

جذب سطحی آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات گرافیت و بررسی واکنش‌های تعادلی و سینتیکی

بهنام فدایی^۱

اصغر عزیزی^{۲*}

azizi.asghar22@yahoo.com, aazizi@shahroodut.ac.ir

کیومرث سیف پناهی^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۱/۲۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۰۳

چکیده

زمینه و هدف: آب کافی و با کیفیت مطلوب برای ادامه حیات بشر ضروری است. کمبود آب و آلودگی آن به فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی جهان امروزی است و بنابراین حذف آن‌ها از محیط‌های آبی ضروری است.

روش بررسی: روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از قبیل سرب و کبالت از محلول‌های آبی توسعه یافته‌اند که در میان آن‌ها، جذب سطحی شناخته شده‌تر و کارآمدتر است. در این پژوهش از گرافیت خام به عنوان نانوجاذب برای حذف یون‌های فلزهای سنگین سرب و کبالت از محلول‌های آبی استفاده شد. فاکتورهای مؤثر بر فرآیند جذب سطحی شامل pH، غلظت اولیه، دما و مقدار نانوجاذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که میزان درصد حذف یون‌های فلزی با افزایش مقدار آلاینده، کاهش می‌یابد. برای فلز سرب کاهش دما باعث افزایش راندمان و برای کبالت و حالت دوتایی افزایش دما باعث افزایش راندمان جذب می‌شود. مقدار بهینه pH برای فلز سرب ۵/۵، برای فلز کبالت ۵ و برای حالت دوتایی ۶ بدست آمد. فرآیند جذب از نظر تعادلی و سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند جذب هر دو فلز از دیدگاه تعادلی از مدل لانگمویر و از نظر سینتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

بحث و نتیجه‌گیری: دستاوردهای حاصل از این پژوهش نشان داد که با استفاده از نانوجاذب گرافیت می‌توان حدود ۹۹ درصد از آلاینده‌های سرب و کبالت را از محلول‌های آبی حذف نمود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات گرافیت، فرآیند جذب سطحی، سرب، کبالت، ایزوترم و سینتیک.

^۱ کارشناسی ارشد فراوری مواد معدنی از دانشکده معدن دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران * (مسئول مکاتبات)

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

Adsorption of metal contaminants of lead and cobalt from aqueous solutions using graphite nanoparticles and the study of equilibrium and kinetics reactions

Behnam Fadaei¹

Asghar Azizi^{2*}

azizi.asghar22@yahoo.com, aazizi@shahroodut.ac.ir

Kyoumarc Seif Panahi³

Accepted Date: April 15, 2017

Date Received: January 22, 2017

Abstract

Background and Objective: Enough water with proper quality is necessary for life. One of the most serious environmental problems of today's world is water scarcity and water supply pollution with heavy metals and it is therefore essential to remove them from the environments.

Method: Different methods were developed to remove heavy metals such as lead and cobalt from aqueous solutions that among these methods, adsorption is a well-known and good technique for removal of pollutants. In this study, the raw graphite was used as nanoadsorbent for removal of heavy metal ions of lead and cobalt from aqueous solutions. Factors influencing the adsorption process, including pH, initial concentration, temperature and the value of nanoadsorbent were investigated.

Results: The findings showed that the removal rate of metal ions reduced with increasing the amount of pollution. It was found that the adsorption rate of lead increased by decrease in temperature, whereas for cobalt and binary system adsorption efficiency increased by increase in temperature. The optimum solution pH for adsorption of lead, cobalt and binary system from aqueous solutions achieved to be 5.5, 5 and 6, respectively. Additionally, the adsorption process was investigated in terms of isotherm and kinetics. The results demonstrated that the adsorption process of both metals from the equilibrium point of view followed the Langmuir model and from the sorption kinetics point of view controlled by pseudo-second-order equation.

Conclusion: The results showed that using graphite nanoadsorbent about 99% of lead and cobalt contaminants could be removed from aqueous solutions.

Keywords: Graphite nanoparticle; Adsorption process; Lead; Cobalt; Isotherm and kinetics.

¹ Master of Science in Mineral Processing from the School of Mining, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

² Associate Professor, School of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran* (*Corresponding Author*)

³ Associate Professor, School of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می‌رود و کیفیت منابع آبی به دلیل وجود مواد شیمیایی نامطلوب روز به روز در حال بدتر شدن است (۱). از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره نمود. فلزات سنگین به دلیل عدم تجزیه بیولوژیکی و سمیت بسیار بالا، از مضرترین آلاینده‌های موجود بوده و همواره اثرات مخرب و جبران‌ناپذیری را بر محیط زیست و جانداران وارد می‌کند. (۲). از جمله منابع آلاینده محیط زیست با فلزات سنگین می‌توان به صنایع معدنی، استخراج فلزات سنگین، ریخته گری، آبکاری، رنگ‌سازی، کاغذسازی و... اشاره نمود. این صنایع با دفع و انتشار عناصری همچون کادمیوم، جیوه، نیکل، سرب، روی، کروم، مس و نقره در محیط باعث آلودگی می‌شوند (۳). جذب سطحی به دلیل کارایی و کاربرد آسان، انعطاف‌پذیری و قابلیت احیا در سال‌های اخیر بویژه با نانوذرات برای از بین بردن یون‌های فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است (۴، ۵).

