

Iron removal from aqueous solution by alumina nanoparticles coated with polyaniline

Hossein Hajizadeh^{1,2*}, Mansour Taheri Anaraki³, Zahra Arab Aboosadi⁴

1- MSc Student of Chemical Engineering, School of Engineering and Materials, Shiraz Islamic Azad University, Fars, Iran

2- MSc Student of Chemical Engineering, School of Engineering and Technology, Fars Research and Science University, Fars, Iran

3- Professor, Department of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Petroleum, University of Shiraz, Fars, Iran

4- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Club of Young Researchers and Scholars of Marvdasht, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

ABSTRACT

Background and Aims: In view of water crisis, effective prevention of water resources contamination is increasingly important. The presence of heavy metals in drinking water at concentrations greater than acceptable limits may result in various adverse health effects. The present study was conducted to evaluate the feasibility of alumina nanoparticles coated with polyaniline for iron removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: The direct synthesis method was used to cover the polyaniline film on alumina nanoparticles. Batch adsorption studies were performed as a function of contact time, temperature, adsorbent mass and pH. The adsorption isotherms at iron concentrations ranging from 10 to 150 mg/L as well as the reaction kinetics were also investigated.

Results: The maximum efficiency of iron removal was found at pH 3, 24 °C and 120 min contact time. The maximum sorption capacity of coated nano-alumina for Fe(II) removal was also found to be 45.66 mg g⁻¹ at 0.1g of adsorbent mass.

Conclusion: Results from this study demonstrated the potential utility of alumina nanoparticles coated with polyaniline showing 83% adsorption ability for iron removal from aqueous solutions.

Key words: Alumina nanoparticles, Polyaniline, Adsorption, Iron ion.

*Corresponding Author:

School of Chemical Engineering and Materials, Shiraz Islamic Azad University, Shiraz, Fars, Iran.

Tel: +9871-52724114

Email: hajizadehossein1361@gmail.com

Received: 27 April 2015

Accepted: 26 June 2015

پوشش نانوذرات آلومینا با پلی آنیلین جهت حذف یون آهن از محلول آبی

حسین حاجی زاده^{۱*}، منصور طاهری انارکی^۳، زهرا عرب ابوسعدی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات فارس، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران
^۳ استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه شیراز، فارس، ایران
^۴ استادیار گروه مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به بحران آب، جلوگیری از آلوده شدن منابع آب بسیار اهمیت دارد. یکی از عوامل آلوده کننده آب، فلزات سنگین است که مقادیر بیش از حد آن باعث ایجاد بیماری‌های مختلف می‌شود. این مقاله جذب یون آهن از محلول آبی توسط نانوذرات آلومینای پوشش داده شده با پلی آنیلین را شرح می‌دهد.

مواد و روش‌ها: از روش سنتز مستقیم جهت پوشش فیلم پلی آنیلین روی نانوذرات آلومینا استفاده شد. برای تعیین فاکتورهای موثر در جذب از سیستم راکتور ناپیوسته استفاده گردید. اثر پارامترهای مختلف مانند زمان، دما، مقدار جاذب و pH در جذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ایزوترم‌های جذب در محدوده غلظت ۱۰-۱۵۰ mg/L یون آهن و معادلات سینتیکی جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: بالاترین کارایی در حذف یون آهن در pH برابر ۳، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، جرم جاذب ۰/۱ گرم و دمای ۲۴ درجه سانتیگراد بدست آمد و ماکزیم ظرفیت جذب برای یون آهن ۴۵/۶۶ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب محاسبه شد.

نتیجه گیری: این مطالعه نشان داد که نانوذرات آلومینای پوشش داده شده با پلی آنیلین با توانایی جذب ۸۳ درصد از محلول ۵۰ ppm یون آهن، جاذب موثری برای حذف یون آهن از محلول‌های آبی است.

کلید واژه‌ها: نانوذره آلومینا، پلی آنیلین، جذب سطحی، یون آهن

*آدرس نویسنده مسئول:

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه آزاد اسلامی شیراز، شیراز، فارس، ایران. تلفن: ۰۷۱-۵۲۷۲۴۱۱۴

Email: hajizadehhossein1361@gmail.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۲/۱۷

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۰۴/۰۵

مقدمه

امروزه بحث‌های زیست محیطی به عنوان یکی از موضوعات اساسی مطرح در هر کشور به حساب می‌آیند. در میان مشکلات محیطی، آلودگی آب به وسیله فلزات سنگین یک مشکل محیطی جدی می‌باشد. فلزات سنگین توسط حیوانات آبرزی و گیاهان و محصولات کشاورزی جذب می‌شوند و از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان می‌شوند. بنابراین، امروزه حذف یونهای فلزات سنگین از آب یک موضوع مهم محسوب می‌شود [۱،۲]. آهن یکی از عناصر فلزی متداولی بوده که در پوسته زمین یافت می‌شود. نفوذ آب از طریق خاک و صخره‌ها می‌تواند مواد معدنی از جمله این عناصر را در خود حل نموده و آنها را به صورت محلول درآورد. لوله‌های آهنی انتقال و توزیع نیز منبع وجود آهن در آب باشند [۳].

