





دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

رشته معدن گرایش فرآوری مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه نانوذرات گرافیت از ماده معدنی خام و بررسی واکنش های تعادلی و سینتیکی تصفیه پساب در

فازهای مختلف آلی و معدنی

نگارنده: بهنام فدایی

اساتید راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

شهریور ۱۳۹۵

تقدیم بہ

پدر و مادر عزیزم، اسطورہ عشق و ایثار، کہ در تمام مراحل زندگی چراغ راہ من بودند...

تشکر و قدردانی

خداوند بزرگ را شاکرم که مرا در به پایان رساندن این تحقیق کمک کرد تا بتوانم سهم اندکی در توسعه علم کشور عزیزم ایران داشته باشم.

در ابتدا از پدر و مادر عزیزم کمال تشکر را دارم که در تمام مراحل زندگی مرا از یاری خود دریغ نکردند. همچنین از زحمات فراوان و بی دریغ اساتید راهنما جناب آقایان **دکتر اصغر عزیزی و دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی** که در تهیه و تکمیل این پایان نامه راهنمایی‌های بسیار ارزنده‌ای ارائه داشتند، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. شایسته است از داوران محترم، جناب آقایان **دکتر محمد کارآموزیان و دکتر بهرام بهرامیان** که زحمت داوری پایان نامه اینجانب را بر عهده گرفتند کمال تشکر را داشته باشم.

از ریاست محترم دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک جناب آقای **دکتر علیرضا عرب امیری** و کارکنان و کارشناسان این دانشکده، بخصوص آقایان **مهندس نادری و مهندس عباسیان** به خاطر همکاری بی دریغ ایشان در پیشبرد این پایان نامه سپاسگزاری می‌کنم.

تعهدنامه

اینجانب بهنام فدایی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه نانوذرات گرافیت از ماده معدنی خام و بررسی واکنش های تعادلی و سینتیکی تصفیه پساب در فازهای مختلف آلی و معدنی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء:

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایان‌های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. ین مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

لیست مقالات استخراجی:

کنفرانس

- بهنام فدایی، اصغر عزیزی، کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، حذف رنگزای متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از نانوجاذب گرافیت، دومین کنفرانس بین‌المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، اردیبهشت ۹۵، چاپ شده.
- بهنام فدایی، اصغر عزیزی، کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، حذف رنگزای کریستال ویولت از محلول آبی با استفاده از نانوجاذب گرافیت، دومین کنفرانس بین‌المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، اردیبهشت ۹۵، چاپ شده.

چکیده:

در این پژوهش از گرافیت خام به عنوان نانوجاذب به منظور تصفیه آلاینده‌های رنگی و همچنین فلزات سنگین استفاده شده است. از آنالیزهای SEM، XRD، CHNS و FT-IR برای شناسایی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی جاذب‌ها استفاده شده است. در ابتدا از نانوذرات گرافیت به عنوان یک جاذب برای حذف دو رنگزای کریستال ویولت و متیلن بلو و همچنین حالت دوتایی این رنگزها از محلول‌های آبی استفاده شد. برای بررسی فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج و مقدار بهینه‌ای که برای هر پارامتر بدست آمد درصد حذف آلاینده‌های رنگی بیش از ۸۰ درصد بود. در ادامه، فرآیند جذب از نظر تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند جذب سطحی رنگزای کریستال ویولت از مدل ایزوترم تمکین و رنگزای متیلن بلو از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. مطالعات سینتیکی نشان از توجیه هر دو فرآیند جذب بوسیله مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم داشت. از نظر ترمودینامیکی فرایند جذب کریستال ویولت خودبخودی و گرمازا و فرآیند جذب متیلن بلو غیرخودبخودی و گرماگیر است. در ادامه پژوهش از نانوجاذب گرافیت برای حذف آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت و همچنین حالت دوتایی این دو فلز استفاده شد. در این حالت هم پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما برای بررسی فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفتند. با توجه به نتایج، درصد حذف آلاینده‌های فلزی توسط نانوجاذب گرافیت بیش از ۹۰ درصد بود. فرآیند جذب هر دو فلز از دیدگاه تعادلی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. به همین دلیل فرآیند جذب سطحی در حالت دوتایی هم برای مدل لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت، که مشخص شد مدل لانگمویر حالت دوتایی این دو یون فلزی را توجیه می‌کند. بررسی سینتیک جذب سطحی نشان داد که هر دو فرآیند جذب یون سرب و کبالت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. فرآیند جذب سطحی یون سرب از نظر ترمودینامیکی گرماگیر و غیرخودبخودی و فرآیند جذب یون کبالت گرمازا و خودبخودی است.

کلمات کلیدی:

گرافیت، نانوجاذب، فرآیند جذب سطحی، رنگزای کریستال ویولت، رنگزای متیلن بلو، یون سرب، یون کبالت، تصفیه پساب.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه و کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تعریف مساله	۳
۳-۱- ضرورت انجام تحقیق	۴
۴-۱- هدف انجام تحقیق	۴
۵-۱- آلودگی و محیط زیست	۵
۶-۱- وسعت آلودگی آب	۶
۷-۱- کانون آلودگی	۶
۸-۱- نانو تکنولوژی	۷
۹-۱- آسیبهای محیط زیستی محصولات نانو تکنولوژی	۷
۱۰-۱- رنگرها	۸
۱-۱۰-۱- رنگزای متیلن بلو و کریستال ویولت	۸
۲-۱۰-۱- روشهای حذف رنگ	۹
۱۱-۱- فلزات سنگین	۹
۱-۱۱-۱- مضرات فلزات سنگین	۱۱
۲-۱۱-۱- روشهای مختلف حذف فلزات سنگین	۱۱
۱۲-۱- جذب سطحی	۱۲
۱۳-۱- جاذبها	۱۳
۱-۱۳-۱- سیلیکا ژل	۱۳
۲-۱۳-۱- آلومینای فعال	۱۳
۳-۱۳-۱- زئولیتها	۱۳
۴-۱۳-۱- کربن فعال	۱۳
۱۴-۱- کربن	۱۴
۱۵-۱- مکانیزم جذب	۱۴
۱۶-۱- ایزوترم جذب	۱۴
۱۷-۱- ساختار پایان نامه	۱۵

فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۱۷
فصل سوم: تولید نانوجاذب و مطالعات آزمایشگاهی	۲۷
۳-۱- مقدمه	۲۸
۳-۲- مواد مورد استفاده	۲۸
۳-۳- تجهیزات مورد استفاده	۲۸
۳-۴- روش تهیه فیزیکی نانوذرات گرافیت	۲۹
۳-۵- آنالیزهای دستگاهی نانوجاذب	۲۹
۳-۵-۱- پراش اشعه X	۲۹
۳-۵-۲- میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM	۳۰
۳-۵-۳- طیف ارتعاشی IR	۳۱
۳-۵-۴- آنالیز CHNS	۳۲
۳-۶- بررسی‌های آزمایشگاهی	۳۳
۳-۶-۱- جذب سطحی آلاینده رنگی کریستال ویولت CV	۳۳
۳-۶-۱-۱- تاثیر pH بر حذف رنگزای CV	۳۴
۳-۶-۱-۲- تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای CV	۳۴
۳-۶-۱-۳- تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای CV	۳۵
۳-۶-۱-۴- تاثیر دما بر حذف رنگزای CV	۳۶
۳-۶-۲- جذب سطحی آلاینده رنگی MB	۳۶
۳-۶-۲-۱- تاثیر pH بر حذف رنگزای MB	۳۷
۳-۶-۲-۲- تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای MB	۳۸
۳-۶-۲-۳- تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای MB	۳۸
۳-۶-۲-۴- تاثیر دما بر حذف رنگزای MB	۳۹
۳-۶-۳- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی	۴۰
۳-۶-۳-۱- تاثیر pH بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی	۴۰
۳-۶-۳-۲- تاثیر مقدار جاذب بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی	۴۱
۳-۶-۳-۳- تاثیر غلظت رنگزا بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی	۴۲
۳-۶-۳-۴- تاثیر دما بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی	۴۴
۳-۶-۴- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های رنگی	۴۵

۴۹.....	۳-۶-۵- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی
۵۳.....	۳-۶-۶- ترمودینامیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی
۵۴.....	۳-۶-۷- جذب سطحی آلاینده فلزی سرب
۵۵.....	۳-۶-۷-۱- بررسی تاثیر pH
۵۶.....	۳-۶-۷-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب
۵۶.....	۳-۶-۷-۳- بررسی تاثیر غلظت آلاینده سرب
۵۷.....	۳-۶-۷-۴- بررسی تاثیر دما
۵۸.....	۳-۶-۸- جذب سطحی آلاینده فلزی کبالت
۵۸.....	۳-۶-۸-۱- بررسی تاثیر pH
۵۸.....	۳-۶-۸-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب
۵۹.....	۳-۶-۸-۳- بررسی تاثیر غلظت آلاینده کبالت
۶۰.....	۳-۶-۸-۴- بررسی تاثیر دما
۶۰.....	۳-۶-۹- جذب سطحی آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت به صورت دوتایی
۶۱.....	۳-۶-۹-۱- بررسی تاثیر pH
۶۱.....	۳-۶-۹-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب
۶۲.....	۳-۶-۹-۳- بررسی تاثیر غلظت آلاینده کبالت و سرب
۶۳.....	۳-۶-۹-۴- بررسی تاثیر دما
۶۴.....	۳-۶-۱۰- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های فلزی
۶۸.....	۳-۶-۱۱- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های فلزی
۷۱.....	۳-۶-۱۲- ترمودینامیک جذب سطحی آلاینده‌های فلزی
۷۳.....	فصل چهارم: نتیجه گیری، جمع بندی و پیشنهادها
۷۴.....	۴-۱- نتایج حاصل از آنالیزها
۷۴.....	۴-۲- نتایج حاصل از جذب رنگ‌ها توسط نانوذرات گرافیت
۷۶.....	۴-۳- نتایج حاصل از جذب آلاینده‌های فلزی توسط نانوذرات گرافیت
۷۷.....	۴-۴- جمع بندی
۷۷.....	۴-۵- پیشنهادها

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): گرافیت با ساختار لایه-لایه و متشکل از ۶ اتم کربن به صورت ۶ ضلعی منظم. ۳
- شکل (۲-۱): ترکیب شیمیایی متیلن بلو ۸
- شکل (۳-۱): ترکیب شیمیایی کریستال ویولت ۹
- شکل (۱-۳): XRD نانو گرافیت ۳۰
- شکل (۲-۳): SEM نانو گرافیت ۳۰
- شکل (۳-۳): طیف IR نانوگرافیت ۳۱
- شکل (۴-۳): تاثیر pH بر حذف رنگزای کریستال ویولت ۳۴
- شکل (۵-۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای کریستال ویولت ۳۵
- شکل (۶-۳): تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای کریستال ویولت ۳۶
- شکل (۷-۳): تاثیر دما بر حذف رنگزای کریستال ویولت ۳۶
- شکل (۸-۳): تاثیر pH بر حذف رنگزای متیلن بلو ۳۷
- شکل (۹-۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای متیلن بلو ۳۸
- شکل (۱۰-۳): تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای متیلن بلو ۳۹
- شکل (۱۱-۳): تاثیر دما بر حذف رنگزای متیلن بلو ۳۹
- شکل (۱۲-۳): تاثیر pH بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر pH بر حذف آلاینده رنگی MB (ب) ۴۱
- شکل (۱۳-۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر مقدار جاذب بر حذف آلاینده رنگی MB (ب) ۴۲
- شکل (۱۴-۳): تاثیر غلظت رنگزا بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر غلظت رنگزا بر حذف آلاینده رنگی MB (ب) ۴۳
- شکل (۱۵-۳): تاثیر دما بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر دما بر حذف آلاینده رنگی MB (ب) ۴۴
- شکل (۱۶-۳): مدل لانگمویر CV (الف)، مدل فروندلیچ CV (ب)، مدل تمکین CV (ج)، مدل لانگمویر MB (د)، مدل فروندلیچ MB (ه)، مدل تمکین MB (ی) ۴۸
- شکل (۱۷-۳): سینتیک شبه مرتبه اول CV (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم CV (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌های CV (ج)، سینتیک شبه مرتبه اول MB (د)، سینتیک شبه مرتبه دوم MB (ه)، سینتیک نفوذ درون ذره‌های MB (ی) ۵۲

- شکل (۳-۱۸): تاثیر pH بر حذف سرب ۵۵
- شکل (۳-۱۹): تاثیر مقدار جاذب بر حذف سرب ۵۶
- شکل (۳-۲۰): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف سرب ۵۷
- شکل (۳-۲۱): تاثیر دما بر حذف سرب ۵۷
- شکل (۳-۲۲): تاثیر pH بر حذف کبالت ۵۸
- شکل (۳-۲۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف کبالت ۵۹
- شکل (۳-۲۴): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف کبالت ۵۹
- شکل (۳-۲۵): تاثیر دما بر حذف کبالت ۶۰
- شکل (۳-۲۶): تاثیر pH بر حذف سرب (الف)، تاثیر pH بر حذف کبالت (ب) ۶۱
- شکل (۳-۲۷): تاثیر مقدار جاذب بر حذف سرب (الف)، تاثیر مقدار جاذب بر حذف کبالت (ب) ۶۲
- شکل (۳-۲۸): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف سرب (الف)، تاثیر غلظت آلاینده بر حذف کبالت (ب) ۶۳
- شکل (۳-۲۹): تاثیر دما بر حذف سرب (الف)، تاثیر دما بر حذف کبالت (ب) ۶۴
- شکل (۳-۳۰): مدل لانگمویر سرب (الف)، مدل فروندلیچ سرب (ب)، مدل تمکین سرب (ج)، مدل لانگمویر کبالت (د)، مدل فروندلیچ کبالت (ه)، مدل تمکین کبالت (ی) ۶۶
- شکل (۳-۳۱): مدل شبه مرتبه اول سرب (الف)، مدل شبه مرتبه دوم سرب (ب)، مدل نفوذ درون ذره‌های سرب (ج)، مدل شبه مرتبه اول کبالت (د)، مدل شبه مرتبه دوم کبالت (ه)، مدل نفوذ درون ذره‌های کبالت (ی) ۷۰

فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۳): آنالیز CHNS نانوگرافیت.....	۳۲
جدول (۲-۳): غلظت‌های استفاده شده برای بررسی تاثیر غلظت رنگزا.....	۴۳
جدول (۳-۳): معادلات مدل‌های ایزوترم	۴۵
جدول (۴-۳): ضرایب مربوط به مدل‌های ایزوترم	۴۸
جدول (۵-۳): معادلات مربوط به مدل‌های سینتیکی	۴۹
جدول (۶-۳): ضرایب مربوط به مدل‌های سینتیکی	۵۲
جدول (۷-۳): نتایج مربوط به ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی.....	۵۴
جدول (۸-۳): ضرایب مربوط به مدل‌های ایزوترم	۶۷
جدول (۹-۳): ضرایب مربوط به مدل لانگمویر در حالت دوتایی آلاینده‌های فلزی	۶۷
جدول (۱۰-۳): ضرایب مربوط به مدل‌های سینتیکی	۷۰
جدول (۱۱-۳): نتایج مربوط به ترمودینامیک جذب سطحی	۷۱

فصل اول:

مقدمه و کلیات

۱-۱- مقدمه

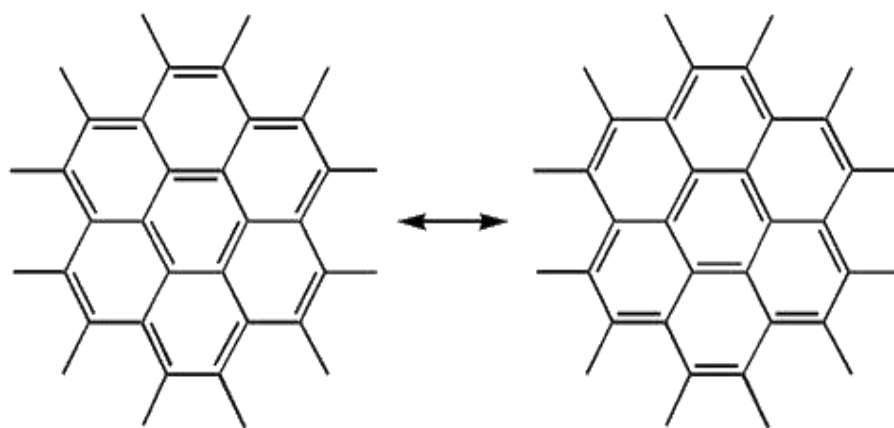
هوا، آب و خاک به عنوان سه فاکتور اصلی سازنده محیط زیست پیرامون ما، به دلیل اهمیتی که در حیات موجودات زنده به ویژه انسان دارند، همواره مورد توجه بوده و بررسی مخاطرات و آلودگی‌های پدید آمده در آن‌ها جایگاه خاصی در مطالعات و تحقیقات دانشمندان و پژوهشگران داشته است (کریمدوست و اردبیلی، ۱۳۸۹).

آب همواره یکی از نیازهای اساسی بشر بوده است. با رشد جمعیت آب مصرفی بسیار کمیاب شده است و انتظار می‌رود تا سال ۲۰۴۰ مشکلات کمبود آب بیش‌تر شود (Aghigh et al., 2015). کیفیت منابع آبی به دلیل وجود مواد شیمیایی نامطلوب روز به روز در حال بدتر شدن می‌باشد. منابع اصلی آلودگی آب شامل صنعت، تمدن، فعالیت‌های کشاورزی و سایر تغییرات محیطی می‌باشد. تا کنون چند صد آلاینده آلی منابع آبی یافت شده‌اند. آلاینده‌های آلی به دلیل عوارض جانبی مختلف برای انسان و محیط زیست بسیار خطرناک است (Ali et al., 2012).

محدودیت منابع آبی، خطر بحران آب و اهمیت بازیابی مجدد آب به همراه افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های حاصل از فاضلاب‌ها، یافتن راه حل‌های موثر و اقتصادی محیط زیستی را در جهت حذف این مواد از منابع آبی ضروری می‌سازد (نیکنام و همکاران، ۱۳۹۳). اهمیت حفاظت محیط زیست در جوامع امروزی امری است بدیهی، بدون شک اقدام و اجرای هرگونه برنامه نیاز به دانش کافی و شناخت لازم از محیط زیست و آلاینده‌های آن دارد (دبیری، ۱۳۸۲). در این راستا استفاده از پسماندهای ارزان قیمت می‌تواند بسیار راه گشا باشد (نیکنام و همکاران، ۱۳۹۳).

۱-۲- تعریف مساله

یکی از مشکلات اساسی که زندگی انسان و دیگر موجودات را در قرن حاضر تهدید می‌کند آلودگی محیط زیست می‌باشد. با پیشرفت جوامع بشری و رشد روز افزون صنایع مختلف روزبه‌روز بر گسترش و تنوع آلاینده‌ها افزوده می‌شود. ورود مواد آلاینده به آب‌ها و تجمع آنها در بدن آبزیان باعث بروز خطراتی برای انسان و دیگر موجودات زنده می‌شود. در نتیجه برای رفع این مشکل و جلوگیری از بروز فاجعه طبیعی و انسانی، در ابتدا باید از ورود آلاینده‌ها به محیط زیست جلوگیری کرد و در صورت ورود این آلاینده‌ها به محیط زیست، باید آنها را با یکی از روش‌های مرسوم، ارزان و با بازده بالا (مانند جاذب‌ها، استفاده از فناوری نانو، گیاه پالایی و...) حذف کرد. گرافیت یکی از آلوتروپ‌های کربن است که به جهت نرم بودن و رنگ سیاهش در ساخت نوک مداد مورد استفاده قرار می‌گیرد. گرافیت برخلاف الماس هادی الکتریکی و پایدارترین شکل کربن در شرایط استاندارد است. گرافیت ساختار لایه-لایه داشته و از قرار گرفتن ۶ اتم کربن به صورت ۶ ضلعی منظم پدید آمده است، که در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل (۱-۱): گرافیت با ساختار لایه-لایه و متشکل از ۶ اتم کربن به صورت ۶ ضلعی منظم.

از گرافیت به عنوان الکترودهای کوره، روان کننده، ماده نسوز، قطعات الکتریکی، رنگ-ها، فولادهای پرکربن، انواع چدن، مداد گرافیتی و ... استفاده می‌شود. هدف این پروژه امکانسنجی،

تهیه و کاربرد نانو ذرات گرافیت برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی و بررسی مکانیسم واکنش جذب از دیدگاه سینتیکی و تعادلی می‌باشد. لذا ماده معدنی خام به منظور کاربرد در این تحقیق از معدن گرافیت همدان تهیه شده است.

۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

تولید آلودگی در صنایع مختلف غالباً امری اجتناب ناپذیر است. آلودگی ایجاد شده توسط صنایع وارد آب، خاک و هوا شده که باعث بروز بیماری‌های گوناگون برای انسان‌ها و دیگر جانداران می‌شود. از طرفی برای کم کردن آلودگی‌ها و رساندن آنها به حد استاندارد نمی‌توان صنایع را از چرخه زندگی خارج کرد در نتیجه باید از روش‌هایی استفاده کرد که این آلودگی‌ها و اثرات مخرب آن را خنثی کنند. با توجه به مقدمه‌ای که ذکر شد و همچنین نیاز روز افزون به استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی در این پروژه به کمک گرافیت معدنی خام، نانوذرات گرافیت تهیه و برای تصفیه و فیلتر کردن آلاینده‌های آلی و معدنی اعم از رنگ‌ها و فلزات سنگین استفاده خواهد شد.

۱-۴- هدف انجام تحقیق

در این پژوهش هدف این است که به وسیله گرافیت خام در ابعاد نانو، به عنوان نانو جاذب طبیعی برای حذف آلاینده‌های رنگی و فلزی استفاده شود. در بررسی آزمایشگاهی واکنش جذب از دو رنگزای متیلن بلو و کریستال ویولت به عنوان آلاینده‌های رنگی و از فلزات سرب و کبالت به عنوان آلاینده‌های فلزی استفاده شد. پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما برای بررسی واکنش جذب مورد بررسی قرار گرفتند. در انتهای کار واکنش جذب آلاینده‌ها از دیدگاه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی می‌شوند.

۱-۵- آلودگی و محیط زیست

آلودگی عبارتست از انتقال یا داخل سازی مستقیم و یا غیر مستقیم مواد یا انرژی توسط بشر به محیط زیست که در نتیجه آن به محیط زیست اثرات زیان آوری وارد خواهد ساخت (پرمرد و قادری، ۱۳۹۳).

آلودگی انحراف از پاکیزگی است. وقتی موضوع آلودگی محیط زیست مطرح می‌شود، بیش از آنکه منظور انحراف از یک حالت پاکیزه باشد، منظور انحراف از یک حالت معمولی است. این ماده که به طور وسیعی در همه جا گسترده شده، حلال خوبی است و به طور طبیعی هرگز به صورت کاملاً خالص یافت نمی‌شود. حتی در غیر آلوده‌ترین نواحی جغرافیایی، آب باران شامل گازهای O_2 ، CO_2 و N_2 محلول در آن است و همچنین گرد و غبار یا دیگر ذرات معلق در اتمسفر به صورت تعلیق در آب حمل می‌شوند. آب چشمه‌ها و آب‌های طبیعی سطحی معمولاً شامل ترکیبات حل شده از فلزاتی نظیر Na ، Mg ، Fe و Ca می‌باشند. آب‌های نوشیدنی هم از نظر شیمیایی خالص نیستند. در واقع آب به صورت کاملاً خالص برای نوشیدن مطبوع نیست بلکه ناخالصی‌ها طعم آب را مشخص می‌نمایند.

هر ماده و جسمی که مانع استفاده طبیعی از آب شود به عنوان آلوده کننده آب تلقی می‌شود. مساله آلودگی آب به صورت مختلف و پیچیده‌ای ایجاد می‌شود، زیرا استفاده طبیعی از آب گوناگون است (دبیری، ۱۳۸۲).

آلاینده‌های آب از نظر ماهیت به سه گروه مواد آلی، مواد معدنی و عوامل فیزیکی تقسیم می‌شوند. آلاینده‌های آلی عبارتند از مواد شوینده، پساب صنایع غذایی، حشره کش‌ها و علف کش‌ها، مواد نفتی، شاخ و برگ گیاهان و درختان و مواد آلی فرار. آلاینده‌های معدنی اصلی آب شامل اسیددیده ناشی از پساب صنایع، آمونیاک، کودهای شیمیایی، فلزات سنگین و نمک می‌باشند. تغییرات ناگهانی اسیددیده 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 منشا بیولوژیکی دارند (پرمراد و قادری، ۱۳۹۳).

