

Removal of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Nanocomposite Hydrogel Based on Starch/Sodium Acrylate/Nano Aluminum Oxide

Aboufazel Barati*, Zohreh Eskandari, S. Taghi Miri, and Mahdieh Asgari

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Postal Code: 38156-8-8349, Arak, Iran

Received 14 January 2013, accepted 22 September 2013

ABSTRACT

Determination of fluoride in drinking water has received increasing interest, due to its beneficial and detrimental effects on health. Contamination of drinking water by fluoride can cause potential hazards to human health. In recent years, considerable attention has been given to different methods for the removal of fluoride from drinking and waste waters. The aim of this research was to investigate the effect of nanocomposite hydrogel based on starch/sodium acrylate/aluminum oxide in reduction of fluoride concentration in drinking water and industrial waste water. In a batch system, the dynamic and equilibrium adsorption of fluoride ions were studied with respect to changes in determining parameters such as pH, contact time, initial fluoride concentration, starch/acrylic acid weight ratio and weight percent of nano aluminum oxide. The obtained equilibrium adsorption data were fitted with Langmuir and Freundlich models, as well as the kinetic data with pseudo-first order and pseudo-second order models. The results showed that optimum pH was found to be in the range of 5 to 7. Removal efficiency of fluoride was increased with decreases in initial concentration of fluoride. Sixty percent of initial value of fluoride solution was removed by nanocomposite hydrogel (4 wt% of nano aluminum oxide) at 240 min (initial fluoride concentration = 5 ppm, pH 6.8 and temperature = 25°C). Under the same condition, the equilibrium adsorption of fluoride ions was 85% and 68% for initial solution concentration of 5 and 10 ppm, respectively. Adsorption isotherm data showed that the fluoride sorption followed the Langmuir model. Kinetics of sorption of fluoride onto nanocomposite hydrogel was described by pseudo-first order model.

Keywords:

nanocomposite,
hydrogel,
fluorid ion,
starch,
aluminum oxide

حذف یون فلورئوئید از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت هیدروژل بر پایه نشاسته - سدیم آکریلات - نانوآلومینیم اکسید

ابوالفضل براتی*، زهره اسکندری، سیدتقی میری، مهدیه عسگری

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۳۸۱۵۶

دریافت: ۹۱/۱۰/۲۵، پذیرش: ۹۲/۶/۳۱

چکیده

وجود یون فلورئوئید در آب از نظر آثار مفید و مضر بر سلامت انسان مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، بررسی اثر نانوکامپوزیت هیدروژل بر پایه نشاسته - سدیم آکریلات - نانوآلومینیم اکسید بر کارایی حذف یون فلورئوئید از آب آشامیدنی و پساب‌های صنعتی است. آزمون‌ها در سامانه ناپیوسته و با تغییر عوامل مؤثر مانند زمان تماس، غلظت اولیه یون فلورئوئید در محلول، pH محلول، نسبت وزنی نشاسته به آکرلیک اسید و درصد وزنی نانوآلومینیم اکسید در نانوکامپوزیت هیدروژل تهیه شده بر جذب تعادلی و دینامیکی یون فلورئوئید انجام شده است. داده‌های همدمای جذب حاصل از این پژوهش با مدل لانگمیر و فروندلیچ و داده‌های سینتیک جذب با مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم تطبیق داده شده است. نتایج نشان داد، pH بهینه برای جذب در محدوده ۵ تا ۷ بوده است. همچنین، کارایی حذف یون فلورئوئید با کاهش غلظت اولیه آن افزایش یافته است. نانوکامپوزیت هیدروژل تهیه شده (۴ درصد وزنی نانوآلومینیم اکسید) در pH برابر ۶/۸ و غلظت ۵ ppm از یون فلورئوئید به مدت ۲۴۰ min و دمای ۲۵°C، ۶۰ درصد از مقدار اولیه یون فلورئوئید را جذب کرد. در همین شرایط، مقدار جذب تعادلی یون فلورئوئید (پس از ۲۴ h)، ۸۵ درصد برای محلول با غلظت ۵ ppm و ۶۸ درصد برای محلول با غلظت ۱۰ ppm اندازه‌گیری شد. جذب یون‌های فلورئوئید از مدل لانگمیر پیروی می‌کند. سینتیک جذب فلورئوئید روی نانوکامپوزیت هیدروژل به کمک مدل شبه‌درجه اول بهتر توصیف شد. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت هیدروژل استفاده شده در این مطالعه ظرفیت جذب قابل ملاحظه‌ای برای حذف یون فلورئوئید دارد.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
هیدروژل،
یون فلورئوئید،
نشاسته،
آلومینیم اکسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a-barati@araku.ac.ir

مقدمه

یون فلئورید به عنوان یکی از آنیون‌های موجود در آب به مقدار کمی در پوسته زمین وجود دارد و می‌تواند با فرایندهای طبیعی وارد آب‌های زیرزمینی شود [۱]. فلئورید و ترکیبات آن در دسترس‌اند و به شکل گسترده‌ای در صنایع نظیر ساخت نیمه‌رساناها، نیروگاه‌های برق که از سوخت زغال‌سنگ بهره می‌برند، تولید شیشه و سرامیک، پالایش اورانیم، صنایع الکتروشیمیایی، ساخت لاستیک و کودسازی و برقکافت آلومینیم اکسید استفاده می‌شوند و از راه پساب این صنایع در محیط زیست منتشر می‌شوند [۲]. تخلیه این پساب‌ها به آب‌های سطحی منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌شود. آب، منبع اصلی جذب فلئورید است. رهنمود سال ۱۹۸۴ سازمان بهداشت جهانی پیشنهاد می‌کند که در مناطق گرمسیر غلظت بهینه فلئورید در آب آشامیدنی باید کمتر از ۱ ppm (mg/L) باقی بماند، در حالی که در مناطق سردسیر این مقدار می‌تواند تا ۱/۲ ppm (mg/L) افزایش یابد [۳].

طی سال‌های گذشته کشف این موضوع که فلئورید عامل ایجاد بیماری‌های متعددی برای انسان است، سبب شده است که پژوهش‌های گسترده‌ای روی روش‌های حذف آن از آب و فاضلاب انجام شود [۴]. تاکنون از روش‌های مبتنی بر اصول فرایندهای لخته‌سازی و ته‌نشینی [۵]، تبادل یونی [۶]، الکترودیالیز [۷]، نانوفیلترکردن [۸]، زیست‌جذب [۹]، جذب سطحی [۱۰] و اسمز معکوس [۱۱] برای حذف فلئورید از آب استفاده شده است. استفاده صنعتی از تبادلگرهای یونی به علت بازده بیشتر و گزینش‌پذیری در جداسازی یون‌ها، در راستای تولید آب بدون یون، در نیروگاه‌ها و مراکز پالایش نفت و صنایع پتروشیمی اهمیت بسیاری دارد [۱۲]. محدودیت استفاده از رزین‌های تبادلگر یونی، اقتصادی نبودن آنها به علت قیمت زیاد تمام شده است [۱۳].