یاردیم و همکاران (۲۰۰۳) و گوئل و همکاران (۲۰۰۴) عملکرد مناسب کربن فعال شده را در فرآیند جذب سطحی جیوه از محلول آبی مشاهده نمودند (۶، ۷). کانگ‌سوان و همکاران (۲۰۰۹)، میزان جذب را برای مس و سرب با استفاده از کربن فعال به دست آمده از گیاه اکالیپتوس به ترتیب ۰/۴۵ و ۰/۵۳ میلی‌مول بر گرم جاذب گزارش نمودند (۸). کارنیب و همکاران (۲۰۱۴)، حذف فلزات سنگین شامل سرب، کادمیوم، نیکل، کروم و روی توسط کربن فعال و سیلیس و کامپوزیت سیلیس/کربن فعال را بررسی کردند و گزارش دادند که نیکل بالاترین درصد حذف را توسط کربن فعال به خود اختصاص می‌دهد (۹). به دلیل گران بودن کربن فعال به عنوان پرکاربردترین جاذب سطحی، جست‌وجو برای یافتن جاذب‌های سطحی کم‌هزینه و با دسترسی آسان برای حذف یون‌های فلزات سنگین تبدیل به اولویت اصلی تحقیقات شده است. از جمله جاذب‌های کم‌هزینه در حذف فلزات سنگین می‌توان به کانی‌های معدنی مانند کائولین و بنتونیت اشاره نمود (۱۰، ۱۱). خان و همکاران (۲۰۱۴)، جذب منگنز و کبالت را در فاز مایع بر روی دانه‌های آلژینات و نانو گرافیت پوشیده شده با دانه‌های آلژینات بررسی کردند. بیشترین جذب فلز در pH بهینه ۸ بود و بیشتر یون‌های فلزی در ۴ ساعت اول آزمایش جذب شدند (۱۲). شیت و همکاران (۲۰۱۴)، حذف فلزات سنگین توسط نانوساختار اکسید گرافیت، کامپوزیت سیلیس/اکسید گرافیت و نانوذرات سیلیس را مورد مطالعه قرار دادند. طبق نتایج قدرت جذب فلزات سنگین به این ترتیب نیکل < روی < سرب <

کادمیوم < کروم بود (۱۳). همچنین تحقیقات زیادی بر کارایی نانوذرات گرافن اکساید انجام گرفت که نشان از عملکرد مناسب و راندمان جذب بالای این ترکیب بود (۱۴-۱۸). مرور مقالات نشان داد که جاذب‌های تولید شده از کانی‌های معدنی می‌تواند با هزینه‌ی کم در حذف فلزات سنگین کارآمد باشد. به همین دلیل هدف این پژوهش بر تولید نانوذره از گرافیت خام و استفاده از آن برای جذب یون‌های سرب و نیکل از محلول‌های آبی استوار گردید.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات آزمایشگاهی

مواد شیمیایی لازم شامل اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، نمک فلز سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ ، نمک فلز کبالت $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری شدند. دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است.

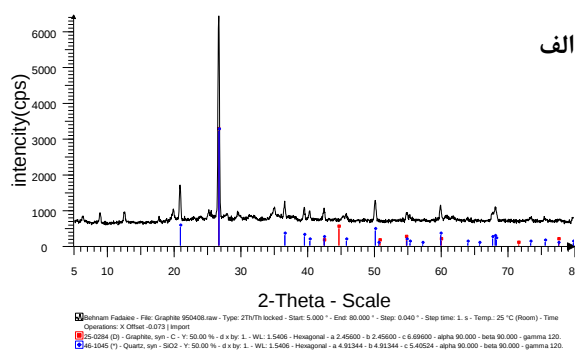
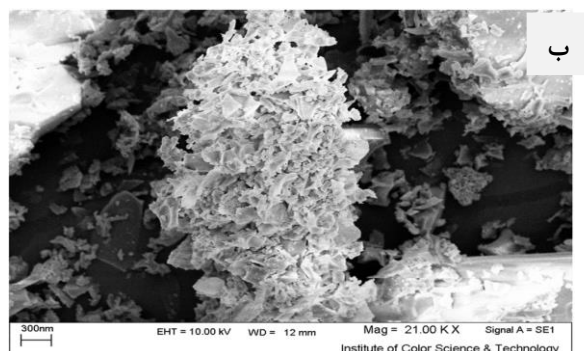
جدول ۱: مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده برای تولید نانوذرات گرافیت

مدل	نوع دستگاه
MTOPO HSO150-03P	دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی
Hettich EBA270	دستگاه سانتریفیوژ
NAVA-MPM-2*250H	دستگاه آسیای ماهواره‌ای
AZ pH/mV meter-8601	pH متر
Solarr SS	دستگاه جذب اتمی
LEO-1455VP	دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)
XMD300-Unisant	دستگاه پراش اشعه X (XRD)

روش ساخت نانوذرات گرافیت خام

نمونه گرافیت خام تهیه شده از معدن گرافیت همدان در ابتدا به وسیله هاونگ دستی برای تهیه خوراک آسیای ماهواره‌ای خرد شد. سپس برای 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. در نهایت از نانو ذرات گرافیت تولید شده برای انجام آزمایش‌های جذب و تصفیه پساب استفاده شده است.

گرافیت و کوارتز در جاذب است. به منظور مطالعه مورفولوژی و بررسی ابعاد ذرات از تصاویر SEM استفاده شد (شکل ۱ب) که نتایج نشان می‌دهد، نانوذرات گرافیت تولید شده آمورف و گاهی به صورت صفحه‌ای و تخت هستند.



شکل ۱- تصویر XRD (الف) و SEM (ب) نانوذرات گرافیت تولید شده.

Figure 1- XRD (a) and SEM (b) images of the produced graphite nanoparticles.

