

نمونه سازی و تعیین مشخصات نانو جاذب دورگه از گرافن به منظور جذب نیکل دو ظرفیتی از محلولهای آبی

ساناز فتحی^۱، روشنگ رضایی کلانتری^{۲*}، علیمراد رشیدی^۳، عبدالرضا کرباسی^۴

چکیده

هدف از این مطالعه جداسازی سریع و راحت نیکل از محلول آبی با صرف هزینه ی کم و زمان کوتاه بوسیله جاذب نانو گرافن متخلخل مغناطیس شده (NPG@Fe₃O₄) است. جداسازی از بخش جامد از آب به وسیله ی یک آهنربای دستی از ایجاد آلودگی ثانویه جلوگیری می کند. ریخت شناسی و سایر مشخصات جاذب NPG@Fe₃O₄ با استفاده از روش SEM و XRD تعیین گردید. تعداد ۹۶ آزمایش به منظور بررسی میزان بهینه عوامل موثر بر فرآیند جذب انجام شد که اثر فراسنجهای مختلف همچون pH محلول، زمان جذب، مقدار لازم جاذب، دما و غلظت اولیه نیکل در روند کاهش غلظت آلاینده مورد بررسی و مقادیر بهینه هر کدام از عامل ها مشخص شد. نتایج نشان داد که میزان pH بهینه جاذب ۶، مدت زمان بهینه تماس ۳۰ دقیقه و مقدار لازم بهینه جاذب ۵۰ میلی گرم در لیتر بود. خطوط هم دمای جاذب با استفاده از دو نمونه خطوط هم دما لانگمایر و فروندلیش و معادلات جنبشی سینتیک شبه درجه اول و دوم بررسی شدند. نتایج نشان دهنده هم خوان بودن میزان جذب با نمونه خطوط هم دما فروندلیش و معادله جنبشی سینتیک شبه درجه دوم بوده است. بررسی ترمودینامیک نشان داد که فرایند جذب با افزایش بی نظمی همراه و گرماگیر بوده است. حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۸۲/۲۵ میلی گرم بر گرم بوده که نشان از جذب مطلوب نیکل از آب با استفاده از جاذب ساخت شده از گرافن بوده است.

کلمات کلیدی: نیکل، دورگه، نانو جاذب، محلول آبی.

^۱ دانشجوی دکتری آلودگی های محیط زیست، گروه علوم محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی دانشگاه علوم و تحقیقات تهران، ایران.

^۲ استاد دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

Email: rezaei.r@iums.ac.ir تلفن: ۰۲۱۸۶۷۰۴۷۷۵

^۳ دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت تهران، ایران.

^۴ دانشیار دانشکده مدیریت محیط زیست دانشگاه تهران، ایران.

مقدمه

ورود میزان زیادی از پساب های صنایع آلاینده حاوی نیکل به محیط زیست منجر به بروز بسیاری از مشکلات و بیماری ها، از جمله سرطان ریه، بینی و استخوان شده اند. از جمله این صنایع می توان به فلز شناسی نیکل، آب کاری فلزات، لعاب کاری چینی، سرامیک و... اشاره کرد (شیرزاد و همکاران، ۲۰۱۰). بیش از ۴۰ درصد نیکل موجود در محیط زیست از طریق کارخانه های صنعتی تولید می شود که سهم بسزایی را در آلودگی آبهای سطحی دارند که عموماً به صورت دو ظرفیتی یافت می شود (شاه محمدی ۲۰۱۰). در تحقیق پاترسون (۱۹۸۵) غلظت نیکل در فاضلابهای صنعتی در ۲/۴ تا ۹۰۰ میلی گرم در لیتر بوده، حداکثر مجاز غلظت محدود نیکل در آب آشامیدنی در جوامع اروپایی ۵۰ میکروگرم در لیتر پیشنهاد شده اند. روش های بسیاری جهت حذف آلاینده ها بخصوص فلزات سنگین از آب وجود دارند که می توان به اسمز معکوس، جذب سطحی و ترسیب شیمیایی اشاره کرد که در این بین جذب سطحی به دلیل سادگی و ارزان بودن، باعث توجه بسیاری از محققین از جمله موهانا و همکاران (۲۰۰۹) گردیده است. تاکنون از مواد بسیاری برای جداسازی فلزات سنگین از آب استفاده شده که می توان به تحقیقاتی که دایفولا و همکاران (۲۰۰۷) یا استفاده از کربن فعال، وو و همکاران (۲۰۱۱) از گرافن، کریمی و همکاران (۲۰۱۴) و بهرامی و همکاران (۲۰۱۳) از نانو ذرات آهن، دیوبند و همکاران (۲۰۱۲) از خاکستر برگ سدر، مهراسبی و کیا (۲۰۰۸) از پوست موز، نبی و همکاران (۱۹۹۸) از خاک اره به عنوان جاذب برای حذف آلاینده ها در پژوهش های خود استفاده کردند. گرافن به دلیل ویژگی های منحصر بفرد مثل سطح ویژه بالا، ویژگی های فیزیکی، پایداری و توان ظرفیت بالا اخیراً جهت جذب آلاینده ها در بسیاری از صنایع از جمله تصفیه آب به وسیله یالیاس و همکاران (۲۰۰۹)، لی و همکاران (۲۰۰۹)، به کار برده شده اند. وانگ و همکاران (۲۰۱۱) و یانگ و همکاران (۲۰۰۹) از گرافن برای حذف فلزات سنگین و لندن و همکاران (۲۰۱۳) آلوارز و همکاران (۲۰۱۱) برای حذف ذرات یوو و همکاران (۲۰۱۱) برای حذف یون فلورید از محلول های آبی استفاده و تاکنون حذف فلزات سنگین از محلول با استفاده از اکسید گرافن به وسیله ی پوربیرام (۲۰۱۶) و انواع اکسید گرافن عاملدار شده با سایر