فراوانی آهن در پوسته زمین حدود ۶/۲۲ درصد وزنی و در جریانات آب سطحی حدود ۰/۷ mg/L و در آبهای زیر زمینی بین ۰/۱ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده است [۴]. متداولترین شکل آهنی که در ذخایر آب دیده می‌شود، بی‌کربنات آهن دو ظرفیتی می‌باشد. این فلز در فرآیند گندزدایی، ترکیبات کلر را مصرف نموده و باعث افزایش کلر مصرفی می‌شود. حضور آهن در آب در غلظت‌های بالا باعث ایجاد رنگ، مزه فلزی و بوی ناخوشایند در آب می‌شود. آهن نامحلول بر سطوح قابل ته‌نشینی از جمله البسه، ظروف، شیشه‌ها و لوله‌های آب رسوب کرده و رنگ ایجاد شده توسط آهن بر روی البسه و ظروف بوسیله صابون و دترجنت پاک نمی‌شوند و استفاده از سفید کننده‌ها و ترکیبات قلیایی مانند کربنات سدیم اثر رنگ را تشدید می‌کند.

آهن یکی از مواد مغذی اساسی برای حیات موجودات زنده می‌باشد. رشد این باکتریها در دیواره لوله‌های آبرسانی ایجاد لجن سیاه رنگی نموده و باعث خوردگی، گرفتگی و انسداد لوله‌ها و تجهیزات تصفیه آب می‌شود. این مسئله به همراه رسوب آهن در دیواره لوله‌های آبرسانی باعث کاهش فشار و افزایش افت فشار شده در نتیجه هزینه‌های انرژی مانند هزینه‌های پمپاژ آب افزایش می‌یابد و در نهایت انتقال و توزیع آن را مختل می‌سازد [۵]. استاندارد غلظت آهن در منابع آب آشامیدنی ۰/۳ mg/L توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) تعیین گردیده است. استاندارد غلظت آهن در ایران نیز ۰/۳ mg/L است [۶]. در حال حاضر روشهای متنوعی برای کاهش آلودگی‌های آب و خاک وجود دارد که از جمله می‌توان به روشهایی همچون فیلتراسیون، انعقادسازی،

جذب سطحی، اکسیداسیون، تبادل یونی و ترسیب اشاره نمود [۷،۸]. اما بسیاری از این روشها اغلب وقتگیر، دارای بهای بالا و کارایی کم هستند. در سالهای اخیر، روشهای مبتنی بر جذب سطحی به دلیل سادگی، دارا بودن قیمت نسبتاً ارزان و نیز مناسب و مؤثر بودن در حذف یونهای فلزات سنگین از پسابها بیشتر مورد توجه واقع شده است. امروزه استفاده از جاذب‌های جامد کاربرد زیادی دارد.

در این زمینه می‌توان به مطالعه چراغپور و همکاران اشاره کرد که جهت جذب یون آهن (III) از محلول فروشویی اسیدی سنگهای متاسوماتیک ساغند از رزینهای آنیونی استفاده کردند. آنها به این نتیجه دست یافتند که رزین مورد مطالعه با دانه بندی ۴۰۰-۲۰۰ مش بهترین بازیابی (۹۱٪) را در جذب یونهای آهن دارد [۹]. در مطالعه دیگری کومار و همکاران، جذب سطحی یونهای آهن (III) از محلول‌های آبی بوسیله پودر پوست نخود بنگالی را مورد مطالعه قرار دادند [۱۰].

همچنین رادینا و همکاران با بررسی تعادلی و سینتیکی جذب آهن (II) توسط جاذب کیتوسان در دمای ثابت، دریافتند که این جاذب توانایی جذب ۸۶ درصد آهن (II) در غلظت ۱۰ mg/L را دارد [۱۱]. قربانی و همکاران با استفاده از نانو ذرات سیلیکا عاملدار شده با APTES و TMSPDETA جهت جذب یون آهن از محلولهای آبی به این مهم دست یافتند که جاذب TMSPDETA قابلیت جذب کمتری در مقایسه با جاذب APTES به علت موقعیت گروه‌های آمینه دارد [۱۲].

