

بررسی عملکرد نانو جاذب اکسید قلع اصلاح شده در حذف آلاینده‌های نفتی از آب

علی بهشتی اردکانی^۱، امیرحسام حسنی^{۲*}، همایون احمدپناهی^۳، امیرحسین جاوید^۴، الهام منیری^۵

۱. دانشجوی دکتری مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران
alibeheshtiardakani@gmail.com

۲. استاد تمام، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

۳. استاد تمام، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز
panahi20002000@yahoo.com

۴. استاد تمام، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران
ahjavid@srbiau.ac.ir

۵. دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین (پیشوا)
moniri30003000@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۰۷/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱۰

چکیده

با توجه به آثار نامطلوب زیست‌محیطی و خسارات غیر قابل جبران آلاینده‌های نفتی در آب، حذف مؤثر و کارآمد این آلاینده‌ها همواره مورد توجه دانشمندان و محققان بوده است و همواره تلاش شده است تا با به‌کارگیری روش‌های نوین از خطرات جانبی این فرایند کاسته و به کارایی و تأثیر آن بیفزایند. در این راستا نانوتکنولوژی به‌عنوان یکی از جدیدترین دستاوردهای انسان در قرن ۲۱ می‌تواند نقش بسزایی در بهبود فرایندهای حذف نفت ایفا کند. از این رو در این تحقیق به بررسی عملکرد یک نانوجاذب -که سطح آن به‌منظور بالا بردن ظرفیت و کارایی آن اصلاح شده است- در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) به‌عنوان شاخص آلاینده نفتی پرداخته شده است. بدین منظور نانو ذرات اکسید قلع (SnO_2) توسط روش هم‌رسوبی شیمیایی و به دنبال آن اصلاح با ترکیب آلومینا-۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان در دی اکسان تهیه شد. در مرحله بعد مونومر عامل دار شده از طریق آلیل بوتیل اتر و N_2N -دی‌متیل آکریل‌امید و همراه با Zn^{2+} -آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل به‌عنوان آغازگر بر بدنه نانو ذرات اصلاح شده پیوند داده شد. نانو جاذب تهیه شده از طریق طیف اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و (SEM) بررسی شد و نتایج نشان دهنده تشکیل جاذب نانو اکسید قلع با عامل‌های سطحی مورد نظر در محدوده اندازه ۳۰-۵۰ نانومتر هستند. اثر پارامترهای مختلف از قبیل pH، دمای واکنش و زمان تماس با اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) - به‌عنوان شاخص آلودگی نفتی- به‌وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مطالعه شد که بررسی‌ها نشان می‌دهد که pH و زمان بهینه برای جذب هیدروکربن‌های نفتی از آب به ترتیب برابر ۵ و در حدود ۱۰ دقیقه است. همچنین، ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرویندلیچ بررسی شدند که با توجه به ضرایب به دست آمده فرایند جذب آلاینده‌های نفتی از آب توسط نانو جاذب ساخته شده از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. به‌منظور تعیین مکانیزم جذب TPH از آب با نانوجاذب ساخته شده از کنتیک‌های جذب سودوی مرتبه نخست (Pseudo-first-order) و سودوی مرتبه دوم (Pseudo-second-order) استفاده و مشخص شد که این فرایند جذب، از مدل کنتیک سودوی مرتبه دوم پیروی می‌کند. نهایتاً عملکرد این جاذب برای حذف نفت از نمونه واقعی آب دریا آزمایش و مشخص شد که این جاذب توانایی حذف حدود ۹۰ درصد از آلاینده‌های نفتی از آب را دارد.

کلیدواژه

حذف نفت، حذف هیدروکربن‌های نفتی از آب، نانوجاذب اصلاح شده، نانوجاذب اکسید قلع

۱. سرآغاز

فرآورده‌های نفتی از پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در دنیای مدرن امروز محسوب می‌شوند. باتوجه به استفاده حجم عظیم سوخت برای تولید نیرو در بخش‌های مختلف، استفاده از نفت خام برای تولید مواد گوناگون و همچنین فراوانی دفعاتی که یک بشکه نفت منتقل و ذخیره می‌شود، تصادف و نشت آن اجتناب‌ناپذیر است. باتوجه به اینکه نفت حاوی مواد شیمیایی خطرناکی نظیر بنزن و تولوئن، اتیل بنزن، زایلن و غیره است، می‌تواند برای سلامت گیاهان، جانوران و انسان مضر باشد و تأثیرات مخربی را بر محیط‌زیست برجای گذارد. در این میان با وجود اینکه نشت‌های عظیم نفتی سهم کمی از آلودگی را به خود اختصاص می‌دهند اما به دلیل خسارت‌های زیادی که به محیط‌زیست وارد می‌کنند، نگرانی‌های بیشتری را به وجود می‌آورند. مطابق آمار *ITOPF* از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۸ تنها ۱۹۶۰۰۰ تن نفت در اثر حوادثی که برای نفت‌کش‌ها پیش آمده وارد دریا شده است. (www.atsdr.cdc.gov, 2013) باتوجه به این مسائل، حذف لکه‌ها و آلاینده‌های نفتی امری بسیار ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. یکی از مؤثرترین روش‌های پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی، استفاده از *Sorbent*ها یا جذب‌کننده‌هاست. جذب‌کننده‌ها موادی هستند که به علت ساختار فیزیکی و شیمیایی خود قادرند ذرات و لکه‌های نفتی را به خود بگیرند و فرایند حذف آن‌ها را از آب تسهیل نمایند. امروزه از جذب‌کننده‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های نفتی استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر و بخصوص پس از فاجعه نفتی خلیج مکزیک در سال ۲۰۱۰ میلادی، تحقیقات بسیار گسترده‌ای به‌منظور حذف آلودگی‌های نفتی انجام شده است. در بحث استفاده از جاذب‌ها، بر روی جاذب‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و حتی بیولوژیکی نیز تحقیقاتی صورت گرفته است که اکثر این جاذب‌های بر پایه‌های کربن فعال بوده‌اند. همچنین بر روی اصلاح جاذب‌ها نیز تحقیقات مختلفی انجام گرفته است، اما معمولاً به دلیل اقتصادی نبودن و همچنین عملی نبودن راه‌های تولید آن‌ها، تنها در

حد پروژه‌های تحقیقاتی باقی مانده‌اند. از جمله تحقیقات صورت گرفته در خارج کشور نیز می‌توان به ابداع وفر و همکاران اشاره کرد که جاذبی ترکیبی از مواد آلی و خاک رس برای جذب هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک ساختند و بیل از این جاذب ترکیبی به همراه کربن فعال و اسمز معکوس برای تصفیه آلاینده‌های آلی فاضلاب‌ها بهره گرفته است (*Carmody et al., 2007*). اصلاح و به‌کارگیری مواد طبیعی گوناگون در جذب آلاینده‌های مختلف همواره مورد توجه محققان بوده است و از این‌رو تحقیقات مورد قبولی در کاربرد این مواد از جمله میوه کاج اصلاح شده (*carbonized pine fruit shell*) در حذف آلاینده‌های مختلف از آب (*Gusmao et al., 2013*) و ضایعات چرم در حذف آلاینده‌های گوناگون (*Njoku et al., 2014*) انجام شده است. ضایعات لاستیک باقیمانده در طبیعت به دلیل تجزیه‌ناپذیر بودن، همواره به‌عنوان معضلی زیست‌محیطی مطرح بوده است. با توجه به انعطاف‌پذیری و خاصیت آب‌گریزی لاستیک، ایده استفاده از آن به‌عنوان جاذب مواد نفتی مطرح شد. چی تاس و همکاران طی پژوهش‌های خود، ایده مذکور را به عمل درآورده و طی چرخه بازیافت از لاستیک‌های دور ریز، پودری برای جذب آلودگی‌های نفتی تهیه کردند (*Ch. Teas, et al., 2001*). تیک و هانگ نیز در پژوهشی قدرت جذب الیاف ابریشم به‌عنوان جاذبی طبیعی را با نانو فیبرهای پلی‌پروپیلن مقایسه کرده‌اند (*Aivalioti et al., 2010*). همچنین از دو نوع رس اصلاح شده *TTAB Clay* در حذف *BTEX* و *HDTAM Clay* در حذف زایلن استفاده شده است (*Nourmoradi et al., 2012*). سو و همکاران (۲۰۱۰) در پژوهشی استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (*CNT*) برای جذب *BTEX* را ارزیابی و نتایج مورد قبولی ارائه کرده‌اند. در این مقاله استفاده از نانو جاذب اصلاح شده به‌عنوان جاذب آلودگی‌های نفتی از آب بررسی می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که این جاذب به علت داشتن ساختار خاص توانایی حذف این نوع آلودگی را تا حد زیادی داشته باشد. بدین صورت که با پلیمری کردن

ساخت آن روش هم‌رسوبی شیمیایی است. تولید و ساخت نانو اکسید قلع با روش هم‌رسوبی به راحتی در آزمایشگاه با صرف زمان و هزینه کمی امکان پذیر است. به منظور بالا بردن ظرفیت جاذب و کارایی عملکرد آن از تکنیک اصلاح سطح نانو جاذب استفاده می‌شود. با توجه به روش‌های مختلف اصلاح سطوح و در نظر گرفتن نفت به عنوان ماده جذب شونده، تکنیک پیوند اتصال‌های عاملی به سطح نانو ماده انتخاب شد که کارایی بسیار بالایی دارد.

