

جذب آرسنیک (III) با استفاده از نانو کامپوزیت پلی تیوفن / Fe_2O_3 سنتز شده در

محیط آبی / غیر آبی

حسین عیسی زاده*، عاصفه همتی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه شمال، آمل، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۰۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۲۸

چکیده

پلی تیوفن و نانو کامپوزیت‌های آن با روش پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی مونومر تیوفن با استفاده از کلرید آهن (III) به عنوان اکسیدانت و پلی وینیل پیرولیدون به عنوان سورفکتانت در محیط آبی/غیر آبی تهیه شد. پلی تیوفن و نانو کامپوزیت‌های آن از نظر مورفولوژی، نوع گروه‌های عاملی سطحی و ساختار کریستالی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف مادون قرمز فوریر (FTIR) و پراش اشعه ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محصولات، مورفولوژی سطحی متفاوتی را در حضور پلی وینیل پیرولیدون و نانو ذره اکسید آهن نشان دادند. نتایج نشان داده شده از طیف سنج مادون قرمز بیانگر آن است که شدت پیک‌ها به نوع سورفکتانت بستگی دارد. پیک‌های اضافی در منحنی XRD و افزایش شدت پیک‌های پلیمر، وجود نانو ذره اکسید آهن را در ساختار پلیمری نانو کامپوزیت‌های پلی تیوفن نشان داد. هدف بعدی این مطالعه بررسی ویژگی‌های جذب سطحی پلی تیوفن و نانو کامپوزیت‌های آن در حذف یون آرسنیک (III) در محیط آبی است. جذب یون آرسنیک (III) در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه $pH = 6$ مقدار جاذب 0.1 گرم و زمان تماس کمتر از 40 دقیقه بدست آمد. تطابق داده‌ها با خطوط ایزوترم و معادلات سینتیک نشان داد که معادله لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تطابق بهتری با داده‌ها دارند.

واژگان کلیدی: پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی، نانو کامپوزیت، پلی تیوفن، اکسید آهن، پلی وینیل پیرولیدون، جذب آرسنیک (III).

۱- مقدمه

حذف آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین به دلیل زیست تخریب ناپذیر و سمی بودن آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فلزاتی که دانسیته بیشتر از 4 گرم در سانتی متر مکعب دارند به عنوان فلزات سنگین تعریف شده اند. روش‌هایی که میزان فلزات سنگین در آب و پساب را به مقدار قابل قبولی کاهش می‌دهد، عبارتند از: رسوب دهی شیمیایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته سازی، شناور سازی، فیلتراسیون غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی و جذب سطحی [۱]. بازده بالا، سریع بودن، سادگی فرآیند، قابلیت‌های کاربردی بالا و امکان گزینش پذیر بودن روش (امکان استفاده از رنج وسیعی از مواد اعم از آلی، معدنی و بیو به عنوان جاذب موثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین)، ارزانی و زیست تخریب ناپذیری آن، از مزایای جذب سطحی نسبت به سایر روش‌ها به شمار می‌رود [۲]. از جمله این فلزات سنگین آرسنیک می‌باشد. آرسنیک فلزی

خاکستری، متبلور و خواص شیمیایی آن شبیه به فسفر است، آرسنیک دارای سه ظرفیت (0، 3، 5+) است. گونه سه ظرفیتی سمی تر (10 برابر)، محلول تر و پر تحرک تر از گونه پنج ظرفیتی است [3،4].

پلیمرهای رسانا زمینه پژوهشی زیادی در چند دهه اخیر بوده‌اند، متداولترین این پلیمرها: پلی تیوفن، پلی آنیلین، پلی استیلن، پلی پیرول و پلی پارافنیلین هستند که از میان آن‌ها، پلی تیوفن به دلیل ویژگی‌هایی مانند: سنتز آسان، قیمت پایین، ساختار کروی، کاربرد وسیع و رسانش کمتر از 1000 S/Cm ، پایداری نسبتاً خوب و فرآیند پذیری عالی نگاه‌ها را به خود جلب کرده است. ویژگی‌های الکتریکی و نوری پلی تیوفن آن را به ماده‌ای جذاب برای کاربرد در صنایع الکترونیک، پوشش‌های ضدالکتریسیته ساکن، پوشش‌های ضد خوردگی تبدیل کرده است. هم چنین پلی تیوفن و کامپوزیت‌های آن، کارایی بالایی در جذب یون فلزات سنگین از محلول‌ها را نیز دارند [5-7].

رضا انصاری و همکارانش پلیمرهای هادی شامل پلی پیرول و پلی آنیلین و پلی 3 متیل تیوفن را با روش شیمیایی در حضور خاک اره سنتز کرده و از آن برای حذف یون آرسنیک (III) استفاده کردند. با توجه به ساختار کروی و منظم پلی 3 متیل تیوفن، درصد جذب یون آرسنیک (III) توسط این جاذب نسبت به پلی آنیلین و پلی پیرول، بالا بوده است (حدود 84 درصد) [3].

حسین عیسی زاده و همکارانش، نانو کامپوزیت پلی تیوفن / Sb_2O_3 را در حضور دو دسیل بنزن سولفونات با روش شیمیایی سنتز کرده و از آن برای حذف یون سرب (II) استفاده کردند. اثر pH، غلظت اولیه یون سرب (II) و ایزوترم‌های جذب بررسی گردیدند و درصد جذب یون سرب (II) در غلظت اولیه 50 mg/L ، حدود 98 درصد به دست آمده شد [8].

حسین عیسی زاده و همکارش، نانو کامپوزیت پلی تیوفن پوشیده شده بر روی پلی استایرن و پلی وینیل کلرید را با روش شیمیایی سنتز کرده و از آن برای جذب یون سرب (II) استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که کارایی نانو کامپوزیت پلی تیوفن و پلی وینیل کلرید (PTh/PVC) در جذب یون سرب (II)، بهتر از نانو کامپوزیت پلی تیوفن و پلی استایرن (PTh/PS) بوده است (حدود 98 درصد) [9].

عدم پایداری اغلب پلیمرهای هادی در مقابل آب، هوا و محیط‌های اسیدی و قلیایی کاربرد آن‌ها را محدود ساخته است. از روش‌های اصلاح این مواد تهیه کوپلیمرها و کامپوزیت‌های آنها است [10-12]. حضور سورفکتانت، موجب اصلاح و بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی، فعالیت الکتریکی، پایداری و یکنواختی محلول‌های کلوییدی حاصل می‌گردد و از تجمع و انعقاد ذرات جلوگیری می‌کند. سورفکتانت می‌تواند کاتیونی، آنیونی و یا خنثی باشد، می‌بایست غلظت آن در حد خاصی بوده و با اکسیدانت سازگاری داشته باشد [13-15].

