dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

فعال‌سازی گرافن اکساید با HCl به‌منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی (بررسی سینتیک و مکانیسم واکنش‌ها)

ابوالقاسم علی قارداشی[1]، زهرا کاشی تراش اصفهانی[2]، عباس افخمی[3]

۱- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست دانشگاه شهید بهشتی، تهران
۲- دکترای تخصصی مهندسی محیط زیست، آب و فاضلاب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست دانشگاه شهید بهشتی، تهران
(نویسنده مسئول) ۷۳۹۳۱ (۰۲۱) health.engineering@gmail.com
۳- استاد گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(دریافت ۹٤/۱۲/۳ پذیرش ۹۵/٤/۳۱)

چکیده

نوشیدن آب آلوده به نیترات در درازمدت تهدید جدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود. در این مطالعه افزایش توانایی گرافن اکساید توسط فعال‌سازی با اسید کلریدریک به‌منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها به‌صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای مؤثر در واکنش مانند pH، زمان ماند، غلظت نیترات، غلظت گرافن اکساید و گرافن اکساید فعال شده، صورت گرفت و کارایی حذف با استفاده از آزمون آماری ONE WAY ANOVA و نرم‌افزار SPSS-16 مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات ساختاری گرافن اکساید فعال شده با استفاده از روش FE-SEM مجهز به طیف سنجی پراش انرژی و سطح ویژه آن نیز با استفاده از روش BET و BJH تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد که ۵۲ درصد ساختار گرافن اکساید فعال شده از کربن تشکیل شده و متوسط قطر منافذ آن۸۹٦/۲٦ نانومتر می‌باشد. در این مطالعه حداکثر میزان جذب تعادلی برآورد شده توسط گرافن اکساید فعال شده در حدود ۳۳۳۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم برای نیترات به‌دست آمد که این مقدار از مقادیر گزارش شده توسط سایر جاذب‌های مطالعه شده تاکنون بسیار بالاتر است. با توجه به نتایج حاصله می‌توان از گرافن اکساید فعال‌سازی شده به‌عنوان یک روش جدید برای حذف نیترات از محیط های آبی بهره برداری نمود.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکساید، فعال‌سازی، مشخصه یابی، نیترات

۱- مقدمه

نیترات پس از جذب و نفوذ در طبقه‌های خاک، وارد آب زیرزمینی شده و به‌علت انحلال‌پذیری بالا در آب و خاصیت پخش گسترده، محدوده وسیعی از آن را آلوده می‌کند. به همین علت، وجود این یون یکی از مهم‌ترین شاخص‌های آلودگی شیمیایی آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شود. پژوهش‌های انجام‌شده، حاکی از وجود شواهد مستدلی مبنی بر ارتباط میان سقط جنین و غلظت‌های بالای نیترات است. از طرفی، افزایش ورود ترکیبات نیتروژنی از جمله نیترات، در کنار ترکیبات فسفردار به منابع آب‌های سطحی، باعث ایجاد پدیده سرشاری غذایی[1] در آب‌های پذیرنده و در پی آن، فراوانی گیاهان آبی و رشد جلبک‌ها، تهی‌شدن اکسیژن محلول و مرگ‌ومیر آبزیان می‌شود. استاندارد ایران حداکثر مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۴۵ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیترات و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتروژن تعیین نموده است (Fallahi et al. 2012; EPA 2007).

استفاده از فلزات احیاءکننده، استفاده از آنزیم‌ها، مبادله‌کننده‌های یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز و جذب سطحی از جمله روش‌های شیمیایی و فیزیکی مناسب برای حذف نیترات می‌باشند. اما هزینه‌های عمومی بالا، هزینه‌های تولید انرژی و تولید حجم بالایی از آب شور زائد از جمله مشکلات مربوط به روش‌های تعویض یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز در حذف نیترات آب است (Fallahi et al. 2012; Shrimali & Singh 2001).

[1] Eutrophication

www.SID.ir
Archive of SID

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی نیز دارای محدودیت‌هایی مانند نیاز به منبع کربن اضافی برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها و در نتیجه تولید برخی آلاینده‌های (محصولات باکتریایی) نیازمند به برخی تصفیه‌های خاص نظیر فیلتراسیون، هوادهی و غیره است (Reynolds & Richards 1995).

گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانو فناوری به‌عنوان فرایند تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست وجود دارد. نانومواد در مقایسه با ذرات در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع‌تری هستند. به‌علاوه این مواد قادر به بر هم کنش با گروه‌های شیمیایی مختلف به‌منظور افزایش میل ترکیبی آن‌ها با ترکیبات ویژه می‌باشند (Ahn et al. 2008). گرافن به‌عنوان یک آلوتروپ جدید از انواع آلوتروپ‌های کربن، می‌تواند راه‌حل مناسب و اثر بخشی جهت حل بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی باشد (Rao et al. 2009; Gupta et al. 2012). گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می‌باشد. اتم‌های کربنی در گرافن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند (Rao et al. 2009; Gupta et al. 2012; Geim 2009).

در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. پیوند بین اتم‌های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است (Rao et al. 2009; Geim 2009). در پژوهشی نشان داده شد که گرافن اکساید یک جاذب بسیار قوی برای حذف متیلن‌بلو بوده و ظرفیت جذب بسیار بزرگ ۷۱۴ میلی‌گرم بر گرم در باره آن مشاهده شد. غلظت اولیه متیلن‌بلو کمتر از ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود و راندمان حذف بالاتر از ۹۹ درصد مشاهده شد (Yang et al. 2012). در پژوهشی تحت عنوان " جذب و حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی با اکسید گرافن" نشان داده شد که گرافن اکساید از ظرفیت جذب ۳۱۳ میلی‌گرم بر گرم برخوردار بوده و از سینتیک جذب لانگمیر تبعیت می‌کند (Gao et al. 2012).

در پژوهشی بعد از افزودن اکسیدگرافن به محیط آلوده به مواد رادیواکتیو، در مدت چند دقیقه عمل زدایش انجام شده است. در حال حاضر، برای حذف آلاینده‌های رادیو اکتیو از آب، از خاک بنتونیت و کربن فعال استفاده می‌شود. اما مطالعه مذکور نشان داد که چون تکه‌های اکسیدگرافن سطح ویژه بزرگی دارند، بسیار مؤثرتر عمل خواهند کرد (Romanchuk et al. 2013).

اکسید گرافن تک لایه برای جذب اورانیوم از محیط‌های آبی استفاده شده و نشان داده شده است که واکنش به‌شدت به pH وابسته بوده و در این رابطه pH بین ۴ تا ۷/۵ پیشنهاد شده است. همچنین مشخص شد که واکنش مستقل از قدرت یونی است. حداکثر ظرفیت جذب اکسید گرافن در pH برابر ۴ و معادل ۲۹۹ میلی‌گرم بر گرم اعلام شده است (Li et al. 2012).

گرافن به‌دلیل داشتن اندازه کوچک و بسیاری خصوصیات ویژه دیگر می‌تواند به‌صورت درجا سبب تصفیه در محل آب آلوده شود (Eroglu et al. 2013; Rao et al. 2009). مکانیسم حذف آلاینده‌ها توسط گرافن ناشی از واکنش‌های احیایی، فرایند جذب، خاصیت نانوکاتالیستی و خواص فتوکاتالیستی گرافن است (Polshettiwar & Warma 2010; Liu 2005).

هدف از انجام این پژوهش افزایش توانایی گرافن اکساید توسط فعال‌سازی با اسید کلریدریک جهت حذف نیترات از محیط‌های آبی بوده است.

۲- مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر یک مطالعه کاربردی- بنیادی است که به‌منظور افزایش توانایی گرافن اکساید توسط فعال‌سازی با اسید کلریدریک به‌منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی صورت گرفته است.

مراحل آماده‌سازی جاذب: در ابتدا سنتز گرافن اکساید با روش اصلاح شده هومر صورت گرفت. تصویر و مشخصات گرافن اکساید سنتز شده در شکل ۱ ارائه شده است. تصویر گرافن اکساید فعالسازی شده در شکل ۲ قابل مشاهده است.

برای فعال‌سازی گرافن اکساید از اسید کلریدریک ۱۷ درصد استفاده شد. به این ترتیب که مقدار ۵ گرم از گرافن اکساید سنتز شده به‌مدت ۲۰ دقیقه و سرعت همزن ثابت ۵۰۰ دور در دقیقه با اسید کلریدریک ۱۷ درصد اختلاط داده شد. سپس ماده حاصله به‌مدت ۲±۱۲ساعت و در دمای ۱۰±۱۴۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد و بعد از آن به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰±۴۵۰ درجه سلسیوس در کوره قرار گرفت تا گرافن اکساید فعال شده حاصل شود.

www.SID.ir
Archive of SID

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

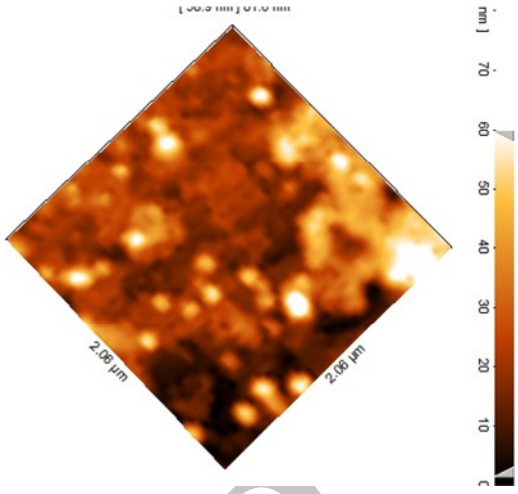


Fig. 1. AFM image showing the characteristics of the (synthesized grapheme oxide (prior to activation

شکل ۱- تصویر AFM از گرافن اکساید سنتز شده (گرافن اکساید قبل از فعالسازی)