۳.۲. مراحل ساخت نانو اکسید قلع اصلاح شده به عنوان جاذب

نانو اکسید قلع اصلاح شده در ۳ مرحله سنتز شد:

۱. سنتز نانو ذرات SnO_2
۲. اصلاح کردن سطح نانو ذرات SnO_2
۳. پیوند زدن بر نانو ذرات اصلاح شده

قبل از ساخت نانو جاذب آماده‌سازی برخی از مواد اولیه مانند تقطیر دی اکسان و خالص‌سازی *AIBN* انجام گرفت.

سنتز نانو ذرات SnO_2

نخست محلولی ۲ مولار از $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ تهیه شد. بدین صورت که ۱۱۶/۳ گرم از $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ را در بالنی ژوژه با آب مقطر به حجم ۲۵۰ رسانده شد؛ و سپس محتویات بالن به بالنی ته گرد منتقل شد و محلول ۲ مولار آمونیاک قطره قطره به آن اضافه شد. برای ساخت محلول آمونیاک ۲ مولار، ۱۴/۹ میلی لیتر آمونیاک در یک بالن ژوژه ۱۰۰ با آب مقطر به حجم رسانده شده است. اضافه کردن آمونیاک تا رسیدن *pH* محلول به ۷ ادامه پیدا کرد. *pH* محلول را با *pH* متر خوانده و افزودن آمونیاک تا رسیدن *pH* محلول به ۷ ادامه یافت و سپس رسوب حاصله به مدت ۲ ساعت هم زده شد و سپس با یک کاغذ صافی صاف شد و در آن به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه قرار داده شد. از نانو ذرات سنتز شده طیف *FT-IR* تصاویر *SEM* و *TEM* گرفته شد.

یک نانو ذره و اصلاح کردن سطح آن و اضافه کردن لیگندهای مناسب به آن، سعی می‌شود که خاصیت جذب کنندگی آن افزایش داده شود. به طور کلی، موضوع این مقاله در ارتباط با بررسی عملکرد این جاذب در حذف آلودگی‌های نفتی از آب است.

۲. مواد و روش بررسی

۲.۱. انتخاب فاکتور آنالیز شونده در نفت

به منظور بررسی حذف نفت از آب توسط جاذب، انتخاب پارامتر اندازه‌گیری ضروری است. پارامتر کل هیدروکربن‌های نفتی یا *TPH*، با توجه به مناسب بودن شاخص برای اندازه‌گیری آلودگی زیست محیطی و همچنین سهولت اندازه‌گیری آن نسبت به دیگر پارامترها، شاخص بسیار مناسبی برای اندازه‌گیری آلاینده‌های متداول محیط‌زیست محسوب می‌شود.

۲.۲. انتخاب پایه نانو^۱ جاذب، روش سنتز و اصلاح آن

برای تهیه جاذب نهایی و انجام اصلاحات مورد نظر بر سطح جاذب برای حذف نفت نیاز به یک پایه نانو بود که این پایه می‌بایستی آسان، ارزان و در کوتاه مدت قابل ساخت باشد. با توجه به بررسی‌های انجام شده و در نظر گرفتن سهولت، زمان، هزینه و همچنین نوآوری تحقیق، نانو اکسید قلع به عنوان پایه نانو جاذب انتخاب شد. در تحقیقات به عمل آمده، ساخت نانو اکسید قلع کمترین آسیب و آلودگی را برای محیط‌زیست به همراه دارد (*Liang et al, 2007*). به علاوه اینکه استفاده از نیمه فلز قلع در غلظت‌های مورد استفاده، اثر سمی بر آب نداشته در صورتی که دیگر نانو اکسیدهای فلزی، به دلیل نوع و روش ساخت آن‌ها، گاهی باعث سمیت آب می‌شوند. امروزه روش‌های مختلفی برای ساخت و سنتز نانو مواد استفاده می‌شوند که با توجه به اهمیت سهولت، هزینه و زمان ساخت پایه در این تحقیق و با در نظر گرفتن اینکه پایه مورد نظر نانو اکسید قلع است، بهترین روش برای

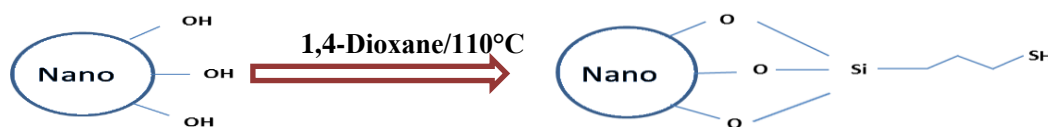
اصلاح سطح نانو ذرات SnO₂

منظور از اصلاح سطح نانو ذرات اکسید قلع، اتصال یک حد واسط به آن برای آماده‌سازی نانو ذرات اکسید قلع برای پیوند زدن است که در اینجا از ۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به‌عنوان حد واسط و از ۱،۴-دی اکسان فاقد آب به‌عنوان محیط واکنش استفاده شد. برای این منظور نخست قطعات کوچکی از سدیم به ظرف حاوی ۱،۴-دی اکسان اضافه و به مدت ۳ روز نگه داشته شده و در طول ۳ روز چندین بار ظرف ۴،۱-دی اکسان تکان داده می‌شود، سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد تقطیر شد و در ظرفی کاملاً خشک جمع‌آوری شد. ۴۷/۵ میلی‌لیتر از ۱،۴-دی اکسان تقطیر شده به همراه ۳ گرم نانو ذرات اکسید قلع تهیه شده در مرحله قبل به یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲/۵ میلی‌لیتر از حد واسط ۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به آن افزوده شد. سپس در یک حمام پارافین ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳

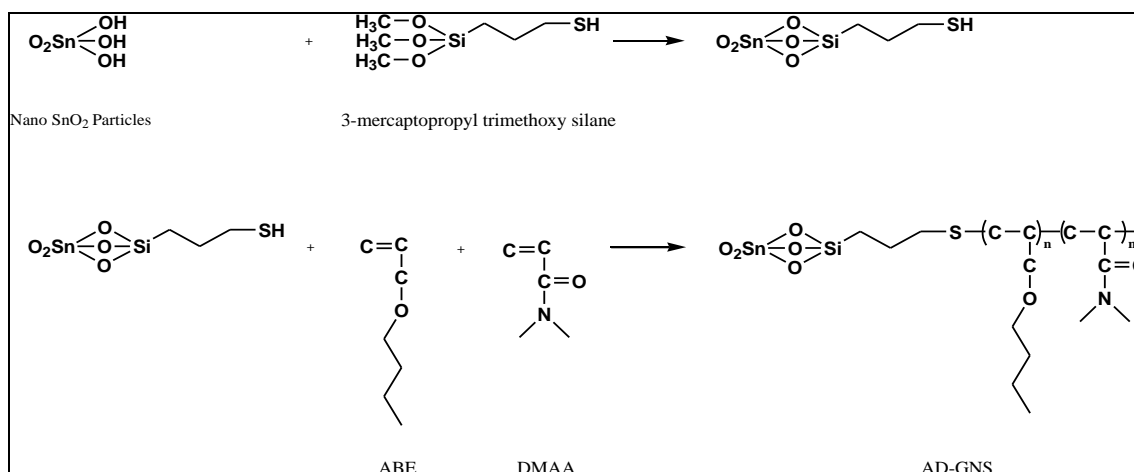
روز رفلاکس شد. سپس محتویات بالن، با ۱،۴۳۰ mL -دی اکسان تقطیر شده شستشو داده شد و سپس در داخل دسیکاتور خلأ خشک شد. در شکل (۱) واکنش اصلاح نانو ذرات اکسید قلع نشان داده شده است.

پیوند زدن روی نانو ذرات اصلاح شده

بدین منظور ۳ گرم نانو ذرات اصلاح شده به همراه ۳۰ میلی‌لیتر اتانول، ۰/۱ گرم آغازگر ۲،۲-آزوبیس‌ایزو بوتیرونیتریل خالص‌سازی شده، ۴ میلی‌لیتر آلایل بوتیل اتر و ۱ گرم دی متیل آکریل آمید در یک بالن دو دهانه به مدت ۸ ساعت تحت هم زدن شدید و در اتمسفر نیتروژن رفلاکس شد و سپس محتویات بالن، با ۳۰ mL اتانول شستشو داده شد و سپس در داخل دسیکاتور خلأ خشک شد. از نانو ذرات سنتز شده طیف FT-IR، تصاویر TEM و SEM گرفته شد.



شکل ۱. واکنش اصلاح نانو ذرات SnO₂



شکل ۲. طرح پیشنهادی برای پلیمر سنتز شده

ارلن ریخته می‌شود و یکی از محلول‌ها به‌عنوان محلول استاندارد در نظر گرفته شده و به دیگری ۰/۰۲ گرم جاذب اضافه و به مدت یک ساعت بر همزن قرار داده می‌شود و سپس با سانتیفریوژ در دور ۷۰۰۰ به مدت ۵ دقیقه و همچنین فیلتر سرسرنگی صاف می‌شود و به‌عنوان نمونه به همراه محلول استاندارد برای اندازه‌گیری TPH با دستگاه GC فرستاده می‌شوند.