به طور کلی نانو ذرات مغناطیسی شامل عناصری مانند آهن، نیکل، کبالت و یا اکسید آنها با خواص فرو مغناطیسی یا سوپر پارامغناطیسی می‌باشد که در علوم گوناگون مانند شیمی، فیزیک، زیست، پزشکی، داروسازی و در جذب سطحی فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد قابل بازیافت اند به طوری که در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا)، به سرعت و به آسانی قابل جداسازی هستند. در بین این مواد، ماگنتیت Fe_3O_4 (۶۰-۷۰ درصد آهن) و هماتیت (قرمز) $\gamma - Fe_2O_3$ (۴۰-۶۰ درصد آهن)، به علت داشتن اندازه‌ی کوچک و سطح زیاد، دارای سینتیک و ظرفیت بالای جذب یون های فلزات سنگین می باشند، از طرف دیگر پخش خوب آنها در محلول آبی سبب شده که تعادل جذب سطحی به سرعت حاصل شود [۱۸]. اما گزینش پذیری پایین این مواد مغناطیسی بخصوص برای ماتریس های پیچیده سبب شده که پوششی بر روی هسته ی مغناطیسی تشکیل شود، پوشش علاوه بر ایجاد گزینش پذیری، سبب پایداری بالای شیمیایی شده و از اکسید شدن این مواد مغناطیسی جلوگیری می‌کند. بدین منظور پوشش‌های آلی و معدنی مختلفی (مانند سیلیکا، آلومینا، پلیمرهای هادی از جمله پلی تیوفن و ...) را می‌توان اطراف نانومگنتیک ها قرار داد [۱۹-۱۶].

در این مقاله، پلی تیوفن و نانو کامپوزیت‌های آن به عنوان جاذب هایی کارآمد در حذف یون فلزات سنگین، به روش پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی سنتز گردیدند. به منظور سنتز بهتر نانو کامپوزیت پلی تیوفن/ Fe_2O_3 از سورفکتانت PVP استفاده گردید. به طوری که سورفکتانت بر میزان تشکیل پلیمر، اندازه ذره، مورفولوژی سطح و همگنی آن تاثیر قابل توجهی داشت.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد و حلال های مورد استفاده

همه مواد شیمیایی به کار برده شده با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. به طوری که نیاز به خالص سازی نداشته، بجز مونومر تیوفن، که هر بار قبل از استفاده به منظور حذف ناخالصی های احتمالی تقطیر می شد. هم چنین آب مقطر دیونیزه شده برای شستشو و ساخت بعضی از محلول ها استفاده گردید.

۲-۲- دستگاه ها

دستگاه ها و تجهیزاتی که در این تحقیق به منظور ساخت پلی تیوفن و انجام آزمایش های جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفت، عبارتند از : ترازوی دیجیتال (مدل FR200، آلمان)، هم زن مغناطیسی (مدل MK20، آلمان)، دستگاه تقطیر (مدل DW2، انگلستان)، pH متر (مدل HANNA211، ایتالیا)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل LSM50A، ژاپن)، دستگاه اسپکتروفتومتر نشر نوری- پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES)، اسپکتروفتومتر FTIR (مدل Nexuf670، آمریکا)، سانتیفریژ (مدل Z36HK، آمریکا)، XRD (مدل EQUINOX 3000inel، فرانسه).

۳-۲ - سنتز پلی تیوفن در محیط آبی/غیر آبی (آب/استونیتریل)

ابتدا ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه شده را با ۲ g کلرید آهن (III) به عنوان اکسیدانت مخلوط نموده و سپس ۵۰ میلی لیتر استونیتریل به محلول فوق اضافه کرده و بر روی هم زن مغناطیسی قرار داده تا محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس ۱ میلی لیتر مونومر تیوفن تازه تقطیر شده را به وسیله سرنگ و ۵ میلی لیتر هیدروژن پر اکسید به صورت قطره قطره به محلول اضافه نموده تا رنگ محلول به صورت قهوه ای تیره در آید. بعد از ۲۴ ساعت که توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد، برای جداسازی محلول کلوئیدی حاصل از سانتریفوژ استفاده گردید. در نهایت، پلیمر به دست آمده در آن در دمای 60°C برای ۶ h ۲۴ نگه داری کرده تا کاملاً خشک گردد.

۴-۲ - سنتز نانو کامپوزیت پلی تیوفن با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون در محیط آبی/غیر آبی (آب / استونیتریل)

در ابتدا ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه شده با ۳ g کلرید آهن (III) به عنوان اکسیدانت، مخلوط شد. محلول دیگری از پلی وینیل پیرولیدون (۱g در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه شده) نیز تهیه شده و کاملاً هم زده گردید. سپس محلول حاوی کلرید آهن (III) به محلول دوم اضافه گردید و سپس ۵۰ میلی لیتر استونیتریل در حالتی که برای مدت ۱۵ دقیقه روی هم زن مغناطیسی قرار داشت، متعاقباً اضافه شد. پس از ایجاد یک محلول یکنواخت، ۱ میلی لیتر مونومر تیوفن تازه تقطیر شده به وسیله سرنگ و ۵ میلی لیتر هیدروژن پر اکسید به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد تا رنگ محلول به صورت قهوه ای تیره در آید. بعد از ۲۴ ساعت که توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد، برای جداسازی محلول کلوئیدی حاصل از سانتریفوژ استفاده نموده و پلیمر به دست آمده در آن در دمای 60°C برای ۲۴h نگه داری شده تا کاملاً خشک گردد.

۵-۲ - سنتز نانو کامپوزیت پلی تیوفن/ Fe_2O_3 در محیط آبی/غیر آبی (آب/استونیتریل)

ابتدا ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه شده با ۳ g کلرید آهن (III) به عنوان اکسیدانت، مخلوط شده و سپس ۵۰ میلی لیتر استونیتریل به محلول فوق اضافه گردیده، به مدت ۱۵ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی قرار داده شده تا محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس ۱g اکسید آهن به محلول فوق اضافه شده و متعاقباً ۱ میلی لیتر مونومر تیوفن تازه تقطیر شده را به وسیله سرنگ و ۵ میلی لیتر هیدروژن پر اکسید به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید تا رنگ محلول به صورت قرمز تیره در آید. بعد از ۲۴ ساعت که توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد، برای جداسازی محلول کلوئیدی حاصل از سانتریفوژ استفاده شد و پلیمر به دست آمده در آن در دمای 60°C برای ۲۴h نگه داری شده تا کاملاً خشک گردد.