مواد و روش کار

مواد

مواد مورد استفاده عبارتند از: نانوذره آلومینا (نوع گاما با خلوص ۹۹٪ و اندازه ذره ۲۰ نانومتر)، دی کرومات پتاسیم، اسید سولفوریک، مونومر آنیلین، سولفات مضاعف آمونیوم آهن $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ، هیدروکسید آمین هیدروکلرید، هیدروکسید سدیم، کاغذ صافی می‌باشند که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای تمام محلول سازی‌ها از آب مقطر استفاده شد. در این تحقیق از دستگاه جذب اتمی مدل Aurora Al 1200، میکروسکوپ الکترونی روبشی با همکاری پژوهشکده متالورژی رازی تهران، همزن مغناطیسی، pH متر، ترازو مدل Sartorius با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم و سایر لوازم شیشه‌ای آزمایشگاهی مانند بشر، ارلن، بالن بکار گرفته شد.

معادله خطی برای ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب برابر معادلات شماره (۳) و (۴) می باشد [۱۴،۱۵].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{b \times q_{max}} \quad (۳)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (۴)$$

q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب C_e (mg/g) غلظت ماده جذب شدنی در محلول پس از رسیدن به تعادل بر حسب q_{max} (mg/lit) حداکثر غلظت جذب شوند. b ثابت لانگمویر نامیده می‌شود. N و K_f ثابت‌هایی ایزوترم فروندلیچ هستند. n در ایزوترم فروندلیچ را شدت جذب گویند. اگر مقدار $1/n$ برابر صفر باشد، فرآیند برگشت ناپذیر، اگر بین $0-1$ باشد، مطلوب و اگر بزرگتر از یک باشد، نامطلوب است. می‌توان میزان مطلوب یا نامطلوب بودن جذب را در معادله لانگمویر با محاسبه کمیت به نام فاکتور جداسازی R (پارامتر تعادلی) به شرح معادله (۵) مورد بررسی قرار داد [۱۶]:

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C} \quad (۵)$$

C_0 : بزرگترین غلظت اولیه به کار رفته در آزمایش (mg/L)، b : ثابت جذب لانگمویر (mg/L). اگر $R_L > 1$ باشد جذب نامطلوب، $R_L = 1$ باشد، جذب خطی، اگر $R_L > 1$ $0 > R_L$ جذب مطلوب و $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر است. مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش بینی سرعت واکنش جذب برای طراحی مدلسازی فرآیند مفید است. در این بررسی از دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و درجه دوم استفاده شد. مدل سینتیکی شبه درجه اول [۱۷] نزدیکترین مدل مرتبط با سرعت جذب سطحی بر اساس ظرفیت جذب سطحی می‌باشد. در مدل سینتیکی شبه درجه دوم [۱۸] فرض شده که مرحله محدود کننده سرعت، جذب سطحی شیمیایی می باشد که شامل نیروهای کووالانسی در طی اشتراک یا تبادل الکترونها بین زغال سنگ و یونهای فلزی می‌باشد. مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم به ترتیب در معادلات (۶) و (۷) نشان داده شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{t \times K_1}{2.303} \quad (۶)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \times t \quad (۷)$$

q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب در حال تعادل و در زمان t بر حسب (mg/g) می‌باشند. K_1 و K_2 به ترتیب ثابت سرعت معادله سینتیک درجه اول و دوم می‌باشد.

جهت پوشش‌دار کردن نانوذره آلومینا با پلی آنیلین، مقدار ۱/۶ گرم اکسند دیکرومات پتاسیم را به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی H_2SO_4 ۱ مولار اضافه و روی همزن مغناطیسی قرار داده تا محلول یکنواختی بدست آید. سپس ۱۰۰ میلی‌گرم نانوذره آلومینا را به آن اضافه کرده تا بطور یکنواخت در محلول پراکنده شود. پس از اختلاط کامل آلومینا، مقدار ۲ میلی‌لیتر مونومر آنیلین خالص به محلول تزریق شده و به مدت ۵ ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. در لحظه‌ای کوتاه پس از تزریق مونومر، محلول تغییر رنگ داده، سبز رنگ می‌شود و با گذشت زمان رنگ محلول تیره‌تر می‌شود که این تغییر رنگ نشانه تشکیل پلیمر و پیشرفت واکنش است. پلیمر تشکیل شده به وسیله کاغذ صافی واتمن جدا شده و برای از بین بردن ناخالصی‌ها ۳ بار توسط آب مقطر و اسید سولفوریک رقیق (جهت از بین بردن کاتیون‌ها) شستشو داده شده و به مدت ۸ ساعت در آن در دمای $60^\circ C$ خشک می‌شود [۱۳].

روش انجام کار

برای تعیین شکل ذرات، تخلخل و توزیع اندازه ذرات و لایه‌های نانو از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. جهت تعیین مقدار یون آهن بعد از هر مرحله آزمایش، محلول را از کاغذ صافی واتمن عبور داده و میزان یون آهن موجود در محلول عبوری از فیلتر به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. تمامی آزمایشات در دمای $24^\circ C$ درجه سانتیگراد انجام شد. مقدار یون آهن جذب شده در زمان تعادل q_e (میلی‌گرم بر گرم) و درصد جذب یون آهن به ترتیب با استفاده از معادله (۱) و (۲) محاسبه شد.

