

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.2, pp: 48-63

Synthesis of Novel Surface-Modified Hematite Nanoparticles for Lead Ions Removal from Aqueous Solution

M. Hashemzadeh¹, A. Nilchi², A. H. Hassani³, R. Saberi⁴

1. PhD Student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof., Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran
3. Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) ahassani@srbiau.ac.ir
4. Assist. Prof., Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

(Received Oct. 28, 2017 Accepted Jan. 13, 2018)

To cite this article :

Hashemzadeh, M., Nilchi, A., Hassani, A.H., Saberi, R., 2019, "Synthesis of novel surface-modified hematite nanoparticles for lead ions removal from aqueous solution." Journal of Water and Wastewater, 30(2), 48-63.
Doi: 10.22093/wwj.2018.102161.2519 (In Persian)

Abstract

In this work, hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles with novel surface-modified were synthesized using iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O) and oleic acid (C₁₈H₃₄O₂) as raw materials by hydrothermal method at 250 °C. The structural analysis such as XRD, FT-IR, SEM, TEM and BET showed the distribution of the synthesized nanoadsorbent, so that more (>90%) nanorod structures (diameter of 30-60 and length of 400-700 nm) were among the less nanoscale crystals with 40-100 nm as thickness. The high specific surface area of the novel synthesized hematite nanoparticles (31.29 m².g⁻¹) determined their high capability for the removal of lead ions (Pb²⁺) from aqueous solutions. The adsorption of lead ions onto the synthesized nano α -Fe₂O₃ was investigated by pH, adsorbent weight, lead ions concentration, and contact time in batch experiments and initial condition of 25±1 °C, 120 rpm, so that the optimum conditions for lead ions adsorption were obtained. On this basis, the removal of lead ions increased with an increase in pH; the optimum solution value was about 6.5 due to the bothersome hydroxide constructions in higher pH values. The analysis of equilibrium data showed that the Langmuir isotherm model is suitable for describing the lead ions adsorption by nano α -Fe₂O₃. Furthermore, the maximum sorption capacity of Pb²⁺ was estimated to be 111 mg.g⁻¹. The kinetic of lead ions adsorption onto the synthesized nano α -Fe₂O₃ was best fitted by the pseudo-second order model known as Ho model. As adsorption optimum condition, the maximum uptake capacity of 49.31 mg.g⁻¹ was recorded along with the efficiency of 98.62% for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution (1 mg.g⁻¹), using 20 mg.L⁻¹ nano α -Fe₂O₃ adsorbent at 4 hour contact time. From these results, it can be concluded that the synthesized α -Fe₂O₃ surface-modified nanoparticles is a promising and effective adsorbent to remove lead ions as a heavy metal pollutant from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Hydrothermal, Nanoparticle, Hematite, Kinetics, Lead.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۲، صفحه: ۶۳-۴۸

سنتز نانو ذرات اکسید آهن هماتیت با سطح اصلاحی جدید برای حذف سرب از محلول‌های آبی

مرتضی هاشم‌زاده^۱، عبدالرضا نیلچی^۲، امیر حسام حسنی^۳، رضا صابری^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی،

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- استاده، عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای،

سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

۳- استاده، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

ahhassani@srbiau.ac.ir (نویسنده مسئول)

۴- استادیار، عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای،

سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

(دریافت ۹۶۸/۶ پذیرش ۹۶۱۰/۲۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

هاشم‌زاده، م.، نیلچی، ع.ر.، حسنی، ا.ح.، صابری، ر.، ۲۹۸۱، "سنتز نانو ذرات اکسید آهن هماتیت با سطح اصلاحی جدید برای حذف سرب از

محلول‌های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۲)، ۶۳-۴۸. Doi: 10.22093/wwj.2018.102161.2519

چکیده

امروزه پراکندگی وسیع آلاینده‌های مختلف نظیر فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو در آبهای سطحی و زیرزمینی، به‌عنوان یک بحران جهانی مطرح است. پژوهش‌های مختلف نشان داده است که نانو ذرات اکسید آهن هماتیت توانایی مطلوبی در حذف آلاینده‌ها دارد. در این پژوهش، نانو ذرات اکسید آهن هماتیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید با استفاده از کلریدفیریک شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و سورفکتانت اسید اولئیک ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) تحت شرایط هیدروترمال در دمای 250°C درجه سلسیوس تولید شد و نتایج آنالیزهای ساختاری XRD، FT-IR، SEM، TEM و BET تصریح کرد که بیشتر از ۹۰ درصد این نانوذرات متشکل از نانو میله‌هایی هستند (قطر $60\text{--}300$ نانومتر و طول $700\text{--}4000$ نانومتر) که در میان آنها نانو ذرات فلسی شکل شش وجهی نامنظم با ضخامت متوسط $100\text{--}400$ نانومتر به‌صورت پراکنده توزیع شده‌اند. از طرفی عوامل مؤثر بر جذب Pb^{2+} توسط نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، اعم از pH، غلظت آلاینده، غلظت نانو جاذب و زمان تماس، به‌صورت ناپیوسته و تحت شرایط مشخص دمایی $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و اختلاط 120 دور در دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند و شرایط بهینه جذب به‌دست آمد. با افزایش مقدار pH همواره راندمان حذف سرب از محلول آبی افزایش یافت و در مقادیر بالای ۷ با توجه به تشکیل رسوب‌های هیدروکسیدی مزاحم، مقدار pH بهینه جذب، حدود $6/5$ به دست آمد. از طرفی داده‌های تعادلی به‌دست آمده از پژوهش نشان داد که ایزوترم مناسب برای توصیف روند جذب کاتیون‌های Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده، مدل دویعدی لانگمیر است که دارای ظرفیت جذب حداکثری 11 میلی‌گرم در گرم می‌باشد. براین اساس بالاترین راندمان حذف Pb^{2+} در شرایط بهینه جذب $99/44$ درصد گزارش شد و مساحت سطح نسبتاً بالای نانو ذرات هماتیت سنتز شده جدید ($31/29$ مترمربع بر گرم) نیز نشان داد که این نانو ساختارها توانایی بالایی در حذف کاتیون‌های فلزی سرب (Pb^{2+}) از بستر محلول‌های آبی دارند. از نظر سینتیکی نیز برازش مدل‌های سینتیکی مختلف جذب بر داده‌های حاصل از پژوهش ثابت کرد که کاتیون‌های Pb^{2+} با مدل شبه درجه دوم هو همپوشانی مطلوبی دارد و عملاً امکان مدلاسیون فرایند با این مدل سینتیکی خطی وجود دارد. نتایج پژوهش نشان می‌دهد که نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده جدید عملاً نانو جاذب‌هایی کارآمد و توانمند در حذف سرب به‌عنوان فلزی سنگین، از محلول‌های آبی هستند.

واژه‌های کلیدی: جذب، هیدروترمال، نانو ذرات، هماتیت، سینتیک، سرب



۱- مقدمه

آن ایزوترم حاکم، مدل لانگمیر معرفی شد (Pan et al., 2016). علی‌رغم همه پژوهش‌ها و پیشرفت‌های انجام شده در سال‌های اخیر، هنوز یک چالش جدی در سنتز نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی وجود دارد و آن سنتز نانو ذرات اصلاح شده با راندمان جذب بالا، کیفیت مناسب، اندازه و شکل موزون و تحت یک روش کنترل شده است. در این پژوهش تلاش شد نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید به روش هیدروترمال سنتز شود که با توجه به شرایط محیطی و خصوصیات فیزیکوشیمیایی، ظرفیت و راندمان جذب بالایی در حذف کاتیون‌های فلزی Pb^{2+} داشته باشد. از این رو ساختار نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به وسیله روش‌های آنالیزی FT-IR, XRD, SEM, TEM و BET مورد بررسی دقیق قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش از ۹۰ درصد نانو ذرات سنتز شده از نوع نانو میله‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بوده و مابقی به صورت نانو فلکس در میان آنها پراکنده شده‌اند. اثر پارامترهای مؤثر pH، زمان تماس، غلظت آلاینده و غلظت نانو جاذب بررسی شد و شرایط بهینه جذب به دست آمد. از طرفی بررسی و تعیین مدل‌های مطلوب ایزوترمیک و سینتیکی جذب سرب بر روی نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نیز صورت گرفت. از این رو هدف از انجام این پژوهش سنتز نوع جدیدی از نانو ذرات اکسید آهن هماتیت بود که به طور مؤثری توانایی بالای جذب فلزات سنگین نظیر سرب را به واسطه مساحت بالای سطح، از خود نشان دهد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش مواد شیمیایی مورد نیاز اعم از کلرید فریک شش آب ۹۹ درصد ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سودا کاستیک ۹۹ درصد (NaOH)، اسید اولئیک ۹۹ درصد ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)، استات سرب سه آب ۹۹/۵ درصد ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد (HCl) و استون ۹۹/۸ درصد (CH_3COCH_3) همگی از شرکت مرک^۳ آلمان تهیه شد. به منظور به حداقل رساندن اثر عوامل مزاحم در فازهای مختلف آزمایش، از آب دیونیزه به عنوان حلال استفاده

پراکندگی وسیع آلاینده‌های مختلف نظیر فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو، در آب‌های سطحی و زیرزمینی به عنوان یک بحران جهانی مطرح است (Sountharajah et al., 2015, Cundy et al., 2008).

