

سنتز و به کارگیری نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$ به عنوان جاذبی مؤثر در حذف

استایرن از پساب: بهینه سازی و مدلسازی فرآیند

علی جلالی فر^۱، وحید زارع شاه آبادی^۲، سهیل سیاحی^{۳*}

^۱بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

^۲بخش شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۹/۰۲ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۱

چکیده

در این مطالعه، نانوکامپوزیت مغناطیسی پوشش داده شده با پلی آنیلین $Fe_3O_4/PANIL$ سنتز و برای حذف استایرن از فاضلاب‌های صنعتی استفاده شد. شناسایی جاذب با استفاده از آنالیزهای $FT-IR$ ، $EDAX$ ، VSM ، XRD و SEM انجام شد. روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی پارامترهای مهم بکار گرفته شدند. از آنالیز واریانس ($ANOVA$) برای ارزیابی مدل تجربی بدست آمده، استفاده شد. مدل پیشنهادی از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار و ضعف برازش مدل پیشنهادی در این سطح اطمینان بی‌معنی ($p=0/۸۰۴$) بود. مجذور ضریب همبستگی مدل (R^2) برابر ۰/۹۹ محاسبه شد. براساس این مدل، راندمان حذف استایرن تابع pH زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه استایرن بود. شرایط بهینه برای حذف استایرن به شرح زیر بود: زمان تماس ۵ دقیقه، pH ۶، غلظت اولیه استایرن ۴۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۸ g.

کلمات کلیدی: استایرن، نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4/PANIL$ ، RSM.CCD.

۱- مقدمه

تخلیه بیش از حد پساب صنایع پتروشیمی و پلیمری به محیط‌های آبی به مشکل بسیار بزرگ محیط زیستی تبدیل شده است. ورود ترکیبات سمی به محیط زیست سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و همچنین باعث آلودگی خاک و هوا می‌شود و مشکلات اکولوژیکی جدی را به دنبال دارد [۱]. استایرن به‌عنوان ماده جهش‌زا و سرطان‌زا شناخته شده و در لیست مواد خطرناک ارائه شده از سوی سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱، استایرن در رتبه ۱۸۹ قرار گرفته است [۲]. بنابراین حذف استایرن از آب و پساب خروجی صنایع بسیار با اهمیت است. تکنولوژی‌های بسیار زیادی از جمله ترسیب شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، استخراج یونی و جذب به منظور حذف استایرن از محلول‌های آبی مختلف استفاده می‌شود [۳]. روش جذب به دلیل سادگی، کم هزینه بودن، عدم حساسیت به مواد سمی و نیز مناسب و مؤثر بودن در حذف آلاینده‌های آروماتیک از پساب‌ها بیشتر مورد توجه واقع شده است [۴].

* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر

sayyahi.soheil@gmail.com

^۱ US Environmental Protection Agency (USEPA)

از جمله مزایای نانوذرات مغناطیسی می‌توان به ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی، نسبت مساحت سطح به حجم بالا، تولید پسماند ثانویه کمتر، جداسازی آسان به‌دلیل خواص مغناطیسی آن‌ها و بازیابی راحت‌تر مواد جاذب اشاره کرد [۵]. سنتر نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی با به‌کارگیری گروه‌های عاملی بر سطح آن‌ها راندمان بالایی برای حذف مقدار زیادی از آلاینده‌های آلی و غیرآلی از جمله فلزات سنگین را ممکن می‌سازد [۶]. عملکرد گروه‌های عاملی همانند آمین، ثابت نگه داشتن یا مهار کردن مولکول‌های آلی اطراف هسته است. همچنین باعث پخش شدن راحت‌تر نانوذرات در محلول و جلوگیری از هم‌آوری آن‌ها می‌شوند. گروه‌های آمینی فعال در سطح ذرات به دلیل بار منفی گروه‌های NH₂ قادر خواهند بود مولکول‌های زیستی، داروها و فلزات را به راحتی جذب کنند [۵]. نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده با اندازه‌های بسیار ریز، قابلیت جداسازی از محیط‌های آبی را به‌وسیله یک آهنربای خارجی به مدت زمان اندک دارند [۷]. هدف این مطالعه بررسی عملکرد نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANI در جذب استایرن و بهینه‌سازی متغیرهای تأثیرگذار بر فرآیند حذف استایرن با استفاده از روش سطح پاسخ^۱ است. روش‌های سطح پاسخ، کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه فاکتورها می‌باشد و نشان دهنده چگونگی تأثیر فاکتورها (در دامنه مورد مطالعه) بر نتایج آزمایش‌ها است. علاوه بر این اثر متقابل فاکتورها را نیز در بر می‌گیرد [۸]. برای رسیدن به این هدف نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANI سنتر شد. سپس تأثیر پارامترهای زمان تماس، pH، غلظت اولیه استایرن و مقدار جاذب بر روی حذف استایرن در شرایط مختلف و با به‌کارگیری روش سطح پاسخ بررسی و متغیرهای بهینه انتخاب شدند. در این بررسی، طراحی ترکیب مرکزی^۲ (CCD) در بهبود حذف استایرن توسط جاذب نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANI مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین تعدادی آزمایش تکمیلی با شرایط بهینه طراحی شده توسط نرم افزار جهت بررسی سینتیک و ایزوترم انجام شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های آنالیز

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند و بدون هیچ نوع خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای جداسازی جاذب از محلول نیز از یک آهن‌ربا (مگنت) با شدت مغناطیسی ۱ تسلا استفاده شد.

