Surveying of kinetics, thermodynamic, and isotherm processes of fluoride removal from aqueous solutions using graphene oxide nano particles

Mahin Mohammadnia[1], Ali Naghizadeh[2],

Background and Aim: Fluoride is one of the essential elements of water that is introduced into water sources through several natural and human activities. Maximum contaminant level for fluoride in drinking water is set at 1.5 mg/L by WHO. In the present research, defluorination of aqueous solutions using graphene oxide nanoparticles is discussed.

Materials and Methods: In the present study, effects of pH, contact time, fluoride initial concentration, adsorbent dosage, temperature as well as presence of sulfate anions in the performance of graphene oxide nanoparticles in removing of fluoride from aqueous solutions were investigated .Besides, investigation of thermodynamic, synthetic, and Langmuir and Freundlich adsorption isotherm were employed for the process.

Results: Maximum adsorption capacity occurred in the first 15 minutes .for the adsorbent with pH=3 and initial fluoride concentration of 10 mg/L. The results also showed that adsorption of fluoride by graphene oxide was well in accord with Langmuir isotherm. . .Furthermore, increasing of temperature led to reducing the adsorption capacity that was indicative of exothermic adsorption reaction. Moreover, it was found that the process followed the pseudo- second order kinetic.

Conclusion: Graphene oxide nanoparticles have higher removal capacity for fluoride in acidic conditions, ambient temperature and higher fluoride concentration.

Key Words: Kinetics, Thermodynamic, Isotherm, Graphene oxide, Fluoride.

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2016; 23 (1): 29-43.

Received: January 14, 2016 ***Accepted: March 9, 2016***

1 Department of environmental Engineering, College of natural resources, Islamic Azad University, Bandar Abbas Branch, Bandar Abbas, Iran.

[2]***Corresponding Author;*** *Social Determination of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran. al.naghizadeh@yahoo.com Tel: +985632381665, Fax: +985632440117*

مقاله اصیل پژوهشی

مطالعه سینتیک، ترمودینامیک و ایزوترم فرآیند حذف فلوراید از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرّات گرافن اکساید

مهین محمدنیا[1]، علی نقی‌زاده[2]

چکیده

زمینه و هدف: فلوراید یکی از عناصر ضروری آب است که از طرق مختلف طبیعی و فعالیت‌های انسانی وارد منابع آب می‌شود و از لحاظ بهداشتی اهمیت زیادی دارد. سازمان بهداشت جهانی (WHO) حدّ مجاز فلوراید را در منابع آب آشامیدنی، 1/5 میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. در این مطالعه، به بررسی فلوئورزدایی از محلول‌های آبی توسط نانوذرّات گرافن اکساید، پرداخته شد.

روش تحقیق: در این مطالعه تجربی و آزمایشگاهی؛ اثرات pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلوراید، جرم جاذب، دما و حضور آنیون‌سولفات بر فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت؛ همچنین بررسی ترمودینامیک، سینتیک‌های شبه درجه اول و دوم و ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر برای فرآیند جذب سطحی صورت گرفت.

یافته‌ها: بیشترین مقدار جذب توسط جاذب در pH=3 و غلظت اولیه فلوراید، برابر با 10 میلی‌گرم در لیتر رخ داد و جذب در لحظات اولیه تماس جاذب (15 دقیقه) به حداکثر مقدار خود رسید. نتایج نشان داد جذب فلوراید از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیک واکنش نیز نشان داد که واکنش از نوع واکنش‌های گرمازاست. در بررسی سینتیک واکنش نیز مشخص شد که فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: نانوذرّات گرافن اکساید برای حذف فلوراید در pH اسیدی، دمای محیط و غلظت بالای فلوراید، کارایی بهتری دارند.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، ترمودینامیک، ایزوترم، گرافن‌اکساید، فلوراید

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. 1395؛ 23 (1): 29-43.

دریافت: **1394/10/24** پذیرش: **1394/12/19**

1گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بندرعباس، بندرعباس، ایران.

2نویسنده مسؤول؛ عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

آدرس: بیرجند- خیابان غفاری- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- دانشکده بهداشت- گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن:056-32381665 نمابر: 056-32440117 پست الکترونیکی:al.naghizadeh@yahoo.com

مقدمه

ماهیّت شیمیایی آب، یکی از ضروری‌ترین معیارهایی است که برای تعیین سودمندی آب برای نوشیدن و اهداف قابل شرب تعیین می‌شود (1). عنصر فلوراید دارای درجه اکسیداسیون 1- بوده و گازی خورنده، زرد کمرنگ و دارای سمیّت بالایی است. فلوراید به‌دلیل داشتن تمایل بالای واکنش‌پذیری، در طبیعت به‌صورت عنصر یافت نمی‌شود (23).

فلوراید در آب‌های سطحی دارای غلظت‌های کمی بوده و در آب‌های زیرزمینی به‌دلیل مجاورت با کانی‌هایی از قبیل: سلاتیت، کریولیت، فلئورسپار و سایر کانی‌های دارای فلوراید، بسته به خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آب دارای غلظت‌های بیشتری می‌باشد (3). با توجه به نظر سازمان بهداشت جهانی (WHO)[1]، غلظت قابل قبول یون فلوراید در آب آشامیدنی 1/5 ppm است. فلوراید در مقادیر کم برای انسان مفید است؛ اما محدوده غلظت مفید آن برای سلامت انسان بسیار کوچک است. بسته به غلظت و مدّت‌زمان مصرف، فلوراید اثر مثبت بر پوسیدگی دندان دارد (4). بیماری‌های مختلفی مثل: پوکی استخوان، ورم مفاصل، استخوان شکننده، سرطان، ناباروری، آسیب مغزی، آلزایمر و اختلال در تیروئید می‌تواند از غلظت زیاد فلوئور ناشی شود (5).

با توجه به اثرات بهداشتی نامطلوب ناشی از ازدیاد فلوئور در آب، لازم است برای حذف فلوئور اضافی از آب، روش‌های مناسبی به‌کار رود. روش‌های مختلفی برای حذف فلوراید مازاد از آب وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به انعقاد و ترسیب، فرآیندهای غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یونی و اصلاح آن اشاره کرد. بسیاری از این روش‌ها را به‌علت عواملی مثل: هزینه‌های بالای عملیاتی، هزینه‌های تعمیر و نگهداری، تولید محصولات سمّی جانبی (آلودگی) و یا همچنین روش‌های تصفیه پیچیده در مقیاس واقعی نمی‌توان مورد استفاده قرار داد. هزینه فرآیندهای غشایی، از نظر نصب و راه‌اندازی و هزینه عملیات، خیلی بالاست. تکنیک‌های الکتروشیمیایی نیز به‌علت هزینه‌های بالای نصب، نگهداری و تعمیر و مصرف بالای برق، متداول نیستند (6).