آلاینده‌ها معمولاً در اثر فعالیت‌های انسان پدید می‌آیند و از همراهان دائمی جوامع بشری که تکنولوژی مدرن را در خدمت دارند، می‌باشند. از طرف دیگر افزایش جمعیت، درآمد سرانه، پیشرفت تکنولوژی و بالا بودن استاندارد زندگی از عوامل مهم فزاینده آلاینده‌ها به حساب می‌آیند. به عبارتی پیامد تولید و مصرف بیشتر، پس مانده زیاده‌تر خواهد بود. این آلاینده‌ها در ارتباط با مسائل زیست محیطی مشکلاتی را موجب می‌گردند و شرایط محیط را برای زندگی انسان و موجودات زنده نامطلوب می‌سازند (دبیری، ۱۳۸۲).

۱-۶- وسعت آلودگی آب

انجمن حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا برآورد کرده که تقریباً یک سوم جریان آب به طور مشخص آلوده است. در این برآورد آلودگی یک زیان مطرح شده که بر خواص شیمیایی و فیزیکی آب لطمه وارد می‌کند (دبیری، ۱۳۸۲).

۱-۷- کانون آلودگی

کانون آلودگی را در دو گروه می‌توان دسته بندی نمود:

۱) آلودگی با منبع مشخص: نوعی از آلودگی است که منشأ آن قابل ردیابی و جلوگیری کردن است. مانند مواد دفع شده از کارخانه‌ها (پساب‌های صنعتی).

۲) آلودگی با منبع نامشخص: نوعی دیگر از آلودگی است که منشأ آن پراکنده بوده و ردیابی و کنترل این نوع آلودگی مشکل است. مانند رواناب کشاورزی (پرمراد و قادری، ۱۳۹۳).

۸-۱- نانو تکنولوژی

نانوذرات یا نانو مواد به مواد یا ذراتی گفته می‌شود که دامنه ابعادی آن‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار بگیرد (Tan et al., 2015). فناوری نانو به یک اولویت برای توسعه علم و فناوری تبدیل شده است. در میان دیگر روش‌ها، نانوتکنولوژی یک راه حل موثر برای چالش‌های توسعه پذیری در کشورهای فقیر است. در کشورهای در حال توسعه، فناوری نانو انتظار می‌رود یک راه حل مناسب برای مشکلاتی از قبیل انتقال آب آشامیدنی به مناطق روستایی باشد. به عنوان مثال گزارش کارگروه علم، فناوری و نوآوری پروژه توسعه هزاره سازمان ملل نشان می‌دهد که استفاده از فناوری نانو برای تصفیه و اصلاح آب به کمک غشاهای نانو و فیلترها می‌تواند به کشورهای در حال توسعه کمک کند (Saidi and Zeiss, 2016).

۹-۱- آسیب‌های محیط زیستی محصولات نانوتکنولوژی

فناوری نانو نقاط قوت بسیاری از مواد و تجهیزات را افزایش می‌دهد و همچنین راندمان دستگاه‌های نظارت، اصلاح آلودگی محیط زیست و تولید انرژی تجدید پذیر را افزایش می‌دهد. در مقابل اثرات مثبت فناوری نانو، اثرات منفی فناوری نانو بر محیط زیست در بسیاری جهات، از قبیل افزایش آلودگی سمی در محیط زیست به دلیل ترکیب شکل، اندازه، و مواد شیمیایی نامشخص برخی از محصولات فناوری نانو (یا نانو مواد) نیز وجود دارد. دانستن خطرات استفاده از نانو مواد و هزینه خسارات حاصل از آن بسیار حیاتی است.

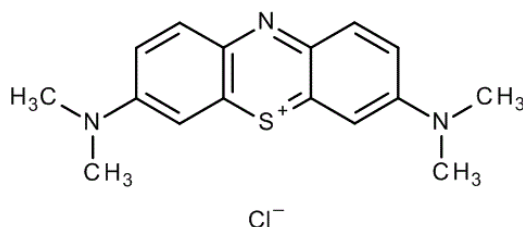
انجام ارزیابی احتمال خطر و چرخه زندگی برای محصولات فناوری نانو در تمام مراحل تولید محصولات لازم است، تا از خطرات محصولات نانو درک و دانشی حاصل شود که پس از آن می‌تواند برای پیش بینی اثرات مثبت و منفی از محصولات در ابعاد نانو استفاده شود. انتخاب درست، مواد با سمیت کمتر (به عنوان مثال گرافن)، تأثیرات شگرفی بر روی محیط زیست بوجود می‌آورد (محمدپور، ۱۳۹۳).

۱-۱۰-۱- رنگزاها

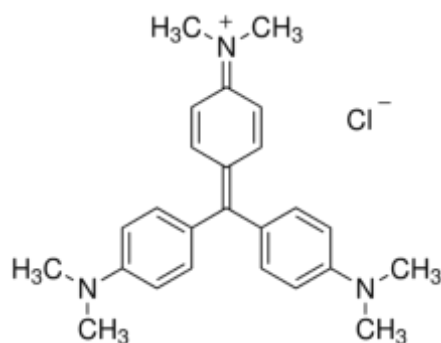
رنگ‌ها ترکیبات شیمیایی هستند. اکثر رنگ‌ها مولکول‌های آلی پیچیده‌ای دارند. رنگ‌های مصنوعی به طور گسترده در بسیاری از زمینه‌های فناوری به عنوان مثال در انواع کاربردهای مختلف در صنایع نساجی استفاده می‌شوند (Yagub et al., 2014). صنایع نساجی با توجه به مصرف بالای آب یکی از بزرگترین تولیدکنندگان پساب صنعتی است. فاضلاب حاوی رنگ به دلیل سمیت بالا و تجمع در محیط در حال حاضر یک مشکل جدی زیست محیطی می‌باشد. بسیاری از این رنگ‌های مصنوعی در طبیعت هستند و بر اساس ساختار شیمیایی خود به ۶ گروه مختلف به عنوان آزو، آنتراکینون، گوگرد، ایندیگوئید، تریفنیل‌متان و مشتقات فتالوسیانین تقسیم بندی می‌شوند. بسیاری از این رنگ‌ها حاوی حلقه‌های آروماتیک می‌باشد، که آن‌ها را سرطان زا و جهش زا می‌کند (Mishra et al., 2010).

۱-۱۰-۱- رنگزای متیلن بلو و کریستال ویولت

رنگ‌های مصنوعی یک گروه نسبتاً زیادی از مواد شیمیایی هستند که در همه حوزه‌های زندگی روزانه ما حضور دارند. رنگ‌های کاتیونی متیلن بلو و کریستال ویولت یک گروه مهم از ترکیبات آلی هستند که در انواع برنامه‌های صنعتی و علمی نقش دارند. در شکل‌های ۱-۲ و ۱-۳ ترکیب شیمیایی رنگ‌های متیلن بلو و کریستال ویولت به ترتیب نشان داده شده است. احتمال برخی از اثرات نامطلوب بر روی انسان و محیط زیست توسط این مواد شیمیایی وجود دارد. بدین منظور برای کاهش این خسارات احتمالی تا کنون مطالعات زیادی در سراسر جهان انجام شده است (Madrakian et al., 2011).



شکل (۱-۲): ترکیب شیمیایی متیلن بلو.



شکل (۳-۱): ترکیب شیمیایی کریستال ویولت.

۱-۱۰-۲- روش‌های حذف رنگ

حذف رنگ از فاضلاب نساجی در حال حاضر امری بزرگ است. روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف تصفیه فاضلاب صنعتی پیشنهاد شده است که شامل روش جذب، فرآیندهای انعقاد، تخریب فوتوکاتالیستی و ازن و تصفیه هیپوکلریت از فاضلاب رنگی می‌شود. در میان روش‌های شیمیایی یا فیزیکی پیشرفته، روش جذب نسبت به روش‌های دیگر بهتر است. این روش به دلایل در دسترس بودن آسان آن، سادگی طراحی، سهولت عملیات، قابلیت تجزیه بیولوژیک، عدم حساسیت به مواد سمی و توانایی برای تصفیه رنگ در اشکال غلیظ‌تر بیش‌تر از روش‌های دیگر کاربرد دارد. جذب فیزیکی ثابت شده است که روشی موثر برای کاهش سریع غلظت رنگ محلول در فاضلاب می‌باشد (Mishra et al., 2010).

۱-۱۱- فلزات سنگین^۱

آلودگی‌های محیطی به اشکال مختلفی نظیر آفت کش‌ها، پاک‌کننده‌ها، ذرات معلق و غیره هستند. اخیراً فلزات سمی به عنوان یک آلودگی جدید و شاید خطرناک‌تر از سایر آلوده‌کننده‌های محیطی شناخته شده‌اند (دبیری، ۱۳۸۲). انتشار فلزات سنگین در محیط زیست به سبب صنعتی شدن و گسترش شهرنشینی مشکلات بزرگی در سراسر جهان به همراه داشته است و همچنین افزایش

¹ Heavy Metals

آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین سبب نگرانی‌های بسیار جدی به دلیل خصوصیات سرطان زایی، تجزیه ناپذیری و تجمع بیولوژیکی آن‌ها شده است (زیودار و همکاران، ۱۳۸۳). آلودگی آب به دلیل افزایش جمعیت و فعالیت‌های صنعتی یکی از چالش برانگیزترین مسائل برای پژوهشگران است، که باعث افزایش تهدیدات علیه سلامت انسان و محیط زیست می‌شود. تهدید اصلی برای سلامت انسان آلودگی آب با قرار گرفتن در معرض فلزات مختلف و شبه فلزاتی مانند سرب، کادمیوم، کروم، جیوه و آرسنیک است (Lata and samadder, 2016).

تجمع فلزات سنگین در آب، هوا و خاک یک مشکل زیست محیطی بسیار مهم است. در جدول تناوبی به آن تعداد از عناصر که وزن اتمی بالایی (بالاتر از 5 g/cm^3) داشته و در درجه حرارت اتاق خاصیت فلزی دارند، فلز سنگین اطلاق می‌شود. در جدول تناوبی به فلزات گروه ۳ تا ۱۶ در تناوب ۴ و ۴ به بعد فلزات سنگین می‌گویند. بسیاری از این عناصر نه تنها برای حیات بیولوژیکی ضروری نیستند بلکه بسیار خاصیت سمی دارند. ارگانسیم‌های زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند که به اصطلاح به آن‌ها عناصر کمیاب می‌گویند مثل آهن، کبالت، مس، منیزیم، مولیبدن، وانادیوم، استریم و روی و اگر از آن حداقل مورد نیاز و ضروری افزایش یابند باعث اختلال در رشد می‌گردند.

سایر فلزات سنگین مانند جیوه، سرب و کادمیم عناصر حیاتی نبوده و اثرات سودمندی بر حیات ارگانسیم‌های زنده ندارند. یکی از اساسی‌ترین مساله در ارتباط با فلزات سنگین عدم متابولیزه شدن آن‌ها در بدن می‌باشد. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دیگر از بدن دفع نمی‌شوند. حضور فلزات سنگین بیش از استانداردهای تعریف شده در محیط باعث بروز مشکلات و عوارض زیست محیطی برای آن محل و اکوسیستم می‌گردد. فلزات سنگین یا سمی، فلزات کم مقداری هستند با دانسیته‌ای نهایتاً

۵ برابر آب. بنابراین آن‌ها عناصر پایداری هستند که شامل جیوه، نیکل، سرب، آرسنیک، کادمیم، آلومینیوم، پلاتین و مس هستند. منابع اصلی فلزات سنگین شامل منابع انسان ساز و منابع طبیعی انتشار آن‌ها می‌باشد. جذب فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی از مباحث مهم زیست محیطی محسوب می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی برای جذب این فلزات مورد توجه قرار گرفته است (زیودار و همکاران، ۱۳۸۳).

۱-۱۱-۱- مضرات فلزات سنگین

ایراد اصلی فلزات سنگین این می‌باشد که پس از ورود به بدن دیگر از بدن دفع نشده و در بافت‌های بدن انباشته می‌گردند. همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود. تجمع فلزات سنگین در بدن انسان باعث ایجاد خطرات بهداشتی بالقوه می‌شود. قرار گرفتن در معرض این مواد سمی باعث بروز بسیاری از بیماری‌های جدی، از جمله اختلال در ایمنی بدن، اختلال گوارشی، اختلالات قلبی، کبد، کلیه، معده و سرطان ریه می‌شود. به همین دلیل باید فلزات سنگین حذف یا از ورود این مواد به محیط زیست جلوگیری شود. همچنین می‌توان از این مواد به شکل‌های موادی با سمیت کمتر برای آبیاری استفاده کرد (Gola et al., 2016).

۱-۱۱-۲- روش‌های مختلف حذف فلزات سنگین

از بین آلاینده‌های متفاوتی که از طریق فاضلاب‌های مختلف صنعتی در محیط زیست تخلیه می‌شوند، فلزات سنگین دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک بیشتر از مقادیر زمینه‌ای افزایش پیدا کند. مکانیزم اثر سمیت فلزات سنگین ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات به گوگرد و بدین طریق مختل کردن آنزیم‌های حیاتی در موجودات زنده می‌باشد. در میان فلزات سنگین، مس و روی به علت کاربرد گسترده در صنایع مختلف و حضور در فاضلاب صنایع از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. برای حذف فلزات سنگین روش‌های مختلف فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی قابل کاربرد

هستند. از روش‌های متداول حذف فلزات سنگین از فاضلاب می‌توان به رسوبدهی شیمیایی با آهک و سود، فرآیند تبادل یونی، اکسیداسیون و احیا شیمیایی، جذب سطحی، الکترودیالیز، فیلتراسیون و فرآیندهای غشایی از قبیل: اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون اشاره نمود.

متداول‌ترین روش حذف فلزات سنگین از فاضلاب، ترسیب شیمیایی می‌باشد. در این روش برای رسیدن به استانداردهای تخلیه، باید مقدار زیادی مواد شیمیایی مصرف نمود. از دیگر روش‌های متداول حذف فلزات سنگین از فاضلاب می‌توان به فرآیند تبادل یون، جذب سطحی، فرآیندهای غشایی و فرآیندهای اکسیداسیون و احیا اشاره نمود که روش‌هایی گرانقیمت و با هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری بالا می‌باشند. برای مثال از روش تبادل یون می‌توان برای حذف فلزاتی مانند نیکل، مس، روی، جیوه، طلا، نقره و کروم استفاده نمود (مردان و همکاران، ۱۳۵۴).

۱-۱۲- جذب سطحی^۱

جذب سطحی فرآیندی است که در آن ماده محلول در فاز مایع یا گازی بر روی سطح یک جاذب جامد تجمع پیدا می‌کند (Gupta and Suhas, 2009). فرآیند جذب سطحی به دلیل راحتی، سهولت عمل و سادگی طراحی از دیگر روش‌ها مناسب‌تر است. ماده‌ای که در رابط تجمع می‌یابد جذب شونده و جامدی که در آن جذب سطحی اتفاق می‌افتد جاذب نام دارد. به طور کلی فرآیند جذب عمدتاً برای حذف حل‌شونده از محلول و گازها از هوا استفاده می‌شود. جذب سطحی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شود. در مواردی که جذب سطحی به دلیل نیروهای ضعیف و اندروالسی اتفاق می‌افتد جذب فیزیکی نامیده می‌شود. از سوی دیگر ممکن است یک پیوند شیمیایی بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده برقرار شود که به این حالت جذب شیمیایی می‌گویند (نیکنام و همکاران، ۱۳۹۳).

¹ adsorption

۱-۱۳- جاذب‌ها

تعدادی از مواد به طور گسترده به عنوان جاذب در کنترل آلودگی آب مورد مطالعه قرار گرفتند که برخی از مهم‌ترین آن‌ها شامل سیلیکا ژل، آلومینای فعال، زئولیت و کربن فعال می‌باشند که در زیر مختصری از خصوصیات آن‌ها آمده است.

۱-۱۳-۱- سیلیکا ژل

سیلیکا ژل به سه نوع طبقه بندی می‌شود: ژل‌های با تراکم منظم، متوسط و کم. سیلیکا ژل با تراکم متوسط و کم در بسیاری از صنایع به عنوان جاذب خوب مطرح است. همچنین فرم اصلاح شده سیلیکا ژل برای حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است (Wang et al., 2009).

۱-۱۳-۲- آلومینای فعال

آلومینای فعال شامل یک سری از اشکال غیر تعادلی از اکسید آلومینیوم نیمه هیدروکسیله می‌باشد. این ماده برای حذف آب از مایعات آلی از جمله بنزین، نفت سفید، روغن، هیدروکربن‌های آروماتیک و بسیاری از هیدروکربن‌های کلره استفاده می‌شود (Naiya et al., 2009).

۱-۱۳-۳- زئولیت‌ها

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی با نسبت آلومینیوم به سیلیکات ۱ و بی‌نهایت هستند. ۴۰ نوع زئولیت طبیعی و بیش از ۱۰۰ نوع مصنوعی وجود دارد که به عنوان زئولیت‌های انتخابی در نظر گرفته می‌شوند. استفاده عمده آن‌ها شامل تولید شوینده، رزین‌های تبادل یونی، استفاده کاتالیتیکی در صنعت نفت، فرآیند جداسازی و به عنوان یک جاذب برای آب، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن است (Motsi et al., 2009).

۱-۱۳-۴- کربن فعال

بی شک کربن فعال به عنوان محبوب‌ترین جاذب شناخته می‌شود و به طور گسترده‌ای در تصفیه خانه‌های فاضلاب سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد. کربن فعال با فرآیند دهیدراسیون و کربنه شدن مواد اولیه و سپس فعال سازی آن تولید می‌شود. دارای ساختار بسیار متخلخل با سطح بزرگ

می‌باشد. به عنوان یک جذب کننده چند منظوره تلقی می‌شود که می‌تواند انواع مختلف آلاینده‌ها را از قبیل یون‌های فلزی، آنیون‌ها، رنگ‌ها، فنل‌ها، پاک کننده‌ها، آفت کش‌ها . بسیاری از مواد شیمیایی دیگر را حذف کند (نیکنام و همکاران، ۱۳۹۳).

۱-۱۴- کربن

کربن عنصر بسیار فراوانی است که در همه جا یافت می‌شود. در شیمی و زندگی روزمره ما انسان‌ها نقش عمده‌ای را ایفا می‌کند. عنصر کربن دارای چندین شکل مختلف مانند الماس، گرافیت و کربن آمورف است. اتم‌های کربن می‌توانند پیوندهایی با آرایش فضایی مختلفی مانند تک بعدی، دو بعدی و سه بعدی را از خود به نمایش بگذارند. بنابراین سامانه‌های بر پایه کربن می‌توانند به صورت ساختارهای پایدار با خواص مختلف مانند نانولوله‌های کربنی تک بعدی و گرافیت سه بعدی، وجود داشته باشند. همچنین کربن با ساختار دو بعدی را گرافن می‌نامند. گرافن در اصل به صورت تئوری و به عنوان یک حالت دو بعدی از گرافیت سه بعدی شناخته می‌شود (ثبات و همکاران، ۱۳۹۳).

۱-۱۵- مکانیزم جذب

جذب سطحی به این دلیل رخ می‌دهد که نیروهای بین اتمی عمل کننده روی یک اتم سطحی، ضعیف‌تر از نیروهای عمل کننده روی یک اتم در توده جامد است. بنابراین جهت برآیند نیروهای عمل کننده روی یک اتم سطحی به طرف توده جامد است. در این صورت سطح اتم درجه‌ای از حالت غیر اشباع خواهد شد و مولکول‌ها یا یون‌های نزدیک به خود را به طور سطحی جذب خواهد کرد (شفایی تنکابنی و عبداللهی، ۱۳۸۵).

۱-۱۶- ایزوترم جذب

پدیده جذب سطحی ابتدا در مورد رفتار جامداتی که در تماس با گازها قرار دارند مطالعه گردید. در بسیاری از فرآیندها، این نتیجه حاصل شد که مقدار گاز (W) جذب شده به وسیله‌ی واحد جرم

ماده‌ی جذب کننده با فشار گاز تغییر می‌کند. رابطه بین آن‌ها به صورت تجربی طبق رابطه زیر بیان شده است:

(۱-۱)

$$W = kp^{1/n}$$

که p فشار گاز و k و n مقادیر ثابتی هستند ($n > 1$). این رابطه به عنوان ایزوترم جذب سطحی بنام کاشف آن فرندلیچ شناخته می‌شود. همین رابطه بعداً برای جامدات، شامل کربن فعال شده نیز، در تماس با محلول‌های آبی حاوی یک ماده شده مورد استفاده قرار گرفت. در این حالت رابطه به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$W = kC^{1/n} \quad (۲-۱)$$

که W مقدار ماده‌ی محلول جذب شده و C غلظت آن است. به علت اینکه در غلظت بالای یون در محلول، مقدار ماده‌ی جذب شده تقریباً ثابت است، عمل جذب سطحی فقط در محلول‌های رقیق موثر است.

مبانی تئوری معادله فرندلیچ در سال ۱۹۱۶ به وسیله‌ی لانگمویر به این شرح توضیح داده شد که جذب سطحی وقتی انجام می‌شود که سرعت نگهداری مولکول‌های گاز در سطح، با سرعت تبخیر آن‌ها از سطح برابر باشد. معادله جذب سطحی لانگمویر به صورت زیر تعریف شده است (مقادیر k_1 و k_2 ثابت هستند) (شفایی تنکابنی و عبداللهی، ۱۳۸۵):

$$W = \frac{k_1 p}{k_2 p + 1} \quad (۳-۱)$$

۱۷-۱- ساختار پایان نامه

در فصل اول مقدمه و کلیاتی درباره آلودگی محیط زیست و آلاینده‌های آن و همچنین روش‌های مختلف حذف آلاینده‌ها گفته شده است. در فصل دوم پایان نامه مروری بر تحقیقات گذشته در رابطه

با حذف آلاینده‌های آلی و معدنی با استفاده از جاذب‌های کربنی آورده شده است. در فصل سوم مطالعات آزمایشگاهی حذف آلاینده‌ها و روش تهیه و آنالیزهای دستگاهی نانوجاذب گرافیت بیان شده است. در فصل آخر نتایج بدست آمده از فرآیندهای جذب و آنالیزها و همچنین جمع بندی و پیشنهادها گفته شده است.

فصل دوم:

مروری بر تحقیقات گذشته

در زمینه حذف آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی و معدنی و تصفیه آن‌ها تاکنون کارهای مختلفی گزارش شده است. برخی از مهم‌ترین آن‌ها که در سال‌های اخیر انجام شده است در ادامه آورده می‌شوند.

با توجه به تحقیقات هدا و همکاران (۲۰۰۶)، مطالعات سینتیکی و تعادلی در حذف رنگ‌های اسیدی از محلول‌های آبی با استفاده از جذب بر روی پوشش کربن فعال انجام شد. حذف رنگ‌های اسید آبی ۴۵، اسید آبی ۹۲، اسید آبی ۱۲۰ و اسید آبی ۱۲۹ از محلول‌های آبی با استفاده از جذب بر روی پوشش کربن فعال (ACC) مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب توسط طیف سنجی UV بررسی شد و داده‌ها با توجه به مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و انتشار درون ذره مورد بررسی قرار گرفتند. مشخص شد که فرآیند جذب این رنگ بر روی ACC از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. ایزوترم جذب در ۲۵ درجه سانتی گراد بر اساس تجزیه و تحلیل دسته‌ای به دست آمد. داده‌های ایزوترم با توجه به مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که رنگ‌های AB45، AB92، AB120 و AB129 می‌توانند تا حد زیادی از محلول‌های آبی با استفاده از جذب بر روی ACC حذف شوند. جذب رنگ‌های فوق با توجه به مدل سینتیکی مرتبه دوم به ترتیب $AB129 > AB92 > AB120 > AB45$ می‌باشد. ظرفیت‌های جذب برای رنگ با توجه به هر دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب $AB120 > AB92 > AB129 > AB45$ بدست آمد (Hoda et al., 2006).

آمودا و همکاران (۲۰۰۷) در طی یک تحقیق، حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی با استفاده از کربن فعال شده با پوست نارگیل را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق از یک جاذب کامپوزیت، تهیه شده از کربن فعال پوست نارگیل با کیتوزان و عامل اکسید کننده (اسید فسفریک) برای اندازه گیری میزان جذب یون روی (II) در پساب صنعتی محصولات غذایی و آشامیدنی استفاده شد. پارامترهای pH، زمان، غلظت جاذب، غلظت یون اولیه و اندازه ذرات مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج جاذب مورد نظر کارآمد بود و واکنش از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کرد (Amuda et al., 2007).

