

## چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، نانو جاذب مغناطیسی جدیدی، بواسطه اتصال کوالانسی پلی اکریلیک اسید (PAA) و لیگاند تیوسالسیل هیدرازید (TSH) بر روی سطح نانو ذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده است. خواص نانو ذرات مغناطیسی (MNPs) تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (X-Ray) و مغناطیس سنج ارتعاشی نمونه (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM قطر نانو ذرات  $Fe_3O_4@PAA@TSH$  را حدود ۳۵-۱۰ نانومتر نشان داد. قابلیت حذف یونهای فلزات سنگین ( $Co^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ) از محلول، توسط نانو ذرات  $Fe_3O_4@PAA@TSH$  و اثرات pH، زمان تماس، غلظت یون فلزی و الکترولیت زمینه بر خواص جذبی نانو ذرات اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط  $pH=5/2$ ، غلظت اولیه یون فلز سنگین ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر با ۴۰ دقیقه زمان لازم برای برقراری تعادل، بهترین نتایج حاصل می شود. در نهایت فرآیند جذب با ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ برازش شد. با توجه به مقدار مربع ضرایب همبستگی مشاهده شد که فرآیند جذب با مدل لانگمویر تطابق بیشتری دارد و حداکثر ظرفیت جذب برای  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Co^{2+}$  به ترتیب ۱۸۸/۷، ۱۰۷/۵، ۷۶/۹، ۵۱/۳ و ۲۷/۷ میلی گرم بر گرم جاذب توسط معادله لانگمویر به دست آمد. همچنین مشاهده شد که سینتیک جذب نسبتاً سریع بوده به طوری که زمان رسیدن به تعادل جذب ۴۰ دقیقه است. برازش داده‌ها با مدل‌های سینتیکی نشان داد که داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم تطابق بیشتر و بهتری دارند و مشخص شد که جذب یونهای فلزی بواسطه تشکیل کمپلکس میان سایت‌های فعال جاذب و یونهای فلزی سنگین انجام می‌گیرد. آزمایش‌های واجذب تحت شرایط ناپیوسته انجام گرفت و نشان داد که نانو ذرات  $Fe_3O_4@PAA@TSH$  قابلیت استفاده مجدد برای حذف یونهای فلزات سنگین دارد. حضور گروه‌های الکترون‌دهنده سولفور و آمین در سطح نانو ذرات تهیه شده، نه تنها باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب شده بلکه موجب کاهش مزاحمت جذب یونهای فلزی قلیایی خاکی شده است. این اثر احتمالاً به برهم‌کنش‌های قوی نرم-نرم میان سایت‌های سولفور و آمین نانو ذرات اصلاح شده و یونهای فلزی سنگین برای تشکیل کمپلکس، مربوط می‌باشد. به منظور ارزیابی توانایی نانو ذرات تهیه شده برای حذف یونهای فلزات سنگین از نمونه پساب صنایع مهمات سازی (مهام)، آبکاری (شرکت رعد) و هواپیما سازی ایران (هسا) استفاده شده است و شرایط بهینه بدست آمده از جمله غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه،  $pH=5/2$ ، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر و دور هم‌زن ۳۰۰ دور بر دقیقه بر نمونه‌های حقیقی اعمال شد. نتایج به دست آمده نشان داد که نانو ذرات  $Fe_3O_4@PAA@TSH$  جذبی مناسب برای حذف یونهای فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی می‌باشد.

## کلمات کلیدی:

نانوذرات مغناطیسی، پلی آکریلیک اسید، تیوسالسیل هیدرازید، فلز سنگین،  $Fe_3O_4$ .

## فصل اول

### مقدمه

آلودگی آب یکی از مشکلات و چالش‌های مهم دنیا است. یکی از علل اصلی بیماری‌ها و مرگ‌ومیر در جهان آلودگی آب است. آب‌های سطحی و زیرزمینی هر دو در معرض آلاینده‌های مختلف قرار دارند. در صورتی که آب دارای طعم و بوی نامطلوبی باشد، نشان دهنده وجود مواد آلاینده در آب است [۱].

با توجه به ماهیت، منشا ورود آلاینده‌ها، طبیعی و یا صنعتی بودن، تقسیم‌بندی‌های مختلفی برای آلاینده‌ها در نظر گرفته شده است. آلاینده‌های آب از نظر ماهیت به سه گروه مواد آلی، مواد معدنی و عوامل فیزیکی تقسیم می‌شوند. عمده آلاینده‌های آلی آب عبارتند از: مواد شوینده، پساب صنایع غذایی، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، مواد نفتی، شاخ و برگ گیاهان و درختان و مواد آلی فرار. آلاینده‌های معدنی اصلی آب شامل مواد اسیدی ناشی از پساب صنایع، آمونیاک، کودهای شیمیایی، فلزات سنگین و نمک می‌باشند. آلاینده‌های معدنی موجب کدورت آب شده و در برخی موارد نیز به صورت ذرات معلق در آب قابل مشاهده هستند. تغییرات ناگهانی pH و دمای منابع آب تحت تاثیر فعالیت‌های انسانی نیز به عنوان آلودگی منابع آب از نوع فیزیکی در نظر گرفته می‌شود. همچنین برخی آلاینده‌ها مانند ویروس‌ها، باکتری‌ها و انگل‌ها منشاء بیولوژیکی دارند [۲].

## ۱-۱- فلزات سنگین

فلزات سنگین، عناصری با وزن اتمی بالاتر از ۶۳/۵۴ و وزن مخصوص بیشتر از  $4 \text{ g.mol}^{-1}$  هستند. بر اساس گفته سازمان بین‌المللی شیمی محض و کاربردی<sup>۱</sup> اصطلاح عناصر سنگین فقط یک اصطلاح واژه‌ای<sup>۲</sup> است. زیرا هیچ تعریف استاندارد برای یک فلز سنگین وجود ندارد. بعضی از عناصر سبک یا شبه فلزها در حالی که نسبت به خیلی از عناصر دیگر دانسیته بالاتری دارند، اما سمی نیستند. برای مثال کادمیم با وزن مخصوص  $8/65 \text{ g.mol}^{-1}$  و عدد اتمی ۴۸ در دسته عناصر سنگین مطرح می‌شود. این در حالی است که طلا با عدد اتمی ۷۹ و وزن مخصوص  $18/88 \text{ g.mol}^{-1}$  سمی نیست. سمیت یک عنصر معین به طور گسترده‌ای به حالت اکسیداسیون و پایداری آن بستگی دارد. کروم ۶ ظرفیتی مرگ‌بار است اما کروم ۳ ظرفیتی از مهم‌ترین مواد مغذی در ارگانسیم‌ها از جمله انسان می‌باشد. از سمی‌ترین این ترکیبات می‌توان به آرسنیک، سرب، کادمیم و جیوه اشاره کرد. این مواد از طریق پساب کارخانه‌های کاغذسازی، چرم‌سازی، رنگرزی، ریسندگی و بافندگی، صنایع فولاد و پتروشیمی وارد آب‌های جاری و محیط‌زیست می‌شوند [۳]. فلزات سنگین جز سموم مزمن و غیر قابل تجزیه محسوب می‌شوند. تجمع آن‌ها در سلول‌های زنده می‌تواند سبب بروز مخاطرات جدی از جمله اختلال در عملکرد کبد، کلیه، ریه و بیماری‌های عصبی و افزایش فشار خون و سرطان در انسان و حیوان‌ها شوند [۴-۹].

از مهم‌ترین فجایع آلودگی با جیوه، می‌توان به فاجعه آلودگی آب رودخانه میناماتا<sup>۳</sup> در ژاپن با مشتقات آلی جیوه که به عنوان کاتالیزور در کارخانه پلاستیک‌سازی استفاده می‌شود، اشاره کرد که طی آن مردم اطراف رودخانه به مرض اسرار آمیزی مبتلا شدند که ناشی از وجود جیوه فراوان در بدن آن‌ها بود و موجب تولد هزاران نوزاد ناقص‌الخلقه و فوت تعدادی از مردم گردید. همچنین ورود فاضلاب‌های حاوی کادمیم به کشتزارهای برنج باعث ظهور بیماری ایتائی-ایتائی<sup>۴</sup> در همین کشور شد [۱۰].

در فرایند تولید فلزات به منظور استفاده، سنگ معدن از ذخایر زیر زمینی استخراج، گداخته و تصفیه می‌شود تا فلز به دست آید. سپس این فلزات را به اجناس مصرفی تبدیل می‌کنند و بعد از استفاده دور می‌ریزند. در طی هر یک از این مراحل فلزات به محیط افزوده می‌شوند. حفر معادن موجب می‌شود که سنگ‌هایی که از نظر ذخایر فلزی غنی هستند در معرض شدید هوا قرار گیرند [۱۱]. گداختن و خالص‌سازی، اغلب موجب بوجود آمدن مقادیر کمی از محصولات فرعی فلزات می‌شوند. در طول استفاده از فلزات، خوردگی، ساییدگی و زنگ‌زدگی رخ می‌دهد که به محیط آسیب می‌رساند. در بسیاری از موارد استفاده از مواد حاوی فلز منجر به آزاد شدن مستقیم فلز به محیط می‌شود. همچنین در پساب اکثر کارخانه‌ها عناصر فلزی وجود دارد. علاوه بر استفاده مستقیم از فلزات، دیگر فعالیت‌های انسان نیز باعث ایجاد آلودگی فلزی در محیط می‌شود. برای مثال سوزاندن سوخت فسیلی بنزین (حاوی مواد افزودنی) منبع وارد کردن فلزات به اتمسفر می‌باشد [۲].