از جمله روش‌های حذف این ترکیبات آلاینده می‌توان به تبادل یونی (Dabrowski et al. 2004)، اسمز معکوس (Chan et al., 2008)، ترسیب شیمیایی (Fu et al., 2012) و جذب (Yang et al., 2013) اشاره نمود. در این میان سنتز و استفاده از نانو ذرات اکسید آهن^۱ به دلیل مشخصات منحصر به فرد آنها نظیر قابلیت سازگاری بیولوژیک بالا، عدم سمیت، اندازه کوچک، نسبت سطح به حجم بالا، کارآمدی اقتصادی و عامل‌داری مطلوب، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد (Dave et al., 2014, Taman et al., 2015).

نتایج پژوهش‌های مختلف نشان داده است که نانو ذرات اکسید آهن هماتیت در حذف فلزات سنگین نظیر سرب از محلول‌های آبی توانایی مطلوبی دارند. برای مثال کروور و همکاران در سال ۲۰۱۲ طی پژوهشی تصریح کردند که نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ امکان جذب سرب را با راندمانی حدود ۹۸ درصد، در حضور ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نانو جاذب دارند (Crover et al., 2012). شیپلی و همکاران در سال ۲۰۱۳ موفق شدند در حضور ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر نانو جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در محلول آبی حاوی کاتیون‌های سرب، راندمان جذب نزدیک به ۱۰۰ درصد را به ثبت برسانند (Shipley et al., 2013).

بدربه در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی برای حذف سرب از محلول‌های آبی با غلظت‌های ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از بنتونیت‌های اصلاح شده با $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ استفاده کرد و راندمان‌های حذف ۹۴ و ۹۰/۱ درصد را به ثبت رساند (Badriah et al., 2015).

در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۶ پان و همکاران از نانو فیبرهای PAN^۲ به همراه نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای حذف یون‌های سرب از محلول‌های آبی با ظرفیت جذب حداکثری ۸۱/۹۷ میلی‌گرم در گرم، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس استفاده کردند و در

^۱ Iron Oxide Nano Particles (IONPs)^۲ Polyacrylonitrile^۳ Merck

محیط، با استفاده از روش نانوفیلتراسیون تحت خلاء، شرایط تثبیت نمونه بر روی نانو صافی و شستشوی آن با استفاده از آب دیونیزه (۳ مرتبه هر بار ۲۰ میلی لیتر) و استون (۲ مرتبه هر بار ۱۰ میلی لیتر) به صورت متوالی فراهم آمد تا به این ترتیب شرایط حذف اسید اولئیک اضافه و ناخالصی‌ها از ساختار نمونه مهیا شود. پس از شستشوی کامل، نمونه حاصل به همراه صافی، در آون خلاء تحت دمای ۷۵ درجه سلسیوس خشک شد. اساساً تهیه نانو ذرات محصول $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید، حاصل انجام واکنش‌های متعددی هستند که در معادلات ۱ تا ۳ خلاصه شده است و شکل ۲ تصویری شماتیک از سنتز و اصلاح نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را در حضور اسید اولئیک نشان می‌دهد

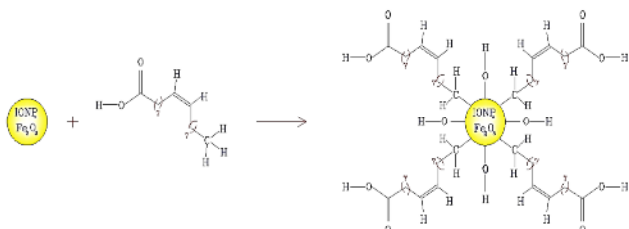
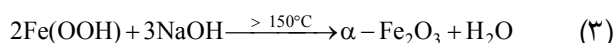
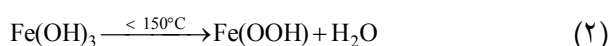
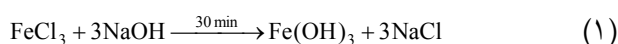


Fig. 2. Schematic surface modification of the synthesized nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by oleic acid

شکل ۲- شمایی از روند اصلاح سطح نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده و آرایش گروه‌های عاملی مختلف در اطراف آن

۲-۳- بررسی جذب یون‌های فلزی توسط IONP، هماتیت سنتز شده

در این پژوهش روند جذب کاتیون‌های فلزی Pb^{2+} از محلول‌های آبی در یک سیستم تعادلی بسته مورد بررسی قرار گرفت و از معادلات ۴ و ۵ برای تعیین ظرفیت و راندمان جذب یون‌های Pb^{2+} در واحد جرم نانوجاذب، با استفاده از آزمایش ICP استفاده شد. در بررسی پارامترهای مؤثر در فرایند جذب کاتیون‌های Pb^{2+} از

شد. برای تنظیم pH محلول‌های آبی نیز از محلول‌های HCl (۰/۱ مولار) و NaOH (۰/۱ مولار) به همراه pH متر مدل Metrohm 744 بهره گرفته شد. آنالیز یون‌های سرب در محلول‌های آبی به وسیله دستگاه ICP مدل Optima 2000 DV به انجام رسید. برای سنتز هیدروترمالی نانو ذرات نیز راکتوری به حجم ۱۰۰ میلی لیتر از جنس استنلس استیل ۳۱۶ لیتر با لاینر تفلون، به عنوان اتوکلاو و متداول طراحی و ساخته شد که شکل ۱ عکسی از این راکتور را نشان می‌دهد.

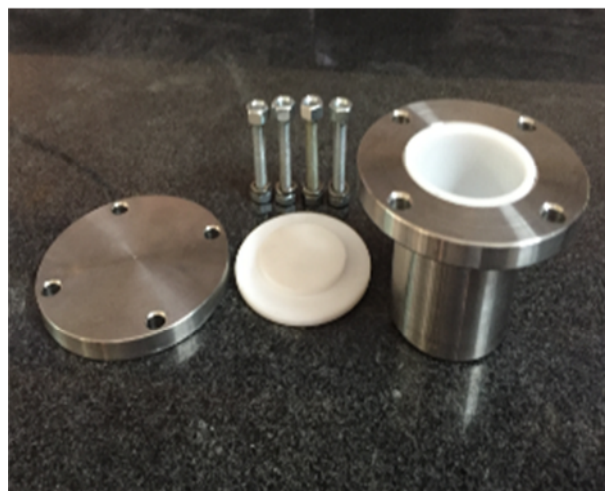


Fig. 1. The used hydrothermal autoclave for synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures

شکل ۱- اتوکلاو هیدروترمال ساخته شده برای سنتز نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

۲-۲- سنتز و آماده‌سازی نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید

۲/۷۰ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه (۰/۲ مولار) و ۴ گرم NaOH در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه (۵ M) به طور مجزا حل شد و به آرامی محلول ۵ مولار سوداکاستیک به محلول ۰/۲ M فریک کلراید، در شرایط اختلاط کامل (سرعت ۶۰۰ rpm) اضافه شد و برای مدت ۳۰ دقیقه در این حالت باقی ماند. سپس ۵ میلی لیتر سورفکتانت $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ به صورت قطره‌ای به محلول در حال اختلاط اضافه شد و محلول آماده‌سازی شده در راکتور اتوکلاو ریخته شد و برای مدت ۹۰ دقیقه در شرایط دمایی $25 \pm 5^\circ\text{C}$ قرار گرفت. بعد از آن با رسیدن دمای راکتور به دمای

¹ Inductivity Coupled Plasma



STADI MP-STOE بر روی نانو ذرات سنتز شده، وجود ساختارهای کریستالی لوزی شکل اکسید آهن به صورت ترکیب Fe_2O_3 تأیید شد که با نتایج سایر پژوهشگران همخوانی داشت و بیانگر نوعی تغییر شکل توپوتاکتیک بین اکسی هیدرواکسیدهای آهن و اکسید آهن بود (Abhipsa et al., 2013). بر اساس معادله شرر (معادله ۶) (Yannick and Andre, 2005) اندازه کریستالهای $\alpha-Fe_2O_3$ با سطح اصلاحی جدید در محدوده ۱۳/۲۶ تا ۵۳/۹۱ نانومتر و اندازه متوسط نانو ذرات ۳۰/۰۸ نانومتر تعیین شد (شکل ۳).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۶)$$

که در آن

τ اندازه متوسط کریستال، K ضریب بدون بعد شکل و معادل ۰/۹، λ طول موج اشعه X معادل 1.5418 \AA ، θ زاویه براگ بر حسب درجه و β عرض در نیمه شدت بیشینه ($2\theta = 33/212^\circ$) است. از طرفی نتایج آنالیز FT-IR بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده به وسیله دستگاه Brucker-Vector 22، نشان داد که در ساختار این نانو ذرات گروه‌های عاملدارکننده آلی و پیوندهای کووالانسی

محلول‌های آبی، اثر pH (۲ تا ۱۰)، زمان تماس (۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت)، غلظت نانو جاذب سنتز شده $\alpha-Fe_2O_3$ (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و غلظت کاتیون‌های Pb^{2+} در محلول‌های آبی (۱، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بررسی شد.