Fig. 2. Image from the activated graphene oxide

شکل ۲. تصویر گرافن اکساید فعال‌سازی شده

از آنجایی‌که تاکنون در دنیا فعال‌سازی گرافن اکساید مطرح و انجام نشده است، برای حصول مقدار و اندازه اعداد ذکر شده، روش‌های فعال‌سازی سایر مواد مشابه حذف کننده نیترات مورد مطالعه قرار گرفت و در نهایت با انجام آزمون و خطاهای بسیار، بهینه‌ترین حالت به‌عنوان روش اصلی ذکر شد. در این مطالعه اسید کلریدریک به‌عنوان فعال‌کننده شیمیایی انتخاب شد. علاوه بر ماهیت شیمیایی، میزان استفاده از اسید نیز یکی از شاخص‌های پر اهمیت فعال‌سازی شیمیایی است. لذا تغییر غلظت اسید مصرفی به‌منظور رسیدن به یک نقطه بهینه برای حصول به بیشینه حذف نیترات، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته قبلی در خصوص سایر مواد مشابه مانند کربن فعال، غلظت‌های ۵ درصد، ۱۰ درصد، ۱۵ درصد و ۱۷ درصد حجمی اسید به‌عنوان غلظت‌های انتخاب‌شده جهت بهینه‌سازی، مطالعه شدند. مدت زمان تماس با اسید نیز اهمیت قابل‌توجهی در کیفیت جاذب فعال‌سازی شده و مشخصه‌های آن دارد. با توجه به تجربه پژوهش‌های گذشته در خصوص سایر جاذب‌های نیترات، زمان‌های ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه برای بهینه‌سازی این شاخص انتخاب شدند. سرعت هم زدن مخلوط در زمان اسیدکاری نیز می‌تواند به‌عنوان یکی از شاخص‌های تأثیرگذار در روند فعال‌سازی شیمیایی مطرح باشد. اگرچه با توجه به روند سینتیکی بسیار سریع واکنش‌های اسیدی، می‌توان پیش‌بینی نمود که این شاخص (بهبود شرایط اختلاط اسید و پودر) تأثیر قابل‌توجهی در نتیجه فرایند نخواهد داشت؛ لذا از مطالعه آن صرف‌نظر شده و سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به‌عنوان سرعت ثابت همزن در نظر گرفته شد.

روش خنثی‌سازی نیز می‌تواند در مشخصه‌های ریزساختار بلوری پودر حاصله تأثیرگذار باشد. با توجه به پژوهش‌های انجام شده در مورد سایر مواد مشابه، روش جداسازی فیزیکی به‌عنوان روش خنثی‌سازی انتخاب شد.

سایر مواد شیمیایی شامل نمک‌های نیترات، هیدروکسید سدیم و اسیدکلریدریک از شرکت مرک[1] آلمان خریداری شدند و بدون هیچ گونه پیش تصفیه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. اندازه‌گیری pH توسط pH Meter JENWAY 3510 صورت گرفت. دستگاه uv mini 1240,SHIMADZU,uv visible spectrophotometer به‌منظور اندازه‌گیری تغییرات غلظت نیترات در طول موج‌های ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام توزین از ترازوی دیجیتال Sartorius Xpert Pro با دقت ۴ رقم اعشار استفاده شد.

برای اختلاط مواد و تنظیم سرعت از دستگاه همزن مغناطیسی set speed, Heidolph,MR Hei-standard استفاده شد. به‌منظور تعیین مشخصات ساختاری گرافن اکساید فعال شده از دستگاه FE-SEM، مدل Sigma ساخت شرکت Zeiss آلمان استفاده شد. برای تعیین سطح مخصوص AGO از دستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت ژاپنی Bel و آزمون BET استفاده شد. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح

[1] Merck

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده در دمای ثابت رسم می‌شود. این سیستم بر اساس تئوری BET(Brunauer-Emmett-Teller) و همچنین مقادیر اندازه‌گیری شده جذب و واجذب ماده می‌تواند سطح ویژه، قطر ،حجم و توزیع سایز حفره‌های ماده را محاسبه نماید. معمولاً به‌منظور آماده‌سازی و خشک کردن مواد قبل از اندازه‌گیری و حذف بخارآب، دی اکسید کربن و یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، نمونه چندین ساعت در دمای بالا قرار می‌گیرد. که در این مطالعه به‌دلیل محدودیت‌های خاص ماده از انجام این مرحله صرف‌نظر شد.

آزمایش‌ها در داخل بشر و به‌صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH ، زمان ماند، غلظت نیترات و غلظت گرافن اکساید صورت گرفت. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق بر اساس دستورالعمل‌های ارائه شده در (APHA & WPCF 2005) مورد آزمایش قرار گرفتند و تأثیر pH در مقادیر ۴، ۷/۵، ۹ و زمان تماس در مقادیر ۵ تا ۶۰ دقیقه، گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید فعال شده (AGO) در غلظت‌های ۰/۲۷، ۰/۴ و ۱ گرم در لیتر و نیترات در غلظت ۴۵، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (APHA, WPCF 2005). به‌منظور بررسی اثر و کارایی هریک از فاکتورهای ذکر شده آزمایش‌ها با تغییر هر فاکتور مؤثر در مقادیر متفاوت و با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورها (مقادیر بهینه برای هر فاکتور که از بررسی‌های گذشته به‌دست آمده است) صورت گرفت. ابتدا نمونه‌ها برای به‌دست آوردن مقدار مناسبی از گرافن اکساید که بتواند نیترات را در حد مطلوب جمع‌آوری کند، آزمایش شدند. سپس گرافن از محلول نمونه خارج شد و باقیمانده نیترات محلول به روش اسپکتروفتومتر تعیین مقدار شد (APHA, WPCF 2005). به‌منظور تعیین غلظت نیترات باقیمانده از روش اسپکتروفتومتری در طول موج‌های ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر مورد استفاده شد به این ترتیب که در هر مورد از آزمایش‌ها در فواصل زمانی ۵ دقیقه از شروع آزمایش، نمونه‌برداری انجام شد و پس از جداسازی گرافن از محیط واکنش با استفاده از شناورسازی و سپس فیلتراسیون توسط کاغذ صافی (از نوع MAT 42)، غلظت نیترات باقیمانده تعیین و سپس با توجه به غلظت اولیه نیترات، کارایی حذف در مراحل مختلف با استفاده از معادله ۱ مورد محاسبه قرار گرفت

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \qquad (۱)$$

که C_i و C_f به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی نیترات بر حسب میلی‌گرم در لیتر می‌باشند.

لازم به توضیح است که در رابطه با جداسازی گرافن از محیط واکنش روش استفاده از فیلترهای در بعد نانو (نانو فیلتر) نیز مورد بررسی قرار گرفت که تفاوت چندان معنی‌داری در نتایج حاصل نشد لذا به‌دلیل گران بودن، این نوع از فیلترها توصیه نمی‌شوند.

به‌منظور افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت آزمایش‌ها، عملیات نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها در هر مرحله سه بار تکرار شد. در نهایت با اعمال مقادیر انتخابی، کارایی گرافن اکساید و گرافن اکساید فعال شده با استفاده از آزمون آماری One-Way ANOVA نرم‌افزار SPSS-16 مورد مقایسه قرار گرفت.

در این مطالعه مکانیسم حذف نیترات نیز مورد بررسی قرار گرفت لذا با توجه به مطالعات پیشین که عمدتاً مکانیسم جذب را برای گرافن اکساید غالب دانسته بودند، در این مطالعه نیز ایزوترم‌های جذب و سینتیک واکنش‌های حذف نیترات توسط گرافن اکساید فعال شده مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور تعیین ایزوترم‌های جذب از شکل خطی مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ، تمکین و الوویچ برای تحلیل جذب نیترات توسط گرافن اکساید فعال شده استفاده شد.

شکل خطی مدل لانگمیر با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{abC_e} + \frac{1}{b} \qquad (۲)$$

که در این معادله

q_e مقدار ماده جذب‌شونده در واحد جرم ماده جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم یا مقدار یا مقدار یون ماده جذب شده در حالت

www.SID.ir
Archive of SID

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

تعادل یا مقدارآلاینده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم می‌باشد و از معادله زیر به‌دست می‌آید

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \qquad (۳)$$

که در این رابطه

C_0 غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، m وزن جاذب بر حسب گرم و v حجم محلول بر حسب لیتر می‌باشد. C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در فاز محلول پس از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم در لیتر و a و b ثابت‌های لانگمیر می‌باشند که از رسم نمودار $\frac{1}{q_e}$ در مقابل $\frac{1}{Ce}$ به‌دست می‌آیند. از رسم این منحنی خط راستی حاصل خواهد شد که شیب آن $\frac{1}{ab}$ و عرض از مبدا آن $\frac{1}{b}$ خواهد بود. b ثابتی است که به ظرفیت جذب بستگی دارد و حداکثر آلاینده جذب شده برای ایجاد یک لایه از آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. a ثابتی است که به پیوستگی محل‌های جذب و انرژی جذب بستگی دارد (بر حسب لیتر بر میلی‌گرم). ثابت تعادل جذب که با K_L (L/g) نشان داده می‌شود به مقدار b و a وابسته است و مقدار آن (بر حسب لیتر بر گرم) به‌صورت زیر محاسبه می‌شود

$$K_L = a \times b \qquad (۴)$$

پارامتر اصلی مدل لانگمیر که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام پارامتر تعادل (R_L) است که از طریق معادله زیر تعیین مقدار می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + aC_0} \qquad (۵)$$

نوع مطلوبیت فرایند جذب در مدل لانگمیر می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L مشخص شود، به طوری که مقادیر $R_L>1$ جذب نامطلوب، $R_L=1$ جذب خطی، $R_L=0$ جذب برگشت ناپذیر و $1 < R_L < 0$ جذب مطلوب را نشان می‌دهد.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \qquad (۶)$$

شکل خطی رابطه فروندلیچ نیز با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}(\log C_e) \qquad (۷)$$

که در این معادله

q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و K و n ثابت‌های فروندلیچ می‌باشند که از رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به‌دست می‌آیند. به این ترتیب که با ترسیم مقادیر $\log q_e$ (بر روی محور Y) نسبت به مقادیر $\log C_e$ (بر روی محور X) خط راستی حاصل خواهد شد که دارای شیب 1/n و عرض از مبدا $\log K_f$ می‌باشد.