گروه ها بوسبله ویلا و همکاران (۲۰۱۶) و چن و همکاران (۲۰۱۶) برای حذف انواع فلزات سنگین انجام شده اند، در میان انواع گرافن های تولید شده، گرافن متخلخل، انعطاف پذیری، پایداری، هدایت اکتريکی و سطح تخلخل بالا ویژگی های بسیار مناسبی جهت جذب فلزات سنگین را در مقیاس صنعتی پیدا کرده است (موروزو و همکاران، ۲۰۰۸). گرافن با داشتن سطح ویژه بالا یکی از همین جاذب ها به شمار می آید، اما با وجود ظرفیت جذب بالا جهت جداسازی به دلیل اندازه کوچک جداسازی نانو ذرات از محلول آبی مشکل است. سیو و همکاران (۲۰۱۱) با مخلوط کردن گرافن با نانو ذرات مغناطیسی توانستند آن را از محلول های آبی راحت تر جدا کنند. در این پژوهش از خاصیت مغناطیسی نانو ذرات Fe_2O_3 و Fe_3O_4 جهت تسهیل در فرایند جداسازی بخش جاذب از محلول آبی به جای استفاده از روش های قدیمی و هزینه بر همچون صاف کردن و سانتریفیوژ استفاده گردید. بدین منظور می توان NPG را با نانو ذرات آهن مغناطیسی شده و $NPG@Fe_3O_4$ به عنوان یک مناسب برای حذف نیکل دو ظرفیتی از محلول های آبی استفاده کرد. از اهداف این پژوهش علاوه بر ساخت گرافن متخلخل و تعیین مشخصات سطح جاذب ساخته شده با استفاده از روشهای مختلفی چون SEM, TEM, XRD استفاده از نانو جاذب جدید مغناطیس شده به منظور تعیین شرایط ایتیم بر عواملهای جذب همانند pH محلول، زمان جذب، مقدار لازم جاذب، دما و غلظت اولیه نیکل در روند کاهش غلظت آلاینده نام برد.

مواد و روشها

از محلول مواد شیمیایی در دسترس نیکل به عنوان منبع آلاینده با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر در این مطالعه استفاده گردید. علامت تجاری استفاده شده مربوط به شرکت مرک آلمان بوده است. از اکسید آهن (II) و (III)، محلول امونیاک (۹۹٪)، اتانول (۲۸٪)، آب مقطر، هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلرید ۱/۱ نرمال در این تحقیق استفاده شد. آهنربای قوی با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و ابعاد ۱۰ در ۵ با قطر ۵ سانتی متر برای جداسازی بخش جامد از مایع استفاده گردید. از دستگاه جذب اتمی برای تعیین میزان نیکل یاقیمانده در محلول نمونه SPECTR A-200 استفاده شد.

تعیین مشخصات جاذب ساخت شده

ساختار نانو جاذب ساخت شده با پراش اشعه X به وسیله ی دستگاه XRD (Rigaku D/max-2500, Japan) با استفاده از تابش Cu-Ka در دمای 25°C و $\lambda = 1.54\text{\AA}$ تعیین شد. تعیین ویژگیهای سطح جاذب، شکل و اندازه نانو جاذب مغناطیسی به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نمونه فیلیپس نمونه XL30 بررسی شد.

آزمایش های جذب سطحی

محلول مواد شیمیایی در دسترس یون نیکل با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر به وسیله اختلاط آب مقطر با نمک نیترات نیکل ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NiSO}_4$) تهیه گردید. pH محلول با استفاده از NaOH و HCL با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم گردید. از این محلول جهت تهیه ی محلول های استاندارد و انجام آزمایش های جذب استفاده گردید. نیکل دو ظرفیتی موجود در آب به وسیله ی نانو گرافن دورگه ی مغناطیسی شده در شرایط متفاوتی از pH، زمان تماس، مقدار لازم جاذب، مقدار لازم آلاینده و دما جهت اعلام شرایط بهینه هر کدام از این عامل ها بررسی گردید. سپس به کمک یک آهنربای قوی (با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و ابعاد ۱۰ در ۵ در ۵ قطر ۵ سانتی متر) بخش جامد از محلول جدا گردید تا میزان نیکل باقیمانده در محلول به وسیله یدستگاه جذب اتمی اندازه گیری و ظرفیت جذب محاسبه گردید. تعداد آزمایش های انجام شده بر حسب یک عوامل در جدول ۱ برای هر عوامل با سه بار تکرار نشان داده شده اند.