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \quad (۴)$$

$$U_p = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (۵)$$

که در آن‌ها

C_e و C_i به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول آبی بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم q_e ظرفیت و U_p راندمان جذب بر حسب درصد است (Poursani et al., 2015).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با سطح

اصلاحی جدید

بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز XRD توسط دستگاه مدل

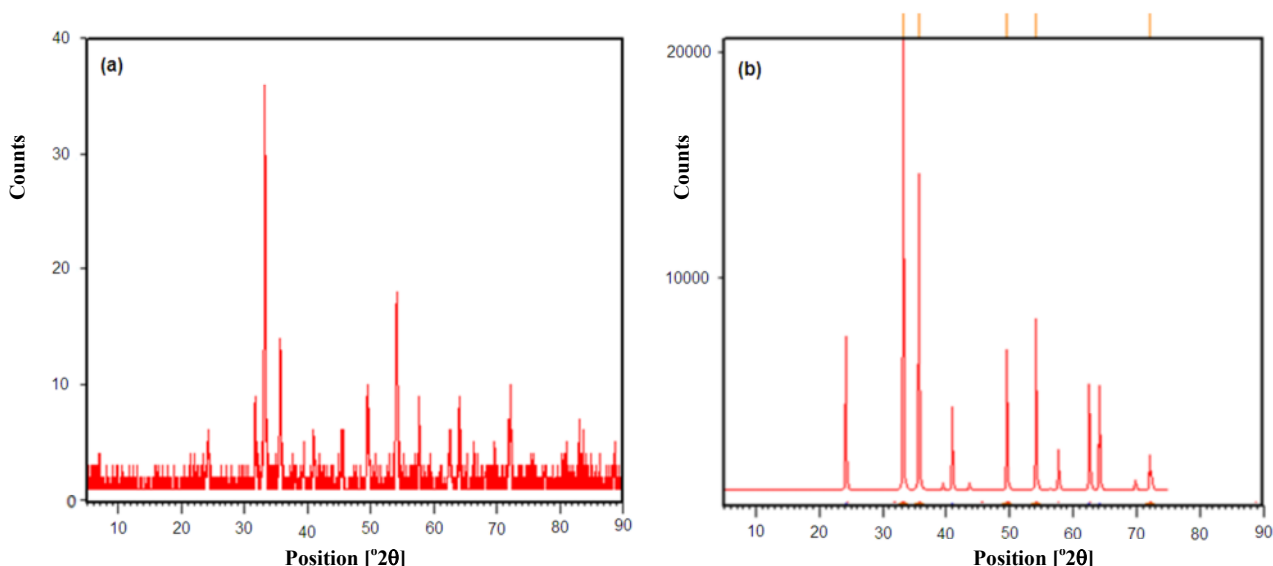


Fig. 3. XRD graph of $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles (a) the synthesized sample in comparison with (b) reference code sample of 01-079-0007

شکل ۳- گراف XRD نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ (a) نمونه سنتز شده در مقایسه با (b) نمونه کد رفرنس ۰۱-۰۷۹-۰۰۰۷

بوده و طول موج 1016 cm^{-1} گروه‌های استریک C-O را مدنظر قرار می‌دهد. نوسانات کمتر از 700 cm^{-1} نیز نشانگر پیوندهای Fe-O است (Pal & Sharon 2000). در نانو جاذب سنتز شده سه طیف جذب 582 ، 533 ، 418 cm^{-1} وجود ساختارهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را تأیید می‌کند. با این وجود بر اساس نتایج آنالیز FT-IR امکان تمایز مشخص بین فازهای α و γ وجود ندارد (Xu et al. 2002). تصاویر SEM تهیه شده توسط دستگاه مدل Zeiss-EVO18 و نیز عکس‌های TEM گرفته شده با دستگاه مدل Philips-EM208، از نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده نشان داد که تمرکز و پراکندگی نانو ساختارهای تشکیل شده غالباً در ۹۰ درصد موارد از نوع میله‌ای با قطر متوسط ۳۰ تا ۶۰ نانومتر و طول متوسط ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، و با نسبت بسیار کمتری به صورت نانو ذرات فلسی شش وجهی نامنظم با ضخامت متوسط ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر در نمونه توزیع شده‌اند (شکل ۵). نتایج این پژوهش، یافته‌های پژوهشگران دیگر را تأیید نمود اگرچه در تصاویر TEM عملاً ضخامت نانو ذرات فلسی به روشنی مشخص نبود (Almeida et al. 2009; Pradhan and Parida 2011).

آنالیز BET به عمل آمده توسط Quantachrome NOVA 2200e بر روی نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده، نشان داد که متوسط مساحت سطحی $31/29$ مترمربع، حجم میانگین حفرات $0/0797$ سانتی متر مکعب بر گرم و اندازه متوسط حفرات $10/19$ نانومتر است.

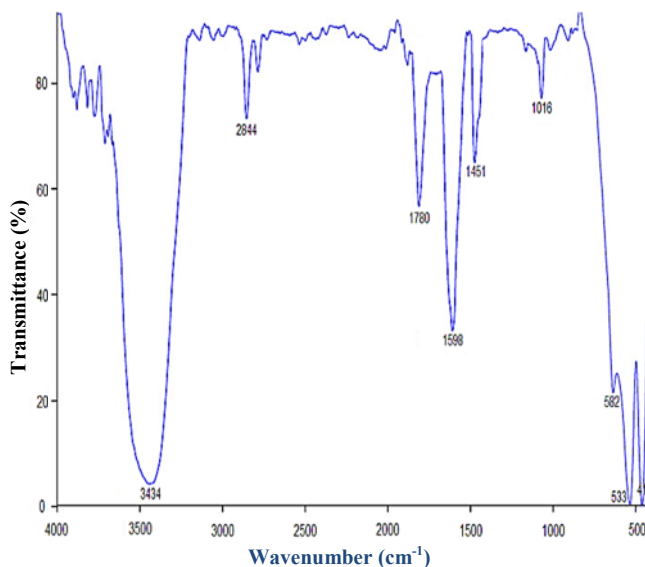


Fig. 4. FT-IR graph of the synthesized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized at 250°C with 5 mL oleic acid
 شکل ۴- گراف آنالیز FT-IR مربوط به نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده در دمای 250°C با ۵ mL اسید اولئیک

برقرار هستند، به گونه‌ای که مطابق شکل ۴، نوسان شدید در عدد موج 3434 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی O-H بوده و عدد موج 2844 cm^{-1} بیانگر گروه‌های آلدئیدی C-H است. همچنین گروه‌های کربونیلی C=O در عدد موج 1780 cm^{-1} توزیع یافته‌اند و طیف جذب 1598 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آروماتیک C=C است. از طرفی عدد موج 1451 cm^{-1} بیانگر عامل‌های آلکن C-H-

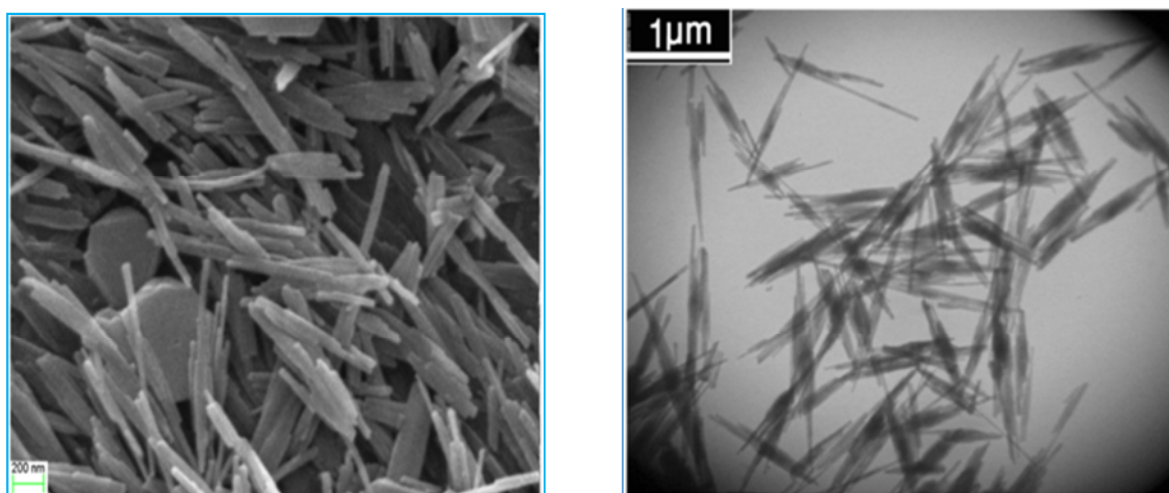


Fig. 5. (a) SEM and (b) TEM images of the synthesized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles
 شکل ۵- تصاویر SEM (الف) و TEM (ب) نانو ذرات سنتز شده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سطح اصلاحی جدید