به همین دلیل pHهای ۲/۵، ۴ و ۵/۵ برای فلز سرب مورد بررسی قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل ۲ الف مشاهده می‌شود، مقدار بهینه pH در فرآیند جذب سطحی سرب برابر ۵/۵ بدست می‌آید. همچنین تاثیر pH در دمای محیط با ۰/۲ گرم جاذب و غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در pHهای ۳، ۴، ۵ و ۶/۰۸ برای کبالت مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲ب). با توجه به نتایج بیشترین درصد حذف در pH ۵ صورت گرفته است. تغییر بار سطحی جاذب از مثبت به منفی، دلیل افزایش درصد حذف با توجه به افزایش pH است. همچنین در مقادیر pH پایین به علت حضور یونهای H^+ و رقابت آن‌ها با یونهای Pb^{2+} برای جذب شدن بر روی جاذب، میزان حذف کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش pH به علت افزایش مقدار OH^- در محیط، بازده جذب کاتیونهای Pb^{2+} افزایش می‌یابد.

تاثیر مقدار جاذب

تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف سرب و کبالت در حالت تکی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب مقدار درصد حذف افزایش می‌یابد.

تاثیر غلظت آلاینده

تاثیر پارامتر غلظت بر فرآیند جذب سطحی در دمای محیط، با مقدار جاذب ۰/۶ گرم و pH ۵/۵ برای سرب و جاذب ۰/۲ گرم و pH ۵ برای کبالت مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل

آنالیزهای دستگاهی نانوجاذب

پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM

شکل ۱الف آنالیز XRD را نشان می‌دهد که با توجه به استانداردهای JCPDS (25-0284) و JCPDS (46-) 1045، پیک‌های ظاهر شده به ترتیب نشان دهنده وجود

روش انجام آزمایش‌های جذب

برای انجام آزمایش، ابتدا یک محلول مادر از فلز با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. با توجه به نمک فلز، برای سرب مقدار ۱/۵۹۸ گرم از نمک با ۱۰۰۰ میلی گرم آب مقطر حل شد و در مراحل بعدی از این محلول، غلظت‌های مختلف تهیه شد. آزمایش‌های جذب سرب در حجم ۱۰۰ میلی لیتر، غلظت محلول ۱۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۶ گرم انجام شد. فرآیند جذب کبالت نیز مانند سرب انجام شد، با این تفاوت که آزمایش با ۰/۲ گرم جاذب و غلظت اولیه ۲۰ ppm شروع شد. نمونه‌گیری در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۶ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. در نهایت بعد از تعیین غلظت سرب و کبالت با جذب اتمی، درصد حذف فلز (R) با استفاده از رابطه (۱) که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت بعد از جذب فلز است، بدست آمد.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

نتایج و بحث

پارامترهای موثر بر جذب سطحی آلاینده‌ی فلزی سرب و

کبالت در حالت مجزا

تاثیر pH

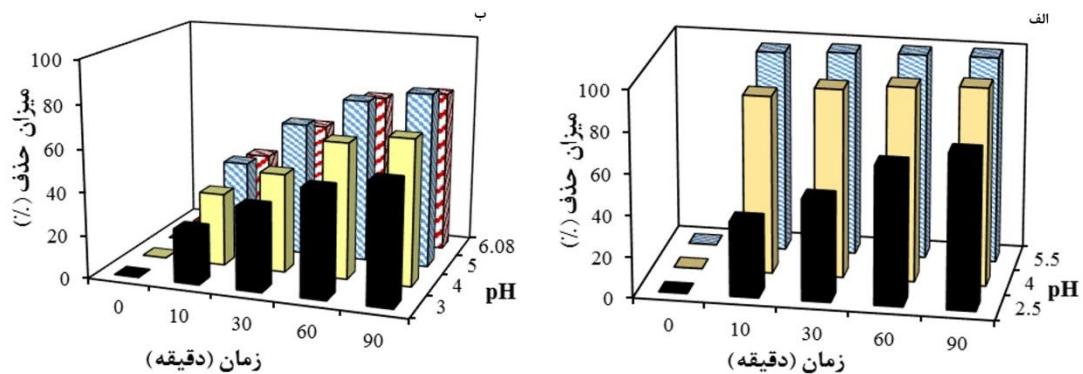
برای فلز سرب pH محلول باید در محدوده ۲ تا ۶ باشد، زیرا در pHهای بالاتر از ۶ سرب موجود در محلول رسوب می‌کند.

با استفاده از ۰/۲ گرم جذب، در pH ۵ با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در دماهای ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ درجه کلوین بررسی شده‌اند. شکل ۵ درصد جذب آلاینده سرب و کبالت را در ۹۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای سرب کاهش دمای محلول و برای کبالت افزایش دما باعث افزایش راندمان جذب می‌شود و بیشترین درصد حذف یون کبالت در حالت بهینه ۹۸/۶ درصد و برای سرب ۹۹/۶ درصد است.

۴، هرچه غلظت کاهش یابد درصد حذف افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت نسبت آلاینده به جذب افزایش می‌یابد و باعث کاهش راندمان جذب می‌شود.

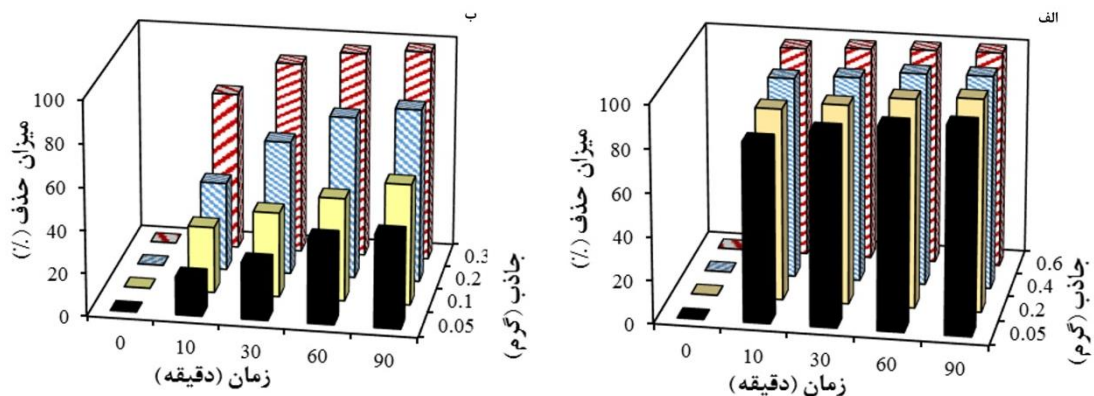
تأثیر دما

تأثیر دما در روند جذب سرب با استفاده از ۰/۶ گرم جذب، در pH ۵/۵ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در روند جذب کبالت



