسیون هر نمونه و ضریب همبستگی آن تعیین گردید.

۴-۵-۱ کالیبراسیون سرب

در جدول ۴-۷ اطلاعات مربوط به نمودار کالیبراسیون سرب و در شکل ۴-۱۵ نمودار کالیبراسیون سرب ارائه شده است.

غلظت استاندارد $\mu\text{g/L}$	جذب سرب
۱۵	۱۰۵۲
۲	۱۱۴
۳	۱۳۰
۵	۱۶۹
۷	۲۳۳
۱۰	۳۵۹

جدول ۴-۷ اطلاعات کالیبراسیون سرب پس از جذب سرب



شکل (۴-۱۵) نمودار کالیبراسیون سرب پس از حذف فاز جامد بر روی جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیرازین

۴-۶ بررسی سینتیک واکنش

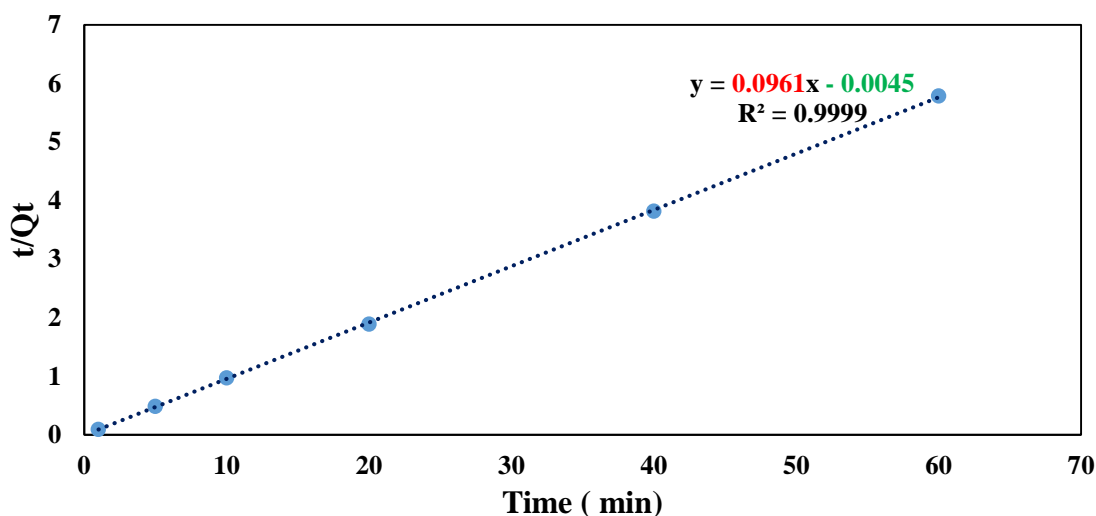
سینتیک واکنش به منظور تعیین زمان تماس بهینه (پیشبینی سرعت فرآیند جذب) بررسی می گردد. برای این منظور، محلول های $10 \mu\text{g/ml}$ سرب از محلولهای استوک در بالن ۵۰ میلی لیتر ساخته و به لوله های شیشه ای به حجم ۱۰ میلی لیتری جداگانه انتقال داده شدند. پس از افزودن ۰.۱ گرم از جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیرازین به مدت ۱ دقیقه هر یک از محلول ها داخل دستگاه التراسونیک گذاشته سپس وسیله همزن شیشه ای بعد از همزدن و سپری شدن زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه از هریک از محلولها، و پس از عبور دادن محلول رویی از کاغذ صافی برای اندازه گیری به دستگاه جذب اتمی داده شد و از معادلات ۳-۷ و ۳-۸ به ترتیب برای معادله سرعت شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد.