وانگ و همکاران (۲۰۰۷)، حذف رنگ از فاضلاب رنگی طبیعی توسط فن آوری الکتروفتون با استفاده از یک کاتد گرافیتی سه بعدی را مورد بررسی قرار دادند. رنگ در پراکسید هیدروژن الکتروشیمیایی در کاتد گرافیتی سه بعدی به همراه سولفات آهن حذف شد. آزمایش برای ارزیابی اثر پارامترهای عملیاتی، مانند حالت تماس با اکسیژن، نرخ پاشیدن اکسیژن، چگالی جریان اعمال شده، غلظت یون آهن، دمای محلول و pH در حذف رنگ انجام شد. راندمان حذف رنگ در اتاق کاتدیک تحت شرایط مشخص شده در عملیات در ۱۵۰ دقیقه به ۷۰/۶٪ رسید. راندمان حذف توسط انتقال جرم کنترل می‌شد زمانی که نرخ پاشیدن اکسیژن کمتر از ۰/۳ dm³/min برای پیکربندی راکتور بود. بهینه چگالی جریان اعمال شده 68 A/m² بود. بالاترین راندمان حذف با اضافه کردن 20 میلی مول یون آهن (II) به محلول به دست آمد. pH محلول مطلوب در این کار ۳ بود. بهترین حالت تماس با اکسیژن برای از بین بردن رنگ حالت تماس سه فاز بود. این مطالعه نشان داد که حذف رنگ در فاضلاب رنگی طبیعی توسط پراکسید هیدروژن الکتروشیمیایی با یون آهن (II) یک راه موثر است (Wang et al., 2007).

در طی تحقیقات گرسل و همکاران (۲۰۰۸)، حذف رنگ دیسپرس از محلول آبی توسط جاذب تهیه شده از مواد بیولوژیک گیاهی انجام شد. جذب دیسپرس نارنجی ۲۵ بر روی کربن فعال شده در یک سیستم دسته‌ای با توجه به زمان، مقدار کربن، دما و pH در تماس با محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و Dubinin-Radushkevich (D-R) برای توصیف ایزوترم تعادل و نیز تعیین ثابت ایزوترم مورد بررسی قرار گرفت. مدل لانگمویر متناسب با داده‌های آزمایشی بود. حداکثر ظرفیت جذب دیسپرس نارنجی ۲۵ بر روی جاذب در ۲۰ درجه سانتی گراد mg g⁻¹ ۱۱۸/۹۳ شد. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای برای توصیف داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. داده‌ها به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برازش داده شد. نتایج نشان داد که کربن فعال آماده شده از *Euphorbia rigida* عموماً با اسید سولفوریک فعال شده شیمیایی

می‌تواند به عنوان مواد کم هزینه در مقایسه با کربن فعال تجاری برای حذف رنگ دیسپرس از فاضلاب مفید باشد (Gercel et al., 2008).

گنگ و همکاران (۲۰۰۹)، حذف رنگ کاتیونی از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت نانولوله-های کربنی مغناطیسی چند دیواره به عنوان جاذب را مورد بررسی قرار دادند. نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی مغناطیسی چند دیواره (MMWCNT) سنتز و به عنوان جاذب برای حذف رنگ کاتیونی از محلول‌های آبی استفاده شد. نانوکامپوزیت MMWCNT از نانولوله‌های کربنی چند دیواره تجاری و نانوذرات اکسید آهن تشکیل شده بود. ویژگی‌های جاذب نانوکامپوزیت MMWCNT با استفاده از متیلن بلو، قرمز خنثی و آبی درخشان به عنوان جاذب شونده مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش به منظور بررسی سینتیک جذب، ظرفیت جذب جاذب و اثر مقادیر جذب و pH محلول در حذف رنگ‌های کاتیونی انجام شد. داده‌های سینتیکی توسط یک مدل شبه مرتبه دوم برازش داده شد. مدل فروندلیچ برای مطالعه ایزوترم‌های جذب استفاده شد. نانولوله‌های کربنی مغناطیسی چند دیواره برای حذف موثر رنگ کاتیونی آماده شد. ظرفیت جذب جاذب برای رنگ‌های کاتیونی مانند MB، NR و BCB توسط ایزوترم تجربی جذب در دمای اتاق نشان داده شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب برای سه رنگ کاتیونی در جاذب MMWCNT با درجه حرارت افزایش می‌یابد (Gong et al., 2009).

با توجه به تحقیقات پیشرو و همکاران (۲۰۱۰)، مطالعه حذف رنگ آزو با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره عاملدار مورد مطالعه قرار گرفت. در مطالعه مورد نظر از نانولوله‌های کربنی چند دیواره عاملدار برای جذب سه رنگ مختلف direct congo red، reactive green HE4BD و golden yellow MR استفاده شد. با توجه به نتایج آزمایش حداکثر ظرفیت جذب برای سه رنگ به ترتیب ۱۴۸، ۱۵۲ و ۱۴۱ میلی گرم بر گرم به دست آمد (Mishra et al., 2010).

مادراکیان و همکاران (۲۰۱۱)، حذف چند رنگزای کاتیونی از محلول آبی با استفاده از جاذب مغناطیسی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره را گزارش دادند. جاذب مغناطیسی اصلاح

شده با نانولوله های کربنی چند دیواره، برای از بین بردن رنگ های کاتیونی کریستال ویولت، thionine، janus green B و متیلن بلو مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای pH، مقدار جاذب و زمان تماس برای بدست آوردن مقدار بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین ایزوترم واکنش جذب از مدل لانگمویر پیروی می کند. میزان ظرفیت جذب رنگها به همان ترتیبی که در بالا گفته شد ۲۲۷/۷، ۲۵۰، ۳۶/۴ و ۴۸/۱ میلی گرم بر گرم برای هر رنگزا بود (Madrakian et al., 2011).

هو و همکاران (۲۰۱۲)، در طی تحقیقات نقش جذب مایکروویو در شکل گیری گرافن از اکسید گرافیت را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. در این پژوهش با اصلاح محتوای اکسیژن در اکسید گرافیت و یا دیگر مواد گرافن دار^۱ نشان داده شد که ظرفیت جذب مایکروویو با مواد کربنی به ترکیب شیمیایی و ساختار آنها وابسته است. مایکروویو حرارتی برای آماده سازی گرافن از اکسید گرافیت به کار گرفته شد. اثبات شد که عکس-العمل امواج مایکروویو از اکسید گرافن به طور قوی به ساختار آن بستگی دارد. افزایش گرافن باعث افزایش ناگهانی دی اکسید شدن پرتو مایکروویو برای رسیدن به سنتز گرافن از گرافن اکساید شد. مواد تولید شده در این روش به طور موفقیت آمیزی در الکترو د ابرخازن-ها استفاده شد. که طبق آزمایش های انجام شده و نتایجی که بدست آمد گرافن یک جاذب بسیار عالی برای مایکروویو است (Hu et al., 2012).

با توجه به تحقیقات خان و همکاران (۲۰۱۴)، جذب منگنز و کبالت در فاز مایع بر روی دانه های آلژینات و نانو گرافیت پوشیده شده با دانه های آلژینات را بررسی کردند. مطالعه مقایسه ای جذب یون های منگنز و کبالت بر روی دانه های آلژینات و نانو کربن فعال حرارتی انجام شد. فعال سازی حرارتی از عوامل اصلی بهبود عملکرد جذب بود. آنالیز عنصری نشان داد که جایگزینی کلسیم دو ظرفیتی با یون های فلزات سنگین در مکانیسم جذب امکان پذیر است. جذب فلز در pH بهینه ۸ انجام شد. و زمان

¹ Graphene-based

تماس ۱۶ ساعت بود که بیشتر یونهای فلزی (۸۰ تا ۹۲ درصد) در ۴ ساعت اول آزمایش جذب شدند. مطالعات نشان داد که ایزوترم جذب برای منگنز از مدل لانگمویر و برای کبالت از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. روند جذب گرماگیر و خودبه‌خودی بود. بنابراین با توجه به نتایج حاصل برای جذب یون‌های مدنظر از محلول‌های آبی می‌توان از نانو کربن فعال حرارتی استفاده کرد (khan et al., 2014).

شیت و همکاران (۲۰۱۴)، در طی تحقیقات حذف فلزات سنگین توسط نانوساختار اکسید گرافیت، کامپوزیت سیلیس / اکسید گرافیت و نانوذرات سیلیس را مورد مطالعه قرار دادند. در این پژوهش، نانوساختار اکسید گرافیت، کامپوزیت سیلیس / اکسید گرافیت و نانوذرات سیلیس برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی با استفاده از روش جذب دسته‌ای استفاده شد و با استفاده از دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مدل‌سازی شد. طبق نتایج جذب فلزات سنگین به این ترتیب بود: نیکل < روی < سرب < کادمیوم < کروم. همچنین جذب نیکل از مدل لانگمویر و جذب بقیه فلزات از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. در نهایت این نتیجه حاصل شد که کامپوزیت سیلیس / اکسید گرافیت کارآمدتر است (Sheet et al., 2014).

کارنیب و همکاران (۲۰۱۴)، حذف فلزات سنگین توسط کربن فعال و سیلیس و کامپوزیت سیلیس / کربن فعال را بررسی کردند و نشان دادند که برای حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم، نیکل، کروم و روی آزمایش‌هایی توسط جاذب کربن فعال انجام شد. در این بررسی از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. در بین فلزات فوق نیکل بالاترین درصد حذف در تمامی غلظت‌ها را توسط کربن فعال به خود اختصاص داد. کادمیوم، سرب، نیکل و روی، با توجه به نتیجه آزمایش از مدل لانگمویر تبعیت می‌کنند. کامپوزیت سیلیس / کربن فعال در حذف فلز نیکل کارآمدتر بود (Karnib et al., 2014).

با توجه به پژوهش اوتا و همکاران (۲۰۱۵)، بررسی استفاده از اکسید گرافیت و یا اکسید گرافیت کاهش یافته با حرارت برای حذف رنگ از آب انجام شد. در این تحقیق دو نوع کربن، اکسید گرافیت و

اکسید گرافیت کاهش یافته به وسیله حرارت^۱ (TRGO) در حذف رنگ از آب به کار گرفته شد. نتایج این تحقیق نشان داد TRGO به عنوان یک ماده جاذب خوب می تواند کارآمد باشد در حالی که اکسید گرافیت به عنوان یک حسگر می تواند مناسب باشد (Avetta et al., 2015).

وانگ و چن (۲۰۱۵)، جذب و هم‌جذبی آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین توسط اکسید گرافن و گرافن کاهش یافته را مورد مطالعه قرار دادند. در طی این تحقیق جذب نفتالین، 1-Naphthol و یون کادمیم (II) بر روی گرافن، گرافن کاهش یافته و گرافن کاهش یافته سرد شده برای تعیین خواص نانو صفحات بررسی شد. گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، مانند COOH، -OH و C=O- بر روی سطح نانوصفحات گرافن دلیلی برای تشکیل اکسید گرافن کاهش یافته است. که طبق نتایج بدست آمده از این تحقیق قابلیت جذب هر ۳ مورد خوب بود و نتایج مثبتی بدست آمد (Wang and Chen, 2015).

پاتینو و همکاران (۲۰۱۵)، در طی این تحقیق جذب آلاینده‌های صنعتی جدید در نانولوله‌های کربنی چند جداره عاملدار را بررسی کردند. جذب سه آلاینده dichlorooctane، nalidixic acid و 4-methylphenoxy بر روی نانو لوله‌های کربنی مختلف برای تعیین خواص مورفولوژیکی و شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. که در این تحقیق از دو نوع نانو لوله‌های کربنی، بدون عامل و همراه با نیتروژن استفاده شد. که طبق نتایج بدست آمده ظرفیت جذب به آبدیگری جاذب و مورفولوژی جذب وابسته است (Patino et al., 2015).

در این پژوهش نقی زاده و مومنی (۱۳۹۴)، بررسی کارایی نانوذرات گرافن اکساید در حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی را گزارش دادند. نانو ذرات گرافن اکساید بدلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا مورد توجه می باشد. در این تحقیق بررسی کارایی نانوذرات گرافن اکساید در حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی انجام گرفت. طبق نتایج بدست آمده بیشترین راندمان جذب در شرایط

¹ Thermally Reduced Graphite Oxide

مورد نظر برای سرب و کروم به ترتیب ۹۰ و ۴۲/۳۲ درصد بود. که جاذب گرافن اکساید عملکرد خوبی در حذف آلاینده‌های مورد نظر از خود نشان داد (نقی زاده و مومنی، ۱۳۹۴).

ششمانی و همکاران (۲۰۱۵)، تهیه مخلوط اکسید گرافن، کیتوزان و FeOOH در مقیاس نانو برای حذف سرب (II) از محلول آبی را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، از مخلوط اکسید گرافن، کیتوزان و FeOOH در مقیاس نانو به عنوان جاذب برای حذف سرب (II) از محلول آبی استفاده شد. عوامل اصلی در فرآیند جذب pH، دما، سرعت همزدن، زمان تماس و جرم جاذب بود که مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب نشان داد که جذب سرب (II) به طور قابل ملاحظه‌ای وابسته به pH، مقدار جاذب و زمان تماس است. و از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف ریاضی ایزوترم جذب استفاده شد. که در نهایت نشان داده شد که مخلوط سه ماده مورد نظر به عنوان جاذب برای حذف سرب (II) کارآمد می‌باشد (Sheshmani et al., 2015).

هنریکه و همکاران (۲۰۱۵)، در این تحقیق بهینه سازی فوم گرافن اکساید با افزایش عملکرد و انتخاب بالا برای حذف جیوه از آب را مورد مطالعه قرار دادند. در این کار به بررسی آماده سازی سه حالت از ساختار ماکروسکوپی اکسید گرافن پرداخته شد. گرافن اکساید به صورت خود ساخته، ورقه هایی با سطح شیمیایی همراه با گروه‌های نیتروژنی و یا همراه با گروه‌های نیتروژنی و گوگردی که کاربردهای آن در حذف جیوه از آب بررسی شد. طبق نتایج آزمایش در حدود ۲۴ ساعت تماس حدود ۹۶٪ حذف صورت گرفت که امیدوار کننده بود (Henrique et al., 2015).

در طی تحقیقات زینگ و همکاران (۲۰۱۵)، بررسی مکانیزم جذب یون کبالت (II) با ترکیبی از گرافن و آهن صفر ظرفیتی در مقیاس نانو را مطالعه کردند. در این تحقیق پس از آماده سازی کامپوزیت آهن و گرافن صفر ظرفیتی در مقیاس نانو، ایزوترم جذب یون کبالت (II) در محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. این فرآیند جذب در pH های ۳، ۶ و ۹ و با آشکارساز اشعه X بررسی شد. نتایج نشان داد که

مدل مناسب برای این مکانیسم مدل لانگمویر است و ظرفیت جذب $131/58$ میلی گرم بر گرم در دمای 30 درجه سانتی گراد می باشد (Xing et al., 2015).

پاترا و همکاران (۲۰۱۵)، حذف رنگ های سمی آنیونی با استفاده از نانوکامپوزیت جدید متشکل از صمغ گوار و نانوذرات سیلیکا را بررسی کردند. نانوکامپوزیت جدیدی از صمغ گوار به صورت اصلاح شده با نانوذرات سیلیکا تولید شد. که به منظور حذف رنگ های سمی آنیونی مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعات جذب رنگ به وسیله نانوکامپوزیت مذکور نشان داد که می توانند به صورت موثر و انتخابی فرآیند جذب را انجام دهند. که علاوه بر جذب خوبی که داشت قابل بازیافت هم می باشد (Patra et al., 2015).

در طی این پژوهش رباتی و همکاران (۲۰۱۶)، حذف رنگ B12 و متیل اورانژ از فاز آبی با استفاده از اکسید گرافن به عنوان جاذب را مورد مطالعه قرار دادند. از اکسید گرافن در این تحقیق به عنوان جاذب کارآمد برای حذف سریع دو رنگ basic red 12 و methyl orange از فاز آبی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای زمان، غلظت اولیه رنگ، pH و دما مورد مطالعه قرار گرفتند. برای هر پارامتر مقدار بهینه ای به دست آمد. واکنش جذب رنگ گرماگیر است و همچنین از ایزوترم لانگمویر پیروی می کند (Robati et al., 2016).

فصل سوم:

تولید نانو جاذب و مطالعات آزمایشگاهی

۳-۱- مقدمه

در این فصل با توجه به مقدماتی که در فصل‌های قبل گفته شد در ابتدا روش تهیه نانوجاذب و سپس آنالیزهای دستگاهی نانوجاذب و مطالعات آزمایشگاهی حذف آلاینده‌های رنگی و فلزی مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. همچنین معادلات سینتیکی جذب سطحی، ایزوترم جذب سطحی و ترمودینامیک فرآیند بررسی می‌شوند.

۳-۲- مواد مورد استفاده

در این پژوهش برای انجام مطالعات آزمایشگاهی از مواد زیر استفاده شد:

- گرافیت خام تهیه شده از معدن همدان
- رنگزای متیلن بلو و کریستال ویولت ساخت شرکت Merck
- نمک فلز سرب $Pb(NO_3)_2$ و نمک فلز کبالت $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ، ساخت شرکت Merck
- آب مقطر
- اسید کلریدریک، ساخت شرکت Merck
- سود سوزآور، ساخت شرکت Merck

۳-۳- تجهیزات مورد استفاده

- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی مدل MTOPO HSO150-03P
- دستگاه سانتریفیوژ مدل Hettich EBA270
- دستگاه آسیا ماهواره‌ای مدل MPM-157
- دستگاه اسپکتروفتومتر Unico-UV2100
- pH متر مدل AZ pH/mV meter-8601
- دستگاه ترازو مدل AND-ER-180A
- دستگاه جذب اتمی مدل Solarr SS

- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO-1455VP
- دماسنج
- دستگاه طیف سنج IR مدل Spectrum One
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XMD300-Unisant
- دستگاه آنالیز CHNS مدل Elementar Vario EL III

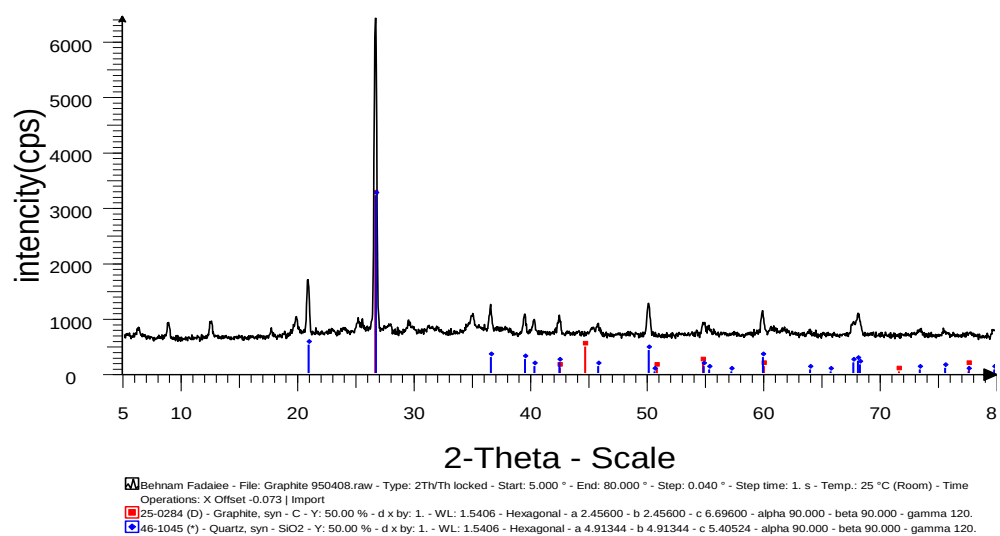
۳-۴- روش تهیه فیزیکی نانوذرات گرافیت

نمونه خام گرافیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن گرافیت همدان تهیه شد. گرافیت مورد نظر در ابتدا به وسیله هاونگ دستی برای تهیه خوراک آسیای ماهواره‌ای خرد شد. سپس به منظور رسیدن به دامنه ابعادی نانو، توسط آسیای ماهواره‌ای در مدت زمان ۲ ساعت به صورت خشک مورد خردایش قرار گرفت. پس از خردایش گرافیت توسط آب مقطر و اسید کلریدریک شسته شد و در نهایت در کوره به مدت ۲۰ دقیقه و دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. پس از پایان مراحل خردایش، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM)، برای ارزیابی دامنه ابعادی گرافیت خرد شده استفاده شد. در نهایت از نانو ذرات گرافیت تولید شده برای انجام آزمایش‌های جذب و تصفیه پساب استفاده شده است.

۳-۵- آنالیزهای دستگاهی نانوجاذب

۳-۵-۱- پراش اشعه X

در شکل ۳-۱ نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه X نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده نشان دهنده وجود گرافیت و کوارتز در جاذب است.

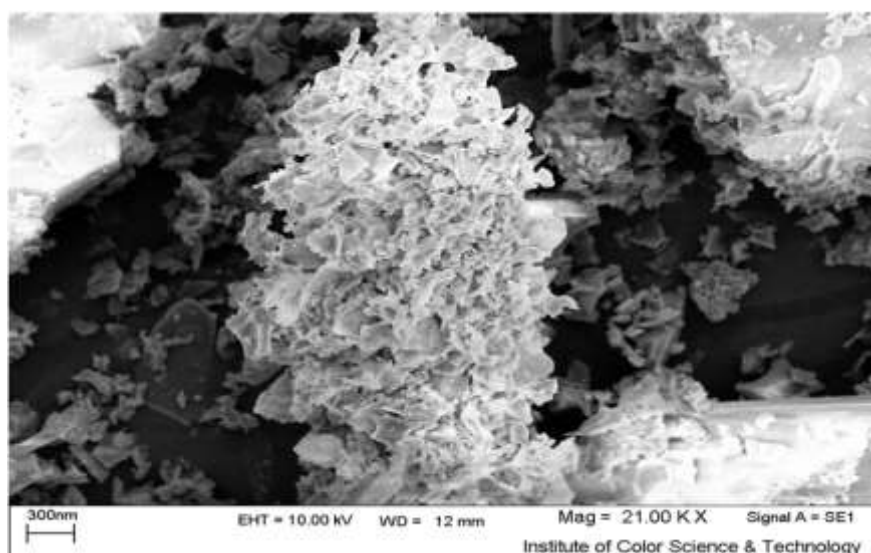


شکل (۳-۱): XRD نانو گرافیت.

۳-۵-۲- میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM

به منظور مطالعه مورفولوژی و بررسی ابعاد مواد از تصاویر SEM استفاده می‌شود. شکل ۳-۲

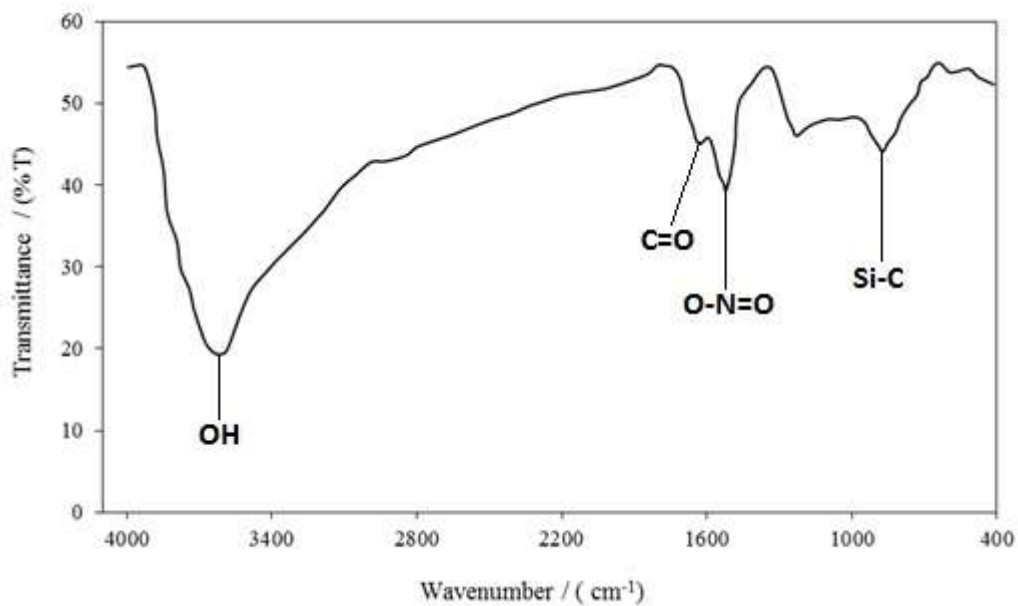
نشان دهنده تصویر SEM نانوجاذب گرافیت است.