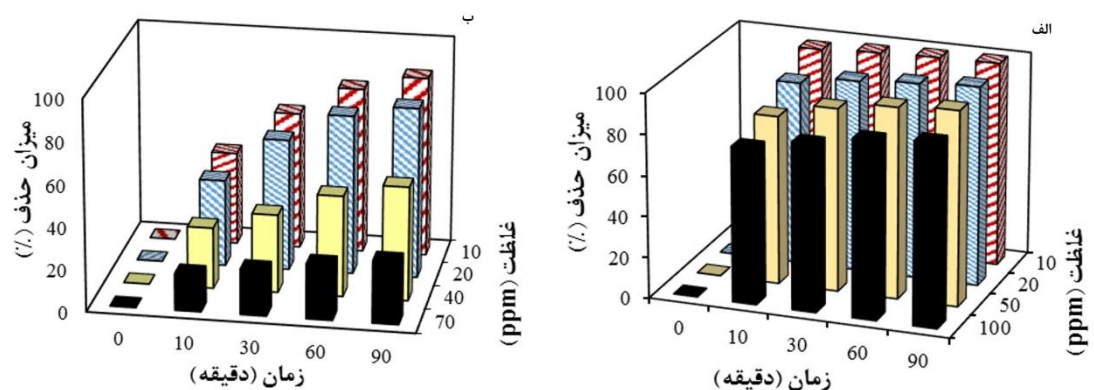
شکل ۲- تأثیر pH بر حذف سرب (الف) و بر حذف کبالت (ب).

Figure 2- Effect of pH on lead removal (a) and cobalt removal (b).



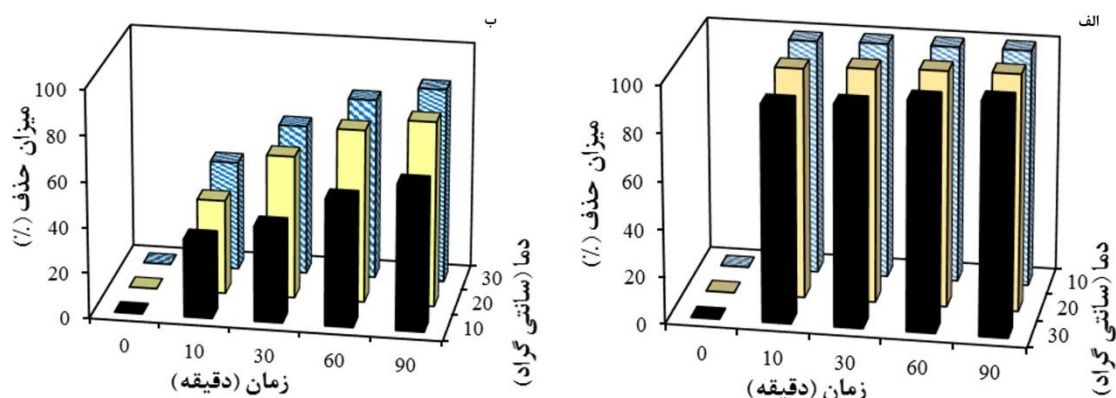
شکل ۳- تأثیر مقدار جاذب بر حذف سرب (الف) و بر حذف کبالت (ب).

Figure 3 - Effect of adsorbent amount on lead removal (a) and cobalt removal (b).



شکل ۴- تأثیر غلظت آلاینده بر حذف سرب (الف) و بر حذف کبالت (ب).

Figure 4- Effect of pollutant concentration on lead removal (a) and cobalt removal (b).



شکل ۵- تاثیر دما بر حذف سرب (الف) و بر حذف کبالت (ب).

Figure 5- Effect of temperature on lead removal (a) and cobalt removal (b).

مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب درصد حذف افزایش می‌یابد (شکل ۷).

تاثیر غلظت آلاینده

شکل ۸ تاثیر غلظت آلاینده را به صورت دوتایی نشان می‌دهد. آزمایش‌ها در دمای محیط و pH ۶ با مقدار جاذب ۰/۳ گرم انجام شده‌اند. همان‌گونه که مشخص است با افزایش غلظت، راندمان جذب کاهش می‌یابد (شکل ۸).

تاثیر دما

تاثیر دمای محلول در مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت ۲۰ ppm از هر فلز، مقدار جاذب ۰/۳ گرم و pH ۶ مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، 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.