۲-۶- سنتز نانو کامپوزیت پلی تیوفن/ Fe_2O_3 با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون در محیط آبی/غیر آبی (آب/استونیتریل)

در ابتدا ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه شده با ۳g کلرید آهن (III) به عنوان اکسیدانت، مخلوط شد. محلول دیگری از پلی وینیل پیرولیدون (۱g در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه شده) نیز تهیه شده و کاملاً هم زده گردید. سپس محلول حاوی کلرید آهن (III) به محلول دوم اضافه گردید و ۵۰ میلی لیتر استونیتریل در حالتی که برای مدت ۱۵ دقیقه روی هم زن مغناطیسی قرار داشت، متعاقباً اضافه شد. پس از ایجاد یک محلول یکنواخت، ۱g اکسید آهن و متعاقباً ۱ میلی لیتر مونومر تیوفن تازه تقطیر شده به وسیله سرنگ و ۵ میلی لیتر هیدروژن پر اکسید به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد تا رنگ محلول به صورت قهوه ای تیره در آید. بعد از ۲۴ ساعت که توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد، برای جداسازی محلول کلوئیدی حاصل از سانتریفیوژ استفاده شد و پلیمر به دست آمده در آن در دمای $60^{\circ}C$ برای ۲۴h نگه داری شده تا کاملاً خشک گردد.

۲-۷- جذب یون آرسنیک (III) توسط نانو کامپوزیت پلی تیوفن/ Fe_2O_3 سنتز شده در حضور پلی وینیل پیرولیدون

پارامتر های متغیر بر درصد جذب و ظرفیت جذب یون آرسنیک (III) توسط نانو کامپوزیت های پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی که در مراحل متوالی تعیین و بهینه شدند عبارتند از: pH، مقدار جاذب، زمان اختلاط و غلظت یون آرسنیک. جهت مقایسه صحیح عملکرد نانو کامپوزیت های پلی تیوفن در هر مرحله به جزء متغیر مورد نظر، سایر موارد از قبیل دما، pH، مقدار جاذب، زمان تماس، تعداد دور گردش هم زن مغناطیسی و حجم نمونه برای همه نمونه ها یکسان در نظر گرفته شد.

جهت جداسازی یون آرسنیک از راکتور ناپیوسته با اختلاط کامل استفاده گردید. به همین منظور در همه آزمایش های جداسازی ابتدا ۲۰ میلی لیتر از آب آلوده به یون مورد نظر به همراه ۱g ماده جاذب در بشر آزمایشگاهی قرار داده شد و اختلاط به مدت ۴۰ دقیقه توسط هم زن مغناطیسی با تعداد دور مشخص (۶۰۰ دور بر دقیقه) اختلاط صورت گرفت. سپس با عبور دادن محلول از کاغذ صافی، جاذب از محلول جدا گردید و غلظت یون های باقی مانده در محلول عبور داده شده از صافی توسط ICP-OES تعیین شد.

برای محاسبه درصد حذف آرسنیک از رابطه ۱ استفاده شد که در آن C_0 غلظت اولیه یون آرسنیک برحسب میلی گرم بر لیتر ($mg.L^{-1}$) و C_e غلظت تعادلی یون آرسنیک جذب شونده در زمان t ($mg.L^{-1}$) می باشد.

$$\% \text{Removal} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

و برای به دست آوردن میزان یون جذب شده در فاز جامد در حالت تعادل که برحسب mg.g^{-1} بیان می شود، از رابطه زیر محاسبه می شود:

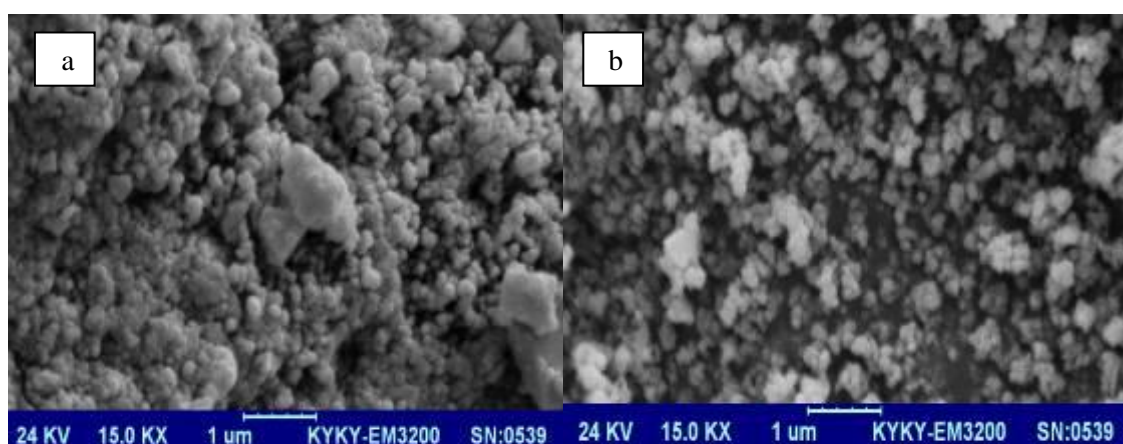
$$q_e = (V(C_0 - C_e)) / W \quad (2)$$

در این رابطه C_0 غلظت اولیه محلول (mg.L^{-1}) و C_e غلظت تعادلی محلول (mg.L^{-1}) است که توسط ICP-OES تعیین می شود. همچنین V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