راندمان جذب، ظرفیت جذب کاتیون Pb^{2+} افزایش یافت و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به حدود ۹۸/۴۷ میلی‌گرم بر گرم رسید. در واقع با بالا رفتن غلظت کاتیون فلزی Pb^{2+} ، میزان بار آلودگی وارد بر واحد سطح نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ افزایش یافت و به واسطه فعل و انفعالات سطحی سبب تسریع در رسیدن سطح جذب به حداکثر ظرفیت خود شد. از طرفی با توجه به محدود بودن سطح مؤثر و ظرفیت جذب نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ ، سرعت جذب کاهش یافت و حتی بخشی از کاتیون‌های Pb^{2+} جذب شده نیز دفع شد. این نتایج در گزارش پژوهش‌های نیرمالا در سال ۲۰۱۴ و آدگوک و همکاران در سال ۲۰۱۴ نیز تصریح شده است (Nirmala, 2014, Adegok et al., 2014).

۳-۲-۲- اثر غلظت نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده

در این پژوهش با تغییر غلظت نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به واسطه افزودن مقدار معینی از نانو جاذب (۵/۱۰، ۱۰/۵، ۲۰/۵، ۳۰/۷۵، ۵ میلی‌گرم) در ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی یون Pb^{2+} با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و تثبیت مقدار pH در حدود ۶/۵ و دمای $25 \pm 1^\circ C$ ، عملاً شرایط حذف آلاینده فلزی از محیط آبی بررسی شد. زمان تماس در کلیه شرایط ۲ ساعت در نظر گرفته شد (شکل ۷). بر این اساس راندمان حذف کاتیون Pb^{2+} از محلول‌های آبی، با افزایش غلظت $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده، بیشتر شد؛ به گونه‌ای که در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حداکثری ۹۸/۵۹ درصد به همراه ظرفیت جذب ۴۹/۳۰ میلی‌گرم بر گرم به ثبت رسید. بیشترین ظرفیت جذب نیز در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر حدود ۱۰۲/۳۲ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. در واقع با افزایش غلظت نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ در محیط جذب، شرایط کاهش بیشتر آلودگی وارد بر واحد سطح نانو ذرات فراهم آمد. بر این اساس میزان راندمان جذب افزایش یافت و ظرفیت جذب به واسطه اعمال بار آلودگی کمتر به واحد سطح نانو ذرات، کاهش پیدا کرد (شکل ۷). نتایج این پژوهش تأییدی بر یافته‌های پژوهشگران دیگر است (Meitei et al., 2013, Poursani et al., 2016).

۳-۲-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم جذب رابطه‌ای ریاضی تجربی یا تحلیلی است که مقدار

۳-۲- جذب نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده در حذف کاتیون Pb^{2+}

نتایج پژوهش نشان داد که در شرایط تثبیت دما ($25 \pm 1^\circ C$) و سرعت اختلاط (۱۲۰ rpm)، راندمان حذف و ظرفیت جذب کاتیون Pb^{2+} از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده، با غلظت کاتیون فلزی، غلظت نانو ذرات، pH و زمان تماس تغییر می‌نماید.

۳-۲-۱- اثر غلظت آلاینده سرب

در این پژوهش محلول‌های آبی سرب با غلظت‌های مختلف ۱، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با حجم ۲۵ میلی‌لیتر برای مدت ۲ ساعت در تماس با ۲/۵ میلی‌گرم نانو جاذب سنتز شده $\alpha-Fe_2O_3$ معادل غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، قرار گرفت. در این حالت pH محلول در محدوده ۶/۵ تنظیم شد (شکل ۶). بیشترین راندمان حذف کاتیون Pb^{2+} در تقابل با نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ اصلاح شده در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر حدود ۹۴/۱۳ درصد بود که میزان ظرفیت جذب در این حالت ۹/۴۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. از طرفی با افزایش غلظت آلاینده ضمن کاهش

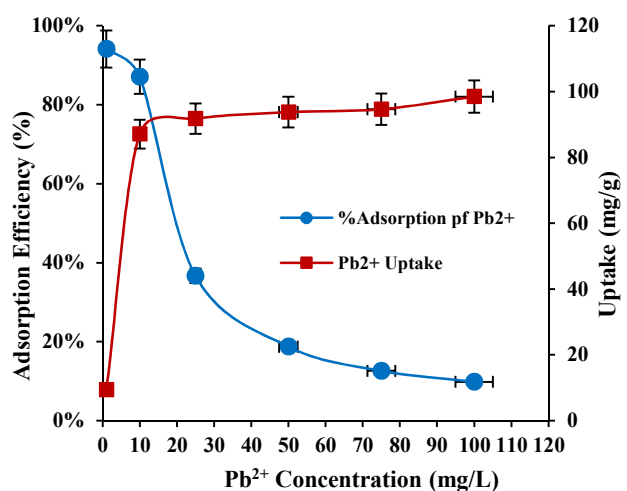


Fig. 6. Effect of initial Pb^{2+} concentration on the adsorption efficiency and uptake capacity of Pb^{2+} onto the $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles at adsorbent weight of 2.5 mg per 25 mL solutions, pH = 6.5 and adsorption time of 2 hours

شکل ۶- اثر غلظت یون‌های Pb^{2+} بر راندمان حذف و ظرفیت جذب آلاینده Pb^{2+} بر روی ۲/۵ میلی‌گرم نانو جاذب $\alpha-Fe_2O_3$ در ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی با pH حدود ۶/۵ و زمان تماس ۲ ساعت

تعادلی ماده جذب شده به صورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را در دمای ثابت بیان می‌کند. (Taman et al., 2015, Gimbert et al., 2008). در این پژوهش چهار ایزوترم جذب متداول لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پتerson بر روی نتایج و داده‌های حاصله در طی آزمایش‌های تجربی، برآزش داده شدند. جدول ۱ روابط خطی و نتایج حاصل از برآزش ایزوترم‌های فوق را بر داده‌های تجربی پژوهش، با استفاده از آنالیز رگرسیون و تعیین ضریب همبستگی R^2 نشان می‌دهد. در شکل ۸ معادلات خطی قابل مشاهده است. غلظت تعادلی ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e ظرفیت تعادلی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_{max} حداکثر ظرفیت جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ثابت لانگمیر، R_L پارامتر تعادلی بی‌بعد، K_f ثابت فروندلیچ بر حسب میلی‌گرم بر گرم، n ثابت شدت جذب، b ثابت تمکین برای گرمای جذب بر حسب ژول بر مول، A ثابت تمکین بر حسب لیتر بر گرم، R ثابت عمومی گازها بر حسب ژول بر مول (درجه کلونین)، T دما بر حسب درجه کلونین، A بر حسب لیتر بر گرم و B بر حسب لیتر بر میلی‌گرم ثابت‌های رودلیچ پتerson و g توان

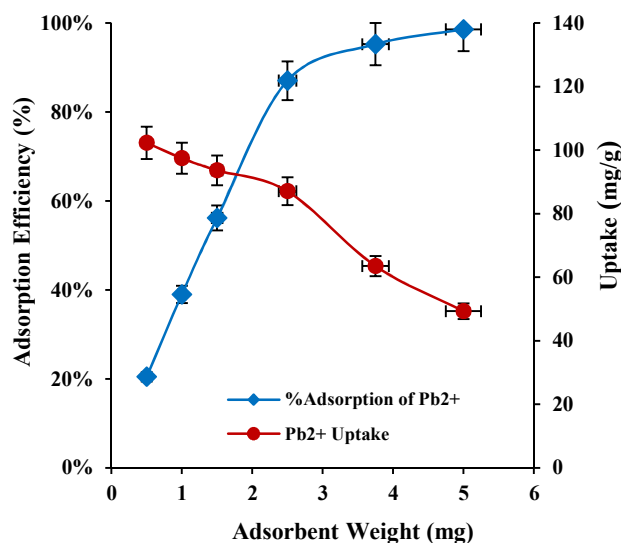


Fig. 7. Effect of adsorbent weight on the adsorption efficiency and uptake capacity of Pb^{2+} onto the $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles at 25 mL solutions with initial concentration of 10 mg/L, pH = 6.5 and adsorption time of 2 hours