پارامترهای موثر بر جذب سطحی آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت در حالت دوتایی

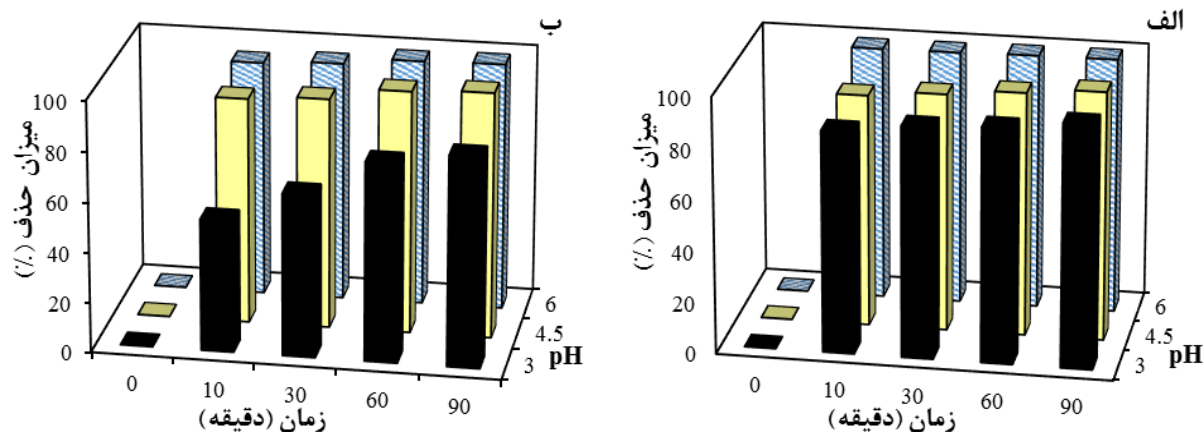
در این مرحله، دو یون فلزی کبالت و سرب را با هم مخلوط کرده و فرایند جذب توسط نانوجاذب گرافیت مورد مطالعه قرار گرفت. برای انجام آزمایش از هر فلز یک محلول ۲۰ ppm در حجم ۱۰۰ CC تهیه شد. سپس نصف حجم هر کدام جدا و با هم مخلوط شدند.

تاثیر pH

تاثیر pH در مقادیر ۳، ۴/۵ و ۶ با مقدار جاذب ۰/۳ گرم و در دمای محیط بررسی شد. نتایج ارائه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که بیشترین راندمان جذب برای هر دو فلز در pH ۶ است.

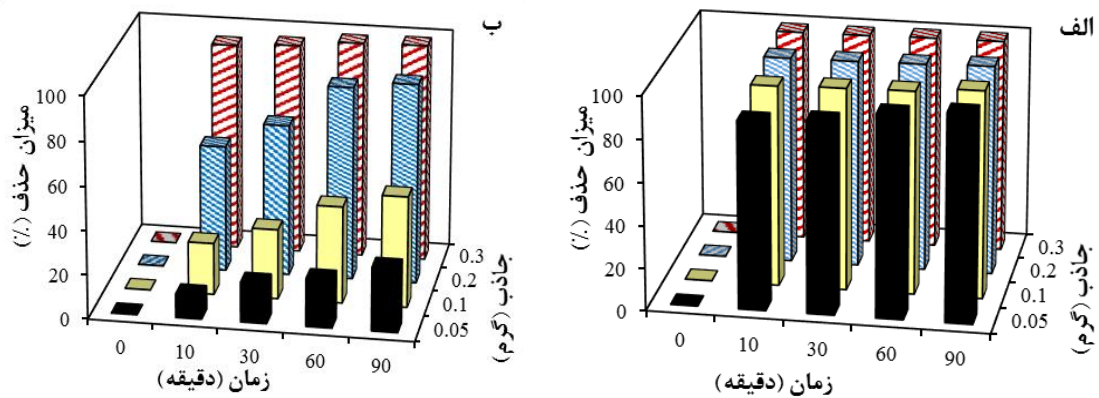
تاثیر مقدار جاذب

برای بررسی روند جذب آلاینده‌های فلزی به صورت دوتایی، مقدار جاذب در مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم در pH ۶



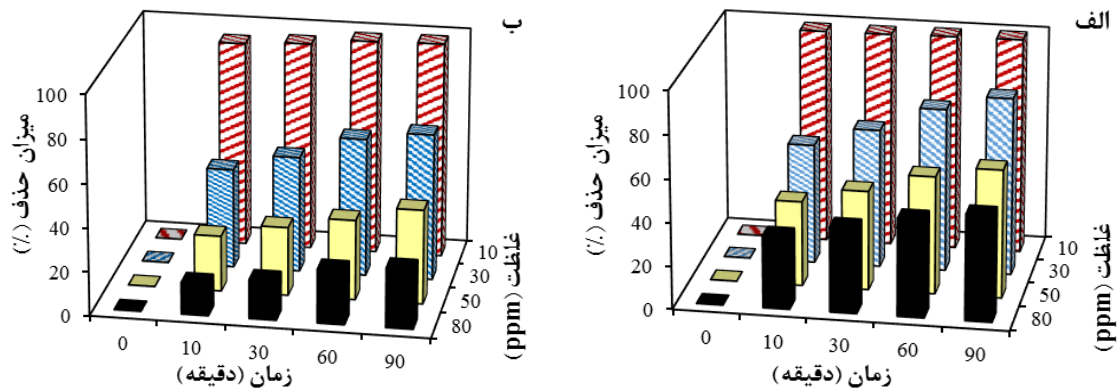
شکل ۶- تاثیر pH بر حذف سرب (الف) و کبالت (ب) در حالت دوتایی.

Figure 6 - Effect of pH on the removal of lead (a) and cobalt (b) in the binary mode.



