بسم الله الرحمن الرحیم

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

مقالات خارجی

……..……..……, **Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.**

مقالات داخلی

.....، گروه .....، دانشکده .....، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان‌نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

مطالعه جذب سطحی برخی از آفت‌کش‌ها از محیط آب توسط کربن گرافیتی نانوساختار

استاد راهنما:
پروفسور سعید عزیزیان

نگارش:
مریم خوشنود

آذرماه ۱۳۹۰

دانشکـده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان‌نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

مطالعه جذب سطحی برخی از آفت‌کش‌ها از محیط آب توسط کربن گرافیتی نانوساختار

استاد راهنما:

پروفسور سعید عزیزیان

پژوهشگر:

مریم خوشنود

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

۱- استاد راهنما: **پروفسور سعید عزیزیان**..... استاد شیمی فیزیک

۲- استاد مدعو: **پروفسور حسین ایلوخانی**.....استاد شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: **دکتر جلال ارجمندی**.....استادیار شیمی فیزیک

باسمه تعالی

صورت‌جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش فیزیک

با عنوان:

مطالعه جذب سطحی برخی از آفت‌کش‌ها از محیط آب توسط کربن گرافیتی نانوساختار

جلسه دفاع از پایان‌نامه خانم/ آقای **مریم خوشنود** به ارزش ۶ واحد در روز **یکشنبه** مورخ **۹۰/۹/۲۰** ساعت ۱۱ در محل **آمفی تئاتر ۲** دانشکده **شیمی** در حضور هیأت داوران برگزار گردید که پس از بررسی‌های لازم، پایان‌نامه نامبرده با نمره به عدد [ ] به حروف [ ] و با درجه [ ] مورد ارزیابی قرار گرفت.

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	مرتبه علمی	امضاء
۱	سعید عزیزیان	استاد راهنما	استاد	
۲	حسین ایلوخانی	داور داخلی/خارجی	استاد	
۳	جلال ارجمندی	داور داخلی/خارجی	استادیار	
۴	طیبه مدرکیان	★ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده	استاد	

ناچیزتر از آن است که تقدیم راشایسته باشدولی مطابق مرسوم و به پاس ارج نهادن به زحماتی که جبرانشان هرگز برایم میسر نخواهد بود، تقدیم می دارم :

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم که سایه شان بر سرم همه مهر است و نثارم به پایشان همه شرم و وجودشان گواهی است بر مهربانی خداوند.

تقدیم به استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای پروفسور عزیزیان آن که گوهر علم خویش را به تقوا و کمالات انسانی آراسته و با قامتی استوار به قله های رفیع دانش و آراستگی گام نهاده و وجود پربرکتش محراب حرمت ارزشهای والای انسانی است.

تقدیر و تشکر

سپاس خداوند بی‌همتا که رحمت و بخشندگی خود را از من در تمام مراحل زندگی دریغ ننمود. اکنون که با لطف و عنایت پروردگار، مرحله‌ای دیگر از زندگی‌ام را پشت سر گذاشته‌ام بر خود می‌دانم از تمام کسانی که در به‌ثمر رسیدن این مرحله مرا یاری نمودند قدردانی نمایم.

از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای پروفسور عزیزیان که کاستی‌های مرا با صبر فراوان تحمل نمودند و با زحمات بی‌دریغ، تلاش‌های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند ایشان این پروژه به انجام رسید، صمیمانه سپاس‌گذارم.

از اساتید بزرگوارم جناب آقای پروفسور ایلوخانی و جناب آقای دکتر ارجمندی که زحمت قرائت و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند نهایت سپاس‌گذاری را دارم. همچنین از کلیه اساتید گرانقدری که در این دوره تحصیلی از محضر درس ایشان بهره‌مند شدم کمال تشکر را دارم.

از دوستان عزیزم در خوابگاه و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی فیزیک، شیمی آلی، شیمی معدنی، شیمی تجزیه، شیمی کاربردی سپاسگزارم.

در نهایت سپاس از هر یاری دهنده‌ای که وسعت همراهی‌اش حتی به قدر لحظه‌ای مرا به سپاسی ابدی موظف نمود.

دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه جذب سطحی برخی از آفت‌کش‌ها از محیط آب توسط کربن گرافیتی نانوساختار

نام نویسنده: مریم خوشنود

نام استاد/اساتید راهنما: دکتر سعید عزیزیان

دانشکده : شیمی	**گروه آموزشی: شیمی‌فیزیک**	
رشته تحصیلی: شیمی	**گرایش تحصیلی: شیمی‌فیزیک**	**مقطع تحصیلی: کارشناسی‌ارشد**
تاریخ تصویب: ۸۹/۸/۲۳	**تاریخ دفاع: ۹۰/۹/۲۰**	**تعداد صفحات: ۹۷**

چکیده:

در این پژوهش از کاغذصافی و پنبه به عنوان مواد اولیه ارزان قیمت برای تهیه کربن گرافیتی نانوساختار، با هدف حذف ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید و دیورن از محلول‌های آبی استفاده شد. مزیت کربن گرافیتی نانوساختار تهیه شده خاصیت مغناطیسی آن بوده که منجر به جداسازی راحت جاذب از محلول با استفاده از یک آهنربا می‌شود. برای بررسی برخی از خصوصیات مواد اولیه از تکنیک‌های XRD و FT-IR استفاده شد. با استفاده از تکنیک‌های XRD، TEM، FT-IR و جذب و واجذب سطحی N_2، برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هر دو جاذب تهیه شده، بررسی گردید. جذب سطحی هر دو آفت-کش ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید و دیورن از دو دیدگاه تعادلی و سینتیکی بر روی دو جاذب تهیه شده، مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی تعادلی با ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، لانگمویر-فروندلیچ، ردلیچ-پترسون، تاث، تمکین و لانگمویر توسعه یافته بررسی شدند. نتایج حاصل نشان دهنده‌ی ناهمگنی سطح (با توزیع انرژی جذب مختلف) برای جذب سطحی این دو آفت‌کش بر روی دو جاذب تهیه شده می‌باشد. داده‌های تجربی سینتیکی با مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ، مرتبه مختلط ۱و۲، شبه مرتبه nام، شبه مرتبه nام توسعه یافته و معادله سرعت چند نمایی مورد بررسی قرار گرفتند. کربن گرافیتی نانوساختار تهیه شده از کاغذ صافی ظرفیت جذب بیشتری (بیش از دو برابر) برای جذب سطحی هر دو آفت‌کش از محلول آبی نسبت به کربن گرافیتی نانوساختار تهیه شده از پنبه، نشان می‌دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که سرعت جذب سطحی هر دو آفت‌کش بر روی جاذب تهیه شده از کاغذ صافی (بویژه در زمان‌های اولیه جذب سطحی) بیشتر از جاذب تهیه شده از پنبه است. اثر pH اولیه محلول‌ها بر روی درصد حذف هر دو آفت‌کش نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید، دیورن، کربن گرافیتی نانوساختار ، کاغذ صافی، پنبه

فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱-۱ آفت‌کش ۲
۱-۲ جذب سطحی ۲
۱-۳ جذب سطحی تعادلی ۳
۱-۳-۱ ایزوترم جذب سطحی ٤
۱-۳-۲ ایزوبار جذب سطحی ٤
۱-۳-۳ ایزوستر جذب سطحی ٥
۱-۴ معادلات ایزوترم‌های جذب سطحی ٦
۱-۴-۱ ایزوترم‌های دو پارامتری ٦
۱-۴-۱-۱ ایزوترم لانگمویر ٦
۱-۴-۱-۲ ایزوترم فروندلیچ ۷
۱-۴-۱-۳ ایزوترم تمکین ۸
۱-۴-۲ ایزوترمهای سه پارامتری ۸
۱-۴-۲-۱ ایزوترم لانگمویر-فروندلیچ (معادله سیپس) ۸
۱-۴-۲-۲ ایزوترم ردلیچ- پترسون ۹
۱-۴-۲-۳ ایزوترم تاث ۹
۱-۴-۲-۴ ایزوترم لانگمویر توسعه یافته ۱۰
۱-۵ سینتیک جذب سطحی ۱۰
۱-۵-۱ معادله سرعت شبه مرتبه اول (معادله سرعت لاگرگن) ۱۰
۱-۵-۲ معادله سرعت شبه مرتبه دوم ۱۱
۱-۵-۳ معادله سرعت الوویچ ۱۲
۱-۵-۴ معادله سرعت چند نمایی ۱۲
۱-۵-۵ معادله سرعت مرتبه مختلط ۱و۲ ..... ۱۳
۱-۵-۶ معادله سرعت شبه مرتبه nام ۱۳
۱-۵-۷ معادله سرعت شبه مرتبه nام اصلاح شده ۱٤
۱-۵ کربن ۱٤
۱-۵-۱ کربن غیرمتبلور (آمورف) ۱٥
۱-۵-۲ الماس ۱٦
۱-۵-۳ فلورن ۱۷