ساخت نانو جاذب دورگه ی مغناطیسی شده بر پایه

ی گرافن (NPG@Fe3O4)

با استفاده از روش CVD^۵ گرافن متخلخل ساخت گردید، در ابتدا ۵ گرم نفتالین را در لوله کوارتزی واکنشگاه قرار داده و واکنش یار که شامل یک ورقه ی مسی بوده به وسیله ی پشم سنگ از منبع کربنی جدا کرده و لوله را در درون واکنشگاه قرار داده و تا دمای ۱۰۰۰ درجه ی سلسیوس به مدت ۱ ساعت حرارت داده و با عبور گاز هیدروژن سطح واکنش یار مس فعال شده و گرافن بر روی مس شکل گرفت (مونوز و گومز الکساندره، ۲۰۱۳) در مرحله ی بعد به منظور تولید نانو گرافن متخلخل و حذف سایر نانو واکنش یار ها محصول تولیدی را در محلول اسید کلریدریک ۱۸٪ در دمای محیط به مدت ۱۶ ساعت حل کرده و سپس چندین مرتبه با استفاده از آب مقطر شستشو داده و برای خشک کردن محصول آن را در کوره با دما 100°C قرار دادیم (فتحی و همکاران، ۲۰۱۶). سپس گرافن را به همراه ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۱ ساعت در دمای 50°C الی ۶۰ در حمام اولتراسونیک قرار داده و ۱۰ گرم کلرید آهن دو و ۴ گرم کلرید آهن سه را در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حلشد. این محلول را بوسیله گاز N_2 به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه با دور مخلوط بالا به محلول گرافن اضافه و پس از ۱۰ الی ۱۵ دقیقه تحت دمای 80°C با دور مخلوط بالا میزان ۵ سی سی آمونیاک ۲۸٪ را به صورت قطره ای اضافه شد. همزمان با نگه داشتن آهن ربا در ته استوانه محلول را ۳ یا ۴ بار با اتانول و سپس آب مقطر شسته و جاذب را در دمای 80°C به مدت ۴ ساعت در کوره خشک کردیم (فتحی و همکاران، ۲۰۱۶).

جدول ۱ تعداد نمونه های مطلوب برای انجام آزمایش های جذب

نام متغیر	تعداد سطوح متغیر	تعداد آزمایش ها	تعداد آزمایش ها با تکرار
pH	۹	۹	۲۷
مدت زمان تماس	۸	۸	۲۴
غلظت آلاینده	۶	۶	۱۸
غلظت جاذب	۵	۵	۱۵
دما	۴	۴	۱۲
جمع کل		۹۶	

⁵ Chemical Vapor Deposition

دوم صورت گرفت. معادله جنبشی سینتیک شبه درجه اول بر مبنای بخش جامد همچنین بیان می کند که جذب شیمیایی مرحله کندکننده فرایند جذب سطحی بوده است

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{نمونه جنبشی سینتیک شبه}$$

درجه اول (۳)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{نمونه جنبشی سینتیک شبه}$$

درجه دوم (۴)

q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب نیکل در زمان تعادل، زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ضریب سرعت بر حسب یک بر دقیقه و k_2 ثابت واکنش معادله شبه درجه دوم بر حسب میلی گرم بر گرم بر دقیقه بوده است.

سه فراسنج ترمودینامیک که در مطالعه فرآیند جذب بایستی بررسی و تعیین گردند، مقادیر آنتالپی استاندارد (ΔH^0)، کارمایه آزاد استاندارد (ΔG^0) و انتروپی استاندارد (ΔS^0) بوده که مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 از طریق روابط زیر بدست می آیند:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (۵)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (۶)$$

در فرمول k_d مقدار فراسنج q_e مقدار نیکل جذب شده در شرایط تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم و فراسنج C_e نیکل باقیمانده در محلول پس از فرایند جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر است. فراسنج R ثابت جهانی گازها (۰/۰۸۳۱۴۰۰ بر حسب ژول بر مول) و T میزان دما محلول بر حسب کلوین است. از نمودار خطی $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ مقادیر ΔH^0 که همان شیب خط و ΔS^0 که عدد عرض از مبدا نمودار فوق میباشد بدست می آیند. و میزان ΔG^0 از طریق رابطه زیر بدست می آید.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_L \quad (۷)$$

نتایج و بحث

تعیین مشخصات نانو گرافن دورگه مغناطیسی

تعیین خطوط هم دما، ترمودینامیک و جنبشی سینتیک جذب

خطوط هم دما به تشریح نحوه ی رابطه بین ماده ی جذب شونده و جاذب می پردازد. در مطالعه ی حاضر، به منظور بررسی حالت تعادل ماده ی جذب شونده بین بخش جامد و مایع از نمونه های خطوط هم دما لانگمیر و فروندلش استفاده شد. نمونه خطوط هم دما لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت همگن ماده جذب شونده با هم دمای یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که رابطه خطی داشته و بیان می کنند که تمام مناطق بر روی سطح جاذب دارای کشش یکسانی جهت جذب ماده ی جذب شونده بوده و هیچ گونه انتقالی از مواد جذب شونده بر روی سطح جاذب اتفاق نمی افتد درحالی که خطوط هم دمای فروندلش برخلاف نمونه لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه ای، غیر یکنواخت و ناهمگن است.