با استفاده از رابطه ۱ ظرفیت پلیمر برای pH های مختلف محاسبه می‌شود.

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

q = ظرفیت جاذب (mg g^{-1})، C_0 = غلظت اولیه ماده جاذب شونده (mg g^{-1})، C_e = غلظت ثانویه ماده جاذب شونده (mg g^{-1})،

m = وزن جاذب (g)، V = حجم محلول (L)

۲.۵.۲. تعیین زمان بهینه جذب

هدف از انجام این مرحله بررسی توانایی AD-GNS در جذب مقادیر مناسب نفت (TPH) در حداقل زمان است. بدین منظور نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول استوک اولیه آماده کرده و ۱۰ میلی‌لیتر بافر ۵ به آن‌ها اضافه می‌شود. یکی از نمونه‌ها، محلول استاندارد و زمان صفر در نظر گرفته می‌شود. سپس به محلول‌های دیگر مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب اضافه شده و به ترتیب ۱، ۲، ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه توسط همزن به هم زده شده و پس از آن با فیلتر سرسرنگی صاف می‌شود و به همراه محلول استاندارد برای اندازه‌گیری TPH توسط دستگاه GC به آزمایشگاه فرستاده می‌شود. نتایج به دست آمده با نمودار درصد جذب - زمان تحلیل می‌شود.

$$\text{adsorption}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

با توجه به مراحل ساخت پلیمر و همچنین مواد استفاده شده در مرحله گرافتینگ و عامل‌های قرار داده شده بر سطح نانو ذره، نام پلیمر مورد نظر AD-GNS انتخاب می‌شود.

۴.۲. روش اندازه‌گیری هیدروکربن‌های نفتی^۳

در این پژوهش غلظت هیدروکربن‌های نفتی (TPH) به روش استخراج مایع - مایع بر اساس دستورالعمل ارائه شده در کتاب MOOPAM و سپس گاز کروماتوگرافی (GC) به روش استاندارد EPA8015B و EPA3510C اندازه‌گیری شده است.

دستگاه گاز کروماتوگراف استفاده شده در این تحقیق به‌منظور تعیین غلظت هیدروکربن‌های نفتی، مدل 6890N شرکت Agilent آمریکا است.

۵.۲. بهینه کردن شرایط برای جذب

هیدروکربن‌های نفتی توسط AD-GNS

به‌منظور دستیابی به بیشترین راندمان جذب آلاینده‌های نفتی (TPH) توسط نانو جاذب سنتز شده پارامترهایی از قبیل pH، زمان و غلظت جذب بهینه شد. در ادامه ظرفیت پلیمر و ایزوترم جذبی و همچنین پارامترهای سینتیکی و مکانیزم جذب مطالعه شد. در مرحله آخر کارایی AD-GNS در نمونه‌های واقعی بررسی شد.

۱.۵.۲. تعیین اثر pH بهینه

در این مرحله هدف تعیین pH بهینه محلول برای انجام بهترین و بیشترین میزان جذب توسط پلیمر سنتز شده است. به این منظور ۵ محلول از pH = 3 الی pH = 7 با استفاده از بافرهای فسفات و استاتی با غلظت ۰/۰۱ مولار تهیه می‌شود. از محلول استوک آب و نفت، ۲۰۰ میلی‌لیتر در ۵ بالن ژوژه ریخته و سپس به هریک ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های بافر اضافه می‌شود. در مرحله بعد هر بالن ۲۰۰ میلی‌لیتری به دو قسمت ۱۰۰ میلی‌لیتری تقسیم و درون دو

۲.۵.۳. تعیین اثر غلظت جاذب بر جذب و انواع

ایزوترم‌های جذب

به منظور بررسی اثر غلظت جاذب بر جذب آلاینده نفتی از آب (TPH)، ۷ محلول ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول اولیه آب و نفت آماده شده و به هر کدام ۱۰ میلی‌لیتر بافر ۵ اضافه می‌شود. یکی از نمونه‌ها به عنوان محلول استاندارد در نظر گرفته شده و به دیگر محلول‌ها به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱ گرم جاذب اضافه می‌شود و به مدت ۱ ساعت روی همزن قرار داده می‌شوند. سپس با سانتریفیوژ در دور ۷۰۰۰ و به مدت ۵ دقیقه و فیلتر سرسرنگی صاف می‌شوند و به همراه محلول استاندارد برای اندازه‌گیری TPH با دستگاه GC فرستاده می‌شوند.

۲.۵.۳.۱. ایزوترم‌های جذب

به منظور تحلیل این نتایج از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. امروزه برای توصیف رفتار جاذب، معادلات و ایزوترم‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است.

ایزوترم جذب سطحی لانگمویر^۴

بر مبنای این ایزوترم، تنها لایه‌ای از ماده جذب شونده بر سطح خارجی جاذب جذب می‌شود و سپس عمل جذب پایان می‌پذیرد و سیستم به حالت تعادل می‌رسد. جذب ماده با انرژی همسان بر تمامی نقاط سطح جاذب، از فرضیات این مدل است. رابطه لانگمویر به شرح ذیل است:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

که:

C_e : غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg L^{-1})، q_e : ظرفیت تعادلی جاذب (mg g^{-1})، q_{\max} : حداکثر ظرفیت جاذب (mg g^{-1})، K_L : ثابت لانگمویر، است و رابطه خطی شده مدل لانگمویر به صورت رابطه ۴ است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

که q_{\max} و K_L به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار

C_e/q_e به ازای C_e به دست می‌آیند (Largmuir, 1918).

پارامتر تعادلی R_L ، ثابت بی‌بعدی است که به صورت رابطه ۵ تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_0)} \quad (5)$$

که:

C_0 : غلظت اولیه ماده جذب شونده (mg g^{-1}) و K_L : ثابت لانگمویر است.

در صورتی که $0 < R_L < 1$ باشد، فرایند جذب مطلوب و اگر $R_L = 0$ باشد نشان‌دهنده غیر قابل برگشت بودن فرایند جذب است (Dada et al, 2012).

ایزوترم جذب سطحی فرنلدیچ^۵

مدل فرنلدیچ کاربرد گسترده‌ای در بررسی جذب بر سطوح همگن دارد. رابطه فرنلدیچ بر پایه معادلات و روابط تجربی است و به صورت رابطه ۶ تعریف می‌شود.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

که:

q_e : ظرفیت تعادلی جاذب (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg L^{-1})، K_f : ثابت ایزوترم فرنلدیچ (mg g^{-1})، n : ثابت شدت جذب^۶

رابطه خطی شده مدل فرنلدیچ به صورت زیر است:

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e \quad (7)$$

$1/n$ و K_f - ثابت‌های رابطه فرنلدیچ - به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\text{log } q_e$ بر حسب $\text{log } C_e$ محاسبه می‌شوند.

K_f و n ثابت‌های ایزوترم فرنلدیچ هستند که به ترتیب بیانگر ظرفیت و شدت جذب هستند. $1 < n < 10$ نشان‌دهنده جذب مطلوب است به علاوه اینکه با زیاد شدن n ، نیروی جذب بین جاذب و ماده جذب شده بیشتر می‌شود.

۲.۵.۳.۲. کتیک جذب

به منظور تجزیه و تحلیل اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌ها و هم‌چنین ارزیابی مکانیزم جذب از قبیل انتقال

$$\frac{dq}{dt} = K_r (q_e - q)^2 \quad (9)$$

K_2 (g mg⁻¹ min) ثابت کنتیک سودوی مرتبه دوم است

و معادله خطی شده این رابطه به صورت رابطه ۱۰ است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_r q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

K_2 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t

بر حسب t محاسبه می شود.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. بررسی طیف های FT-IR مراحل مختلف

برای اطمینان از تشکیل پلیمر و وجود گروه های عاملی مورد نظر، پلیمر سنتز شده در طی ۳ مرحله، توسط طیف سنجی اسپکتروسکوپی مادون قرمز بررسی شد. مطابق شکل های ۳، ۴ و ۵ از نانو ذرات اکسید قلع، نانو ذره اصلاح شده و پلیمر سنتز شده - که مطابق توضیحات AD-GNS نام گذاری شد - طیف FT-IR گرفته و پیک های حاصل از هر کدام با هم مقایسه شد.

طیف FT-IR مربوط به نانو ذره SnO₂ در شکل ۳ با توجه به پیک مشاهده شده در ناحیه ۶۱۶ cm⁻¹ - که مربوط به ارتعاشات Sn - O است - تشکیل نانو ذره SnO₂ را تأیید می کند.

جرم و واکنش شیمیایی، نیاز به پیدا کردن یک مدل کنتیکی برای جذب است.