۱-۵-۴ گرافیت..... ۱۸
۱-۶ کربن گرافیتی نانوساختار..... ۱۹
۱-۷ مروری بر کارهای انجام شده ۲۱

فصل دوم: کارهای تجربی

۲-۱ مواد..... ۲۸
۲-۲ دستگاه‌ها ۳۱
۲-۳ تهیه کربن گرافیتی نانو ساختار..... ۳۱
۲-۴ بررسی برخی از خصوصیات پنبه، کاغذ صافی و جاذب‌های تهیه شده..... ۳۲
۲-۴-۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۳۲
۲-۴-۲ جذب و واجذب سطحی گاز نیتروژن..... ۳۳
۲-۴-۳ توزیع سایز حفره‌ها ۳۳
۲-۴-۴ طیف FT-IR..... ۳۳
۲-۴-۵ طیف XRD..... ۳۳
۲-۵ آزمایش‌های بررسی ظرفیت جذب‌ها..... ۳۳
۲-۶ رسم نمودار استاندارد خطی ۳۴
۲-۷ آزمایشهای جذب سطحی ۳۵
۲-۷-۱ آزمایش جذب سطحی تعادلی..... ۳۵
۲-۷-۲ آزمایش سینتیکی جذب سطحی..... ۳۶
۲-۸ بررسی اثر pH بر جذب سطحی..... ۳۶

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱ بررسی برخی از خصوصیات مواد اولیه و جاذب‌های تهیه شده ۳۹
۳-۱-۱طیف XRD..... ۳۹
۳-۱-۲ طیف FT-IR..... ۴۳
۳-۱-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۴۷
۳-۱-۴ ایزوترم جذب و واجذب سطحی نیتروژن ۴۸
۳-۱-۵ توزیع سایز حفره‌ها ۵۰
۳-۲ بررسی جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P و GCN-C..... ۵۱
۳-۲-۱ نتایج آزمایش تعادلی جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P و GCN-C ۵۱
۳-۲-۲ بررسی سینتیکی جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P و GCN-C..... ۵۶
۳-۲-۲-۱ نتایج آزمایش سینتیکی جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P ۵۶

۳-۲-۲-۲ نتایج آزمایش سینتیکی جذب سطحی ۲و۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C..... ٦١
۳-۳ بررسی جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P و GCN-C..... ٦٨
۳-۳-۱ نتایج آزمایش تعادلی جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P و GCN-C..... ٦٨
۳-۳-۲ بررسی سینتیکی جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P و GCN-C..... ٧١
۳-۳-۲-۱ نتایج آزمایش سینتیکی جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P..... ٧١
۳-۳-۲-۲ نتایج آزمایش سینتیکی جذب سطحی دیورن بر روی GCN-C..... ٧٦
۳-۴ بررسی ظرفیت جذب‌ها..... ٨١
۳-۵ مقایسه سینتیک جذب سطحی دو جذب شونده بر روی دو جاذب تهیه شده..... ٨٥
۳-۶ مقایسه درصد حذف آفت‌کشها از محلول آبی با استفاده از مواد اولیه و هر دو جاذب تهیه شده..... ٨٥
۳-۷ بررسی اثر pH بر جذب سطحی..... ٨٦
۳-۷-۱ بررسی اثر pH بر جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید برروی GCN-P و GCN-C..... ٨٦
۳-۷-۲ بررسی اثر pH بر جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P و GCN-C..... ٨٧
۳-۸ نتیجه‌گیری..... ٨٩
منابع..... ٩١