فرآیند جذب، به‌عنوان ارزان‌ترین و مؤثّرترین روش برای حذف فلوراید از آب پذیرفته شده است این روش، به‌علت عملکرد ساده و در دسترس‌بودن آن و وجود طیف وسیعی از جاذب‌ها، به‌طور گسترده استفاده می‌شود (7). در بین مواد جاذب، نانوذرّه گرافن اکساید[2] (GO)، مادّه به‌نسبت جدیدی است که به‌دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه‌ای که دارد، برای حذف آلاینده‌های آب مورد استفاده قرار می‌گیرد (8).

گرافن اکسید، یک لایه از اکسید گرافیت می‌باشد که معمولاً از اکسیداسیون گرافیت و به‌دنبال آن پراکندگی و لایه‌لایه‌شدن در آب یا حلال‌های آلی مناسب به‌دست می‌آید. اکسید گرافن، ورقه‌ای از گرافن است که با گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسید پوشیده شده است. اکسید گرافن ورقه‌ای، توسط Roes و Vooget (1948) ساخته شد. ساخت گرافن اکسید به سال 1859 برمی‌گردد. با قرار دادن گرافیت در اسیدهای قوی، ماده‌ای به‌دست آمد که در آن زمان کربونیک‌اسید نام گرفت (8).

تحقیق حاضر به‌منظور بررسی حذف یون فلوراید از محلول‌های آبی توسط نانوذرّات گرافن‌اکساید، انجام شد.

روش تحقیق

این مطالعه از نوع تجربی و آزمایشگاهی است. در این مطالعه، عملکرد نانوذرّات گرافن اکساید به‌عنوان جاذب در حذف آنیون فلوراید از محلول‌های آبی، مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرّات مورد استفاده در این مطالعه، از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه شد که محصول شرکت آمریکایی US NANO است. برای سنجش غلظت فلوراید از دستگاه DR5000 مدل HACH-LANGE

[1] *World Health Organization*

[2] *Graphene Oxide*

استفاده شد. برای تعیین pH، از دستگاه pH-Meter 765 و برای اختلاط نمونه‌ها از دستگاه شیکر مدل IKA ® KS 260 استفاده گردید. همچنین در مرحله بررسی اثر دما بر فرآیند جذب، دستگاه شیکر انکوباتور مدل SHYSC مورد استفاده قرار گرفت. برای جداسازی جاذب از محلول‌ها بعد از فیلتراسیون، دستگاه سانتریفوژ مدل Centurion به‌کار گرفته شد.

مطالعه در دمای 25درجه سانتی‌گراد و به‌صورت ناپیوسته انجام گرفت و تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر فرآیند شامل: pH، زمان تماس، غلظت فلوراید، جرم جاذب، دما و حضور آنیون سولفات بررسی گردید. آزمایش‌ها در ارلن‌های 250 میلی‌لیتری صورت گرفت. حجم نمونه‌ها 100میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. ظرفیت جذب یا مقدار فلوئور جذب‌شده (q_e(mg/g)) توسط فرمول زیر تعیین شد.

فرمول:

$$qe = \frac{(C_0 \quad C_e)V}{M}$$

در این رابطه، C_0 و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و نهایی فلوراید در محلول (mg/l)، V حجم محلول (L) و M جرم جاذب (g) است.

الف) آماده‌سازی و اصلاح نانوذرّات

برای آماده‌سازی و اصلاح نانوذرّات مورد استفاده در این پژوهش، در مرحله اول جاذب با محلول اسید هیدروکلریک شش نرمال به‌مدّت سی دقیقه (روی شیکر) و در دمای آزمایشگاه شستشو داده شد. بعد از گذشت زمان مورد نظر، جاذب، با آب مقطر شسته شد تا pH آن به محدوده خنثی برسد. در مرحله دوم جاذب‌ها با آب دیونیزه مخلوط شده و به‌مدّت 30دقیقه در حمام اولتراسونیک، تحت امواج ماورای صوت قرار گرفت و بعد از شستشوی نهایی در آون با دمای 35 درجه سانتی‌گراد به‌مدّت 24ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شد.

ب) تهیه محلول‌های مورد نیاز

محلول استوک 100میلی‌گرم در لیتر فلوراید، با انحلال 0/221 گرم از پودر فلوئورید سدیم (NaF) در یک لیتر آب دیونیزه تهیه شد؛ سپس با رقیق‌سازی آن، محلول با غلظت‌های اولیه مورد نیاز در این مطالعه (2، 4، 6، 8 و 10 میلی‌گرم در لیتر) تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول‌های 1 و 0/1 نرمال HCL و NaOH استفاده شد.

ج) مراحل انجام آزمایش‌های جذب

◂ آزمایش‌های تعیین pH_{zpc} یا pH نقطه صفر بار[1]:

در ابتدای کار، pH_{zpc} برای جاذب گرافن اکساید تعیین شد. یک‌سری نمونه شامل یازده ارلن 50 میلی‌لیتری حاوی 30 میلی‌لیتر آب دیونیزه با pH اولیه در محدوده 12-2 تهیه شد. برای تنظیم این مقادیر pH، از محلول‌های 1 و 0/1 نرمال HCl و NaOH استفاده شد. مقدار 0/03 گرم از نانوجاذب گرافن اکساید، به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد و به‌مدت سی دقیقه روی شیکر قرار گرفت. بعد از گذشت زمان 24 ساعت، جاذب‌ها به‌وسیله دو لایه کاغذ صافی واتمن 0/42 میکرون از محلول جدا شد؛ سپس pH نهایی هر ارلن مجدد اندازه‌گیری شد. در نهایت، نمودار pH اولیه[2] در برابر pH نهایی[3] ترسیم شد.

◂ آزمایش‌های تعیین اثر pH بر فرآیند جذب:

در این مرحله، محلول فلوراید با غلظت 4 میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و pH آنها توسط محلول‌های 1 و 0/1 نرمال HCL و NaOH روی مقادیر 3، 5، 7، 9 و 11 تنظیم شد؛ سپس جاذب با جرم 0/045 گرم به ارلن‌ها با حجم محلول 100 میلی‌لیتر اضافه گردید. نمونه‌های تهیه‌شده به‌مدّت 30دقیقه روی شیکر با سرعت 250 دور در دقیقه (rpm)[4] قرار گرفت؛ سپس از دو لایه کاغذ صافی واتمن 0/42 میکرون عبور داده شد. نمونه‌های فیلترشده، داخل لوله‌های

[1] *Point of zero charge*
[2] *Initial pH*
[3] *Final pH*
[4] *Rounds per minutes*

فالکون قرار گرفت و در سانتریفوژ با سرعت 5500 دور در دقیقه و مدت زمان ده دقیقه قرار داده شد. در نهایت غلظت فلوراید باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 قرائت گردید.