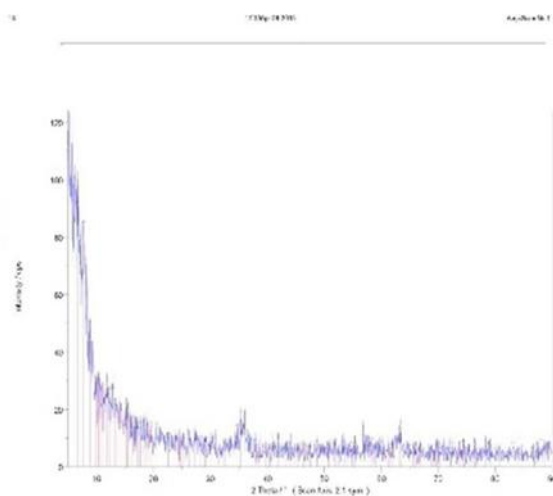
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_f q_0} + \frac{1}{q_0} C_e \quad \text{نمونه خطوط هم دما لانگمیر (۱)}$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{نمونه خطوط هم دما فروندلش (۲)}$$

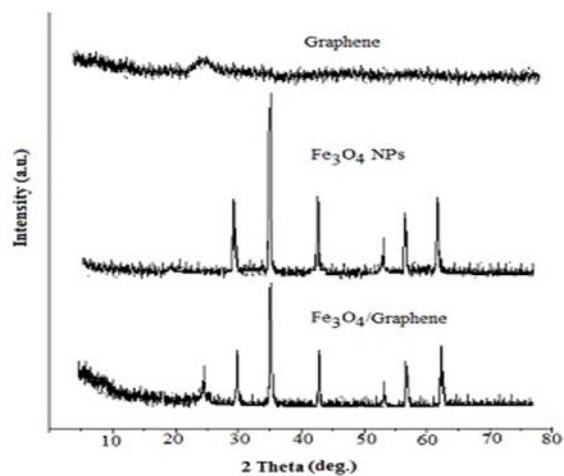
که در این رابطه q_m حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم است، K_1 ثابت لانگمیر (لیتر بر میلی گرم) C_e غلظت تعادلی نیکل بر حسب میلی گرم بر لیتر و q_e مقدار نیکل جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم هستند. فراسنجهای k_1 و q_m به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e می باشند در نمونه فروندلش C_e غلظت تعادلی سرب بر حسب میلی گرم در لیتر q_e مقدار سرب جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k_f و n ثابت های فروندلش به ترتیب ظرفیت و مطلوبیت فرایند جذب را نشان می دهند. مقادیر فراسنجهای n و k_L به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln C_e$ در مقابل $\ln q_e$ تعیین می شود. در این نمونه مقادیر n کمتر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقدار بین یک تا دو جذب مشکل و مقادیر بین دو تا ده جذب مطلوب می باشد (ایرام و همکاران، ۲۰۱۰). جهت بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش، مطالعه جنبشی سینتیک فرآیند ضرور است. به همین منظور بررسی معادلات جنبشی سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه ی

و 55.6° معلوم شده اند (هو و همکاران، ۲۰۱۱). گستره پیک های پراش نانو ذرات با اندازه های بسیار کوچک مشخص شده اند (وانگ و همکاران، ۲۰۱۳). ریخت شناسی، اندازه و سطح نانو گرافن متخلخل بوسیله SEM در قسمت ج مورد آنالیز قرار گرفت که قطر حفرات این جاذب از $44/83$ ، $54/87$ و $63/40$ بوده که تخلخل مناسب و بالای این جاذب را نشان داده و بر ویژگی های منحصر به فرد آن در جذب سریع و راحت نیکل از آب می افزاید.

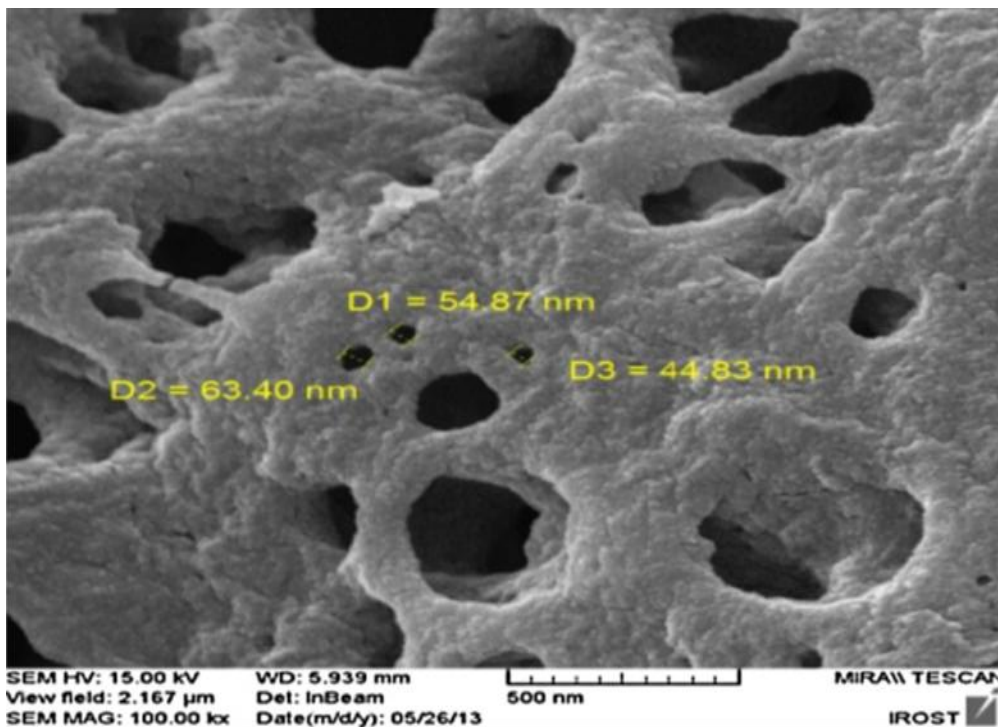
الگوی XRD از جاذب گرافن متخلخل، نانو ذرات آهن و گرافن متخلخل مغناطیس شده در قسمت الف شکل ۱ و نانو گرافن متخلخل دورگه ی مغناطیس شده در قسمت ب آمده است. محدوده زاویه جاذب ساخت شده در محدوده $2\theta = 5-70^\circ$ و با استفاده از اشعه $Cu\ ka$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) نشان داده شده اند. در این الگو پیک کربن در محدوده 24.7° مشخص شده اند. پیک های زوایای نانو ذرات آهن بر روی ساختار جاذب ساخت شده در محدوده 45.5°