۴-۶-۱ بررسی سینتیک واکنش برای سرب

در جدول ۳-۳ داده های مورد نیاز برای رسم نمودارهای شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای سرب آورده شده است. شکل ۳-۱ نمودار شبه مرتبه دوم سرب را نشان می دهد. در جدول ۴-۸ ضرایب همبستگی و مقدار K محاسبه شده برای مدل های سنتیکی شبه مرتبه اول و دوم ذکر شده است

جدول ۴-۸ داده های مورد نیاز رسم نمودارهای دوم سرب

زمان (min)	qt (mg/g)	t/qt
۱	۱۰,۵۷۵۲۵	۰,۰۹۴۵۶
۵	۱۰,۲۴۰۸	۰,۴۸۸۲۴۳
۱۰	۱۰,۳۰۷۶۹	۰,۹۷۰۱۴۹
۲۰	۱۰,۵۷۵۲۵	۱,۸۹۱۲۰۸
۴۰	۱۰,۴۷۴۹۲	۳,۸۱۸۶۴۶
۶۰	۱۰,۳۷۴۵۸	۵,۷۸۳۳۶۶



شکل ۴-۱۶ نمودار سنتیک شبه مرتبه دوم سرب

جدول ۴-۹ ضرایب همبستگی و مقدار K محاسبه شده برای مدل سینتیکی سرب

مدل سینتیکی	ضریب همبستگی	مقدار K
شبه مرتبه اول	$R^2 = 0.3707$	-0.2418
شبه مرتبه دوم	$R^2 = 0.9999$	-2.05227

۴-۷ مطالعه ایزوترم های جذبی

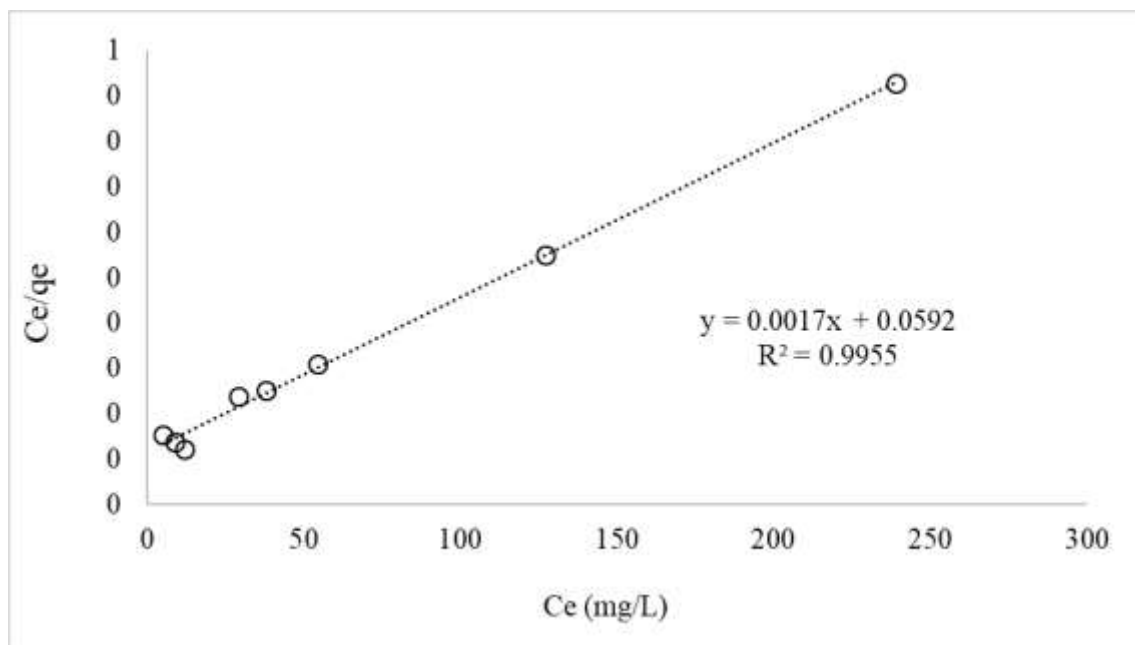
نتایج بررسی ایزومرهای جذبی لانگومیر، فرندلیچ و تمکین بر اساس روش مطرح شده در بند ۳-۹ بر روی نمونه هایی با غلظت $50-600 \mu\text{g/ml}$ سرب و که در $\text{pH} = 7$ تثبیت شده بودند، در معرض $1/01$ گرم جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیرازین به مدت ۱ دقیقه هر یک از محلول ها داخل دستگاه التراسونیک گذاشته سپس وسیله همزن شیشه ای بعد از همزدن و سپری شدن زمان ۳۰ دقیقه همزده شد. میزان جذب هر فلز توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و میزان غلظت باقی مانده تعیین شد. در ادامه مطالعه هر فلز آورده شده است.