◄ آزمایش‌های تعیین اثر زمان تماس و غلظت فلوراید بر فرآیند جذب:

پس از تعیین pH بهینه، بررسی اثر غلظت و زمان تماس در فرآیند جذب انجام گرفت؛ به این صورت که غلظت‌های 2، 4، 6، 8 و 10 میلی‌گرم در لیتر فلوراید از محلول استوک تهیه شد. بعد از تنظیم pH، هر کدام از غلظت‌های آماده‌شده در زمان‌های 5، 10، 15، 30، 45، 60، 120، 180 و 240 دقیقه، در تماس با جاذب با جرم 0/045 گرم و با سرعت اختلاط 250 دور در دقیقه قرار گرفت. سپس نمونه‌ها از دو لایه فیلتر 0/42 میکرون عبور داده شد و بعد از ده دقیقه سانتریفوژ شدن با سرعت 5500 دور در دقیقه، غلظت فلوئور باقیمانده اندازه‌گیری شد.

◄ آزمایش‌های تعیین اثر جرم جاذب بر فرآیند جذب:

پس از تعیین pH، زمان تماس و غلظت فلوراید بهینه، بررسی میزان جذب در جرم‌های 0/015، 0/030، 0/045 و 0/060گرم در تماس با محلول فلوراید با غلظت 10 میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت؛ همچنین غلظت فلوراید باقیمانده پس از عبور از دو لایه فیلتر 0/42 میکرون و ده دقیقه سانتریفوژ شدن، توسط دستگاه DR5000 اندازه‌گیری شد.

◄ آزمایش‌های تعیین اثر دما و ترمودینامیک فرآیند جذب:

در این مرحله، کارایی جاذب گرافن اکساید در دماهای مختلف بررسی شد. برای فراهم‌کردن دماهای 35 و 45 درجه سانتی‌گراد، از دستگاه شیکر انکوباتور استفاده شد. سایر پارامترهای در نظر گرفته‌شده در این مرحله با توجه به شرایط بهینه به‌دست آمده در مراحل قبل تعیین شد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند: تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و تغییرات انرژی آزاد (ΔG) در شیوه‌های مهندسی بسیار مهم هستند و باید برای تعیین خودانگیختگی یک فرآیند، تخمین زده و برآورد شوند. مقادیر ΔH و ΔS، از رسم نمودار خطی LnK_d در مقابل 1/T به دست می‌آیند که به‌ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند. مقادیر ΔG نیز از رابطه 2 محاسبه می‌گردد. در این بررسی، پارامترهای ترمودینامیکی جذب از آزمایش در دماهای مختلف (25، 35 و 45 درجه سانتی‌گراد) و از طریق روابط زیر به‌دست آمد (9).

فرمول (1)
$$K_c = \frac{C_{Ad}}{C_e}$$

فرمول (2)
$$\Delta G = -RT LnK_C$$

فرمول (3)
$$LnKc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

که در این روابط:

Kc ثابت تعادل، C_{Ad} غلظت فلوراید جذب‌شده بر روی جاذب در زمان تعادل (mg/L)، C_e غلظت تعادلی فلوراید (mg/L)، R ثابت جهانی گازها (8.314 j/mol.k) و T دمای مطلق بر حسب کلوین است.

◄ آزمایش‌های تعیین اثر آنیون‌سولفات بر فرآیند جذب:

پس از بررسی تأثیر تمام پارامترهای مدّ نظر بر فرآیند جذب و تعیین شرایط بهینه، با اضافه‌کردن آنیون‌سولفات به محلول حاوی فلوراید به‌عنوان یون مداخله‌گر، کارایی حذف فلوراید توسط جاذب گرافن اکساید در این شرایط مورد مطالعه قرار گرفت.

د) تعیین ایزوترم‌های جذب

مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب؛ برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به‌کار برده می‌شوند. ایزوترم‌ها همچنین به‌عنوان یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب

می‌آیند. در این مطالعه، از مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ[1] و لانگمویر[2] برای مدل‌سازی ریاضی فرآیند جذب فلوراید استفاده شد. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب تک‌لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب می‌باشد.

- **مدل ایزوترم فروندلیچ:**

معادله 4 نشان‌دهنده مدل ریاضی ایزوترم فروندلیچ است (10).

فرمول 4:

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

q_e: نسبت جرمی فاز جامد که عبارت است از جرم ماده جذب‌شده نسبت به جرم ماده جاذب (میلی‌گرم بر گرم)

C_e: غلظت در حال تعادل

K: ثابت تجربی (ضریب معادله فروندلیچ)

- **مدل ایزوترم لانگمویر:**

مدل ریاضی این ایزوترم در معادله 5 نشان داده شده است:

فرمول 5:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_{max}: حداکثر میزان جذب (میلی‌گرم بر گرم)

K_L: ثابت تجربی (ضریب معادله لانگمویر)

پارامترهای q_e و C_e مشابه ایزوترم فروندلیچ هستند.

تعیین سینتیک جذب:

معادلات سینتیکی به‌منظور تشریح رفتار انتقال ملکول‌های ماده جذب‌شونده در واحد زمان و یا برای بررسی متغیّرهای مؤثّر بر سرعت واکنش، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در تحقیق حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که بیشترین استفاده را دارند، برای بررسی عوامل مؤثّر بر سرعت واکنش فرآیند جذب فلوراید روی جاذب گرافن اکساید استفاده شد. معادلات سینتیکی خطی شبه درجه اول و دوم به‌ترتیب به‌صورت رابطه‌های 6 و 7 بیان می‌شوند.

فرمول (6)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

فرمول (7)

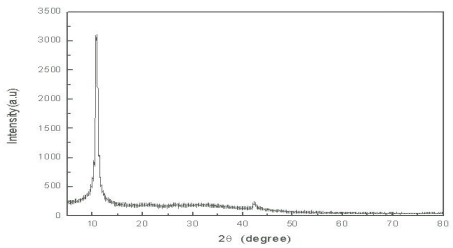
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در رابطه‌های فوق، k_1 و k_2 به‌ترتیب: ضریب سرعت بر حسب min^{-1} و ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب g/(mg min) هستند. q_e و q_t نیز به‌ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و در زمان t بر حسب mg/g هستند (11).

یافته‌ها

1- مشخصات نانوجاذب‌ها:

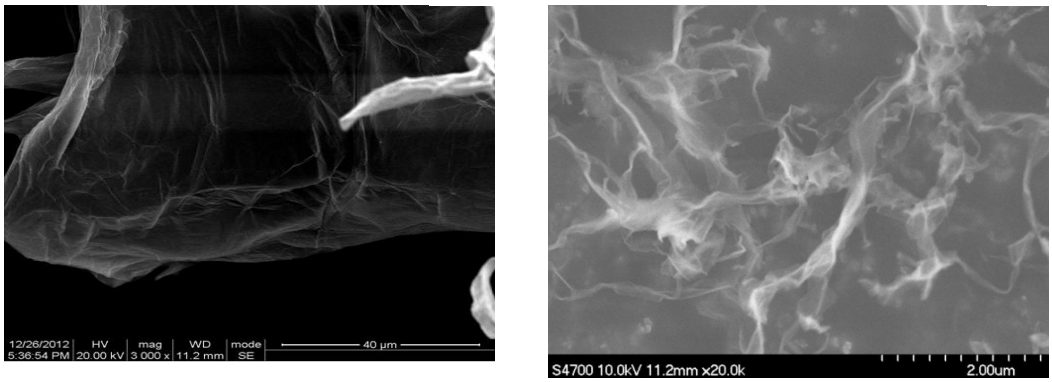
شکل یک، تصاویر SEM[3] و TEM[4] را برای جاذب گرافن اکساید نمایش می‌دهد. قطر نانوذرّات گرافن اکساید استفاده‌شده در این مطالعه 4-3/7 نانومتر و تعداد لایه‌های آن 10-6 لایه است (شرکت سازنده نانوذرّات، اندازه‌گیری‌ها را انجام داده است). شکل 2 تصویر نمودار XRD را برای جاذب گرافن اکساید نمایش می‌دهد. یک پیک حداکثر در 2θ=11/6 ° مشاهده می‌شود که با فضای لایه بین دو لایه‌ای حدود 0/76 نانومتر مطابق است.