امروزه استفاده از هیدروژل‌های یونی بر پایه پلیمرهای طبیعی و به‌کارگیری آنها در تصفیه آب و فاضلاب به علت قیمت کم و سهولت تولید اهمیت روزافزونی یافته است. نشاسته و مشتقات آن به عنوان یکی از پلیمرهای طبیعی ارزان، فراوان و در دسترس، نقش سازنده‌ای در ساخت هیدروژل‌های یونی دارند [۱۴]. نشاسته ترکیبی از واحدهای آمیلوز و آمیلوپکتین است و مقادیر نسبی آمیلوز و آمیلوپکتین بستگی به منشأ گیاهی نشاسته دارد. آمیلوز پلیمری خطی است و کومونومرهای یونی می‌توانند با پیوند هیدروژنی و کووالانسی اتصال پیوندی با آن برقرار کنند [۱۵]. این پلیمر آبدوست است و در کاربردهای مختلف برای افزایش قابلیت تورم هیدروژل‌ها استفاده می‌شود [۱۶، ۱۷].

آنچه کاربرد هیدروژل‌های یونی تهیه شده بر پایه نشاسته را با وجود ارزانی محدود کرده است، استحکام مکانیکی و دوام کم آنها در محیط

آبی است [۱۸]. از راه‌های افزایش خواص مکانیکی هیدروژل‌ها، افزودن ذرات معدنی (مونت‌موریلونیت، زئولیت و اکسیدهای فلزی) به آنهاست [۱۹-۲۱].

هدف از این پژوهش بررسی اثر نانوکامپوزیت هیدروژل بر پایه نشاسته - سدیم آکریلات- نانوالومینیم اکسید بر کارایی حذف فلئورید از آب آشامیدنی و پساب‌های صنعتی است. بدین منظور، در مطالعه حاضر از محلول آبی سدیم فلئورید به عنوان محلول مرجع استفاده شده است. اثر عوامل مختلف مانند زمان تماس، غلظت اولیه یون فلئورید در محلول، pH محلول، نسبت وزنی نشاسته به آکرلیک اسید و درصد وزنی نانوالومینیم اکسید در نانوکامپوزیت هیدروژل تهیه شده بر جذب تعادلی و دینامیکی یون فلئورید بررسی شده است. از همدمای جذب فروندلیچ و لانگمیر برای تعیین نوع مدل فرایند جذب در نانوکامپوزیت هیدروژل و از مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم برای تعیین سینتیک جذب استفاده شده است.

تجربی

مواد

آکرلیک اسید (AAc)، متیلن بیس آکریل آمید (Bis)، نشاسته (SA)، سدیم هیدروکسید، سدیم فلئورید و آمونیوم پرسولفات (APS) از شرکت Merck تهیه شدند. نانوالومینیم اکسید (متوسط اندازه ذرات کمتر از ۵۰ nm، فاز گاما، سطح ویژه ۴۰ m²/g با استفاده از آزمون BET) از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد. آکرلیک اسید با استفاده از تقطیر و آمونیوم پرسولفات به کمک تبلور مجدد (پیش از استفاده)، خالص‌سازی شدند.

دستگاه‌ها

طیف زیرقرمز هیدروژل زمینه نشاسته - سدیم آکریلات و نانوکامپوزیت هیدروژل نشاسته - سدیم آکریلات- آلومینیم اکسید با استفاده از قرص KBr و در حالت جامد به وسیله طیف‌سنج Spectrum 100 Perkin Elmer، ثبت شد. الگوی بلوری هیدروژل زمینه و نانوکامپوزیت هیدروژل گفته شده، برای بررسی پراکندگی نانوذرات در ساختار زمینه هیدروژل با استفاده از آزمون پراش پرتو X (Philips, X'Pert PRO Alpha-1) در بازه زاویه‌ای ۱° تا ۳۰° و با سرعت ۱°/min به دست آمد. میکروسکوپ الکترون پویشی (Tescan Vega) برای بررسی سطح شکست هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژل به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نانوکامپوزیت هیدروژل

ابتدا آکرلیک اسید (۱/۹g) در حمام آب یخ به مقدار ۸۰ درصد به کمک سدیم هیدروکسید آبکافت (نمکی) شده و با اضافه کردن ۰/۰۵g بیس آکرلیک آمید به آن در دمای محیط به مدت ۳۰ min به کمک همزن مغناطیسی همزده شد. هم‌زمان نشاسته (۳/۸g) نیز در دمای ۹۰°C در ظرف شیشه‌ای سه‌دهانه به مدت ۳۰ min ژلاتینی شد. با ثابت نگاه داشتن مقدار آکرلیک اسید، نسبت نشاسته به آکرلیک اسید (SA/AAC) ۰، ۱، ۲، ۴ و ۶ در نظر گرفته شد. برای تهیه نانوکامپوزیت هیدروژل، نانوذرات آلومینیم اکسید به مقدار ۱، ۲، ۳، ۴ درصد وزنی بر مبنای وزن مونومرها به محلول مونومری اضافه و به مدت ۱۵ min در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس، تعلیق تهیه شده به نشاسته ژلاتینی شده در دمای ۶۵°C اضافه شده و به مدت ۳۰ min در این دما و در جو نیتروژن، مخلوط و اکسیژن زدایی شد (مقدار کل آب در محلول نهایی ۵۰mL است). با افزودن آمونیوم پرسولفات (۰/۳g) واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد آغاز شد و به مدت ۲۴ h در جو نیتروژن ادامه یافت. نانوکامپوزیت هیدروژل تشکیل شده از ظرف شیشه‌ای خارج شده، به قطعه‌های کوچک‌تر تقسیم شده و در گرم‌خانه خلأ به مدت ۲۴ h در دمای ۶۰°C خشک شد. ذرات خرد شده با لرزاننده Jayant Scientific Industries، مدل JS-002 و به کمک الک با مش بین ۴۰ تا ۶۰ جاسازی شده و ذرات نانوکامپوزیت هیدروژل با اندازه تقریبی بین ۰/۲۵ mm تا ۰/۳۵ mm برای آزمون جذب آب و یون فلئورید استفاده شدند.

بررسی خواص تورمی نانوکامپوزیت هیدروژل

برای مطالعه خواص تورمی، نمونه‌ای از نانوکامپوزیت هیدروژل خشک پس از اندازه‌گیری دقیق وزن، داخل بشری حاوی ۱۰۰ mL آب مقطر در دمای حدود ۲۰°C (دمای آزمایشگاه) قرار گرفت. در فواصل زمانی معین، هیدروژل متورم از محلول خارج شده و با استفاده از یک دستمال کاغذی به آرامی رطوبت سطحی آن خشک و وزن شد. برای بررسی مقدار تورم، اندازه‌گیری تا ۸ h ادامه یافت. با تکرار اندازه‌گیری پس از ۲۴ h مقدار تورم تعادلی مشخص می‌شود. برای محاسبه نسبت تورم از معادله (۱) استفاده شده است:

$$S_M = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

در این معادله، M_t و M_0 به ترتیب وزن نمونه در هر اندازه‌گیری و وزن اولیه نمونه خشک بر حسب گرم است.