۴-۷-۱ بررسی ایزوترم های سرب

در جدول ۴-۱۰ اطلاعات مورد نیاز برای رسم ایزوترم های کادمیوم ارایه شده است. شکل ۴-۱۷ نمودار ایزوترم لانگومیر برای کادمیوم را نشان می دهد. در جدول ۴-۱۰ پارامترهای ایزوترم های جذب سرب آورده شده است

جدول ۴-۱۰ جدول اطلاعات مورد نیاز برای رسم ایزوترم های سرب

C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	RL
۵۰	۵	۶۴.۲۸۵۷۱۴۲۹	۰.۰۸	۱.۶۱	۴.۱۶	۰.۴۱
۱۰۰	۹	۱۳۰	۰.۰۷	۲.۲۰	۴.۸۷	۰.۲۶
۱۵۰	۱۲	۱۹۷.۱۴۲۸۵۷۱	۰.۰۶	۲.۴۸	۵.۲۸	۰.۱۹
۲۰۰	۲۹	۲۴۴.۲۸۵۷۱۴۳	۰.۱۲	۳.۳۷	۵.۵۰	۰.۱۵
۲۵۰	۵۴,۲	۳۰۲.۸۵۷۱۴۲۹	۰.۱۳	۳.۶۴	۵.۷۱	۰.۱۲
۳۰۰	۱۲۷	۳۵۱.۱۴۲۸۵۷۱	۰.۱۵	۳.۹۹	۵.۸۶	۰.۱۰
۶۰۰	۲۳۹	۴۶۱.۴۲۸۵۷۱۴	۰.۲۸	۴.۸۴	۶.۱۳	۰.۰۷



شکل ۴-۱۷ نمودار ایزوترم لانگومیر برای سرب

جدول ۴-۱۱ پارامترهای ایزوترم جذب سرب

ایزوترم	ایزوترم لانگومیر			ایزوترم فرنلیچ			ایزوترم تمکین			
	پارامترها	R^2	K_L	Q_M	R^2	K_F	n	R^2	A_T	K_T
مقدار	/۹۹۵۵	/۰۲۹	۵۸۸,۲۴	/۸۹۹۸	۱,۶۴۲۶	/۲۷	/۹۸۸۹	/۳۸	۲۰,۳۳۸	۱۲۱,۸۸

با توجه به نتایج، ذرات سرب به صورت تک لایه و مطابق با الگوی ایزوترم لانگومیر بر سطح جذب، جذب می شوند. حداکثر ظرفیت جذب برای سرب ۵۸۸,۲۴ میلی گرم بر گرم بدست آمد.

۴-۸ بررسی کارایی روش برای نمونه های حقیقی

برای بررسی کارایی روش ارائه شده، چند نمونه حقیقی مورد مطالعه قرار گرفت. روند آزمایش بر روی نمونه های حقیقی از نمونه آب های رودخانه کارون، رودخانه بهمنشیر، دریای خلیج فارس (ماهشهر) و پساب فاضلاب (شرکت پتروشیمی ماهشهر) در شرایط بهینه ابتدا بدون اضافه کردن محلول های استاندارد، سپس با افزودن ۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر انجام شد. روش کار در هر دو حالت طبق بند ۳-۹-۳ انجام و با استفاده از روش ذکر شده در بند ۳-۶ میزان جذب با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و مقدار غلظت سرب تعیین شد. همان گونه که مشاهده می شود در دو نمونه آب مطالعه شده سرب یافت نشد. و درصد بازیابی پس از افزودن مقادیر 10 mg/l و ۵ از سرب در محدوده $109/178 - 75/22$ به دست آمد.