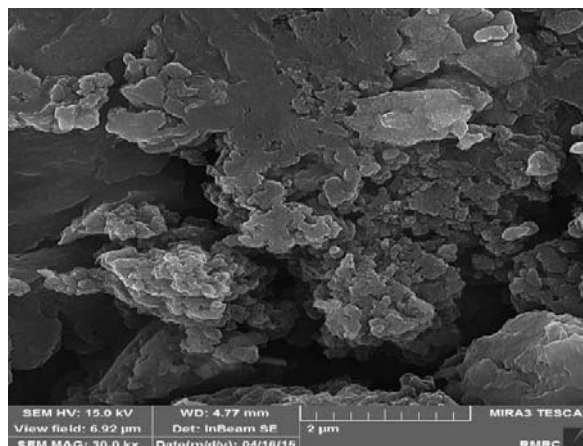
$$q_e = \frac{(C_e - C_0)V}{M} \quad (۱)$$

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (۲)$$

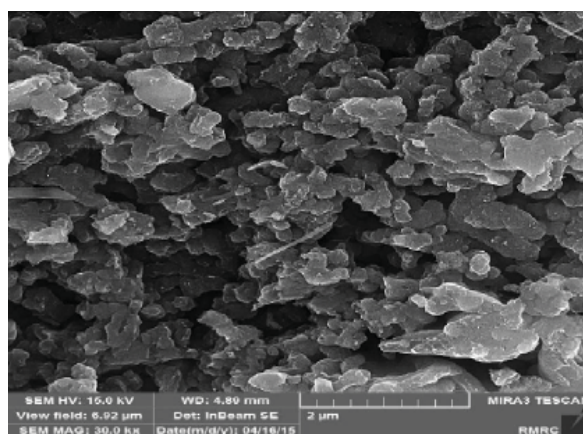
در این رابطه C_i و C_f به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی یون آهن (mg/L)، V حجم محلول (L)، M جرم جاذب (g)، q_e مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg/g) می‌باشد. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل تعیین pH، زمان تماس، دما و مقدار جاذب می‌باشد. ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شوند را تشریح می‌کند. در این مرحله از محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ یون آهن استفاده شد. جهت پی بردن به مدل جذب از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

یافته‌ها:

عکس‌های گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) یا SEM از پلی آنیلین و نانو ذره آلومینا با پوشش پلی آنیلین در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱ - تصویر SEM از پلی آنیلین

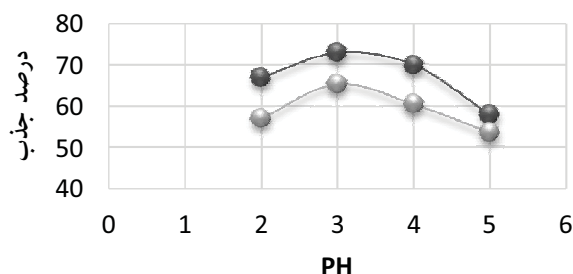


شکل ۲ - تصویر SEM از نانوذره آلومینا با پوشش پلی آنیلین

همانگونه که مشاهده می‌گردد، وجود نقاط روشن در تصویر (۲)، چگونگی به دام افتادن فیزیکی نانوذرات آلومینا در بین شبکه پلی آنیلین و پوشیده شدن نانوذرات با پلی آنیلین نشان داده شده است. جهت اطمینان آزمایشی انجام شد و از دو جاذب پلی آنیلین و نانوالومینا با پوشش پلی آنیلین در شرایط یکسان جهت جذب یون آهن از محلول آبی استفاده گردید که درصد‌های متفاوتی از جذب برای این دو جاذب حاصل شد که می‌تواند دلیلی بر فرار گرفتن ذرات آلومینا در شبکه پلی آنیلین و متفاوت بودن توانایی آن در جذب باشد.

مطالعه اثر pH:

به منظور مطالعه تاثیر pH محلول آبی بر روی کارایی جاذب، ابتدا ۰/۰۵ گرم از دو جاذب نانوذره آلومینا و نانوالومینای پوشش داده شده با پلی آنیلین با ۵۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ۵۰ ppm یون آهن مخلوط شد. سپس بوسیله اسید سولفوریک ۱ مولار و سود ۰/۱ مولار، pH محلول در محدوده‌های متفاوت بین ۲ تا ۵ تنظیم گردید. آزمایش نشان می‌دهد یون آهن در pHهای بالاتر از ۵ تشکیل رسوب داده و ته نشین می‌شود. مخلوط جاذب و یونهای فلزی آهن در pHهای متفاوت به مدت ۹۰ دقیقه در تماس با جاذب همزده شد. نتایج نشان می‌دهد که نانو آلومینای پوشش داده شده با پلی آنیلین جاذب بهتری نسبت به نانوذره آلومینا جهت جذب یون آهن در pH بهینه ۳ می‌باشد. نتایج را در نمودار (۱) مشاهده می‌کنید.