بررسی خواص جذبی هیدروژل

تمام آزمون‌های جذب به روش ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه (حدود ۲۰°C) انجام شدند. فرایند جذب در بشرهای شیشه‌ای انجام شد. وزن مواد و جاذب با استفاده از ترازوی رقمی اندازه‌گیری شد. تمام محلول‌های مورد آزمون با هر غلظت مدنظر از محلول مرجع (stock) ۱۰۰ mg/L (محلول آبی نمک سدیم فلئورید) تهیه شدند که حجم هر یک از آنها ۱۰۰ mL بود. pH محلول‌ها بر حسب مورد با کلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید تنظیم شد.

در هر مرحله، پس از تنظیم pH محلول‌ها و افزودن جاذب به آنها لازم بود که محلول‌ها در شرایط یکسان همزده شوند. غلظت اولیه فلئورید ۵ و ۱۰ mg/L در نظر گرفته شد. زمان تماس بین ۳۰ min تا ۲۴۰ min تنظیم شد. برای حصول اطمینان از نتایج، تمام آزمون‌ها دو بار تکرار شد و از میانگین آنها به عنوان غلظت مورد سنجش استفاده شد. مقدار باقی‌مانده فلئورید به روش طیف‌نورسنجی با استفاده از دستگاه UV-Vis (Perkin Elmer, Lambda 15) اندازه‌گیری شد. این روش که به Spandex معروف بوده روش رنگ‌سنجی کمپلکسی است. درصد جذب یون فلئورید با استفاده از معادله (۲) مشخص شد:

$$RE (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه یون فلئورید در محلول، C_t غلظت لحظه‌ای یون فلئورید در محلول حین آزمون جذب و RE درصد جذب یون فلئورید در زمان‌های مختلف است.

نتایج و بحث

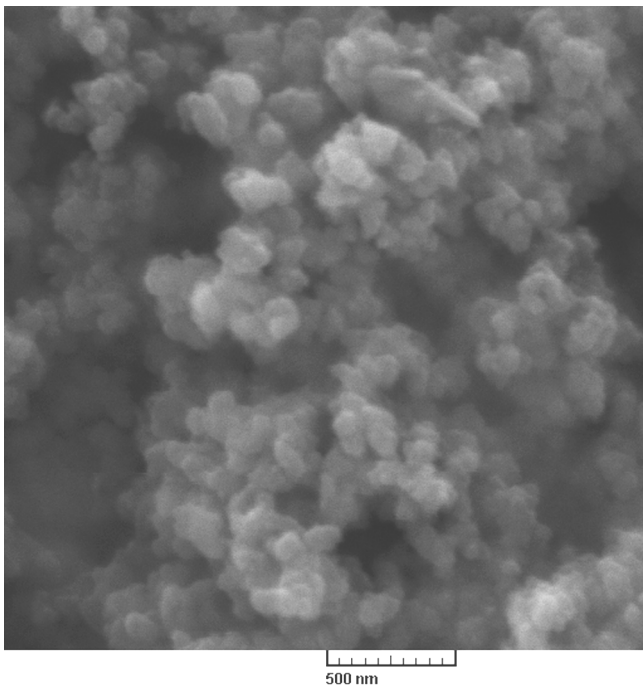
بررسی ریز ساختار و شکل‌شناسی هیدروژل-نانوکامپوزیت سنتز شده

بررسی طیف زیرقرمز هیدروژل زمینه نشاسته-سدیم آکریلات

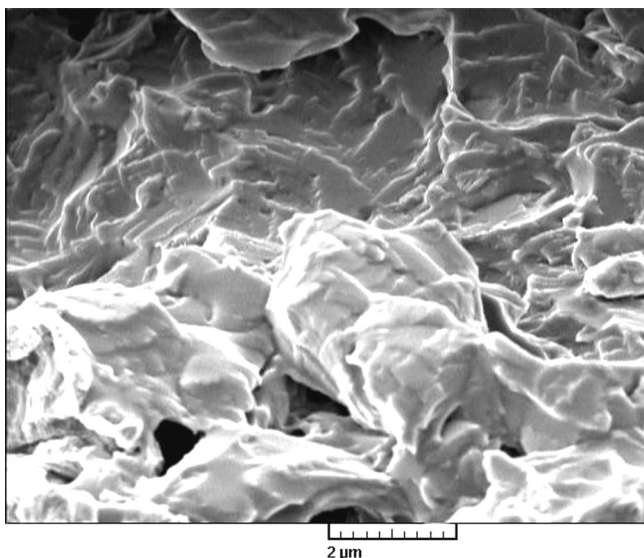
طیف FTIR هیدروژل زمینه نشاسته - سدیم آکریلات در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طیف هیچ نوع پیک مربوط به پیوند دوگانه کربن - کربن ($1610-1640 \text{ cm}^{-1}$) مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده نبود مونومر واکنش نداده در نمونه هیدروژل زمینه است. پیک مشخصه 1666 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه کربونیل است. شانه‌ای که در ناحیه 1736 cm^{-1} دیده می‌شود، مربوط به گروه کربونیل پلی‌آکریلات است. همچنین، پیک موجود در ناحیه 2891 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H آلیفاتیک است.

شناسایی با آزمون SEM

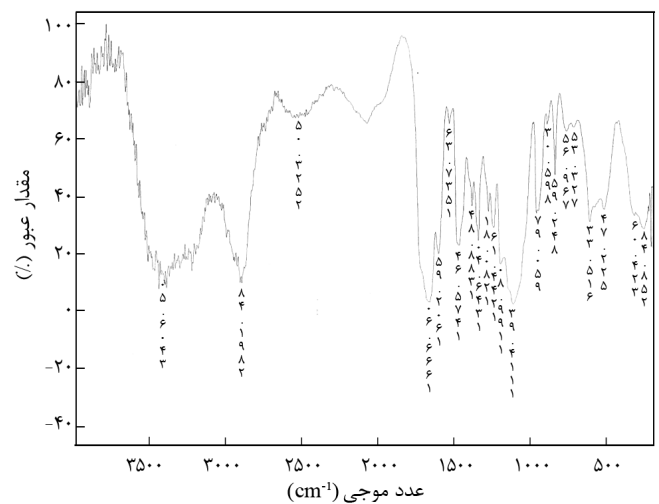
شکل‌های ۳ تا ۵ به ترتیب، تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی پودر نانومتر آلومینیم اکسید فاز گاما، هیدروژل زمینه و نانوکامپوزیت هیدروژل را نشان می‌دهد. وجود پراکندگی یکنواخت در ساختار نانوکامپوزیت به استحکام مکانیکی آن کمک کرده و بنابراین باعث می‌شود که فرایند جذب به‌خوبی و با سرعت مناسب انجام شود.