شکل (۳-۲): SEM نانو گرافیت.

با توجه به شکل ۳-۲ که نشان دهنده شکل و اندازه ذرات است، نانوذرات گرافیت از نظر شکل آمورف و گاهی به صورت صفحه‌ای و تخت هستند. اندازه ذرات هم با توجه به شکل، زیر ۱۰۰ نانومتر است.

۳-۵-۳- طیف ارتعاشی IR



شکل (۳-۳): طیف IR نانوغرافیت.

با توجه به شکل ۳-۳ نوار اصلی طیف IR نانوذرات گرافیت مشخص شده است. این باندها به ترتیب در فواصل 849 cm^{-1} ، 1530 cm^{-1} و 1652 cm^{-1} و 3518 cm^{-1} قرار دارند. پیک مشاهده شده در ناحیه 849 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-C، پیک ظاهر شده در ناحیه 1530 cm^{-1} مربوط به پیوند NO_2 و پیک‌های ظاهر شده در ناحیه‌های 1652 cm^{-1} و 3518 cm^{-1} به ترتیب مربوطه به پیوند C=O و OH است. بیش‌ترین عامل جذب کننده در جذب در طول موج 1652 cm^{-1} مربوط به پیوند C=O است (Nethravathi and Rajamathi, 2008).

۳-۵-۴- آنالیز CHNS

برای بدست آوردن عناصر تشکیل دهنده جاذب به علت داشتن کربن به جای آنالیز XRF از آنالیز CHNS استفاده شد. آنالیز CHNS در آزمایشگاه پارک علم و فناوری شهرستان شاهرود انجام شد. با توجه به نتایج آنالیز که در جدول ۳-۱ نشان داده شده است، جاذب گرافیت از عناصر کربن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد تشکیل شده است. بیشترین مقدار مربوط به عنصر کربن و باقی مقادیر مربوط به عناصر دیگری که در جدول ۳-۱ مشخص است، می باشد. همچنین با توجه به آنالیز XRD مقداری سیلیس و اکسیژن هم در نانوجاذب مورد نظر وجود دارد.

جدول (۳-۱): آنالیز CHNS نانوجاذب گرافیت

عناصر تشکیل دهنده	C	N	H	S
درصد	۹۷/۸۶۸	۰/۳۴۵	۰/۱۹۰	۰/۰۲۴

۳-۶- بررسی‌های آزمایشگاهی

برای جذب سطحی آلاینده‌های رنگی MB و CV و آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت، پارامترهای مهمی شامل pH، مقدار جاذب (g)، غلظت آلاینده (mg/L) و دما (K) مورد بررسی قرار گرفتند. فرآیند جذب سطحی در یک سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفته است. برای هر پارامتر با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مقدار بهینه‌ای بدست آمد که در نهایت میزان کارایی نانوجاذب گرافیت مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۶-۱- جذب سطحی آلاینده رنگی کریستال ویولت^۱ CV

برای حذف رنگ‌ها از محلول‌های آبی گام نخست آماده سازی یک محلول با غلظت دلخواه از رنگ است. ابتدا یک محلول ۱۰۰ ppm از رنگ درست کرده و سپس غلظت‌های مورد نظر از آن ساخته می‌شود. برای حذف رنگ‌زای کریستال ویولت یک محلول ۱۰ ppm از این رنگ در ۷۵ سی‌سی تهیه شد. به این صورت که ۷/۵ سی‌سی از محلول مادر (۱۰۰ ppm) با پیپت جدا کرده و با آب مقطر به حجم ۷۵ سی‌سی رسانده شد. محلول مورد نظر با ۰/۴ گرم جاذب در دمای محیط توسط دستگاه صفحه داغ مخلوط شد و برای بدست آوردن مقدار بهینه پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت و دما به ترتیب در زمان‌های ۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه از آن نمونه‌گیری و توسط دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. سپس غلظت رنگ‌زای مورد نظر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت مقدار حذف رنگ‌زا با استفاده از رابطه ۳-۱ محاسبه شد:

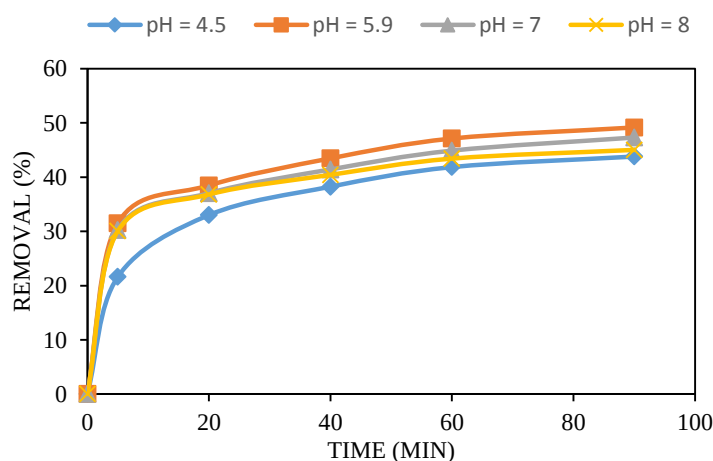
$$Removal(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1-3)$$

در فرمول ۳-۱، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی در زمان t بر حسب دقیقه است.

¹ Crystal violet

۳-۶-۱-۱- تاثیر pH بر حذف رنگزای CV

pH محلول یک پارامتر مهم است که در فرآیند جذب مولکول‌های رنگ تاثیر می‌گذارد (Madrakian et al., 2011). برای بررسی میزان تاثیر pH ابتدا مقدار pH طبیعی محلول اندازه‌گیری شد. فرآیند جذب رنگزای کریستال ویولت در pH های ۴/۵، ۵/۹، ۷ و ۸، در غلظت ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۴ گرم مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم مقادیر مختلف pH از محلول‌های ۱ مولار اسید کلریدریک و سود سوزآور استفاده شده است. با توجه به شکل ۳-۴ تاثیر pH در جذب رنگزای کریستال ویولت مورد بررسی قرار گرفت و طبق نتایجی که بدست آمد بیشینه مقدار حذف در pH طبیعی محلول، pH ۵/۹، اتفاق می‌افتد. واکنش حذف رنگزا از سرعت بالایی برخوردار است و در یک ساعت اولیه فرآیند جذب، به حالت تعادل می‌رسد. کارهای تحقیقاتی قبلی نشان می‌دهد که میزان جذب رنگزای کریستال ویولت از pH چهار تا شش افزایش یافته و در مقادیر بالاتر کم می‌شود. دلیل این امر جاذبه الکترواستاتیکی بین بار منفی سطح جاذب و رنگ‌های کاتیونی با بار مثبت است (Madrakian et al., 2011).

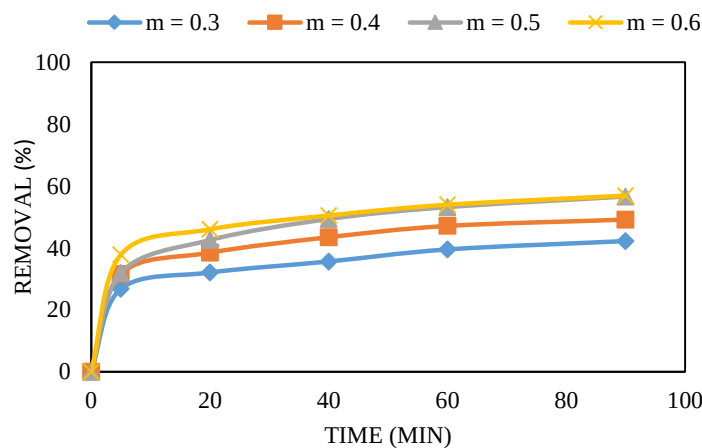


شکل (۳-۴): تاثیر pH بر حذف رنگزای کریستال ویولت.

۳-۶-۱-۲- تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای CV

پارامتر بعدی تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای کریستال ویولت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پارامتر مقدار جاذب یک محلول ۱۰ ppm در ۷۵ سی‌سی و pH بهینه ۵/۹ که در مرحله اول

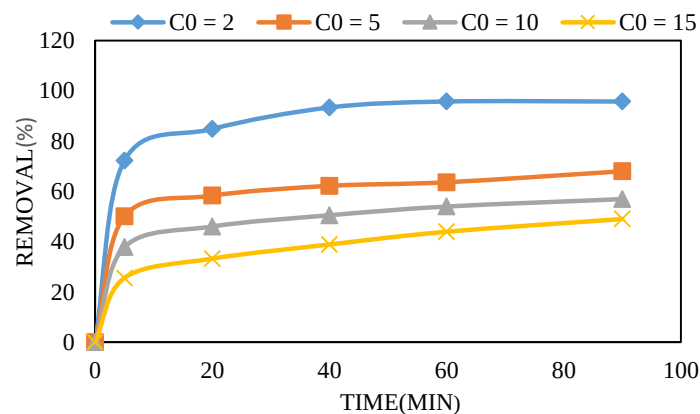
بدست آمده بود، تهیه شد. با تغییر مقدار جاذب در بازه‌های ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ گرم، تاثیر پارامتر مقدار جاذب در فرآیند حذف رنگزای کریستال ویولت مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به شکل ۳-۵ بدیهی است که هرچه مقدار جاذب بیشتر شود میزان حذف آلاینده بیشتر می‌شود. دلیل این امر افزایش سطح جذب است. که مقدار ۰/۶ گرم به عنوان مقدار بهینه ثبت شد.



شکل (۳-۵): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای کریستال ویولت.

۳-۱-۶-۳- تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای CV

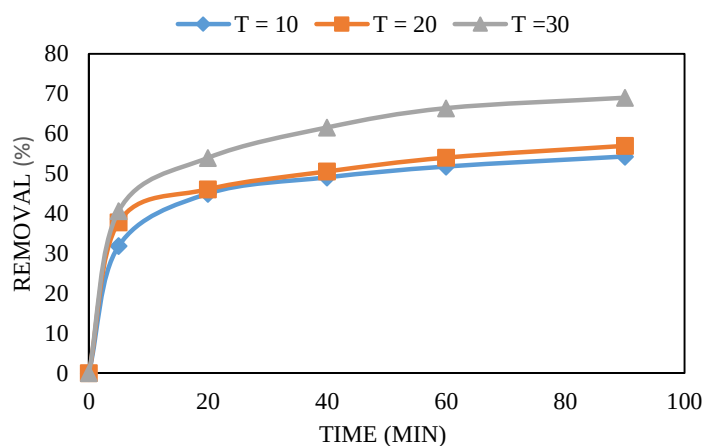
بررسی تاثیر مقدار رنگزا بر فرآیند جذب سطحی رنگزای کریستال ویولت، در ۷۵ سی‌سی، pH ۵/۹ و مقدار جاذب ۰/۶ گرم انجام شد. غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر برای بدست آوردن یک مقدار بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از آزمایش در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف رنگزای کریستال ویولت در حالت بهینه پارامترها ۹۵/۷۲ درصد است. با توجه به شکل ۳-۶ این نتیجه حاصل می‌شود که با کاهش غلظت آلاینده، درصد حذف افزایش می‌یابد. دلیل این امر این است که سطوح فعال جذب محدود است و وقتی مقدار آلاینده افزایش پیدا کند، نسبت این سطوح به کل مولکول‌های رنگزا کاهش می‌یابد (Wang, 2012).



شکل (۳-۶): تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای کریستال ویولت.

۳-۶-۱-۴- تاثیر دما بر حذف رنگزای CV

تاثیر پارامتر دما بر جذب رنگزای کریستال ویولت در pH ۵/۹، مقدار جاذب ۰/۶ گرم و غلظت ۱۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت. سه دمای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد برای تاثیر پارامتر دما بررسی شدند. شکل ۳-۷ نشان دهنده نتایج تاثیر دما است. با توجه به نتایج با افزایش دمای میزان درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد.



شکل (۳-۷): تاثیر دما بر حذف رنگزای کریستال ویولت.

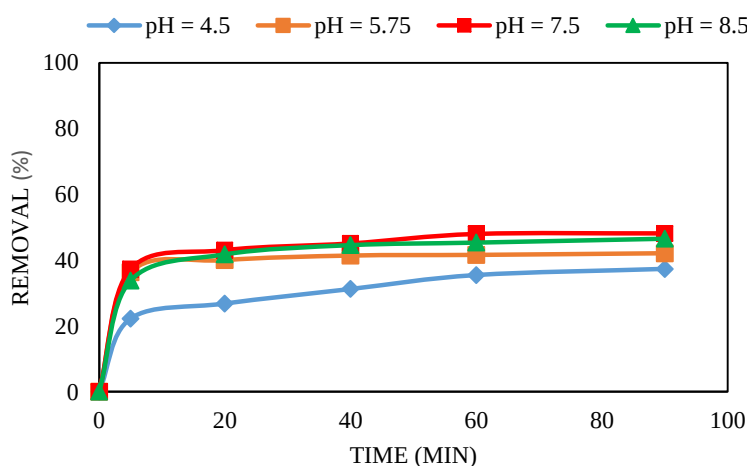
۳-۶-۲- جذب سطحی آلاینده رنگی MB

فرآیند حذف رنگزای متیلن بلو مانند رنگزای کریستال ویولت می‌باشد. در این آزمایش ابتدا یک محلول ۱۰ ppm از رنگ مورد نظر در یک بشر ۷۵ CC تهیه شد. فرآیند

جذب در دمای محیط و با ۰/۲ گرم جاذب به صورت پیش فرض انجام شد. برای این رنگزا هم پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت رنگزا و دما در زمان‌های ۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند. و در نهایت درصد حذف آلاینده توسط فرمول ۳-۱ محاسبه شد.

۳-۶-۲-۱- تاثیر pH بر حذف رنگزای MB

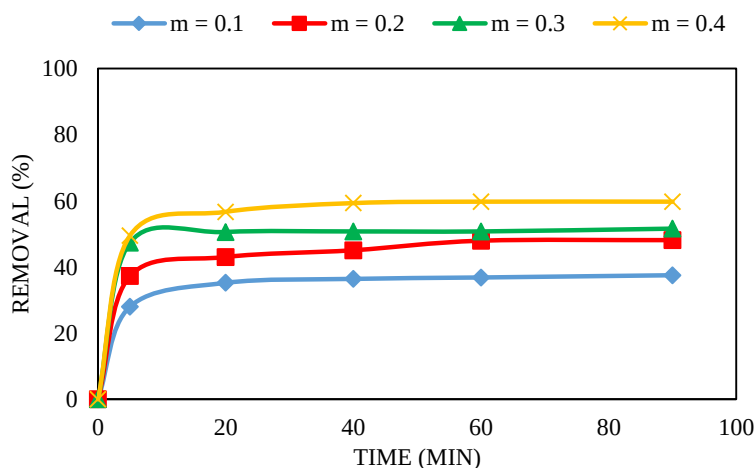
پارامتر pH در غلظت محلول ۱۰ ppm و ۰/۲ گرم جاذب بررسی شد. ابتدا مقدار pH طبیعی محلول اندازه‌گیری شد. سپس مقادیر مختلف به ترتیب در pH های ۷/۵، ۵/۷۵، ۴/۵ و ۸/۵ مورد آزمایش قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول یک مولار سود سوزآور و اسید کلریدریک استفاده شد. با توجه به شکل ۳-۸ روند جذب در این رنگ از اسیدی به بازی افزایش یافت اما در pH ۸/۵ دوباره کاهش یافت. که در نتیجه pH ۷/۵ به عنوان مقدار بهینه ثبت شد که در این مقدار بیش‌ترین درصد حذف به دست آمد. رنگزای متیلن بلو مانند رنگزای کریستال ویولت کاتیونی می‌باشد. در این رنگزا هم به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی بین بار منفی سطح جاذب و رنگ‌های کاتیونی با بار مثبت فرآیند جذب تا یک pH مشخصی افزایش می‌یابد و از آن مقدار به بعد کاهش میزان جذب اتفاق می‌افتد.



شکل (۳-۸): تاثیر pH بر حذف رنگزای متیلن بلو.

۳-۲-۶-۲- تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای MB

در مرحله بعدی تاثیر مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پارامتر مقدار جاذب، مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم از نانوجاذب گرافیت مورد آنالیز قرار گرفتند. محلول مورد نظر در غلظت ثابت ۱۰ ppm، pH ۷/۵ و دمای محیط آماده شد. سپس مقادیر مختلف جاذب برای انجام فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۳-۹ مشخص است برای رنگزای متیلن بلو هم مانند رنگزای کریستال ویولت با افزایش مقدار جاذب درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد. دلیل این امر افزایش سطح جذب با توجه به افزایش مقدار جاذب است.

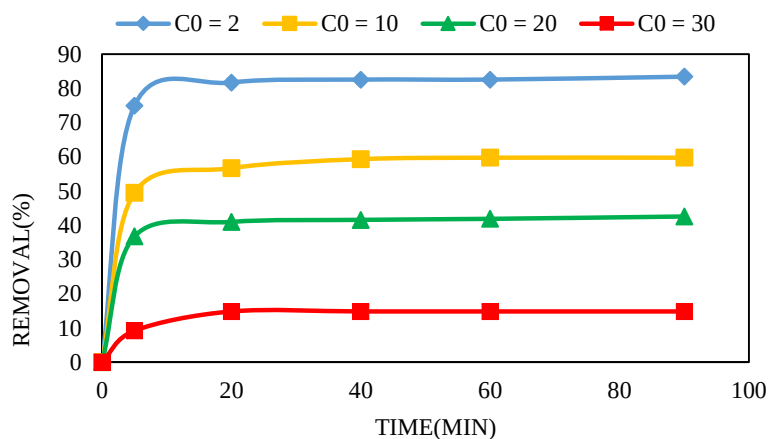


شکل (۳-۹): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای متیلن بلو.

۳-۲-۶-۳- تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای MB

پارامتر مهم بعدی که در حذف آلاینده‌ها مهم است میزان غلظت رنگزا مورد نظر می‌باشد. برای بررسی هر پارامتر، از مقادیر بهینه دیگر پارامترها که بیشینه درصد حذف در آن‌ها صورت گرفته است، استفاده می‌شود. برای بررسی این پارامتر، غلظت‌های ۲، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر برای انجام آنالیز تهیه شدند. در این قسمت تمامی محلول‌ها در pH ثابت ۷/۵ و با مقدار جاذب ۰/۴ گرم مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از انجام آزمایش با توجه به شکل ۳-۱۰ مشخص شد که با کاهش غلظت رنگزا و ثابت

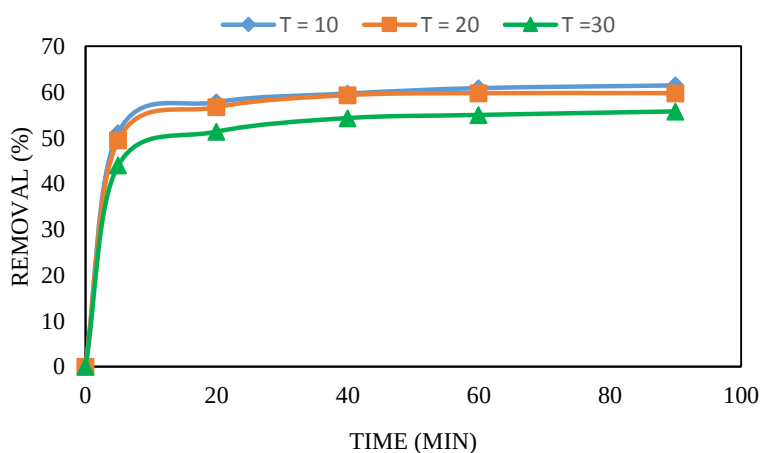
بودن بقیه پارامترها درصد حذف مانند رنگزای کریستال ویولت افزایش می‌یابد. در نهایت بیشترین درصد حذف رنگزای متیلن بلو در حالت بهینه پارامترها ۸۳/۴۴ درصد است.



شکل (۳-۱۰): تاثیر غلظت رنگزا بر حذف رنگزای متیلن بلو.

۳-۶-۲-۴- تاثیر دما بر حذف رنگزای MB

مانند رنگزای کریستال ویولت سه دمای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمایش مورد نظر با pH ۷/۵، غلظت ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۴ گرم انجام شد. با توجه به نتایج آزمایش که در شکل ۳-۱۱ آورده شده است، جذب این رنگ در دمای پایین بهتر است.



شکل (۳-۱۱): تاثیر دما بر حذف رنگزای متیلن بلو.

۳-۶-۳- جذب سطحی آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی^۱

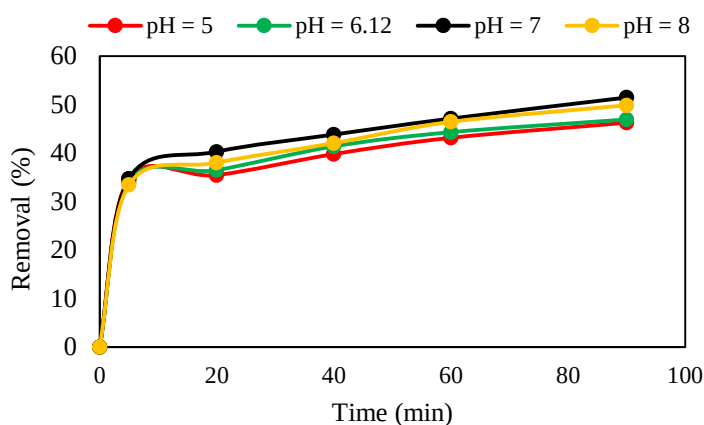
در مرحله سوم حذف آلاینده‌های رنگی به وسیله جاذب نانوذرات گرافیت دو آلاینده رنگی مورد نظر با هم مخلوط شدند و فرآیند جذب با بررسی پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد مطالعه قرار گرفت. فرآیند جذب در حالت دوتایی در دمای محیط و با ۰/۵ گرم جاذب انجام شد. میزان درصد حذف مانند حالت تکی محاسبه شد. از هر رنگزا یک محلول ۱۰ ppm در حجم ۷۵ cc آماده شد. برای انجام فرآیند نصف حجم اولیه محلول هر رنگ جدا شده و با هم مخلوط گردید. در نهایت پارامترهای مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت و برای هر پارامتر مقدار بهینه‌ای بدست آمد که در آن مقدار بیشترین درصد حذف صورت گرفته است. درصد حذف با فرمول ۳-۱ محاسبه شد.

۳-۶-۳-۱- تاثیر pH بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی

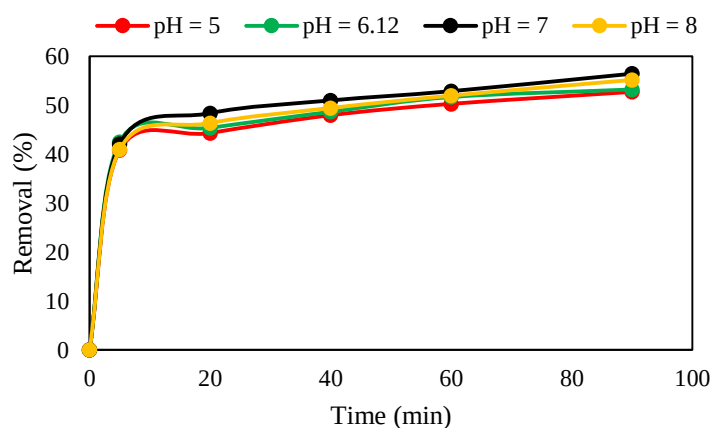
همانطور که در مراحل قبلی گفته شد pH یک پارامتر مهم و تاثیرگذار در فرآیند جذب سطحی است. برای بررسی پارامتر pH از هر رنگزا یک محلول با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و به همان صورتی که گفته شد با هم مخلوط شدند. میزان جاذب اولیه برای فرآیند جذب ۰/۵ گرم و آزمایش در دمای محیط انجام شد. بقیه پارامترها برای محاسبه پارامتر pH ثابت فرض شدند. بررسی پارامتر pH در مقادیر ۵، ۶/۱۲، ۷ و ۸ انجام شد. در این مرحله از آزمایش درصد حذف برای هر رنگزا به صورت جداگانه و با شرایط خود آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. به همین دلیل برای هر پارامتر دو نمودار درصد حذف به دست می‌آید که هر کدام مربوط به یک رنگزا است. با توجه به نتایج آزمایش و شکل ۳-۱۲، pH ۷ به عنوان مقدار بهینه ثبت شد. زیرا در این مقدار بیشترین درصد حذف صورت گرفته بود.

¹ Binary

الف



ب



شکل (۳-۱۲): تاثیر pH بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر pH بر حذف آلاینده رنگی MB (ب).