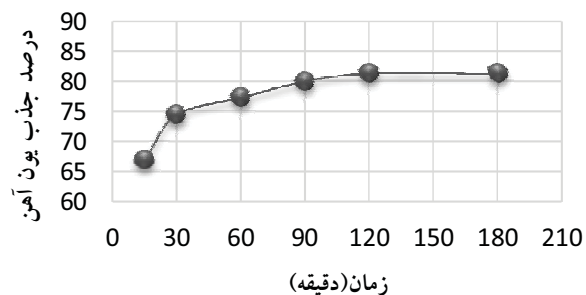


● جاذب آلومینا با پوشش پلیمری ○ جاذب آلومینا

نمودار ۱- اثر تغییرات pH بر درصد جذب یون آهن

تاثیر زمان تماس

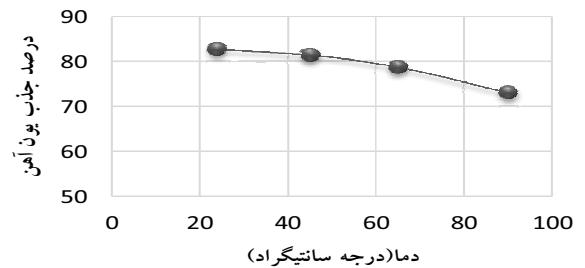
درصد جذب یون فلزی آهن توسط جاذب نانوالومینای پوشش داده شده با پلی آنیلین با تغییر زمان یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی است که در نمودار (۲) مشاهده می‌شود. آزمایش در ۰/۱ گرم جاذب، pH برابر ۳، دما ۲۴ درجه سانتیگراد انجام گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه، درصد جذب یون آهن به بالاترین مقدار خود رسیده و بعد از آن راندمان فرآیند تقریباً به حالت تعادل می‌رسد.



نمودار ۲- تاثیر زمان تماس در جذب یون آهن

تأثیر دما

دما نقش مهمی را در فرآیند جذب سطحی ایفا می‌نماید، زیرا واکنشهای جذب سطحی یک فرآیند گرمازا است. جهت بررسی تأثیر دما، چهار محلول حاوی یون آهن در دماهای ۲۴، ۴۵، ۶۵ و ۹۰ درجه سانتیگراد و pH برابر ۳، در تماس با ۰/۲ گرم جاذب قرار می‌دهیم. نتایج که در نمودار (۳) مشخص شده است، نشان می‌دهد که با افزایش دما درصد جذب کاهش می‌یابد. پس دمای ۲۴ درجه سانتیگراد، مناسب‌ترین دما برای انجام این فرآیند می‌باشد.

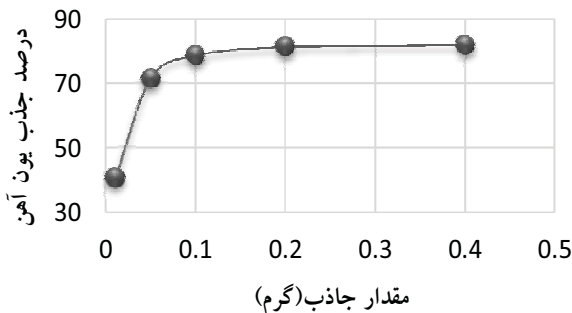


نمودار ۳- اثر دما بر جذب یون آهن

تعیین مقدار جاذب

با توجه به نمودار (۴) با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ گرم تا ۰/۱ گرم، افزایش قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود اما از ۰/۱ تا ۰/۴ گرم درصد جذب یون آهن بسیار کمتر است.

بنابراین جهت جلوگیری از مصرف بی‌رویه جاذب و جلوگیری از کاهش ظرفیت جذب (مقدار جذب شده به ازای واحد جرم جاذب)، مقدار بهینه جاذب ۰/۱ گرم در نظر گرفته شد.



نمودار ۴- تعیین مقدار جاذب بهینه

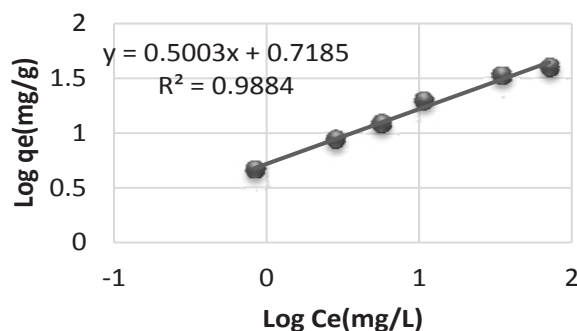
ایزوترم جذب

اطلاعات جذب با دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر بررسی شد. پارامترهای تئوری در جدول (۱) و نمودارهای (۵) و (۶) آورده شده است. برای هر جاذب، آن مدلی انتخاب می‌شود که نتایج حاصله با معادله آن مدل برازش بیشتری داشته باشند یعنی ضریب همبستگی (R_2) برای آن مدل به یک نزدیکتر باشد.