شکل 2- تصویر نمودار XRD برای جاذب گرافن اکساید

[1] *Fruindlich*
[2] *Langmiur*
[3] *Scanning Electron Microscope*
[4] *Transmitting Electron Microscope*

(a) (b)



شکل 1- تصویر (a) SEM و (b) TEM نانو جاذب گرافن اکساید

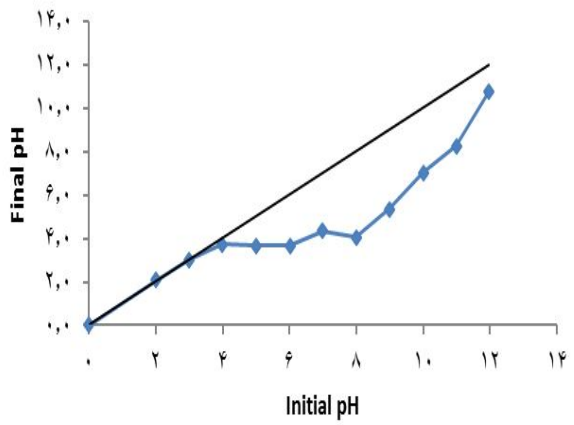
2- تعیین pH_{zpc} و اثر pH محلول بر میزان جذب فلوراید:

نتیجه حاصل از تعیین pH_{zpc} برای جاذب گرافن اکساید در نمودار یک نشان داده شده است. pH_{zpc} به‌دست آمده برابر با 3/03 است.

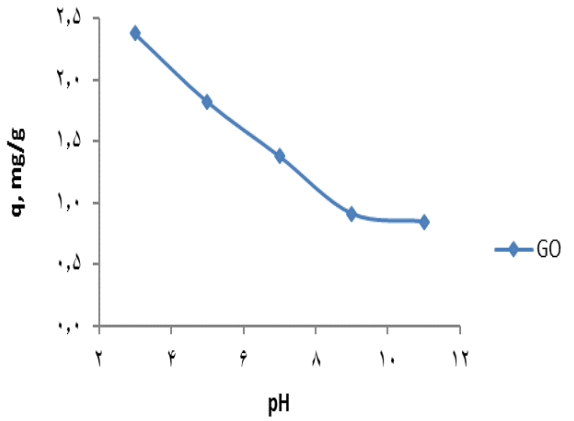
بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب یون فلوراید نشان داد، فرآیند جذب در pH اسیدی شرایط بهتری داشت. با افزایش pH از 3 به 11، میزان جذب کاهش یافت و بهترین میزان حذف در pH=3 رخ داد. نتیجه در نمودار 2 ارائه شده است.

3- اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر میزان جذب یون فلوراید:

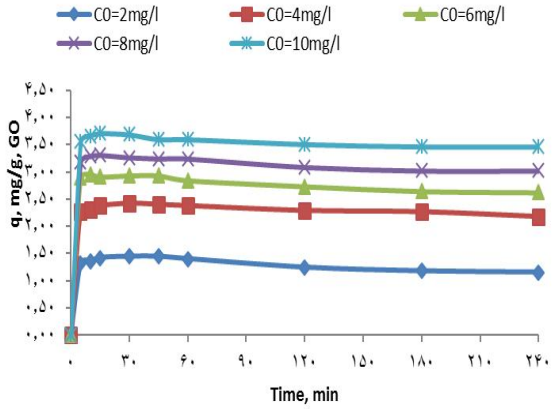
در نمودار 3 داده‌های جذب در غلظت‌های اولیه مختلف از یون فلوراید و زمان‌های تماس متفاوت نشان داده شده است. نتایج نشان داد میزان جذب، با افزایش غلظت اولیه فلوراید افزایش می‌یابد؛ همچنین مقدار جذب در لحظات اولیه واکنش به حداکثر مقدار خود می‌رسد (تا 15 دقیقه) و بعد به حالت تعادل می‌رسد. مشخص شد، افزایش زمان تماس تا چهار ساعت تأثیری بر افزایش میزان جذب ندارد.



نمودار 1- تعیین pHzpc برای نانوجاذب گرافن اکساید



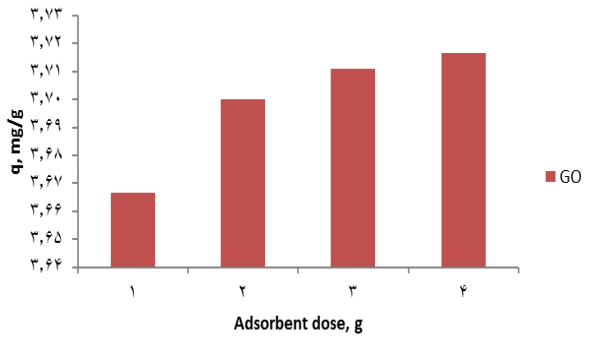
نمودار 2- تأثیر pH بر میزان حذف فلوراید توسط GO (غلظت اولیه فلوراید 4 میلی‌گرم بر لیتر، زمان سی دقیقه)



نمودار 3- تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه فلوراید بر روی کارایی فرآیند حذف توسط GO (pH=3، دوز جاذب 0/045 گرم)

4- اثر جرم جاذب بر میزان جذب یون فلوراید:

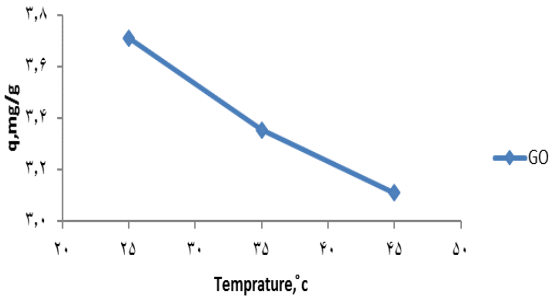
نتایج حاصل از تأثیر جرم ماده جاذب با مقادیر 0/015، 0/030، 0/045 و 0/060 گرم بر حذف فلوراید در pH، زمان تماس و غلظت فلوراید بهینه، در نمودار 4 نمایش داده شده است. با افزایش جرم جاذب، میزان حذف افزایش یافت. در جرم‌های 0/045 و 0/060 گرم از جاذب، مقادیر q_e به‌دست‌آمده تفاوت چندانی با هم نداشت؛ به همین علت با در نظر گرفتن صرفه اقتصادی، دوز کمتر به‌عنوان دوز بهینه انتخاب شد.