شکل ۷- اثر غلظت نانو جاذب سنتز شده $\alpha-Fe_2O_3$ بر راندمان حذف و ظرفیت جذب آلاینده Pb^{2+} بر روی ۲۵ میلی‌گرم محلول آبی (۱۰ میلی‌گرم در لیتر) با pH حدود ۶/۵ و زمان تماس ۲ ساعت

جدول ۱- نتایج برآزش داده‌های جذب کاتیون فلزی Pb^{2+} بر روی مدل‌های ایزوترمیک متداول

Table 1. Adsorption isotherm parameters for Pb^{2+} sorption onto the nano $\alpha-Fe_2O_3$

Isotherm	Linear equation	Graph	Parameter	Value	Reference
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b}$ $R_L = \frac{1}{1 + C_i \cdot b}$	C_e/q_e vs C_e	q_m (mg/g)	111	Poursani et al., 2015, 2016, Nirmala, 2014, Gimbert et al., 2008, Wu et al., 2014, Taman et al., 2015
			b (L/mg)	4.5	
			R_L	0.021	
			R^2	0.998	
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	K_f (mg/g)	73.48	Poursani et al., 2016, Taman et al., 2015, 2016, Nirmala, 2014, Gimbert et al., 2008, Pradhan et al., 2011, Wood et al., 2001
			n (L/mg)	5.68	
			R^2	0.938	
Temkin	$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e$ $B = \frac{R \cdot T}{b}$	q_e vs $\ln C_e$	b (J/mol)	195	Atar et al., 2012 Aharoni et al., 1977 Lee, 2016
			A (L/g)	429	
			B	12.7	
			R^2	0.964	
			R^2	0.992	
Redlich-Peterson	$\ln(A \cdot \frac{C_e}{q_e} - 1) = g \cdot \ln C_e + \ln B$	$\ln[A(C_e/q_e) - 1]$ vs $\ln C_e$	A	436	Nastaj et al., 2016, Ng, 2002
			B	1.64	
			g	0.97	
			R^2	0.992	



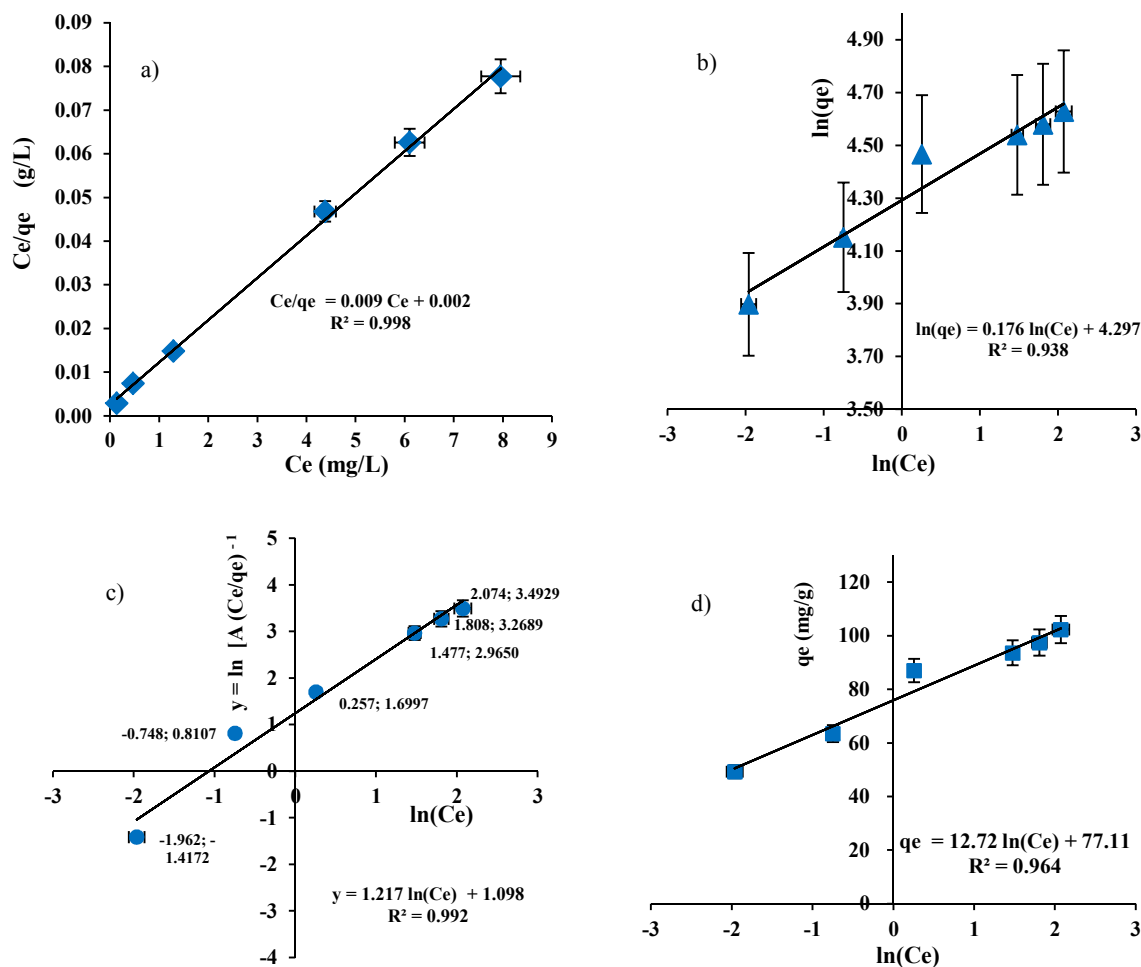


Fig. 8. (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin and (d) Redlich-Peterson isotherm models in adsorption of Pb^{2+} onto the synthesized nano $\alpha-Fe_2O_3$ sorbents at 25 ± 1 °C and pH = 6.5

شکل ۸- مدل‌های ایزوترمیک (a) لانگمیر، (b) فروندلیچ، (c) تمکین و (d) ردلیچ-پترسون در جذب Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده در دمای 25 ± 1 °C و pH حدود ۶/۵

نانو ذرات سنتز شده $\alpha-Fe_2O_3$ حدود ۱۱۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. از طرفی با توجه به مقدار R_L در محدوده ۰/۰۲۱، عملاً مطلوبیت فرایند جذب و عدم برگشت‌پذیری نسبی آن به اثبات رسید (Wu et al., 2014). جدول ۲ مقایسه نانوذرات مختلف در حذف کاتیون Pb^{2+} را نشان می‌دهد.

۳-۲-۴- بررسی اثر pH

با افزایش pH محلول‌های آبی حاوی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کاتیون‌های Pb^{2+} ، ظرفیت جذب نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده و پیرو آن راندمان حذف کاتیون‌های Pb^{2+} به واسطه تماس ۲ ساعته با

بدون بعد است. بر اساس مقایسه مقادیر R^2 ، ایزوترم لانگمیر که بر پایه جذب تک لایه‌ای یکسان و یکنواخت مواد جذب شونده، بر روی محل‌های فعال نانو جاذب بنا شده است، از مطلوبیت بیشتری در توصیف داده‌های تجربی پژوهش برخوردار بود. طبق تئوری این ایزوترم، محل‌های فعال جذب به‌طور یکنواخت بر سطح نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ توزیع می‌شوند و کاتیون‌های Pb^{2+} به‌صورت تک لایه بر روی آن قرار می‌گیرند. در این بین انرژی جذب همواره یکنواخت و مستقل از سطح پوشش است. بر اساس نتایج ایزوترم لانگمیر، ظرفیت تعادلی جذب Pb^{2+} بر روی $\alpha-Fe_2O_3$ حدود ۱۰۲/۳۲ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد و حداکثر ظرفیت جذب Pb^{2+} بر سطح

جدول ۲- مقایسه نانو ذرات متفاوت در حذف کاتیون فلزی Pb^{2+} Table 2. Comparison of different adsorbents for the removal of Pb^{2+} ions

Adsorbent	Maximum Uptake	Solution	Reference
	Capacity q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	Chemistry Condition	
Zero valence iron (Fe^0) nanoparticles	75.99~96.94	pH 7>; T 20~40 °C	Liu et al., 2017
Commercially prepared $\alpha-Fe_2O_3$ NP _s	4.69~120	pH 4,6 & 8; T 25 °C	Grover et al., 2012
Fe_3O_4 NP _s	166.67	pH 6>; T 25 °C	Tamez et al., 2015
$\alpha-Fe_2O_3$ NP _s	47.62	pH 6>; T 25 °C	Tamez et al., 2015
$\gamma-Fe_2O_3$ nanotubes	71.42	pH 6; T 25 °C	Roy and Bhattacharya., 2012
Fe_3O_4 NP _s	13.88	pH 5.5; T 25 °C	Hosseinzadeh et al., 2016
$\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles	111	pH 6.5±0.3; T 25 °C	This Study

گروه‌های عاملی مستقر بر سطح آن، به ویژه OH است؛ به گونه‌ای که با کاهش pH و افزایش غلظت یون‌های H^+ در محلول آبی، تحرک و فعالیت این یون‌ها نسبت به یون‌های فلزی موجود بیشتر شده و باعث نقش مؤثرتر آنها در واکنش با گروه‌های عامل‌دار مستقر بر روی سطح $\alpha-Fe_2O_3$ و نیز کاهش سطح مؤثر آنها در حذف کاتیون‌های Pb^{2+} می‌شود.