۲-۲- سنتر نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL

در مرحله اول محلول ۱۰۰ mL شامل کلرید آهن (FeCl₃) ۰/۲۵ M و اسیدکلریدریک (HCl) ۰/۰۲ M تهیه و ۰/۹۸ mL آنیلین به آن افزوده شد. در مرحله دوم ۱ g اکسید آهن (Fe₃O₄) در محلول به‌دست آمده از مرحله اول اضافه گردید. در نهایت محلول حاصل به مدت ۱۰ ساعت در حمام یخ به صورت مکانیکی هم زده شد. در مرحله سوم ۲ g آمونیوم پرسولفات

¹ Response surface modeling

² Central Composite Design

در ۱۰ mL آب مقطر حل کرده و در حمام آب یخ گذاشته تا دمای آن کاهش یابد. در مرحله چهارم محلول به دست آمده از مرحله سوم را به صورت قطره قطره‌ای به محلول مرحله دوم افزوده می‌شود. در نهایت محلول حاصل شده را به مدت ۱۲ ساعت بر روی همزن مکانیکی (۲۵۰ rpm) هم زده شد. در مرحله پنجم نمونه به دست آمده در چندین نوبت با آب مقطر و اتانول شستشو داده و این روند تا زمانی که نمونه‌ها بی‌رنگ شوند، ادامه داده شد. در مرحله ششم نمونه‌های به دست آمده درون آون تحت خلاء در دمای ۷۰ °C به مدت ۶۰ دقیقه خشک شدند [۹]. همچنین به منظور شناسایی جاذب آنالیزهای VSM، SEM و FT-IR، XRD، EDAX انجام شد.

۲-۳- طراحی آزمایش‌ها

بکارگیری طراحی آزمایش در یک فرآیند جذب می‌تواند نوسانات فرآیند، زمان آزمایش و در کل هزینه را با بهبود بخشیدن خروجی فرآیند کاهش دهد. طراحی مرکب مرکزی CCD به طور وسیعی برای برآزش مدل درجه دوم استفاده شده است و نیازمند حداقل مقدار آزمایش‌ها انجام شده است. مقدار کل آزمایش‌ها انجام شده در این نوع طراحی به طور معمول به صورت مجموعه‌ای از 2^n ، $2n$ آزمایش محوری و n_c آزمایش مرکزی است $(2^n + 2n + n_c)$. n تعداد متغیرهای مستقل فرآیند است. فرمول‌های تجربی ارتباط بین کارایی حذف آلاینده و متغیرهای مستقل را مشخص می‌کند. معادله درجه دو استفاده شده در این روش به صورت معادله (۱) مشخص می‌شود.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad i \neq j \quad (1)$$

در معادله ۱، Y پاسخ پیش بینی شده، X_i و X_j متغیرهای مستقل کد شده، k تعداد متغیرهای مستقل، ε باقیمانده‌های مدل (اختلاف بین مقادیر مشاهده‌ای و برآورده شده مدل) و β_0 ، β_i ، β_{ii} ، β_{ij} نیز به ترتیب نشان دهنده اثر عرض از مبدأ، اثر توابع خطی، درجه دوم و برهمکنش بین متغیرها است [۱۰].

۲-۴- آزمایش‌های جذب استایرن با جاذب نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL

در این پژوهش نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL در آزمایشگاه تهیه شد و برای حذف استایرن مورد استفاده قرار گرفت. تمامی آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. محلول اولیه با غلظت ۵۰۰ ppm استایرن درون بالن ژوژه تهیه و با رقیق سازی آن غلظت‌های اولیه (۷۰-۱۰ ppm) حاصل شد. کلیه‌ی آزمایش‌های جذب با اضافه نمودن ۱۰ mL از محلول حاوی استایرن درون ارلن ۱۰۰ mL در حمام التراسونیک صورت گرفت. در این پژوهش شرایط و فاکتورهای مختلف مؤثر بر فرآیند از قبیل غلظت اولیه استایرن (۷۰-۱۰ ppm)، pH (۱۰-۲)، مقدار جاذب (۰/۱۵-۰/۰۱ g) و زمان تماس (۹-۱ min) مورد بررسی قرار گرفت. جاذب با استفاده از آهن ربای خارجی جدا و بخش صاف شده محلول برای تعیین غلظت باقی‌مانده استایرن

وارد دستگاه اسپکتروفتومتری شد. نمونه حاصل شده در دستگاه طیف سنجی اسپکتروفتومتری، در طول موج ۱۹۰-۵۰۰ nm مورد بررسی قرار گرفت. در پایان هر آزمایش درصد حذف استایرن ($\%R_e$) و ظرفیت جذب سطحی جاذب نانو کامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$ از طریق روابط (۲) و (۳) محاسبه گردید.

$$\%R_e = \frac{C_{res}}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times v \quad (3)$$

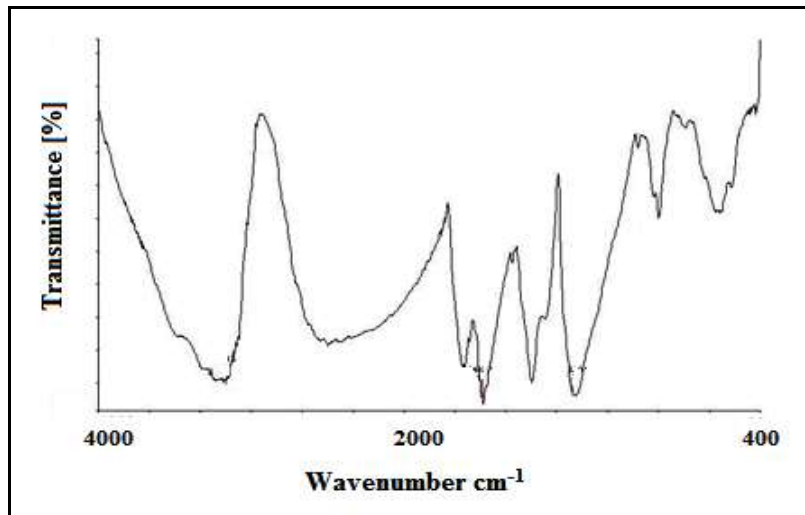
در معادله (۲) و (۳)، C_e, C_0 ($mg.l^{-1}$)، به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی پساب سنتزی، R_e درصد جداسازی، m (g) جرم جاذب و V (lit) حجم پساب و q_t ($mg.g^{-1}$) ظرفیت جذب جاذب می‌باشد [۱۱].