اغلب آلاینده‌های محیطی سرانجام به آب‌های سطحی و زیرزمینی منتهی می‌شوند. در جدول ۱-۱ برخی از صنایع که در پساب آن‌ها یون‌های فلزی یافت می‌شود، معرفی شده است. علاوه بر این مقادیر زیادی از فلزات به هوا رها می‌شوند و در نهایت فرود می‌آیند و به آب‌های سطحی می‌پیوندند. بقایای کشاورزی، ضایعات حفاری معادن و فاضلاب‌های خانگی نیز در افزایش میزان فلزاتی که در آب‌های سطحی یافت می‌شوند، سهیم‌اند [۱۲].

<sup>1</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

<sup>2</sup> Meaningless Term

<sup>3</sup> Minamata

<sup>4</sup> Itai-Itai

جدول ۱-۱- صنایعی که در پساب آن‌ها یون‌های فلزی یافت می‌شود [۱۲].

نام صنعت	نوع آلودگی فلزی
باتری‌سازی	$Zn^{2+}, Ag^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$
صنایع شیمیایی	$Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}$ ، مواد آلی و هیدروکربن‌ها
صنایع الکترونیک	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Se^{2+}$ ، مواد آلی و هیدروکربن‌ها
چاپ	$As^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Se^{2+}$ و مواد آلی
آبکاری	$Co^{2+}, Cr^{6+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$
نساجی	$Cr^{3+}, Cu^{2+}$ و مواد آلی
داروسازی	$As^{3+}, Hg^{2+}$ و مواد آلی
رنگ	$Cd^{2+}, Cr^{6+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Se^{2+}$ و مواد آلی
پلاستیک	$Co^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}$ ، مواد آلی و هیدروکربن‌ها
چرم	$Cr^{6+}$ و مواد آلی

#### ۱-۱-۱- سرب

سرب<sup>۱</sup> عنصری سنگین، سمی<sup>۲</sup> و چکش‌خوار است و دارای رنگ خاکستری می‌باشد که در جدول تناوبی با نماد Pb و عدد اتمی ۸۲ وجود دارد. هنگامی که تازه تراشیده شده باشد به رنگ سفید مایل به آبی است اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود. از سرب در باتری‌های اسید سرب، در اجزای الکترونیکی، روکش کابل، مهمات، در شیشه‌های CTR، سرامیک، شیشه‌های سربدار، لوله‌های سربی، در رنگ‌ها، آلیاژها، اتصالات و مواد پرکننده دندان و همچنین در بام‌ها به‌عنوان درزگیر برای محافظت اتصالات در برابر باران مورد استفاده قرار می‌گیرد. در گازوئیل (بنزین) از تترا اتیل و تترا متیل سرب برای کاهش صدای موتور استفاده می‌شود. این فلز به شدت در برابر پوسیدگی مقاومت می‌کند و از آن برای نگهداری مایعات فرسایشگر (مثل اسیدسولفوریک) استفاده می‌شود. با افزودن مقادیر خیلی کمی آنتیموان یا فلزات دیگر به سرب می‌توان آن را سخت نمود. ماده معدنی اصلی سرب، گالن<sup>۳</sup> (PbS) است که حاوی ۸۶/۷٪ سرب می‌باشد. سایر کانی‌های مختلف و معمول آن سروسیت<sup>۴</sup> ( $PbCO_3$ ) و انگلسیت<sup>۵</sup> ( $PbSO_4$ ) می‌باشند. اما بیش از نیمی از سربی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد باز یافتی می‌باشد [۱۳]. سرب فلز سمی است که به سلول‌های عصبی آسیب رسانده (بخصوص در بچه‌ها) و موجب بیماری‌های خونی و مغزی می‌شود. تماس طولانی با این فلز یا نمک‌های آن (نمک‌های محلول یا اکسید آن  $PbO_2$ ) می‌تواند باعث بیماری‌های کلیوی و دردهای شکمی شود [۱۴].

#### ۱-۱-۲- کادمیم

کادمیم<sup>۶</sup> در سال ۱۸۱۷ توسط فردلیچ استرومایر<sup>۷</sup> کشف شد. کادمیم فلز دو ظرفیتی نرم، چکش‌خوار، انعطاف‌پذیر و به رنگ سفید مایل به آبی است که در جدول تناوبی با نماد Cd و عدد اتمی ۴۸ وجود دارد.

<sup>۱</sup> Lead

<sup>۲</sup> Toxic

<sup>۳</sup> Galena

<sup>۴</sup> Cerussite

<sup>۵</sup> Anglesite

<sup>۶</sup> Cadmia

<sup>۷</sup> Friedrich Stromeyer

در باتری‌های Ni-Cd، در رنگ‌ها، پوشش‌ها، آبرکاری الکتریکی، در برخی نیمه‌هادی‌ها<sup>۱</sup>، در بعضی از آلیاژهای زود ذوب، در آلیاژهای بلبرینگ، به عنوان تثبیت‌کننده در پلی‌وینیل کلرید<sup>۲</sup> و همچنین به عنوان مانعی برای کنترل شکافت هسته‌ای<sup>۳</sup> به کار می‌رود. گرچه کادمیم و ترکیبات آن به شدت سمی هستند، از سال ۱۹۰۷ انجمن دارویی بریتانیا<sup>۴</sup> (BPC) اعلام می‌دارد که یدید کادمیم به عنوان دارویی برای معالجه ورم مفاصل، سلول غدد لنفاوی و سرمازدگی مورد استفاده قرار می‌گرفته است [۱۳]. سنگ‌های معدنی که حاوی کادمیم می‌باشند کمیاب بوده و در صورت یافت شدن به مقادیر خیلی کم وجود دارند.  $CdS$ <sup>۵</sup>، تنها کانی مهم کادمیم است، که همیشه به اسفالریت<sup>۶</sup> (ZnS) متصل است. در اغلب موارد کادمیم به عنوان یک محصول جانبی از استخراج، خالص‌سازی و تصفیه سولفید اوره حاصل از سنگ معدن روی و به میزان کمتر از سرب و مس تولید می‌شود. در آلیاژهای دندان، روغن موتور، غذاهای دریایی، سرامیک، دود سیگار، چای، قهوه، کودها، لوله‌های گالوانیزه، آب لوله‌کشی و یا چاه، الکترودهای جوشکاری، دود ناشی از سوختن لاستیک‌ها، حبوبات و غلات فاقد سبوس نیز رد پایی از کادمیم دیده می‌شود [۱۵]. کادمیم از معدود عناصری است که هیچ‌گونه نقش ساختاری در بدن انسان برای آن شناخته نشده است. این عنصر و محلول ترکیبات آن حتی به میزان بسیار کم، سمی هستند و در اندام‌ها و محیط‌زیست، ذخیره می‌شوند. استنشاق گرد کادمیم به سرعت در دستگاه تنفسی و کلیه‌ها ایجاد مشکلاتی می‌کند که می‌تواند کشنده باشند. خوردن هر مقدار قابل ملاحظه‌ای از کادمیم موجب مسمومیت سریع کبد و کلیه‌ها می‌گردد [۱۵].

### ۱-۳-۱- روی

روی<sup>۷</sup> چهارمین فلز متداول مورد استفاده بوده که در جدول تناوبی با نماد Zn و عدد اتمی ۳۰ وجود دارد. بعد از آهن، آلومینیوم و مس بیشترین فلز تولیدی می‌باشد که در معادن شرکت بلژیکی از جمله Vielle Montagne و Zinkgruvan استخراج می‌شود و در آبرکاری فلزها، در آلیاژها، صنعت خودرو سازی، ریخته‌گری<sup>۸</sup>، کاغذ کپی، کپی، مواد آرایشی، لاستیک<sup>۹</sup> و لینولئوم<sup>۱۰</sup> کاربرد دارد. ترکیبات زیان‌آور آن شامل بخارات روی فلزی، اکسیدروی (ZnO) و کلریدروی ( $ZnCl_2$ ) و ترکیبات با سمیت کمتر آن کربنات و سولفات روی می‌باشد. اسفالریت یا سولفور روی عمده‌ترین سنگ معدن روی می‌باشد [۱۶]. اکسیدروی به عنوان رنگ‌دانه‌های سفید در رنگ‌های آبی و همچنین به عنوان فعال‌کننده در صنعت لاستیک استفاده می‌شود. به عنوان پماد ضد<sup>۱۱</sup>، به صورت لایه نازکی بر روی پوست بی‌حفاظ صورت و بینی استفاده می‌شود تا از کم شدن آب پوست جلوگیری کرده و در برابر آفتاب سوختگی در تابستان و باد زدگی در زمستان از پوست محافظت کند. کلریدروی به عنوان بوگیر و محافظ چوب مورد استفاده

<sup>1</sup> Semi Conductors

<sup>2</sup> Polyvinyl Chloride

<sup>3</sup> Nuclear Fission

<sup>4</sup> British Pharmaceutical Codex (BPC)

<sup>5</sup> Greenockite

<sup>6</sup> Sphalerite

<sup>7</sup> Zinc

<sup>8</sup> Die Casting

<sup>9</sup> Rubber

<sup>10</sup> Linoleum

<sup>11</sup> ointment over the counter

قرار می‌گیرد. سولفیدروی در رنگ‌دانه‌های درخشان استفاده می‌شود [۱۷ و ۱۸]. روی یک ماده معدنی اصلی کمیاب است که بعد از آهن، بیشترین میزان را در بدن داراست. روی به طور عمده در ماهیچه‌ها ذخیره می‌شود، اما در یاخته‌های خونی سفید و قرمز، پرده شبکیه چشم، استخوان‌ها، پوست، کلیه‌ها، کبد و پانکراس نیز یافت می‌شود. غده پروستات در مردان، بیشترین مقدار روی را داراست. از مکمل‌های روی می‌توان به سولفات روی، پیکولینات روی، سترات روی، استات روی، گیسرات روی و مونومیتونین اشاره نمود [۱۹].