سودوی مرتبه اول

در صورتی که عامل کنترل کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد، مدل کنتیکی جذب معمولاً سودوی مرتبه نخست است که به صورت رابطه ۸ تعریف می شود (Bulut et al., 2007):

$$\ln(q_e - q_t) + \ln q_e = K_1 t \quad (8)$$

که:

q_e : غلظت تعادلی ماده جذب شده (mg g⁻¹), q_t : غلظت ماده جذب شده در زمان t (mg g⁻¹), t : زمان (min), K_1 : ثابت مدل (min⁻¹)

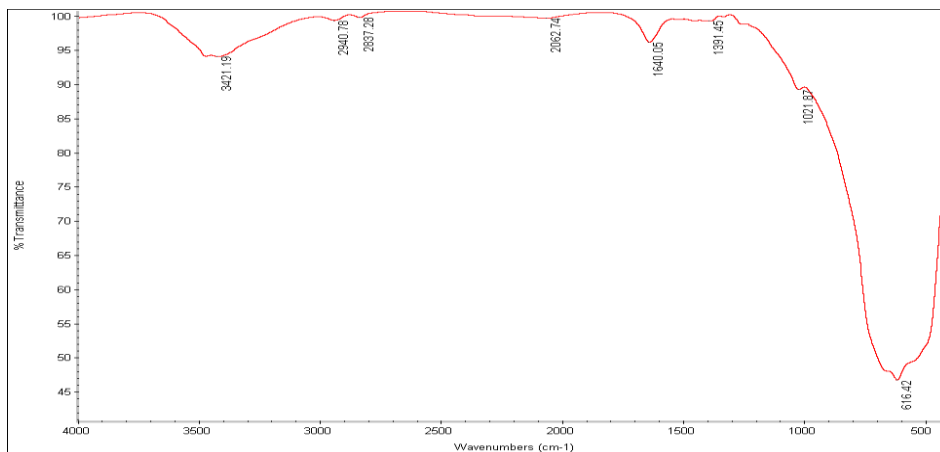
مقدار عددی K_1 با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t از نتایج مربوط به آزمایش بهینه سازی زمان محاسبه می شود.

سودوی مرتبه دوم

در این مدل فرض بر این است که جذب شیمیایی کنترل کننده پدیده جذب است و سرعت اشغال سایت های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت های اشغال نشده است.

معادله کنتیک سودوی مرتبه دوم به صورت رابطه ۹

است (Bulut et al., 2007):

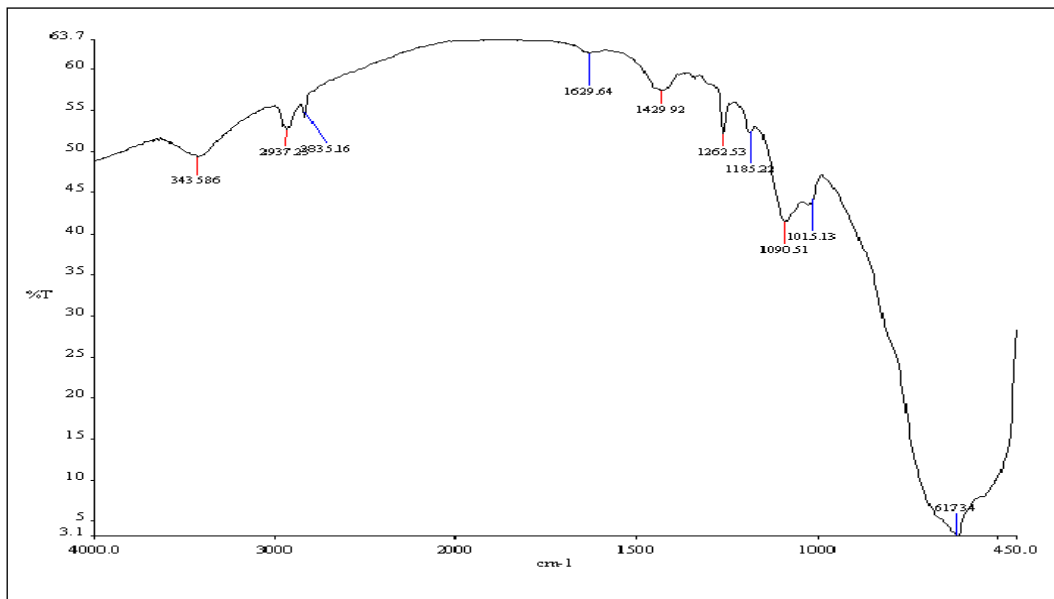


شکل ۳. طیف FT-IR نانوذره SnO₂ سنتز شده (توسط دستگاه FT-IR شرکت Jasco ژاپن، مدل 410)

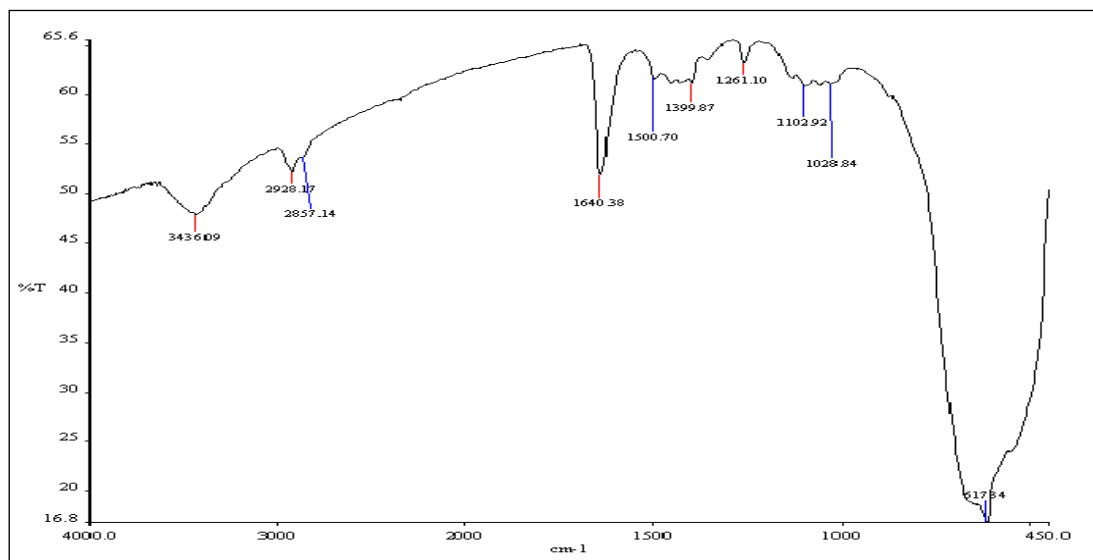
به پیک‌های مشاهده شده در شکل ۵ به‌ویژه پیک مشاهده شده در ناحیه 1102 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی C-O و پیک مشاهده شده در ناحیه 1090 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی C=O است، صحت پیوند نانو ذره SnO_2 را تأیید می‌کند.

در شکل ۴، طیف FT-IR مربوط به نانو ذره SnO_2 به همراه مرکاپتو با توجه به پیک‌های مشاهده شده در شکل ۴ به‌ویژه پیک مشاهده شده در ناحیه 1090 cm^{-1} که مربوط به Si-O است، اصلاح نانو ذره SnO_2 با مرکاپتو را تأیید می‌کند.

در شکل ۵، طیف FT-IR مربوط به AD-GNS با توجه

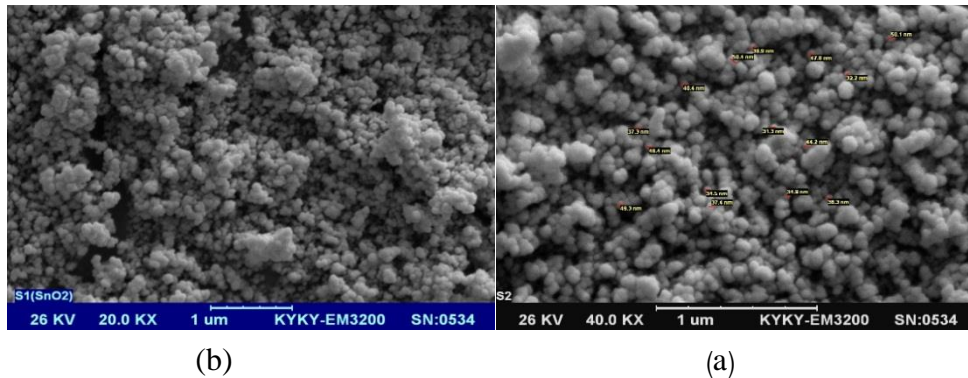


شکل ۴. طیف FT-IR نانو ذره به همراه مرکاپتو (توسط دستگاه FT-IR شرکت Jasco ژاپن، مدل 410)



شکل ۵. طیف FT-IR پلیمر سنتز شده (توسط دستگاه FT-IR شرکت Jasco ژاپن، مدل 410)

۳-۲. تفسیر تصاویر SEM



شکل ۶. تصویر SEM نانو ذره اکسید قلع (a) نانوجاذب نهایی (b) (توسط دستگاه SEM شرکت KYKY چین، مدل EM 3200)

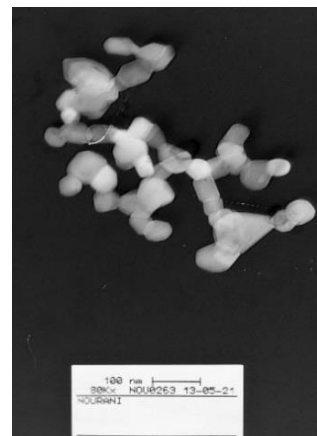
بررسی تصویر TEM نشان می‌دهد که این ذرات در حد نانو هستند. این ذرات به صورت آگلومره در آمده و کروی شکل هستند و قطر ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است. قسمت‌های تیره‌تر صحت پیوند بر نانوذرات قلع را تأیید می‌کنند.