در مدل تمکین نیز فرض بر این است که افت در گرمای جذب به‌صورت خطی است تا لگاریتمی

$$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln A_T + \frac{RT}{b_T}\ln C_e \qquad (۸)$$

در مدل ایزوترمی تمکین A_T و $B_T(RT/b_T)$ ثابت‌های تمکین و بیانگر گرمای جذب می‌باشند. مقادیر مثبت و یا منفی B_T نشان‌دهنده گرمازا و یا گرماگیر بودن فرایند جذب است (Karim et al 2012).

در این مطالعه همچنین معادلات سینتیکی لاگرگرن و هو و همکاران مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت

مدل سینتیکی لاگرگرن

$$\mathrm{Ln}\,(q_e - q_t) = -k_1 t + \mathrm{Ln}\, q_e \qquad (۹)$$

با توجه به این معادله، در صورت رسم تغییرات $\mathrm{Ln}\,(q_e - q_t)$ در مقابل زمان یک خط راست به‌دست می‌آید که شیب آن $-k_1$ و عرض از مبداء آن $\mathrm{Ln}\, q_e$ ست. در معادلات فوق q_e، q_t و k_1 به‌ترتیب ظرفیت جذب تعادلی (مقدار یون‌های جذب شده روی جاذب در زمان تعادل) برحسب گرم بر میلی‌گرم، ظرفیت جذب در زمان t (مقدار یون‌های جذب شده روی جاذب در زمان t) برحسب گرم بر میلی‌گرم و ثابت سرعت جذب لاگرگرن برحسب بر دقیقه می‌باشند.

Archive of SID

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

مدل سنتیکی هو و همکاران

از طرفی جذب شیمیایی، می‌تواند از مدل واکنش هو و همکاران پیروی کند که معادله نهایی آن در زیر آمده است

$$\left(\frac{t}{q_t}\right)=\frac{1}{k_2 q_e}+\left(\frac{1}{q_e}\right)^t \qquad (۱۰)$$

با توجه به معادله اخیر ارتباط بین $\frac{t}{q_t}$ و زمان به‌صورت خطی است که شیب خط حاصل برابر $\frac{1}{q_e}$ و عرض از مبداء آن $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ است که این ضرایب با رسم تغییرات $\frac{t}{q_t}$ در مقابل زمان به‌دست می‌آیند. در این معادله‌ها q_e، q_t و k_2 به‌ترتیب ظرفیت جذب تعادلی برحسب گرم بر میلی‌گرم، ظرفیت جذب در زمان برحسب گرم بر میلی‌گرم و ثابت سرعت واکنش مدل هو و همکاران یا ثابت سرعت جذب در مدل هو بر حسب گرم بر میلی‌گرم دقیقه می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

نتایج بررسی ریخت‌شناسی ساختار نانویی گرافن اکساید فعال‌سازی شده و آنالیز EDS آن در شکل ۳ و شکل ۴ نتایج بررسی پیوندهای شیمیایی AGO و GO در شکل ۵ مورد بررسی قرار گرفته است.و نتایج تغییرات زمان تماس،pH، غلظت نیترات، غلظت گرافن اکساید و گرافن اکساید فعال شده در شکل‌های ۶ تا شکل ۹ ارائه شده است.

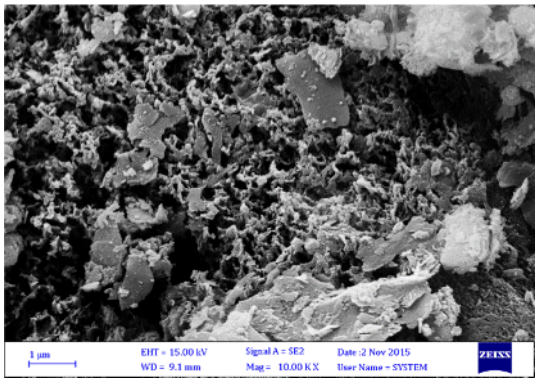


Fig. 3. FE-SEM image of the graphene oxide nanostructure activated with HCl

شکل ۳- تصویر FE-SEM تهیه شده از ساختار نانویی گرافن اکساید فعالسازی شده توسط HCl

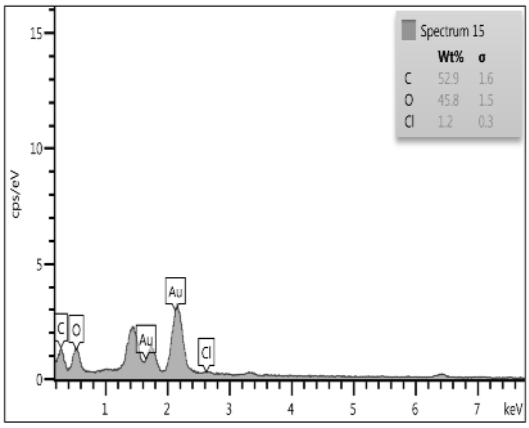


Fig. 4. Activated graphene oxide EDS analysis

شکل ۴- نتایج آنالیز EDS از گرافن اکساید فعالسازی شده

۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی[1] ساختار نانویی گرافن اکساید فعال‌سازی شده و آنالیز EDS آن

با استفاده از دستگاه FESEM، مدل Sigma ساخت شرکت Zeiss آلمان و استفاده از دتکتور EDS و Map ساخت شرکت Oxford Instruments انگلستان، تصاویر FESEM از نمونه‌های مورد نظر و ریخت‌شناسی نانوساختار گرافن اکساید فعال شده در بزرگ‌نمایی بین ۱.۰۰kx تا ۵۰.۰۰kx بررسی شد (شکل ۳). مطابق با تصاویر تهیه شده توسط دستگاه FESEM ورقه‌های AGO عمدتا از نوع تک لایه می‌باشند. از طرفی انجام آنالیز ایدکس مشخص نمود که حدود ۴۵/۸ درصد از وزن AGO را اکسیژن تشکیل می‌دهد (شکل ۴).

۳-۲- بررسی پیوندهای شیمیایی ساختار گرافن اکساید و گرافن اکساید فعال شده

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR به‌منظور تعیین پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار نمونه‌های خام و فعال‌سازی شده گرافن اکساید انجام شد. شکل ۵ طیف به‌دست آمده برای نمونه GO و AGO را نشان می‌دهد. مقایسه دو تصویر شدت بیشتر راس‌های حاصله در AGO را به‌وضوح تأیید می‌کند.

آنالیز IR بیان می‌کند که اتم‌های اکسیژن باید به شکل گروه‌های COOH/_OH_ با پیکی در حدود $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ و C=O با پیکی در

[1] Morphology

www.SID.ir
Archive of SID

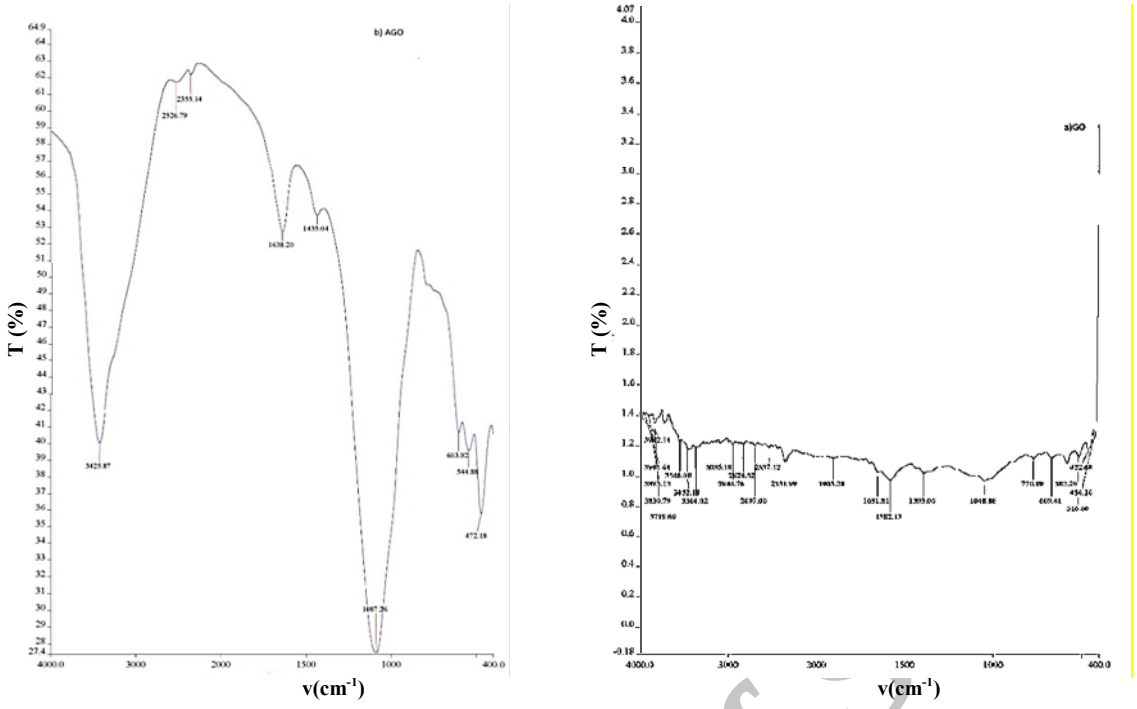


Fig. 5. Comparison of changes in the chemical bonds of: a) GO samples, and b) AGO samples

شکل ۵- مقایسه تغییرات پیوندهای شیمیایی موجود در (a) نمونه‌های گرافن اکساید خام GO و (b) فعال‌سازی شده AGO