شکل ۳- عکس میکروسکوپ الکترون پویشی از نانوپودر آلومینیم اکسید.



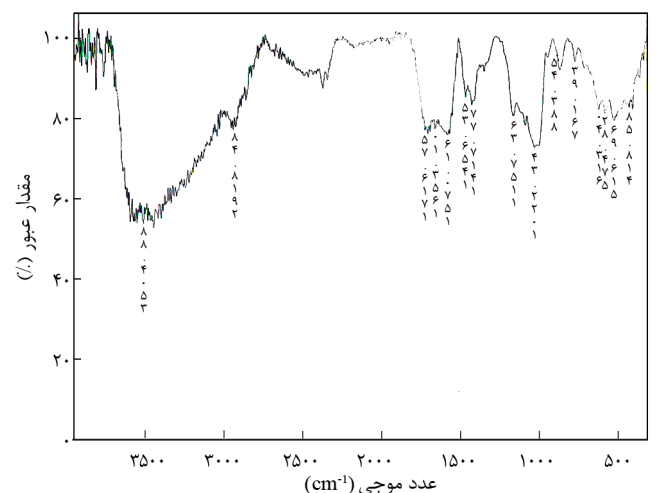
شکل ۴- عکس میکروسکوپ الکترون پویشی از مقطع شکست هیدروژل زمینه نشاسته - سدیم آکریلات.



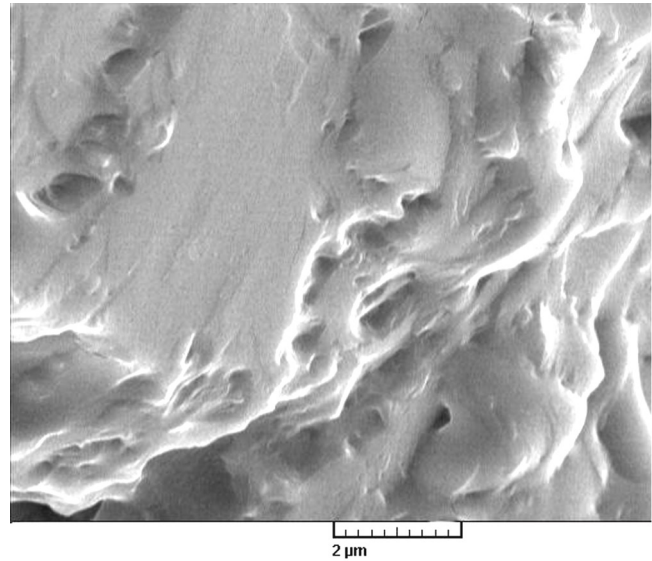
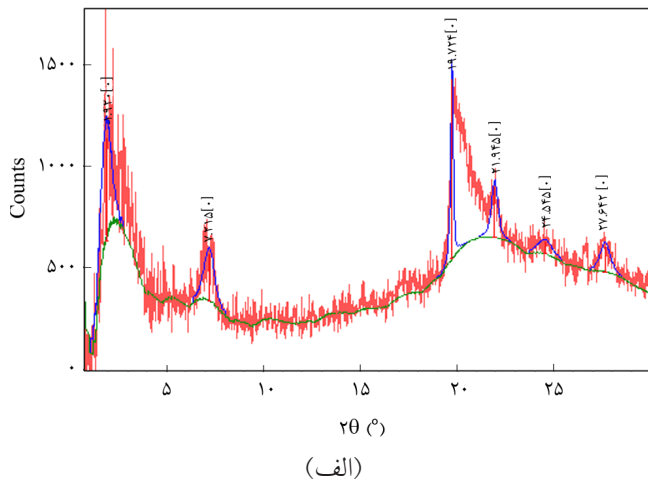
شکل ۱- طیف زیرقرمز هیدروژل زمینه نشاسته - سدیم آکریلات.

بررسی طیف زیرقرمز نانوکامپوزیت هیدروژل نشاسته - سدیم آکریلات - آلومینیم اکسید

طیف زیرقرمز نانوکامپوزیت هیدروژل نشاسته - سدیم آکریلات - آلومینیم اکسید در شکل ۲ نشان داده شده است. در این طیف، ناحیه 418 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی Al-O و پیک‌های نواحی 516 cm^{-1} تا 1020 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن در آلومینیم اکسید هستند، قابل مشاهده است. بنابراین، افزون بر پیک‌های مربوط به پلیمر استفاده شده پیک‌های شاخص آلومینیم اکسید نیز در آن قابل مشاهده هستند و این نشان‌دهنده بدون تغییر ماندن ساختار آلومینیم اکسید پس از استفاده و به‌کارگیری در کامپوزیت تهیه شده است.



شکل ۲- طیف زیرقرمز نانوکامپوزیت هیدروژل نشاسته - سدیم آکریلات - آلومینیم اکسید.



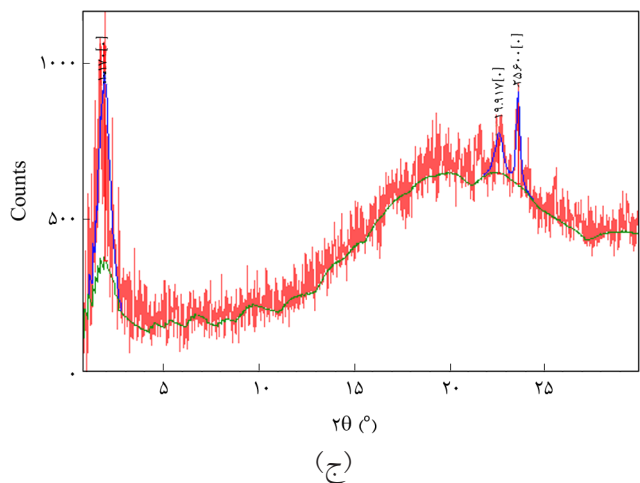
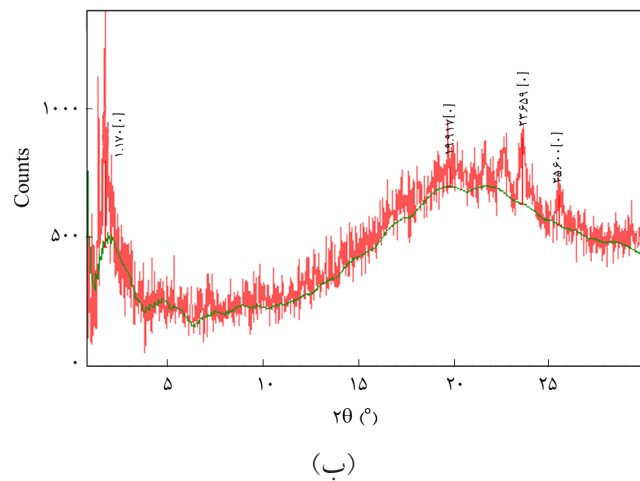
شکل ۵- عکس میکروسکوپ الکترون پویشی از مقطع شکست نانوکامپوزیت هیدروژل نشاسته- سدیم آکریلات - آلومینیم اکسید.