۳-۴. بررسی اثر pH بر میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

در این مرحله، هدف تعیین pH بهینه محلول برای انجام بهترین و بیشترین میزان جذب توسط پلیمر سنتز شده است. پلیمر سنتز شده قادر است pH را در pH های مختلف جذب کند؛ اما میزان جذب در pH های مختلف متفاوت است. محدوده pH های ۷ به بالا به دلیل حل شدن پلیمر سنتز شده در آن‌ها بررسی نشد. مقدار TPH اندازه‌گیری شده توسط GC برای هر کدام از pH ها در شکل ۸ گزارش شده است. بر اساس این نمودار pH بهینه برای جذب TPH بافر ۵ است.

تصویر بالای شکل ۶ (تصویر a) مربوط به SEM نانو اکسید قلع و تصویر پایین (تصویر b) مربوط به AD-GNS است. بررسی تصاویر SEM بیانگر این هستند که ذرات هر دو مرحله به صورت آگلومره هستند که این ذرات آگلومره در ابعاد گوناگون مشاهده می‌شوند. شکل ۴(a) نشان‌دهنده سطح هموار، هموزن و بدون ترک نانو اکسید قلع است. همان‌گونه که در شکل (b) مشاهده می‌شود، سطح نانو ذرات اکسید قلع پس از اصلاح و پیوند زدن کمی ناهموارتر می‌شود اما هنوز هم همگن است و محدوده قطر ذرات نیز بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است و به صورت ذرات کروی مشاهده می‌شوند.

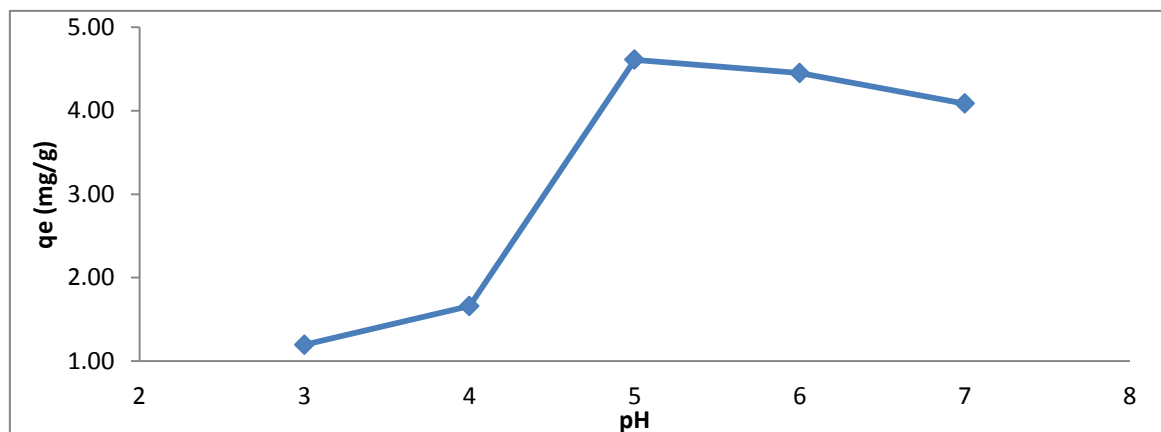
۳.۳. تفسیر تصاویر TEM



شکل ۷. تصویر TEM نانوجاذب نهایی (AD-GNS) (توسط دستگاه TEM شرکت Philips هلند، مدل EM 208)

جدول ۱. نتایج اثر تغییرات pH بر میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

pH	۳	۴	۵	۶	۷
غلظت TPH قبل از اضافه شدن جاذب (mg L^{-1})	۱/۱۰۳	۰/۸۲۹	۱/۶۲۲	۱/۴۲۲	۰/۲۰۱
غلظت TPH بعد از اضافه شدن جاذب (mg L^{-1})	۰/۸۶۴	۰/۴۹۷	۰/۷۰۰	۰/۵۳۲	۰/۳۸۴
ظرفیت (mg g^{-1})	۱/۱۹۵	۱/۶۶۰	۴/۶۱۰	۴/۴۵۰	۴/۰۸۵

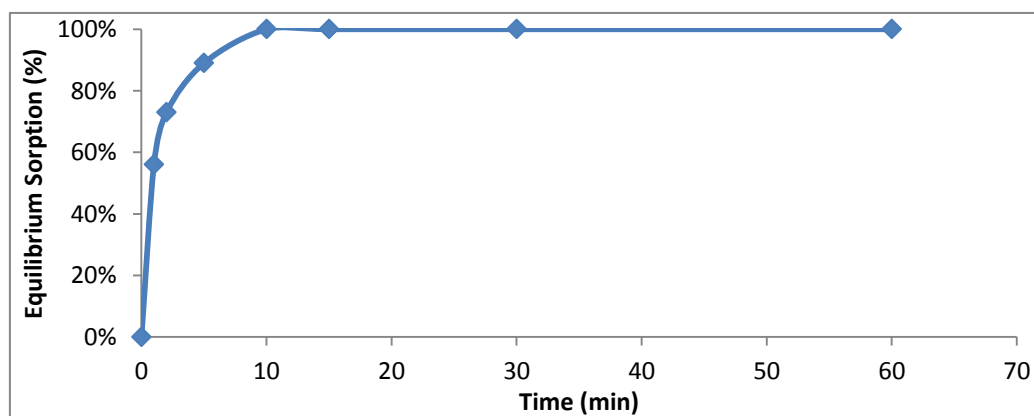


شکل ۸. بررسی اثر pH بر میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

زمان بر درصد جذب تعادلی در شکل ۹ گزارش شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد AD-GNS در زمان کمتر از ۱۰ دقیقه به حداکثر ظرفیت جذب TPH می رسد. این نتیجه مبین این است که پلیمر سنتزی در زمان کمی قادر است حداکثر جذب خود را داشته باشد. به عبارت دیگر فرایند جذب سنتیک بالایی دارد لذا نیازی به مدت زمان طولانی برای تماس AD-GNS با نفت نیست.

۳-۵. بررسی اثر زمان تماس روی میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

در این مرحله، هدف بررسی تأثیر زمان تماس پلیمر سنتز شده با نفت بر میزان جذب TPH توسط پلیمر سنتز شده است. پلیمر سنتز شده در ۱ دقیقه اول بیش از ۵۰ درصد TPH را جذب می کند و بعد از آن با افزایش زمان، میزان جذب تقریباً روند ثابتی داشته است. نتایج بررسی اثر



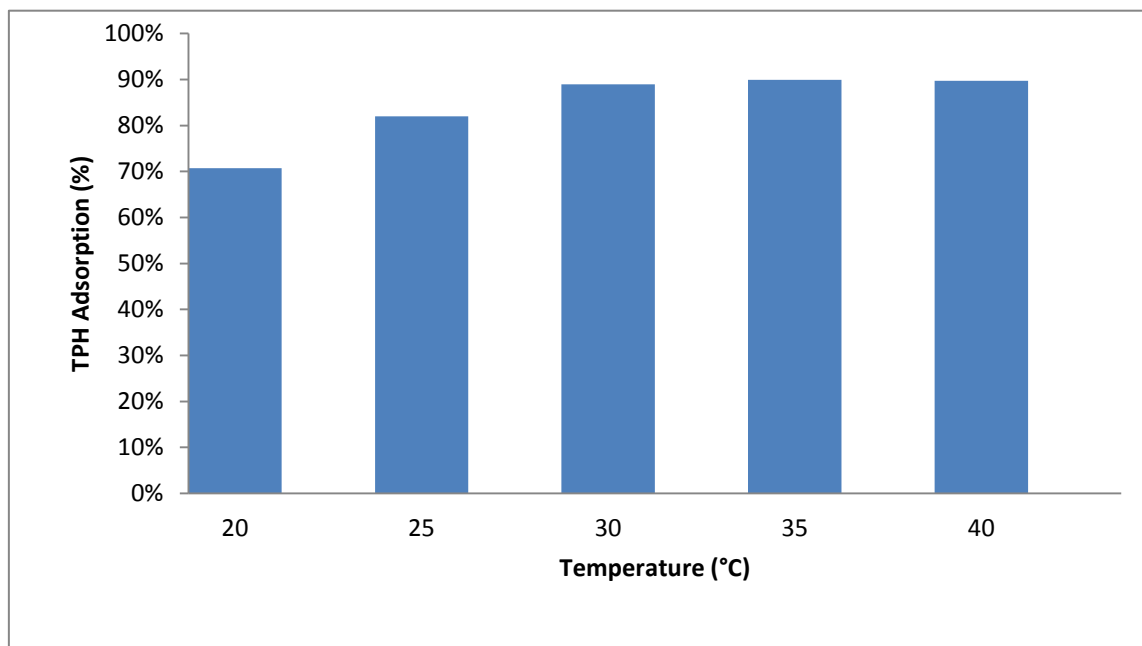
شکل ۹. اثر تغییرات زمان بر میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

۳.۷. بررسی اثر غلظت جاذب بر میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS و ایزوترم‌های جذب

نتایج به دست آمده از این مرحله از آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت جاذب درصد جذب نیز افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان نتیجه گرفت در صورت افزایش غلظت آلاینده‌ها و ثابت بودن غلظت جاذب، ظرفیت جاذب نیز افزایش می‌یابد.