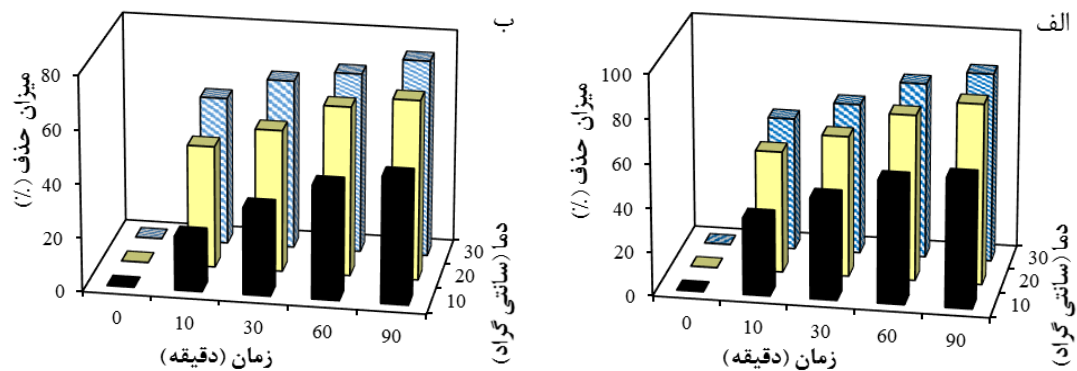
شکل ۷- تاثیر مقدار جاذب بر حذف سرب (الف) و کبالت (ب) در حالت دوتایی.

Figure 7 - Effect of adsorbent amount on the removal of lead (a) and cobalt (b) in the binary mode.



شکل ۸- تاثیر غلظت آلاینده بر حذف سرب (الف) و کبالت (ب) در حالت دوتایی.

Figure 8 - Effect of pollutant concentration on the removal of lead (a) and cobalt (b) in the binary mode.



شکل ۹- تاثیر دما بر حذف سرب (الف) و کبالت (ب) در حالت دوتایی.

Figure 9 - Effect of temperature on the removal of lead (a) and cobalt (b) in the binary mode.

شکل ۱۰ و جدول ۲ آورده شده‌اند. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی (جدول ۲) فرآیند جذب سطحی دو فلز سرب و کبالت از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند که نشان‌دهنده‌ی تک لایه بودن جذب می‌باشد.

در جدول ۲، در معادله ایزوترم لانگمویر، q_e مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل، q_m سطح اشغال شده توسط یک لایه از

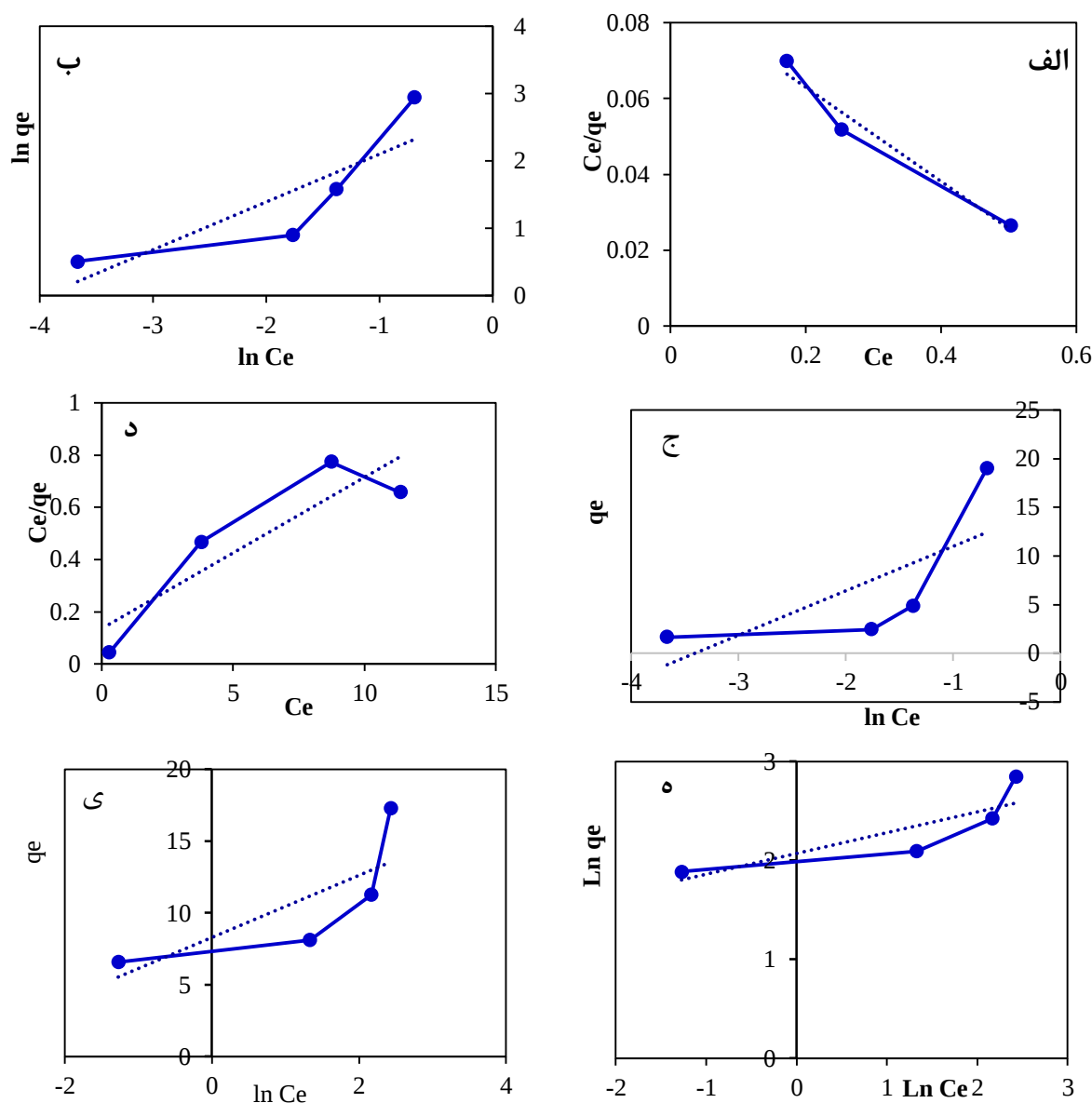
ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب اطلاعات مهمی درباره‌ی استفاده بهینه از جاذب شامل تمایل بین جاذب و جذب شونده، انرژی پیوند و ظرفیت جذب می‌دهد (۱۹). معادلات مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و نحوه برازش در جدول ۲ و نتایج حاصل از برازش سه مدل ایزوترم بر داده‌های آزمایشگاهی در

سینتیک جذب سطحی

جدول ۴ معادلات مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهد. در جدول ۴، q_e و q_t به ترتیب مقادیر جذب شده یون‌های فلزی 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 ذره‌ای بر حسب $\text{mg}/(\text{s}^{1/2})$ است.