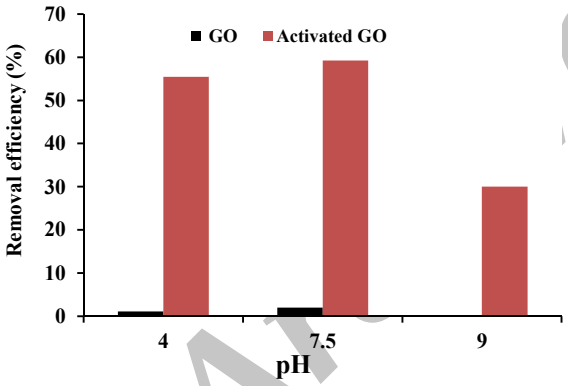


Fig. 7. Effects of variations in pH on nitrate removal efficiency
(A contact time of 60 min for GO and one of 40 min for AGO, T = 24±3 °C, GO & AGO = 0.27 g/L, Nitrate concentration = 45 mg/L)

شکل ۷- بررسی تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف نیترات(زمان تماس ۶۰ دقیقه برای گرافن اکساید و ۴۰ دقیقه برای گرافن اکساید فعال شده ، T=24±3 ^{O}C ، غلظت نیترات= ۴۵ mg/L ، GO & activated GO =0.27g/L)

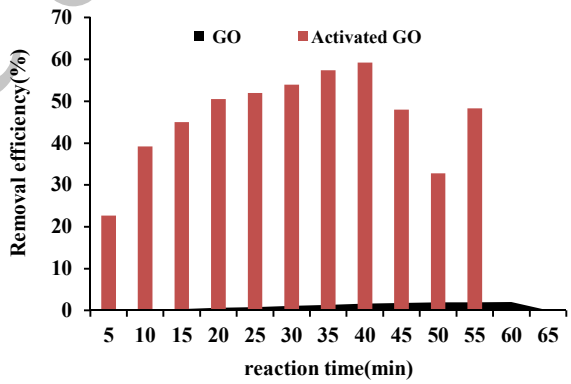


Fig. 6. Effects of variations in contact time on nitrate removal efficiency
(T = 24±3 °C, GO & AGO = 0.27g/L, Nitrate (concentration = 45 mg/L, pH = 7.5±0.2

شکل ۶- بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف نیترات: (GO & activated GO =0.27gL^{-1} ,T=24±3 ^{O}C، غلظت نیترات= 45 mg/L ، pH=7.5±0.2)

Archive of SID

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

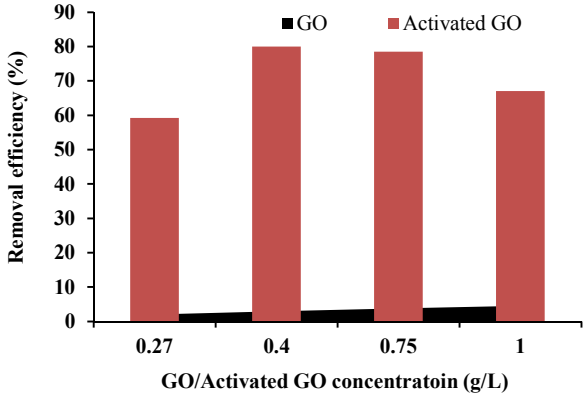


Fig. 8. Effects of variations in GO and AGO concentrations on nitrate removal efficiency
(A contact time of 60 min for GO and one of 40 min for AGO, pH = 7.5, T = 24±3 °C, Nitrate concentration = 45 mg/L)

شکل ۸- بررسی تأثیر تغییرات غلظت گرافن اکساید و گرافن اکساید فعال شده بر کارایی حذف نیترات(pH=7.5, T=24±3 ^{O}C، غلظت نیترات= ۴۵mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه برای گرافن اکساید و ۴۰ دقیقه برای گرافن اکساید فعال شده)

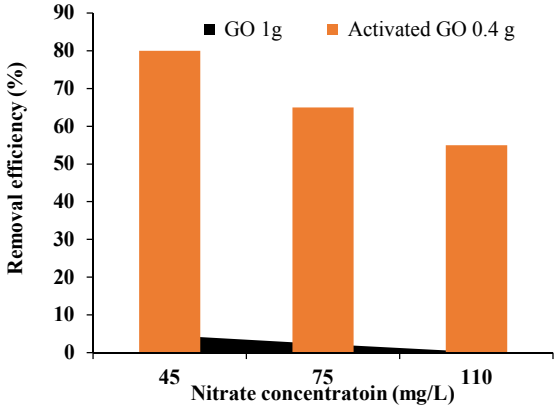


Fig. 9. Effects of variations in nitrate concentration on nitrate removal efficiency
(pH = 7.5, T = 24±3 °C, GO concentration = 1 g/L, AGO concentration = 0.4 mg/L)

شکل ۹- بررسی تأثیر تغییرات غلظت نیترات بر کارایی حذف نیترات(pH =7.5, T=24±3 ^{O}C و غلظت GO=1g/L , AGO=0.4 g/L)

حدود cm^{-1} ۱۷۰۰±۱۰۰ باشند (Yang et al. 2011; Yu et al. 2013).

بنابراین با بررسی نتایج به‌دست آمده از آزمون FT-IR، مشاهده می‌شود که در طیف به‌دست آمده از نمونه AGO، پیک‌های مشاهده شده در موج cm^{-1} ۳۴۲۵ مربوط به پیوندهای COOH/_OH و پیک‌های مشاهده شده در cm^{-1} ۱۶۳۸ مربوط به پیوند C=O بوده‌اند. از طرفی پیک cm^{-1} ۷۵۰- ۵۵۰ نشان دهنده حضور پیوندهای C-Cl است. بنابراین رأس‌های مشاهده‌شده در cm^{-1} ۵۴۴/۸۸[1] و cm^{-1} ۶۰۳/۹۲ حضور کلراید را در نمونه AGO بار دیگر تأیید می‌کند.

۳-۳- بررسی تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف نیترات توسط گرافن اکساید خام و گرافن اکساید فعال شده

در این مرحله از آزمایش‌ها با ثابت گرفتن pH=۷/۵±۰/۲، غلظت گرافن اکساید AGO و GO ۰/۲۷ گرم در لیتر، دما T=24±3 C° و غلظت نیترات ۴۵ میلی‌گرم در لیتر، تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفته است. این نتایج در شکل ۶ ارائه شده است. آنالیز نتایج این مرحله از آزمایش‌ها توسط آزمون آماری One-Way ANOVA انجام شد که این نتایج اختلاف معنی‌داری برای سطوح مختلف زمان تماس را نشان داد (p-value<0/05). یعنی تغییرات زمان تماس باعث تغییر کارایی حذف نیترات می‌شود که این تغییرات تا زمان ماند بهینه (در مورد GO ۶۰ دقیقه و در مورد AGO ۴۰ دقیقه) به‌صورت افزایشی و بعد از آن به‌صورت کاهشی می‌باشد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بهترین کارایی حذف نیترات توسط گرافن اکساید خام و گرافن اکساید فعال شده به‌ترتیب در زمان‌های تعادل ۶۰ دقیقه و ۴۰ دقیقه و برابر ۲ درصد و ۵۹/۲۲ درصد بوده است و با افزایش زمان تماس بیشتر از ۴۰ دقیقه برای AGO و ۶۰ دقیقه برای GO کارایی حذف نیترات کاهش یافته است. همانطور که در شکل ۶ نیز مشاهده می‌شود ۵۰ درصد حذف نیترات در ۲۰ دقیقه اول به‌دست آمده و بعد از ۴۰ دقیقه که بیشترین راندمان حذف توسط گرافن اکساید فعال شده به‌دست آمد، راندمان کاهش یافت. چنانچه مکانیسم صورت گرفته از نوع جذب باشد، مدت زمان کم برای رسیدن به راندمان بهینه توسط AGO نشان دهنده آن است که جذب در مورد گرافن اکساید فعال شده به‌صورت تک لایه اتفاق افتاده است. نتایج حاصل از بررسی تطابق ایزوترم‌های جذب نیز مؤید همین مطلب بوده است. کاهش زمان به تعادل رسیدن یک نکته مثبت برای این جاذب به‌شمار می‌آید. از طرفی مطالعات نشان

Archive of SID

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

داده است که مدت زمان زیاد برای به تعادل رسیدن نشان می‌دهد که جذب به‌صورت تک لایه نبوده و در نتیجه مدت زمان بیشتری نسبت به جذب الاینده‌ها به‌صورت تک لایه نیاز است. این چنین به‌نظر می‌رسد که در مورد گرافن اکساید خام جذب به‌صورت تک لایه نبوده است (Naddaf et al. 2011). نتایج مطالعه اسلامی و همکاران در حذف نیترات توسط خاک رس‌های طبیعی اصلاح شده نیز مؤید این مطالب می‌باشد (Eslami et al. 2014). به‌علاوه همانطور که در شکل ۶ نیز مشخص است کارایی حذف نیترات در زمان تماس ۴۰ دقیقه و غلظت ۰/۲۷گرم در لیتر AGO برابر ۵۹/۲۲ درصد بوده و با افزایش زمان تماس به ۵۰ دقیقه این کارایی کاهش یافته و به ۳۲/۷۷ درصد می‌رسد و سپس با افزایش بیشتر زمان تماس تا ۶۰ دقیقه این کارایی مجدداً افزایش یافته و به ۴۸/۳۳ درصد رسیده است. در رابطه با این افزایش مجدد حذف نیترات توسط AGO بعد از ۵۰ دقیقه به تحقیقات بیشتری نیاز است اما شاید بتوان آن را به تغییرات غلظت نیترات در دو طرف واکنش و انجام واکنش‌های دو طرفه رفت و برگشتی نسبت داد. البته با توجه به فعال‌سازی گرافن اکساید توسط اسید کلریدریک احتمال انجام تبادل یون میان یون نیترات و یون کلر نیز وجود دارد.