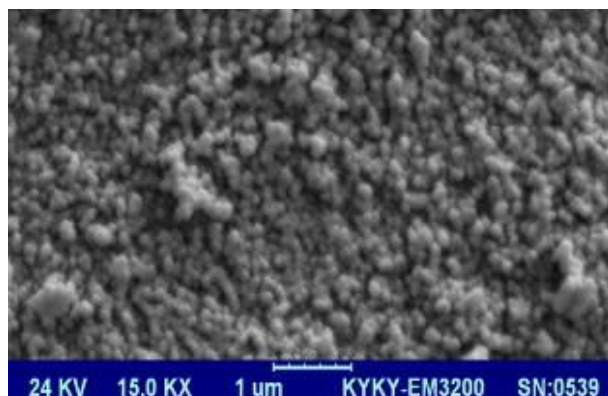
۳- نتایج

۳-۱- شکل شناسی پلی تیوفن و نانوکامپوزیت های آن توسط SEM

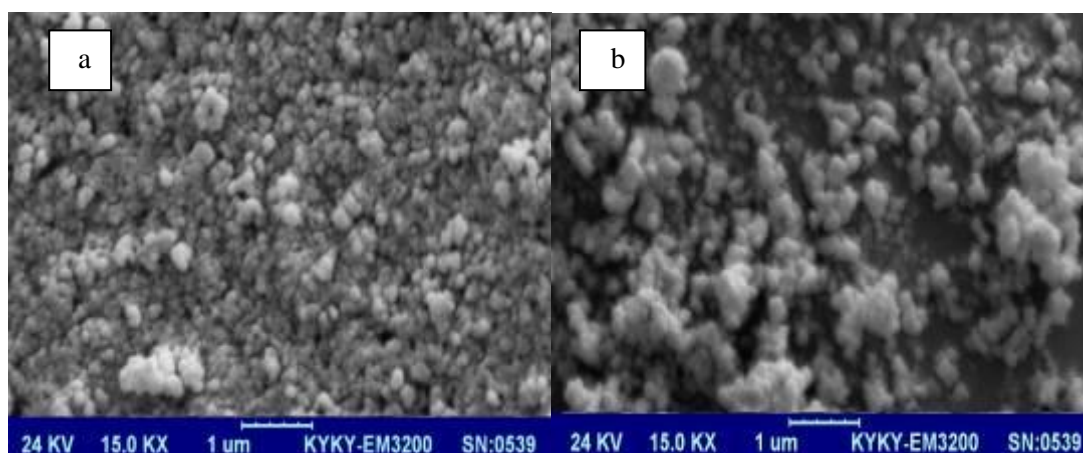
اثر ماده افزودنی و نوع محیط روی اندازه، شکل و یکنواختی ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی بررسی و نتایج آن در شکل های ۱ تا ۳ آمده است. چنانچه از شکل ها مشخص است، نوع ماده افزودنی و هم چنین نوع محیط تاثیر اساسی بر روی اندازه و یکنواختی ذرات پلیمری به وجود آمده، دارند. شکل ۱ (a) مربوط به پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی است. با مقایسه آن با شکل های ۱ (b) و ۳ (a,b) که مربوط به پلی تیوفن کامپوزیت شده با سورفکتانت و اکسید آهن می باشند، نشان می دهد که حضور این مواد باعث کوچک تر شدن اندازه ذرات و یکنواخت تر شدن آن ها گردیده است.



شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی (a) نانوذرات PTh سنتز شده در محیط آبی/غیرآبی و (b) نانو کامپوزیت PTh/PVP سنتز شده در محیط آبی/غیرآبی. (غلظت PVP، ۱۰ گرم بر لیتر است).



شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$

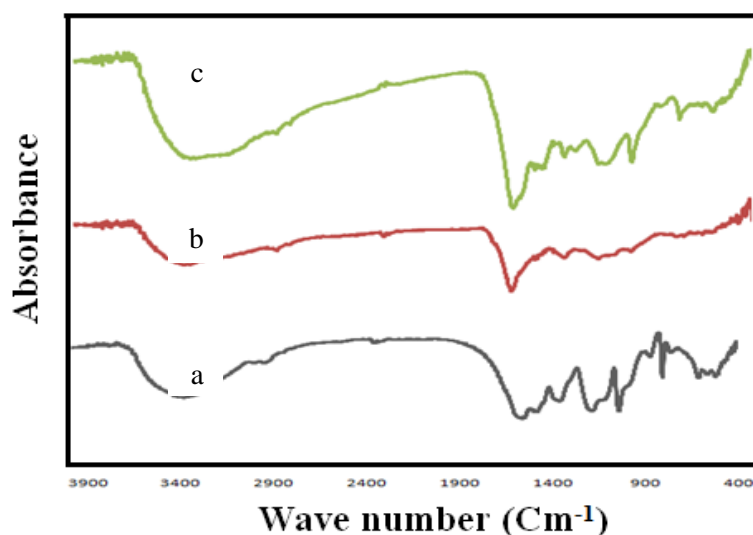


شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی (a) نانو کامپوزیت $\text{PTh}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در محیط آبی/غیرآبی و (b) نانو کامپوزیت $\text{PTh} - \text{PVP}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در محیط آبی/غیرآبی. (غلظت PVP، ۱۰ گرم بر لیتر و غلظت نانوذره $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ، ۱ گرم بر لیتر است).

۲-۳- بررسی نوع گروه‌های عاملی پلی تیوفن و نانوکامپوزیت‌های آن توسط FTIR

طیف سنج FTIR اطلاعات مهمی درباره نوع گروه‌های عاملی موجود در پلی تیوفن و نانوکامپوزیت‌های آن ارائه می‌دهد. شکل ۴ طیف‌های FTIR پلی تیوفن و نانو کامپوزیت پلی تیوفن در حضور پلی وینیل پیرولیدون را در محدوده Cm^{-1} 4000-400 نشان می‌دهد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

نوار کششی و خمشی موجود در 1681 Cm^{-1} و 3404 Cm^{-1} در ساختار پلی تیوفن نشان دهنده پیوند S-C=C و C-H می‌باشد. نوار کششی موجود در 1627 Cm^{-1} نشان دهنده پیوند S-C=C و نوار خمشی 784 Cm^{-1} و 3269 Cm^{-1} نشان دهنده پیوند S-C و C-H در ساختار نانو کامپوزیت پلی تیوفن در حضور پلی وینیل پیرولیدون می‌باشد.



شکل (۴) طیف FTIR (a) سورفکتانت PVP، (b) نانو ذرات PTh سنتز شده در محیط آبی/غیرآبی و (c) نانو کامپوزیت PTh / PVP سنتز شده در محیط آبی/غیرآبی.

جدول (۱) نوع پیوند های موجود در ساختار نانو ذرات پلی تیوفن و نانو کامپوزیت پلی تیوفن سنتز شده در حضور پلی وینیل پیرولیدون در محیط آبی/غیرآبی.

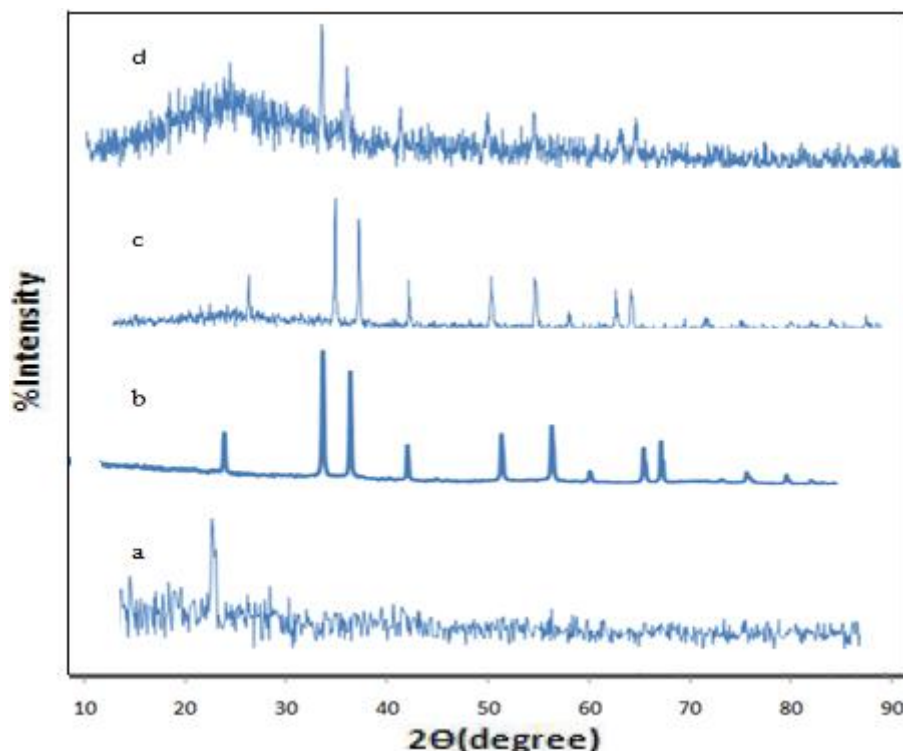
نوع پیوند	عدد موجی (cm^{-1})	نوع ارتعاش
Pure PTh		
C-S	۷۹۴	نوار خمشی
S-C=C	۱۶۸۱	نوار کششی
=C-H	۳۴۰۴	نوار خمشی
PTh/PVP		
C-S	۷۸۴	نوار خمشی
S-C=C	۱۶۲۷	نوار کششی
=C-H	۳۲۶۹	نوار خمشی