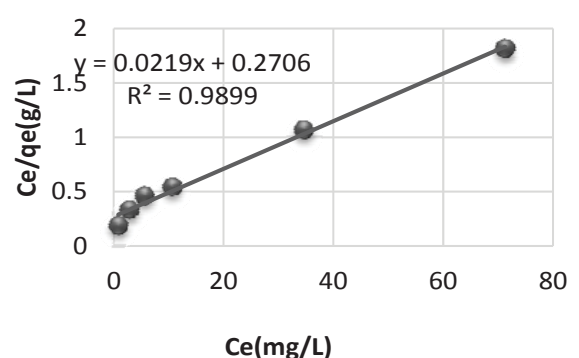
جدول ۱- ضرایب پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر			نوع جاذب
K_f (mg/g)	$1/n$	R^2	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R_L	
۵/۲۳	۰/۵	۰/۹۸۸	۴۵/۶۶	۰/۰۸۱	۰/۰۷۶	۰/۹۸۹

نانوذره آلومینا با پوشش پلی‌آنیلین



نمودار ۶: ایزوترم فروندلیچ برای جذب یون آهن

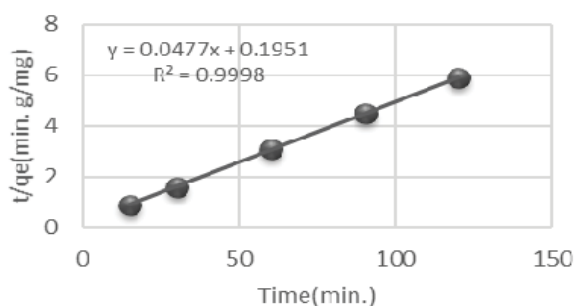


نمودار ۵- ایزوترم لانگمویر برای جذب یون آهن

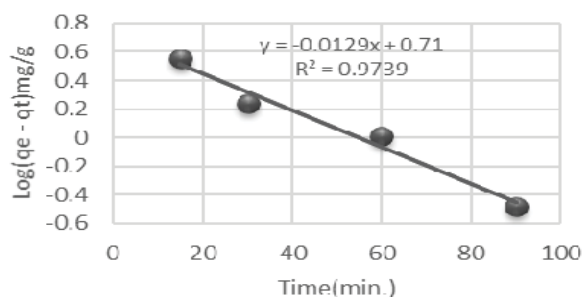
غلظت ثابت ۵۰ ppm یون آهن، دمای ۲۴ درجه سانتیگراد و مقدار جاذب ۰/۱ گرم در زمان‌های متفاوت (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) ارائه شده است.

سینتیک واکنش

مقادیر بدست آمده برای معادلات سینتیکی درجه اول و درجه دوم در نمودار ۷ و ۸ و ثوابت آنها در جدول ۲ در شرایط



نمودار ۸- معادله سینتیکی درجه دوم



نمودار ۷- معادله سینتیکی درجه اول

جدول ۲- ثابت معادلات سینتیکی

مدل سینتیکی درجه اول		مدل سینتیکی درجه دوم	
K_1 (mg/g.min)	R^2	K_2 (g/mg.min)	R^2
۰/۰۲۹۷	۰/۹۷۳	۰/۰۱۱۶	۰/۹۹۹

چنین رفتاری در زمانهای تماس بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌گردد. پس از این زمان، تعادلی بین یونهای فلزی جذب شده توسط فاز جامد (جاذب) و محلول در تماس با آن ایجاد می‌گردد و قرار دادن جاذب شونده در تماس با جاذب پس از زمان تعادل، تاثیر چندانی بر مقدار جذب نخواهد داشت. در مطالعه‌ای که توسط ریاحی سامانی و همکاران انجام شد، مدت زمان بهینه جهت جذب کروم بوسیله پلی آنیلین، ۳۰ دقیقه محاسبه شد [۲۱]. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که با افزایش دما، جذب به میزان جزئی کاهش یافته است. این امر بدان معنی است که فرایند جذب یک فرایند گرمازا است. موقعی که با افزایش دما فرایند جذب کاهش زیادی داشته باشد در این حالت معمولاً جذب فیزیکی رخ داده است. اما نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، مقدار جذب کاهش چندانی نداشته است، پس جذب نمی‌تواند یک جذب فیزیکی باشد [۲۲]. همچنین کاهش در پدیده جذب ممکن است بخاطر این واقعیت باشد که در دماهای بالاتر مولکولها با سرعت بیشتری حرکت می‌کنند و در نتیجه زمان کمتری برای تعامل بین مکانهای فعال جاذب و مولکولهای جذب شونده وجود دارد. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل، مقدار بهینه جاذب برای حذف یون آهن، ۰/۱ گرم تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون آهن نیز بیشتر می‌شود. این به آن علت است که با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاههای جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، لذا کارایی جذب بیشتر می‌شود. در آزمایشی که توسط شکوهی و همکاران جهت حذف آهن انجام گرفت مقدار جاذب ۰/۸ گرم تعیین شد [۲۳].