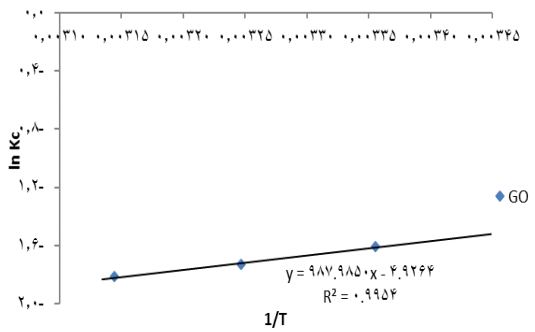
نمودار 4- تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی فرآیند حذف فلوراید توسط GO (pH=3، غلظت اولیه فلوراید 10 میلی‌گرم در لیتر)

5- اثر دما بر میزان جذب یون فلوراید و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی واکنش:

نتایج حاصل از تأثیر دما بر کارآیی جذب یون فلوراید توسط نانوجاذب‌های گرافن اکساید در نمودار 5 نشان داده شده است. در نمودار 6 خط $\ln k_c$ در برابر 1/T برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی ترسیم شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، افزایش دما از 25 تا 45 درجه سانتی‌گراد، باعث کاهش میزان جذب فلوراید توسط جاذب شد و بیشترین میزان جذب در دمای محیط (25 درجه سانتی‌گراد) رخ داد. این امر نشان‌دهنده گرمازابودن واکنش است. پارامترهای حاصل از معادلات ترمودینامیکی در جدول یک نشان داده شده‌اند.



نمودار 5- تأثیر دما بر روی کارایی فرآیند حذف فلوراید توسط GO (pH=3، غلظت اولیه فلوراید 10 میلی‌گرم در لیتر)



نمودار 6- رسم خطی ln kc در برابر 1/T برای جذب سطحی فلوراید توسط نانوذرّات گرافن اکساید

جدول 1- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب فلوراید توسط نانو جاذب گرافن اکساید

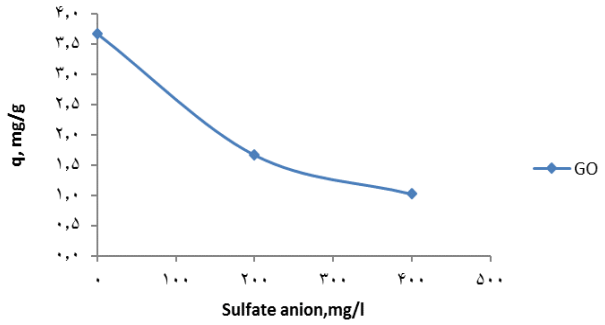
دمای محلول(k)	LnKd	ΔG (kJ mol)	ΔH (kJ mol)	ΔS (kJ mol.K)
298	-1/61	3/98		
308	-1/73	4/42	-8214/11	-40/96
318	-1/82	4/80		

6- اثر حضور آنیون سولفات بر میزان جذب فلوراید:

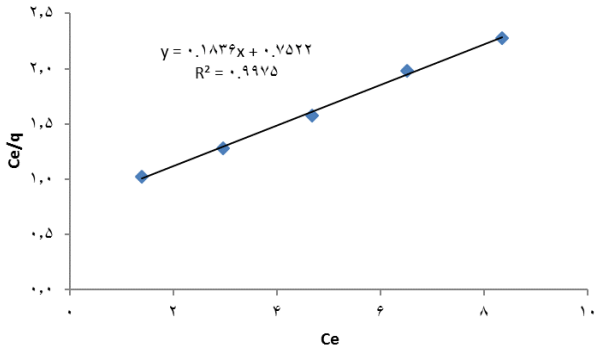
نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت‌های 200 و 400 میلی‌گرم بر لیتر آنیون سولفات که یکی از آنیون‌های اصلی آب‌های طبیعی است، بر کارایی حذف فلوراید توسط گرافن اکساید در نمودار 7 نشان داده شده است. حضور آنیون سولفات بر کاهش کارآیی حذف یون فلوراید تأثیر داشت.

7- نتایج تعیین ایزوترم‌های جذب برای گرافن اکساید:

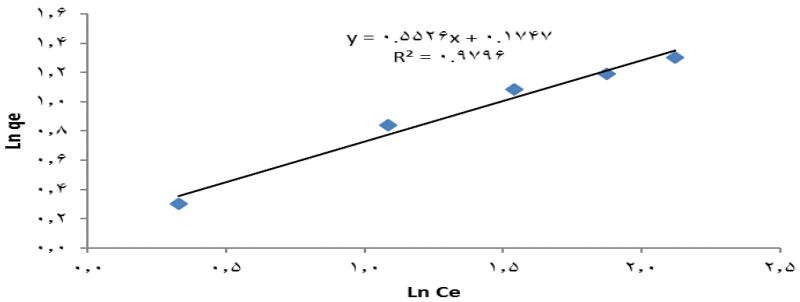
نمودارهای 8 و 9، ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ را برای جاذب مورد مطالعه نمایش می‌دهد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، مشاهده می‌شود که جذب فلوراید توسط گرافن اکساید از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی R^2=0/99 تبعیت می‌کند.



نمودار 7- تأثیر حضور آنیون سولفات بر روی کارایی فرآیند حذف فلوراید توسط GO (pH=3، غلظت اولیه فلوراید 10 میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب 0/045 گرم)



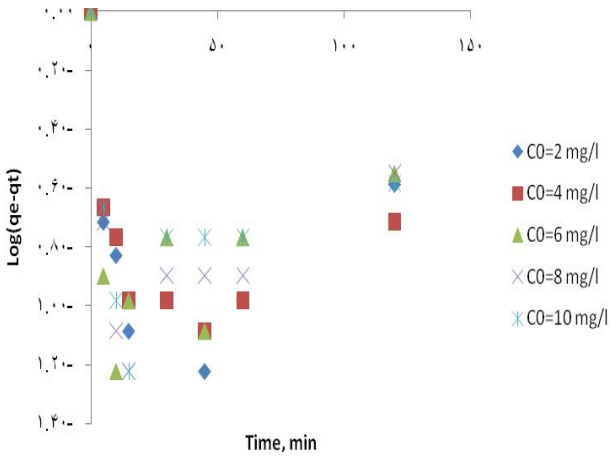
نمودار 8- ایزوترم لانگمویر در حذف فلوراید توسط گرافن اکساید