۳-۳- بررسی ساختار کریستالی پلی تیوفن و نانو کامپوزیت های آن توسط X-ray

ساختار کریستالی نانو کامپوزیت های پلی تیوفن بدست آمده از محیط آبی/غیر آبی، توسط پرتو X-ray مورد بررسی قرار گرفت. ماهیت کریستالی و اندازه ذرات نانو کامپوزیت های پلی تیوفن، از معادله شرر با رابطه ۳ تعیین شد. در این رابطه d اندازه دانه های کریستالی بر حسب انگستروم، D پهنا ی پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج Cu با مقدار 11.5406 انگستروم و θ زاویه بر حسب درجه می باشد. با توجه به شکل ۵، منحنی X-ray اکسید آهن سه پیک مهم در 2θ 54.04 و 35.65 ، 33.14 دارد. منحنی X-ray پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی دارای یک پیک مهم در 2θ 24.07 دارد که نشان دهنده آمورف بودن پلی تیوفن می باشد.

$$d = 0.9\lambda / D \cos\theta \quad (3)$$

در جدول ۲، اندازه‌های ذرات پلی تیوفن و نانو کامپوزیت‌های پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی که با استفاده از رابطه ی شرر به دست آمدند، مشخص گردیده است (غلظت سورفکتانت مورد استفاده ۱۰ g/L می باشد).



شکل (۵) منحنی X-ray نانو ذرات پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی، (b) نانو ذرات Fe_2O_3 ، (c) نانو کامپوزیت Fe_2O_3/ PTh و (d) نانو کامپوزیت $Fe_2O_3 - PVP/ PTh$ سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی.

جدول (۲) اندازه ذرات نانو کامپوزیت های پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی / غیر آبی.

اندازه متوسط ذرات بر حسب نانو متر	غلظت PVP بر حسب گرم بر لیتر	غلظت Fe_2O_3 بر حسب گرم بر لیتر	نوع کامپوزیت
۳۹/۶	-	-	PTh
۴۵/۹	-	-	Fe_2O_3
۳۰/۲	-	۱	PTh/Fe_2O_3
۲۸/۹	۱۰	۱	$PTh-PVP/Fe_2O_3$

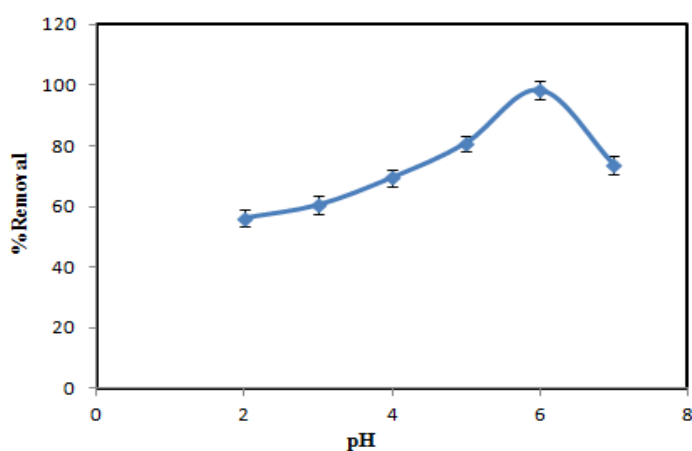
۳-۴- تاثیر pH بر حذف یون آرسنیک (III)

یکی از مهمترین پارامترها در حذف یون‌های فلزی در فرآیند جذب سطحی، pH اولیه محلول می باشد که بر مکان های جذب یون‌های فلزی در سطح جاذب و ساختار شیمیایی فلز در آب تاثیر زیادی دارد. لازم به ذکر است که در pH بالا یون های OH^- موجود در محلول با یون‌های فلزی تشکیل کمپلکس می دهد که موجب کاهش درصد حذف یون فلزی می گردد.

بیشترین میزان حذف در pH اسیدی در محدوده ۲-۷ مشاهده شده است که می توان گفت محیط اسیدی محیطی مناسب برای حذف یون های فلزی از محلول آبی است.

برای کاهش و افزایش pH به ترتیب از HNO_3 (0/1M) و NaOH (0/1M) استفاده شد. شرایط آزمایش ها به صورت این صورت می باشد: غلظت یون آرسنیک در آب ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه، دور همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه، دمای اختلاط ۲۵ درجه سانتی گراد و مقدار جاذب ۰/۱ گرم.

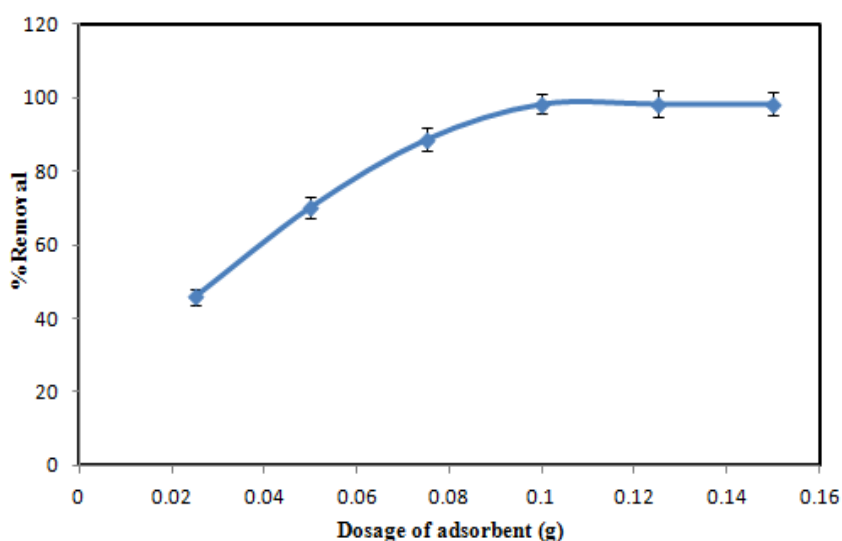
با توجه به شکل ۶ بیشترین درصد حذف در $\text{pH}=6$ به دست آمد و به عنوان pH بهینه در جداسازی یون آرسنیک از آب با استفاده از نانو کامپوزیت پلی تیوفن / Fe_2O_3 در نظر گرفته شد.



شکل (۶) اثر pH بر درصد حذف یون آرسنیک توسط نانو کامپوزیت Fe_2O_3 / PTh.