بحث

همان طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، افزایش مقدار جذب برای یون آهن با افزایش pH از ۲ به ۳ مشاهده می‌شود. این امر را می‌توان بر اساس بار سطح جاذب و درصد یونهای هیدرونیوم در محلول بیان کرد. به عبارت دیگر در pHهای پایتتر از ۳، غلظت یونهای H^+ در محیط زیاد است. در نتیجه سطح جاذب دارای بار مثبت است. رقابت بین یونهای H^+ و یونهای فلزی در جذب بر روی سطح جاذب از یک طرف و نیروی دافعه ایجاد شده بین یونهای فلزی و ذرات جاذب دارای بار مثبت از سویی دیگر، باعث کاهش جذب توسط جاذب می‌گردد. کاهش مقدار جذب در pHهای بالاتر از ۳، احتمالاً به علت افزایش یونهای OH^- در محیط و همچنین تشکیل کمپلکس با یون آهن (مانند هیدروکسید آهن $[Fe(OH)_2]$) و رسوب آن می‌باشد. رسوب دهی نقش بسزایی در حذف یونهای آهن در بازه قلیایی ایفا می‌کند. از سوی دیگر، احتمال رسوب دهی هیدروکسیدهای فلزی در حفرات و فضاهای اطراف ذرات بسیار کم است زیرا فرایند جذب از لحاظ سینتیکی سریعتر از فرایند رسوبدهی است [۱۹]. در مطالعه‌ای که توسط زوارموسوی و همکارش در جهت جذب یون آهن انجام گرفت نیز مشخص شد که در pH برابر ۴ بالاترین درصد جذب صورت می‌گیرد [۲۰]. طبیعتاً با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش فرصت و شانس برخورد یونهای فلزی با ذرات جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد. لذا وقتی که زمان تماس بین جاذب و محلولهای حاوی یونهای فلزی افزایش یابد، میزان جذب یونهای فلزی بوسیله جاذب بیشتر می‌شود.

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی حاکی از آن است که جذب یون آهن توسط نانوالومینای پوشش داده شده با پلی آنیلین با تقریب قابل قبولی از ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند. در جدول ۱ ثوابت هم دماهای لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب مورد مطالعه آمده است. پارامتر تعادل (R_L) چون در محدوده ۰-۱ قرار دارد، نشان از مطلوب بودن جذب می‌باشد. در بررسی دیگری نیز میزان $1/n$ با توجه به نتایج جدول (۱)، در محدوده ۰-۱ قرار دارد. بنابراین حکایت از جذبی بهتر و تشکیل پیوندی تقریباً قوی بین جاذب و مولکول جذب شده دارد. هرچه ثابت b یا میل به جذب بزرگتر باشد، سطح بیشتری با مولکولهای جذب شونده پوشیده می‌شود و این امر نتیجه‌ای از میل قویتر مولکولهای جذب شونده به سمت سطح است. ثابت b در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد مقدار 0.081 mg/L محاسبه شده است. در مطالعه‌ای که توسط زوار موسوی و همکاران [۲۰] جهت حذف یون آهن از پساب صنعتی بوسیله ضایعات روده گوسفند انجام شد. مقدار $b=0.032 \text{ (mg/L)}$ محاسبه شده که در مقایسه با جاذب مورد مطالعه این پژوهش، تمایل کمتری به جذب یون آهن دارد. نتایج مطالعه سینتیک جذب نشان می‌دهد که مدل سینتیکی درجه دوم با ضریب همبستگی بالاتر معتبرتر می‌باشد، پس می‌توان گفت که مرحله محدودکننده سرعت، جذب سطحی شیمیایی می‌باشد که شامل نیروهای کووالانسی در طی اشتراک یا تبادل الکترونها بین جاذب و یون فلزی می‌باشد.