۳- بحث و نتیجه‌گیری

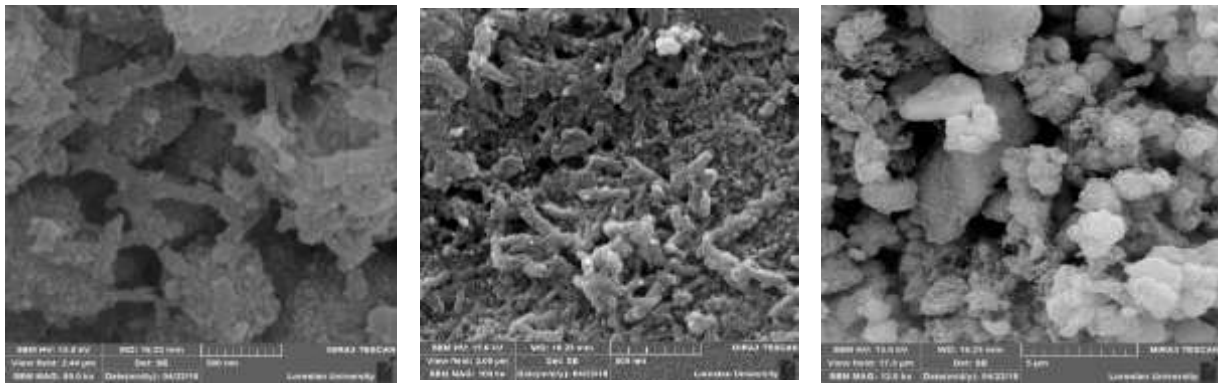
۳-۱- خصوصیات جاذب نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$ تولید شده

آنالیز FTIR به منظور تأیید عامل‌دار شدن سطح نانوذرات مگنتیت با پلی آنیلین، در محدوده‌ی طول موج cm^{-1} ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ انجام شد. در شکل (۱)، پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۳۴۲۵ به پیوند کششی OH- نسبت داده می‌شود، که دلیل آن جذب OH^- توسط نانوذرات اکسید آهن است. پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۵۶۶ به پیوند ارتعاشی Fe-O در Fe_3O_4 نسبت داده می‌شود [۱۲]. همچنین جذب‌های cm^{-1} ۲۹۱۷ و cm^{-1} ۱۱۳۲ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی H-O-H آب (رطوبت) جذب سطحی روی نمونه است. همچنین ارتعاش خمشی Fe-O در cm^{-1} ۵۶۰ و ارتعاش کششی پیوند OH در cm^{-1} ۱۵۱۹ ظاهر شده‌اند. علاوه بر پیک‌های در عدد موج cm^{-1} ۱۴۹۵ و cm^{-1} ۱۳۷۳ که به ترتیب مربوط به حلقه آروماتیک و پوشش آنیلین هستند.

شکل‌های (۲-الف)، (۲-ب) و (۲-ج) به ترتیب تصویرهای SEM نانوذرات Fe_3O_4 ، آنیلین و جاذب نانوکامپوزیت را نشان می‌دهند.



شکل (۱): طیف FT-IR نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$



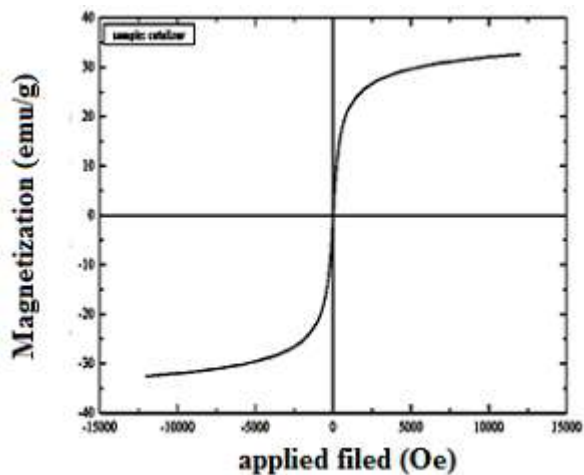
(ج)

(ب)

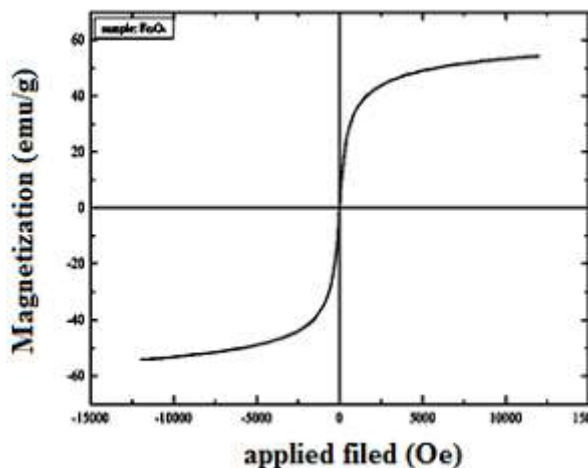
(الف)

شکل (۲): الف؛ تصویر SEM گرفته شده از Fe_3O_4 ، ب؛ تصویر SEM گرفته شده از آنیلین، ج؛ تصویر SEM گرفته شده از جاذب نانوکامپوزیت

تغییرات خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$ با تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای محیط به ترتیب در شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) نشان داده شده است. اشباع شدگی مغناطیس برای نانوذرات Fe_3O_4 برابر با 50 emu.g^{-1} و برای جاذب نانو کامپوزیت 30 emu.g^{-1} است. ویژگی مغناطیسی جاذب نانوکامپوزیت امکان جداسازی آن را از محلول با استفاده از آهن‌ربا فراهم می‌کند. کاهش مغناطیسی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$ به دست آمده به دلیل وجود پوشش غیرمغناطیسی لایه پلیمری می‌باشد. به طور کلی، قرار گرفتن پوشش پلی آنیلین در اطراف نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) سبب کاهش خواص مغناطیسی می‌شود. علاوه بر مورد ذکر شده یکی دیگر از دلایل کاهش خاصیت مغناطیسی نانوذرات پوشش داده شده یا عامل دار شده می‌تواند مربوط به کاهش اندازه ذرات در اثر تنش و فشار عامل پوشش و محدود کردن رشد نانوذرات باشد که این می‌تواند در کل به کاهش خاصیت مغناطیسی منجر شود [۱۳].