۳-۵- تعیین مقدار جاذب بر حذف یون آرسنیک (III)

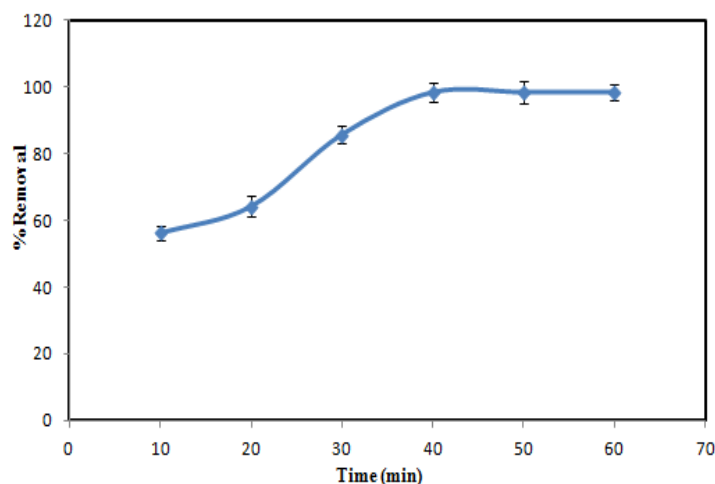
با توجه به این مطلب که هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد، به دلیل افزایش میزان سطح تماس جاذب و محلول جذب شونده، میزان جذب و در نهایت درصد حذف افزایش می یابد. برطبق شکل ۷ در مقادیر بالاتر از ۰/۱ گرم از جاذب، تفاوت قابل توجهی در میزان جذب مشاهده نشد، بنابراین مقدار ۰/۱ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.



شکل (۷) اثر مقدار جاذب بر درصد حذف یون آرسنیک توسط نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PTh}$.

۳-۶- تاثیر زمان اختلاط بر حذف یون آرسنیک (III)

به منظور دست یابی به زمان اختلاط مناسب جهت رسیدن به زمان تعادلی جذب آرسنیک توسط جاذب پیشنهادی در زمان‌های مختلف ۶۰-۱۰ دقیقه با در نظر گرفتن مقادیر ثابت از سایر پارامترها بررسی گردید. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۸، با افزایش زمان اختلاط، میزان جداسازی یون فلزی نیز افزایش می‌یابد، تا اینکه بعد از ۴۰ دقیقه به حالت تعادلی رسیده و افزایش زمان تاثیر چشم گیری در میزان جداسازی ندارد. بنابراین این مدت زمان به عنوان بهینه در نظر گرفته شد.



شکل (۸) اثر زمان تماس بر درصد حذف یون آرسنیک توسط نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PTh}$.

۳-۷- تاثیر غلظت آرسنیک بر حذف یون آرسنیک (III)

در این مرحله از آزمایش تمام پارامترهای بهینه که در مرحله قبل مشخص شده بود، ثابت در نظر گرفته شده و تنها غلظت محلول حاوی آرسنیک تغییر کرد. جدول ۳-۵ کارایی نانو کامپوزیت‌های پلی تیوفن سنتز شده در محیط آبی/غیر آبی را

در جذب یون آرسنیک با غلظت‌های متغیر نشان می‌دهد. با مقایسه درصد حذف، در یافته می‌شود نانو کامپوزیت پلی تیوفن/ Fe_2O_3 ، بالاترین درصد حذف را در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر دارد.

جدول (۳) اثر غلظت اولیه آرسنیک بر درصد حذف یون آرسنیک توسط نانو کامپوزیت های پلی تیوفن (غلظت اولیه محلول آرسنیک ۵۰ میلی گرم بر لیتر است).

نوع جاذب	غلظت Fe_2O_3 بر حسب گرم بر لیتر	غلظت PVP بر حسب گرم بر لیتر	درصد حذف	ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم جذب شونده به گرم جاذب ($q_e(mg/g)$)
PTh/PVP	-	۱۰	۸۴/۶۲	۸/۴۶۲
PTh/ Fe_2O_3	۱	-	۹۶/۳۳	۹/۶۳۳
PTh-PVP/ Fe_2O_3	۱	۱۰	۹۴/۷۲	۹/۴۷۲

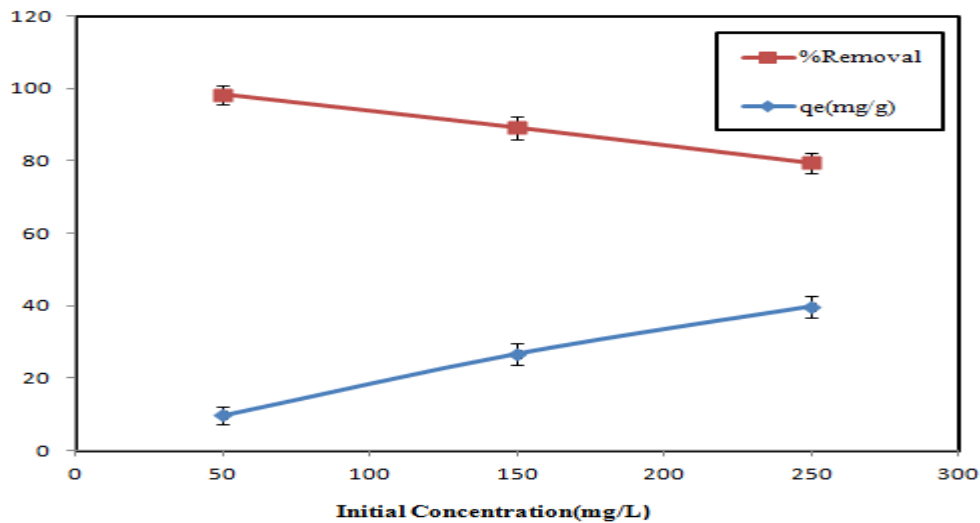
جدول (۴) اثر غلظت اولیه آرسنیک بر درصد حذف یون آرسنیک توسط نانو کامپوزیت های پلی تیوفن (غلظت اولیه محلول آرسنیک ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر است).

نوع جاذب	غلظت Fe_2O_3 بر حسب گرم بر لیتر	غلظت PVP بر حسب گرم بر لیتر	درصد حذف	ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم جذب شونده به گرم جاذب ($q_e(mg/g)$)
PTh/PVP	-	۱۰	۷۸/۳۱	۲۳/۴۹۳
PTh/ Fe_2O_3	۱	-	۹۰/۳۰	۲۷/۰۹
PTh-PVP/ Fe_2O_3	۱	۱۰	۸۸/۳۸	۲۶/۵۱۴

جدول (۵) اثر غلظت اولیه آرسنیک بر درصد حذف یون آرسنیک توسط نانو کامپوزیت های پلی تیوفن (غلظت اولیه محلول آرسنیک ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر است).