شناسایی با الگوی پراش پرتو X (XRD)

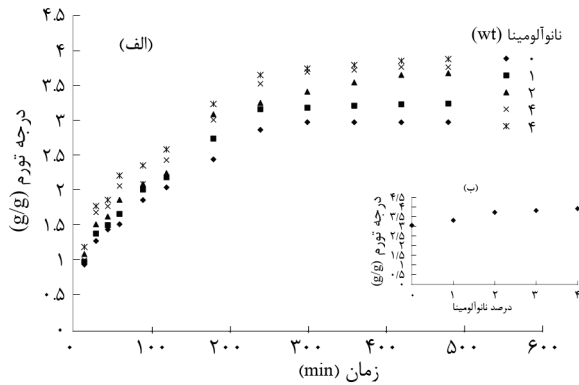
در شکل ۶- الف الگوی XRD نانوالومینیم اکسید مشاهده می‌شود. پیک‌ها تیز و دارای شدت زیاد هستند که نشان‌دهنده این است که نانوالومینیم اکسید استفاده شده ساختار بلوری کاملی دارد. شکل‌های ۶- ب و ۶- ج الگوهای XRD نانوکامپوزیت هیدروژل ۱ و ۴ درصد را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، الگوی XRD کامپوزیت با الگوی نانوالومینیم اکسید کاملاً متفاوت است، از تعداد پیک‌ها کاسته شده و شدت پیک‌ها نسبت به ماده خالص کمتر شده است. این تفاوت نشان‌دهنده برهم‌کنش ماتریس پلیمری با نانوذرات پخش شده است. هر دو نمونه حاوی نانوالومینیم اکسید یک نوع پیک خاص دارند و تنها در شدت پیک‌ها تفاوت کمی مشاهده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد، با افزایش درصد نانوذرات، ساختار برهم‌کنش‌های بین زمینه پلیمری و نانوذرات آلومینیم اکسید تغییر نمی‌کند و به همان شکل باقی می‌ماند.

نتایج تورم دینامیکی و تعادلی هیدروژل زمینه و نانوکامپوزیت هیدروژل

از اصلی‌ترین خواص بیان‌کننده رفتار هیدروژل‌ها، مقدار مایعی است که به ازای مقدار مشخصی از ژل خشک جذب می‌شود. ژلاتینی کردن نشاسته مقدار پلی‌ساکاریدهای قابل آبکافت در آب را افزایش می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، افزایش نسبت وزنی نشاسته به آکرلیک اسید (SA/AAC) تا ۲ برابر، سبب افزایش

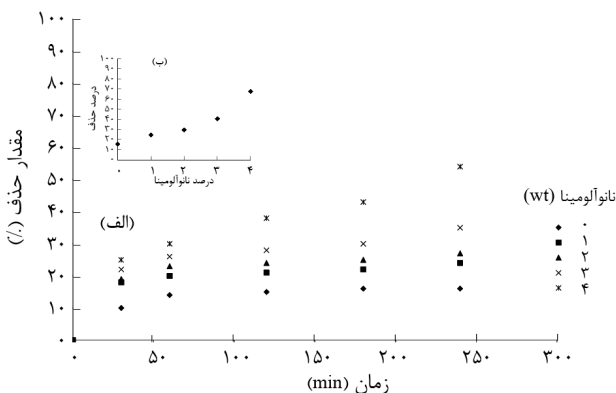


شکل ۶- الف الگوی پراش پرتو X (XRD): (الف) نانوالومینیم اکسید، (ب) نانوکامپوزیت هیدروژل (۱ درصد وزنی نانوالومینیم اکسید) و (ج) نانوکامپوزیت هیدروژل (۴ درصد وزنی نانوالومینیم اکسید).



شکل ۸- اثر درصد وزنی نانوذرات آلومینیم اکسید بر: (الف) تورم دینامیکی و (ب) تورم تعادلی نانوکامپوزیت هیدروژل در آب مقطر.

Zhang و همکاران [۲۵]، برهم‌کنش یون فلئورید روی سطح آلومینیم اکسید فاز گاما را با استفاده از طیف‌سنجی MAS-NMR چند هسته‌ای بررسی کردند. نتایج این مطالعه مشخص کرد، یون فلئورید با جانشینی گروه‌های هیدروکسیل بدون شکستن پیوندهای Al-O-Al (ناشی از آبکافت) روی سطح آلومینیم اکسید جذب می‌شود. در مقادیر زیاد یون فلئورید در محلول آبی، پیوندهای Al-O-Al برای جذب مقادیر بیشتر فلئورید شکسته می‌شوند. انتظار می‌رود، فرایندی مشابهی روی سطح ذرات نانوالومینیم اکسید پراکنده شده در هیدروژل زمینه اتفاق بیفتد. شکل ۹ گویای ترکیب درصد نمونه‌ای از نانوکامپوزیت است که بهترین جذب یون فلئورید را در محدوده آزمون‌های انجام شده داشته است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش درصد وزنی آلومینیم اکسید در نانوکامپوزیت هیدروژل، افزایش جذب فلئورید را به همراه دارد. مقایسه شکل‌های ۸ و ۹ ارتباط معنادار بین داده‌های تورم و جذب را نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش اختلاف فشار اسمزی بین نانوکامپوزیت هیدروژل و محلول پیرامون آن که منجر به تورم بیشتر



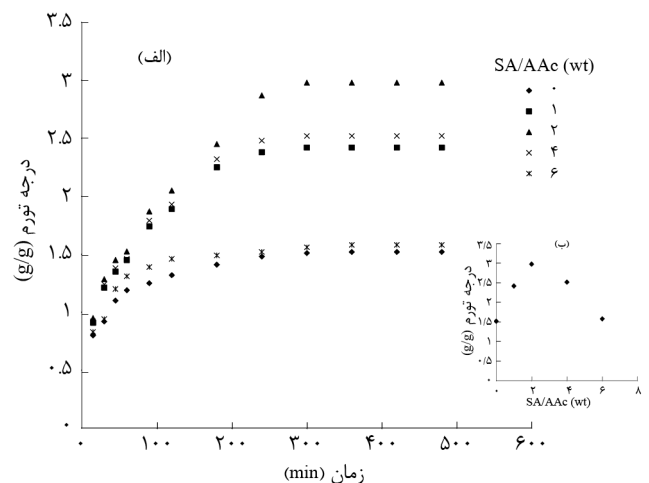
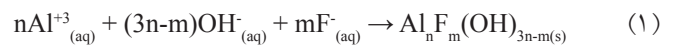
شکل ۹- اثر درصد وزنی نانوذرات آلومینیم اکسید بر حذف یون فلئورید: (الف) دینامیکی و (ب) تعادلی (محلول ۱۰ ppm و pH = ۶/۸)

تورم نمونه تولیدی شده و بیشتر از این نسبت کاهش تورم نمونه را به همراه دارد. افزایش مقدار نشاسته در نمونه (بیشتر از مقدار حدی) منجر به کاهش حجم آزاد در شبکه ایجاد شده می‌شود، به طوری که با کاهش تورم نمونه، مقدار کیفی استحکام نمونه متورم افزایش می‌یابد [۲۲].