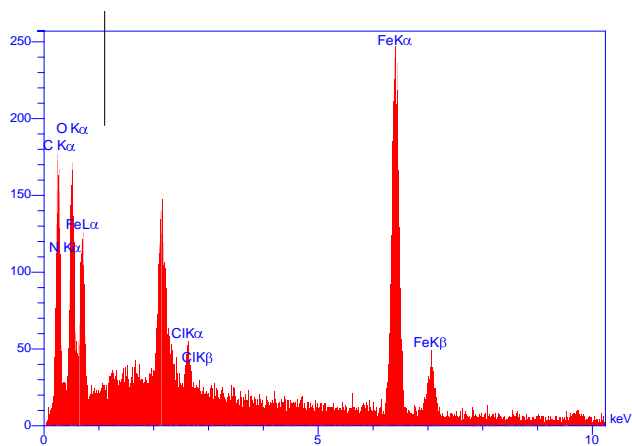
(ب)



(الف)

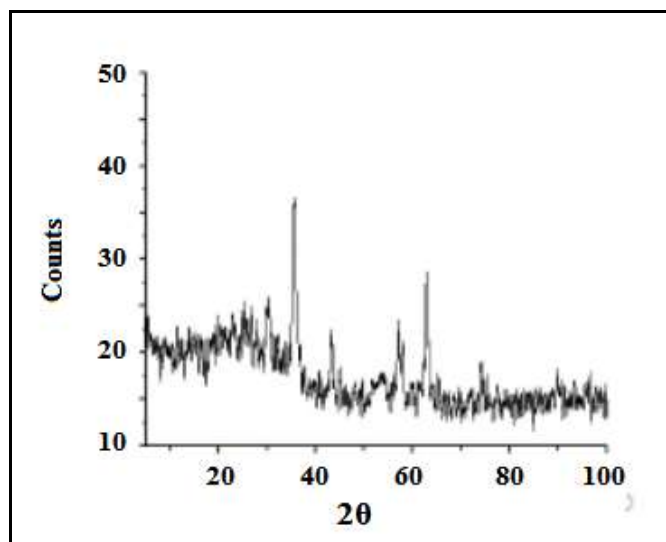
شکل (۳): الف؛ تصویر VSM Fe₃O₄، ب؛ تصویر VSM نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL

به منظور تأیید وجود عناصر مورد نظر آنالیز EDX بر روی نمونه نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL انجام گرفت (شکل (۴)). با توجه به نتایج وجود کربن، آهن، اکسیژن و نیتروژن در نمونه تأیید شد..



Elt	W%
C	35.93
N	13.96
O	34.47
Cl	0.54
Fe	15.10
	100.00

شکل (۴): EDX نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL



شکل (۵): الگوی XRD کامپوزیت $Fe_3O_4/PANIL$

همچنین ساختار بلوری $Fe_3O_4/PANIL$ در محدوده 2θ بین $10^\circ-100^\circ$ درجه بررسی شد. در الگوی XRD پیک هایی در $35/52^\circ$ ، $43/20^\circ$ ، $(43/4^\circ)$ ، $57/37^\circ$ ، $(57/5^\circ)$ و $62/8^\circ$ و $(63/1^\circ)$ درجه مشاهده شد که انطباق مناسبی با الگوی نمونه استاندارد Fe_3O_4 دارد (JCPDS no. 19-0629 اعداد داخل پرانتز) [۱۴].

۳-۲- آنالیزهای آماری

از نرم افزار Excel 2013 و Mini Tab برای انجام محاسبات و آنالیزهای رگرسیونی و تحلیل نمودارهای مربوط به داده‌های آزمایشگاهی استفاده گردید. آنالیزهای آماری به وسیله روش RSM به منظور مشخص کردن مدل رگرسیونی فرآیند جذب استفاده شده است. مدل تجربی نهایی به دست آمده از داده‌های آزمایش با مشخص کردن ارتباط بین کارایی حذف آلاینده (پاسخ) و متغیرهای مستقل به صورت رابطه (۴) است.

$$A_{303} = 0.5428 - 0.3351pH + 0.1756S - 0.0529pH * Ads - 0.1083pH * S - 0.0486Ads * S + 0.0434S^2 \quad (4)$$

در جدول (۱)، محدوده‌ها و سطوح متغیرهای مستقل مربوط به آزمایش‌ها نشان داده شده است. در این نوع طراحی به منظور بررسی اثرات چهار فاکتور زمان تماس، غلظت اولیه استایرن، pH و مقدار جاذب از روش طراحی آزمایش بر مبنای RSM استفاده می‌شود و مقادیر مربوط به آزمایش‌ها در جدول (۲) آمده است.

جدول (۱): متغیرهای مستقل که داده شده با استفاده از طراحی RSM

کد	-۲	-۱	۰	۱	۲
غلظت استایرن ورودی ($mg.L^{-1}$)	۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰
زمان تماس (min)	۱	۳	۵	۷	۹

pH	۲	۴	۶	۸	۱۰
مقدار جاذب (g)	۰/۰۱	۰/۰۴۵	۰/۰۸	۰/۱۱۵	۰/۱۵

با توجه به جدول‌های شماره (۲) و (۳) و معادله (۴) جذب بهینه برای استایرن حاصل گردید. در این جا ضریب همبستگی R^2 هر چه به یک نزدیکتر باشد صحت مدل را در پیش‌بینی مقادیر نشان می‌دهد. با توجه به اینکه $R^2=۰/۹۶$ به‌دست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که مدل دارای صحت بالایی در پیش‌بینی مقادیر دارد.

جدول (۲): آزمایش‌ها و درصد حذف برای هر آزمایش با استفاده از CCD

شماره آزمایش	pH	مقدار جاذب (g)	زمان تماس (min)	غلظت استایرن ورودی (mg.L ⁻¹)	راندمان جداسازی
۱	۴	۰/۰۴۵	۳	۵۵	۶۴/۸۱
۲	۴	۰/۱۱۵	۷	۲۵	۳۷/۶۱
۳	۶	۰/۰۸	۵	۷۰	۶۸/۸۹
۴	۸	۰/۱۱۵	۷	۲۵	۹۸/۳۶
۵	۶	۰/۰۸	۵	۱۰	۵۸/۳۳
۶	۸	۰/۱۱۵	۳	۲۵	۹۳/۱۷
۷	۸	۰/۱۱۵	۷	۵۵	۹۵/۱۴
۸	۶	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۹/۲۵
۹	۴	۰/۰۴۵	۳	۲۵	۶۴/۹۵
۱۰	۱۰	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۹
۱۱	۶	۰/۰۸	۹	۴۰	۴۱
۱۲	۶	۰/۰۸	۱	۴۰	۸۰/۲۴
۱۳	۴	۰/۰۴۵	۷	۲۵	۵۸/۸۰
۱۴	۴	۰/۰۴۵	۷	۵۵	۴۸/۶۶
۱۵	۴	۰/۱۱۵	۳	۵۵	۵۴/۵۸
۱۶	۴	۰/۱۱۵	۷	۵۵	۵۸/۲۹
۱۷	۴	۰/۱۱۵	۳	۲۵	۴۷/۵۵
۱۸	۲	۰/۰۸	۵	۴۰	۳۸/۵۹
۱۹	۶	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۵/۵۷
۲۰	۶	۰/۱۵	۵	۴۰	۷۲/۸۲
۲۱	۶	۰/۰۱	۵	۴۰	۷۱/۷۲
۲۲	۸	۰/۰۴۵	۷	۲۵	۹۲/۷۴
۲۳	۶	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۸/۴۳
۲۴	۸	۰/۱۱۵	۳	۵۵	۹۹/۲۹
۲۵	۶	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۸/۹۲
۲۶	۸	۰/۰۴۵	۷	۵۵	۹۰/۹۸
۲۷	۶	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۸/۹۲
۲۸	۶	۰/۰۸	۵	۴۰	۷۸/۹۲