جدول ۴- ۱۲ نتایج حاصل از ارزیابی نمونه حقیقی

نمونه	غلظت سرب افزوده شده (mg/l)	غلظت سرب یافت شده (mg/l)	درصد بازیابی %
رودخانه کارون	۰	۰	-
	۵	۳,۷۲۳	%۷۴,۴۶
	۱۰	۱۰,۳۶۱	%۱۰۳,۶۱
رودخانه بهمنشیر	۰	۰	-
	۵	۵,۲۷	%۹۴,۵۱
	۱۰	۱۰,۹۰	%۹۰,۹۰
دریای خلیج فارس (ماهشهر)	۰	۰	-
	۵	۴	%۸۰
	۱۰	۹,۸۶	%۹۸,۶
پساب فاضلاب (شرکت پتروشیمی ماهشهر)	۰	۰	-
	۵	۳,۷۶۱	۷۵,۲۲
	۱۰	۱۰,۹۱	۱۰۹,۱۷۸

فصل پنجم

بحث ونتیجه گیری

۵-۱ مقدمه

در دهه های اخیر آلودگی فلزات سنگین و توجه به حفظ محیط زیست یک موضوع جهانی تبدیل شده است. فلز سرب عناصری هستند که حضور آنها در آب دریا و رودخانه ها باعث افزایش آلودگی و سمیت آنها و همچنین خطر جدی برای سلامتی انسان از طریق ورود در زنجیره غذایی محسوب می شود. به دلیل غلظت پایین فلزات سنگین در نمونه های آبی استفاده از یک روش حذف در اندازه گیری نمونه ها یک ضرورت به شمار می آید. در این تحقیق با بهینه سازی پارامترهای مختلف به وسیله روش طراحی آزمایش و اندازه گیری فلز سرب و توسط جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین پرداخته شده است.

۵-۱ بهینه سازی

۵-۱-۱ بررسی تاثیر PH

در این تحقیق محدوده pH بین 6 تا 8 بوده است. ماکزیمم راندمان جذب عناصر مورد بررسی $\text{PH}=7$ رخ داده است. کاهش در بازیابی یونهای فلزی در pH های پایین به علت وجود غلظت بالای یون های H^+ در محلول می باشد که با یون های فلزی برای مکان های جذب در سطح جاذب رقابت می کنند. در pH های بالا نیز یون های هیدروکسید با تشکیل پیوند با فلزهای کاتیونی، سبب کاهش مقدار یون های فلزی موجود در محلول می شود.

۵-۲ بهینه سازی متغیرها

۵-۲-۱ بررسی تاثیر مقدار جاذب

تعیین مقدار موثر جاذب که یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرایند جذب است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب میزان جذب یون فلزی در واحد جرم جاذب کاهش می یابد زیرا مقدار یون های فلزی موجود در سیستم ثابت است، استفاده از مقدار بیشتر جاذب، میزان جذب کمتری را در واحد جرم جاذب انجام می دهد و در مقدار پایین جاذب نیز جاذب توانایی جذب آنالیت را به صورت کامل نخواهد داشت زیرا سطح تماس مناسب بین جاذب و نمونه ایجاد نمی گردد و مقداری از آنالیت بعد از

شستشو یا محلول شویشی از بین می رود (Okati, 2016). کمترین مقدار جاذبی که حداکثر جذب را دارد ۰.۰۷ گرم بدست آمد.

۵-۲-۲ بررسی میزان غلظت سرب

با توجه با آزمایش غلظت های متفاوت نیتريت و داده های به دست آمده از نرم افزار expert Dsai n ، غلظت های ۵-۱۰-۱۵-۲۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. و با توجه به نمودارهای گزارش شده در بند ۴-۱۱ با افزایش غلظت سرب از ۱۰ تا ۲۰ میزان جذب افزایش یافته و با توجه به داده های نرم افزار RSM و محاسبه حذف سرب و داده های ثبت شده در نرم افزار، مناسب ترین غلظت جهت بهینه سازی سرب ۱۵ mg/l به دست آمد.