۳-۶-۲- تاثیر مقدار جاذب بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی

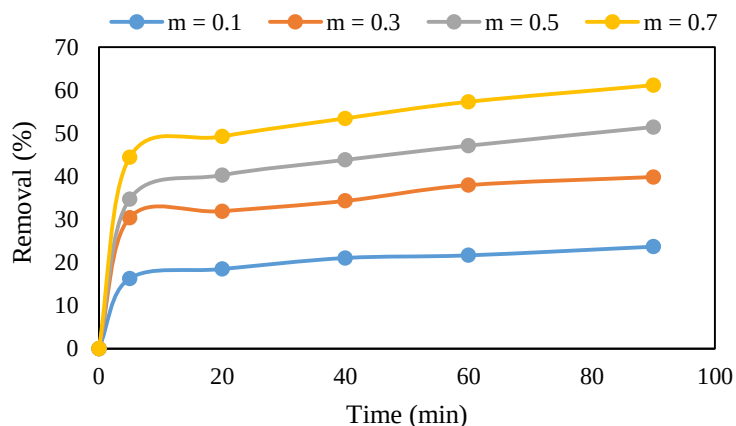
پارامتر بعدی که مورد بررسی قرار گرفت تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های

مورد نظر است. مقادیر ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ گرم در این مرحله مورد مطالعه قرار گرفتند. برای محاسبه

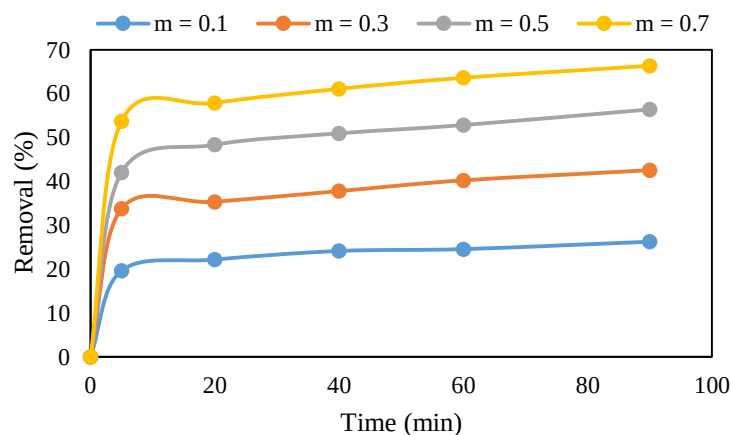
تاثیر مقدار جاذب غلظت محلول مانند مرحله قبل ثابت و در pH ۷ آزمایش انجام شد. با توجه به نتایج

و شکل ۳-۱۳ هرچه مقدار جاذب افزایش پیدا کند میزان حذف آلاینده افزایش می‌یابد.

الف



ب.



شکل (۳-۱۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر مقدار جاذب بر حذف آلاینده رنگی MB (ب).

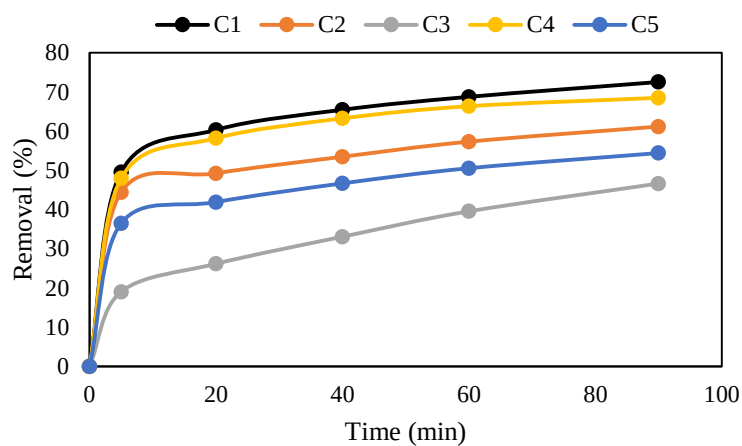
۳-۳-۶-۳- تاثیر غلظت رنگزا بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی

برای بررسی تاثیر غلظت آلاینده، غلظت‌های مختلف از هر رنگزا با هم مخلوط شده و مورد بررسی قرار گرفتند. در جدول ۲-۳ غلظت‌هایی که از آن‌ها استفاده شده، آورده شده است. pH محلول ۷ و از مقدار جاذب ۰/۷ گرم برای بررسی غلظت در دمای محیط استفاده شد. با توجه به شکل ۳-۱۴ این نتیجه حاصل شد که با کم کردن غلظت رنگزا درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد.

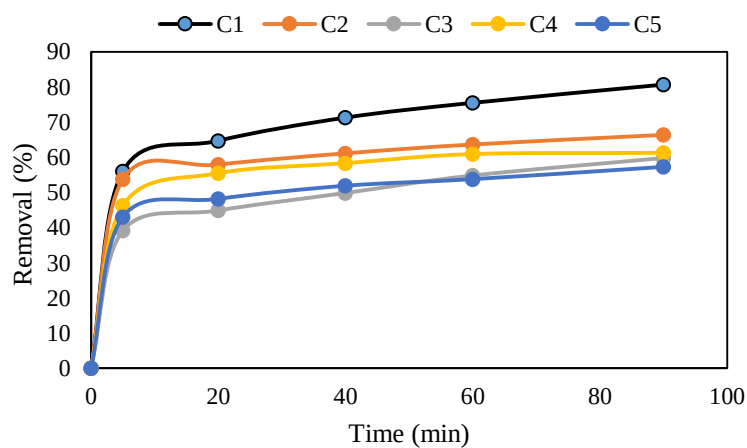
جدول (۳-۲): غلظت‌های استفاده شده برای بررسی تاثیر غلظت رنگزا

C1	C2	C3	C4	C5
5MB+5CV	10MB+10CV	5MB+15CV	15MB+5CV	15MB+15CV

الف



ب

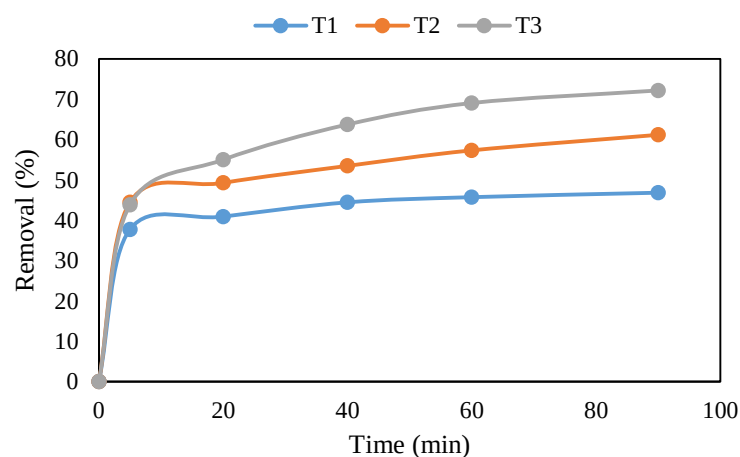


شکل (۳-۱۴): تاثیر غلظت رنگزا بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر غلظت رنگزا بر حذف آلاینده رنگی MB (ب).

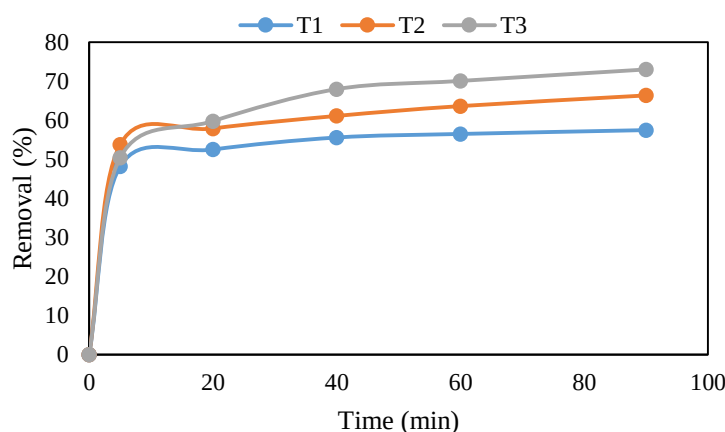
۳-۶-۴- تاثیر دما بر حذف آلاینده‌های رنگی MB و CV به صورت دوتایی

پارامتر آخری که مورد مطالعه قرار گرفت تاثیر دما است. مانند قبل سه دمای ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ درجه کلوین در غلظت ۱۰ ppm از هر رنگزا، مقدار جاذب ۰/۷ گرم و pH ۷ مورد بررسی قرار گرفتند. در حالت دوتایی هرچه دمای محلول افزایش پیدا کند مقدار درصد حذف هم افزایش می‌یابد. نتایج این آزمایش در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. درصد حذف رنگزای CV و MB در حالت دوتایی به ترتیب ۷۲/۵۲ و ۸۰/۶۷ درصد است.

الف



ب



شکل (۳-۱۵): تاثیر دما بر حذف آلاینده رنگی CV (الف)، تاثیر دما بر حذف آلاینده رنگی MB (ب).

۳-۶-۴- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

برای طراحی سیستم‌های جذب باید مدل‌های ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گیرند. به طور کلی، ایزوترم‌های جذب اطلاعات مهمی درباره‌ی استفاده بهینه از جاذب می‌دهد. اطلاعاتی همچون تمایل بین جاذب و جذب شونده، انرژی پیوند و ظرفیت جذب. برای بررسی ایزوترم‌های جذب، در اینجا از ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین استفاده شده است (Seifpanahi Shabani et al., 2013).

ایزوترم لانگمویر شرایط تک لایه‌ای فرآیند جذب را مورد بررسی قرار می‌دهد. طبق فرضیه مدل لانگمویر فرآیند جذب بر روی جاذب در یک محیط همگن اتفاق می‌افتد. ولی در ایزوترم فروندلیچ عکس مدل لانگمویر، فرآیند جذب بر روی جاذب در یک محیط ناهمگن اتفاق می‌افتد (Hai et al., 2015).

در ایزوترم تمکین اثر متقابل جاذب و ماده جذب شونده توسط یک فاکتور مشخص مورد بررسی قرار می‌گیرد (Shah et al., 2015). معادلات مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۳-۳ نشان داده شده است.

جدول (۳-۳): معادلات مدل‌های ایزوترم

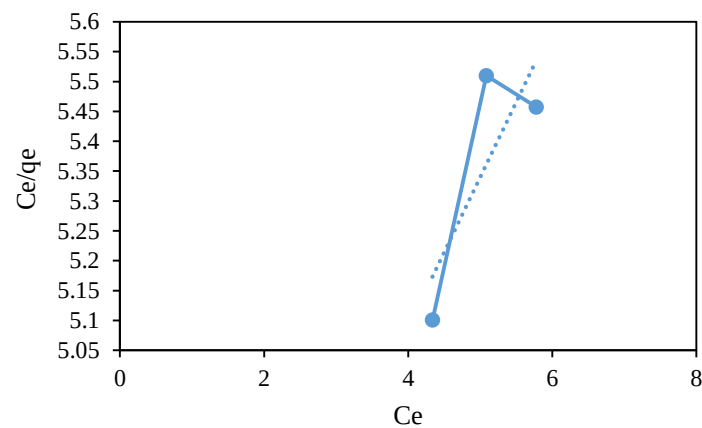
ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	q_e vs. $\ln C_e$

در جدول ۳-۳ در معادله ایزوترم لانگمویر، q_e مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل، q_m سطح اشغال شده توسط یک لایه از جذب شونده و نشان دهنده بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g)، K_L نشان دهنده شدت جذب (L/mg) و C_e نشان دهنده غلظت تعادلی محلول است (mg/L). در معادله

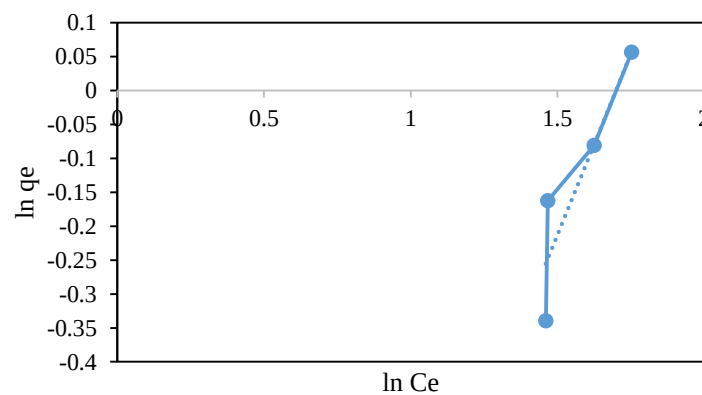
فروندلیچ K_F نشان دهنده ظرفیت جذب و n نشان دهنده شدت جذب است. هر دو پارامتر ثابت‌هایی هستند که در فرآیند جذب تاثیر می‌گذارند و بدون بعد هستند. در ایزوترم تمکین R ثابت جهانی گازها و برابر 8.314 J/Mol K ، ثابت تعادلی پیوندی (L/mg) ، b ثابت ایزوترم تمکین و مربوط به گرمای فرآیند جذب (J/Mol) و T دمای مطلق بر حسب کلوین است.

در شکل ۳-۱۶ نمودارهای مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی کریستال ویولت و متیلن بلو آورده شده است. جدول ۳-۴ ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین را نشان می‌دهد.

الف

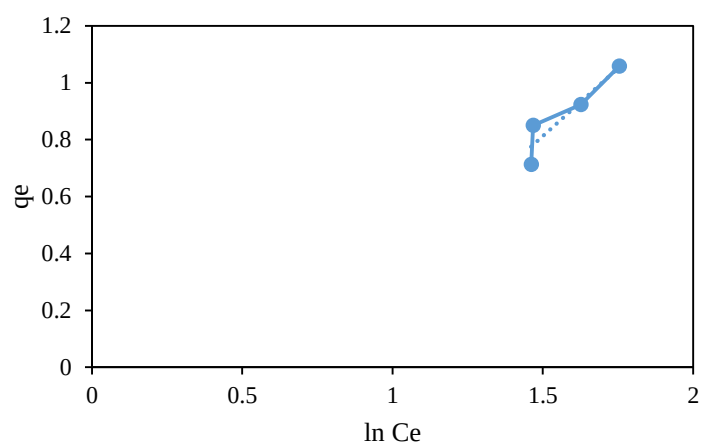


ب

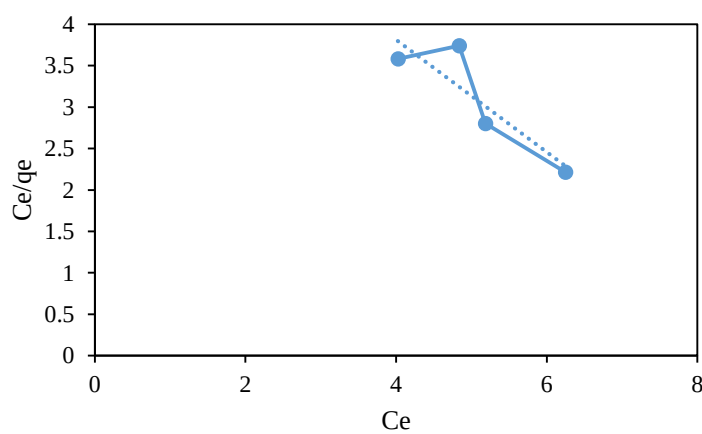


ادامه شکل ۳-۱۶.

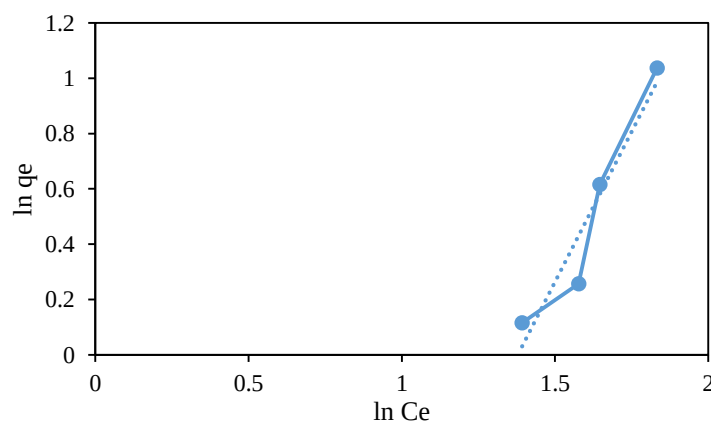
ج

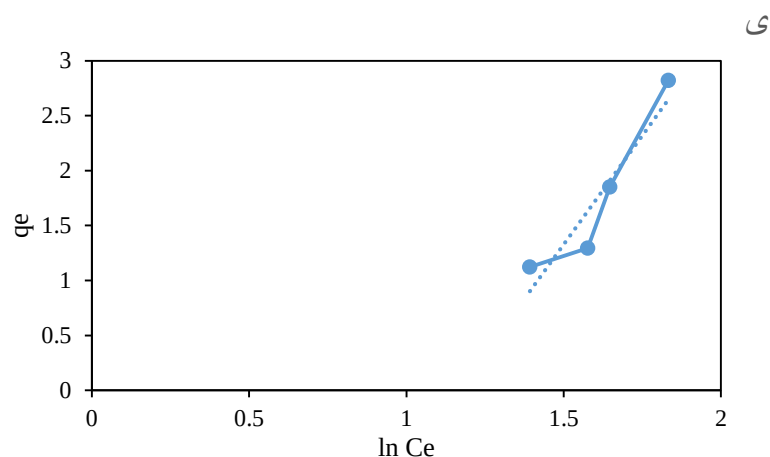


د



ه





شکل (۳-۱۶): مدل لانگمویر CV (الف)، مدل فروندلیچ CV (ب)، مدل تمکین CV (ج)، مدل لانگمویر MB (د)، مدل فروندلیچ MB (ه)، مدل تمکین MB (ی).

همچنین در حالت دوتایی دو رنگزای متیلن بلو و کریستال ویولت ضرایب مربوط به مدل‌های ایزوترم مانند حالت تکی محاسبه شد و ضرایب مربوطه در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول (۳-۴): ضرایب مربوط به مدل‌های ایزوترم

رنگزا				ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم
CV+MB		MB	CV		لانگمویر
CV	MB				
۴/۳۹۱	۸/۵۲۵	۱/۴۷۴	۳/۹۷۷۷	q _m	
۰/۰۲۷	۰/۰۱۹	۰/۱۰۴	۰/۰۶۱۵	K _L	
۰/۶۵۱۹	۰/۳۱۳۹	۰/۷۷۴	۰/۶۶۱۳	R ²	
۱۶/۵۹۹	۸/۲۴۳	۱۹/۸۵۶	۶/۱۵۳۳	K _F	فروندلیچ
۰/۶۸۵	۰/۸۰۳	۲/۱۶۸۵	۰/۹۳۵۴	n	
۰/۹۲۹۳	۰/۹۰۰۶	۰/۹۱۸۷	۰/۸۲۴	R ²	
۳/۲۳۶۸	۳/۰۲۳۷	۳/۲۰۵	۰/۹۵۲۲	b	تمکین
۵/۶۶۳	۴/۶۶۵	۳/۹۶۳	۱/۹۰۹۰	K _T	
۰/۸۵۵۳	۰/۸۱۶۵	۰/۸۸۷۲	۰/۸۵۹۲	R ²	

با توجه به شکل ۳-۱۶ و جدول ضرایب ۳-۳ و با استفاده از مقادیر ضریب همبستگی (R^2) هر یک از مدل‌ها این نتیجه حاصل شد که فرآیند جذب رنگزای کریستال ویولت توسط نانوجاذب گرافیت

از ایزوترم تمکین پیروی می کند. همچنین فرآیند جذب رنگزای متیلن بلو از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می کند. در حالت دوتایی مدل فروندلیچ فرآیند جذب را توجیه می کند.

۳-۶-۵- سینتیک جذب سطحی آلاینده های رنگی

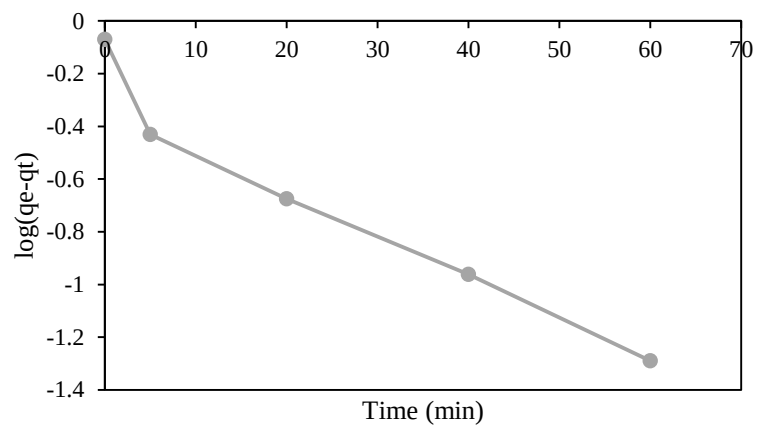
برای بررسی مکانیزم جذب و سرعت واکنش جذب از مدل های سینتیکی استفاده می شود. در این تحقیق به منظور مطالعه چگونگی فرآیند جذب سطحی آلاینده های رنگی متیلن بلو، کریستال ویولت و حالت دوتایی آن ها، سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به ضرایب همبستگی مشخص شد که هر فرآیند از کدام مدل سینتیکی تبعیت می کند. جدول ۳-۵ معادلات مربوط به مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای را نشان می دهد (Seifpanahi Shabani et al., 2013).

جدول (۳-۵): معادلات مربوط به مدل های سینتیکی

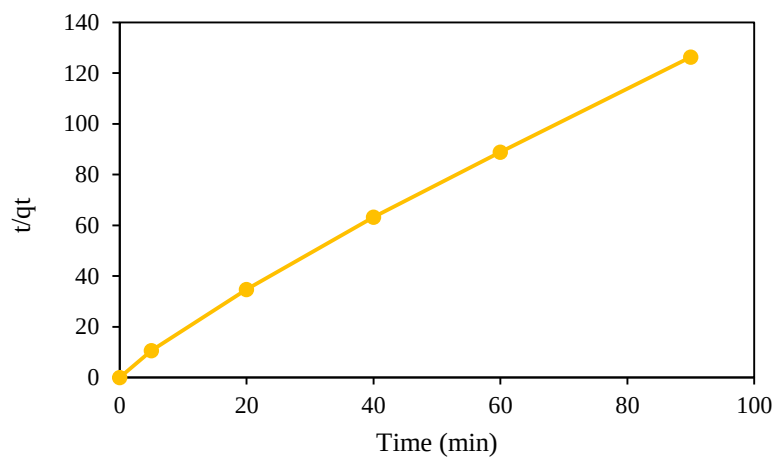
مدل سینتیکی	معادله	شکل خطی	نمودار
شبه مرتبه اول	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ vs. } t$
شبه مرتبه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs. } t$
نفوذ درون ذره ای	$q_t = \frac{K_i}{m} t^{0.5}$	$q_t = \frac{K_i}{m} t^{0.5}$	$q_t \text{ vs. } t^{0.5}$

در جدول ۳-۵ q_e و q_t به ترتیب مقادیر جذب شده مولکول های رنگزا بر روی جاذب در زمان t و زمان تعادل بر حسب mg/g ، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت نسبی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بر حسب min^{-1} و $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ، m جرم جاذب بر حسب گرم و k_i نرخ نفوذ درون ذره ای بر حسب $\text{mg}/(\text{s}^{1/2})$ است. در شکل ۳-۱۷ نمودارهای مربوط به سه مدل سینتیکی در رابطه با فرآیند جذب آلاینده های رنگی متیلن بلو و کریستال ویولت نمایش داده شده است. ضرایب مربوطه در جدول ۳-۶ آورده شده است.

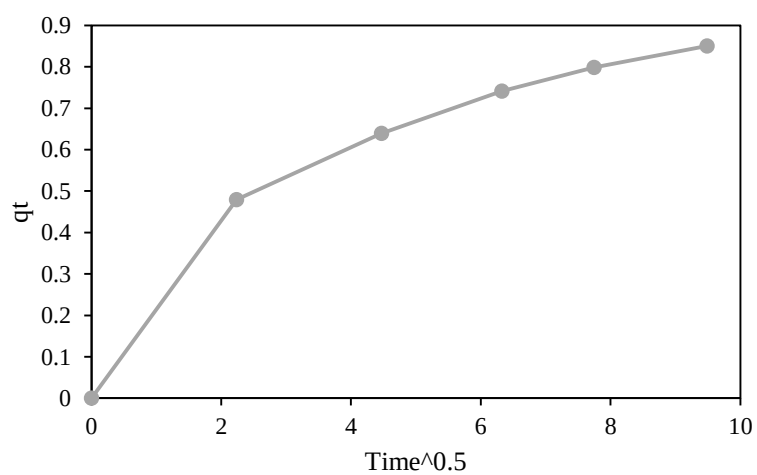
الف



ب.