۲۹	۸	۰/۰۴۵	۳	۲۵	۹۷/۱۳
۳۰	۸	۰/۰۴۵	۳	۵۵	۸۸/۵۴
۳۱	۶	۰/۰۰۸	۵	۴۰	۷۸/۹۲

مقادیر زیاد F-Value و مقادیر کم p-value در جدول (۳) نشان دهنده اهمیت بیشتر ضرایب مربوطه می باشد. مقدار R^2 برابر ۰/۹۴۹ می باشد که نشان دهنده برازش مناسب مدل با نمونه اصلی است. همچنین مقدار adeq precision که بیانگر میزان نسبت سیگنال^۱ به نویز^۲ است معادل ۳۰/۷۸ می باشد. از آنجا که این مقدار از ۴ بزرگتر است، مطلوب و مورد قبول می باشد. با توجه به موارد فوق می توان گفت که مدل انتخابی مناسب است. Lack of fit در مدل که نشانگر میزان عدم برازش آن است معادل ۰/۱۹۸۳ است. این بدان معناست که مدل اختلاف چندان زیادی با نتیجه اصلی آزمایشها نداشته و می توان به مدل اعتماد کرد. از طرفی مقدار R^2 و R^2 تنظیم شده به ترتیب برابر ۰/۹۴۹ و ۰/۹۳۶ که به خوبی بر داده های آزمایش منطبق است و همچنین مقدار ضریب R^2 به صورت معقولی مطابق با مقدار ضریب R^2 تنظیم شده می باشد.

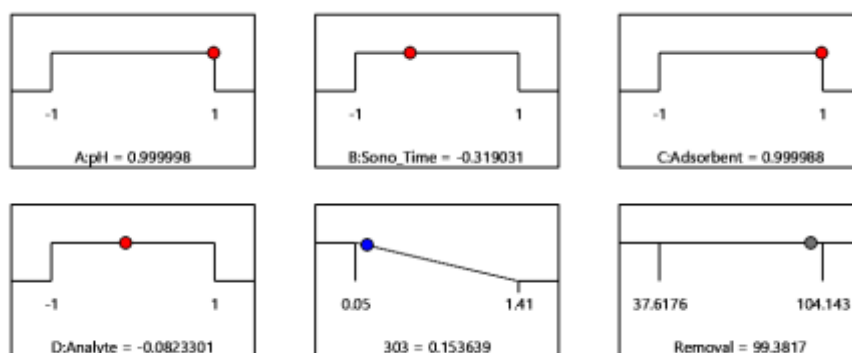
جدول (۳): تحلیل آنالیز رگرسیون واریانس چند متغیره (ANOVA)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	۳/۷۶	۶	۰/۶۲۶۷	۷۴/۶۴	<۰/۰۰۰۱	significant
A-pH	۲/۶۹	۱	۲/۶۹	۳۲۰/۹۴	<۰/۰۰۰۱	
D-C ₈ H ₈	۰/۷۳۹۹	۱	۰/۷۳۹۹	۸۸/۱۲	<۰/۰۰۰۱	
AC-pH*Adsorbent	۰/۰۴۴۷	۱	۰/۰۴۴۷	۵/۳۳	۰/۰۲۹۹	
AD- pH* C ₈ H ₈	۰/۱۸۷۵	۱	۰/۱۸۷۵	۲۲/۳۳	<۰/۰۰۰۱	
CD-Adsorbent* C ₈ H ₈	۰/۰۳۷۸	۱	۰/۰۳۷۸	۴/۵۱	۰/۰۴۴۳	
D ²	۰/۰۵۵۴	۱	۰/۰۵۵۴	۶/۶۰	۰/۰۱۶۸	
Residual	۰/۲۰۱۵	۲۴	۰/۰۰۸۴			
Lack of Fit	۰/۱۹۸۳	۱۸	۰/۰۱۱۰	۲۰/۳۲	۰/۰۰۰۶	significant
Pure Error	۰/۰۰۳۳	۶	۰/۰۰۰۵			
Cor Total	۳/۹۶	۳۰				
Std. Dev.	۰/۰۹۱۶				R^2	۰/۹۴۹۱
Mean	۰/۵۷۶۵				Adjusted R^2	۰/۹۳۶۴
C.V. %	۱۵/۹۰				Predicted R^2	۰/۹۰۶۹
					Adeq Precision	۳۰/۷۸۲۳

^۱signal^۲noise

۳-۳- اثرات پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب استایرن با توسط نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL

به منظور به‌دست آوردن شرایط بهینه برای حذف استایرن با استفاده از فرآیند جذب سطحی، فرآیند بهینه‌سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر حذف استایرن در آن رخ دهد. نرم افزار سطح پاسخ طی مراحل بهترین شرایط عملیاتی را در محدوده متغیرهای کاربردی زمان تماس، pH، نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL و غلظت اولیه استایرن ورودی به فرآیند را انتخاب و پیش‌بینی می‌نماید. این برنامه شرایط مطلوب برای هر متغیر را به صورت ویژه جستجو کرده و سپس بر پایه هدف، پاسخ مورد نظر را بهینه‌سازی می‌کند. بیش از ۹۰ درصد حذف استایرن به‌وسیله مدل تحت شرایط پیش‌بینی شد (شکل (۶)). ضریب مطلوبیت برای این شرایط ۰/۹۴۹ بیان شده است. تعدادی آزمایش تکمیلی با شرایط بهینه طراحی شده توسط نرم افزار انجام شد که تأیید کننده نتایج به‌دست آمده با مقادیر پیش‌بینی توسط نرم افزار بود.