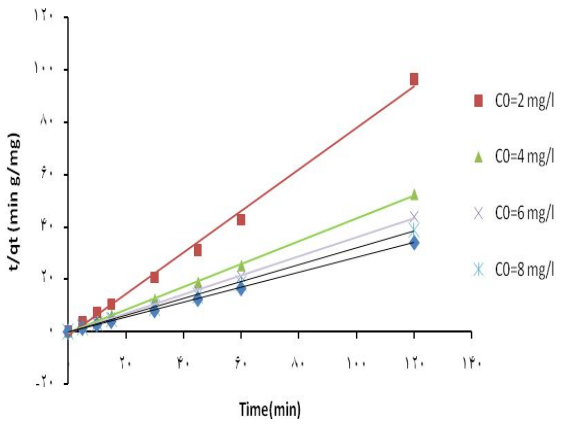
نمودار 9- ایزوترم فروندلیچ در حذف فلوراید توسط گرافن اکساید

جدول 2- نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب فلوراید با استفاده از نانوذرّات گرافن اکساید

Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
	$K(mg/g)(mg/l)^n$	n	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Graphene oxide	1.19	1.81	0.979	5.44	0.24	0.997



نمودار 10- تطابق داده‌های جذب فلوراید توسط گرافن اکساید با سینتیک شبه درجه اول



نمودار 11- تطابق داده‌های جذب فلوراید توسط گرافن اکساید با سینتیک شبه درجه دوم

جدول 3- محاسبه ضرایب سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب فلوراید توسط گرافن اکساید

Adsorbent	C_0 (mg/L)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			q_e,exp(mg/g)
		K_1 (min^{-1})	q_e, cal (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg min)	q_e,cal(mg/g)	R^2	
Nano Graphene oxide	C0=2 mg/l	0/00	0/18	0/02	0/38	1/26	0/99	1/50
	C0=4 mg/l	0/01	0/21	0/10	0/28	2/30	0/99	2/48
	C0=6 mg/l	0/00	0/16	0/00	0/84	2/74	0/99	3/02
	C0=8 mg/l	0/00	0/16	0/00	1/95	3/10	0/99	3/37
	C0=10mg/l	0/00	0/19	0/24	0/45	3/51	0/99	3/77

8- نتایج تعیین سینتیک جذب برای گرافن اکساید:

در نمودارهای 10 و 11 به‌ترتیب مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای فرآیند جذب توسط جاذب مورد بحث نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب فلوراید روی جاذب گرافن اکساید هم در جدول 3 نمایش داده شده است. با توجه به نتایج موجود، فرآیند جذب فلوراید روی نانوذرّات گرافن اکساید از مدل سینتیکی شبه درجه دوم با R^2=0/99 تبعیت می‌کند.

بحث

ویژگی‌های سطح جاذب:

برای تعیین قطر دقیق نانوذرّات، از روش SEM استفاده می‌شود. این تکنیک، اطلاعاتی در مورد مورفولوژی سطح جاذب‌ها ارائه می‌دهد. تکنیک TEM هم برای اندازه‌گیری مستقیم قطر نانوذرّات به‌کار می‌رود (9). XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction)، تکنیکی قدیمی و پرکابرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها می‌باشد. در این روش، از پراش اشعه ایکس توسط نمونه برای بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل: ثابت شبکه، هندسه شبکه،

تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد (12). در شکل یک، تصاویر SEM و TEM جاذب مورد مطالعه نمایش داده شده است. در شکل 2 الگوی XRD نمونه گرافن اکساید نشان داده شده است. پیک حداکثری نمایش داده شده در شکل 2، بیان‌کننده حضور عامل‌های اکسیژن است که عمل آبدهی و ورقه‌ورقه‌شدن ورقه‌های GO را در پوشش‌های متوالی، تسهیل می‌بخشد.

pH_{zpc} و اثر pH محلول بر فرآیند جذب:

در نقطه بدون بار الکتریکی ($pH>pH_{zpc}$)، جزء منفی غالب خواهد بود و سطح بار منفی خواهد داشت. وقتی که محلول بیشتر اسیدی باشد، در نقطه بدون بار الکتریکی ($pH<pH_{zpc}$)، جزء مثبت غالب خواهد بود و سطح بار مثبت خواهد داشت (13).

در این مطالعه با توجه به pH_{zpc}به‌دست‌آمده برای جاذب، کاهش pH سبب غالب‌شدن بار مثبت در سطح جاذب شد. نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارآیی حذف فلوراید توسط نانوذرّات گرافن اکساید، تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. در فرآیند جذب، OH^- و H^+ دو یون تعیین‌کننده برای بار سطحی هستند (14). خاصیت جذب به تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرّات و خاصیت واجذبی به ترکیب یون‌های محلول و خاصیت فیزیکوشیمیایی ماکروملکول‌ها بستگی دارد (15). در pHهای پایین، یون‌های مثبت H بر روی سایت‌های جذب غلبه می‌کنند و سطح جاذب، مثبت‌تر شده و جاذبه بین آنیون‌های فلوراید و سطوح جاذب بیشتر می‌شود؛ اما با افزایش pH، یون‌های منفی OH در سطح جاذب بیشترند و نیروی دافعه بین آنیون فلوراید و سطح جاذب بیشتر شده و حذف کمتری صورت می‌گیرد (4).

در این مطالعه میزان حذف فلوراید با کاهش pH روند افزایشی داشت و pH=3 به‌عنوان بهینه به‌دست آمد. qe به‌دست آمده در pH=3 برای این جاذب 2/38 بود و در pH=11 هم qe به‌دست آمده 0/84 بود که این نشان‌دهنده کاهش جذب با افزایش pH است. نتایج به‌دست آمده در این قسمت با نتایج مطالعه محوی و همکاران (2010)(16) و Mahramanlioglu و همکاران (2002)(4) مطابقت داشت.

اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر فرآیند جذب:

بررسی تأثیر زمان تعادل و غلظت نشان داد که میزان حذف فلوراید در زمان تماس 15 دقیقه و غلظت اولیه 10میلی‌گرم در لیتر توسط جاذب، بیشترین راندمان را داشته است؛ به‌طوری‌که در غلظت 10 میلی‌گرم در لیتر فلوراید، بعد از گذشت زمان مذکور غلظت فلوراید باقیمانده به 8/33 میلی‌گرم در لیتر رسید و qe 3/71 به‌دست آمد.

نتایج نشان داد که در 15 دقیقه ابتدایی، منحنی شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت احتمالاً به‌علت وجود تعداد زیاد سایت‌های فعال و اشباع نشده جذب است. اما در ادامه با افزایش زمان بعد از 15 دقیقه، مقدار جذب به‌طور تقریبی ثابت شده و به تعادل رسیده است که این ثابت‌شدن ظرفیت جذب می‌تواند ناشی از پرشدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل‌شدن ظرفیت جذب باشد (17).