اثر درصد وزنی نانوالومینیم اکسید بر تورم دینامیکی و جذب تعادلی نانوکامپوزیت هیدروژل‌های تهیه شده در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش مقدار آلومینیم اکسید در ساختار ژل و آبدوست بودن آن، افزایش مقدار تورم دینامیکی و تعادلی را برای نانوکامپوزیت هیدروژل نشان می‌دهد. ایجاد لایه‌های دوگانه آبکافت روی سطح نانوذرات آلومینیم اکسید [۲۳] و نیز سطح ویژه زیادی که این نانوذرات در برابر جذب سطحی آب بر سطح خود ایجاد می‌کنند، دلیلی بر افزایش تورم دینامیکی هیدروژل با افزودن نانوذرات آلومینیم اکسید است.

بررسی نتایج جذب یون فلئورید از ساختار نانوکامپوزیت هیدروژل

در نانوکامپوزیت هیدروژل تهیه شده، سازوکار حذف یون فلئورید با تبادل یونی F- با OH- روی سطح ذرات آلومینیم اکسید و در اثر آبکافت شدن سطح ذرات به وسیله آب توجیه می‌شود [۲۴]. شکل یون‌های فلئورید و هیدروکسید کمپلکس $Al_nF_m(OH)_{3n-m}$ تشکیل شده با یون‌های Al (III) در واکنش (۱) نشان داده شده است:



شکل ۷- اثر نسبت وزنی نشاسته به آکرلیک اسید بر: (الف) تورم دینامیکی و (ب) تورم تعادلی نانوکامپوزیت هیدروژل در آب مقطر.

روی سطح جاذب در حال تعادل و در دمای ثابت است. همدمای جذب تعادلی برای طراحی سامانه‌های جاذب خیلی مهم است. در این پژوهش، از مدل‌های همدمای جذب لانگمیر و فروندلیچ برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب فلئورید در نانوکامپوزیت هیدروژل تهیه شده، استفاده شده است.

همدمای لانگمیر

مدل جذب لانگمیر [۲۷]، بر اساس این فرض بوده که بیشینه جذب انجام شده متناظر با تک‌لایه اشباع شده از حل‌شونده در سطح جاذب است. شکل خطی مدل لانگمیر به شرح معادله (۴) است:

$$1/q_e = (1/bq_m)(1/C_e) + 1/q_m \quad (4)$$

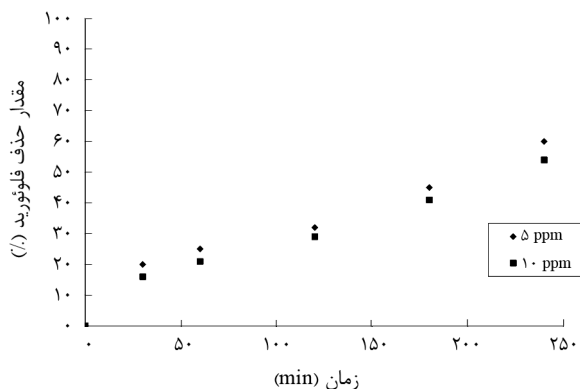
که C_e (mg/L) غلظت تعادلی جذب‌شونده، q_e (mg/g) مقدار جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، q_m (mg/g) و b (L/mg) ثابت‌های لانگمیر که به ترتیب متناظر با ظرفیت جذب و سرعت جذب هستند.

همدمای فروندلیچ

همدمای فروندلیچ [۲۸] از معادلات اولیه شناخته شده برای توصیف همدمای جذب سطحی است. شکل خطی معادله فروندلیچ مطابق معادله (۵) است:

$$\text{Ln}q_e = (1/n)(\text{Ln}C_e) + \text{Ln}K_F \quad (5)$$

که K_F نشان‌دهنده ظرفیت جذب و n شدت جذب است. به‌طور کلی هر



شکل ۱۱- اثر غلظت محلول بر حذف یون فلئورید به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژل (۴ درصد وزنی نانوالومینا و $\text{pH} = 6/8$).

نمونه در اثر جذب محلول می‌شود، یون بیشتری نیز همراه با محلول به داخل نمونه جذب می‌شود و افزایش مقدار جذب یون فلئورید را به همراه دارد.

بررسی اثر pH روی جذب یون فلئورید

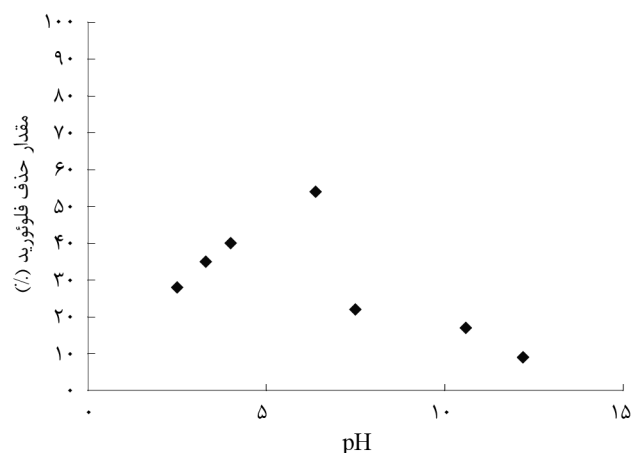
همان‌طور که در شکل ۱۰ مشخص است، بیشترین مقدار جذب یون فلئورید در pH برابر ۶ در محلول آبی حاوی یون فلئورید اتفاق می‌افتد. در محلول‌های اسیدی و خنثی، ترکیباتی از نوع کمپلکس‌های Al-F در محلول غالب است و تقریباً یون‌های فلئورید آزاد در محلول وجود ندارد. اما در pH ‌های بیشتر از ۸ به دلیل کاهش آبدوستی آلومینیم اکسید و در نتیجه کاهش لایه آلومینیم هیدروکسید روی سطح ذرات، قابلیت ایجاد کمپلکس روی سطح کاهش یافته، یون‌های فلئورید آزاد شده و مقدار جذب آنها کاهش می‌یابد.

بررسی اثر غلظت جذب‌شونده روی جذب یون فلئورید

اثر غلظت یون جذب‌شونده بر مقدار حذف فلئورید، با تغییر غلظت یون در محلول آبی در دو مقدار ۵ و ۱۰ mg/L در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در این مرحله زمان تماس جاذب بین ۳۰ min تا ۲۴۰ min و pH محلول در حدود ۶ (بهینه) بوده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با کاهش غلظت یون فلئورید در محلول آبی، درصد جذب آن افزایش می‌یابد. این نتیجه با مشاهدات Young و همکاران [۲۶]، در جذب یون فلئورید با استفاده از جاذب آلومینای فعال همخوانی دارد.