#### ۱-۱-۴- مس

مس<sup>۱</sup> فلز قرمز رنگ با خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار بالا می‌باشد که در جدول تناوبی با نماد Cu و عدد اتمی ۲۹ وجود دارد. در اکثر موارد مس به شکل معدنی یافت می‌شود. کانی‌هایی مثل آزوریت<sup>۲</sup>، ملاکیت<sup>۳</sup> همانند سولفیدهایی از جمله کالکوپیریت<sup>۴</sup> (CuFeS<sub>2</sub>)، کوولین<sup>۵</sup> (CuS)، کالکوزین<sup>۶</sup> (Cu<sub>2</sub>S) یا اکسیدهایی مانند مانند کوپریت<sup>۷</sup> (Cu<sub>2</sub>O) از منابع مس هستند. آلیاژهای بسیاری از مس وجود دارد، برنج آلیاژ مس/روی و برنز آلیاژ مس/قلع است. متداول‌ترین حالات اکسیداسیون مس شامل حالت مربوط به مس یک ظرفیتی<sup>۸</sup> (Cu<sup>1+</sup>) و حالت دو ظرفیتی<sup>۹</sup> (Cu<sup>2+</sup>) می‌باشد. مس در آنزیم‌های متنوعی، از جمله سیتوکروم اکسیدازسی<sup>۱۰</sup> و آنزیم حاوی Cu-Zn به نام سوپراکسید دیسموتاز<sup>۱۱</sup> وجود دارد و فلز اصلی در پروتئین حامل اکسیژن (هموسیانین<sup>۱۲</sup>) است. یک حالت ارثی که بیماری ویلسون<sup>۱۳</sup> نامیده می‌شود، موجب باقی ماندن مس در بدن و عدم ورود آن به صفرا توسط کبد می‌شود. این بیماری در صورت عدم درمان می‌تواند منجر به آسیب‌های کبدی و مغزی شود. با تمامی ترکیبات مس باید طوری رفتار شود گویی سمی هستند (مگر خلاف آن مشخص باشد). این فلز در حالت پودری خطر آتش‌زایی دارد. ۳۰ گرم سولفات مس برای انسان کشنده است. غلظت بیش از ۱ میلی‌گرم بر لیتر موجب لکه‌دار شدن لباس‌ها می‌گردد و مقدار بی‌خطر آن در آب آشامیدنی بین ۱/۵ تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۱۵].

#### ۱-۱-۵- کبالت

کبالت<sup>۱۴</sup>، فلزی سفید با خاصیت دیامغناطیس بوده که در جدول تناوبی با نماد شیمیایی Co و عدد اتمی ۲۷ وجود دارد. رسانایی الکتریکی کبالت حدود ۱۶ درصد مس است. این فلز در آلیاژهای برشکاری و آلیاژهای مغناطیسی بکار می‌رود. کبالت، عنصری مهم در صنعت و سیستم‌های بیولوژیکی است. بعضی ترکیبات کبالت مانند

<sup>1</sup> Copper

<sup>2</sup> Azurite

<sup>3</sup> Malachite

<sup>4</sup> Chalcopyrite

<sup>5</sup> Covellite

<sup>6</sup> Chalcocite

<sup>7</sup> Cuprite

<sup>8</sup> Cuprous

<sup>9</sup> Cupric

<sup>10</sup> Cytochrome C Oxidase

<sup>11</sup> Superoxide Dismutase

<sup>12</sup> Hemocyanin

<sup>13</sup> Wilson's Disease

<sup>14</sup> Cobalt

ویتامین  $B_{12}$  برای فعالیت‌های بیولوژیکی اهمیت زیادی دارند [۲۰]. اغلب کمپلکس‌های هشت‌وجهی کبالت (II) دارای حالت پراسپین هستند. کمپلکس‌های هشت‌وجهی این یون، صورتی یا قرمز رنگ و کمپلکس‌های چهاروجهی آن به رنگ آبی تیره می‌باشند. کبالت (II) کمپلکس‌های متعددی می‌دهد که علاوه بر دو ساختمان متداول هشت‌وجهی و چهاروجهی، ساختمان مربعی و پنج‌گوشه نیز دارند [۲۱].

#### ۲-۱- اهمیت حذف فلزات سنگین از پساب

با توجه به رشد صنعت و جمعیت جهانی، آلودگی ناشی از فلزات سنگین به عنوان تهدید جدی برای محیط زیست به شمار می‌آید [۱۴]. فلزات سنگین در فرایندهای صنعتی زیادی کاربرد دارند. به طور مثال در صنایع فولاد، آهن‌سازی، باتری‌سازی، آبکاری، ساخت شیرهای آب و محصولات بهداشتی (شامپوها و دیگر موادی که برای مو مصرف می‌شوند، دهان‌شویه‌ها، خمیر دندان و صابون) از فلزات سنگین استفاده می‌شود [۲۲].

حد مجاز عناصر شیمیایی در پساب‌های شهری و صنعتی برای بهره‌گیری در کشاورزی توسط سازمان محیط زیست در جدول ۲-۱ ارائه شده است [۲۳].

جدول ۲-۱- حد مجاز عناصر شیمیایی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر پساب‌های شهری و صنعتی برای تخلیه در پذیرنده‌های گوناگون [۲۳].

عناصر شیمیایی	تخلیه بر آب‌های سطحی ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	تخلیه بر چاه جاذب ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	مصارف کشاورزی و آبیاری ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
نقره ( $\text{Ag}^+$ )	۱	۰/۱	۰/۱
آلومینیوم ( $\text{Al}^{3+}$ )	۵	۵	۵
آرسنیک ( $\text{As}^{3+}$ )	۰/۱	۰/۱	۰/۱
بور ( $\text{B}^{3+}$ )	۲	۱	۱
باریم ( $\text{Ba}^{2+}$ )	۵	۱	۱
برلیوم ( $\text{Be}^{2+}$ )	۰/۱	۱	۰/۵
کلسیم ( $\text{Ca}^{2+}$ )	۷۵	-	-
کادمیم ( $\text{Cd}^{2+}$ )	۰/۱	۰/۱	۰/۰۵
کلر آزاد (Cl)	۱	۱	۰/۲
کلرید ( $\text{Cl}^-$ )	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰
فنل ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )	۱	ناچیز	۱
سیانید ( $\text{CN}^-$ )	۰/۵	۰/۱	۰/۱
کبالت ( $\text{Co}^{2+}$ )	۱	۱	۰/۰۵
کروم ( $\text{Cr}^{6+}$ )	۰/۵	۱	۱
کروم ( $\text{Cr}^{3+}$ )	۲	۲	۲
مس ( $\text{Cu}^{2+}$ )	۱	۱	۰/۲
فلوئورید ( $\text{F}^-$ )	۲/۵	۲	۲
آهن ( $\text{Fe}^{2+}$ )	۳	۳	۳
جیوه ( $\text{Hg}^{2+}$ )	ناچیز	ناچیز	ناچیز

<sup>1</sup> Cyano Cobalami

ادامه جدول ۱-۲

۲/۵	۲/۵	۲/۵	لیتیم ( $Li^+$ )
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	منیزیم ( $Mg^{2+}$ )
۱	۱	۱	منگنز ( $Mn^{2+}$ )
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	مولیبدن ( $Mo^{2+}$ )
۲	۲	۲	نیکل ( $Ni^{2+}$ )
-	۱	۲/۵	آمونیم ( $NH_4^+$ )
-	۱۰	۱۰	نیتريت ( $NO_2^-$ )
-	۱۰	۵۰	نترات ( $NO_3^-$ )
-	۶	۶	فسفات ( $PO_4^{3-}$ )
۱	۱	۱	سرب ( $Pb^{2+}$ )
۰/۱	۰/۱	۱	سلنیوم ( $Se^{2+}$ )
۳	۳	۳	سولفید ( $S^{2-}$ )
۱	۱	۱	سولفیت ( $SO_3^{2-}$ )
۵۰۰	۴۰۰	۴۰۰	سولفات ( $SO_4^{2-}$ )
۲	۲	۲	روی ( $Zn^{2+}$ )
۰/۵	۰/۵	۱/۵	آلکیل بنزن سولفونات

حد مجاز عناصر کمیاب در پساب‌های تصفیه شده فاضلاب‌ها بر پایه کاربرد کوتاه مدت و دراز مدت کیفیت آب آبیاری به طریق سطحی توسط سازمان فائو<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۸ به صورت جدول ۱-۳ گزارش شده است [۲۴ و ۲۵].