در مورد غلظت اولیه فلوراید نیز که یکی دیگر از متغیّرهای مهم و تأثیرگذار بر فرآیند جذب به حساب می‌آید، نتایج نشان داد که هر چه غلظت اولیه فلوراید بیشتر باشد، بازدهی حذف آن افزایش می‌یابد؛ یعنی افزایش غلظت اولیه فلوراید از 2 به 10 میلی‌گرم در لیتر، تأثیر مثبت روی ظرفیت جذب داشت که این افزایش جذب ممکن است ناشی از تجمع زیاد یون‌های فلوراید در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد باشد. با کاهش غلظت اولیه محلول پیش‌بینی می‌شود شانس برخورد یون فلوراید با جاذب کاهش یابد و حذف کمتری رخ دهد (18). نتایج به‌دست آمده در مطالعه Li و همکاران در مورد حذف فلوراید توسط گرافن اکساید نشان داد که بیشترین راندمان حذف در بالاترین غلظت فلوراید

(25میلی‌گرم در لیتر) و زمان 20دقیقه صورت گرفت که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد (12).

اثر دوز جاذب بر فرآیند جذب:

نتیجه تأثیر دوز جاذب بر فرآیند جذب در نمودار 4 نمایش داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده با افزایش مقدار جاذب از 0/015 تا 0/060 گرم، میزان جذب فلوراید افزایش می‌یابد که علت آن افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی ملکول‌های ماده جذب‌شونده به مکان‌های جذب روی جاذب مورد نظر است. اما در دوزهای 0/045 و 0/060 گرم، تفاوت چندانی در qe به‌دست آمده مشاهده نشد. qe به‌دست آمده در دوز 0/045 گرم برابر با 3/711 و در دوز 0/060 گرم برابر با 3/716 بود که علت آن می‌تواند واکنش‌های ذره‌ای نظیر تراکم و یا تجمع ناشی از غلظت‌های بالای جاذب باشد؛ زیرا تراکم منجر به کاهش سطح فعال جاذب می‌شود (19). بنابراین با توجه به در نظر گرفتن صرفه اقتصادی، دوز 0/045 گرم به‌عنوان بهینه انتخاب شد.

در مطالعات مختلفی نتایج مشابهی گزارش شده است. در مطالعه‌ای که توسط Nan و همکاران در سال 2011 (20)، در خصوص حذف فلوراید توسط سرامیک گرانولی متخلخل انجام شد، افزایش دوز جاذب سبب افزایش میزان حذف فلوراید شد؛ همچنین در مطالعه دیگری که توسط Xiaotian و همکاران (2011) انجام شد، نتایج مشابهی به‌دست آمد (21).

اثر دما و ترمودینامیک بر فرآیند جذب:

در نمودارهای 5 و 6، نتایج حاصل از اثر دما بر فرآیند نشان داده شده است. با افزایش دما از 25 تا 45 درجه سانتی‌گراد، کارایی حذف فلوراید کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده گرمازابودن واکنش توسط این نانوجاذب است. qe به‌دست آمده در دمای 25 درجه سانتی‌گراد 3/71 و در دمای 45 درجه سانتی‌گراد برابر با 3/11 است. با توجه به جدول یک، مقدار منفی ΔH که برابر با 8214/11- به‌دست آمده است، نشان می‌دهد که فرآیند جذب فلوراید توسط گرافن اکساید گرمازاست که با افزایش درجه حرارت میزان حذف کاهش می‌یابد. مقادیر ΔG مثبت به‌دست‌آمده برای دماهای 25، 35 و 45 درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب برابر: 3/98، 4/42 و 4/80 است. این مطلب نشان‌دهنده این واقعیت است که واکنش به‌صورت خودبه‌خودی انجام‌پذیر نیست . ΔS منفی به‌دست‌آمده با مقدار 40/96- نیز نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در واکنش و نیز کاهش بازده در اثر افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب است.

همانطور که ذکر شد، کاهش بی‌نظمی باعث می‌شود واکنش به‌صورت خودبه‌خودی انجام‌پذیر نباشد. نتایج به‌دست‌آمده در این قسمت با نتایج مطالعه Takaki و همکاران (2009) که در خصوص حذف فلوراید با کمک جاذب تهیه‌شده از تیتانیوم اکسی‌سولفات انجام شده است، مطابقت دارد. در این بررسی نیز افزایش دما، کاهش حذف فلوراید را به دنبال داشته است (18).

اثر حضور آنیون سولفات بر جذب:

نتایج حاصل از بررسی اثر حضور آنیون سولفات به‌عنوان یون مداخله‌گر در فرآیند جذب فلوراید در نمودار 7 نشان داده شده است. در مطالعه اثر آنیون سولفات بر جذب توسط گرافن اکساید، qe به‌دست آمده در غلظت سولفات 200 میلی‌گرم در لیتر برابر 1/67 و برای غلظت 400 میلی‌گرم در لیتر سولفات برابر 1/02 به‌دست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور این آنیون تأثیر منفی بر کارایی جاذب دارد. آنیون سولفات برای جذب روی سایت‌های جاذب با فلوراید رقابت می‌کند. نتایج به‌دست آمده در این بخش با نتایج مطالعه Tang و همکاران (2015) مطابقت دارد (22).

ایزوترم‌های جذب:

مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به‌کار برده می‌شود. ایزوترم‌ها همچنین یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت

ماده جذب‌شونده و ظرفیت یک جاذب به حساب می‌آیند. در مدل ایزوترمی لانگمویر، ضرایب q_{max} و K_L به‌ترتیب از طریق عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e محاسبه می‌گردند. در این مطالعه، q_{max} به‌دست‌آمده بر اساس ایزوترم لانگمویر برابر با 5/44 است و ضریب K_L هم 0/24 به‌دست آمد؛ همچنین R^2= 0/997 تعیین گردید.

در مدل ایزوترمی فروندلیچ، ثابت‌های K_F و n وجود دارد که n شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب (شدت جذب) و K_F ظرفیت جذب جاذب بر حسب $mg/g(1/mg)^{1/n}$ است. در این مدل، مقادیر n کمتر از یک نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر 2-1 و 10-2 به‌ترتیب بیانگر جذب به‌طور متوسط مشکل و مطلوب است (23). مقادیر ضرایب n و K_F به‌ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی Lnq_e در برابر LnC_e تعیین می‌شوند. در این مطالعه ضریب K_F به‌دست‌آمده 1/19 و ضریب n برابر 1/80 محاسبه شد؛ همچنین R^2=0/979 به‌دست آمد.

داده‌های نمودارهای 8 و 9 نشان می‌دهد که مدل ایزوترمی لانگمویر، برای جذب فلوراید بر روی نانوذرّات گرافن اکساید مناسب‌تر است. در مطالعه‌ای که توسط محوی و همکاران در خصوص حذف فلوراید توسط نانوذرّات آهن انجام گرفت، مدل ایزوترمی لانگمویر مناسب‌تر بود که با نتیجه به‌دست آمده در مطالعه حاضر توسط نانوذرّه گرافن اکساید مطابقت دارد (15).