استفاده از جاذب مورد مطالعه به منظور تصفیه پساب:

از جاذب مورد مطالعه برای تصفیه فلزات سنگین در پساب‌های

نتیجه گیری

نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که آلومینای نانو ساختار با پوشش پلیمری جاذب مناسبتری نسبت به نانوذره آلومینا می‌باشد. می‌توان با استفاده از این جاذب، یون آهن را در pH برابر ۳، دمای محیط (محدوده ۲۴ تا ۴۵)، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۱ گرم، با بازده بالایی از محلولهای آبی حذف کرد. بررسی ایزوترمهای جذب نشان می‌دهد که جذب یون آهن توسط جاذب مورد مطالعه با تقریب قابل قبولی از ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کند. بررسی معادلات سینتیکی حکایت از وجود جذب سطحی شیمیایی و تشکیل پیوندی قوی بین جاذب و مولکول جذب شده دارد. همچنین حداکثر ظرفیت جذب جاذب (مقدار ماده جذب شده به مقدار جاذب)، $45/66$ (میلیگرم/گرم) گزارش شد که نشان از ظرفیت بالای جاذب مورد مطالعه می‌باشد.

تشکر و قدر دانی

از مسئولان آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی لامرد و همچنین از همکاری مسئولان محترم آزمایشگاه تجزیه دستگاهی دانشگاه آزاد اسلامی شیراز که شرایطی مناسب جهت انجام دقیق تحقیقات فراهم آوردند، قدردانی می‌شود.

REFERENCES

1. Fiej A, Pyrzyńska K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* 2007;58(1):49-52.
2. Hsieh S-H, Horng J-J. Adsorption behavior of heavy metal ions by carbon nanotubes grown on micro-sized Al₂O₃ particles. *Journal of University of Science and Technology Beijing* 2007;14(1):77-84.
3. Kerlekopoulou A, Vayenas D. Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters. *Desalination*. 2007;210(1):225-35.
4. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
5. WHO. *Guidelines for drinking-water quality*. 3rd ed. Geneva: World Health Organization 2004.
6. ISIRI. *Drinking water- Physical and chemical specifications*. 5th ed. Tehran: Institute of Standards and Industrial Research of Iran 2009 (In Persian).
7. Yang H, Xu R, Xue X, Li F, Li G. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials* 2008;152(2):690-98.
8. Saboyainsta LV, Maubois J-L. Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. *Le Lait*. 2000;80(6):541-53.
9. Cheraghpour S, Alamdari Milani S, Salari M, Kiaee M. Separation of Fe (III) ions from acidic leach liquor of Metasummatite Saghand Ore by anion exchange resins. *Journal of Nuclear Science And Technology* 2008;3(45):28-32 (In Persian).
10. Kumar PS, Gayathri R, Arunkumar RP. Adsorption of Fe (III) ions from aqueous solution by Bengal Gram Husk powder: equilibrium isotherms and kinetic approach. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 2010;9(6):1047-58.
11. Radnia H, Ghoreishi AA, Nagafpoor GH. Assessment of balance and synthetic Fe(II) by absorbent chitosan at constant temperature. *Proceedings of 1st Conference of Refining Technology on Environment* 2011 May 26-27; Tehran, Iran (In Persian).
12. Gorbani M, Ramezani N, and Baghbani SM. The use of porous silica nanoparticles modified amino acids to remove heavy metals from industrial effluents. *Proceedings of 4th Conference on Water, Waste and Wastewater In the Oil and Energy Industry* 2014 Jan. 16-18; Tehran, Iran (In Persian).
13. Huang K, Zhang Y, Long Y, Yuan J, Han D, Wang Z, et al. Preparation of highly conductive, self-assembled gold/polyaniline nanocables and polyaniline nanotubes. *Chemistry-A European Journal* 2006;12(20):5314-19.
14. Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials* 2009;165(1):279-84.
15. Siddique M, Farooq R, Khalid A, Farooq A, Mahmood Q, Farooq U, et al. Thermal-pressure-mediated hydrolysis of Reactive Blue 19 dye. *Journal of Hazardous Materials* 2009;172(2):1007-12.
16. Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V, Onyango MS. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers. *Chemical Engineering Journal* 2012;181:323-33.
17. Mellah A, Chegrouche S, Barkat M. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006;296(2):434-41.

18. Ho Y-S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 1998;70(2):115-24.
19. Bahrami M, Boroomandnasab S, Kashkooli HA, Farrokhan Firoozi A, Babaei AA. Synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) and its efficiency in cadmium removal from aqueous solutions. *Water and Wastewater* 2013;24:54-62 (In Persian).
20. Zavar Mousavi SH, Arjmandi A. Removal of heavy metals from industrial wastewater by Sheep Gut Waste. *Water and Wastewater* 2010;21(1):63-68 (In Persian).
21. Riahi Samani M, Borghei SM, Ouladi A, Chaichi MJ. Adsorption of chromium from aqueous solutions using polyaniline. *Water and Wastewater* 2011;22(3):2-9 (In Persian).
22. Çolak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* 2009;150(1):122-30.
23. Shekoochi R, Saghi MH, Ghaffari HR. The use of biomass of municipal wastewater refinery to iron removal from aqueous solutions with bio technology absorption. *Proceedings of 2nd The National Conference on Water and Wastewater (Operational approach)*. 2008 Apr. 2-3; Tehran, Iran (In Persian).