۳.۶. بررسی اثر دما بر میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

در این مرحله، هدف بررسی اثر دما بر جذب TPH از آب توسط AD-GNS است. برای این کار جذب TPH توسط جاذب در pH بهینه و در دماهای مختلف را بررسی کردیم و همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌کنیم با افزایش دما، درصد جذب TPH نیز افزایش می‌یابد. این روند نشان می‌دهد که جذب نفت توسط AD-GNS فرایندی گرماگیر است. تحقیقات دیگر نیز نشان داده‌اند که این افزایش جذب به دلیل افزایش تحرک و پویایی مولکول‌های نفت در اثر افزایش دما هستند (Dogan et al., 2000).



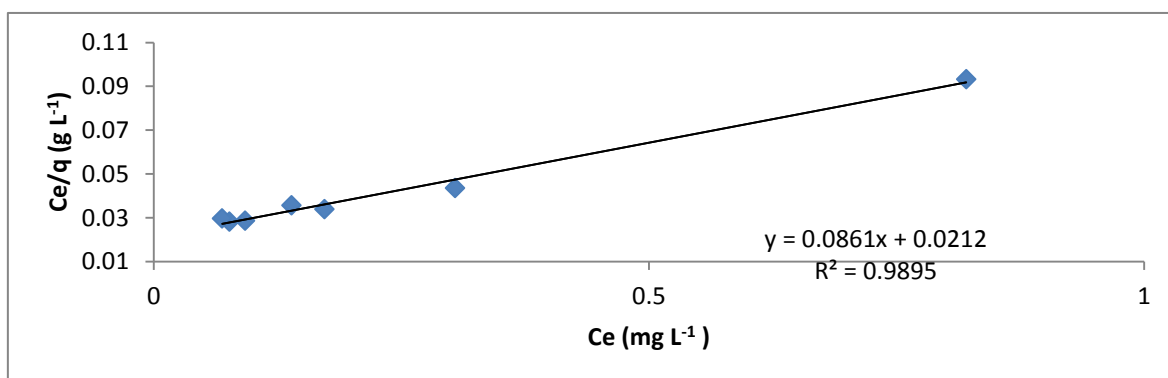
شکل ۱۰. اثر تغییرات دما بر روی میزان جذب TPH از آب توسط AD-GNS

جدول ۲. نتایج اثر تغییرات غلظت AD-GNS بر میزان جذب TPH از آب

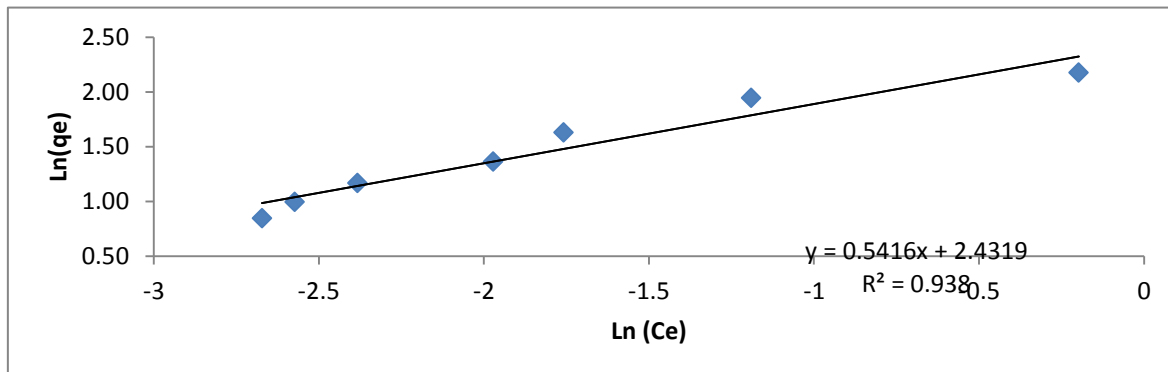
غلظت جاذب (g)	۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۰۷
غلظت TPH نمونه پس از جذب (mg L^{-1})	۱/۷۰۱	۰/۸۲۰۵	۰/۳۰۴۲	۰/۱۷۲۴	۰/۱۳۹۲	۰/۰۹۲۳	۰/۰۷۶۳	۰/۰۶۹۱
ظرفیت جذب (mg g^{-1})	-	۸/۸۰	۶/۹۸	۵/۰۹	۳/۹۰	۳/۲۱	۲/۷۰	۲/۳۳
درصد جذب	-	۵۱/۷	۸۲/۱	۸۹/۸	۹۱/۸	۹۴/۵	۹۵/۵	۹۵/۹

بر گرم است، بدین معنا که هر گرم از این جاذب حداکثر غلظت ۱۱/۶۱ گرم نفت را جذب می‌کند. همچنین مقدار R_L برابر ۰/۰۲ و n برابر ۱/۸۵ است و بنابراین فرایند جذب TPH از آب توسط AD-GNS یک فرایند جذب مطلوب است.

به منظور تحلیل هر چه بهتر این نتایج، ایزوترم‌های جذب مربوطه مطابق اشکال ۱۱ و ۱۲ بررسی شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، ظرفیت حداکثر AD-GNS در جذب TPH برابر ۱۱/۶۱ میلی‌گرم



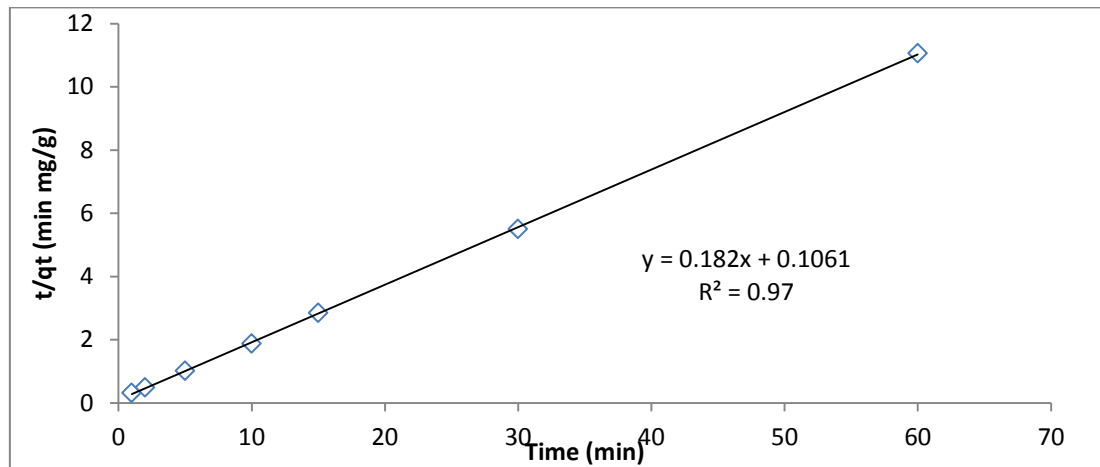
شکل ۱۱. ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب TPH از آب توسط AD-GNS



شکل ۱۲. ایزوترم فروندلیچ مربوط به جذب TPH از آب توسط AD-GNS

جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده ایزوترم‌های جذب TPH از آب توسط AD-GNS

ایزوترم لانگمویر				
R ²	R _L	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L	Temperature (°C)
۰/۹۸	۰/۰۲	۱۱/۶۱	۴/۰۶	۲۵
ایزوترم فروندلیچ				
R ²	n	K _F (mg g ⁻¹)	Temperature (°C)	
۰/۹۳	۱/۸۵	۱۱/۳۵	۲۵	



شکل ۱۳. مدل کنتیک سودوی مرتبه دوم مربوط به جذب TPH از آب توسط AD-GNS

جدول ۴. پارامترهای کنتیکی جذب TPH از آب توسط AD-GNS

سودوی مرتبه دوم			سودوی مرتبه اول		
K_2	q_e	R^2	K_1	q_e	R^2
۱/۷۲	۵/۴۹	۰/۹۷	۰/۶۵	۷/۶۳	۰/۳۴

جدول ۵. اندازه‌گیری جذب TPH از آب دریا توسط AD-GNS

دریای خزر			نمونه آب
۳	۲	۱	شماره آزمایش
۱/۶۱۵	۱/۴۹۹	۱/۵۵۴	غلظت TPH نمونه استاندارد (mg L^{-1})
۰/۱۸۱	۰/۲۰۲	۰/۲۱۱	غلظت TPH نمونه پس از جذب (mg L^{-1})
	۸۷		میانگین درصد حذف (%)
	۱/۵		انحراف از معیار نسبی - RSD (%)

۳.۸. بررسی عملکرد AD-GNS بر نمونه‌های واقعی

برای بررسی توانایی و کارایی پلیمر سنتز شده در جذب نفت از آب، به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول استوک نمونه آب دریای خزر نفت (که به صورت دستی اضافه شده است) و ۱ میلی‌لیتر بافر بهینه ($\text{pH} = 5$) و ۰/۰۴ گرم جاذب AD-GNS اضافه شد. میزان جذب TPH در نمونه واقعی توسط پلیمر سنتز شده به تعداد ۳ بار تکرار شد. نتایج به دست آمده در جدول ۵ گزارش شد و مشاهده می‌شود که جاذب ساخته شده می‌تواند در حدود بیش از ۸۰ درصد آلاینده‌های نفتی را از نمونه آب واقعی حذف کند که این مقدار تا حدودی مشابه نتایج به دست آمده از نمونه‌های آزمایشگاهی است.