به این ترتیب ظرفیت جذب نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده کاهش یافته و پیرو آن راندمان حذف Pb^{2+} تقلیل پیدا می‌کند. از اینرو باید گفت که عملکرد فرایند جذب سطحی $\alpha-Fe_2O_3$ در تقابل با آلاینده‌های فلزی، به‌طور مؤثری تحت تأثیر pH محیط قرار دارد. به گونه‌ای که از یک طرف نیاز به تمرکز کمتر یون‌های H^+ در محیط است و از طرف دیگر ضرورت جلوگیری از تشکیل رسوبات مزاحم $Pb(OH)_2$ وجود دارد.

براین اساس pH بهینه در این پژوهش در محدوده ۶ تا ۷ در نظر گرفته شد. یافته‌های این پژوهش با نتایج گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران مطابقت دارد (Singh et al., 2015, Li et al., 2015).

۳-۲-۵- بررسی اثر زمان تماس

نرخ جذب در ساعات اولیه سرعت زیادی داشت (شکل ۱۰) و بیشینه راندمان جذب ۸۷/۶۷ درصد گزارش شد، که نتیجه قابل دسترس بودن محل‌های فعال بیشتر بر سطح نانو ذرات اکسید آهن در طی ساعات اولیه است.

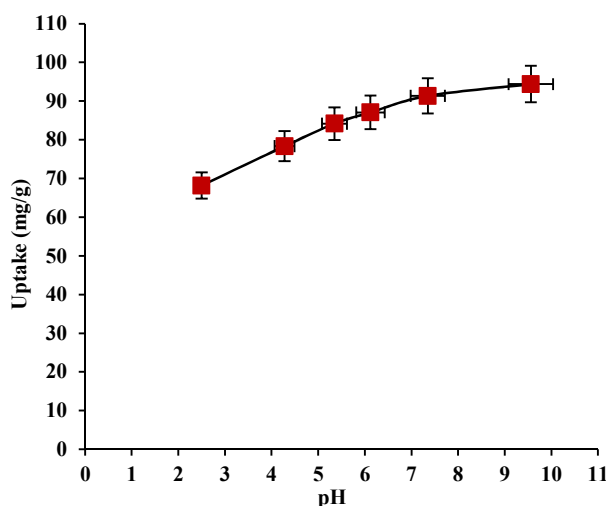


Fig. 9. Effect of pH on the adsorption of Pb^{2+} onto the $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles at adsorbent weight of 2.5 mg per 25 mL solutions with initial Pb^{2+} concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and adsorption time of 2 hours

شکل ۹- اثر pH بر ظرفیت جذب آلاینده Pb^{2+} بر نانو جاذب سنتز شده $\alpha-Fe_2O_3$ با وزن ۲/۵ mg در ۲۵ mL محلول آبی با غلظت ۱۰ mg/L و زمان جذب ۲ ساعت

نانو جاذب، افزایش یافت (شکل ۹). در pHهای بالاتر از ۷ رسوب‌های هیدروکسیدی مزاحم $Pb(OH)_2$ با ضریب حلالیت $K_{sp} = 1/43 \times 10^{-20}$ در دمای $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ تشکیل می‌شود که باعث اختلال در فرایند جذب کاتیون‌های Pb^{2+} بر سطح $\alpha-Fe_2O_3$ می‌شود.

در واقع ظرفیت جذب نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ همواره تحت تأثیر



است (Rajeshkannan et al., 2011). مدل‌های سینتیکی که در این پژوهش برای فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفتند عبارت‌اند از: شبه مرتبه اول^۱، انواع فرم‌های شبه مرتبه دوم^۲ و مدل اینترا پارتیکل^۳.

جدول ۳ روابط خطی و نتایج حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی مذکور را بر داده‌های تجربی پژوهش، با استفاده از آنالیز رگرسیون و تعیین ضریب همبستگی R^2 نشان می‌دهد و شکل‌های ۱۱ و ۱۲ معادلات خطی مذکور را به تصویر می‌کشد؛ به گونه‌ای که در آنها q_e غلظت تعادلی ماده جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_t غلظت ماده جذب شده در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم، t زمان بر حسب دقیقه، k_1 ثابت سینتیک شبه مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه و k_2 ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم بر حسب میلی‌گرم بر دقیقه است.

بر اساس مقایسه مقادیر R^2 ، مکانیسم سینتیکی جذب یون‌های Pb^{2+} بر روی نانو ذرات آهن با بیشترین همپوشانی از مدل هو پیروی کرد و مدل‌های اینترا-پارتیکل دیفیوژن ($R^2=0/562$) و شبه درجه اول ($R^2=0/529$) تفسیر مطلوبی را بیان نکردند.

۳-۳- شرایط بهینه جذب نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده

در این پژوهش به منظور بررسی شرایط بهینه جذب Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ ، در شرایط $25 \pm 1^\circ C$ و $pH=6/5$ مقدار 200 میلی‌گرم نانو جاذب به 25 میلی‌لیتر محلول آبی Pb^{2+} با غلظت 10 میلی‌گرم در لیتر اضافه شد و پس از 4 ساعت تماس، عملاً راندمان حذف $99/44$ درصد و ظرفیت جذب پایین $4/97$ میلی‌گرم بر گرم به ثبت رسید.

از اینرو با کاهش میزان نانو جاذب سنتز شده $\alpha-Fe_2O_3$ در محلول آبی به 20 میلی‌گرم در لیتر، عملاً شرایط افزایش ظرفیت جذب یون Pb^{2+} به $49/31$ میلی‌گرم بر گرم، در کنار کاهش راندمان حذف به $98/62$ درصد فراهم آمد که خود از نظر مصرف بهینه جاذب قابل تأمل بود.

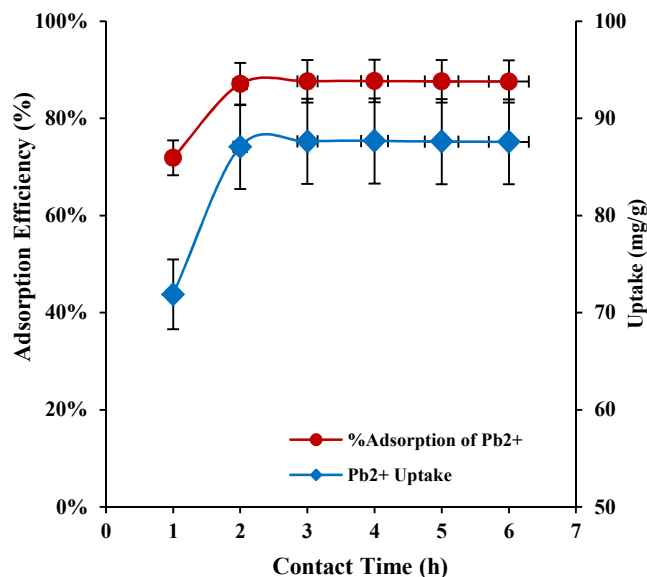


Fig. 10. Effect of contact time on the adsorption of Pb^{2+} onto the $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles at adsorbent weight of 2.5 mg per 25 mL solutions with initial Pb^{2+} concentration of 10 mg.L^{-1} and $pH = 6.5$

شکل ۱۰- راندمان حذف و ظرفیت جذب آلاینده Pb^{2+} در غلظت 10 mg/L توسط $IONPs$ با غلظت 100 mg/L در زمان‌های تماس ۱، ۴، ۲ و ۶ ساعت

با گذشت زمان و کاهش قابل توجه محل‌های فعال بر سطح $\alpha-Fe_2O_3$ به مرور از سرعت جذب کاسته شد و با رسیدن به حداکثر ظرفیت جذب، شرایط سیستم در حالت تعادلی قرار گرفت. تأثیر نیروهای دافعه بین مولکولی و ضعیف‌تر بودن پیوندهای حاصله در سطوح بیرونی، باعث افزایش تدریجی و با نرخ پایین غلظت Pb^{2+} در محلول آبی، پس از رسیدن به حد اشباع شد. نتایج این پژوهش یافته‌های دیگر پژوهشگران را تأیید نمود (Poursani et al., 2016).