شکل (۶): شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف استایرن توسط فرآیند جذب سطحی

۳-۴- سینتیک جذب استایرن

سینتیک‌های جذب به منظور درک بهتر دینامیک جذب آلاینده بر روی جاذب و تهیه یک مدل پیش‌بینی کننده که اجازه تخمین مقدار آلاینده جذب شده در طول زمان فرآیند را مهیا می‌کند، مورد بررسی قرار گرفت [۱۵].

۳-۴-۱- مدل سینتیک درجه اول

معادله شبه درجه اول، که در آن ظرفیت اتصال استایرن متناسب با تعدادی مکان‌های فعال اشغال شده بر روی جاذب است، طبق رابطه (۵) محاسبه شد. در رابطه ۵، k ثابت تعادل سرعت در معادله شبه درجه اول (min⁻¹), مقدار فلز بر سطح جاذب در زمان t (mg.g⁻¹) و q_e جذب در حالت تعادل (mg.g⁻¹) [۱۶].

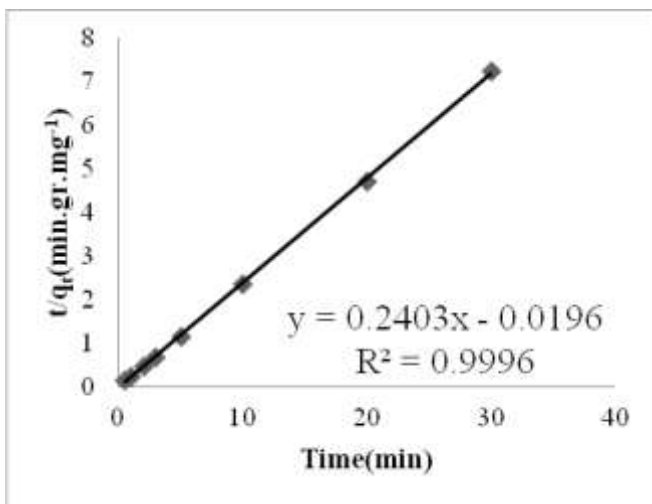
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad ۵$$

۳-۴-۲- مدل سینتیکی درجه دوم

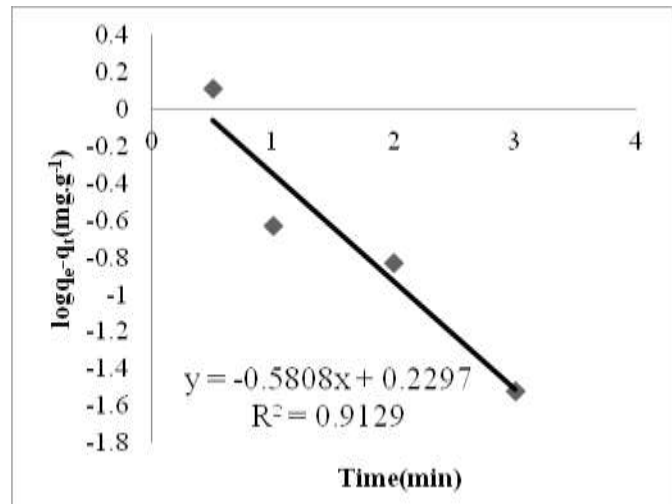
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، براساس ظرفیت جذب فازهای جامد پایه گذاری شده است. برخلاف دیگر مدل‌ها رفتار جذبی کل فرآیند را پیش‌بینی می‌کند. معادله سینتیک شبه درجه دوم نیز از رابطه (۶) به‌دست آمد. k ثابت سرعت واکنش درجه دوم برحسب $(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$ ، q_t مقدار فلز جذب سطحی شده در مدت زمان t $(mg \cdot g^{-1})$ [۱۷].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad ۶$$

پروفیل سینتیک جذب استایرن در شکل (۷) نشان داده شده است و همچنین پارامترهای معادله سینتیک جذب در جدول (۴) آورده شده است. همان‌گونه که از جدول (۴) دیده می‌شود، محاسبه‌های به‌دست آمده از معادله‌های سینتیکی مشخص است که حذف استایرن از معادله شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با توجه به اینکه سینتیک جذب استایرن از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کند (جدول (۴))، که نشان می‌دهد مکانسیم کنترل کننده فرآیند جذب، واکنش شیمیایی بین جذب شونده و جاذب است. مدل سینتیکی شبه درجه دوم همچنین بیان می‌کند که دو واکنش، اولی سریع که به سرعت به تعادل می‌رسد و دومی که سرعت کمتری داشته و تا زمان طولانی‌تری ادامه می‌یابد، به صورت موازی در فرآیند جذب استایرن روی جاذب مطالعه شده مؤثر بوده‌اند.



(ب)



(الف)

شکل (۷): الف؛ منحنی سینتیکی شبه مرتبه اول، ب؛ منحنی سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب استایرن با جاذب نانوکامپوزیت PANIL/Fe₃O₄ در دمای ۲۵ °C

جدول (۴): ثوابت منحنی‌های سینتیکی جذب استایرن توسط جاذب نانوکامپوزیت Fe₃O₄/PANIL در دمای ۲۵ °C

سینتیک شبه مرتبه اول			سینتیک شبه مرتبه دوم		
q _{e,cal} (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
۱/۶۹	۱/۳۳۷	۰/۹۱	۴/۱۶	۲/۹۴	۰/۹۹

۳-۵- ایزوترم جذب استایرن

به‌طور کلی برای نشان دادن نتایج تعادل جذب و اندازه‌گیری میزان جذب در شرایط متفاوت از مدل‌های تعادل جذب استفاده می‌شود. مدل‌های جذب چگونگی توزیع مولکول‌های جذب در فاز مایع و جامد را در هنگام به‌دست آمدن تعادل نشان می‌دهند [۱۸-۱۹].

۳-۵-۱- مدل ایزوترمی لانگمویر

مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که رابطه خطی آن به صورت معادله (۷) است [۲۰].