جدول ۱-۳- حدود مجاز عناصر شیمیایی بر حسب ( $mg.L^{-1}$ ) در پساب‌های تصفیه شده برای آبیاری (F.A.O-1978) [۲۵].

نام عنصر	کاربرد دراز مدت	کاربرد کوتاه مدت	نام عنصر	کاربرد دراز مدت	کاربرد کوتاه مدت
آلومینیوم	۵	۲۰	آهن	۵	۲۰
آرسنیک	۰/۱	۲	سرب	۵	۱۰
برلیوم	۰/۱	۰/۵	لیتیم	۲/۵	۲/۵
بور	۰/۷۵	۲	منگنز	۰/۲	۱۰
کادمیم	۰/۰۱	۰/۰۵	مولیبدن	۰/۰۱	۰/۰۵
کروم	۰/۱	۱	نیکل	۰/۲	۲۰
کبالت	۰/۰۵	۵	سلنیوم	۰/۰۲	۰/۰۲
مس	۰/۲	۵	وانادیم	۰/۱	۱
فلوئور	۱	۱۵	روی	۲	۱۰

هر یک از فلزات سنگین در صورتی که بیش از حد مجاز وارد بدن انسان شوند، می‌توانند سبب بروز بیماری‌هایی با درجات متفاوت گردند. جدول ۱-۴ برخی از خطرات فلزات سنگین را بر بدن انسان نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Food and Agricultural Organization (FAO)



جدول ۱-۴- خطرات فلزات سنگین برای سلامتی [۲۶].

فلز	آثار ناشی از فلز بر سلامتی
کادمیم	بیماری‌های پوستی، سرطان، حالت تهوع و استفراغ، بیماری‌های ریوی، بیماری‌های کلیوی
مس	بیماری‌های پوستی، حالت تهوع و استفراغ
کروم	محرک، حالت تهوع و استفراغ، سرطان
جیوه	محرک، ناراحتی‌های سیستم عصبی، بیماری‌های کلیوی و کبدی، حالت تهوع و استفراغ
روی	حالت تهوع و استفراغ
منگنز	ناراحتی‌های روحی و هیجانی، بیماری‌های مغزی، نازایی
وانادیم	زود رنجی، تغییر ساختمان ژنتیکی، سرطان
کیالت	محرک، بیماری فلزات سنگین
سرب	ناراحتی‌های سیستم عصبی، آسیب به سیستم ساخت و گردش خون، آسیب به سیستم تناسلی، ناراحتی‌های سیستم گوارشی، ناراحتی‌های کلیوی

همان طور که در این جدول نشان داده شده است، خطرات ناشی از بلعیدن فلزات سنگین بسیار وسیع می‌باشد. برخی از فلزات نظیر مس و روی سبب ناراحتی‌های ساده و برخی دیگر سبب بیماری‌هایی نظیر آسیب به سیستم‌های حیاتی بدن و یا آسیب‌های دیگر می‌گردند. در بسیاری از موارد نیز آثار فلزات سنگین بر انسان به درستی مشخص نمی‌گردد. با توجه به موارد یاد شده و به منظور جلوگیری از آسیب‌های ناشی از فلزات سنگین، ضروری است که از ورود این فلزات به محیط‌زیست و همچنین شبکه‌های آبرسانی جلوگیری به عمل آید.

#### ۱-۲-۱- روش‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی

اثرات منفی زیست‌محیطی که فلزات سنگین بر زندگی بشر دارند، موجب توسعه روش‌های حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی شده است. مواد مختلفی مانند رزین‌های تبادل یونی<sup>۱</sup> [۲۷]، هیدروژل‌ها<sup>۲</sup> [۲۸]، ترکیبات بیولوژیک<sup>۳</sup> [۲۹]، بیوپلیمرها<sup>۴</sup> [۳۰]، کربن فعال<sup>۵</sup> [۳۱] و نانو ساختارها<sup>۶</sup> [۳۲-۳۴] برای حذف یون‌های فلزی سمی به کار رفته‌اند. به طور کلی روش‌های حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به دو گروه کلی روش‌های شیمیایی و روش‌های بیولوژیکی تقسیم‌بندی می‌شوند. از جمله روش‌های شیمیایی می‌توان به خنثی‌سازی ترکیبی به کمک سود، آهک یا کربنات سدیم اشاره کرد. دیگر روش‌های مورد استفاده به منظور حذف فلزات سنگین در زیر اشاره شده است.

#### • ترسیب<sup>۷</sup>

فرآیند ترسیب به عنوان یک روش تصفیه مزایای متعددی دارد. این روش نسبت به روش‌های دیگر ارزان‌تر بوده و احداث واحدهای جدید آن نیاز به سرمایه‌های بزرگی ندارد [۳۵]. در روش ترسیب غلظت آلاینده‌ها به راحتی تا حد ppm تصفیه می‌گردد. همچنین این روش برای حذف دامنه وسیعی از فلزات سنگین در محلول قابل

<sup>1</sup> Ion Exchange Resins

<sup>2</sup> Hydrogels

<sup>3</sup> Biomimetic Compounds

<sup>4</sup> Biopolymers

<sup>5</sup> Activated Carbon

<sup>6</sup> Nanosized Materials

<sup>7</sup> Precipitation

کاربرد است و رسوب دهنده‌های آنیونی به راحتی قابل دستیابی می‌باشند [۲۶]. با وجود این مزایا، معایبی نیز در این روش وجود دارد. بازدهی ترسیب توسط اسیدپتته، حضور نمک‌های (یون‌های) دیگر در محلول و نیز حلال تحت تاثیر قرار می‌گیرد. استفاده از ترسیب در حذف فلزات سنگین تولید حجم بالایی از لجن آبدار می‌نماید که باید در زمین دفن گردد که این روش دفع بسیار پر هزینه می‌باشد. مشکل دیگر این روش، نیازمندی آن به افزودن مواد شیمیایی در آب یا فاضلاب برای انجام عمل تصفیه می‌باشد [۲۶].

#### • سل‌های الکتروشیمیایی

سل‌های الکتروشیمیایی دارای مزیت‌هایی است که انتخاب در حذف یک فلز یکی از آن‌هاست. در اغلب موارد فلز به دست آمده از طریق سل الکتروشیمیایی قابل بازیافت است. همچنین به کمک این روش، در یک مرحله می‌توان غلظت‌های بالای فلزی را حذف نمود. با این روش الکتروشیمیایی می‌توان به غلظت‌هایی در حد ۱ ppm و یا حتی پایین‌تر آن دست یافت [۲۶]. بزرگ‌ترین مشکل سل‌های الکتروشیمیایی، هزینه عملیاتی آن‌ها می‌باشد. سل‌های بازدهی پایین، در صورتی که فاضلاب را در حد قابل مقایسه با روش ترسیب تصفیه نمایند، نیازمند هزینه‌های عملیاتی بسیار بالایی می‌باشند. مساله دیگر، استفاده از پتانسیل‌های الکتریکی بالا و به خطر افتادن ایمنی می‌باشد. همچنین این فرآیند نیاز به کنترل دائمی دارد [۲۶].

#### • تبادل یونی

حذف فلزات سنگین به روش تبادل یونی مزایای جالبی دارد. در مقایسه با سایر روش‌ها، ارزان‌تر می‌باشد. این روش قابلیت خود را در صنعت به اثبات رسانیده و همچنین در دسترس می‌باشد. از مهم‌ترین مزایای تبادل یونی دستیابی به سطوح تصفیه تا حد ppb (در صورت استفاده از حجم بالایی از تبادلگر) می‌باشد [۲۶]. این روش نیز مانند هر روش دیگری دارای معایبی می‌باشد. تبادلگرها ممکن است توسط مواد آلی موجود در آب و یا جامدات دیگر آلوده گردند. این روش نیز مانند ترسیب قادر به تصفیه محلول‌های فلزی خیلی رقیق نمی‌باشد. تبادل یونی به صورت گزینشی نبوده و اجرای آن نسبت به pH محلول بسیار حساس می‌باشد. در نهایت، تبادلگر ممکن است با گذشت زمان، تحت برخی از شرایط متلاشی گردد [۲۶].