۳-۲-۶- بررسی سینتیک جذب سطحی

به طور کلی در طی فرایند جذب سطحی، مولکول‌های عناصر آلاینده که در محلول‌های آبی حضور دارند، به واسطه فعل و انفعالات الکترواستاتیک و واندروالسی به سطح جاذب انتقال می‌یابند. به منظور تحلیل اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌ها و همچنین ارزیابی مکانیسم جذب از قبیل انتقال جرم و واکنش شیمیایی، نیاز به پیدا کردن یک مدل سینتیکی برای جذب

¹ Pseudo – First - order

² Pseudo – Second - order

³ Intera-particle diffusion

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب کاتیون فلزی Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$

Table 3. Adsorption Kinetics parameters for Pb^{2+} sorption onto the nano $\alpha-Fe_2O_3$

Synthetic Model	Linear Equation	Graph	Parameter	Value	Reference		
Pseudo 1 st order	Lagergren model $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	log($q_e - q_t$) vs t	q_e (mg/g)	5.45	Poursani et al., 2015, 2016, Lee et al., 2016, Li et al., 2015, Jovic-Jovicic et al., 2016		
			k_1 (min^{-1})	0.014			
			R^2	0.529			
Pseudo 2 nd order	Ho model $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	t/ q_t vs t	q_e (mg/g)	90.91	Rout et al., 2015, Jovic-Jovicic et al., 2016		
			k_2 (g/mg.min)	0.0012			
			R^2	0.998			
			q_e (mg/g)	94.34			
			k_2 (g/mg.min)	0.0006			
			R^2	0.872			
			q_t	q_e (mg/g)		93.62	Rout et al., 2015, Jovic-Jovicic et al., 2016
			vs	k_2 (g.mg/min)		0.0007	
			q_t/t	R^2		0.795	
			q_t/t	q_e (mg/g)		96.50	
			vs	k_2 (g/mg.min)		0.0005	
			q_t	R^2		0.795	
Intraparticle-diffusion	$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$	1/t vs 1/ q_t	q_e (mg/g)	95.68	Sivakumar et al., 2009		
			k_2 (g/mg.min)	0.0005			
			R^2	0.876			
			q_t	k_3 (mg/g.min)		1.149	
			vs	C		68.84	
			$t^{1/2}$	R^2		0.562	



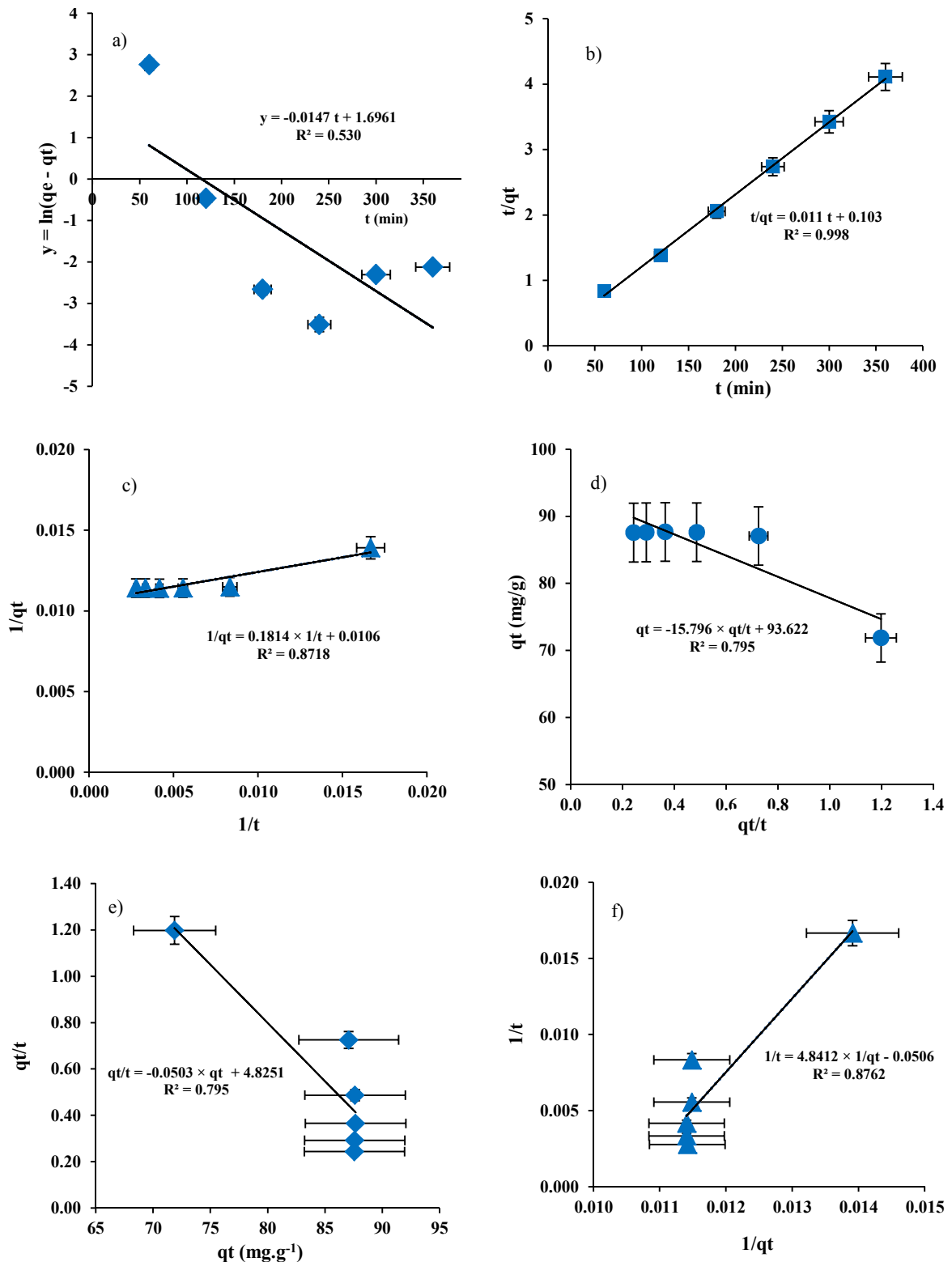


Fig. 11. (a) Linear form of pseudo-first order and (b-f) different linear forms of pseudo-second order kinetic models to adsorb of Pb^{2+} onto the synthesized nano $\alpha-Fe_2O_3$ sorbents at 25 ± 1 °C and pH = 6.5

شکل ۱۱- مدل‌های سینتیکی (a) شبه درجه اول خطی و (b-f) شبه درجه دوم خطی در جذب Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده در دمای 25 ± 1 °C و pH حدود ۶/۵



سلسیوس سنتز شدند، توانایی مطلوب جذب کاتیون های Pb^{2+} را از محلول های آبی، در شرایط بهینه $25 \pm 1^\circ C$ ، $pH=6/5$ ، غلظت جاذب 20 میلی گرم در لیتر و زمان تماس 4 ساعت دارند. همچنین بالاترین ظرفیت جذب Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ حدود $102/32$ میلی گرم بر گرم گزارش شد؛ در حالی که بیشترین راندمان حذف کاتیون فلزی $99/44$ درصد تعیین شد. از نظر ایزوترمیک، مدل لانگمیر برای برازش نتایج تجربی جذب کاتیون Pb^{2+} بر روی $\alpha-Fe_2O_3$ ، از مطلوبیت بسالایی ($R_L=0/21$) برخوردار بود و حداکثر ظرفیت جذب در آن حدود 111 میلی گرم بر گرم برآورد شد. این در حالی است که مکانیسم سینتیکی جذب از مدل شبه درجه دوم هو پیروی نمود. بنابراین می توان گفت که نانو ذرات سنتز شده با سطح اصلاحی جدید می توانند به عنوان یک نانو جاذب مؤثر، امیدبخش و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین نظیر سرب در تصفیه آب و فاضلاب مدنظر قرار گیرند.

۵- قدردانی

نویسندگان لازم می دانند از اساتید گرامی و کارشناسان بزرگوار مجتمع شهید چمران، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای تشکر و قدردانی نمایند.