جذب شونده و نشان‌دهنده‌ی بیشترین ظرفیت جذب است K_L ، (mg/g) نشان دهنده‌ی شدت جذب (L/mg) و C_e نشان دهنده‌ی غلظت تعادلی محلول است (mg/L) . در معادله فروندلیچ K_F نشان‌دهنده‌ی ظرفیت جذب و n نشان‌دهنده‌ی 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 $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ، K_T 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.



شکل ۱۰- مدل لانگمویر سرب (الف)، مدل فروندلیچ سرب (ب)، مدل تمکین سرب (ج)، مدل لانگمویر کبالت (د)، مدل فروندلیچ کبالت (ه)، مدل تمکین کبالت (ی).

Figure 10- Lead Langmuir model (a), lead Freundlich model (b), lead Temkin model (c), cobalt Langmuir model (d), cobalt Freundlich model (e), cobalt Temkin model (y).

جدول ۲: معادلات مدل‌های ایزوترم

Table 2: Equations of isotherm models

مدل ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$
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 در مقابل $\ln C_e$

جدول ۳: پارامترهای محاسبه شده‌ی مدل‌های مختلف ایزوترم برای جذب سطحی سرب و کبالت بوسیله‌ی نانوجاذب گرافیت
 Table 3: Calculated parameters of different isotherm models for the adsorption of lead and cobalt by graphite nanosorbent

مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	فلز
		سرب
		کبالت
لانگمویر	q_m	۸/۰۷۱
	K_L	۱/۴۱۲
	R^2	۰/۹۶۴
فروندلیچ	K_F	۱۶/۶۶۶
	n	۱/۴۰۸
	R^2	۰/۷۱۶۲
تمکین	b	۴/۵۵۶
	K_T	۳۰/۱۹۲
	R^2	۰/۵۱۲۸

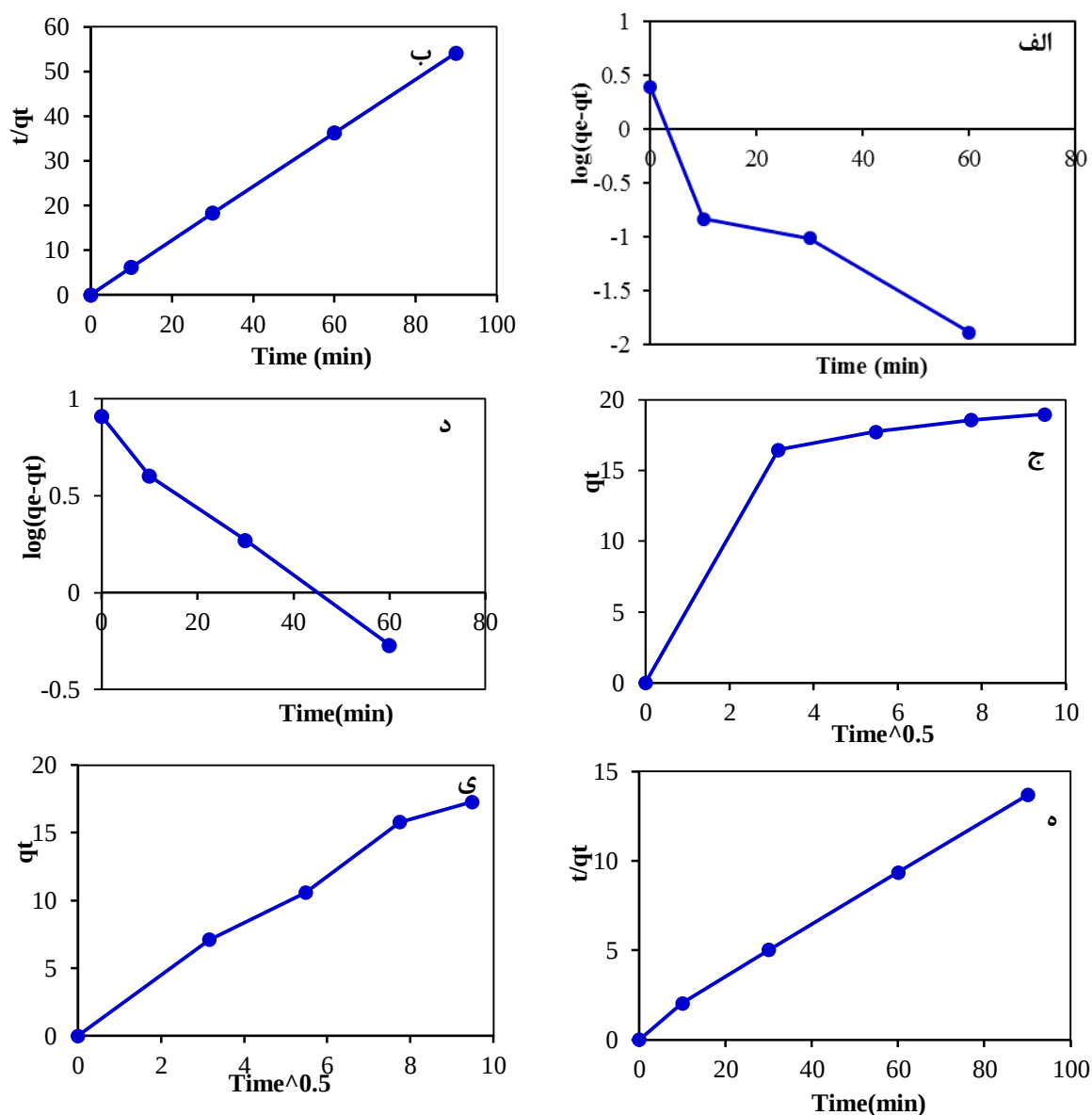
جدول ۴: معادلات مربوط به مدل‌های سینتیکی