ب. آنالیز XRD نانو گرافن متخلخل



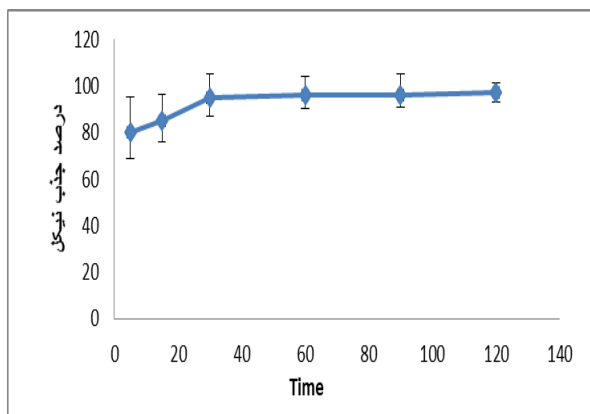
الف. آنالیز XRD گرافن، نانو ذرات آهن و گرافن مغناطیس شده



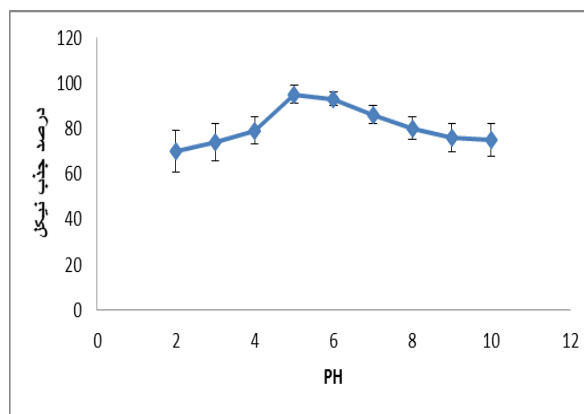
ج. تصویر SEM گرافن متخلخل

شکل ۱. تعیین مشخصات جاذب ساخت شده

حذف نیکل را بررسی کردند و متوجه افزایش بازده حذف با افزایش میران pH محلول شدند ولیکن افزایش pH در این تحقیق نمی تواند موجب حذف بیشتر نیکل از آب گشته و همانند نتایج تحقیق شهبازی و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که در pH های قلیایی به علت افزایش یون هیدروژن، یون فلزی به حالت ترسیب در آمده و بازده کاهش می یابد. همان گونه که شکل ۱ (ب) نشان داده شد بازده جذب در ۳۰ دقیقه ی اول جذب روند افزایشی داشته که پس از طی این مدت زمان دقیقه به حالت تعادل می رسد. در نتایج حاصل از تحقیقات مشابه به وسیله یدمیرباس و همکاران (۲۰۰۲) نشان داد حذف نیکل در زمانهای ابتدایی روند افزایشی داشته است، پس از ۳۰ دقیقه فرآیند جذب بعلت کامل شدن ظرفیت جاذب و تثبیت حفرات فعال بر روی جاذب ساخت شده به وسیله ی یونهای نیکل به حالت تعادل رسیده است.



(ب)



(الف)

شکل ۲. (الف) تاثیر pH و (ب) مدت زمان تماس بر بازده جذب نیکل بر روی $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در دمای آزمایشگاه.

لیتر) تحت شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار لازم جاذب ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) در شکل ۳ (ب) آمده است. در ابتدای فرایند جذب با افزایش غلظت آلاینده به دلیل افزایش تعداد برخورد یون های فلزی و جاذب، یون های بیشتری از محلول حذف گردید، در ادامه با افزایش یون های در حال رقابت برای واکنش با گروه های فعال و کاهش نقاط متخلخل فعال سطح جاذب و اشباع شدن آنها درصد حذف کاهش یافت (کومار و همکاران، ۲۰۰۸).