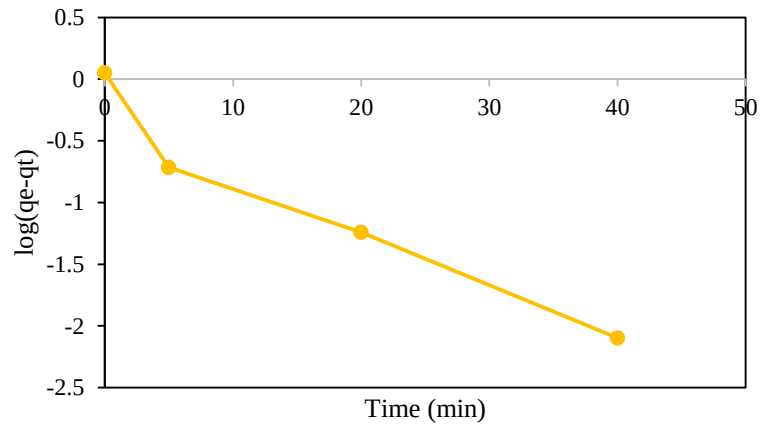


ج

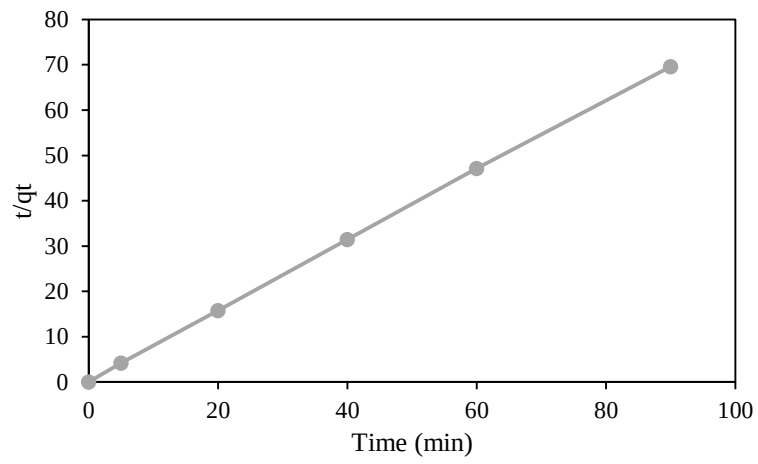


ادامه شکل ۳-۱۷.

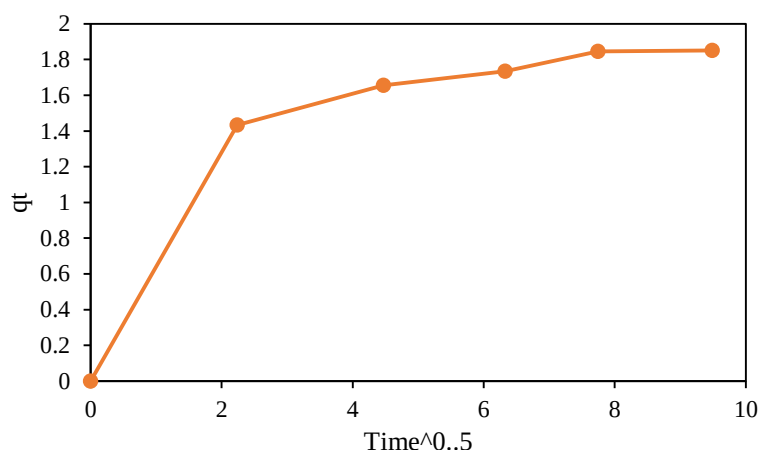
د



ه



ی



شکل (۳-۱۷): سینتیک شبه مرتبه اول CV (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم CV (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای CV (ج)، سینتیک شبه مرتبه اول MB (د)، سینتیک شبه مرتبه دوم MB (ه)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای MB (ی).

جدول (۳-۶): ضرایب مربوط به مدل‌های سینتیکی

رنگزا				ثابت سینتیک	مدل سینتیکی
CV+MB		MB	CV		شبه مرتبه اول
CV	MB				
۱/۰۵۳	۱/۳۲	۱/۲۳۴	۱/۲۵۵۴	q _e	
۰/۰۱۴۸	۰/۰۱۶۹	۰/۰۴۸۸	۰/۰۱۸۳	K ₁	
۰/۸۳۶۳	۰/۷۸۵۶	۰/۹۴۱۷	۰/۹۴۸۹	R ²	
۱/۳۱۴	۱/۴۲۴	۱/۲۹۲	۰/۷۱۸۵	q _e	شبه مرتبه دوم
۰/۲۶۸	۰/۴۰۷	۲/۰۳۹	۰/۴۷۳۶	K ₂	
۰/۹۹۴۹	۰/۹۹۸۱	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۵۹	R ²	
۰/۱۴۰۴	۰/۳۵۲۳	۱/۸۵۱	۰/۸۵۰۲	q _e	نفوذ درون ذره-ای
۱/۵۴۵	۳/۹۴۸	۰/۱۶۷۷	۰/۰۸۳	K _i	
۰/۷۸۳۳	۰/۷۱۱۷	۰/۶۹۱۴	۰/۸۶۴۱	R ²	

با توجه به شکل ۳-۱۷ و جدول ۳-۶ که نشان دهنده مدل‌های سینتیکی مربوط به فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی است، این نتیجه حاصل شد که هر دو فرآیند جذب سطحی رنگزای کریستال ویولت و متیلن بلو بر روی جاذب نانوذرات گرافیت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. در

حالت دوتایی حذف آلاینده‌های رنگی مانند حالت تکی محاسبات مربوط به سینتیک انجام شد و ضرایب مربوطه محاسبه شد، که با توجه به نتایج فرآیند جذب در حالت دوتایی هم مانند تکی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. ضرایب همبستگی نشان دهنده این امر است. که برای هر دو فرآیند بیشترین ضریب همبستگی مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می‌باشد.

۳-۶-۶- ترمودینامیک جذب سطحی آلاینده‌های رنگی

مقادیر جذب رنگزای کریستال ویولت و متیلن بلو و حالت دوتایی این رنگزا بر روی جاذب نانوذرات گرافیت که در دماهای ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ درجه کلوین بدست آمده است به وسیله روابط ترمودینامیکی زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند. در این قسمت تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

$$K_d = \frac{a}{1-a} \quad (۲-۳)$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (۳-۳)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۴-۳)$$

ΔS و ΔH به ترتیب آنتروپی و آنتالپی بر حسب kJ/mol K و kJ/mol ، R ثابت جهانی گازها برابر

۸/۳۱۴ بر حسب J/mol K ، T دمای مطلق بر حسب کلوین، a درصد حذف و K_d ثابت تعادل است.

جدول ۷-۳ نشان دهنده محاسبات مربوط به ترمودینامیک فرآیند است.

جدول (۷-۳): نتایج مربوط به ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی

ΔG			ΔS	ΔH	رنگزا	
۳۰۳	۲۹۳	۲۸۳				
۶۲۷/۳۴۳۶	۸۸۱/۵۷۷۴	۱۱۳۵/۸۱۱۲۹	۲۵/۴۲۳۳	۸۳۳۰/۶۲۸	MB	
-۴۶۲۶۵/۰۳۰۵۳	-۴۵۴۷۱/۴۹۲۴۹	-۴۴۶۷۷/۹۶۴۴۵	۷۹/۳۵۳۸	-۲۲۲۲۰/۸۲۷۸	CV	
-۷۹۴۳۷/۲۸۵۲۷	-۷۸۰۸۶/۵۰۹۶۹	-۷۶۷۳۵/۷۳۴۱۱	۱۳۵/۰۷۷۵	-۳۸۵۰۸/۷۸۵۲	CV	CV+MB
-۵۲۰۸۱/۵۳۱۵۴	-۵۱۱۸۰/۳۷۷۰۸	-۵۰۲۷۹/۲۲۲۶۲	۹۰/۱۱۵۴	-۲۴۷۷۶/۵۵۱۴	MB	

در جدول ۷-۳ مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده خودبخودی بودن و مقادیر مثبت آن نشان دهنده غیر خودبخودی بودن است. مقدار مثبت آنتالپی گرماگیر و مقدار منفی آن گرمازا بودن فرآیند را نشان می‌دهند. مقادیر آنتروپی نشان دهنده مقدار بی‌نظمی واکنش است. مقدار آنتروپی واکنش تاثیر زیادی دارد و می‌تواند بر مقدار آنتالپی غلبه کند. افزایش دما تاثیر مقدار آنتروپی را افزایش می‌دهد و عامل بی‌نظمی را موثرتر می‌کند. وقتی مقادیر آنتروپی زیاد است بی‌نظمی افزایش می‌یابد. به همین دلیل ممکن است واکنش خلاف با نتایج بدست آمده عمل کند.

۳-۶-۷- جذب سطحی آلاینده فلزی سرب

برای انجام آزمایش حذف آلاینده سرب، در ابتدا میبایست یک محلول مادر از این فلز با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شود. با توجه به نمک فلز مذکور ($Pb(NO_3)_2$)، مقدار ۱/۵۹۸ گرم از این نمک با ۱۰۰۰ میلی‌گرم آب مقطر حل شد و در مراحل بعدی آزمایش از این محلول به صورت نسبی غلظت‌های مختلف تهیه و مورد بررسی قرار گرفت.

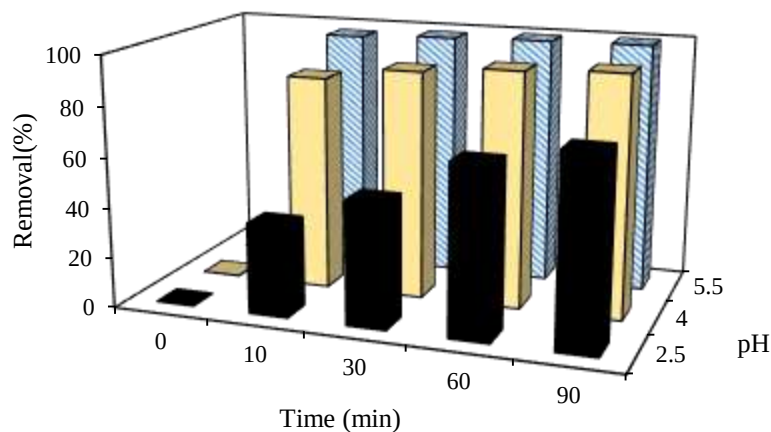
تمامی آزمایش‌های جذب سطحی فلز سرب در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، غلظت محلول ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۶ گرم انجام شد. برای حذف فلز سرب ۴ پارامتر pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌گیری در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام شد. سپس توسط سانتریفیوژ در مدت زمان ۶ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm، سانتریفیوژ شد. برای بدست آوردن غلظت

نهایی سرب از دستگاه جذب اتمی استفاده شد. در نهایت برای محاسبه درصد حذف از فرمول ۱-۳ استفاده شده است.

۳-۶-۷-۱- بررسی تاثیر pH

در فرآیند جذب سطحی آلاینده‌ای فلزی pH نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. به این صورت که در pH های مختلف یون سرب به صورت‌های مختلفی در محلول ظاهر می‌شود. به همین علت pH نقش مهمی دارد. برای فلز سرب pH محلول باید در محدوده ۲ تا ۶ باشد. زیرا در pH های بالاتر از ۶ سرب موجود در محلول رسوب می‌کند.

در این مرحله pH های ۲/۵، ۴ و ۵/۵ مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که گفته شد آزمایش‌ها در حجم ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار جاذب ۰/۶ گرم، غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در دمای محیط انجام شد. با توجه به نتایج آزمایش و شکل ۳-۱۸ این نتیجه حاصل شد که مقدار pH بهینه در فرآیند جذب سطحی سرب ۵/۵ است. که در این مقدار بیشترین درصد حذف صورت گرفته است.



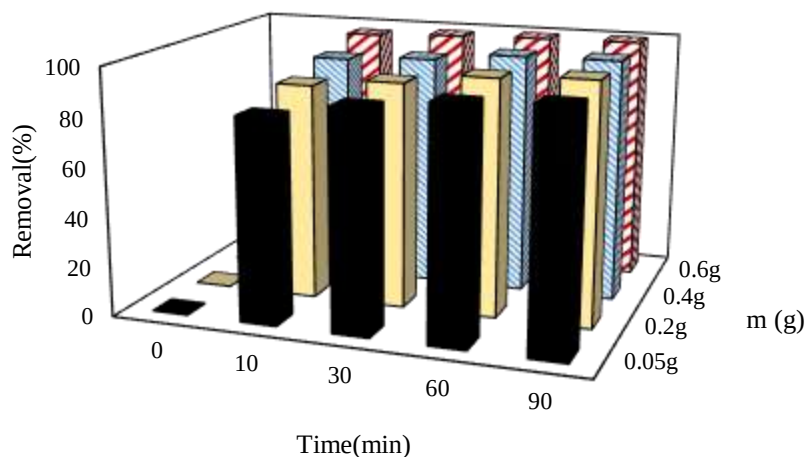
شکل (۳-۱۸): تاثیر pH بر حذف سرب.

همانطور که در شکل ۳-۱۸ مشخص است بیشترین درصد حذف در pH ۵/۵ صورت گرفته است. تغییر بار سطحی جاذب از مثبت به منفی دلیل افزایش درصد حذف با توجه به افزایش pH است. به

این صورت که بار سطحی جاذب گرافیت در pH ۵/۵ منفی، و بار سطحی یون سرب در این pH مثبت است.

۳-۶-۷-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب

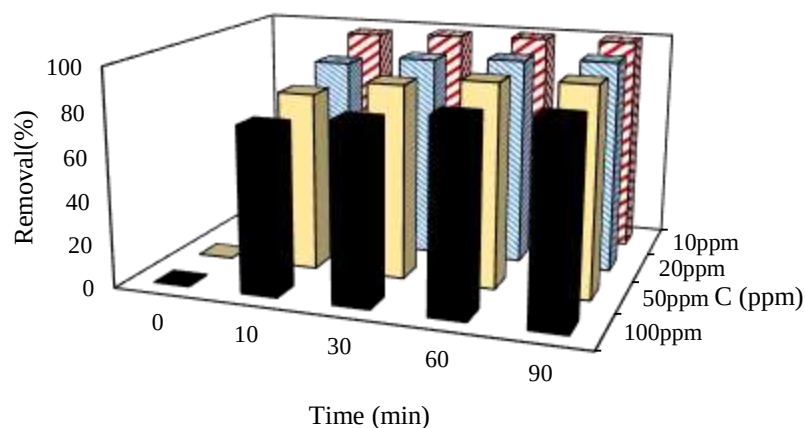
برای بررسی مقدار جاذب یک محلول در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH ۵/۵ تهیه شد. سپس مقادیر ۰/۵، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ گرم از جاذب برای بررسی این پارامتر استفاده شد. اختلاف این مقادیر از جاذب در حذف سرب کم است. همانطور که در شکل ۳-۱۹ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب مقدار درصد حذف افزایش می‌یابد و بیشترین درصد حذف در ۰/۶ گرم جاذب صورت گرفته است.



شکل (۳-۱۹): تاثیر مقدار جاذب بر حذف سرب.

۳-۶-۷-۳- بررسی تاثیر غلظت آلاینده سرب

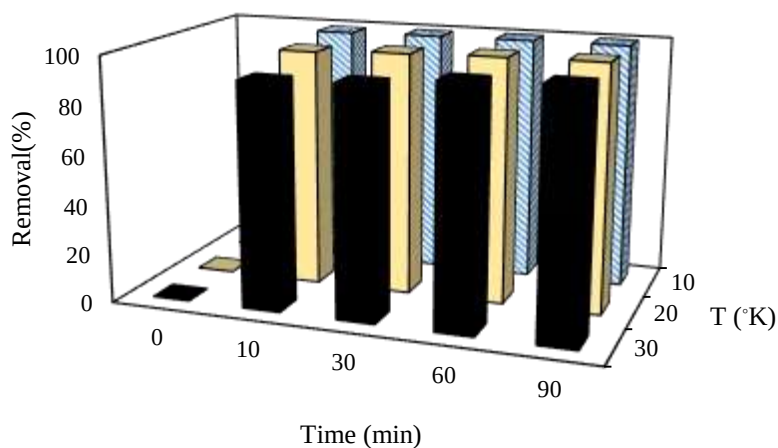
تاثیر پارامتر غلظت بر فرآیند جذب سطحی آلاینده سرب در دمای محیط، مقدار جاذب ۰/۶ گرم و pH ۵/۵ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی این پارامتر مقادیر غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و آزمایش شدند. با توجه به شکل ۳-۲۰ هرچه غلظت کاهش یابد درصد حذف افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت نسبت آلاینده به جاذب افزایش می‌یابد و باعث کاهش راندمان جذب می‌شود.



شکل (۳-۲۰): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف سرب.

۳-۶-۷-۴- بررسی تاثیر دما

تاثیر دما در روند جذب سرب با استفاده از ۰/۶ گرم جاذب، در pH ۵/۵ و غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در دماهای ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ درجه کلوین بررسی شده است. شکل ۳-۲۱ درصد جذب آلاینده سرب را در ۹۰ دقیقه نشان می دهد. با توجه به نتایج کاهش دمای محلول باعث افزایش راندمان جذب می شود. در نهایت دمای بهینه جذب ۲۸۳ درجه کلوین و بیشترین درصد حذف یون سرب ۹۹/۹۶ درصد بدست آمد.



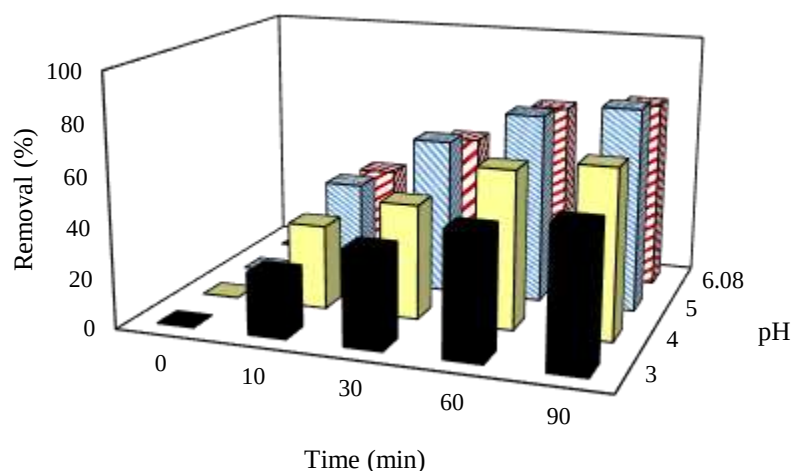
شکل (۳-۲۱): تاثیر دما بر حذف سرب.

۳-۶-۸- جذب سطحی آلاینده فلزی کبالت

برای فرآیند جذب کبالت مانند سرب آزمایش‌ها انجام شد. پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش در دمای محیط، با ۰/۲ گرم جاذب و غلظت اولیه ppm ۲۰ شروع شد. سپس تمام مراحل مانند آزمایش فلز سرب انجام شد و در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه نمونه گیری شد.

۳-۶-۸-۱- بررسی تاثیر pH

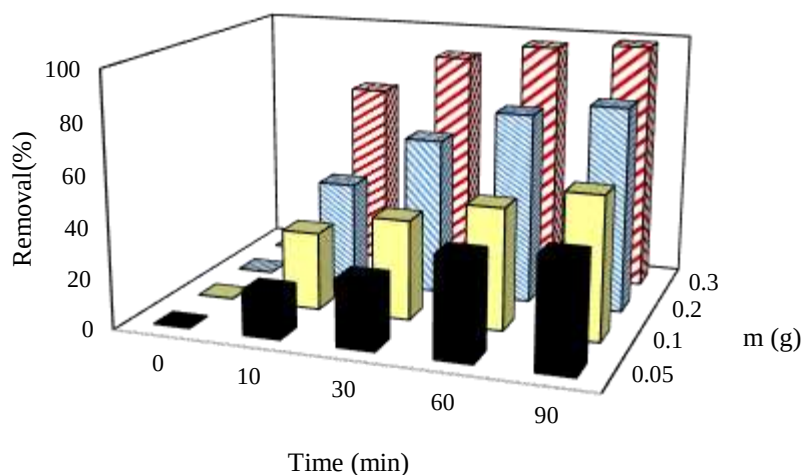
همانطور که پیش‌تر گفته شد pH یک پارامتر مهم در بحث جذب سطحی است. برای بررسی این پارامتر با شرایطی که در بالا گفته شد، با ۰/۲ گرم جاذب و غلظت ppm ۲۰ آزمایش انجام شد. مقادیر pH ۳، ۴، ۵ و ۶/۰۸ مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمایش در شکل ۳-۲۲ آورده شده است. با توجه به نتایج بیشترین درصد حذف در pH ۵ صورت گرفته است.



شکل (۳-۲۲): تاثیر pH بر حذف کبالت.

۳-۶-۸-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب

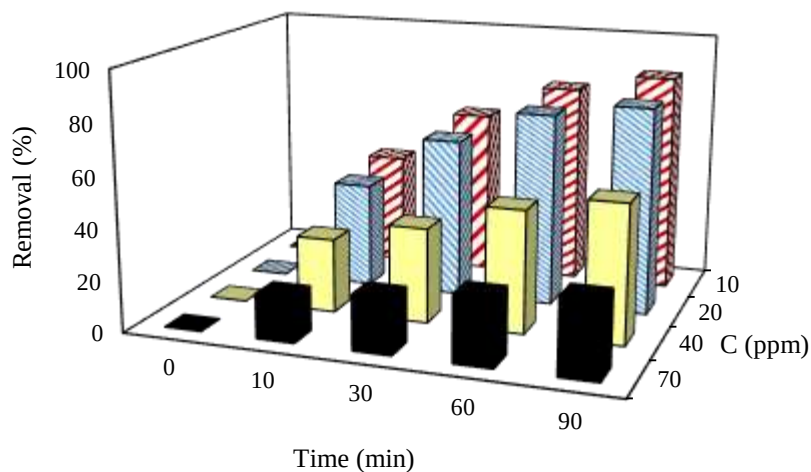
برای بررسی مقدار جاذب در pH ۵ و غلظت ppm ۲۰، مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم برای بررسی پارامتر مقدار جاذب مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار جاذب درصد حذف آلاینده نیز افزایش می‌یابد.



شکل (۳-۲۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف کبالت.

۳-۸-۶-۳- بررسی تاثیر غلظت آلاینده کبالت

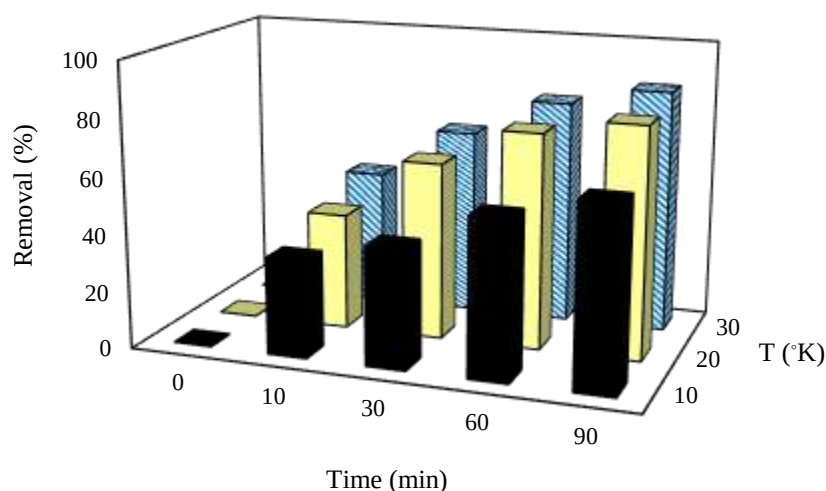
تاثیر پارامتر غلظت بر فرآیند جذب سطحی آلاینده کبالت در دمای محیط، مقدار جاذب ۰/۲ گرم و pH ۵ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی این پارامتر مقادیر غلظت ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۷۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و آزمایش شدند. با توجه به شکل ۳-۲۴ هرچه غلظت کاهش یابد درصد حذف افزایش می یابد. زیرا با افزایش غلظت نسبت آلاینده به جاذب افزایش می یابد.



شکل (۳-۲۴): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف کبالت.