همدمای جذب

همدمای جذب رابطه بین جذب‌شونده در فاز مایع و مقدار جذب‌شونده



شکل ۱۰- اثر pH محلول بر حذف یون فلئورید به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژل (۴ درصد وزنی نانوالومینا و محلول ۱۰ ppm).

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم (جذب یون فلئورید به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژل).

مدل	R ²	K ₁	q _e
شبه‌درجه اول	۰/۹۲۶۱	۰/۰۰۷۹	۴/۹۰۰۰
شبه‌درجه دوم	۰/۸۴۲۹	۰/۰۰۰۹	۷/۸۰۰۰

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (7)$$

وقتی نمودار t/q_t برحسب t رسم شود، ثابت سرعت مدل شبه‌درجه دوم (K_2) و بیشینه ظرفیت جذب (q_e) به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب این نمودار به دست می‌آید.

همان‌طور که داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد، با توجه به ضریب همبستگی (R^2) مدل شبه‌درجه اول، سینتیک جذب فلئورید روی نانوکامپوزیت هیدروژل را بهتر نشان می‌دهد. مقایسه بیشینه جذب یون فلئورید به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژل تهیه شده با کارهای انجام شده توسط سایر پژوهشگران در جدول ۳ مشاهده می‌شود.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت هیدروژل بر پایه نشاسته و سدیم آکریلات (نمک جدول ۳- مقایسه حذف فلئورید به وسیله جاذب‌های مختلف بر مبنای بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)).

مرجع	بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)	نوع جاذب
۳۳	۴/۸۶۱	دوغاب کربن
۳۴	$۴/۳۷ \times ۱۰^{-۵}$	کلسیت
۳۵	$۶/۲۸ \times ۱۰^{-۳}$	گل سرخ
۳۶	۰/۱۰۶	کائولن بهینه شده
۳۷	۰/۰۹۷	رزین‌های تبادل یونی تجاری
۳۸	۱/۴۳۸	نانوهیدروکسی آپاتیت
۳۹	۲/۴۱	آلومینای فعال
۴۰	۳/۳۶	مونت‌موریلونیت
۴۱	۱۰/۴۷	مخلوط اکسید قلع - آهن
-	۱۰/۱۴	کار حاضر

چقدر مقدار K_F افزایش یابد، ظرفیت جذب جذب نیز افزایش می‌یابد. نتایج تعیین ضرایب و معادلات همدمای لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۱ آمده است. با توجه به اینکه هر چه مقدار n در همدمای فروندلیچ بزرگ‌تر از ۱ باشد، جاذب به کار رفته در فرایند جذب سطحی، مطلوب‌تر بوده و دارای شدت جذب زیاد است، بنابراین نانوکامپوزیت هیدروژل کارایی زیادی در حذف یون فلئورید دارد. همدماهای جذب بیانگر آن است که همدمای لانگمیر با ضریب همبستگی بزرگ‌تر دارای تناسب بیشتری نسبت به فروندلیچ است.

مطالعه معادله‌های سینتیکی

فرایند جذب در مطالعات سینتیک خطی است و سرعت واکنش شیمیایی به وسیله سینتیک شیمیایی بیان می‌شود [۲۹]. اغلب مدل‌های سینتیکی در جذب سطحی مدل‌های شبه‌درجه یک و شبه‌درجه دو هستند [۳۰].

مدل شبه‌درجه اول

این مدل اولین معادله برای جذب سامانه مایع - جامد بر پایه ظرفیت جامد است [۳۱]. شکل خطی معادله سینتیکی شبه‌درجه اول به شکل معادله (۶) است:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (6)$$

که q_e (mg/g) و q_t به ترتیب مقدار جسم جذب شده در سطح جاذب در حال تعادل و در زمان t و K_1 ثابت سرعت (L/min) است. ثابت سرعت مدل شبه‌درجه اول (K_1) و ظرفیت جذب تعادلی (q_e) از نمودار خطی $\ln (q_e - q_t)$ برحسب t محاسبه می‌شود.

مدل شبه‌درجه دوم

برخلاف مدل شبه‌درجه اول، مدل شبه‌درجه دوم رفتار را در تمام زمان جذب پیش‌بینی می‌کند. معادله سرعت شبه‌درجه دوم به شکل معادله (۷) است [۳۲]:

جدول ۱- ضرایب همدماهای لانگمیر و فروندلیچ (جذب یون فلئورید به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژل).

همدمای فروندلیچ			همدمای لانگمیر		
K _F	n	R ²	q _m	b	R ²
۲/۳۷۸۰	۲/۲۴۴۰	۰/۹۲۲۲	۱۰/۱۴۲۰	۰/۲۱۴۳	۰/۹۸۵۹

افزایش غلظت محلول کاهش می‌یابد. داده‌های همدمای جذب نشان می‌دهد، جذب فلئورید از مدل لانگمیر پیروی می‌کند. اما با توجه به مقدار ضریب همبستگی (R^2) مدل شبه‌درجه اول سینتیک جذب فلئورید روی نانوکامپوزیت هیدروژل را بهتر نشان می‌دهد.

قدراتی

از دانشگاه اراک در راستای تأمین هزینه‌های این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۸۹/۱۱۳۲۳ مورخ ۹۰/۱۰/۲۱ تقدیر و تشکر می‌شود.