به منظور تجزیه و تحلیل اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌ها و همچنین ارزیابی مکانیزم جذب از قبیل انتقال جرم و واکنش شیمیایی، نیاز به پیدا کردن مدلی کنتیکی برای جذب است که بدین منظور مدل‌های کنتیکی سودوی مرتبه اول^۷ و سودوی مرتبه دوم^۸ بررسی شده‌اند که نتایج در شکل ۱۳ و جدول ۴ نشان داده شده است که می‌توان نتیجه گرفت جذب TPH از آب توسط AD-GNS از مدل کنتیکی سودوی مرتبه اول پیروی نکرده و با توجه به ضریب همبستگی ۰/۹۷ در شکل ۱۳ از مدل کنتیکی سودوی مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به آثار زیست‌محیطی و پیامدهای اقتصادی و اجتماعی ناگواری که انتشار و پخش آلاینده‌های نفتی در محیط‌زیست به دنبال دارند، مهم‌ترین راهکار پس از اعمال و به‌کارگیری روش‌های پیشگیرانه، استفاده از روش‌های مؤثر و کارآمد در حذف سریع آلودگی‌های پس از وقوع هرگونه حادثه است که در این راستا استفاده از فناوری نوینی چون نانو که به تولید جاذب‌هایی با قدرت و ظرفیت جذب بالا منجر می‌شود، به‌عنوان روش جدید پیشنهاد می‌شود.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از نانوجاذب اکسید قلع با پیوند سطحی دی‌متیل‌آکریل‌آمید و آلایل‌بوتیل‌اتر کارایی و راندمان مناسبی در حذف آلاینده نفتی از آب دارد. در این تحقیق به‌منظور ساخت نانوجاذب مورد نظر، نخست نانو اکسید قلع (SnO_2) به‌عنوان پایه جاذب به روش هم‌رسوبی شیمیایی ساخته شد و در مرحله بعدی به‌منظور بالا بردن ظرفیت و کارایی جاذب، سطح آن با آلایل بوتیل اتر و N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید پیوند زده شد. به‌منظور بررسی ساختاری نانو جاذب نهایی ساخته شده (AD-GNS) از مراحل ساخت آن طیف اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی (TEM) و SEM تهیه شد. طیف‌های FT-IR نانوجاذب نشان می‌دهد که پیک مشاهده در ناحیه 617 cm^{-1} در هر مرحله مربوط به تشکیل پیوند Sn-O است که ساخت نانوذره دی‌اکسید قلع را تأیید می‌کند. هدف از مرحله دوم ساخت AD-GNS آماده‌سازی نانو اکسید قلع برای مرحله گرافتینگ با ایجاد یک حد واسط بر سطح آن به‌وسیله مرکاپتو و با ایجاد پیوند Si-O روی سطح است که پیک مشاهده شده در ناحیه 1090 cm^{-1} در طیف مرحله دوم مربوط به این پیوند است. وجود دو پیک 1102 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند

C=O و C-O هستند، نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی موردنظر بر سطح جاذب قرار گرفته‌اند. بررسی تصویر TEM ذرات نانوجاذب نشان می‌دهد که اندازه ذرات تشکیل شده در حد نانو و با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند و این ذرات به‌صورت آگلومره درآمده و کروی شکل هستند. تصویر SEM به دست آمده از AD-GNS در مقایسه با SnO_2 نشان‌دهنده ناهموارتر شدن سطح نانوذرات است اما تأیید می‌کند که سطح ذرات همچنان همگن و قطر ذرات ad-gns بین ۳۰ تا ۴۰ نانومتر هستند. به‌منظور مشخص کردن مقادیر آلاینده‌های نفتی در آب از اندازه‌گیری شاخص کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) با دستگاه گازکروماتوگرافی (GC) استفاده شد. بررسی عملکرد AD-GNS در pHهای مختلف نشان می‌دهد که pH بهینه برای جذب TPH از آب برابر ۵ است. آزمایش‌های مربوط به تغییرات درصد جذب TPH از آب با AD-GNS نسبت به تغییرات زمان نشان می‌دهد که جاذب در کمتر از ۱۰ دقیقه به ظرفیت اشباع جذب خود می‌رسد به طوری که ۵۰ درصد آلاینده نفتی تنها در ۱ دقیقه نخست جذب می‌شوند که می‌توان نتیجه گرفت که سایت‌های فعال روی نانوجاذب در ابتدا به‌راحتی در دسترس قرار دارند و با گذشت زمان این سایت‌ها پر شده و به تدریج ظرفیت جاذب در کمتر از ۱۰ دقیقه به حداکثر خود می‌رسد. نتایج تحقیقات مشابه نشان می‌دهد که زمان تماس کافی برای حذف TPH با AD-GNS به نسبت دیگر جاذب‌ها برای حذف آلودگی‌های مختلف نفتی کمتر است که این امر می‌تواند به علت اصلاح ساختار سطحی نانوجاذب و پیوند گروه‌های عاملی به آن باشد که باعث افزایش سایت‌های در دسترس برای مولکول‌های آلاینده باشد به نحوی که این مولکول‌ها به‌سرعت و به‌راحتی روی آن‌ها قرار می‌گیرند (جدول ۶).

جدول ۶. جدول مقایسه‌ای زمان تماس جاذب‌های مختلف برای حذف آلاینده‌های نفتی

AD-GNS	AD-GNS	Ac- Carbon	CNT	Adam-clay	جاذب
زایلن	هیدروکربن‌های نفتی	بنزن-تولوین	زایلن	بنزن	ترکیب جاذب شونده
۱	۱۰	۱۵	۱۵	۳۰	زمان تماس (دقیقه)
Beheshti et al., 2014	This study	Duifallah et al., 2003	Su, F., et al., 2010	Nourmoradi et al., 2012	منبع

جدول ۷. جدول مقایسه‌ای ظرفیت جاذب‌های مختلف برای حذف آلاینده‌های نفتی

منبع	ظرفیت (mg g^{-1})	جاذب
Daifullah and Girgis, (2003)	۶/۵	Activated carbon
Nourmoradi et al., (2013)	۶/۹۸	TTAB-Clay
Sharmasarkar et al., (2000)	۷/۲۱	HDTM-Clay
This study	۱۱/۶۱	AD-GNS

ایزوترم لانگمویر، می‌توان نتیجه گرفت که تنها یک لایه از مولکول‌های نفت روی سطح AD-GNS قرار می‌گیرند و پس از آن فرایند جاذب متوقف می‌شود که این نتیجه با در نظر گرفتن ساختار نانوجاذب ساخته شده و گروه‌های عاملی که روی آن قرار گرفته کاملاً مطابقت دارد.

همچنین برای تعیین مکانیزم جاذب، کنتیک‌های سودوی مرتبه نخست و سودوی مرتبه دوم بررسی شد که نتایج نشان می‌دهد که جاذب TPH از آب با AD-GNS از سودوی مرتبه دوم پیروی می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که عامل کنترل‌کننده جاذب نفت بر AD-GNS تا حدودی جاذب شیمیایی است و نفوذ در لایه مرزی آب و جاذب در کنترل فرایند جاذب نقشی ندارد. نتایج تحقیقات مشابه مطابق جدول ۸ نشان می‌دهد که جاذب آلاینده‌های نفتی از آب توسط جاذب‌های دیگر از کنتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند.

با بررسی اثر تغییر دما بر جاذب TPH از آب توسط AD-GNS می‌توان نتیجه گرفت که این فرایند جاذب فرایندی گرماگیر است. تحقیقات مختلف نشان می‌دهند که اکثر فرایندهای جاذب گرماگیر هستند (Beheshti et al., 2014). بالا رفتن دما باعث افزایش تحرک و پویایی مولکول‌های نفت و در نتیجه افزایش تعداد برخوردهای بین آن‌ها و جاذب شده و در نتیجه میزان جاذب بیشتر می‌شود. نتایج آزمایش تغییرات غلظت نانوجاذب در جاذب TPH از آب، در غلظت آلاینده، زمان و دمای ثابت نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانو جاذب، عملکرد جاذب بهبود می‌یابد. به‌منظور تحلیل بهتر این نتایج از ایزوترم‌های جاذب لانگمویر و فرویندلیچ استفاده شد که با توجه به مقدار ضرایب، می‌توان نتیجه گرفت که مدل جاذب TPH از آب با AD-GNS از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و همچنین حداکثر ظرفیت جاذب AD-GNS برابر mg g^{-1} ۱۱/۶۱ است که مطابق جدول ۷ در مقایسه با دیگر جاذب‌ها ظرفیت بالاتری دارد. با در نظر گرفتن مبنای