۳-۶-۸-۴- بررسی تاثیر دما

تاثیر پارامتر دما در روند جذب کبالت با استفاده از ۰/۲ گرم جاذب، در pH ۵ و غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در دماهای ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ درجه کلوین بررسی شده است. شکل ۳-۲۵ درصد جذب آلاینده کبالت را نشان می دهد. با توجه به نتایج با افزایش دمای محلول، راندمان جذب افزایش می یابد. در نهایت با توجه به نتایج بیشترین درصد حذف یون کبالت در حالت بهینه ۹۸/۶ درصد است.



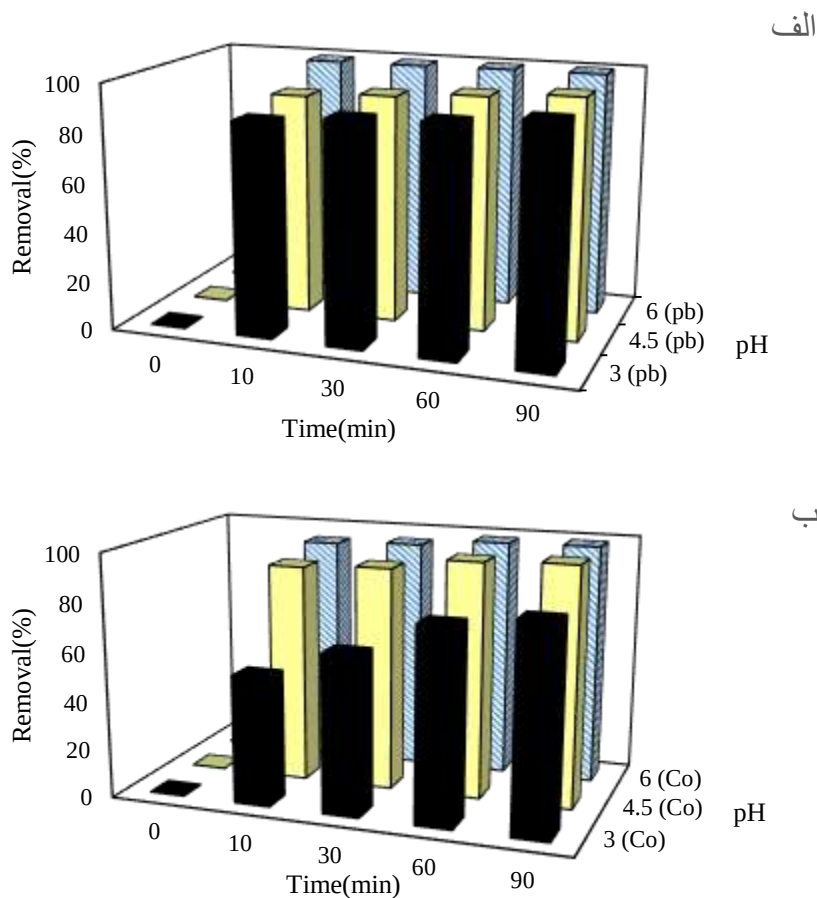
شکل (۳-۲۵): تاثیر دما بر حذف کبالت

۳-۶-۹- جذب سطحی آلاینده های فلزی سرب و کبالت به صورت دوتایی

همانند حالت دوتایی رنگزاها، در این مرحله از آزمایش دو یون فلزی کبالت و سرب را با هم مخلوط کرده و فرایند جذب سطحی توسط نانوجاذب گرافیت مورد مطالعه قرار می گیرد. برای حالت دوتایی مانند حالت تکی چهار پارامتر pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار داده شده است. برای انجام آزمایش از هر فلز یک محلول ۲۰ ppm در حجم ۱۰۰ CC تهیه شد. سپس نصف حجم هر کدام جدا شده و با هم مخلوط شدند. آزمایش در ابتدا با ۰/۳ گرم جاذب و در دمای محیط انجام شد. نمونه گیری از محلول در زمان های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام شد و پس از سانتریفیوژ کردن، غلظت نمونه توسط دستگاه جذب اتمی برای هر فلز به صورت جداگانه بدست آمد. درصد حذف آلاینده توسط فرمول ۳-۱ محاسبه شده است.

۳-۶-۹-۱- بررسی تاثیر pH

پارامتر اول که مورد بررسی قرار گرفته است pH محلول است. pH در مقادیر ۳، ۴/۵ و ۶ مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جاذب مورد استفاده در این مرحله ۰/۳ گرم و در دمای محیط آزمایش انجام شده است. با توجه به شکل ۳-۲۶ این نتیجه حاصل شد که بیشترین راندمان جذب برای هر دو فلز در pH ۶ است.



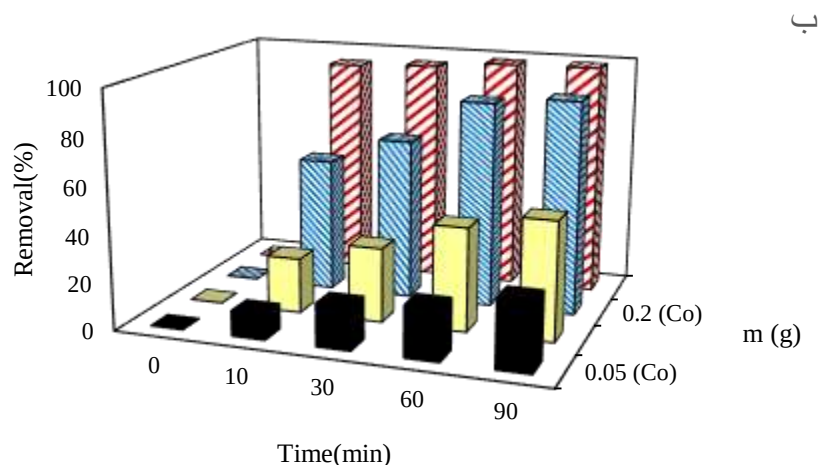
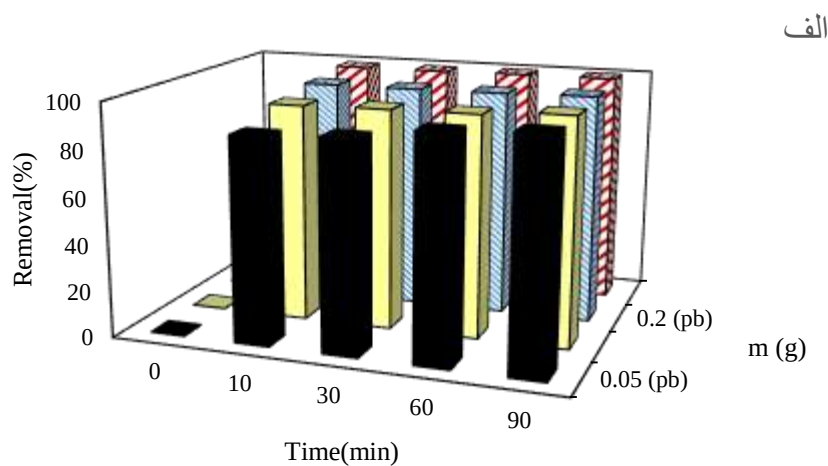
شکل (۳-۲۶): تاثیر pH بر حذف سرب (الف)، تاثیر pH بر حذف کبالت (ب).

۳-۶-۹-۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب

برای بررسی روند جذب آلاینده‌های فلزی به صورت دوتایی پارامتر مقدار جاذب در مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم مورد مطالعه قرار گرفته است. غلظت آلاینده مانند حالت قبل و در pH ۶ آزمایش

انجام شده است. همانطور که انتظار می‌رود با افزایش مقدار جاذب درصد حذف هم افزایش یافته است.

نتایج این آزمایش در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۷): تاثیر مقدار جاذب بر حذف سرب (الف)، تاثیر مقدار جاذب بر حذف کبالت (ب).

۳-۹-۶-۳- بررسی تاثیر غلظت آلاینده کبالت و سرب

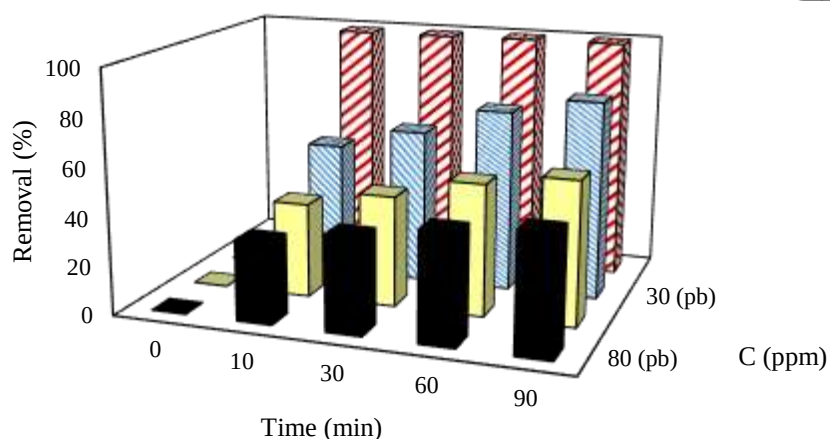
برای بررسی تاثیر غلظت آلاینده به صورت دوتایی از هر فلز محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۵۰

و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و به همان صورتی که گفته شده بود با هم مخلوط شدند. مقدار جاذب در

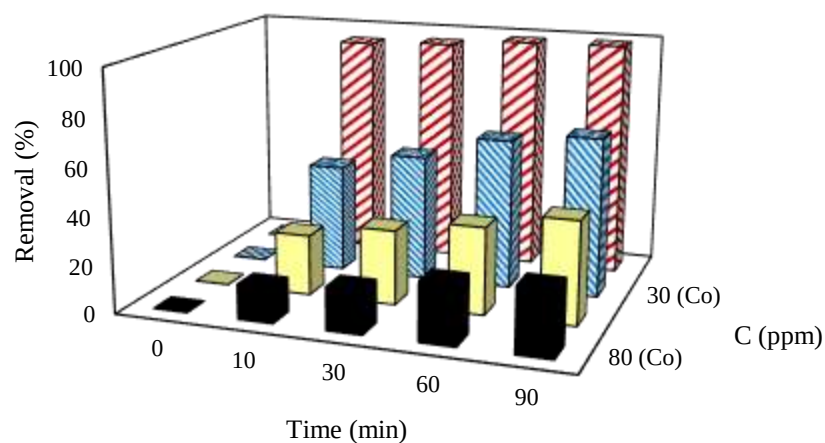
این مرحله ۰/۳ گرم و pH ۶ است. آزمایش در دمای محیط انجام شده است. با توجه به نتایج که در

شکل ۳-۲۸ آمده است، با افزایش غلظت راندمان جذب کاهش می‌یابد.

الف



ب

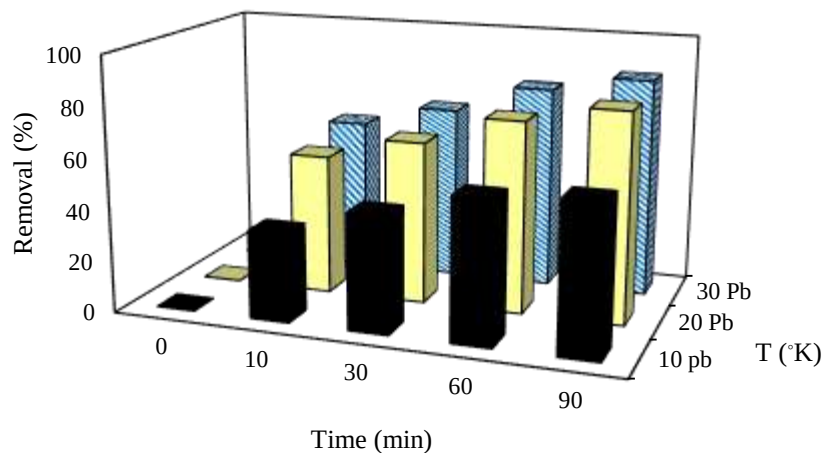


شکل (۳-۲۸): تاثیر غلظت آلاینده بر حذف سرب (الف)، تاثیر غلظت آلاینده بر حذف کبالت (ب).

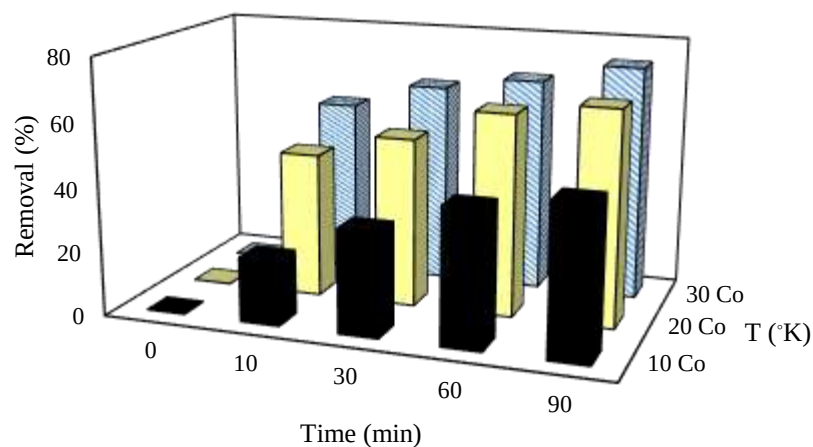
۳-۶-۹-۴- بررسی تاثیر دما

در مرحله آخر دمای محلول در مقادیر ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ درجه کلوین در غلظت ۲۰ از هر فلز، مقدار جاذب ۰/۳ گرم و pH ۶ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. با توجه به شکل ۳-۲۹ افزایش دما باعث افزایش درصد حذف شده است. بیشترین درصد حذف در حالت دوتایی برای سرب و کبالت به ترتیب ۹۹/۸۴ و ۹۸/۶۸ درصد به دست آمد.

الف



ب

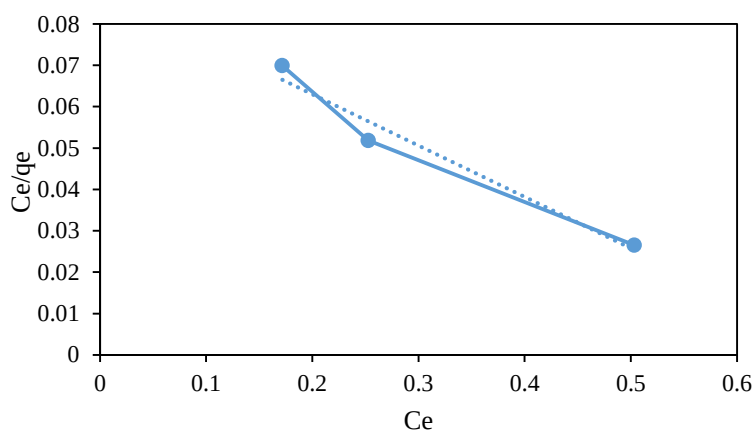


شکل (۳-۲۹): تاثیر دما بر حذف سرب (الف)، تاثیر دما بر حذف کبالت (ب).

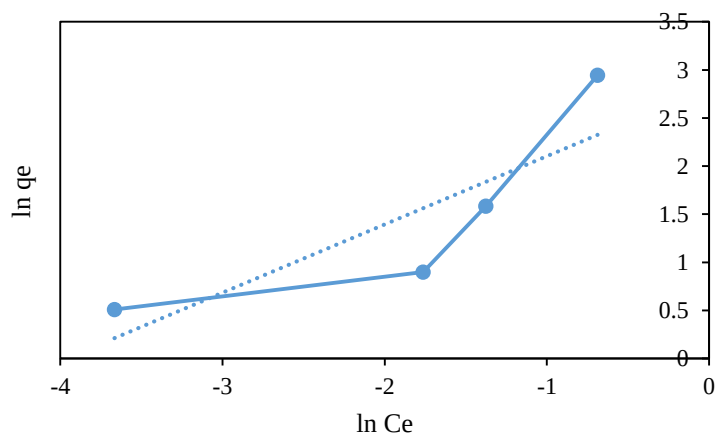
۳-۶-۱۰- ایزوترم جذب سطحی آلاینده‌های فلزی

پیش‌تر در بخش ۳-۶-۴ در مورد مدل‌های مختلف ایزوترم بحث شد. همچنین تمامی مدل‌های مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در همان بخش آورده شده است. در شکل ۳-۳۰ نمودارهای مربوط به این بخش در رابطه به سه مدل ایزوترم دو فلز سرب و کبالت به ترتیب آورده شده است. همین‌طور ضرایب مربوط به این بخش در جدول ۳-۸ نشان داده شده است.

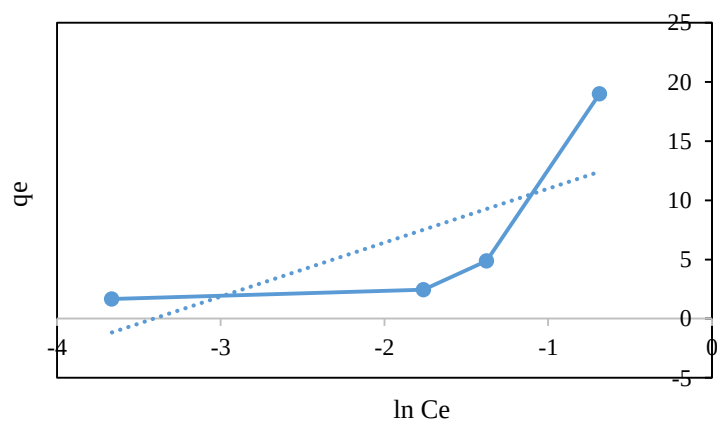
الف

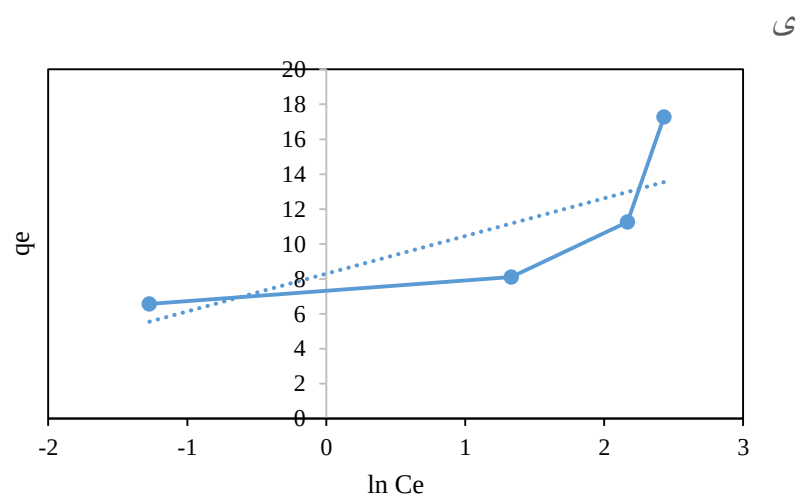
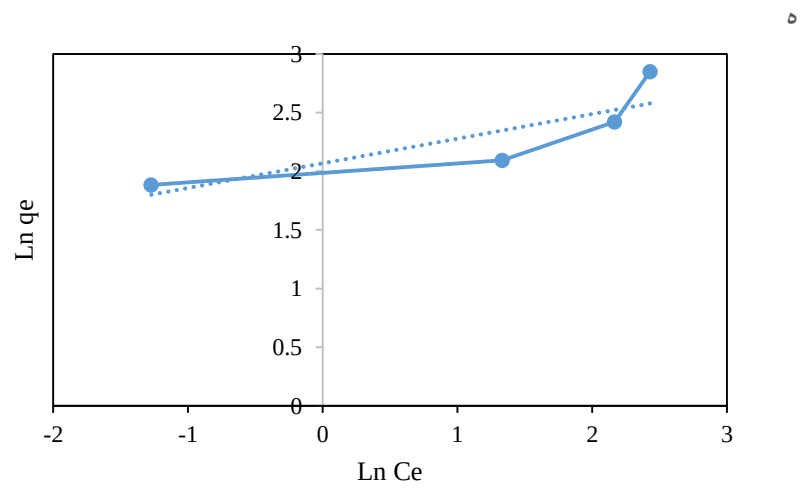
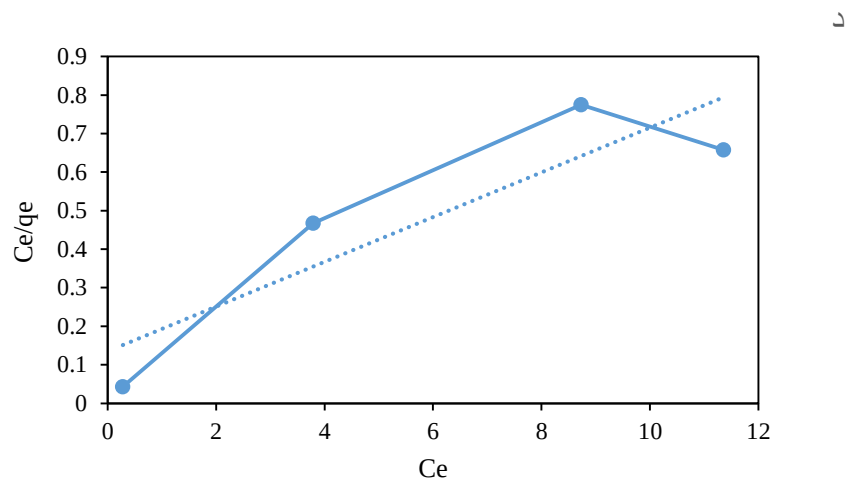


ب.



ج





شکل (۳-۳۰): مدل لانگمویر سرب (الف)، مدل فروندلیچ سرب (ب)، مدل تمکین سرب (ج)، مدل لانگمویر کبالت

(د)، مدل فروندلیچ کبالت (ه)، مدل تمکین کبالت (ی).

جدول (۳-۸): ضرایب مربوط به مدل‌های ایزوترم

فلز		ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم
کبالت	سرب		لانگمویر
۱۷/۲۱۱	۸/۰۷۱	Q_m	
۰/۴۳۱	۱/۴۱۲	K_L	
۰/۸۰۳۴	۰/۹۶۴	R^2	
۷/۹۰۵	۱۶/۶۶۶	K_F	فروندلیچ
۴/۷۶۴	۱/۴۰۸	n	
۰/۷۰۸۲	۰/۷۱۶۲	R^2	
۲/۱۶۰۴	۴/۵۵۶	b	تمکین
۴۶/۴۷۰	۳۰/۱۹۲	K_T	
۰/۵۹۴۲	۰/۵۱۲۸	R^2	

با توجه به مقادیر ضریب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی دو فلز سرب و کبالت از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند.

همین‌طور برای حالت دوتایی این دو فلز چون هر دو فلز مورد نظر از مدل لانگمویر تبعیت می‌کنند، فقط این مدل برای حالت دوتایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای بدست آوردن ضرایب مدل لانگمویر در اکسل از دستور LINEST استفاده می‌شود. نتایج بدست آمده در جدول ۳-۹ نشان داده شده است.