تعیین میزان بهینه عامل های جذب نیکل

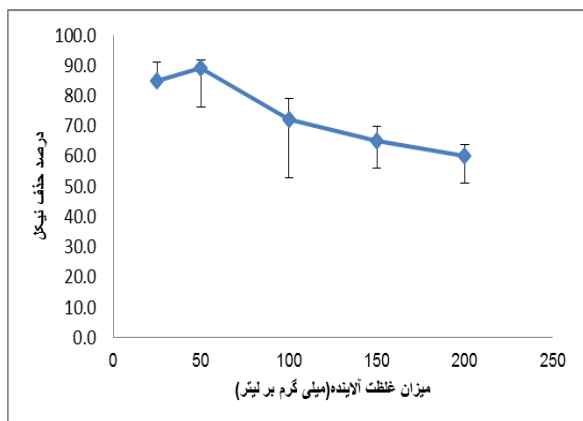
تعیین pH و مدت زمان تماس بهینه

pH محلول نقش اساسی در تعیین غلظت گونه کاتیون موجود در محلول دارد. نتایج تحقیق علیپورو همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که کاتیون ها بسته به pH به شکل های کاتیونی، مجموعه هیدروکسیدی و رسوب یافت می شوند. به منظور بررسی میزان حذف نیکل از آب در pH متفاوت و یافتن میزان pH بهینه ی محلول این میزان از ۲ تا ۱۰ بررسی گردید شکل ۱ (الف). از نتایج می توان فهمید که کارایی جذب با کاهش میزان اسیدیته محلول کاهش می یابد. میزان جذب نیکل تا pH حدود ۶ روند افزایشی داشته و پس از آن کاهش می یابد لذا میزان اسیدیته بهینه محلول ۶ در نظر گرفته شد. در تحقیق مشابهی روزینی و همکاران (۲۰۱۰) در pH ۲ تا ۱۰ روند

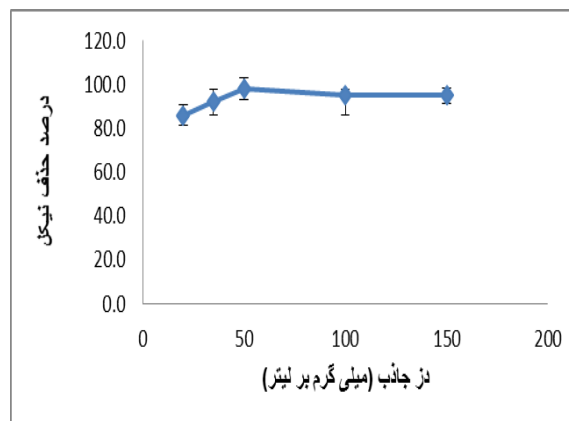
تاثیر مقدار لازم جاذب و غلظت آلاینده بر فرایند

جذب نیکل

تاثیر مقدار لازم جاذب بر فرایند جذب نیکل در شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) در شکل ۳ (الف) آورده شده اند. این شکل گویای آن است که با افزایش مقدار لازم جاذب تا ۴۰ میلی گرم بر لیتر میزان حذف نیکل از محلول آبی افزایش یافته و پس از آن به حالت تعادل خود رسیده است. تاثیر غلظت های مختلف نیکل از (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر



(ب)



(الف)

شکل ۳. (الف) تاثیر مقدار لازم جاذب و (ب) میزان غلظت آلاینده بر درصد حذف نیکل به وسیله ی $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار لازم جاذب ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm).

حاصل از عرض از مبدا و شیب به دست آمده از رسم نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ بوده است. مقادیر به دست آمده برای نمونه خطوط هم دما های فروندلیش و لانگمایر بر روی جاذب $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار لازم جاذب ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) در جدول ۲ (الف) آورده شده اند.

نمونه های خطوط هم دما و جنبشی سینتیک جذب نیکل

با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو نمونه خطوط هم دما لانگمایر و فروندلیش مشاهده شده که داده های حاصل از فرایند جذب با نمونه خطوط هم دمای فروندلیش بهتر توصیف شده اند. مقادیر k_f و n به ترتیب

جدول ۲. (الف) فراسنج نمونه های جذب خطوط هم دما و (ب) فراسنج جنبشی سینتیک به وسیله ی $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار لازم جاذب ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm).

(ب)

(الف)

Kinetic models	Parameters	
Pseudo first-order	qe, cal(mg/g)	۳/۸۱
	k1(min-1)	۰/۰۴۴
	R2	۰/۹۲
Pseudo second-order	qe, cal(mg/g)	۲۶/۵۳
	k2(g/mg)(min-1)	۰/۰۰۵
	R2	۰/۹۹

Isotherm models Parameters	Parameters	
Langmuir	qm(mg/g)	۸۲/۲۵
	kL(L/mg)	۰/۴۲
	R1	۰/۰۳
	R2	۰/۹۹
Freundlich	kf(mg/g(Lmg)/n)	۳/۰۲
	n	۲/۶۳
	R2	۰/۹۴

R_L در نمونه لانگمایر بین صفر و یک و همچنین مقدار ثابت فروندلیش (n) کمتر از ده بوده، نتیجه می شود که جذب نیکل بر روی نانو جاذب مطلوب بوده است، بنابراین با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو نمونه خطوط هم

ضریب همبستگی در نمونه لانگمایر بیشتر از این میزان در نمونه فروندلیش بوده و بیان می کند که توزیع جایگاه های فعال روی سطح جاذب یکنواخت، به صورت تک لایه ای و همگن بوده است. علاوه بر این از آنجایی که مقدار

ترمودینامیک جذب

نمودار ترمودینامیکی جذب نیکل بر روی $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در دماهای $10, 25, 30^\circ\text{C}$ در شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) اندازه گیری و نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده اند. همان طور که از نتایج برمی آید مقادیر مثبت برای فراسنج های ΔH° و ΔS° نشان دهنده ی گرماگیر بودن فرایند و افزایش بی نظمی حاصل از واکنش بین جاذب و جذب شونده طی فرایند جذب، مقدار منفی ΔG° نشان از خود به خودی بودن واکنش بوده است (زوو و همکاران، ۲۰۱۱).