۳-۴- بررسی تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف نیترات توسط گرافن اکساید خام و گرافن اکساید فعال شده

در این مرحله از آزمایش‌ها، زمان تماس ۶۰ دقیقه برای گرافن اکساید و ۴۰ دقیقه برای گرافن اکساید فعال شده، $T=24\pm3\ ^{\circ}C$ و غلظت نیترات ۴۵ میلی‌گرم در لیتر ثابت در نظر گرفته شد و با تغییر pH، تأثیر آن بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. بر اساس نتایج این تحقیق در مورد حذف نیترات، با توجه به نتایج آزمون آماری One-Way ANOVA برای سطوح متغیر pH اختلاف معنی‌داری به‌دست آمد (p-value <0/05). یعنی تغییرات pH باعث تغییر کارایی حذف توسط AGO شد، که این تغییرات با افزایش مقادیر pH تا ۷/۵ به‌صورت افزایشی و از ۷/۵ تا ۹ به صورت کاهشی بود. شکل ۷ نشان می‌دهد که حذف نیترات در pH برابر ۴ برای گرافن اکساید خام برابر ۱/۱ درصد و برای گرافن اکساید فعال شده برابر ۵۵/۴۷ درصد بوده سپس در محدوده خنثی افزایش پیدا کرده به‌طوری که در pH برابر ۷/۵ بیشترین میزان حذف را (۲درصد برای گرافن اکساید خام و ۵۹/۲۲ درصد برای گرافن اکساید فعال شده) دارا بوده است. کارایی حذف نیترات در pH برابر ۹ کاهش چشمگیری داشت به‌طوری که برای گرافن اکساید خام به صفر درصد و برای برای گرافن اکساید فعال شده به ۱۵درصد رسید. مقدار pH نقش مهمی در جذب یون‌های ذره‌ای توسط نانو مواد ایفا می‌کند. این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. هنگامی که pH محلول بالاتر از pH_{pzc} باشد، بار منفی موجود در سطح سبب ایجاد واکنش‌های الکتروستاتیک می‌شود که در جذب گونه‌های کاتیونی مؤثر می‌باشد. اما زمانی که pH محلول پایین‌تر از pH_{pzc} باشد در سطح ماده بار مثبت ایجاد می‌شود که در جذب گونه‌های آنیونی مؤثر است. به‌عبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب، تمایل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش یافته و جذب الکترواستاتیک اتفاق خواهد افتاد. لذا می‌توان چنین نتیجه گرفت که مواد دارای بار منفی در این شرایط به خوبی حذف می‌شوند. اما قطعاً عامل مؤثر در جذب فقط برهم کنش الکترواستاتیک نیست و برهم کنش الکترواستاتیک یکی از عواملی است که می‌تواند در این زمینه نقش داشته باشد. اگر نیروهای الکترواستاتیکی به تنهایی مؤثر باشند در pH معادل ۴ که بار مثبت جاذب بیشتر است، باید درصد حذف بیشتر باشد در حالی که در pH معادل ۷/۵ که سطح جاذب تا حدودی بار منفی دارد، درصد حذف بیشتر شده است. بنابراین و با توجه به نتایج آنالیز ایدکس و گروه‌های عاملی موجود در سطح ماده ممکن است جذب مطابق با واکنش زیر باشد

$$AGO\text{-}H_2O + NO_3^- \rightarrow AGO\text{-}NO_3^- + H_2O \qquad (۱۱)$$

همچنین احتمالاً در pH های بالا واکنش به‌صورت زیر است

$$AGO\text{-}OH^- + NO_3^- \rightarrow AGO\text{-}NO_3^- + H_2O \qquad (۱۲)$$

که در این صورت کاهش جذب در pH های بالا نیز قابل توجیه است. همانطور که بیان شد کارایی حذف نیترات در pH برابر ۹ کاهش چشمگیری داشت به‌طوری که برای گرافن اکساید خام به صفر درصد و برای گرافن اکساید فعال شده به ۱۵درصد رسید.

www.SID.ir
Archive of SID

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

چنانچه در محلول با pH برابر ۹ آنیون دیگری مثلاً کلراید با غلظت بالا حضور داشته باشد، رقابت بین آنیون‌ها و نیترات برای جذب شدن نیز می‌تواند در کاهش میزان جذب مؤثر باشد. همچنین علت دیگر کاهش چشمگیر کارایی حذف با افزایش pH، بار منفی سطح جاذب است که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می‌شود. افزایش pH محلول باعث افزایش تفکیک گروه‌های عاملی جاذب می‌شود و دافعه میان جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می‌دهد (Eslami et al. 2015). در سال ۲۰۱۰ در حذف آرسنات از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب GO-Fe بیان شده است که با افزایش pH به بالاتر از ۸، میزان کارایی حذف کاهش پیدا کرده است (Zhang et al. 2010). در مطالعه جذب یون‌های سرب روی گرافن اکساید در سال ۲۰۱۱ در pHهای پایین، میزان جذب کم بوده و در محدوده خنثی بیشترین جذب یون‌های سرب روی اکسید گرافن رخ داده است (Huang et al. 2011).

همچنین اسلامی و همکاران نیز در حذف کلروفنل از محیط‌های آبی توسط گرافن اکساید در pH برابر ۸ به بالاترین راندمان حذف دست یافتند (Eslami et al. 2015).

نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که AGO قادر است در محدوده pH طبیعی آب عمل نماید و به‌عنوان یک گزینه مناسب برای حذف نیترات به‌کار رود. عدم حذف نیترات در pH اسیدی توسط GO و مؤثرتر بودن آن در pH نزدیک به خنثی را می‌توان به تأثیر شرایط بر سرعت واکنش نسبت داد یعنی pH می‌تواند بر سرعت واکنش اثرگذار باشد به‌گونه‌ای که در pHهای پایین، سرعت واکنش گرافن با آلاینده‌ها کندتر شد.

۳-۵- بررسی تأثیر تغییرات غلظت گرافن اکساید خام و گرافن اکساید فعال شده بر کارایی حذف نیترات

در این مرحله از آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن pH در مقدار ۷/۵، T=۲۴±۳ °C و غلظت نیترات ۴۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس تأثیر تغییرات غلظت گرافن اکساید بر کارایی حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۸ ارائه شده است.

برای بررسی اثر مقادیر مختلف غلظت گرافن بر کارایی فرایند، با ثابت بودن سایر شرایط، گرافن در غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۴، ۰/۲۷ و ۱ گرم در لیتر مورد استفاده قرار گرفت. آزمون آماری One-Way ANOVA نشان دهنده اختلاف معنی‌داری برای سطوح مختلف غلظت گرافن برای حذف نیترات می‌باشد (p-value<0.05). یعنی تغییرات غلظت گرافن بر کارایی حذف مؤثر است.

در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان حذف نیترات همان‌طور که انتظار می‌رفت و همانطور که در شکل ۸ نیز مشخص است، کارایی حذف نیترات توسط گرافن اکساید خام و گرافن اکساید فعال شده با افزایش مقدار جاذب افزایش یافته و در ۰/۴ گرم در لیتر به حداکثر مقدار خود رسید (۸۰ درصد برای گرافن اکساید فعال شده و ۲/۹۷ درصد برای گرافن اکساید خام). علت افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت گرافن اکساید فعال شده، افزایش محل‌های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر نیترات موجود در محلول با گرافن اکساید و افزایش واکنش‌های احیا مربوط به حضور گونه‌های احیا کننده است (Motamedi et al. 2014). اما توجه به این نکته ضروری است که افزایش غلظت گرافن اکساید از ۰/۴ گرم در لیتر به ۱ گرم در لیتر در شرایط ذکر شده سبب کاهش کارایی حذف شده است. این نتایج نشان می‌دهد که مقادیر اضافی یون‌های حاصل از گرافن اکساید اصلاح شده می‌توانند سبب ایجاد کدورت در محلول و مانع انجام عمل تصفیه در اثر ایجاد تداخل و در نتیجه کاهش کارایی تصفیه شدند (Stafiej & Pyrzynka et al. 2007; 2008, Kandaha & Meunier 2007).

همچنین مقدار نیترات حذف شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی‌گرم در گرم) یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب بخاطر تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به‌دلیل محدود بودن تعداد یون‌های نیترات به‌صورت آزاد باقی خواهد ماند (Gao et al. 2012; Polshettiwar & Varma 2010).

آزمایش‌ها این مطلب را می‌رساند که به‌علت سطح مؤثر قابل توجه گرافن اکساید فعال شده، مقدار ۰/۴گرم گرافن اکساید فعال شده بازدهی قابل توجهی دارد و با اطمینان می‌توان گفت که این مقدار از گرافن اکساید قابلیت حذف ۸۰ درصد یون نیترات را با غلظت ۴۵ میلی‌گرم در لیتر داراست، در حالی که کمترین مقدار مورد نیاز جاذب در روش‌های مشابه و معتبر قبلی حدود ۱ گرم ماده

Archive of SID

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

جاذب برای غلظت ۵ppm نیترات گزارش شده‌است. معتمدی و همکاران در سال ۲۰۱۴ نشان دادند که گرافن اکساید به تنهایی تنها توانایی حذف ۷ درصد نیترات بعد از مدت زمان ۴۸ ساعت را داراست. همچنین آنها نشان دادند که با استفاده از ۱ گرم در لیتر گرافن اکساید پوشش داده شده با نانوذرات آهن می‌توان به راندمان ۸۲ درصدی بعد از گذشت حدود ۲ ساعت و ۳۰ دقیقه زمان تماس تنها برای حذف ۵ میلی‌گرم در لیتر نیترات دست یافت (Motamedi et al. 2014).

۳-۶- بررسی تأثیر تغییرات غلظت نیترات بر کارایی حذف نیترات توسط گرافن اکساید خام و گرافن اکساید فعال شده

نتایج تعیین تأثیر غلظت اولیه نیترات در شکل ۹ ارائه شده است. مطالعه اثر غلظت‌های مختلف نیترات بر میزان راندمان حذف آن حاکی از این واقعیت بود که ظرفیت تعادلی جذب AGO برای حذف نیترات با افزایش غلظت اولیه نیترات از ۴۵ تا ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌یابد.

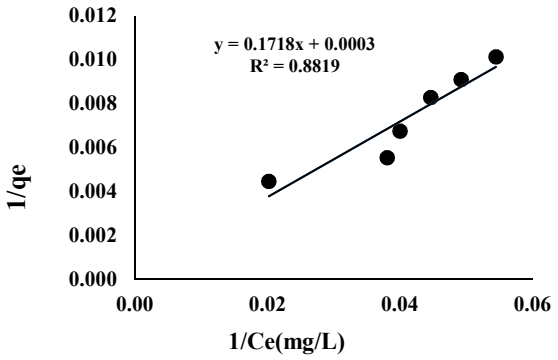
بیشترین کارایی حذف نیترات توسط ۰/۴ گرم گرافن اکساید فعال شده و برای غلظت اولیه ۴۵ میلی‌گرم در لیتر نیترات به میزان حدود ۸۰ درصد به‌دست آمد. این عدد برای ۱ گرم گرافن اکساید خام تنها ۴/۵۵ درصد بود. کارایی حذف با افزایش غلظت نیترات از ۴۵ به ۱۱۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت و به ۵۵ درصد برای گرافن اکساید فعال شده و ۰/۲ درصد برای گرافن اکساید خام رسید. در پژوهشی کاهش در حذف نیترات به‌علت فقدان محل‌های فعال لازم برای غلظت‌های بالای نیترات گزارش شده است (Mahamudur 2008). در پژوهش دیگری نیز ظرفیت جذب با افزایش غلظت کاهش یافته است (Jinamoni et al. 2011).

۳-۷- بررسی مکانیسم‌های حذف نیترات توسط AGO

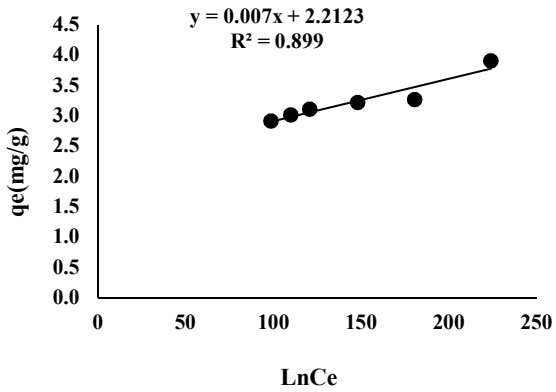
۳-۷-۱- بررسی تطابق با ایزوترم‌های جذب

در این مطالعه فرایند جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فرندلیچ، الوویچ و تمکین مدل‌سازی شد. در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف تعیین ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم‌ترین مشخصه‌هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. خلاصه نتایج این بررسی‌ها در شکل ۱۰ و جدول ۱ ارائه شده است.

مطابق این اطلاعات، مقادیر ضریب تعیین (R^2) در جذب نیترات با استفاده از AGO برای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب برابر با ۰/۸۸۱۹ و ۰/۸۴۸۴ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که هر چهار مدل مورد مطالعه با داده‌های جذب تعادلی نیترات برازش چندانی نیافته‌اند و هر چهار مدل از ضریب همبستگی نسبی برخوردارند. اما ضریب همبستگی مدل‌های تمکین و لانگمیر به ۰/۹ نزدیک‌تر است. بنابراین در این پژوهش مدل لانگمیر به‌عنوان مدل مناسب انتخاب شد. پیروی نتایج از مدل لانگمیر بیانگر این است که جذب به صورت تک لایه رخ داده‌است. نوع مطلوبیت فرایند جذب در مدل لانگمیر می‌تواند با استفاده از مقادیر



a: Elovich isotherm



b: Temkin adsorption isotherm

Fig. 10. Isotherms examined for nitrate removal by AGO

شکل ۱۰- ایزوترم‌های لانگمیر و تمکین در جذب نیترات بر روی AGO

www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

جدول ۱- مقادیر پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ در جذب نیترات توسط AGO

Table 1. Langmuir and Freundlich model parameters for nitrate removal by AGO

Model	Langmuir					Freundllich			
Parameter	K_L	R_L	R^2	a	B	R^2	1/n	K_f	n
Value	5.82	0.9289	0.8819	0.0017	3333.33	0.8484	0.82	9.89	1.2181

فاکتور بدون بعد R_L مشخص شود، به‌طوری‌که مقادیر $R_L>1$ جذب نامطلوب، $R_L=1$ جذب خطی، $R_L=0$ جذب برگشت ناپذیر و $1 < R_L < 0$ جذب مطلوب را نشان می‌دهد. بر اساس مقدار R_L محاسبه شده مدل لانگمیر، که بین ۰-۱ است، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب نیترات توسط AGO مطلوب است.

در مورد مدل ایزوترمی فروندلیچ مقادیر n مقیاسی از شدت جذب می‌باشد. n<۱ نشان دهنده جذب ضعیف، ۱<n<۲ بیانگر جذب متوسط و ۲<n<۱۰ بیانگر جذب مطلوب است.

با توجه به اینکه مقادیر n به‌دست آمده در جذب نیترات توسط AGO مطابق جدول ۱ برابر ۱/۲۱۸۱ می‌باشند، مدل ایزوترمی فروندلیچ از نظر ریاضی متوسط می‌باشد.

از طرفی دیگر n بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح ماده جاذب است به گونه‌ای که 1/n با مقادیر ۰ تا ۱ بیانگر ناهمگنی سطح است. هرچه به صفر نزدیک‌تر شود ناهمگنی سطح افزایش می‌یابد. اگر مقدار آن کمتر از یک شود بیانگر جذب ایزوترم فروندلیچ خواهد بود. با توجه به اینکه مقدار عددی 1/n برابر ۰/۸۲بوده و بین ۰ تا ۱ قرار دارد، می‌توان گفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. مقدار ثابت فروندلیچ نتایج حاصل از R_L را تأیید می‌کند. همچنین مقدار مثبت B_T به‌دست آمده از ایزوترم تمکین گرمازا بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد. در این پژوهش حداکثر میزان جذب تعادلی برآورد شده در حدود ۳۳۳۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم برای نیترات به‌دست آمد که این مقدار از مقادیر گزارش شده برای سایر جاذب‌های مطالعه شده تاکنون بسیار بالاتر است (جدول ۲). در پژوهشی حذف acridine orange توسط گرافن اکساید خام و گرافن اکساید احیا شده توسط سدیم هیدروسولفات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که GO خام، از تنها ۱/۴ گرم بر گرم حداکثر ظرفیت جذب برخوردار است و با احیا آن می‌توان به حداکثر ظرفیت جذب ۳/۳گرم بر گرم برای حذف acridine orange دست یافت. نتایج پژوهش مذکور با این پژوهش تطابق دارد (Sun et al. 2012).

۳-۸- بررسی سینتیک فرایند جذب

در این مرحله سینتیک‌های جذب به‌منظور درک بهتر دینامیک جذب نیترات بر روی ماده نانوساختار AGO و تهیه یک مدل پیش‌بینی کننده که اجازه تخمین مقدار یون‌های جذب شده در طول زمان فرایند را مهیا می‌کند، مورد بررسی قرار گرفت. این اطلاعات می‌تواند برای طراحی سیستم‌های بزرگ استفاده شود. معادلات سینتیک جذب برای بررسی مکانیسم کنترل کننده فرایند جذب مانند انتشار، جذب سطحی، نفوذ یا جذب درون ملکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌شوند. در این مطالعه از مدل سینتیک لاگرگرن و مدل سینتیک هو و همکاران برای توصیف داده‌های حاصل استفاده شد. در صورتی که عامل کنترل کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد، سینتیک جذب معمولاً از مدل لاگرگرن تبعیت می‌کند که در آن تغییرات میزان جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب می‌باشد. در مدل شبه درجه دوم فرض بر این است که جذب شیمیایی کنترل کننده پدیده جذب است و سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده است. خلاصه نتایج این بررسی‌ها در جدول ۳ آمده است. ابتدا مدل سینتیک شبه درجه اول برای غلظت ۴۵ میلی گرم در لیتر نیترات بررسی شد و مقادیر ثابت سرعت جذب k_1 و q_e محاسبه شد که در جدول ۳ نمایش داده شده است.

همانطوری که از جدول ۳ بر می‌آید مدل سینتیک لاگرگرن نه تنها برای توصیف داده‌های عملی مناسب نیست، دقت لازم برای پیش‌بینی q_e را نیز ندارد. بنابراین مدل سینتیک هو و همکاران برای آنالیز سینتیک جذب نیترات مورد استفاده قرار گرفت. می‌توان چنین بیان داشت که مدل سینتیک هو و همکاران برای غلظت ۴۵ میلی‌گرم در لیتر نیترات به نسبت نتایج را پوشش

Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۲- ظرفیت حذف مهمترین جاذب‌های مورد استفاده تاکنون جهت حذف نیترات

Table 2. Adsorption capacities of the most important adsorbents so far used for nitrate removal