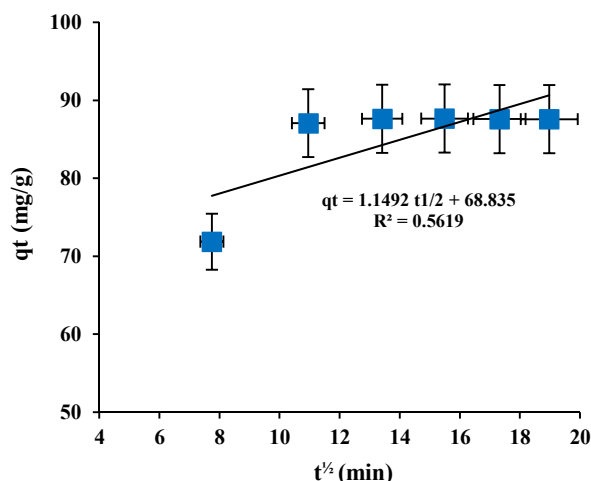


Fig. 12. Linear form of intra-particle diffusion kinetics model to adsorb Pb^{2+} onto the synthesized nano $\alpha-Fe_2O_3$ sorbents at $25 \pm 1^\circ C$ and $pH = 6.5$

شکل ۱۲- مدل های سینتیکی اینترا پارٹیکل دیفیوژن در جذب Pb^{2+} بر روی نانو ذرات $\alpha-Fe_2O_3$ سنتز شده در دمای $25 \pm 1^\circ C$ و pH حدود $6/5$

۴- نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که نانو ساختارهای $\alpha-Fe_2O_3$ با سطح اصلاحی جدید که تحت شرایط هیدروترمال در دمای 250 درجه

References

- Abhipsa, M., Garudadhvaj, H. & Braja, G. M. 2013. Fabrication and characterization of novel iron oxide/alumina nanomaterials for environmental applications. PhD Thesis, Department of Chemistry National Institute of Technology, Rourkela, India.
- Adegoke, H. I., AmooAdekola, F., Fatoki, O. S. & Ximba, B. J. 2014. Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 142-154.
- Aharoni, C. & Ungarish, M. 1977. Kinetics of activated chemisorption, Part 2, Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 73, 456-464.
- Almeida, T. P., Fay, M., Zhu, Y. & Brown, P. D. 2009. Process map for the hydrothermal synthesis of $\alpha-Fe_2O_3$ nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18689-18698
- Atar, N., Olgun, A. & Wangb, S. 2012. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies. *Journal of Chemical Engineering*, 192, 1-7.
- Badriah, S. A. F. 2015. Removal of Cd^{+2} and Pb^{+2} ions from aqueous solutions using bentonite-modified magnetic nanoparticles. *International Journal of Nanostructure in Chemistry*, 5(1), 27-31.
- Chan, B. K. C. & Dudeney, A. W. L. 2008. Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates. *Journal of Minerals Engineering*, 21(4), 272-278.



- Cundy, A. B., Hopkinson, L. & Whitby, R. L. D. 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of The Total Environment*, 400(1-3), 42-51.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P. & Robens, E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Journal of Chemosphere*, 56(2), 91-106.
- Dave, P. N. & Chopda, L. V. 2014. Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals. *Journal of Nanotechnology*, 25, 1-14.
- Fu, F., Xie, L., Tang, B., Wang, Q. & Jiang, S. 2012. Application of a novel strategy-advanced fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Journal of Chemical Engineering*, 189-190, 283-287.
- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.-M. & Crini, G. 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 34-46.
- Grover, V. A., Shipley, H. J. & Engates, K. E. 2012. Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles. *Journal of Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(1), 86-92.
- Hosseinzadeh, M., Seyyed Ebrahimi, S. A., Raygan, S., Masoudpanah, S. M. 2016. Removal of cadmium and lead ions from aqueous solution by nanocrystalline magnetite through mechanochemical activation. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 49(2), 72-79.
- Jovic-Jovicic, N., Ilic, I., Marinovic, S., Bankovic, P., Jovanovic, D., Dojeinovic, B. et al. 2016. Kinetics of adsorption of nicotine by natural and acid-activate montmorillonite. *13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry 1, C-16-P*, Belgrad, Serbia.
- Lee, C. L., Norhusna M. N., Keat, T. L. & Abdul Rahman M. 2016. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and breakthrough curve models of H₂S removal using CeO₂/NaOH/PSAC. *International Journal of Petrochemical Science and Engineering*, 1(2), 1-10, DOI: 10.15406/ipcse.2016.01.00009.
- Li, Y., Cao, L., Li, L. & Yang, C. 2015. In situ growing directional spindle TiO₂ nanocrystals on cellulose fibers for enhanced Pb²⁺ adsorption from water. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 140-148.
- Liu, J., Mwamulima, T., Wang, Y., Fang, Y., Song, S. & Peng, C. 2017. Removal of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions using the fly ash-based adsorbent material-supported zero-valent iron. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 205-211.
- Meitei, M. D. & Prasad, M. N. V. 2013. Lead (II) and cadmium (II) biosorption on Spirodela polyrhiza (L.) Schleiden biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 200-207.
- Nastaj, J., Przewlocka, A. & Rajkowska-Mysliwiec, M. 2016. Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(3), 81-87.
- Nirmala I. 2014. Use of iron oxide magnetic nanosorbents for Cr (VI) removal from aqueous solutions: A review. *Journal of Engineering Research and Applications*, 4(10), Part-1, 55-63
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H. & McKay, G. 2002. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1), 64-74.
- Pal, B. & Sharon, M. 2000. Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: A study of photocatalytic properties. *Journal of Thin Solid Films*, 379(1-2), 83-88.
- Pan, K., Chang, J., Wang, J., Qu, J., Li, Y. V., Ma, L., Wang, L. et al. Preparation of α -Fe₂O₃/polyacrylonitrile nanofiber mat as effective lead adsorbent. *Journal of Environmental Science: Nano*, 3(4), 894-901.



- Poursani, A. S., Nilchi, A., Hassani, A. H., Shariat, M. & Nouri, J. 2015. A novel method for synthesis of nano- γ - Al_2O_3 : Study of adsorption behavior of chromium, nickel, cadmium and lead ions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(6), 2003-2014.
- Poursani, A. S., Nilchi, A., Hassani, A. H., Shariat, M. & Nouri, J. 2016. The synthesis of nano TiO_2 and its use for removal of lead ions from aqueous solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 8(4), 438-448.
- Pradhan, G. K. & Parida, K. M. 2011. Fabrication, growth mechanism, and characterization of α - Fe_2O_3 nanorods. *Journal of Applied Materials and Interfaces*, 3(2), 317-323.
- Rajeshkannan, R., Rajasimman, M. & Rajamohan, N. 2011. Decolourisation of malachite green using tamarind seed: Optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 17(1), 67-79.
- Rout, S., Kumar, A., Ravi, P. M. & Tripathi, R. M. 2015. Pseudo second order kinetic model for the sorption of U(VI) onto soil: A comparison of linear and non-linear methods. *International Journal of Environmental Sciences*, 6(1), 145-154.
- Roy, A. & Bhattacharya, J. 2012. Removal of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. *Journal of Chemical Engineering*, 211-212, 493-500.
- Shipley, H. J., Engates, K. E. & Grover, V. A. 2013. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: Effect of sorbent concentration, pH, temperature and exhaustion. *Journal of Environmental Science Pollution Research*, 20(3), 1727-1736.
- Singh, S., Barick, K. & Bahadur, D. 2011. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1539-1547.
- Sivakumar, P. & Palanisamy, P. N. 2009. Adsorption studies of basic red 29 by a non- conventional activated carbon prepared from Euphorbia Antiquorum. *International Journal of ChemTech Research*, 1(3), 502-510.
- Sountharajah, D. P., Loganathan, P., Kandasamy, J. & Vigneswaran, S. 2015. Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 306-316.
- Taman, R., Ossman, M., Mansour, M. & Farag, H. 2015. Metal oxide nano-particles as an adsorbent for removal of heavy metals. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 5, 1-8.
- Tamez, C., Hernandez, R. & Parsons, J. G. 2015. Removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using engineered iron oxide nanoparticles. *Microchemical Journal*, 125, 97-104.
- Wood, G. O. 2001. Affinity coefficients of the polanyi/dubinin adsorption isotherm equations: A review with compilations and correlations. *Journal of Carbon*, 39(3), 343-356.
- Wu, Q., Chen, J., Clark, M. & Yu, Y. 2014. Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. *Journal of Applied Surface Science*, 311, 264-272.
- Xu, X. N., Wolfus, Y., Shaulov, A., Yeshurun, Y., Felner, I., Nowik, I., et al. 2002. Annealing study of Fe_2O_3 nanoparticles: Magnetic size effects and phase transformations. *Journal of Applied Physics*, 91(7), 4611-4616.
- Yang, W., Ding, P., Zhou, L., Yu, J., Chen, X. & Jiao, F. 2013. Preparation of diamine modified mesoporous silica on multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Journal of Applied Surface Science*, 282, 38-45.
- Yannick, C. & Andre, L. 2005. Topotactic transformation of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. *Solid State Sciences* 7, 520-529.