دما مشاهده می شود که داده های حاصل از فرایند جذب با نمونه خطوط هم دمای لانگمیر بهتر توصیف می شوند. فراسنج نمونه جنبشی سینتیک جذب نیکل بر روی نانو جاذب $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در جدول ۲ (ب) آورده شده اند. همان گونه که از نتایج جدول ۲ (ب) مشخص است میزان ضریب همبستگی از معادله ی شبه درجه دوم پیروی نموده چراکه ضریب همبستگی (R^2) در معادله شبه درجه دوم بیشتر و نزدیک به یک است، بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرایند قالب در فرایند جذب نیکل بر روی $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ ، جذب شیمیایی بوده است (ژنگ و همکاران، ۲۰۰۹).

جدول ۳. فراسنج های ترمودینامیکی جذب نیکل به وسیله ی نانو جاذب $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ در شرایط بهینه (pH برابر ۶، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار لازم جاذب ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm)

Temperature ($^\circ\text{K}$)	lnkd	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
۲۸۳	۰/۱۹	-۲/۰۵	۲۵/۰۲	۰/۰۴
۲۹۸	۰/۲۳	-۱/۹۸		
۳۰۳	۰/۵۱	-۰/۶۵		
۳۲۳	-۰/۱۶	-۰/۲۲		

بر و پرهزینه جداسازی، از تخلخل، مساحت سطحی و ظرفیت جذب خوبی نیز برخوردار بوده است. از این جاذب به آسانی می توان برای جداسازی و در صنعت به عنوان یک جاذب مؤثر و کارآمد در حذف بسیاری از آلاینده ها به ویژه فلزات سنگین از محیط های آبی استفاده کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت های مادی و معنوی شهرداری تهران و دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تشکر می نمایند و مراتب تقدیر خود را از خانم ها رویا مرادی و الهام رمضانعلی بدلیل کمک در مراحل انجام این طرح به عمل می آورد.

منابع مورد استفاده

(۱) دیوبند، ل. و برومندنسب، ف. ۲۰۱۲. بررسی کارایی نانوذرات تهیه شده از خاکستر برگ سدر در حذف سرب از محیط های آبی. فصلنامه سلامت و محیط زیست ۵(۱)، ۶۲-۵۱.

نتیجه گیری

در این مطالعه با استفاده از نانو جاذب دورگه با کاربرد روش CVD به صورت متخلخل تولید گردید، سپس به منظور جداسازی راحت بخش جامد از محلول با ذرات مغناطیسی Fe_2O_3 و Fe_3O_4 مغناطیس شد. از نانو جاذب $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ به منظور جذب نیکل از محیط های آبی استفاده شد. نتایج نشان دادند که بیشینه فرایند جذب در pH حدود ۶ گزارش شده و با افزایش مقدار جاذب تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر بازده جذب افزایش سپس به حالت تعادل رسیده است، در ۳۰ دقیقه ی اول جذب و غلظت پایین آلاینده در محلول آبی بازده جذب نیز افزایش پیدا کرده و سپس ثابت شده اند. مطالعات تعادلی و جنبشی سینتیک جذب نیکل بر روی $\text{NPG@Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب با نمونه های لانگمیر و شبه درجه دوم تناسب داشت و بررسی ترمودینامیک جذب نیز نشان داد که فرایند جذب با افزایش بی نظمی همراه و گرماگیر بوده است. همچنین، جاذب مغناطیسی ساخته شده بدلیل جداسازی و استخراج آسان از محلول ها و عدم نیاز به فیلتراسیون و راه کارهای زمان

activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of hazardous materials* 147(1); 633-643.

12) Demirbaş E., Kobyra, M., Öncel, S., and Şencan S., 2002. Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. *Bioresource technology* 84(3); 291-303.

13) Elias, D., Nair, R., Mohiuddin, T., Morozov S., Blake P., Halsall M., Ferrari A., Boukhvalov, D., Katsnelson, M., and Geim, A., 2009. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science* 323(5914); 610-623.

14) Fathi, S., Rezaei Kalantary, R., Rashidi, A., and Karbassi, A., 2016. Hexavalent chromium adsorption from aqueous solutions using nanoporous graphene/Fe₃O₄ (NPG/Fe₃O₄: modeling and optimization). *Desalination and Water Treatment*, 1-10.

15) Hou, C., Zhang, Q., Zhu, M., Li, Y., and Wang, H., 2011. One-step synthesis of magnetically-functionalized reduced graphite sheets and their use in hydrogels. *Carbon* 49(1), 47-53.

16) Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., and Liu, H., 2010. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of hazardous materials* 181(1); 1039-1050.

17) Kumar, R., Bishnoi, N. R., and Bishnoi, K., 2008. Biosorption of chromium (VI) (from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal* 135(3); 202-208.

18) Li, X., Cai, W., Colombo, L., and Ruoff, R. S., 2009. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters* 9(12); 4268-4272.

19) London, A., Cohen, M., and Schwartz, M., 2013. Microglia and monocyte-derived macrophages: functionally distinct populations that act in concert in CNS plasticity and repair. *Front Cell Neurosci* 7(10); 3389-3399.

۲) کریمی تکنلو، ل. فرزادکیا، م. محوی، ال. اسرافیلی، ع و گلشن، م. ۲۰۱۴. "ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی ساخت شده. ۲۰۱۴. ۱۷۱-۱۸۴.