مراجع

1. Meenakshi, Garg V.K., Kavita, Renuka, and Malik A., Groundwater Quality in Some Villages of Haryana, India: Focus on Fluoride and Fluorosis, *J. Hazard. Mater.*, **106**, 85-97, 2004.
2. Buffle J., Parthasarathy N., and Haerdi W., Importance of Speciation Methods in Analytical Control of Water Treatment Processes with Application to Fluoride Removal from Waste Waters, *Water Res.*, **19**, 7-23, 1985.
3. Brouwer I.D., De Bruin A., Backer Dirks O., and Hautvast J.G.A.J., Unsuitability of World Health Organization Guidelines for Fluoride Concentrations in Drinking Water in Senegal, *Lancet*, **1**, 223-225, 1988.
4. Levy M. and Leclerc B.S., Fluoride in Drinking Water and Osteosarcoma Incidence Rates in the Continental United States Among Children and Adolescents, *Cancer Epidemiol.*, **36**, e83-e88, 2012.
5. Saha S., Treatment of Aqueous Effluent for Fluoride Removal, *Water Res.*, **27**, 1347-1350, 1993.
6. Vaaramaa K. and Lehto J., Removal of Metals and Anions from Drinking Water by Ion Exchange, *Desalination*, **155**, 157-170, 2003.
7. Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., and Elmidaoui A., Fluoride Removal from Brackish Water by Electrodialysis, *Desalination*, **133**, 215-223, 2001.
8. Hu K. and Dickson J.M., Nanofiltration Membrane Performance on Fluoride Removal from Water, *J. Membr. Sci.*, **279**, 529-538, 2006.
9. Ghorai S. and Pant K.K., Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-bed, *Chem. Eng. J.*, **98**, 165-173, 2004.
10. Daifullah A.A.M., Yakout S.M., and Elreefy S.A., Adsorption of Fluoride in Aqueous Solutions Using $KMnO_4$ -Modified Activated Carbon Derived from Steam Pyrolysis of Rice Straw, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 633-643, 2007.
11. Ndiaye P.I., Moulin P., Dominguez L., Millet J.C., and Charbit F., Removal of Fluoride from Electronic Industrial Effluent by RO Membrane Separation, *Desalination*, **173**, 25-32, 2005.
12. Zvezdov A.T., Zvezdova D.T., and Petkov K.T., Deionization of Water for Small Factories or Laboratories by a Four-Stage Ion Exchange Device, *Desalination*, **189**, 243-247, 2006.
13. Yan C., Yi W., Ma P., Deng X., and Li F., Removal of Boron from Refined Brine by Using Selective Ion Exchange Resin, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 564-571, 2008.
14. Li X., Xu S., Wang J., Chen X., and Feng S., Structure and Characterization of Amphoteric Semi-IPN Hydrogel Based on Cationic Starch, *Carbohydr. Polym.*, **75**, 688-693, 2009.
15. Abdel-Halim E.S., Preparation of Starch/Poly(N,N-diethylaminoethyl methacrylate) Hydrogel and Its Use in Dye Removal from Aqueous Solutions, *React. Funct. Polym.*, **73**, 1531-1536, 2013.
16. Pang S.C., Chin S.F., Tay S.H., and Tchong F.M., Starch-Maleate-Polyvinyl Alcohol Hydrogels with Controllable Swelling Behaviors, *Carbohydr. Polym.*, **84**, 424-429, 2011.
17. Saboktakin M.R., Maharramov A., and Ramazanov M.A., pH-Sensitive Starch Hydrogels via Free Radical Graft

- Copolymerization, Synthesis and Properties, *Carbohydr. Polym.*, **77**, 634-638, 2009.
18. Tang Y.F., Du Y.M., Hu X.W., Shi X.W., and Kennedy J.F., Rheological Characterisation of a Novel Thermosensitive Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blend Hydrogel, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 491-499, 2007.
 19. Aouada F.A., deMoura M.R., Orts W.J., and Mattoso L.H.C., Preparation and Characterization of Novel Micro- and Nanocomposite Hydrogels Containing Cellulosic Fibrils, *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 9433-9442, 2011.
 20. Shirsath S.R., Hage A.P., Zhou M., Sonawane S.H., and Ashokkumar M., Ultrasound Assisted Preparation of Nanoclay Bentonite-FeCo Nanocomposite Hybrid Hydrogels: A Potential Responsive Sorbent for Removal of Organic Pollutant from Water, *Desalination*, **281**, 429-437, 2011.
 21. Wang Y. and Chen D., Preparation and Characterization of a Novel Stimuli-Responsive Nanocomposite Hydrogel with Improved Mechanical Properties, *J. Colloid Interf. Sci.*, **372**, 245-251, 2012.
 22. Abd El-Rehim H.A., Hegazy A., and Diaa D.A., Radiation Synthesis of Eco-friendly Water Reducing Sulfonated Starch/ Acrylic acid Hydrogel Designed for Cement Industry, *Radiat. Phys. Chem.*, **85**, 139-146, 2013.
 23. Ruiz-Reina E., Gómez-Merino A.I., Rubio-Hernández F.J., and García-Sánchez P., Stern-Layer Parameters of Alumina Suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.*, **268**, 400-407, 2003.
 24. Hu C.Y., Lo S.L., and Kuan W.H., Effects of the Molar Ratio of Hydroxide and Fluoride to Al (III) on Fluoride Removal by Coagulation and Electrocoagulation, *J. Colloid Interface. Sci.*, **283**, 472-476, 2005.
 25. Zhang W., Sun M., and Prins R., Multinuclear MAS NMR Identification of Fluorine Species on the Surface of Fluorinated Alumina, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 1805-1809, 2002.
 26. Young K.U. and Hwei-Mei C.H., The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina, *Water Air Soil Poll.*, **133**, 349-360, 2001.
 27. Shen L., Liu Y., and Paul E., A Simple Geometric Approach for Simplification of Langmuir Kinetics for Adsorption, *Colloid. Surface. A.*, **349**, 78-82, 2009.
 28. Azizian S., Haerifar M., and Basiri-Parsa J., Extended Geometric Method: A Simple Approach to Derive Adsorption Rate Constants of Langmuir-Freundlich Kinetics, *Chemosphere*, **68**, 2040-2046, 2007.
 29. Acemioglu B., Batch Kinetic Study of Sorption of Methylene Blue by Perlite, *J. Chem. Eng.*, **106**, 73-81, 2005.
 30. Rahchamani J., Zavvar Mousavi H., and Behzad M., Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution by Polyacrylamide as an Adsorbent: Isotherm and Kinetic Studies, *Desalination*, **267**, 256-260, 2011.
 31. Tseng R.L., Wu F.C., and Juang R.S., Characteristics and Applications of the Lagergren's First-Order Equation for Adsorption Kinetics, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **41**, 661-669, 2010.
 32. McKay G. and Ho Y.S., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Proc. Biochem.*, **34**, 451-456, 1999.
 33. Gupta V.K., Ali I., and Saini V.K., Defluoridation of Wastewaters Using Waste Carbon Slurry, *Water Res.*, **41**, 3307-3316, 2007.
 34. Yang M., Hashimoto T., Hoshi N., and Myoga H., Fluoride Removal in a Fixed Bed Packed with Granular Calcite, *Water Res.*, **33**, 3395-3402, 1999.
 35. Cengeloglu Y., Kir E., and Ersoz M., Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Red Mud, *Sep. Purif. Technol.*, **28**, 81-86, 2002.
 36. Meenakshi S., Sairam Sundaram C., and Sukumar R., Enhanced Fluoride Sorption by Mechanochemically Activated Kaolinites, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 164-172, 2008.
 37. Meenakshi S. and Viswanathan N., Identification of Selective Ion-Exchange Resin for Fluoride Sorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 438-450, 2007.
 38. Wang Y., Chen N., Wei W., Cui J., and Wei Z., Enhanced Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution onto Nanosized Hydroxyapatite by Low-Molecular-Weight Organic Acids, *Desalination*, **276**, 161-168, 2011.
 39. Ku Y. and Chiou H.M., The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina, *Water Air Soil Poll.*, **133**, 349-361, 2002.
 40. Tor A., Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Montmorillonite, *Desalination*, **201**, 267-276, 2006.
 41. Biswas K., Gupta K., and Ghosh U.C., Adsorption of Fluoride by Hydrated Iron (III)-Tin (IV) Bimetal Mixed Oxide from the Aqueous Solutions, *Chem. Eng. J.*, **149**, 196-206, 2009.