۵-۲-۳ بررسی تاثیر PH

در این تحقیق محدوده pH بین ۶ تا ۸ بوده است. ماکزیمم راندمان جذب عناصر مورد بررسی در pH=۷ رخ داده است. برای کنترل اسیدیته محیط از اسید نیتريك ۰.۶۵٪ (HNO₃) استفاده شده است. کاهش در بازیابی یون های فلزی در pH های پایین به علت وجود غلظت بالای یون های H⁺ در محلول می باشد که با یون های فلزی برای مکان های جذب در سطح جاذب رقابت می کنند در pH های بالا نیز یون های هیدروکسید با تشکیل پیوند با فلزهای کاتیونی، سبب کاهش مقدار یون های فلزی موجود در محلول می شود.

۵-۲-۴ بررسی تاثیر زمان:

با توجه با آزمایش زمان های متفاوت و داده های به دست آمده از نرم افزار expert Dsai n ، زمان های ۲,۵ تا ۵۲,۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. و با توجه به نمودارهای گزارش شده در بند ۴ - ۱۱ و ۱۲-۴-۱۳ داده های ثبت شده در نرم افزار، مناسب ترین زمان جهت بهینه سازی سرب ۲۷,۵ دقیقه به دست آمد.

تولید محلول سرب در محیط خنثی انجام می شود و کنترل pH محیط از اهمیت بسزایی برخوردار است. برای کنترل اسیدیته محیط از HNO₃ استفاده شده است.

۵-۲ ایزوترم های جذب و سنتیک

ایزوترم های جذب جهت توصیف ظرفیت جاذب و برای آنالیز و طراحی سیستم جذب مفید است. با توجه به بررسی های صورت گرفته، ایزوترم های جذب به خوبی با مدل لانگومیر مطابقت دارند و جذب شدن عناصر به صورت تک لایه و با انرژی یکسان بر تمامی سطوح جاذب اتفاق افتاده است (Ghafoori et al., ۲۰۱۶). ماکزیمم ظرفیت جذب برای سرب $588,24 \text{ mgg}^{-1}$ محاسبه گردید. ظرفیت جذب در مدل لانگومیر بیشتر از مدل های دیگر است. یکی از مهم ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور) پیش بینی سرعت مکانیزم جذب می باشد که توسط سنتیک سیستم کنترل می شود. سنتیک به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که فرایند جذب را تحت تاثیر قرار می دهد. در این مطالعه، دو مدل سنتیک شبه مرتبه اول کاذب و شبه مرتبه دوم کاذب نیز مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه مقادیر ضریب رگرسیون R^2 در دو مدل سنتیکی بررسی شده، نشان دهنده تطابق فرآیند جذب با مدل شبه درجه دو می باشد (Ghafoori and Motavalli, ۲۰۱۶) ضریب همبستگی عنصر سرب ۹۹۵۵/ محاسبه گردید.

۵-۳ پیشنهادها :

- ✓ مطالعه و بررسی امکان حذف فلزات سنگین بوسیله جاذب مورد مطالعه
- ✓ مطالعه و بررسی امکان حذف سایر آلاینده های زیست محیطی بوسیله جاذب
- ✓ مطالعه در زمینه حذف رنگ و ضایعات نساجی با استفاده از این نوع جاذب.
- ✓ مطالعه و بررسی در زمینه صنعتی نمودن این پروژه

۵-۴ نتیجه گیری

حذف فلزات سنگین از محیط زیست با استفاده از جاذب هایی که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می باشد از جمله کربن، کربن نانو ذره و نانو ذرات امکان پذیر است. نتایج ارائه شده در این تحقیق بیانگر

این است که نانو ذرات گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین با کارایی بالا و بازده بالا پارامترهای PH و در زمان کم توانایی جذب و حذف فلز سنگین سرب را دارا می باشد. مقدار فلز جذب شده توسط این نوع جاذب تحت تاثیر پارامترهای مختلفی مانند PH، زمان تماس و مقدار جاذب بررسی شد.