No.	Adsorbent	Amount adsorbed	Concentration range	Contact time	Temperature	Adsorbent dose	
1	H_2SO_4 treated carbon cloth	2.03 mmol/g	115 mg/L	60 min	25o C		(Afkhami et al. 2007)
2	Powdered activated carbon	10 mmol/g	–	60min	25o C		(Khani & Mirzaei 2008)
3	Carbon nanotubes	25 mmol/g	–	60min	25o C		(Lin & Wu 1996)
4	Untreated coconut granular activated carbon	1.7 mg/g	5–200 mg/L	2 h	25°C		(Ohe et al. 2003)
5	ZnCl2 treated coconut granul aractivated carbon	10.2 mg/g	5–200 mg/L	2 h	25°C		(Hu et al. 2013)
6	Coconut shell activated carbon	2.66×10-1 mmol/g	–	–	303° K		(WHO 2009)
7	Bamboo charcoal	1.04×10-1 mmol/g	–	–	303° K		(WHO 2009)
8	Bamboo powder charcoal	1.25 mg/g	0–10 mg/L	120 h	10°C	50mg/40mL	(WHO 2009)
9	Halloysite	0.54 mg/g	100 mg/L	17 h	Room temperature	0.2g/40mL	(EPA 2007)
10	HDTMA modified QLD-bentonite	12.83–14.76 mg/g	100 mg/L	17 h	Room temperature	0.2g/40mL	(EPA 2007)
13	Chitosan coated zeolite	0.6–0.74 mmol/g	10–3100 mg/L	72 h	20°C و4°C	0.4g/200mL	(Ahn et al. 2008)
14	Chitosan hydrobeads	92.1 mg/g	1–1000 mg/L	1440 min	30°C	2g/40mL	(Ahn et al. 2008)
15	Chitosan beads	90.7 mg/g	25–1000 mg/L	24 h	30°C		(Eroghlu et al, 2013)
16	Conditioned cross-linked chitosan beads	104.0 mg/g	25–1000 mg/L	24 h	30°C		(Eroghlu et al, 2013)
17	Pure alkaline lignin	1.8 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30°C	0.1g/50mL	(Eslami et al. 2014)
18	Sugarcane bagasse	1.41 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30°C	0.1g/50mL	(Eslami et al. 2014)
19	Pure cellulose	1.34 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30°C	0.1g/50mL	(Eslami et al. 2014)
20	Rice hull	1.32 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30°C	0.1g/50mL	(Eslami et al. 2014)
21	Raw wheat residue	0.02 mmol/g	50–500 mg/L	150 min	23±2 o C		(Afkhami et al. 2007)
22	Modified wheat residue	2.08 mmol/g	50–500 mg/L	150 min	23±2 o C		(Kandaha Meunier 2007)
23	Impregnated almond shell activated carbon	16–17 mg/g	10–50 mg/L	120 min	20°C		(Kandaha Meunier 2007)
24	Wheat straw charcoal	1.10 mg/g	0–25 mg/L	10 min	15 o C	0.5,1,1.5,2,g/50mL	(Kandaha Meunier 2007)
25	Mustard straw charcoal	1.30 mg/g	0–25 mg/L	10 min	15°C	0.5,1,1.5,2,g/50mL	(Liu 2005)
26	Commercial activated carbon	1.22 mg/	0–25 mg/L	10 min	15°C	0.5,1,1.5,2,g/50mL	(Ahn et al. 2008)
	amine-crosslinked wheat straw	87.27mg/g	100 mg/l	24h		0.1g/50mL	(Afkhami et al. 2007)
27	Zr(IV)-loaded sugar beet pulp	63 mg/g	–	24 h	15°C		(Dorman et al. 1985)
28	Chemically modified sugar beet bagasse	9.14–27.55 mg/g	10–200 mg/L	–	25-45°C	0.1g/50mL	(Eroglu et al. 2013)
29	Original and activated red mud	1.859 and 5.858 mmol/g	5–250 mg/L	60 min	Room temperature		(Eroglu et al. 2013)
30	Sepiolite activated by HCl	38.16 mg/g	100 mg/L	5min	–		(Eroglu et al. 2013)
31	Unmodified sepiolite	408 mmol/kg	–	–	–		(Eroglu et al. 2013)
32	Surfactant-modified sepiolite	453 mmol/kg	–	–	–		(Ahn et al. 2008)
33	Cross-linked and quaternized chinese reed	7.55 mg/g	10–40mg/dm3	10 min	25°C	0.1g/50mL(0-1g/L)	(Forman et al. 1985)
34	Ammonium-functionalized mesostructured silica	46.0 mg/g	100–700 mg/L	60 min	5°C	5g/L(1-10g/L)	(Kumar et al. 2013)
35	Protonated cross'-linked chitosan gel beads		20mg/L	10 min	20°C		(Ahn et al. 2008)
36	Nano-Alumina	4 mg/g	1-100 mg/L	24h	25°C	1g/l	This study
37	Activated graphene oxide	3333.3 mg/g	45-110mg/L	40min	ROOM temperature	0.27g/L	

www.SID.ir

جدول ۳- بررسی تطابق فرایند جذب نیترات با مدل‌های سینتیکی جذب

Table 3. Investigation of compatibility of nitrate removal processes with kinetic adsoprption models

Lagergren Model			Ho et. al. Model		
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	$\mathbf{R^2}$
0.0225	3.2939	0.0977	0.01066	86.95	**0.8938**

می‌دهد به‌طوری که مقدار ضرایب تعیین ۰/۸۹۳۸ می‌باشد. بنابراین مدل سینتیک هو وهمکاران بهتر از مدل سینتیک لاگرگرن جذب نیترات را بیان می‌کند.

مقایسه کلی ضرایب همبستگی، نشان می‌دهد که مدل هو وهمکاران در مقایسه با مدل لاگرگرن داده‌ها را بهتر توصیف می‌کند و جذب نیترات از نمونه‌های سنتتیک با استفاده از AGO، با مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیشتری دارد (شکل ۱۱). بنابراین پدیده جذب نیترات توسط AGO تحت تأثیر پدیده انتشار نیست. از طرفی حلالیت بسیار بالای نیترات در آب مؤید مطالب فوق است و تأیید می‌کند که نیترات با چنین حلالیت بالایی در محیط‌های آبی نمی‌تواند با مکانیسم جذب سطحی از محیط خارج شود و قطعاً فرایندهای دیگری در این رابطه دخیل می‌باشند. تطابق نتایج تجربی با سینتیک درجه دوم نشان می‌دهد که جذب نیترات با AGO از نوع جذب قابل کنترل توسط جذب شیمیایی است.

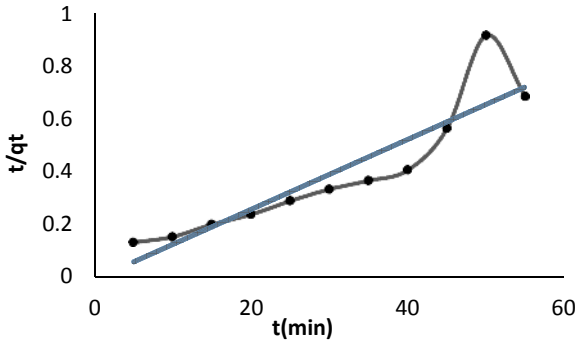


Fig. 11. Agreement of nitrate removal kinetics on AGO and the model proposed by Hoe et al

شکل ۱۱- تعیین تطابق سینتیک جذب نیترات بر روی AGO با مدل هو وهمکاران

همانطور که از بررسی ایزوترم‌های جذب و سینتیک‌های آن به‌دست آمد، مشخص شد که هرچند جذب در رابطه با حذف نیترات از محیط واکنش توسط گرافن اکساید اتفاق می‌افتد اما مکانیسم‌های دیگری نیز در حذف نیترات توسط گرافن اکساید دخیل هستند؛ که با توجه به نتایج آنالیز ایدکس نظریه تبادل یون نیز در این ارتباط قوت می‌گیرد

تبادل یون نیترات با کلر؛

$$(AGO - Cl^-) + NO_3^- \longrightarrow (AGO - NO_3^-) + Cl^-$$

که در این واکنش غلظت یون کلرید بعد از انجام واکنش به میزان میانگین ۳۹/۳۷ میلی‌گرم در لیتر و با انحراف معیار ۵/۷ به‌دست آمد که با توجه به حداکثر مطلوب ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در محدوده استاندارد و مجاز قرار دارد.

۳-۹- بررسی مساحت سطح و حجم حفرات

سطح مخصوص گرافن اکساید فعال‌سازی شده با استفاده از روش جذب گاز نیتروژن با روش‌های BET و BJH به ترتیب ۳۸/۴۴۳ و ۵۳/۷۱۶ مترمربع بر گرم به‌دست آمد. لازم است احتساب خطای مربوط به عدم گاززدایی و حذف رطوبت از طریق کوره‌گذاری قبل از انجام آزمایش را در مقدار اعداد حاصله به‌دلیل محدودیت‌های خاص ماده در نظر داشت. بنابراین مقدار این اعداد می‌تواند خیلی بزرگ‌تر از اعداد ذکر شده باشد. همچنین حجم کل منافذ و متوسط اندازه منافذ AGO به‌ترتیب ۰/۸۸۳۲ سانتی‌متر مربع بر گرم و ۲۶/۸۹۶ نانومتر بر اساس BET و ۰/۲۶۶ سانتی‌متر مربع بر مربع و ۱/۲۱ نانومتر به روش BJH به‌دست آمد.

براساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک[1] صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچک‌تر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگ‌تر

[1] IUPAC

Archive of SID
www.SID.ir

dx.doi.org/10.22093/wwj.2017.45908

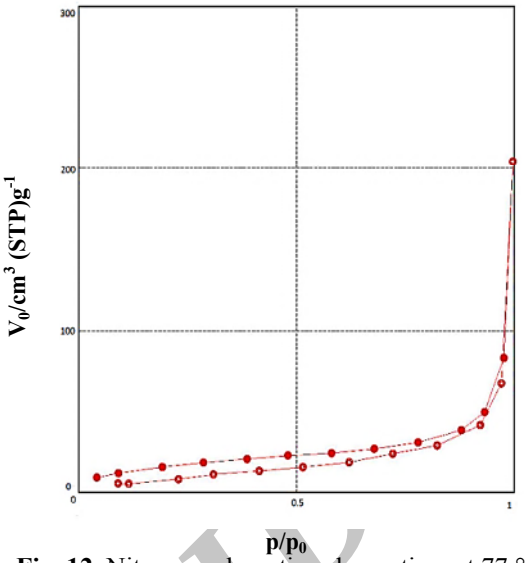


Fig. 12. Nitrogen adsorption-desorption at 77 ° K

شکل ۱۲- ایزوترم جذب ـ واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین

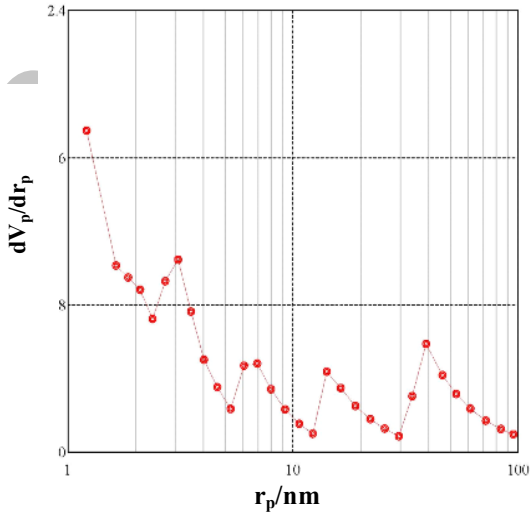


Fig. 13. Nitrogen adsorption BJH diagram at 77 ° K

شکل ۱۳- نمودار BJH جذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین

از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره باشد. بررسی تخلخل AGO به‌وسیله جذب/واجذب گاز نیتروژن در شکل ۱۲ نشان می‌دهد که بیشترین درصد نمونه AGO دارای تخلخل مزو می‌باشد و منحنی واجذب گاز نیتروژن به صورت یک حلقه جدا (پس ماند) است. این حالت در مواردی که مواد دارای حداکثر منافذ در محدوده مزو (۲-۵۰ نانومتر) باشند روی می‌دهد زیرا تبخیر مایع از منافذ از حالت چگالش آن در منافذ متفاوت از هم است به گونه‌ای که تبخیر مایع فقط در فاز مایع/بخار صورت می‌گیرد در حالی که چگالش در دیواره منافذ صورت می‌گیرد. بنابراین وجود حلقه پس ماند در منحنی جذب- واجذب گاز نیتروژن تأییدی بر وجود منافذ مزو در ساختار AGO تولیدی می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از فناوری نانو در حذف آلاینده‌های زیست محیطی از جمله روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق حذف نیترات با استفاده از گرافن اکساید و گرافن اکساید فعال شده با تأکید بر تغییرات pH، زمان تماس، غلظت نیترات، و غلظت گرافن اکساید مورد بررسی قرار گرفت.