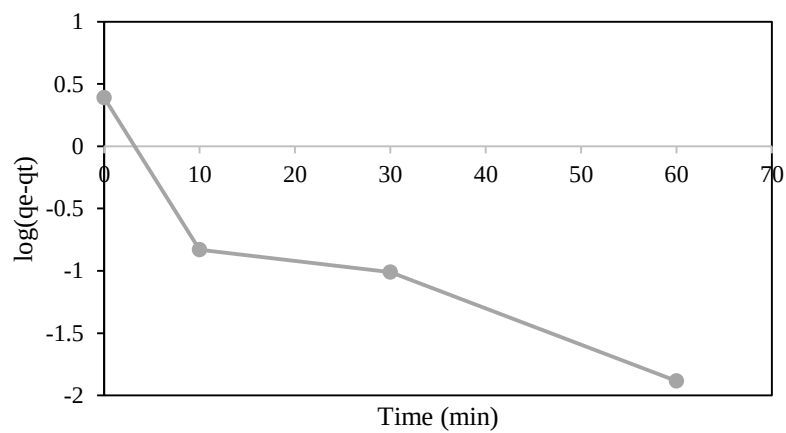
جدول (۳-۹): ضرایب مربوط به مدل لانگمویر در حالت دوتایی آلاینده‌های فلزی

$R^2(Pb)$	$Q_0(Pb)$	$K(Pb)$
۰/۹۵۴۱۸	۰/۶۵۸	۰/۱۱۴۸
$R^2(Co)$	$Q_0(Co)$	$K(Co)$
۰/۷۹۳۷۷	۱۷/۸۳۸۰	۰/۰۴۷۴

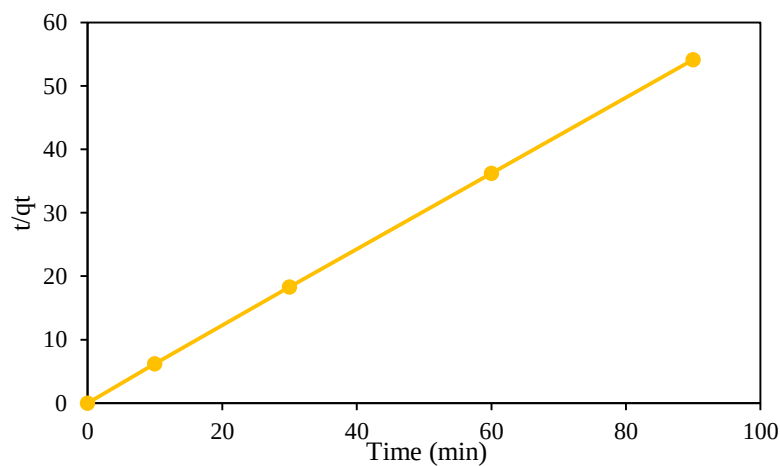
۳-۶-۱۱- سینتیک جذب سطحی آلاینده‌های فلزی

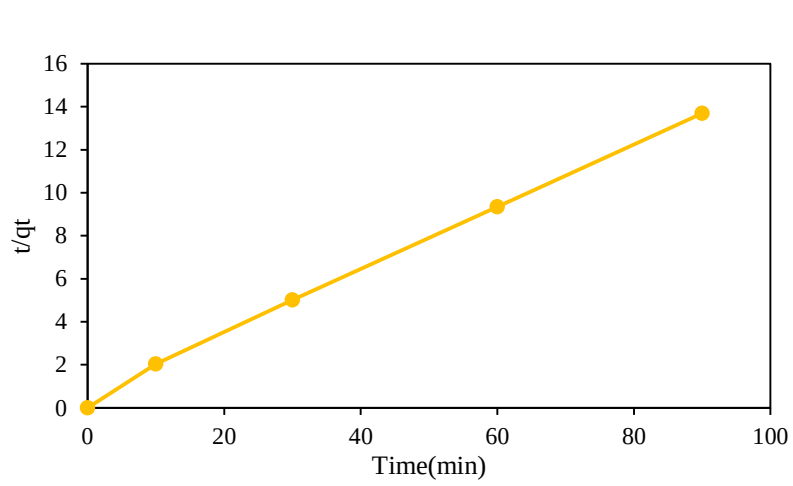
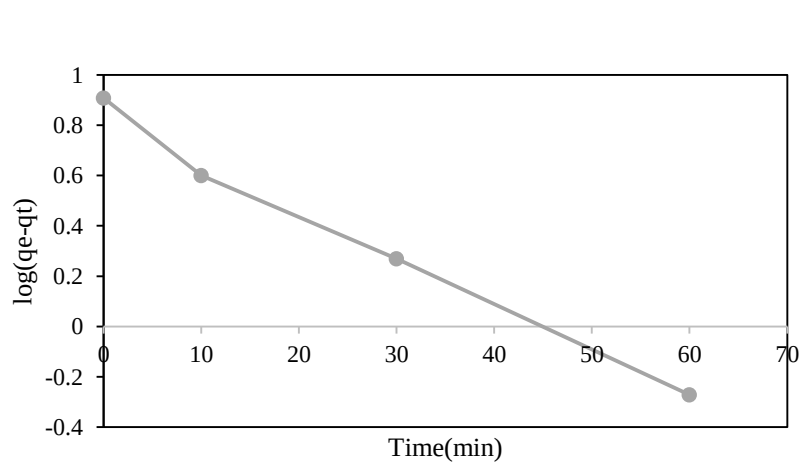
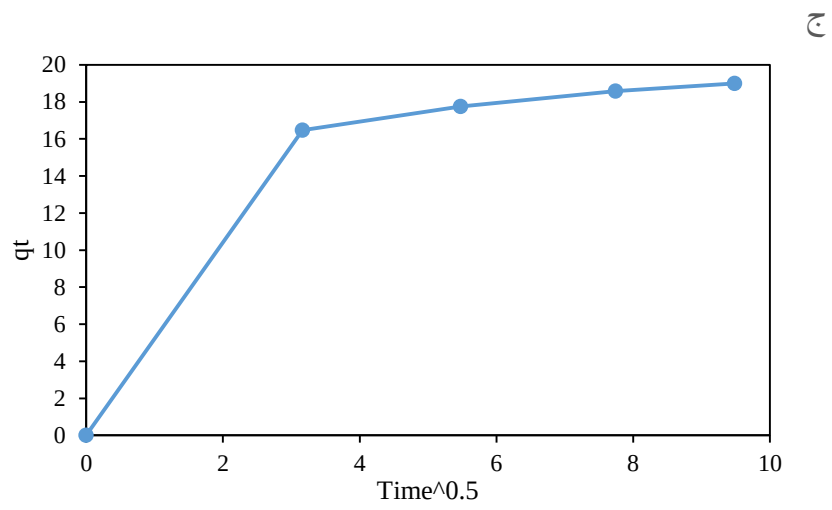
فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت توسط مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای به منظور بررسی سرعت واکنش جذب، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. ضرایب مربوط به مدل‌های سینتیکی محاسبه شده و در جدول ۳-۱۰ آورده شده است.

الف

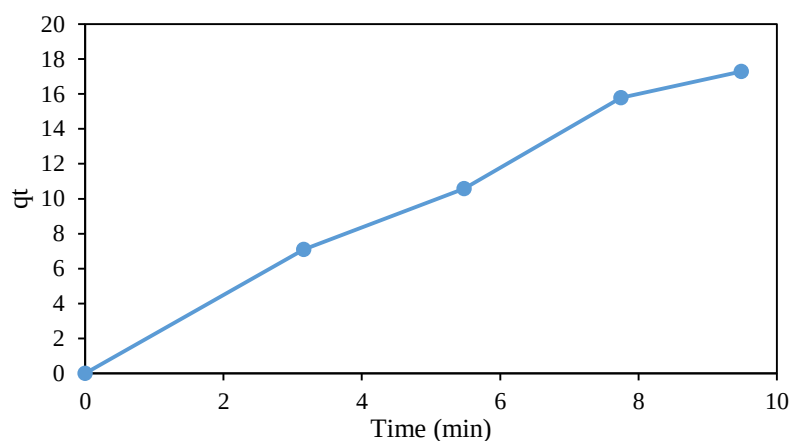


ب





ی



شکل (۳-۳۱): مدل شبه مرتبه اول سرب (الف)، مدل شبه مرتبه دوم سرب (ب)، مدل نفوذ درون ذره‌ای سرب (ج)، مدل شبه مرتبه اول کبالت (د)، مدل شبه مرتبه دوم کبالت (ه)، مدل نفوذ درون ذره‌ای کبالت (ی).

جدول (۳-۱۰): ضرایب مربوط به مدل‌های سینتیکی

فلز		ثابت سینتیک	مدل سینتیک
کبالت	سرب		شبه مرتبه اول
۲/۳۴۳۸	۱/۰۲۰	q_e	
۰/۰۱۹	۰/۰۳۲۵	K_1	
۰/۹۹۰۴	۰/۸۴۳۸	R^2	شبه مرتبه دوم
۶/۶۸۰	۱/۶۶۴	q_e	
۰/۰۶۸۳	۲/۶۱۴	K_2	
۰/۹۹۸۳	۰/۹۹۹۹	R^2	نفوذ درون ذره‌ای
۱۷/۲۸۲	۱۸/۹۹۳۴	q_e	
۱/۸۵۳۹	۱/۸۱۶۱	K_i	
۰/۹۸۸۳	۰/۷۰۷۶	R^2	

با توجه به نتایج و نمودارها این نتیجه حاصل شد که فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت توسط نانوجاذب گرافیت، با توجه به مقادیر ضریب همبستگی، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

۳-۶-۱۲- ترمودینامیک جذب سطحی آلاینده‌های فلزی

فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روابط ۲-۳، ۳-۳ و ۴-۳ نتایج جدول ۱۱-۳ حاصل شد. مقادیر مثبت و منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده غیرخودبخودی و خودبخودی بودن و مقادیر مثبت و منفی آنتالپی نشان دهنده گرماگیر و گرمازا بودن فرآیند است. همانطور که گفته شد مقدار آنتروپی در نحوه پیشروی واکنش نقش بسزایی دارد. مقادیر بالای مثبت و منفی آنتروپی با افزایش و کاهش بی‌نظمی می‌تواند بر میزان تاثیر آنتالپی تاثیرگذار باشد.

جدول (۱۱-۳): نتایج مربوط به ترمودینامیک جذب سطحی

فلز	ΔH	ΔS	ΔG		
			۲۸۳	۲۹۳	۳۰۳
سرب	۱۵۰۴۵۸/۴۵۸	-۴۶۴/۴۶۹۹	۲۸۱۹۰۳/۴۴۶۵	۲۸۶۵۴۸/۱۴۵۷	۲۹۱۱۹۲/۸۴۵
کبالت	-۴۳۱۹۷/۸۸۱۲	۱۵۸/۰۴۹۱	-۸۷۹۲۵/۷۸۷۸	-۸۹۵۰۶/۲۷۹۲	-۹۱۰۸۶/۷۷۰۶

فصل چهارم:

نتیجه گیری، جمع بندی و پیشنهادها

۴-۱- نتایج حاصل از آنالیزها

آنالیزهای IR، SEM، XRD و CHNS به منظور مطالعه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب

گرافیت پس از آماده سازی و تولید نانوذرات، انجام شده است. نتایج این آنالیزها به شرح زیر است:

- آنالیز XRD، نتایج آنالیز XRD نشان دهنده آن است که جز اصلی تشکیل دهنده نانوجاذب گرافیت، کوارتز و گرافیت است.
- با توجه به آنالیز SEM، ذرات جاذب آمورف و تقریباً گاهی به صورت صفحه‌ای است. و اندازه آن‌ها زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.
- با توجه به آنالیز IR، می‌توان گروه عاملی C=O بر روی سطح نانوجاذب را به عنوان عامل جذب کننده آلاینده‌ها در نظر گرفت.
- نتایج حاصل از آنالیز CHNS، نشان داد که عناصر C، H، N و S با مقادیر مختلف در جاذب وجود دارد. که C بیش‌ترین درصد را دارد.

۴-۲- نتایج حاصل از جذب رنگزها توسط نانوذرات گرافیت

برای جذب دو رنگزای کریستال ویولت و متیلن بلو و همچنین حالت دوتایی این رنگزا به صورت همزمان توسط نانوذرات گرافیت به عنوان جاذب، پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفت.

- مقدار بهینه پارامتر pH برای رنگزای کریستال ویولت ۵/۹، برای رنگزای متیلن بلو ۷/۵ و برای حالت دوتایی ۷ است.
- مقدار جاذب بهینه برای هر سه، بیشترین مقدار از جاذب است. برای رنگزای کریستال ویولت ۰/۶ گرم، برای رنگزای متیلن بلو ۰/۴ گرم و برای حالت دوتایی این دو رنگزا ۰/۷ گرم است.
- همانطور که در فصل ۳ از نتایج آزمایش‌ها مشخص شد، هرچه مقدار غلظت آلاینده بیشتر باشد راندمان جذب کاهش می‌یابد. به همین دلیل مقادیر کمتر به عنوان مقادیر بهینه ثبت شدند.

برای رنگزای کریستال ویولت غلظت ۲ ppm، برای رنگزای متیلن بلو غلظت ۲ ppm و برای حالت دوتایی غلظت ۵+۵ ppm به عنوان مقدار بهینه بدست آمد.

- پارامتر چهارم دمای محلول است که مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج برای رنگزای کریستال ویولت دمای ۳۰۳ درجه کلوین، برای متیلن بلو دمای ۲۸۳ درجه کلوین و برای حالت دوتایی دمای ۳۰۳ درجه کلوین مقدار بهینه است.

ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک واکنش‌های جذب رنگزها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به قرار زیر است:

- با توجه به مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین که معادلات مربوط به این سه ایزوترم جذب در فصل ۳ گفته شد، مشخص شد که هر کدام از واکنش‌های جذب رنگزها از کدام مدل تبعیت می‌کند. مقدار ضریب همبستگی نشان دهنده این امر است. با توجه به ضریب همبستگی، فرآیند جذب رنگزای کریستال ویولت از مدل تمکین و فرآیند جذب رنگزای متیلن بلو از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند.

- همچنین این فرآیندها از نظر سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای و همچنین مقدار ضریب همبستگی بدست آمده برای هر مدل مشخص شد که فرآیند جذب رنگزای کریستال ویولت و متیلن بلو هر دو از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند و این مدل به خوبی سینتیک واکنش را توجیه می‌کند.

- بررسی ترمودینامیکی فرآیند نشان داد که تغییرات دما باعث تغییر در مقادیر انرژی آزاد گیبس می‌شود. این موضوع بر نقش مهم دما در فرآیند دلالت دارد. مقادیر مثبت و منفی انرژی آزاد گیبس به ترتیب نشان دهنده غیر خودبخودی بودن و خودبخودی بودن فرآیند است، همچنین مقادیر مثبت و منفی واکنش نشان از گرماگیر بودن و گرمازا بودن دارد.

مقادیر آنژیروپی نشان دهنده میزان بی‌نظمی است. افزایش و کاهش دما در تاثیر این مقدار موثر است، به همین دلیل واکنش می‌تواند برخلاف گرماگیر یا گرمازا بودن عمل کند.

۴-۳- نتایج حاصل از جذب آلاینده‌های فلزی توسط نانوذرات گرافیت

برای جذب دو فلز سرب و کبالت و همچنین حالت دوتایی این فلزها به صورت همزمان توسط نانوذرات گرافیت به عنوان جاذب، پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از واکنش‌ها به شرح زیر است:

- مقدار بهینه پارامتر pH برای فلز سرب ۵/۵، برای فلز کبالت ۵ و برای حالت دوتایی این دو فلز ۶ است. در این مقادیر بار سطحی جاذب منفی و بار سطحی یون سرب و کبالت مثبت است.
- همانطور که مشخص است با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب افزایش پیدا می‌کند. مقدار بهینه برای فرآیند جذب سرب، کبالت و حالت دوتایی آن‌ها به ترتیب ۰/۶، ۰/۳ و ۰/۳ گرم است.
- با افزایش مقدار آلاینده با ثابت بودن بقیه پارامترها، مقدار درصد حذف کاهش پیدا می‌کند.
- تغییرات دما باعث تغییر در فرآیند و راندمان جذب شده است. برای فلز سرب کاهش دما باعث افزایش راندمان و برای دو فرآیند دیگر افزایش دما باعث افزایش راندمان جذب شده است.
- فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی از نظر تعادلی مورد بررسی قرار گرفتند و مشخص شد که هر سه فرآیند جذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کنند.
- از نظر سینتیکی، فرآیند جذب یون سرب و کبالت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند. بنابراین جذب شیمیایی عامل محدود کننده احتمالی است.

- با توجه به مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب سرب و کبالت، واکنش جذب سرب گرماگیر و غیر خودبخودی و واکنش جذب کبالت گرمازا و خودبخودی است.

۴-۴- جمع بندی

با توجه به نتایج این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات گرافیت به عنوان یک جاذب کربنی به منظور حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از فاز آبی دارای پتانسیل بالایی است. جاذب‌های کربنی به علت ارزان بودن و در دسترس بودن از اهمیت بالایی برخوردار هستند. گرافیت مورد نظر از معادن زیادی در ایران قابل تهیه می‌باشد. به همین دلیل این جاذب مناسب و مقرون بصرفه است. از طرف دیگر به علت آسیب‌های محیط زیستی نانوجاذب‌ها استفاده از نانوجاذب‌های کربنی به علت سمی نبودن بسیار مناسب است.

۴-۵- پیشنهادها

- ۱- از نانوجاذب گرافیت به منظور تصفیه سایر آلاینده‌های رنگی و فلزی دیگر استفاده شود.
- ۲- فرآیند جذب رنگزاهای کریستال ویولت و متیلن بلو و همچنین آلاینده‌های سرب و کبالت در سیستم پیوسته استفاده شود.
- ۳- قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از نانوجاذب گرافیت بررسی و مطالعه گردد.
- ۴- از نانوجاذب گرافیت در مقیاس صنعتی و تصفیه پساب‌های معدنی استفاده شود.
- ۵- در فرآیند جذب آلاینده‌های مورد نظر پارامترهای موثر دیگر از قبیل دور همزن و ... بررسی شود.

منابع:

- پرمرد م، قادری ر. آشنایی با انواع آلاینده‌های منابع آبی و اثرات آن‌ها. اولین همایش ملی محیط زیست دانشگاه پیام نور، اصفهان ۱۳۹۳.
- ثبات ز، طیب‌طاهر س، صادق‌حسنی ص. میکروسکوپی پروبی روبشی از گرافن، فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران، سال دوم، ۱۳۹۳، شماره ۲.
- دبیری م. کتاب آلودگی محیط زیست (هوا-آب-خاک-صوت). استادیار گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۸۲.
- زبودار م، رحیمی ر، شعرانی ع، سهرابی کاشانی ا. بررسی و مقایسه روش‌های حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی. مجله مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۳، شماره ۱۰.
- شفایی تنکابنی س.ض، عبداللهی م. کتاب هیدرومتالورژی (تالیف: فتحی حبشی). دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۳۸۵.
- کریم‌دوست ش، اردبیلی ل. بررسی پدیده گرد و غبار و اثرات زیست محیطی آن. چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین گردهمایی علوم زمین، دانشگاه ارومیه ۱۳۸۹.
- مردان س، توفیقی ه، احمدیزاد س. حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی، ۱۳۵۴.
- محمدپور ا. آسیب‌های محیط زیستی محصولات نانو تکنولوژی. عضو هیئت علمی بخش تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان هرمزگان، ۱۳۹۳.
- نقی‌زاده ع، مومنی ف. بررسی نانوذرات گرافن اکساید در حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی. مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند ۱۳۹۴: ۲۲: ۳۸-۲۷.
- نیکنام م، شهبازی ا، فرجلو ج. کاربرد و کارایی پسماندهای کشاورزی در حذف فلزات سنگین و رنگ از آب و پساب. فصلنامه انسان و محیط زیست، ۱۳۹۳، شماره ۳۱.

Aghigh A, Alizadeh V, Wong HY, Shabiul Islam Md, Amin N, Zaman M. Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination* 2015; 365:389-397.

Ali I, Asim M, Khan T. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 2012; 113:170-183.

Amuda OS, Giwa AA, Bello IA. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal* 2007; 36:174-181.

Avetta P, Sangermano M, Manchado ML, Calza P. Use of graphite oxide and/or thermally reduced graphite oxide for the removal of dyes from water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2015; 312:88-95.

Gercel O, Gercel HF, Koparal AS, Ogutveren UB. Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 160:668-674.

Gola D, Dey P, Bhattacharya A, Mishra A, Malik A, Namburath M, Ziauddin Ahammad Sh. Multiple heavy metal removal using an entomopathogenic fungi *Beauveria bassiana*. *Bioresource Technology* 2016; 218:388-396.

Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, Zhou WJ, Liang Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164:1517-1522.

Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 2009; 90:2313-2342.

Hai Y, Li X, Wu H, Zhao S, Deligeer W, Asuha S. Modification of acid-activated kaolinite with TiO₂ and its use for the removal of azo dyes. *Applied Clay Science* 2015; 114:558-567.

Henriques B, Goncalves G, Emami N, Pereira E, Vila M, Marques PAAP. Optimized graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 301:453-461.

Hoda N, Bayram E, Ayranci E. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; B137:344-351.

Hu H, Zhao Z, Zhou Q, Gogotsi Y, Qiu J. The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide. *Carbon* 2012; 50:3267-73.

Karnib M, Kabbani A, Holail H, Olama Z. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia* 2014; 50:113-120.

Khan MA, Jung W, Kwon OH, Jung YM, Paeng KJ, Cho SY, Jeon BH. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014; 20:4353-62.

Kumar Mishra A, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2010; 162:1026-1034.

Kumar Naiya T, Kumar Bhattacharya A, Kumar Das S. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009; 333:14-26.

Lata S, Samadder SR. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management* 2016; 166:387-406.

Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 196:109-114.

Motsi T, Rowson NA, Simons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process* 2009; 92:42-48.

Nethravathi C, Rajamathi M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* 2008; 46:1994-1998.

Patino Y, Diaz E, Ordonez S, Suarez EG, Ruiz AG, Ramos IR. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemosphere* 2015; 136:174-180.

Patra ASh, Ghorai S, Ghosh Sh, Mandal B, Pal S. Selective removal of toxic anionic dyes using a novel nanocomposite derived from cationically modified guar gum and silica nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 301:127-136.

Robati D, Mirza B, Rajabi M, Moradi O, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using grapheme oxide as an adsorbent from aqueous phase. *Chemical Engineering Journal* 2015; 284:687-697.

Saidi T, Zeiss R. Investigating promises of nanotechnology for development: A case study of the travelling of smart nano water filter in Zimbabwe. *Technology in Society* 2016; 46:40-48.

Seifpanahi Shabani K, Doulati Ardejani F, Badii Kh, Ebrahim Olya M. Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems. *Arabian Journal of Chemistry* 2013.

Shah J, Jan MR, Ul Hagh A, Zeeshan M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for sorption of Ni (II) from aqueous solution using formaldehyde treated waste tea leaves. *Journal of Saudi Chemical Society* 2012; 19:301-310.

Sheet I, Kabbani A, Holail H. Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/ Graphite Oxide Composite. *Energy Procedia* 2014; 50:130-138.

Sheshmani Sh, Nematzadeh MA, Shokrollahzadeh S, Ashori A. Preparation of graphene oxide/chitosan/FeOOH nanocomposite for the removal of Pb(II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules* 2015; 80:475-480.

Tan KB, Vakili M, Amini Horri B, Eong Poh Ph, Zuhairi A, Salamatina B. Adsorption of Dyes by Nanomaterials: Recent Developments and Adsorption Mechanisms. Separation and Purification Technology 2015.

Wang H, Kang J, Liu H, Qu J. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. Journal of Environmental Sciences 2009; 21:1473-1479.

Wang CT, Hu JL, Chou WL, Kou YM. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. Journal of Hazardous Materials. 2007; 152:601-606.

Wang L. Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Environmental Management 2012; 102:79-87.

Wang J, Chen B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. Chemical Engineering Journal 2015.

Xing M, Xu L, Wang J. Mechanism of Co(II) adsorption by zero valent iron/graphene nanocomposite. Journal of Hazardous Materials 2015; 301:286-296.

Yagub M, Kanti Sen T, Afroze Sh, Ang HM. Dye and its Removal from aqueous solution by Adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science 2014.

Abstract:

In this study, the raw graphite as nano-adsorbents has been used for treating dyes and heavy metals. The analysis of SEM, XRD, CHNS and FT-IR was used to identify the chemical and physical properties of adsorbents. At the beginning, graphite nanoparticles were used as an adsorbent to remove the dyes crystal violet and methylene blue and binary system from aqueous solutions. In order to investigate the adsorption process, influential parameters including pH, adsorbent dosage, concentration and temperature were evaluated. According to the results and the optimal value obtained for each parameter, color contaminants removal rate was over 90 percent. Then, the absorption process were studied in terms of isotherm, kinetics and thermodynamics. According to the isotherm models, it was found that the absorption process of crystal violet followed from Tempkin model and methylene blue followed from Freundlich isotherm model. Also, kinetic analysis showed that both the absorption process followed from the pseudo-second order kinetic model. The thermodynamic process of crystal violet absorption was spontaneous and exothermic, while absorption process of methylene blue was endothermic and Non-spontaneous. In addition, the graphite nano-adsorbents were employed to remove metal contaminants including lead, cobalt and binary system of these two metals. In this case, the pH, adsorbent dosage, concentration and temperature were studied to evaluate the absorption process. The maximum removal for metal contaminants was obtained to be more than 90 percent using graphite nano-adsorbents. The absorption process of both metals followed the Langmuir model. Hence, adsorption process in binary system based on Langmuir model was investigated. It was distinguished that similarly the adsorption process in the binary system was also described well by the Langmuir isotherm. The sorption kinetics study showed that both lead and cobalt ion adsorption process was according to pseudo-second-order kinetic model. Lead ion adsorption process thermodynamically was endothermic and exothermic and cobalt ion adsorption process was spontaneous and Non-spontaneous.

Key words:

Graphite, nano-adsorbents, adsorption process, crystal violet dye, methylene blue dye, lead ion, cobalt ion, waste water treatment.



Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics

MSe Thesis in Mineral Processing Department

Preparation of graphite nanoparticles from raw mineral and the study of
equilibrium and kinetic reactions in the organic and inorganic different
phases

By: Behnam Fadaei

Supervisors:

Dr. A. Azizi

Dr. K. Seifpanahi Shabani

September 2016