نوع جاذب	غلظت Fe_2O_3 بر حسب گرم بر لیتر	غلظت PVP بر حسب گرم بر لیتر	درصد حذف	ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم جذب شونده به گرم جاذب ($q_e(mg/g)$)
PTh/PVP	-	۱۰	۶۳/۷۱	۳۱/۸۵۵
PTh/ Fe_2O_3	۱	-	۸۵/۶۲	۴۲/۸۱
PTh-PVP/ Fe_2O_3	۱	۱۰	۸۲/۹۳	۴۱/۴۶۵

شکل ۹ تاثیر غلظت اولیه محلول آرسنیک (۵۰، ۱۵۰، ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر) را بر درصد حذف و ظرفیت جذب نانو کامپوزیت پلی تیوفن/ Fe_2O_3 نشان می‌دهد. با افزایش غلظت محلول حاوی یون آرسنیک، درصد حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.



شکل (۹) اثر غلظت اولیه محلول آرسنیک بر درصد حذف و ظرفیت جاذب نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PTh}$.

۳-۸- ایزوترم جذب

فرایند جذب سطحی به طور کلی از طریق مکانیسم‌هایی مانند انتقال خارجی جرم ماده حل شده به جاذب و به دنبال آن توزیع درون ذره‌ای پیش می‌رود. تعادل جذب سطحی به مفهوم دینامیکی زمانی برقرار می‌شود که سرعت جذب جز جذب شده روی سطح، برابر با سرعت واجذب آن باشد. به منظور بررسی اثر تعادلی جذب از ایزوترم‌های مختلف استفاده می‌شود. ایزوترم رابطه‌ی بین ظرفیت تعادلی جذب (q_e) و غلظت باقی مانده از گونه‌ی مورد نظر در حالت تعادل (C_e) را در دمای ثابت را بیان می‌کند. تعادل جذب با استفاده از خطوط هم دمای لانگمویر و فرو ندلیچ مدل شده و داده‌های آزمایشگاهی با این معادلات تطابق داده می‌شوند تا مناسب ترین مدل برای فرایند جذب بدست آید. پارامتر متغیر در این معادلات میزان غلظت آرسنیک موجود در محلول بوده و سایر پارامترها ثابت و در مقادیر بهینه در نظر گرفته می‌گردند. [۲۱،۲۰].

۳-۸-۱- ایزوترم لانگمویر

ساده ترین و متداول ترین ایزوترم برای بیان اثر تعادلی جذب، ایزوترم لانگمویر است. این روش در سال ۱۹۱۵ توسط لانگمویر توسعه یافت. فرضیات لانگمویر عبارتند از: تک لایه‌ای بودن فرآیند جذب (هر مکان تنها می‌تواند یک مولکول را جذب کند)، یکسان بودن مکان‌ها از نظر انرژی (که بیانگر یکنواخت بودن سطوح جاذب می‌باشد) و عدم برهم کنش بین مولکول‌های ماده جذب شونده.

ایزوترم لانگمویر و فرم خطی آن با معادلات زیر بیان می‌شوند: q_e ظرفیت تعادلی جذب (میلی گرم بر گرم جاذب)، C_e غلظت تعادلی گونه‌ی جذب شونده (میلی گرم بر لیتر)، Q_m ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم جاذب)، K_L ثابت معادله لانگمویر (لیتر بر میلی گرم) و بیانگر تمایل گونه‌ی جذب شونده بر روی جاذب می‌باشد.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5)$$

با محاسبه پارامتر ثابت جداسازی بدون بعد R_L ، می توان ساختار ایزوترم را مورد بررسی قرار داد. به طوری که اگر $0 < R_L < 1$ باشد نشان دهنده قابل قبول بودن ایزوترم جذب لانگمویر می باشد.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

۳-۸-۲- ایزوترم فروندلیچ

نخستین رابطه ریاضی بر پایه تجربه را که بیان کننده جذب سطحی همدمما است در سال ۱۸۹۴ توسط فروندلیچ و کسلر منتشر شد که قابل کاربرد برای جذب روی سطوح غیریکنواخت همراه با برهم کنش بین مولکولهای حل شونده می باشد. مشخصاتی از قبیل حلالیت، ساختار مولکولی، وزن مولکولی، قطبیت و اشباع هیدروکربنی ماده جذب شونده در این ایزوترم مؤثر است. شواهد فراوانی وجود دارد که نشان می دهد در بسیاری از سیستمها، انرژی جذب با افزایش وسعت جذب کاهش پیدا می کند. اگر کاهش انرژی به صورت لگاریتمی باشد، نشان دهنده آن است که مراکز با توجه به انرژی جذب که بین گروه های مراکز جذب متفاوت است، به طور نمایی توزیع شده اند.

ایزوترم فروندلیچ و فرم خطی آن با معادلات ۷ و ۸ بیان می شود. K_f ثابت فروندلیچ و بیانگر تمایل گونه ی جذب شونده بر روی جاذب می باشد (لیتر بر میلی گرم)، $1/n$ فاکتور شدت جذب فروندلیچ که به فاکتور ناهمگونی معروف بوده و در موادی که به خوبی جذب می شوند بین صفر تا یک تغییر می کند در غیر اینصورت بزرگتر از یک بوده که شرایط نامطلوب جذب را بیان می کند. این پارامتر نشان دهنده ی هموزن یا هتروژن بودن مکان های جذب است، هرچه به یک نزدیک تر باشد جاذب هموزن تر و هرچه به صفر نزدیک تر باشد جاذب هتروژن تر با مکان های جذب بیشتر بدست می آید.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (8)$$

در حالت کلی مقدار q_e هر چه بزرگتر باشد، استفاده از فرآیند جذب سطحی از نظر اقتصادی به صرفه تر می باشد

[۲۱،۲۰].

در جدول ۶ پارامتر های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پلی تیوفن و نانو کامپوزیت پلی تیوفن/Fe₂O₃ نشان داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی بالا در ایزوترم لانگمویر برای یون آرسنیک، داده های جذبی با ایزوترم لانگمویر، انطباق بهتری از خود نشان داد.

جدول(۶) پارامترهای ایزوترم جذب یون آرسنیک.

انواع ایزوترم	جاذب
لانگمویر	PTh/Fe ₂ O ₃
(mgg ⁻¹) q _{max}	۵۳/۳۳
(Lmg ⁻¹) K _L	۰/۰۰۰۵۹۵
R ²	۰/۹۹۸
فروندلیچ	
(Lmg ⁻¹)K _F	۳/۵۹۷
n	۱/۱۱۷
R ²	۰/۹۷۳

۳-۹- سینتیک جذب

سینتیک جذب یون آرسنیک بر روی جاذب که بیانگر سرعت جذب حل شونده توسط جاذب می باشد، به عنوان یک پارامتر مهم مورد بررسی قرار گرفت. به همین دلیل مدل های سینتیکی مختلفی بر روی داده های تجربی در جهت بررسی سرعت فرآیند جذب و پتانسیل مرحله تعیین کننده سرعت استفاده گردید. این مدل ها شامل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الویچ و نفوذ درون ذره ای می باشند.