گرافن اکساید یک نانوساختار جدید از گروه نانومواد کربنی است که به تنهایی و به‌صورت خام توانایی چندانی در حذف نیترات ندارد اما نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که ۰/۴ گرم در لیتر گرافن اکساید فعال شده می‌تواند در مدت زمان ۴۰ دقیقه و در pH برابر ۷/۵ به میزان حدود ۸۰ درصد برای حذف نیترات به‌کار رود در حالی که در تحقیقات قبلی حداقل زمان مؤثر جهت حذف نیترات یک ساعت و حداقل میزان جاذب مورد نیاز ۱ گرم در لیتر گزارش شده‌است. به‌طور کلی می توان چنین نتیجه گرفت که AGO نسبت به GO از قابلیت بیشتری در حذف و جذب نیترات از محلول‌های آبی برخوردار است و می‌تواند به‌عنوان یک ماده مؤثر در حذف نیترات از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

در این مطالعه حداکثر میزان جذب تعادلی برآورد شده در حدود ۳۳۳۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم برای نیترات به‌دست آمد که این مقدار از مقادیر گزارش شده توسط سایر جاذب‌های مطالعه شده تاکنون بسیار بالاتر است.

نکته بسیار مهم این تحقیق توانایی کاربرد یک جاذب جدید در pH طبیعی آب (۷-۷/۵) برای حذف نیترات می‌باشد. می‌توان بیان داشت که تقریباً تمام جاذب‌هایی که تاکنون برای حذف نیترات از آب به‌کار رفته‌اند بالاترین راندمان حذف خود را در pH های اسیدی حدود ۳ و ۴ نشان داده‌اند و این برای اولین بار است که جاذب ارائه شده توانایی حذف بسیار خوبی در pH طبیعی آب از خود نشان داده است که این خود باعث کاهش بسیاری از هزینه‌های مرتبط با تنظیم و کنترل pH خواهد شد.

Archive of SID

www.SID.ir

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج رساله مقطع دکترا با عنوان "بررسی کارایی، سینتیک شیمیایی و شبیه‌سازی ملکولی کوانتومی نانوکامپوزیت‌های تولیدی از دندریمر، گرافن و نانوذرات آهن جهت حذف نیترات از محیط‌های آبی" در دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست دانشگاه شهید بهشتی است که با اظهار نامه به شماره ۱۳۹۴۵۰۱۴۰۰۰۳۰۱۱۷۲۶ و شماره ثبت ۹۰۶۱۲ ثبت اختراع شده است. از بنیاد ملی نخبگان به خاطر اختصاص اعتبار اجرای رساله دکترا در قالب جایزه‌های تحصیلی قدردانی می‌شود.

References

<http://www.EPA.gov/Nitrate Standard.html> 2007.

Afkhami, A., Madrakian, T. & Karimi, Z., 2007, "The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions", *Journal of Hazardous Materials*, 144, 427-431.

Ahn, S.C., Oh, S-Y. & Cha, D.K., 2008, "Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures", *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 17-22.

APHA, WPCF., 2005, *Standard method for the examination of water and wastewater*, 21th Ed., Washingon D.C.

Eroglu, E., Zang, W., Eggers, P.K., Chen, X., Boulos R.A., Wahid, M.H., et al., 2013, "Nitrate uptake by p-phosphonic acid calix[8]arene stabilized graphene", *Chemical Communications*, 49(74), 8172-8174.

Eslami, A., Yazdabakhsh, A.R, Daraee, H. & Karimi, F.S., 2015, "Removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions using graphene oxide nanoporous adsorbent", *Journal of Water & Wastewater*, Vol. 26 No. 1(95), 19-26. (In Persian)

Eslami, A., Yazdanbakhsh, A.R., Asadi, A. & Ghadimi, M., 2014, "Nitrate removal from drinking water using modified natural clays", *Journal of Water & Wastewater*, Vol. 25 No. 3 (91), 127-134. (In Persian)

Fallahi, F., Ayati, B. & Ganjidoust, H., 2012, "Lab Scale study of nitrate removal by phytoremediation", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 13 No. 1 (41), 57-65. (In Persian)

Forman, D., Al-Dabbagh, S. & Doll, R., 1985, "Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain", *Nature*, 313(6004), 620-625.

Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hua, J., Shah, S.M., et al., 2012, "Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 540-546.

Geim, A.K., 2009, "Graphene", *Status and Prospects Science*, 324, 1530-1534.

Gupta, S.S., Sreeprasad, T.S, Maliyekkal, S.M., Das, S.K. & Pradeep, T., 2012, "Graphene from sugar and its application in water purification", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 4156-4163.

Hu, X-j., Liu, Y-G., Wang, H., Chen, A-W., Zeng, G-M., Liu S-M, et al., 2013, "Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite", *Separation and Purification Technology*, 108,189-195.

Huang, Z., Zhang, X., Lv, W., Wang, M., Yang, Q-H. & Kang, F., 2011, "Adsorption of lead(Ii) ions from aqueous solution on low_temperature exfoliated grapheme nanosheets", *Langmuir*, 27, 7558-7562.

Jinamoni, S. & Goswami Archana, S., 2011, "Study of the removal of toxic anions from contaminanted water utilizing natural kaolinite clay of Assam", *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2(1), 92-96.

Kandaha, M.I. & Meunier, J-L., 2007, "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes", *Journal of Hazardous Materials*, 12 (1-2), 283-288.

Karim, A.H., Jalil, A., Triwahyono, S., Sidik, S.M., Kamarudin, N.H.N., Jusoh R., et al., 2012, "Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue", *Journal of Colloid and Interface Science*, 386(1), 307-314.

Archive of SID

www.SID.ir

Khani, A. & Mirzaei, M., 2008, "Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes", *2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry*, Russia, PP. 14-19.

Kumar, S.K, Kakan, S.S. & Rajesh N., 2013, "A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium", *Chemical Engineering Journal*, 230, 328-337.

Li, Z., Chen, F., Yuan, L., Liu, Y., Zhao, Y., Chai, Z., et al., 2012, "Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 210, 539-546.

Lin, S.H. & Wu, C.L., 1996, "Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange", *Water Research*, 30,1851-1857.

Liu, W., 2005, "Catalyst technology development from macro-micro-down to nano-scale", *China Particuology*, 3(6), 383-394.

Mahamudur, I., 2008, "Development of adsorption media for removal of lead and nitrate from water", Thesis to PhD degree of philosophy in chemistry", Department of Chemistry, National Institute of Technology Rourkela, India.

Motamedi, E., Atouei, M.T. & Kassaee, M.Z., 2014, "Comparison of nitrate removal from water via graphene oxide coated Fe, Ni and Co nanoparticles", *Materials Research Bulletin*, 54, 34-40.

Naddafi, K., Nabizadeh Nodehi, R. & Jahangiri Rad, M., 2011, "Removal of reactive blue 29 dye from water by single-wall carbon nanotubes", *Iranian Journal Health & Environment*, 3(4), 359-368.

Ohe, K., Nagae, Y., Nakamura, S. & Baba, Y., 2003, "Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36, 511-515.

Polshettiwar, V. & Varma R.S., 2010, "Green chemistry by nano-catalysis", *Green Chem*, 12, 743-754.

Rao, C.N., Sood, R., Subrahmanyam, A.K. & Govindaraj, A., 2009, "Graphene: The new two-dimensional nanomaterial", *Angewandte Chemie, International Edition*, 48, 7752-7777.

Reynolds, D.T. & Richards, A. P., 1995, *Unit operation and processes in environmental engineering*, Sharif University, Tehran.

Romanchuk, A.Y., Slesarev, A.S., Kalmykov, S.N., Kosynkin, D.V. & Tour, J.M., 2013, "Graphene oxide for effective radionuclide removal", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2321-2327.

Shrimali, M. & Singh, K.P., 2001, "New methods of nitrate removal from water", *Environmental Pollution*, 112(3), 351-359.

Stafiej, A. & Pyrzynska, K., 2007, "Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes", *Separation and Purification Technology*, 58, 49-52.

Stafiej, A. & Pyrzynska, K., 2008, "Extraction of metal ions using carbon nanotubes", *Microchemical Journal*, 89, 29-33.

Sun, L., Yu, H. & Fugetsu, B., 2012, "Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, 101-110.

WHO, 2008, *Guideline for drinking water quality background document for development of WHO*, 3rd World Health Organization, USA.

Yang S-T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y. & Wanga, H., 2011, "Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 24-29.

Yu, B., Xu, J., Liu, J-H., Yang, S-T., Luo, J., Zhou, Q., et al., 2013, "Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide–chitosan aerogel", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1044-1050.

Zhang, K., Dwivedi, V., Chi, C. & Wu, J., 2010, "Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water", *Journal of Hazardous Materials*, 182, 162-168.

Archive of SID

www.SID.ir