بیشترین میزان حذف یون سرب با جاذب گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین در غلظت ۱۵ میلی گرم برلیتر یون سرب پس از زمان ۲۷,۵ دقیقه در حضور ۰.۰۷ گرم از جاذب و PH برابر ۷ به دست آمد.

منابع

ملکوتیان، محمد. (۱۳۹۱). بررسی کارایی نانو ذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با پوست پرتغال در حذف یون -های سرب و مس از محیط های آبی. ماهنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت یزد. شماره دوم افتخاریان، م.ع، ۱۳۷۴. بازیابی فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی. سمینار کارشناسی ارشد. دانشکده مهندسی شیمی. دانشگاه تربیت مدرس. تهران

بهرامی، محمد. (۱۳۹۰). سنتز نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) و بررسی کارایی آن در حذف کادمیم از محلول آبی. مجله آب و فاضلاب. شماره سوم ۵۴-۶۲

خیاط، محمد. کاربرد نانو ذرات آهن جهت کاهش عوامل آلاینده آب های زیر زمینی . باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران.

1388. استخراج فاز جامد مغناطیسی رنگ رز بنگال بوسیله نانو ذرات اکسید آهن. وزارت علوم، تحقیقات و فناوری - دانشگاه شهید چمران اهواز.

ترکی، فرهاد. ۱۳۹۳. تهیه و بکارگیری نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده ویژه به منظور بهبود حذف سرب و جیوه از پساب های صنعت. فصلنامه فن

خیاط، محمد. کاربرد نانو ذرات آهن جهت کاهش عوامل آلاینده آب های زیر زمینی باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز ایران

[1] Vansant, E. F. " Process Technology Proceeding, II: Separation Technology" , Elsevier Amstrdam, 1994.

[2] King, C. J. ; Navrati, J. D. "Chemical Separation, II: Application" ,Litarran Literature: Clorado, USA, 1986.

Uncategorized References

- AFKHAMI, A., SABER-TEHRANI, M. & BAGHERI, H. 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of hazardous materials*, 181, .844-836
- BADRUDDOZA, A. Z. M., SHAWON, Z. B. Z., TAY, W. J. D., HIDAJAT, K. & UDDIN, M. S. 2013. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate polymers*, 91, .332-322
- BALTPURVINS, K., BURNS, R., LAWRENCE, G. & STUART, A. 1997. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Research*, 31, .980-973
- BEVERIDGE, J. S., STEPHENS, J. R. & WILLIAMS, M. E. 2011. beveridge2011. pdf. *Annu. Rev. Anal. Chem*, 4, .73-251
- CHANG, Q. & WANG, G. 2007. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical engineering science*, 62, .4643-4636
- CHANG, Q., ZHANG, M. & WANG, J. 2009. Removal of Cu²⁺ and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan. *Journal of hazardous materials*, 169, .625-621
- CHANG, Y.-C. & CHEN, D.-H. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. *Journal of colloid and interface science*, 283, .451-446
- DIAZ, C., VIDAL, J. C., GALBAN, J., URARTE, M. L. & LANAJA, J. 1989. A double-membrane ion-selective electrode for the potentiometric determination of potassium. *Microchemical journal*, 39, .297-289
- EL-SHAFFEY, E. 2010. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. *Journal of hazardous materials*, 175, -319 .327
- FAN, L., LUO, C., LV, Z., LU, F. & QIU, H. 2011. Removal of Ag⁺ from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag⁺. *Journal of hazardous materials*, 194, .201-193
- GAFFNEY, T. R. 1996. Porous solids for air separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1, .75-69