جدول ۸. جدول مقایسه‌ای ایزوترم و کنتیک جاذب‌های مختلف برای حذف آلاینده‌های نفتی

AD-GNS	Ac-Carbon	Diatomite	HDTAM-clay	TTAB-clay	جاذب
هیدروکربن‌های نفتی	بنزن-تولین	بنزن	زایلن	BTEX	ترکیب جاذب شونده
لانگمویر	لانگمویر	لانگمویر	لانگمویر	فرویندلیچ	ایزوترم جاذب
سودوی مرتبه ۲	سودوی مرتبه ۲	سودوی مرتبه ۲	سودوی مرتبه ۲	سودوی مرتبه ۲	کنتیک جاذب
This study	Duifallah et al., 2003	Aivalioti et al., 2012	Nourmoradi et al., 2012	Nourmoradi et al., 2012	منبع

تشکر و قدردانی

تمامی مراحل ساخت نانو ماده، تحقیق و آزمایش‌های مربوطه در دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران و آزمایشگاه‌های آن انجام پذیرفته است. از همکاری تمامی عوامل محترم آن واحد، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

یادداشت‌ها

1. support
2. grafting
3. Total Petroleum Hydrocarbon
4. Langmuir
5. Freundlich
6. adsorption intensity constant
7. pseudo-first-order
8. pseudo-second-order

بررسی عملکرد جاذب AD-GNS در نمونه‌های واقعی آب دریای خزر نشان می‌دهد که این جاذب توانایی حذف بیش از ۸۰ درصد TPH از آب دریا را دارد که این مقدار در مقایسه با نتایج به دست آمده از نمونه‌های آزمایشگاهی کمی کمتر است. این کاهش راندمان به دلیل وجود مواد معدنی و یون‌های موجود در آب دریا است. از آنجایی که pH آب دریا در حدود ۷ است و این مقدار بیشتر از pH_{PZC} نانوذرات جاذب است، سطح AD-GNS دارای شارژ الکتریکی منفی می‌شود و بنابراین یون‌های با بار مثبت موجود در آب دریا به سطح جاذب چسبیده و از راندمان جذب TPH می‌کاهند.

با توجه به بررسی‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از AD-GNS در حذف نفت و آلاینده‌های نفتی کارایی بالایی دارد و می‌توان از آن برای حذف لکه‌های نفتی در آب استفاده نمود.

منابع

- بوکر، آر. و بو سن، ای. ۱۳۸۵. فناوری نانو و علوم پزشکی و مهندسی. ترجمه سعید سرکار، محبوبه مهدیخانی، مازیار صهبا یغمایی. انتشارات خواجه رشید، تهران.
- بهشتی، ع. ۱۳۸۸. بررسی عملکرد نانوسیلور ثبت شده روی مدیا در ضد عفونی آب. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست. دانشگاه محیط‌زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی. واحد علوم و تحقیقات.
- بهشتی، ع. ۱۳۹۴. بررسی عملکرد نانوجاذب اصلاح شده در حذف آلاینده‌های نفتی از آب. پایان‌نامه دکترای مهندسی محیط‌زیست. دانشگاه محیط‌زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی. واحد علوم و تحقیقات.
- سجادی نائینی، گ. ۱۳۸۵. بررسی آلودگی‌های ناشی از پمپ‌بنزین‌های سطح شهر تهران بر روی روان آبهای سطحی و منابع آب زیرزمینی اطراف پمپ بنزین‌ها. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشکده محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات.

- طهمورثی، ب. ۱۳۹۱. اصلاح نانو ذرات مغناطیسی با ترکیبات آلی به منظور جذب و استخراج داروی ناپروکسن از ترکیبات بیولوژیکی. پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی کاربردی. دانشگاه آزاد. واحد تهران مرکز.
- عندالله، م. ۱۳۸۶. مطالعه پراکنش آلودگی‌های نفتی آبهای زیرزمینی در روستاهای اطراف پالایشگاه نفت تهران. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست. دانشکده محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات.
- قنادی، ف. ۱۳۸۸. بررسی میزان مواد نفتی حل شده در آبخوان زیر پالایشگاه نفت تهران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست. دانشگاه محیط‌زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات.
- مختاری، م. ۱۳۹۰. ستر و شناسایی پلیمرهای هوشمند مشتق شده از آکریل آمید و بررسی اثر دما و pH بر عملکرد آن‌ها. پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی کاربردی. دانشگاه آزاد اسلامی. واحد تهران مرکز.
- Adebajo, M. O. and Frost, R. L. 2004. Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ¹³C MAS NMR spectroscopic investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(10): 2315-2321.
- Aivalioti, M., Vamvasakis, I. and Gidaracos, E. 2010. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3): 136-143.
- Annunciado, T.R., Sydenstricker, T.H. and Amico, S.C. 2005. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine pollution bulletin* 50 11: 1340-1346.
- Bhattacharya, A., & Misra, B. N. 2004. Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications. *Progress in polymer science*, 29(8): 767-814.
- Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H. 2007. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials* 144(1-2): 300-306.
- Carmody, O., Frost, R., Xi, Y. and Kokot, S. 2007. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(1): 17-24.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M. and Dada, O. J. I. J. C. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1): 38-45.
- Daifullah, A. A. M. and Girgis, B. S. 2003. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3): 181-193.
- Doğan, M., Alkan, M. and Onganer, Y. 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, air, and soil pollution*, 120(3-4): 229-248.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1): 2-10.
- Fujishige, S., Kubota, K. and Ando, I. 1989. Phase transition of aqueous solutions of poly (N-isopropylacrylamide) and poly (N-isopropylmethacrylamide). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8): 3311-3313.
- Gusmão, K.A.G., Gurgel, L.V.A., Melo, T.M.S. and Gil, L.F. 2013. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. *Journal of environmental management*, 118: 135-143.
- Hsu, Y.Y., Hsiung, T.L., Wang, H.P., Fukushima, Y., Wei, Y.L. and Chang, J.E. 2008. Photocatalytic degradation of spill oils on TiO₂ nanotube thin films. *Marine pollution bulletin*, 57(6-12): 873-876.
- IPIECA Report series, Guidelines for oil spill waste minimization and management, International Petroleum Industry Environmental Conservation Association; 12: 2004.
- Koyuncu, H., Yıldız, N., Salgın, U., Köroğlu, F. and Çalıklı, A. 2011. Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3): 1332-1339.
- Kul, A. R. and Koyuncu, H. 2010. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3): 332-339.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403.

Liang, Y., Fan, J., Xia, X. and Jia, Z. 2007. Synthesis and characterisation of SnO₂ nano-single crystals as anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 61(22): 4370-4373.

Ling, G. N. 1988. A physical theory of the living state: application to water and solute distribution. *Scanning microscopy*, 2(2): 899-913.

Madrakian, T., Afkhami, A. and Ahmadi, M. 2012. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 99, 102-109.

Njoku, V. O., Islam, M. A., Asif, M. and Hameed, B. H. 2014. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 251: 183-191.

Nouri, S., Haghseresht, F. and Lu, M. 2002. Adsorption of aromatic compounds by activated carbon: effects of functional groups and molecular size. *Adsorption Science & Technology*, 20(1): 1-15.

Nourmoradi, H., Khiadani, M. and Nikaeen, M. 2012. Multi-component adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene from aqueous solutions by montmorillonite modified with tetradecyl trimethyl ammonium bromide. *Journal of Chemistry*, 2013.

Panahi, H. A., Kalal, H. S., Moniri, E., Nezhati, M. N., Menderjani, M. T., Kelahrodi, S. R., and Mahmoudi, F. 2009. Amberlite XAD-4 functionalized with m-phenylenediamine: synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by Inductive Couple Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). *Microchemical Journal*, 93(1): 49-54.

Panahi, H. A., Mehramizi, A., Hosseinifard, Z. and Moniri, E. 2013. Synthesis and characterization of new molecular imprinting poly [1-(N, N-bis-carboxymethyl) amino-3-allylglycerol-co-dimethylacrylamide] for selective sorption and determination of cefuroxime sodium in biological and pharmaceutical samples. *Reactive and Functional Polymers*, 73(1): 132-140.

Panahi, H. A., Morshedjan, J., Mehmandost, N., Moniri, E. and Galaev, I. Y. 2010. Grafting of poly [1-(N, N-bis-carboxymethyl) amino-3-allylglycerol-co-dimethylacrylamide] copolymer onto siliceous support for preconcentration and determination of lead (II) in human plasma and environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(32): 5165-5172.

Panahi, H. A., Soltani, E. R., Moniri, E. and Tamadon, A. 2013. Synthesis and characterization of poly [1-(N, N-bis-carboxymethyl) amino-3-allylglycerol-co-dimethylacrylamide] grafted to magnetic nano-particles for extraction and determination of letrozole in biological and pharmaceutical samples. *Talanta*, 117: 511-517.

Sayed, S. A. and Zayed, A.M. 2006. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination*, 194(1-3): 90-100.

Standard Method for Examination of Water & Wastewater. 18th Edition, 1992.

Su, F., Lu, C. and Hu, S. 2010. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(1): 83-91.

Teas, C., Kalligeros, S., Zankos, F., Stournas, S., Lois, E. and Anastopoulos, G. 2001. Investigation of the effectiveness of adsorbent materials in oil spills clean up. *Desalination*, 140(3): 259-264.

www.api.org

www.atsdr.cdc.gov

www.nano.Ir / sub – nanoworld. php