#### • استخراج با حلال

از آنجایی که واکنش‌های استخراجی به pH فاز آبی بستگی دارند، برگشت پذیر بوده و در نتیجه با استفاده از یک فاز آبی ثانویه در یک pH متفاوت می‌توان فلز را دفع نمود. بنابراین گزینش پذیری و بازیافت فلزات از مزایای روش استخراج با حلال می‌باشند. عدم تولید لجن و راندمان بالا از دیگر مزایایی است که می‌توان به آن اشاره نمود. از معایب این سیستم نیز می‌توان به گران بودن حلال‌ها، نیاز به تاسیسات جانبی نظیر بازیافت حلال و نیز موثر بودن این سیستم برای محلول‌های رقیق اشاره کرد. از آنجایی که نمک‌های فلزات در حلال‌های آلی غیر قابل انحلال می‌باشند، لذا فرآیند برای تشکیل یک گونه قابل انحلال آلی، به استخراج کننده‌ای که قابل ترکیب با یون فلزی باشد، نیاز دارد. محدودیت در انحلال نمک‌های فلزی در حلال‌های آلی نیز از معایب این سیستم می‌باشد [۳۶].

- اسمز معکوس

واضح ترین مزیت اسمز معکوس، سادگی فرآیند می باشد. تکنولوژی آن مهیا و تجهیزات لازم به راحتی در دسترس می باشد. در این روش نیاز به افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی نبوده و فلزات قادر به بازیافت می باشند. اسمز معکوس قادر است تا دامنه وسیعی از غلظت ها را بدون ایجاد پسماند، مورد تصفیه قرار دهد. بازده فرآیند نیز به صورت جدی به غلظت آلاینده های غیر خورنده مرتبط می باشد [۲۶]. فشار عملیاتی بالا به همراه مساله آلودگی غشا باعث می شود تا غشا به صورت مداوم مورد کنترل و تعویض قرار گردد. در نهایت بیشترین شدت جریان مورد استفاده در حدود  $200 \text{ L/min}$  بوده و جداسازی فلزات به صورت مجزا نمی باشد [۲۶].

- جذب سطحی

از مزایای روش جذب سطحی می توان به حذف سریع، با دوام بودن جاذب ها و مقرون به صرفه بودن آن ها اشاره نمود. به علاوه مخلوط های فلزی غلیظ که از آزادسازی ذرات فلزی از جاذب های مربوطه حاصل می شوند، قابل استفاده بوده و جاذب ها نیز قابل احیا شدن می باشند. همچنین این روش ضایعات چندانی تولید نمی کند [۳۷].

- روش های میکروبی

روش های میکروبی دارای مزیت های متعددی می باشند. به منظور تصفیه پساب، این روش می تواند در محل<sup>۲</sup> انجام گیرد و زمانی که میکروب ها شروع به رشد نمودند، کنترل چندانی برای آن ها لازم نمی باشد. سطوح تصفیه بدست آمده (ppm-ppt) می باشند. مزیت بسیار بزرگ دیگر آن این است که احتیاج به افزودن مواد شیمیایی نیست، زیرا که سیستم به صورت طبیعی عمل می نماید [۲۶ و ۳۷]. عملکرد میکروب ها و بنابراین سطوح تصفیه ای که به آن نائل می شویم به میزان پخش در محیط فیزیکی بستگی دارد. فاکتورهایی نظیر دمای فصلی، سطوح pH و محیط شیمیایی همگی بر بازدهی میکروب ها موثر می باشند [۲۶ و ۳۷].

- گیاهان آبی

استفاده از گیاهان آبی در تصفیه فاضلاب روش ارزان و بدون تولید ضایعاتی نظیر لجن می باشد. این روش نیز طبیعی بوده و نیازی به مصرف مواد شیمیایی ندارد. اما از آنجایی که این سیستم برای تصفیه فاضلاب های رقیق مناسب بوده و سرعت تصفیه در آن پایین می باشد و همچنین نیاز به زمین زیادی برای پرورش گیاهان دارد، با محدودیت مواجه می باشد [۳۸ و ۳۹].

روش های یاد شده در این بخش تنها گوشه ای از راه های حذف فلزات سنگین از فاضلاب می باشد. بنابراین با توجه به تعدد این روش ها، در برخورد با فاضلاب های حاوی فلزات سنگین نیازمند به انتخاب یک روش موثر هستیم. انتخاب یک تکنیک تصفیه به عواملی هم چون موقعیت فاضلاب، نوع و غلظت فلز، حضور آلاینده های دیگر در فاضلاب، میزان تصفیه مورد نیاز و هزینه تصفیه بستگی دارد.

<sup>1</sup> Cost Effective

<sup>2</sup> On-Site

### ۱-۳- فرآیند جذب<sup>۱</sup>

جذب کلمه‌ای کلی است که برای توصیف انواع جداسازی سطوح داخلی و خارجی جامدات و مایعات دیگر به کار می‌رود. فرایند جذب یکی از فرایندهای جداسازی است که به صورت اتصال اتم‌ها، یون‌ها، بیومولکول‌ها، مولکول‌های گازی، مایع یا جامد حل شده به سطح یک جامد به عنوان جاذب تعریف می‌گردد. اصطلاح جذب سطحی اولین بار در سال ۱۸۸۱ توسط کیسر<sup>۲</sup> برای توصیف افزایش غلظت مولکول‌های گازی در سطوح کنار جامدات به کار رفت [۴۰]. فرایند جذب از دیدگاه عمق نفوذ ماده جذب شده در جاذب به دو دسته تقسیم می‌شود. جذب سطحی و جذب توده‌ای<sup>۳</sup>، که مورد دوم زمانی اتفاق می‌افتد که سیال در جامد حل شده و در آن نفوذ کند. به عبارت دیگر ماده جذب‌شونده از قشرهای خارجی جسم جذب‌کننده عبور کرده و در توده آن وارد می‌گردد. در جذب سطحی، ماده جذب‌شونده در جسم جذب‌کننده نفوذ نمی‌کند و فقط روی سطح قرار می‌گیرد و در آن فرایند انتقال جرم انجام می‌شود. فرایندی که ماده از فاز جامد (جذب‌کننده) به فاز مایع یا گازی منتقل می‌شود (عکس فرایند جذب) به نام فرایند دفع سطحی یا واجذب<sup>۴</sup> مشهور است [۴۱]. در توجیه فرایند جذب سطحی مولکول‌ها یا یون‌هایی که در سطح جسم جامد وجود دارند می‌توان گفت گونه جذب‌شونده از نظر قوه جاذبه بین مولکولی یا بین یونی متعادل نبوده و براینده نیروهای وارد بر آن‌ها صفر نیست. به همین دلیل مولکول‌های سطحی تمایل دارند مولکول‌های حل‌شونده‌ای را که با آن‌ها در تماس هستند جذب کنند. اندازه‌گیری میزان جذب سطحی در دمای ثابت انجام می‌گیرد و معیار اندازه‌گیری میزان جذب‌شونده گازی روی جاذب بر حسب فشار و برای جذب‌شونده محلول بر حسب غلظت است [۴۲]. جذب سطحی شبیه فرایندهای شیمیایی دیگر حالت تعادلی دارد که این حالت به مفهوم ترمودینامیکی زمانی برقرار می‌شود که سرعت جذب، جذب‌شونده بر روی سطح جاذب برابر با سرعت واجذب آن باشد [۴۳].

### ۱-۳-۱- انواع جذب سطحی

جذب سطحی بر اساس نوع (طبیعت) پیوندهای بین ماده جذب‌شونده و جاذب به دو نوع تقسیم می‌شود.

#### • جذب فیزیکی (جذب واندروالس)

در این نوع جذب گونه‌های ماده جذب‌شونده، توسط نیروهای واندروالس و الکترواستاتیک در سطح نگه داشته می‌شوند و چندین لایه با ایزوترم جذب یکسان روی سطح جاذب تشکیل می‌شود. جذب فیزیکی ضعیف بوده و با گرما برگشت‌پذیر است [۴۴].

#### • جذب شیمیایی (جذب فعال شده)

در این نوع جذب، بین گروه‌های فعال موجود در سطح جاذب و گونه‌های جذب‌شونده تبادل الکترون صورت گرفته و در نتیجه پیوند شیمیایی تشکیل می‌شود. انرژی پیوند شیمیایی حاصل به طور قابل توجهی در حالت‌های مختلف تغییر می‌کند. جذب شیمیایی برگشت‌ناپذیر است و یا به دمای بالا و شرایط اسیدی برای واجذب نیاز دارد. در این نوع جذب حالت اصلی گونه‌ی جذب‌شونده از دست می‌رود [۴۵].

<sup>1</sup> Adsorption

<sup>2</sup> Kayser

<sup>3</sup> Sorption

<sup>4</sup> Desorption

### ۱-۳-۲- سیستم‌های جذب سطحی

مهم‌ترین سیستم‌های مورد استفاده در جذب سطحی شامل فرایند ناپیوسته و فرایند بستر ثابت می‌باشند [۴۶].