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}} \right) C_e + \frac{1}{q_{max} b} \quad (7)$$

در رابطه (۷)، q غلظت گونه جذب سطحی شده در فاز جامد ($mg.g^{-1}$)، q_e مقدار "q" در حالت تعادل و q_{max} بیشترین مقدار ممکن "q". ماهیت مطلوب جذب و خصوصیات ویژه ایزوترم لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون بعد واحد به نام فاکتور جداسازی^۱ یا پارامتر تعادلی^۲ (R_L) تشریح نمود (معادله (۸)).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

که در معادله، C_0 ($mg.l^{-1}$) بزرگترین غلظت اولیه به‌کار رفته در آزمایش، b ($l.mg^{-1}$) ثابت تعادل جذب لانگمویر و R_L بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیرقابل برگشت $R_L = 0$ است. نتایج مطالعه‌ی ایزوترم حاکی از همبستگی بالای (۰/۹) آزمایش‌ها با مدل لانگمویر بوده و نتایج آن در جدول (۶) و شکل (الف) بیان شده است.

۳-۵-۲- مدل ایزوترمی فروندلیچ

مدل ایزوترمی فروندلیچ مدلی تجربی است. ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چند لایه و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده و رابطه خطی آن به صورت معادله (۹) است [۲۱].

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

که در معادله (۹)، K_f ثابت فروندلیچ نسبت به انرژی پیوند و $1/n$ نشان دهنده شدت جذب یا ناهمگنی سطح بوده است. جدول (۵) حالت‌های مختلف $1/n$ را نشان می‌دهد [۲۲]. همچنین پارامتر n فاکتوری از ناهمگنی را نشان می‌دهد. اگر مقدار

¹ Separation factor² Equilibrium parameter

$n=1$ باشد؛ جذب سطحی است، اگر $n < 1$ باشد به این معنی است که فرآیند جذب به صورت شیمیایی است، اگر مقدار $n > 1$ باشد جذب مطلوب یک فرآیند فیزیکی است و اگر کمتر از صفر باشد ناهمگنی بیشتر سطح را نشان می‌دهد.

جدول (۵): حالت‌های مختلف $1/n$ [۲۰].

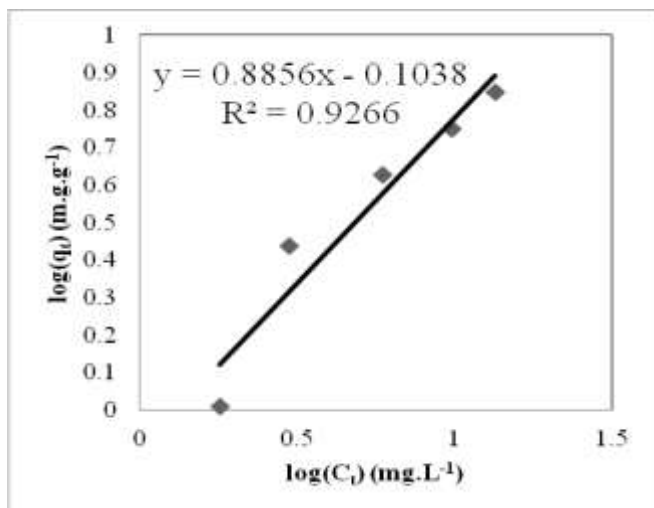
بیانگر حالت	$1/n$
سطح بیشتر ناهمگن	$1/n \approx 0$
مشابه ایزوترم معمولی لانگمویر	$1/n < 1$
نشان دهنده وابستگی به جذب	$1/n > 1$

۳-۵-۳- مدل ایزوترمی تمکین

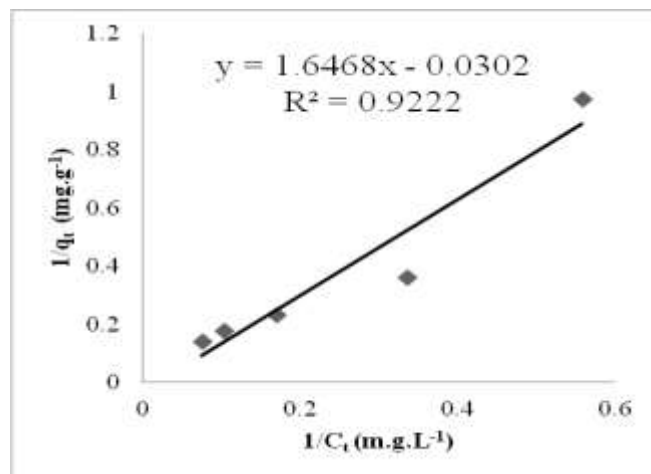
در فرضیات ایزوترم تمکین، انرژی جذب به صورت رابطه‌ای خطی از پوشش سطح می‌باشد. معادله (۱۰) ایزوترم تمکین را نشان می‌دهد.

$$q_e = A + B \ln C_e \quad (10)$$

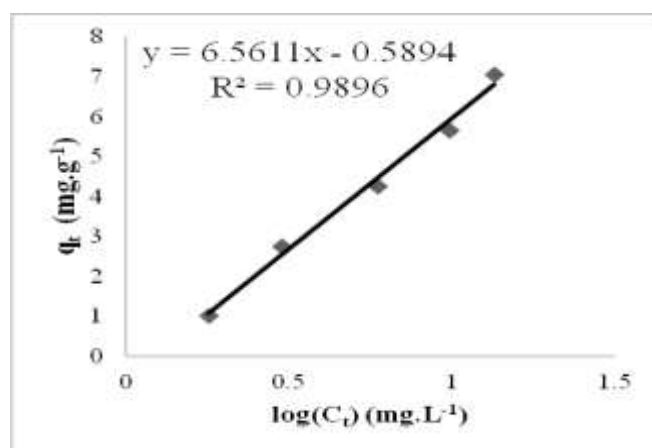
در معادله (۱۰)، A و B ضرایب ایزوترم تمکین می‌باشند مطالعات نشان می‌دهد که توانایی ایزوترم تمکین در پیش بینی فرآیند جذب، با افزایش غلظت ترکیبات در محلول، کاهش می‌یابد. پارامترهای به دست آمده از مدل‌های مختلف اطلاعات مهمی درباره مکانیسم جذب و ویژگی‌ها و کشش سطحی جاذب ارائه می‌کند. با استفاده از نتایج آمده در جدول (۶) می‌توان گفت که حذف استایرن با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی شده از معادله همدمای تمکین پیروی می‌کند.