جدول ۲-۱: مشخصات آفت‌کش‌های مورداستفاده..... ۳۰
جدول ۳-۱: معادلات غیر خطی ایزوترم‌های تعادلی به‌کار رفته برای برازش داده‌های تجربی ۵۳
جدول ۳-۲: مقادیر پارامترهای بدست آمده از ایزوترم‌های مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P ۵٤
جدول ۳-۳: مقادیر پارامترهای بدست آمده از ایزوترم‌های مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C ۵۵
جدول ۳-۴: معادلات غیر خطی مدل‌های سینتیکی به‌کار رفته برای برازش داده‌های تجربی..... ۵۷
جدول ۳-۵: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدلهای سینتیکی مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P با غلظت اولیه ۱۰ mg/L ۵۸
جدول ۳-۶: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P با غلظت اولیه ۳۰ mg/L ۵۹
جدول ۳-۷: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P با غلظت اولیه ۶۰ mg/L ٦۰
جدول ۳-۸: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C با غلظت اولیه ۱۰ mg/L ٦۳
جدول ۳-۹: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C با غلظت اولیه ۳۰ mg/L ٦٤
جدول ۳-۱۰: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C با غلظت اولیه ۶۰ mg/L ٦۵
جدول ۳-۱۱: مقادیر پارامترهای بدست آمده از ایزوترم‌های مختلف برای جذب سطحی تعادلی دیورن بر روی GCN-P ٦۹
جدول ۳-۱۲: مقادیر پارامترهای بدست آمده از ایزوترم‌های مختلف برای جذب سطحی تعادلی دیورن بر روی GCN-C ۷۰
جدول ۳-۱۳: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P با غلظت اولیه ۵ mg/L ۷۳
جدول ۳-۱۴: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P با غلظت اولیه ۱۰ mg/L ۷٤
جدول ۳-۱۵: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P با غلظت اولیه ۲۰ mg/L ۷۵
جدول ۳-۱۶: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل-های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-C با غلظت اولیه ۵ mg/L ۷۷
جدول ۳-۱۷: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-C با غلظت اولیه ۱۰ mg/L ۷۸
جدول ۳-۱۸: مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-C با غلظت اولیه ۲۰ mg/L ۷۹
جدول ۳-۱۹: مثالهایی از مقادیر q_m بدست آمده برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید و دیورن بر روی جاذبهای مختلف توسط دیگر محققان ۸۳
جدول ۳-۲۰: مقادیر درصد حذف‌های (%R) بدست آمده بر روی پنبه، کاغذ صافی، GCN-C و GCN-P برای هر دو آفت‌کش..... ۸۵