فرم خطی معادلات سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الویچ و نفوذ درون ذره ای با معادلات ۹-۱۲ بیان شده است. در این معادلات، q_e ظرفیت تعادلی جذب (میلی گرم بر گرم)، qt ظرفیت جذب پس از زمان t (میلی گرم بر گرم)، k₁ ثابت سرعت (بر دقیقه)، k₂ ثابت سرعت (گرم بر میلی گرم. دقیقه)، α سرعت جذب اولیه (میلی گرم بر گرم. دقیقه)، β ثابت واجذب در طول هر آزمایش (گرم بر میلی گرم) و K_{dif} ثابت سرعت درون ذره ای (میلی گرم بر گرم.دقیقه) می باشد.

$$\log(q_e - q_t) = \frac{-k_1 t}{2.303} + \log q_e \quad (9)$$

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (11)$$

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \quad (12)$$

برای مطالعات سینتیکی، مقادیر جذب بدست آمده به طور ناپیوسته در زمان های مختلف در مجاورت جاذب در شرایط

بهینه از سایر متغیرها بررسی گردید و ثابت های مربوطه به هر معادله محاسبه شد که در جدول ۷ آمده است. [۲۱،۲۰].

جدول (۷) پارامترهای سینتیک جذب یون آرسنیک.

جذب	مدل سینتیک
PTh/Fe ₂ O ₃	شبه درجه اول
۰/۰۲۹۹	k_1 (min ⁻¹)
۵/۶۸۸	q_e^{cal} (mg g ⁻¹)
۹/۶۳۳	q_e^{exp} (mg g ⁻¹)
۰/۹۷۰	R^2
	شبه درجه دوم
۰/۰۰۶۸۳۴	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
۱۲/۳۴۵	q_e^{cal} (mg g ⁻¹)
۹/۶۳۳	q_e^{exp} (mg g ⁻¹)
۰/۹۹۴	R^2
	الویچ
۴/۹۹۸	α
۰/۳۳۹	β
۰/۹۰۴	R^2
	نفوذ درون ذره ای
۱/۳۳۱	K_{diff}
۱/۰۹۰	C
۰/۹۴۷	R^2

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۷ می توان نتیجه گرفت که جذب یون آرسنیک بر روی نانو کامپوزیت پلی تیوفن/Fe₂O₃ از سینتیک شبه درجه دوم به عنوان یکی از مراحل کنترل کننده سرعت و توصیف گر مکانیسم انتقال جرم تبعیت می کند.

۴- نتیجه گیری

به منظور بالا بردن پایداری مکانیکی و گزینش پذیری جذب سطحی پلی تیوفن، می توان آن را با انواع مختلفی از اکسید های فلزی کامپوزیت کرد که از میان آنها، نانو مواد مغناطیسی مانند γ -Fe₂O₃ به علت داشتن اندازه ی کوچک و سطح زیاد، دارای سینتیک و ظرفیت بالا برای جذب سطحی فلزات سنگین از جمله آرسنیک می باشند. عامل دار کردن آسان (قرارگیری پوشش های مختلف معدنی و آلی مانند پلی تیوفن) و قابلیت استفاده مجدد به همراه جداسازی آسان به کمک یک آهنربا از مزایای دیگر نانو مواد مغناطیسی می باشد.

جذب یون آرسنیک (III) بر روی نانو کامپوزیت پلی تیوفن/Fe₂O₃ مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه pH ۶، مقدار جاذب ۰/۱ گرم و زمان تماس کمتر از ۴۰ دقیقه به دست آمد. از تطابق داده ها به خطوط ایزوترم جذب و معادلات

سینتیک می توان دریافت که از میان معادلات ذکر شده، معادله لانگمویر و معادله شبه درجه دوم تطابق بهتری با داده‌ها دارند، بنابراین ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم مدل‌های مناسب تری برای توصیف فرایند جذب یون آرسنیک (III) توسط نانو کامپوزیت پلی تیوفن/Fe₂O₃ می‌باشند.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از گروه مهندسی شیمی دانشگاه شمال به علت حمایت از این پروژه تشکر و قدردانی میکنند.

۶- مراجع

- [1] A. Demirbas, *Hazard. Mater.*, **157** (2008) 220-229.
- [2] F. Hashemi, H. Parham, *J. Iranian Chem. Eng.*, **23** (2006) 45-52.
- [3] R. Ansari, J. Feizy, A. Delavar, *E-J. Chem.*, **4** (2008) 853-863.
- [4] S. Mandal, M. K. Sahu, R. K. Patel, *water resour. Ind.*, **4** (2013) 1983.
- [5] M. Ghorbani, M. Suleiman, H. Eisazadeh, *Synth. Met.*, **161** (2011) 51-56.
- [6] R. C. Liu, Z. P. Liu, *Chin. Sci. Bull.*, **54** (2009) 2028-2032.
- [7] H. Bagheria, Z. Ayazib, M. Naderia, *J. Anal. Chim. Acta.*, **167** (2013) 1-13.
- [8] R. Khalili, F. Shabanpour, H. Eisazadeh, *Adv. Polym. Technol.*, **33** (2014) 1-7.
- [9] H. Eisazadeh, Z. Vatani, *Polymer-Plastics Technol. Eng.* **52** (2013) 1621-1625.
- [10] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polym. sci.*, **12** (1974) 11-20.
- [11] S. Machila, S. Miyata, A. Techagumpuch, *Synth. Met.*, **31** (1989) 311-371.
- [12] R. Marchessault, P. Rioux, L. Raymond, **33** (1992) 4024-4029.
- [13] A. MacDiarmid, A. Epstein, *Synth. Met.*, **65** (1994) 103-116 .
- [14] E. Sema, N. Gadegaard, *J. Phys. Chem B*, **39** (2001) 9395-9405.
- [15] T. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, *J. phys. Chys Chem. B.*, **101** (1997) 688-3697.
- [16] G. Giakiskikli, N. Aristidis, A. Anthemidis, *J. Anal. Chim. Acta.*, **789** (2013) 1-16.
- [17] A. Mehdinia, F. Roohib, A. Jabbarib, *J. Chromatogr. A.*, **121** (2011) 4269-4274.
- [18] E. Tahmasebi, Y. Yamini, M. Moradi, A. Esrafilii, *J. Anal. Chim. Acta.*, **770** (2013) 68-74.
- [19] Y. Seok Kima, S. Mo Leea, P. Govindaiaha, S. Jong Leea, S. Hwan Leea, J. Hyun Kima, I. Cheongb, *Synth. Met.*, **175** (2013) 56-61.
- [20] R. Kumar, M. O. Ansari, M. A. Baraket, *Chem. Eng. J.*, **228** (2013) 748-755.
- [21] M. Roosta, M. Ghaedi, N. Shokri, A. Daneshfar, R. Sahaei, A. Asghari, *Spectrochim. Acta Part A*, **118** (2014) 55-65.