Table 4: Equations related to kinetic models

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

نانوجاذب گرافیت، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

نمودارهای مربوط به سه مدل سینتیکی در رابطه با فرآیند جذب در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. با توجه نمودارها فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های فلزی سرب و کبالت توسط



شکل ۱۱- 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 (و).

Figure 11- Pseudo-first-order model of lead (a), pseudo-second-order model of lead (b), intraparticle diffusion model of lead (c), pseudo-first-order model of cobalt (d), pseudo-second-order model of cobalt (e), intraparticle diffusion model of cobalt (f).

نتیجه‌گیری

استفاده از نانوذرات گرافیت به عنوان یک جاذب کربنی به منظور حذف آلاینده‌های سرب و کبالت از محلول‌های معدنی مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیزهای XRD و SEM به منظور مطالعه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب گرافیت پس از آماده سازی و تولید نانوذرات، انجام شد. نتایج آنالیز XRD نشان دهنده آن بود که جز اصلی تشکیل دهنده نانوجاذب گرافیت، کوارتز و گرافیت است. آنالیز SEM نشان داد که ذرات جاذب آمورف و به صورت صفحه‌ای هستند و اندازه آن‌ها زیر

۱۰۰ نانومتر می‌باشد. تاثیر چهار پارامتر مهم شامل pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما بر فرآیند جذب سطحی سرب و کبالت بوسیله نانوجاذب گرافیت در حالت تکی و دوتایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار بهینه پارامتر pH برای فلز سرب ۵/۵، برای فلز کبالت ۵ و برای حالت دوتایی ۶ است. با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب افزایش پیدا کرد. مقدار بهینه برای فرآیند جذب سرب، کبالت و حالت دوتایی آن‌ها به ترتیب برابر ۰/۱۶، ۰/۳ و ۰/۳ گرم بود. با افزایش مقدار آلاینده با ثابت بودن بقیه پارامترها، مقدار درصد حذف کاهش

- Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120.
- [10] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140, 114-131.
- [11] Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Environmental Management*, 92, 407-418.
- [12] Khan, M.A., Jung, W., Kwon, O.H., Jung, Y.M., Paeng, K.J., Cho, S.Y., Jeon, B.H. 2014. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 4353-4362.
- [13] Sheet, I., Kabbani, A., Holail, H. 2014. Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/ Graphite Oxide Composite. *Energy Procedia*, 50, 130-138.
- [14] Wang, J., Chen, B. 2015. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chemical Engineering Journal*, 281, 379-388.
- [15] Henriques, B., Goncalves, G., Emami, N., Pereira, E., Vila, M., Marques, PAAP. 2015. Optimized graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 453-461.
- [16] Xing, M., Xu, L., Wang, J. 2015. Mechanism of Co (II) adsorption by zero valent iron/graphene nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 286-296.
- [17] Naghizadeh A., Momeni F. 2015. Investigation of graphene oxide nanoparticles in the removal of chromium and lead from aqueous solutions. *Scientific Journal of Birjand University of Medical Sciences*, 22, 27-38.
- [18] Sheshmani, S., Nematzadeh, M.A., Shokrollahzadeh, S., Ashori, A. 2015. Preparation of graphene oxide/chitosan/FeOOH nanocomposite for the removal of Pb(II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 475-480.
- [19] Seifpanahi Shabani, K., Doulati Ardejani, F., Badii, Kh., Ebrahim Olya, M. 2013. 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*, doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.001.
- یافت. تغییرات دما باعث تغییر در فرآیند و راندمان جذب گردید بطوریکه برای فلز سرب کاهش دما باعث افزایش راندمان و برای کبالت و حالت دوتایی افزایش دما باعث افزایش راندمان جذب شد. بیشترین میزان درصد حذف برای دو آلاینده سرب و کبالت به ترتیب ۹۹/۹۶، ۹۸/۶ درصد بدست آمد. ایزوترم و سینتیک واکنش‌های جذب سرب و کبالت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی از نظر تعادلی مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. از نظر سینتیکی، فرآیند جذب یون سرب و کبالت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. بنابراین جذب شیمیایی عامل محدود کننده‌ی احتمالی است.

منابع

- [1] Ali, I., Asim, M., Khan, T. 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113, 170-183.
- [2] Wang, J., Chen, C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, 24, 427-451.
- [3] Wang, L.K., Tay, J.H., Tay, S.T.L., Hung, Y.T. 2010. *Environmental Bioengineering*, Vol. 11 (Handbook of Environmental Engineering), Springer science & Business media, New York.
- [4] Malkoc, E., Nuhoglo, Y. 2005. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, 127, 120-8.
- [5] Sheshmani, S.H., Arab Fashapoyeh, M., Amini, R. 2013. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. *Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC)*, 6, 17-23.
- [6] Yardim, M.F., Budinova, T., Ekinci, E., Petrov, N., Razvigorova, M., Minkova, V. 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*, 52, 835-841.
- [7] Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. 2004. Mercury (II) removal from water by coconut shell based activated carbon: batch and column studies. *Environmental Technology*, 25, 141-153.
- [8] Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P. 2009. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 465-470.
- [9] Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z. 2014. Heavy Metals Removal Using Activated