#### • فرایند ناپیوسته<sup>۱</sup>

برای تصفیه فاضلاب‌ها با حجم کم از سیستم ناپیوسته استفاده می‌شود. در این سیستم، مواد واکنشگر (شامل جاذب و جذب‌شونده) در همان ابتدای عمل وارد ظرف واکنش می‌شود. همراه با پیشرفت واکنش، غلظت گونه جذب‌شونده کم شده و پس از مدت زمان معینی غلظت ثابت می‌شود. با ثابت شدن غلظت، جاذب جدا شده و مقدار ظرفیت جذب ( $q_e$ )، بر حسب میلی‌گرم یون جذب شده بر گرم جاذب و کارایی جذب جاذب ( $Re$ )، یا به عبارتی درصد یون فلزی جذب شده با استفاده از روابط ۱-۱ و ۲-۱ محاسبه می‌شود.

$$q_e = \frac{(C^0 - C_e) \times v}{m \times 1000} \quad \text{معادله (۱-۱)}$$

$$\% Re = \frac{(C^0 - C_e)}{C^0} \times 100 \quad \text{معادله (۲-۱)}$$

$C^0$  و  $C_e$  غلظت‌های اولیه و تعادلی کاتیون ( $\text{mg.L}^{-1}$ )،  $v$  حجم نمونه محلول (mL) و  $m$  مقدار جاذب (g) [۴۷].

#### • فرایند بستر ثابت<sup>۲</sup>

در این سیستم محدودیت پساب‌های با حجم کم وجود ندارد. در این فرایند ماده جذب‌شونده پیوسته در تماس با مقداری ثابت و مشخص از جاذب است. محلول از جاذب عبور داده شده تا زمانی که کل سایت‌های آن پر شوند. در این موقع جاذب را تعویض و یا دوباره فعال می‌کنند [۴۷].

### ۱-۳-۳- پارامترهای موثر بر قابلیت جذب سطحی

فرایند جذب سطحی فرایندی پیچیده است و پارامترهای مختلفی بر این فرایند اثر گذار هستند. پارامترهای اصلی اثر گذار بر فرایند جذب سطحی شامل pH، زمان تماس، دما، دانه‌بندی جاذب، مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب‌شونده و حضور یون‌های رقیب می‌باشد [۴۴ و ۴۸].

#### • اثر pH

مهم‌ترین پارامتر اثر گذار بر فرایند جذب سطحی pH است. چرا که pH بر خواص شیمیایی و فعالیت محلول اثر دارد. این پارامتر به وضعیت حلال، حل‌شونده و گروه‌های عاملی سطح جاذب بستگی دارد [۴۹].

#### • غلظت اولیه ماده جذب‌شونده

با افزایش غلظت اولیه ماده جذب‌شونده، درصد جذب کاهش می‌یابد. معمولاً جذب مطلوب در غلظت‌های زیاد اتفاق نمی‌افتد اما مقدار جذب در واحد زمان افزایش می‌یابد [۵۰].

<sup>1</sup> Batch

<sup>2</sup> Fixed Bed

- **مدت زمان تماس**

افزایش زمان تماس جاذب با یون‌های جذب‌شونده مقدار جذب را افزایش می‌دهد. هر چه زمان تماس یون‌های جذب‌شونده با جاذب بیشتر شود امکان نفوذ و جذب شیمیایی جذب‌شونده در سطح جاذب بیشتر می‌شود. از یک مدت زمان مشخص به بعد، با اشباع شدن سایت‌های موجود در سطح جاذب و به تعادل رسیدن مکانسیم جذب و واجذب، مقدار جذب افزایش چندانی پیدا نمی‌کند و تقریباً ثابت باقی می‌ماند [۵۰].

- **مقدار جاذب**

با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال در دسترس افزایش می‌یابد و به دنبال آن مقدار جذب توسط جاذب افزایش می‌یابد [۵۱ و ۵۲].

- **دما**

با افزایش دما انرژی سینتیکی متوسط مولکول‌های گونه‌ی جذب‌شونده زیاد می‌شود و این به آن معنی است که تعداد بیشتری از گونه‌ها قدرت فرار از سطح جاذب را پیدا می‌کنند، در نتیجه کارایی جذب کم می‌شود [۵۳].

- **دانه‌بندی جاذب**

هر چه دانه‌های جاذب ریزتر باشند سطح ویژه جاذب و در نتیجه تعداد سایت‌های در دسترس آن افزایش یافته که این امر باعث افزایش کارایی جذب می‌شود. قطر دانه‌های جاذب با سرعت جذب نسبت عکس دارد. کوچک بودن قطر دانه‌های جاذب منجر به زیاد شدن نسبت سطح به حجم شده و هر چه قدر این نسبت بیشتر شود سایت‌های در دسترس در واحد زمان بیشتر می‌شود و در نتیجه زمان کوتاه‌تری برای برقراری تعادل لازم است و در مقابل زمان لازم برای نفوذ بیشتر جذب‌شونده به سایت‌های جاذب و برقراری پیوند شیمیایی قوی‌تر بین جذب‌شونده و جاذب از آن سلب می‌شود. همچنین با ریزتر شدن سائز ذرات جاذب با مشکلاتی هم‌چون کاهش میزان رسوب‌دهی جاذب به منظور جمع‌آوری ذرات جاذب مواجه خواهیم شد.

- **حضور یون‌های رقیب**

حضور یون‌های رقیب در محلول جذب‌شونده مورد نظر، به عنوان عامل مزاحم در فرایند جذب عمل می‌کنند. به گونه‌ای که بار الکتریکی مشابه یون‌های مزاحم الکترولیت و یون‌های جذب‌شونده، یک رقابت جذب بر روی جاذب را ایجاد می‌کنند و میزان جذب جذب‌شونده را بر روی جاذب کاهش می‌دهند. این فرایند را اثر الکترولیت زمینه می‌نامند. بدین منظور برای کاهش اثر الکترولیت زمینه سعی می‌شود تا با اصلاح سطح جاذب با پوشش حاوی سایت‌های فعال مناسب میل ترکیبی جذب‌شونده را نسبت به عامل مزاحم افزایش داد [۵۴].

### ۱-۳-۴- مکانسیم‌های جذب سطحی و ارزش‌یابی سرعت جذب

به طور کلی جذب گونه‌های آلی و غیر آلی در سطح جاذب در سه مرحله کلی زیر انجام می‌شود [۵۵]:

۱. انتقال ماده جذب‌شونده از محلول به سطح خارجی جاذب

۲. انتقال ماده جذب‌شونده از فیلم مایع به سطح جاذب

۳. برهم‌کنش ماده جذب‌شونده با اتم‌های سطح جاذب که منجر به جذب فیزیکی یا شیمیایی ماده می‌شود.

هر کدام از مراحل ذکر شده که در طی فرایند جذب آهسته‌ترین مرحله باشد تعیین کننده سرعت کلی فعل و انفعالات و سینتیک جذب می‌باشد. اگر مرحله اول این فرایند آهسته‌ترین مرحله باشد نشان می‌دهد که جذب سطحی بر اساس فرایند انتقال محدود (یک فرایند فیزیکی) انجام می‌شود. آهسته بودن مرحله دوم نشان‌دهنده پایین بودن راندمان جذب است و اگر مرحله سوم آهسته‌ترین مرحله باشد نشان می‌دهد که جذب سطحی به وسیله فرایندهای شیمیایی کنترل می‌شود و ماده جامد به کار برده شده به عنوان جاذب خوب عمل می‌کند [۵۷ و ۵۶].

#### ۱-۴- هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب سطحی مدل‌های ریاضی (تجربی یا تحلیلی) هستند که وضعیت تعادل ماده جذب شده به صورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را با تغییرات غلظت در دمای ثابت بیان می‌کنند. هم‌دماهای جذب به منظور بررسی رفتار جذب و محاسبه ظرفیت جذب جاذب‌ها بر اساس همگنی یا ناهمگنی سطح جاذب‌ها و نوع پوشش سطح، امکان واکنش بین گونه‌های جذب‌شونده را بیان می‌کنند [۵۸]. ایزوترم‌های جذبی متعدد جهت توصیف رابطه ریاضی مقدار جذب یک سیال به وسیله فاز جامد توسط محققین ارائه شده است که معروف‌ترین آن‌ها ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> می‌باشد.

#### ۱-۴-۱- ایزوترم لانگمویر

معادله جذب لانگمویر توسط ایرونگ لانگمویر<sup>۳</sup> در سال ۱۹۱۶ ارائه شد. این مدل جذب تک لایه‌ای بر روی سطح جاذب که دارای سایت‌های جذب محدود و همگن است را بیان می‌کند و بر اساس فرضیات زیر است.

- مواد جذب‌شونده (اتم، یون و مولکول) به مکان‌های مشخص در سطح ماده متصل شده و جذب به صورت یک پوشش تک لایه‌ای صورت می‌گیرد.
- هیچ گونه برهم‌کنش بین گونه‌های جذب‌شونده وجود ندارد.
- هر نقطه جذب‌کننده موجود در سطح، فقط و فقط یک واحد از ماده جذب‌شونده را جذب می‌کند. بنابراین به صورت نظری هر سایت فعال، پس از جذب یک واحد، به حد اشباع می‌رسد.
- انرژی جذب سطحی ثابت بوده و مستقل از میزان پوشش سطحی و دما است. این بدین معنی است که سطح جاذب صاف و همگن بوده و پس از جذب اثر متقابل اضافی بین جذب‌شونده و جاذب ناچیز است.