(ب)



(الف)



(ج)

شکل (۸): برازش داده‌های تجربی با فرم خطی الف؛ لانگمویر، ب؛ فروندلیچ ج؛ تمکین برای جذب استاتیرن با جاذب نانوکامپوزیت PANIL/Fe₃O₄ در دمای ۲۵°C

جدول (۶): ثوابت ایزوترم‌های جذب استاتیرن توسط جاذب نانوکامپوزیت PANIL/Fe₃O₄ در دمای ۲۵°C

Langmuir	$q_{\max}=33.11 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$b=0.01824 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$R_f=0.43$	$R^2=0.92$
Freundlich	$K_f=0.787 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$1/n=0.885$	$n=1.13$	$R^2=0.93$
Temkin	$A=0.589 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$B=6.561 \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$		$R^2=0.98$

۴- نتیجه‌گیری

با کمک روش سطح پاسخ با در نظر گرفتن ۴ متغیر شامل زمان تماس، pH، غلظت اولیه استاتیرن و مقدار جاذب نانوکامپوزیت PANIL/Fe₃O₄ تعداد ۳۱ آزمایش طراحی گردید. بهترین مدل آماری، توسط نرم‌افزار به اطلاعات مشاهده شده در راندمان استاتیرن در با ضریب رگرسیونی (R^2) برابر با ۰/۹۴۹، برازش بسیار خوبی برای داده‌های پاسخ ایجاد کرد. همچنین مقدار R^2

و R^2 تنظیم شده به ترتیب برابر ۰/۹۴۹ و ۰/۹۳۶ که به خوبی بر داده‌های آزمایش منطبق است و همچنین مقدار ضریب R^2 به صورت معقولی مطابق با مقدار ضریب R^2 تنظیم شده می‌باشد. بهترین شرایط برای حذف استاتین، زمان تماس ۵ دقیقه، pH ۶، غلظت اولیه استاتین ۴۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۸ g بدست آمد. همچنین مشخص شد که پارامتر pH و غلظت اولیه استاتین بیشترین تأثیر را در روند حذف استاتین توسط روش جذب سطحی داشتند. مطالعه ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داد که فرآیند جذب استاتین بر روی جاذب مطالعه شده، به خوبی و با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۸ از مدل تمکین پیروی می‌کند. نتایج حاصل از معادلات سینتیکی نیز نشان داد که رفتار جذب استاتین در واحد زمان از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسنده گان مقاله از حمایت های دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر و پتروشیمی بندرامام خمینی(ره) صمیمانه تشکر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] A. Gdszczak, G. Bartelmus and I. Gree, Appl. Microbiol. Biotechnol., **93**(2012) 565.
- [2] G. Tchobanoglous, F. L. Burton and H.D. Stensel, (2012). Wastewater engineering, treatment and reuse, 5th Ed., Metcalf and Eddy, McGraw-Hill Inc., NY.
- [3] H. Yang, R. Xu, X. Xue, F. Li, G. Li. J. Hazard. Mater. **152**(2008) 690.
- [4] M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak. J. Hazard. Mater. **152** (2008) 632.
- [5] E.A. Deliyanni, E.N. Peleka. and K. A. Matis, J. Hazard. Mater. 141(2007) 176.
- [6] J.Gómez-Pastora, E. Bringas, I. Ortiz. Chem. Eng. J. **256** (2014) 187.
- [7] J. Duan, R.Liu, T. Chen, B.Zhang and Liu, J., Desalination, 293(2012) 46.
- [8] M.J Wang, Y.L.Xie, Z.J. Chen, S.J.Yao, J. Appl. Polym. Sci. 117 (2012) 3001.
- [9] M.Bagherzadeh, H.Haddadi, M.Iranpour, Prog. Org. Coat. **101** (2016) 149.
- [10] A.Elhalil, H.Tounsadi, R.Elmoubarki, F.Z.Mahjoubi, M.Farnane, M. Sadiq, M.Abdennouri, S.Qourzal, N.Barka, Water Resources and Industry, **15** (2016) 41.
- [11] M. Dehghani, M. Ghadami, T. Gholami, M. Ansari Shiri, Z. Elhameyan, M. R. Javaheri, N. Shamsedini, S. Shahsavani. J. Health. Sci. Surveillance, **3** (2015)139.
- [12] F.K. Olia, S. Sayyahi, N. Taheri, C. R. Chim. **20** (2017) 370.
- [13] M. H. Ehsani, S. Esmaili, M. Aghazadeh, P. Kameli, Isa Karimzadeh, J. Supercond. Nov. Magn. (2018).
- [14] A. Amini, S. Sayyahi, S.J. Saghanezhad, N. Taheri, Catal. Commun. **78** (2016) 11.
- [15] M. Mahmoud. Amira, A. Ibrahim .Fatma, A. Shaban .Seham, A. Youssef .Nadia, Egyptian Journal of Petroleum **24** (2015) 27.

- [16] Mahnaz Adeli, Yadollah Yamini, Mohammad Faraji, Arabian Journal of Chemistry **10**(2017) S514.
- [17] H.S., H.S. Ibrahim, T.S. Jamil, E.Z.Hegazy, J. Hazard. Mater. **182** (2010). 842.
- [18] M. Faraji, M.Yamini, Saleh, M. Rezaee, M. Ghambarian, M. Hassani, R., 2010c. Anal. Chim. Acta 659, 172.
- [19] T. Abdel-Ghani. Nour, A. El-Chaghaby .Ghadir, S. Helal .Frag, Journal of Advanced Research 6 (2015), 405.
- [20] N. Garba. Zaharaddeen, I. Ugbaga .Nkole, Amina, K. Abdullahi .Beni-Seuf Univ. J. Appl. Sci. **5** (2016) 170.
- [21] R. Laus, V. Tadeu de Favere., Bioresource Technology 102 (2011) 8769.
- [22] R. Foroutan, H. Esmaeili, S. m. Derakhshandeh Rishehri, F. Sadeghzadeh, S. r. Mirahmadi, M. Kosarifard, B. Ramavandi, Data in Brief, **12**(2017)485.
- [23] A. Mohammad, S. Mohammad Hossein, R. Zahra, *J. Of Applied Chemistry*, **28** (1392) 91, in Persian.
- [24] D. Hamid, M. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1398) 9, in Persian.