۳) بهرامی، م. برومندنسب، س. کشکولی، ح. فرخیان فیروزی، ا و بابایی، ع ۲۰۱۳. "حذف کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده. ۲۰۱۳. ۲۲۱-۲۳۲.

۴) مهرانسی، ک و کیا، ف. ۲۰۰۸. حذف فلزات سنگین از محیط آبی به وسیله ی جذب سطحی بر روی پوست موز اصلاح شده. فصلنامه سلامت و محیط زیست (۱)، ۵۷-۶۶.

۵) نبی، د. غ. پیشه، م. ح. ف. ، فاضلی، م. ح. ۱۹۹۸. بررسی جذب فلزات سنگین به وسیله ی خاک اره. محیط شناسی ۲۴(۲۱).

6) Alipour, T. S. 2010. Removal of cadmium from agricultural waste water using sugarcane bagasse. *Iranian Chemistry Engeniering* 29(2); 99-107.

7) Alvarez, H., Opalinska, J., Zhou, L., Sohal, D., Fazzari, M. J., Yu, Y., Montagna, C., Montgomery, E. A., Canto, M., and Dunbar, K. B. 2011. Widespread hypomethylation occurs early and synergizes with gene amplification during esophageal carcinogenesis. *PLoS Genet* 7(3); e1001356.

8) Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V., and Onyango, M. S., 2011. enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of hazardous materials* 190(1); 381-390.

9) Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J., W., Hwang, I.-C., and Kim, K. S., 2010. water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS nano* 4(7); 3979-3986.

10) Chen X ,Zhou S., Zhang L., You, T., and Xu, F., 2016. adsorption of heavy metals by Graphene Oxide/Cellulose hydrogel prepared from NaOH/Urea an aqueous solution. *Materials* 9(7); 582-594.

11) Daifullah, A., Yakout, S., and Elreefy, S., 2007. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified

- 29) Vilela, D., Parmar, J., Zeng, Y., Zhao, Y., and Sánchez, S., 2016. Graphene-based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water. *Nano letters* 16(4); 2860-2866.
- 30) Wang, X., Wang, H., Wang, J., Sun, R., Wu, J., Liu, S., Bai, Y., Mun, J.-H., Bancroft, I., and Cheng, F., 2011. The genome of the mesopolyploid crop species *Brassica rapa*. *Nature genetics* 43(10); 9-35.
- 31) Wang, Y., Michel, F., M., Levard, C., Choi, Y., Eng, P. J. and Brown, Jr G., E. 2013. Competitive sorption of Pb (II) and Zn (II) on polyacrylic acid-coated hydrated aluminum-oxide surfaces. *Environmental science & technology* 47(21); 12131-1239.
- 32) Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J. and Yang, W., 2011. Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 173(1); 144-149.
- 33) Yang, Q., Lin, F., Wang, L., and Pan, Q., 2009. Identification and mapping of Pi41, a major gene conferring resistance to rice blast in the *Oryza sativa* subsp. *indica* reference cultivar, 93-11. *Theoretical and applied genetics* 118(6); 1027-1034.
- 34) Yu, H., L., Li, Y. H., and Wu, K. M., 2011. Risk Assessment and ecological effects of transgenic *Bacillus thuringiensis* crops on non-target organisms. *Journal of Integrative Plant Biology* 53(7); 520-38.
- 35) Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. and Wang, X., 2011. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental science & technology* 45(24); 10454-10462.
- 36) Zhao, Y.G., Shen, H.Y., Pan, S.D., and Hu, M.Q., 2010. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe₃O₄ magnetic polymers for removal of Cr (VI) in wastewater. *Journal of hazardous materials* 182(1); 295-302.
- 20) Mohana, S., Acharya, B. K., and Madamwar, D., 2009. distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *Journal of hazardous materials* 163(1); 12-25.
- 21) Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J., and Geim, A., 2008. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters* 100(1); 60-610.
- 22) Muñoz, R., and Gómez-Aleixandre, C., 2013. Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition* 19(10-11-12); 297-322.
- 23) Patterson, J. W., 1985. Industrial wastewater treatment technology.
- 24) Pourbeyram S., 2016. effective removal of heavy metals from aqueous solutions by graphene oxide-zirconium phosphate (GO-Zr-P) nanocomposite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(19); 5608-5617.
- 25) Pourmand, S., Abdouss, M., and Rashidi, A., 2015. Fabrication of nanoporous graphene by chemical vapor deposition (CVD) and its application in oil spill removal as a recyclable nanosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22; 8-18.
- 26) Rozaini, C., Jain, K., Oo, C., Tan, K., Tan, L., Azraa, A., and Tong, K. 2010. Optimization of nickel and copper ions removal by modified mangrove barks. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 1(1); 84-93.
- 27) Shirzad Siboni, M., Samadi, M., Rahmani, A., Khataee, A., Bordbar, M., and Samarghandi, M., 2010. Photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment* 3(3); 261-270.
- 28) Siu, R. K., Lu, S. S., Li, W., Whang, J., McNeill, G., Zhang, X., Wu, B. M., Turner, A. S., Seim, III H. B., and Hoang, P., 2011. Nell-1 protein promotes bone formation in a sheep spinal fusion model. *Tissue Engineering Part A* 17(7-8); 1123-1135.

- 37) Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., and Liu, Z., 2009. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of hazardous materials* 167(1); 141-147.