با این مدل می‌توان حداکثر جذب سطحی ( $q_{max}$ ) را مشخص کرد. شکل غیر خطی معادله لانگمویر به این صورت بیان می‌شود [۵۹]:

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad \text{معادله (۳-۱)}$$

و شکل خطی آن نیز در زیر آورده شده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{max}} \right) C_e + \left( \frac{1}{K_L \times q_{max}} \right) \quad \text{معادله (۴-۱)}$$

<sup>۱</sup> Langmuir Isotherm Model

<sup>۲</sup> Freundlich Isotherm Model

<sup>۳</sup> Irving Langmuir

$q_e$  مقدار گونه جذب شده بر روی جاذب ( $\text{mg.L}^{-1}$ )،  $q_{max}$  حداکثر ظرفیت جذب بر روی جاذب (ظرفیت جذب تک لایه) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )،  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب ( $\text{L.mg}^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) می‌باشد.

#### ۱-۴-۲- ایزوترم فروندلیچ

مدل فروندلیچ معادله تجربی است که اولین بار توسط فروندلیچ و کوستر در سال ۱۸۹۴ بیان شد. در این مدل فرض این است که سطح جاذب ناهمگن بوده و مقدار جذب ماده از محلول تابع غلظت تعادلی جذب شونده در محلول است. در این مدل با افزایش پوشش سطح، انرژی جذب سطحی به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد. مدل فروندلیچ جذب حداکثر را پیش بینی نمی‌کند و به صورت زیر بیان می‌شود [۶۰]:

$$q_e = K_F \times C_e^{(1/n)} \quad \text{معادله (۵-۱)}$$

$q_e$  مقدار جذب شونده در واحد وزن جاذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $K_F$  ثابت فروندلیچ که ظرفیت نسبی جذب را مشخص می‌کند ( $\text{L.g}^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $1/n$  ثابت تجربی مربوط به شدت جذب است. پارامتر  $n$  بیانگر توزیع ذرات ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب (ضریب ناهمگنی) می‌باشد [۶۱]. اگر  $n=1$  باشد فرایند جذب خطی است و نشان می‌دهد که سایت‌های جذبی دارای انرژی همگن هستند و هیچ واکنشی بین گونه‌های جذب شونده و سطح جاذب وجود ندارد. اگر  $n > 1$  باشد جذب مناسب است و ظرفیت جذب به علت ایجاد سایت‌های جذبی جدید زیاد است. اگر  $n < 1$  باشد پیوندهای جذبی ضعیف بوده و جذب نامناسب اتفاق می‌افتد. ظرفیت جاذب در این حالت کم است. اگر  $n < 10$  باشد فرایند جذب بسیار قوی و جذب برگشت ناپذیر است. لازم به ذکر است که با همدمای فروندلیچ نمی‌توان هیچ حالت اشباعی از سطح جذب پیشگویی کرد. معادله زیر شکل خطی همدمای فروندلیچ را تشریح می‌کند [۶۲]:

$$\log(q_e) = \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_e) + \log(K_F) \quad \text{معادله (۶-۱)}$$

#### ۱-۵- سینتیک جذب سطحی

سینتیک جذب عبارتست از مطالعه سرعت فرایندهای شیمیایی به منظور درک فاکتورهای موثر بر فرایند جذب و زمان رسیدن به تعادل. مطالعه سینتیک اطلاعات مفیدی در رابطه با شرایط انجام آزمایش و سرعت واکنش‌های شیمیایی و در نتیجه زمان لازم برای برقراری تعادل را فراهم می‌کند. در دهه‌های اخیر مدل‌های ریاضی متعددی جهت توصیف داده‌های جذبی ارائه شده‌اند [۶۳ و ۶۴]، اما در رابطه با توصیف سرعت واکنش‌های جذبی مدل‌های شبه مرتبه اول<sup>۱</sup> و شبه مرتبه دوم<sup>۲</sup> بیشترین کاربرد را دارند. ظرفیت جذب در فرایند جذب سطحی به غلظت گونه‌های درگیر در این فرایند بستگی دارد [۶۵].

<sup>۱</sup> Pseudo-First-Order Rate Equation

<sup>۲</sup> Pseudo-Second-Order Rate Equation



### ۱-۵-۱ - معادله سینتیک شبه مرتبه اول

لاگارجن<sup>۱</sup> در سال ۱۸۹۸، معادله سرعت مرتبه اول را برای توصیف فرآیندهای سینتیک فاز جامد-مایع در جذب اگزالیک اسید و مالونیک اسید بر روی زغال چوب را ارائه داد. گفته می‌شود که این مدل نخستین مدل برای بیان سرعت جذب سطحی بر پایه ظرفیت جذب می‌باشد. از این معادله برای بیان سرعت جذب یک ماده جذب‌شونده در محلول‌های آبی استفاده می‌شود. این معادله به صورت زیر می‌باشد [۴۲]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{معادله (۷-۱)}$$

$q_e$  مقدار ماده جذب‌شونده در فاز جامد در زمان تعادل ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $q_t$  مقدار ماده جذب‌شونده در فاز جامد در زمان  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $k_1$  ثابت سرعت شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) می‌باشد.

با انتگرال گیری از معادله ۷-۱ در شرایط  $q_t = 0$ ،  $t = 0$  و  $q_t = q_e$  می‌توان معادله را به فرم خطی زیر بیان کرد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{معادله (۸-۱)}$$

### ۲-۵-۱ - معادله سینتیک شبه مرتبه دوم

در سال ۱۹۹۵، هو<sup>۲</sup> فرآیند سینتیک جذب یون‌های فلزی دو ظرفیتی را بر روی زغال سنگ بررسی کرد. در این مطالعه رابطه جذبی بین زغال سنگ و یون‌های فلزی با استفاده از سینتیک شبه مرتبه دوم بررسی شد. این معادله در جذب یون‌های فلزی، رنگ، علف‌کش‌ها، روغن و مواد آلی در محلول‌های آبی کاربرد دارد [۶۶]. این معادله به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{معادله (۹-۱)}$$

با انتگرال گیری از معادله ۹-۱ در شرایط  $q_t = 0$ ،  $t = 0$  و  $q_t = q_e$  می‌توان معادله را به فرم خطی زیر باز نویسی کرد [۶۷].

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_e} \right) t + \left( \frac{1}{k_2 \times q_e^2} \right) \quad \text{معادله (۱۰-۱)}$$

$q_e$  مقدار ماده جذب‌شونده در فاز جامد در زمان تعادل ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $q_t$  مقدار ماده جذب‌شونده در فاز جامد در زمان  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $k_2$  ثابت سرعت شبه مرتبه اول ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) می‌باشد.

### ۱-۶-۱ - نانو فناوری

نانوتکنولوژی، توان‌مندی تولید مواد، ابزارها و سیستم‌های جدید با کنترل در سطوح مولکولی و اتمی و استفاده از خواصی است که در آن سطوح ظاهر می‌شود. یکی از خصوصیات مشخص‌کننده‌ی مواد در اندازه‌های نانومتر این است که رفتاری متفاوت با رفتار مواد درشت ساختاری و میکروساختاری دارند. زمانی که اندازه‌ی ذرات یک ماده از

<sup>۱</sup> Lagergren

<sup>۲</sup> Ho

مقدار خاصی کوچک تر شود، ابعاد آن یکی از عوامل تاثیرگذار بر روی خواص ماده، علاوه بر ترکیب و ساختار آن ماده خواهد بود [۶۸]. تغییر اندازه‌ی دانه‌ها باعث خواهد شد تا خواص فیزیکی مواد تغییر یابد و افزایش سطح تماس باعث تغییر واکنش‌پذیری شیمیایی و در نتیجه تغییر خواص شیمیایی می‌گردد. بنابراین ماده‌ی نانو معمولاً واکنش‌پذیری و توانایی جذب بالاتری را نسبت به اندازه‌ی معمولی همان ماده نشان می‌دهد [۶۹]. از جمله این تفاوت‌ها می‌توان از تغییر مواد کدر به شفاف (مس)، خنثی به کاتالیست (پلاتین)، پایدار به آتش‌گیر (آمونوم)، جامد به مایع در دمای اتاق (طلا) و عایق به هادی (سیلکون) نام برد. در واقع کوچک شدن اندازه به معنای جایگیری و استقرار متفاوت اتم‌های سطحی است که این امر خواص فیزیکی و شیمیایی مواد را تغییر می‌دهد [۷۰].

زمینه‌های کاربرد نانو تکنولوژی عبارتند از:

الکترونیک، مخابرات، برق (قدرت)، کامپیوتر، صنایع شیمیایی و داروسازی، بهداشت، محیط‌زیست، تصفیه پساب، تکنولوژی اطلاعات، انرژی، بیوتکنولوژی و پزشکی [۷۱].

از آنجا که این تحقیق به کاربرد نانو ذرات در حذف فلزات سنگین از پساب اختصاص دارد، لازم است که اهمیت و کاربرد نانو ذرات در صنعت آب به صورت اختصار بررسی شود. بدین منظور در زیر نمونه‌هایی از نانو ذرات استفاده شده در تصفیه پساب به اختصار آورده شده است.