- GHAFOORI, E. & MOTAVALLI, M. 2016. A retrofit theory to prevent fatigue crack initiation in aging riveted bridges using carbon fiber-reinforced polymer materials. *Polymers*, **8**, .308
- GHAFOORI, E., MOTAVALLI, M., NUSSBAUMER, A., ZHAO, X., HERWIG, A., FONTANA, M. & PRINZ, G. 2016. A strengthening theory to prevent fatigue crack initiation in old metallic bridges. *Maintenance, Monitoring, Safety, Risk and Resilience of Bridges and Bridge Networks*, .283
- GUPTA, V. & NAYAK, A. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical engineering journal*, **180**, .90-81
- HAO, Y.-M., MAN, C. & HU, Z.-B. 2010. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, **184**, .399-392
- HU, J., CHEN, G. & LO, I. M. 2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water research*, **39**, .4536-4528
- HUANG, S.-H. & CHEN, D.-H. .2009 Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *Journal of hazardous materials*, **163**, .179-174
- HUISMAN, J. L., SCHOUTEN, G. & SCHULTZ, C. 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, **83**, .113-106
- KARATAPANIS, A. E., FIAMEGOS, Y. & STALIKAS, C. D. 2011. Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline. *Talanta*, **84**, .839-834
- KU, Y. & JUNG, I.-L. 2001. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water research*, **35**, .142-135
- LEE, D. & THOMAS, J. 1994. '4-picrylamino-'5-nitrobenzo-18-crown- 6 as a sensing reagent in potassium ion-selective electrode membranes. *Talanta*, **41**, .907-901
- LIU, J.-F., ZHAO, Z.-S. & JIANG, G.-B. 2008. Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *Environmental science & technology*, **42**, .6954-6949
- LIU, Y., XU, J., CAO, Z., FU, R., ZHOU, C., WANG, Z. & XU, X. 2020. Adsorption behavior and mechanism of Pb (II) and complex Cu (II) species by biowaste-derived char with amino functionalization. *Journal of colloid and interface science*, **559**, .225-215
- MORADI, M. 2009. Experimental study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by iron oxide magnetic nanoparticles coated with polyvinyl alcohol. *Isfahan: Isfahan University of Technology*.

- OKATI, N. 2016. Studying the removal process of heavy metals (Ni and Zn) from aqueous solution using orange peel. *Journal of Environmental Science and Technology*, **275**, 182-182.
- OZMEN, M., CAN, K., ARSLAN, G., TOR, A., CENGELGULU, Y. & ERSOZ, M. 2010. Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Desalination*, **254**, 169-162.
- ÖZVERDI, A. & ERDEM, M. 2006. Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of hazardous materials*, **137**, 632-626.
- PALANISAMY, K., DEVABHARATHI, V. & SUNDARAM, N. M. 2013. The utility of magnetic iron oxide nanoparticles stabilized by carrier oils in removal of heavy metals from waste water. *International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences*, **1**, 15-22.
- PANNEERSELVAM, P., MORAD, N. & TAN, K. A. 2011. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, **186**, 168-160.
- SONG, N., WU, X.-L., ZHONG, S., LIN, H. & CHEN, J.-R. 2015. Biocompatible G-Fe₃O₄/CA nanocomposites for the removal of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, **212**, 69-63.
- TAKANLU, L. K., FARZADKIA, M., MAHVI, A. H., ESRAFILY, A. & GOLSHAN, M. 2014. Optimization of adsorption process of cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe₃O₄). *Iranian Journal of Health and Environment*, **171**, 7-184.
- TOOR, M. K. 2011. *Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization*.
- VARADAN, V. K., CHEN, L. & XIE, J. 2008. *Nanomedicine: design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems*, John Wiley & Sons.
- WANG, J., ZHENG, S., SHAO, Y., LIU, J., XU, Z. & ZHU, D. 2010. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of colloid and interface science*, **349**, 299-293.
- WHITE, B. R., STACKHOUSE, B. T. & HOLCOMBE, J. A. 2009. Magnetic γ-Fe₂O₃ nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II). *Journal of hazardous materials*, **161**, 853-848.
- YASUDA, S. 2010. *Studies on Synthesis and Reactions of Aryldicarbonylcyclopentadienyliron*.
- YUAN, P., FAN, M., YANG, D., HE, H., LIU, D., YUAN, A., ZHU, J. & CHEN, T. 2009. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent

chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 166, -821
.829