سینتیک جذب:

در این مطالعه، کاربرد سینتیک‌های جذب، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد. مقادیر q_e و k_1 به‌ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی $\log (q_e- q_t)$ در مقابل t هستند که این دو ضرایب، مربوط به مدل شبه درجه اول هستند. در مدل شبه درجه دوم، مقادیر q_e و k_2 می‌توانند از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی t/q_t در مقابل t تعیین شوند. برای هر کدام ضرایب رگرسیون مربوط نیز معین شد.

مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب فلوراید روی نانوجاذب گرافن اکساید در جدول 3 نمایش داده شده است. در سینتیک شبه درجه اول، ضریب k_1 به‌دست‌آمده 0/01 بود. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب محاسباتی ($q_{e,cal}$)، در این مدل تطابق کمتری با ظرفیت جذب تجربی ($q_{e,exp}$) دارد. همچنین ضریب رگرسیون به‌دست‌آمده برابر با 0/24 بود. در مدل سینتیک شبه درجه دوم، ضریب k_2 محاسبه‌شده برای غلظت‌های فلوراید مورد مطالعه شامل: 2، 4، 6، 8 و 10 میلی‌گرم در لیتر به‌ترتیب: 0/38، 0/28، 0/84، 1/95 و 0/45 به‌دست آمد. با توجه به ظرفیت جذب محاسباتی و مقایسه با ظرفیت جذب تجربی در مدل شبه درجه دوم و تطابق بیشتر آنها با یکدیگر و همچنین با توجه به ضریب رگرسیون به‌دست‌آمده که برابر با 0/99 بود، مشخص شد که فرآیند جذب، از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

در مطالعه‌ای که توسط Tang و Zhang در سال 2015 در خصوص حذف مؤثّر فلوراید توسط جاذب اکسید دو فلزی Ce-Fe انجام شد نیز نتیجه مشابهی به‌دست آمد و فرآیند از مدل سینتیکی درجه دوم تبعیت کرد (22). در مطالعه دیگری نیز که توسط نقی‌زاده و همکاران در سال 2013 در خصوص حذف مواد آلی طبیعی توسط نانولوله‌های کربنی انجام شد، نتیجه مشابهی به‌دست آمد (24)

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از نانوذرّات گرافن اکساید به‌عنوان جاذب برای حذف فلوراید از محلول‌های آبی استفاده شد. بالاترین کارآیی حذف فلوراید در pH برابر 3 مشاهده شد؛ همچنین مشاهده گردید که افزایش غلظت اولیه فلوراید باعث افزایش کارآیی فرآیند حذف می‌گردد. بیشترین میزان حذف در 15دقیقه اول واکنش صورت می‌گیرد. اثر افزایش دما بر واکنش به‌صورت کاهش کارایی جاذب‌ها نمایان شد که این نشان‌دهنده گرمازابودن فرآیند است. حضور آنیون سولفات به‌عنوان یون مداخله‌گر بر کاهش راندمان حذف اثر دارد. نتایج ایزوترم‌های جذب نشان داد، جاذب گرافن‌اکساید از مدل

لانگمویر، تبعیت می‌کند. در بررسی سینتیک جذب هم مشخص شد فرآیند از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله از حمایت‌های بی‌دریغ مجتمع آزمایشگاهی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی بیرجند تشکر و قدردانی می‌نمایند. لازم به ذکر است این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی با کد 11450515931013 از دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندر عباس است.

منابع:

1- Amini M, Mueller K, Abbaspour KC, Rosenberg T, Afyuni M, M?ller KN, et al. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. Environ Sci Technol. 2008; 42(10): 3662-8.

2- Çengeloğlu Y, Kır E, Ersöz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Sep Purif Technol. 2002; 28(1): 81-6.

3- Rao Nagendra CR. Fluoride and Environment- A Review. In: Martin J, Bunch V, Suresh M, Vasantha TV (eds.) Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health. Chennai: India. 15-17 December, 2003. Chennai: Departme nt of Geography, University of Madras and Faculty of Environmental Studies, York University. pp: 386-99.

4- Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer IO. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. J Fluor Chem. 2002; 115(1): 41-7.

.5- Islam M, Patel R. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. Chem Eng J. 2011; 169(1-3): 68-77.

6- Tomar V, Kumar D. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media, Chem Cent J. 2013; 7(1): 51.

7- Mohapatra M, Anand S, Mishra BK, Giles DE, Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. J Environ Manage. 2009; 91(1): 67-77.

8- Sheshmani SH, Arab Fashapoyeh M, Amini R. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nanocomposite and investigation of lead adsorption. Journal of Applied Research in Chemistry. 2013; 6(4): 17-23. [Persian]

9- Naghizadeh A, Nasseri S, Rashidi AM, Kalantary RR, Nabizadeh R, Mahvi AH. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. Wa Sci Technol. 2013; 13(2): 273-85.

10- Naghizadeh A, Nasseri S, Nazmara S. Removal of Trichloroethylene from Water by adsorption on to Multiwall Carbon Nanotubes. J Environ Health Sci Eng. 2011; 8(4): 317-24.

11- Zheng H, Liu D, Zheng Y, Liang S, Liu Z, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. J Hazard Mater. 2009; 167(1-3): 141-7.

12- Singh AK. Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry. Oxford : IOS Press; 2005.

13- Li Y, Zhang P, Du Q, Peng X, Liu T, Wang Z. Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene. J Colloid Interface Sci. 2011; 363(1): 348-54.

14- Lu J, Li Y, Yan X, Shi B, Wang D, Tang H. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2009; 347(1-3): 90-6.

15- Chen KL, Elimelech M. Interaction of fullerene (c60) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications. Environ Sci Technol. 2008; 42(20): 7607-14.

16- Mahvi AH, Rahmani Boldaji M, Dobaradaran S. Evaluating the Performance of Iron Nano-particle Resin in Removing Fluoride from Water. Journal of Water & Wastewater. 2010; 21(74): 33-7. [Persian]

17- Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM.Characterization and evaluation catalytic efficiency of La0.5Ca0.5NiO3 nanopowders in removal of Reactive Blue 5from aqueous solution. Desalination. 2011; 281: 388-95.

18- Ghorai S, Pant KK. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. Sep Purif Technol. 2005; 42(3): 265-71.

19- Wajima T, Umeta Y, Narita S, Sugawara K. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. Desalination. 2009; 249(1): 323-30.

20- Chen N, Zhang Z, Feng C, Zhu D, Yang Y, Sugiura N. Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution. J Hazard Mater. 2011; 186(1): 863-8.

21- Xiaotian Xu, Qin Li, Hao Cui, Jianfeng Pang, Li. Sun, Hao An, Etal. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres. Desalination. 2011; 272(1-3): 233-9.

22- Tang, D. Zhang, G. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce–Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism. Chemical Engineering Journal 283 ,2015. 721–729

23- Hao YM1, Man C, Hu ZB. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. J Hazard. Mater. 2010; 184(1-3): 392-9.

24- Naghizadeh A, Nasseri S, Rashidi AM, Rezaei Kalantary R, Nabizadeh R, Mahvi AH. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. Wa Sci Technol. 2013; 13(2): 273-85.