- نانو ذرات لانتانوم، فسفات را از محیط‌های آبی جذب می‌کند. کاربرد این نانوذرات در حوضچه‌ها و استخرهای شنا می‌تواند به طور موثری فسفات موجود را از میان برده و در نتیجه از رشد جلبک‌ها جلوگیری کند.
- نانو پودرها نیز می‌توانند به عنوان مواد مناسبی برای پاکسازی خاک‌های آلوده و آب‌های زیرزمینی به کار روند.
- نانوذرات آهن سبب اکسید شدن و درهم شکستگی ترکیبات آلاینده می‌شود و آن‌ها را به ترکیبات کربنی با درجه سمیت بسیار پایین تبدیل می‌کند [۷۲].
- نانو بلورهای مغناطیسی به عنوان هسته اصلی سیستم‌های تصفیه آب استفاده می‌شوند. سطوح معدنی آهنی نه تنها تمایل شدیدی به جذب فلزات سنگین دارند، بلکه با انتخاب اندازه متناسب می‌توان به راحتی این ذرات مغناطیسی را به کمک روش‌های جداسازی مغناطیسی از آب جدا کرد [۷۳].

#### ۱-۷- نانو ذرات اکسید آهن

فروسیال‌های مغناطیسی سوسپانسیون‌هایی هستند که در آن‌ها نانو ذرات مغناطیسی مانند مگنتیت<sup>۱</sup> ( $Fe_3O_4$ )، مگهمیت<sup>۲</sup> ( $\gamma-Fe_2O_3$ )، فریت‌های نیکل، کبالت و غیره در داخل یک سیال آبی یا آلی به طور پایدار پراکنده شدند. در این بین، فروسیال‌های بر پایه مگنتیت و مگهمیت به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی و زیست سازگاری مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. این موارد شامل عکس‌برداری<sup>۳</sup> MRI، رسانش دارو، جوهرهای چاپ، آب‌بندی موتورهای بسیار حساس، انتقال حرارت، حذف فلزات سنگین و غیره می‌شوند [۷۴-۷۶].

<sup>1</sup> Magnetite

<sup>2</sup> Maghemite

<sup>3</sup> Magnetic Resonance Imaging (MRI)

جذب سطحی بوسیله نانو ذرات مغناطیسی یک تکنولوژی سازگار با محیط است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل موثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است [۷۴]. نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن نسبت به جاذب‌های سنتی از مزایای زیر برخوردارند:

- قیمت ارزان و سازگار با محیط [۷۷]
  - قابلیت جذب سطحی بالا به علت دارا بودن سطح موثر بالا و سایت‌های جذبی بر روی خود [۷۸]
  - بهره‌برداری و سنتز آسان [۷۸]
  - انجام سریع واکنش جذب [۷۸]
  - قابلیت جداسازی آسان نانو ذرات مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی [۷۹].
- با این وجود، مشکلات زیر باعث محدود شدن کاربرد نانو ذرات مغناطیسی آهن (MNPs) در حذف فلزات سنگین از پساب شده است. که عبارتند از:

- رقابت جذب فسفات‌ها و فلزات قلیایی به علت غلظت زیاد آن‌ها در آب‌های زیر زمینی [۱۴]
- نانو ذرات مغناطیسی آهن تمایل زیادی به تجمع و خوشه‌ای شدن دارند که این تا حد زیادی باعث کاهش کارایی آن می‌شود [۳۳]
- اغلب برهم کنش‌های بین سایت‌های فعال اکسید آهن و یون‌های فلزی برگشت‌ناپذیر است [۸۰]
- رایج‌ترین سایت‌های متصل شده به اکسیدهای آهن از گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل می‌باشند، که موجب رقابت شدیدتر یون‌های فلزی غیر سنگین هم‌چون کاتیون‌های قلیایی خاکی (به عنوان یون‌های الکترولیت) می‌شود [۸۱].

برای غلبه بر مشکلات ذکر شده در بالا و افزایش برهم کنش‌های نرم-نرم میان سایت‌های فعال و یون‌های فلزات سنگین و کاهش رقابت جذب کاتیون‌های سخت مانند یون‌های فلزی قلیایی خاکی، باید سطح نانو ذرات اکسید آهن توسط لیگاند مناسب حاوی اتم‌های نرم مانند گوگرد و نیتروژن اصلاح شود.

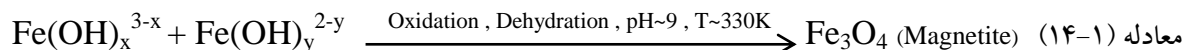
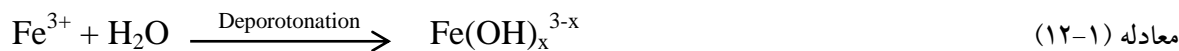
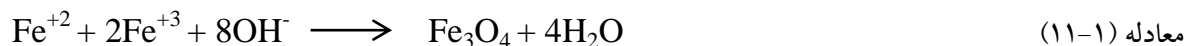
#### ۱-۷-۱- سنتز نانو ذرات $Fe_3O_4$ به روش ترسیب هم‌زمان

اگر در عمل رسوب‌گیری دو یا چند ماده به طور هم‌زمان رسوب کنند، واکنش را هم‌رسوبی می‌نامند. در این حالت رسوب حاصل، مخلوط بسیار همگنی از این مواد خواهد بود. پدیده هم‌رسوبی شامل فرآیندهای هم‌زمان هسته‌زایی، رشد و کلوخه‌شدن می‌باشد. در این روش مواد اولیه در حالت جامد یا مایع در یک حلال مناسب حل می‌شوند. پس از فوق اشباع شدن محلول، چگالش آغاز شده و هسته‌زایی صورت می‌گیرد. تشکیل اولیه ذرات کوچک فاز جامد در فاز مایع از رسوب مورد نظر که به حالت اشباع رسیده باشد، را هسته‌زایی می‌نامند [۸۲]. مرحله بعدی، فرآیند رشد ذرات رسوب شده می‌باشد که به دو طریق ممکن است: از طریق رسوب کردن یون‌های محلول روی ذرات تشکیل شده و یا با کلوخه شدن (بهم چسبیدن) ذرات تولید شده. رقابت بین هسته‌زایی و رشد ذرات می‌تواند ذرات در اندازه‌های متفاوتی تولید کند. اگر هسته‌زایی بر رشد چیره شود رسوب از ذرات درشت بلوری تشکیل خواهد شد. برای رسیدن به حالت تک پخش<sup>۱</sup>، دو مرحله هسته‌زایی و رشد باید جدا باشند و در طی

<sup>۱</sup> Monodispersity

مرحله رشد، هسته‌زایی اتفاق نیفتد. یکسان شدن و یکنواختی ذرات تولید شده، طی تکامل استوالد<sup>۱</sup> اتفاق می‌افتد که طی این مرحله ذرات کوچکتر به وسیله ذرات بزرگتر در طی فرآیند رشد، مصرف شده و تحلیل می‌روند [۸۳]. مرحله نهایی، خاتمه رشد و پایداری نانو ذرات است. برای کسب حداکثر نسبت سطح به حجم، باید از تجمع نانو ذرات جلوگیری کرد. از آنجا که نانو ذرات ترسیب شده به هم چسبیده و متراکم می‌شوند برای جلوگیری از متراکم شدن آن‌ها باید نانو ذرات در سیال معلق شوند. به همین دلیل تلاش می‌شود نانو ذرات را به صورت کلوئیدهای پایدار یا ذرات پودری به دست آورند. تراکم ذرات در هر مرحله از سنتز ممکن است رخ دهد. دو دیدگاه برای پایداری نانو ذرات مطرح است:

- ایجاد دافعه بین ذرات بوسیله عوامل فعال سطحی، پلیمرها یا دیگر مواد آلی که قادر به ایجاد پیوند با سطح نانو ذرات باشند.
  - ایجاد دافعه الکترواستاتیکی (واندروالس) منتج از حذف سطحی شیمیایی اجزا باردار (معمولاً و نه لزوماً  $\text{OH}^-$  و  $\text{H}^+$  بر روی سطح).
- رایج‌ترین راه سنتز ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، روش هم‌رسوبی شیمیایی یون‌های فروس ( $\text{Fe}^{2+}$ ) و فریک ( $\text{Fe}^{3+}$ ) در حضور یک باز قوی، تحت اتمسفر بی‌اثر و در دمای محیط یا بالاتر می‌باشد [۸۴ و ۸۵]. واکنش تشکیل نانو ذرات، به صورت زیر است:



طبق این واکنش، برای تولید مگنتیت، نسبت مولی اولیه ۱:۲ از  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  نیاز است. شکل، اندازه، ترکیب و خواص مغناطیسی نانو ذرات حاصل به شرایط انجام واکنش وابسته است که عبارتند از:

- نوع اتمسفر
  - نوع نمک استفاده شده (سولفات، کلرید، نیتрат و ...)
  - نسبت مولی یون‌های فریک و فروس
  - دمای واکنش
  - pH و قدرت یونی محلول [۸۶-۸۸].
- در ادامه به تفصیل راجع به هر یک از این عوامل توضیح داده خواهد شد.

<sup>1</sup> Ostwald Ripening