عنوان	فهرست شکل	صفحه

شکل ۱-۱: نمودار ایزوترم جذب سطحی..... ٤
شکل ۱-۲: نمودار ایزوبار جذب سطحی ۵
شکل ۱-۳: نمودار ایزوستر جذب سطحی ۵
شکل ۱-۴: تصویر TEM از کربن فعال (کربن آمورف) بدست آمده از پوست درخت انگور..... ۱٦
شکل ۱-۵: ساختار الماس ۱۷
شکل ۱-۶: مولکول C_{60} ۱۷
شکل ۱-۷: نانولوله‌های چند دیواره و تک دیواره ۱۸
شکل ۱-۸: نحوه‌ی قرار گرفتن اتم‌های کربن در گرافیت..... ۱۹
شکل ۱-۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) کربن گرافیتی نانو ساختار تهیه شده از طریق پرتوافکنی ماکروویو با استفاده از زیست توده..... ۲۰
شکل ۲-۱: ساختار مولکولی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید ۲۸
شکل ۲-۲: ساختمان مولکولی دیورن ۲۹
شکل ۲-۳: طیف UV-Vis ۲و۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید با غلظت ۵۰ mg/L..... ۲۹
شکل ۲-۴: طیف UV-Vis دیورن با غلظت ۱۰ mg/L ۳۰
شکل ۲-۵: نمودار مربوط به استاندارد خطی برای محلول آبی ۲و۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید ۳۴
شکل ۲-۶: نمودار مربوط به استاندارد خطی برای محلول آبی دیورن ۳۵
شکل ۳-۱: طیف XRD مربوط به کاغذ صافی ٤۰
شکل ۳-۲: طیف XRD مربوط به چسب شیشه‌ای ٤۱
شکل ۳-۳: طیف XRD مربوط به پنبه و چسب شیشه‌ای ٤۱
شکل ۳-۴: طیف XRD مربوط به GCN-P..... ٤۲
شکل ۳-۵: طیف XRD مربوط به GCN-C..... ٤۲
شکل ۳-۶: طیف XRD مربوط به کربن گرافیتی نانو ساختار سنتز شده توسط یانگ و همکارانش..... ٤۳
شکل ۳-۷: طیف FT-IR مربوط به کاغذ صافی ٤۵
شکل ۳-۸: طیف FT-IR مربوط به پنبه ٤۵
شکل ۳-۹: طیف FT-IR مربوط به GCN-P ٤٦
شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR مربوط بهGCN-C ٤٦
شکل ۳-۱۱: تصویر TEM مربوط به GCN-P ٤۷
شکل ۳-۱۲: تصویر TEM مربوط به GCN-C ٤۸
شکل ۳-۱۳: ایزوترم جذب و واجذب سطحی نیتروژن بر روی GCN-P ٤۹
شکل ۳-۱۴: ایزوترم جذب و واجذب سطحی نیتروژن بر روی GCN-C ٤۹
شکل ۳-۱۵: نمودار توزیع سایز حفره‌ها برای نمونه‌ی GCN-P با استفاده از روش BJH ۵۰
شکل ۳-۱۶: نمودار سایز حفره‌ها برای نمونه‌ی GCN-C با استفاده از روش BJH ۵۱
شکل ۳-۱۷: داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط ایزوترم R-P برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P و GCN-C ۵۲
شکل ۳-۱۸: داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با مدل سینتیکی الوویچ برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-P باغلظتهای اولیه ۱۰ mg/L، ۳۰ mg/L و ۶۰ mg/L ۵۷

شکل ۳-۱۹: داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با مدل سینتیکی M-exp برای جذب سطحی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C با غلظت‌های اولیه ۱۰ mg/L، ۳۰ mg/L و ۶۰ mg/L ۶۱

شکل ۳-۲۰: نمودار t/q_t برحسب t برای جذب ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید بر روی GCN-C با غلظت mg/L ۳۰ (فلش نشان داده شده، محل نقطه شکست است) ۶۲

شکل ۳-۲۱: منحنی تغییرات ماده جذب شده بر روی GCN-P و GCN-C با زمان در غلظت اولیه mg/L ۶۰ از ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید ۶۶

شکل ۳-۲۲: منحنی تغییرات ماده جذب شده بر روی GCN-P و GCN-C با زمان در غلظت اولیه mg/L ۳۰ از ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید ۶۷

شکل ۳-۲۳: منحنی تغییرات ماده جذب شده بر روی GCN-P و GCN-C با زمان در غلظت اولیه mg/L ۱۰ از ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید ۶۷

شکل ۳-۲۴: داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط ایزوترم Toth و L-F به ترتیب برای جذب سطحی تعادلی دیورن بر روی (الف) GCN-P و (ب) GCN-C ۶۸

شکل ۳-۲۵: داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با مدل سینتیکی M-exp برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-P با غلظتهای اولیه mg/L ۵، mg/L ۱۰ و mg/L ۲۰ ..... ۷۲

شکل ۳-۲۶: داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با مدل سینتیکی Elovich برای جذب سطحی دیورن بر روی GCN-C با غلظتهای اولیه mg/L ۵، mg/L ۱۰ و mg/L ۲۰ ..... ۷۶

شکل ۳-۲۷: منحنی تغییرات ماده جذب شده بر روی GCN-P و GCN-C با زمان در غلظت اولیه mg/L ۵ از دیورن ۸۰

شکل ۳-۲۸: منحنی تغییرات ماده جذب شده بر روی GCN-P و GCN-C با زمان در غلظت اولیه mg/L ۱۰ از دیورن ۸۱

شکل ۳-۲۹: منحنی تغییرات ماده جذب شده بر روی GCN-P و GCN-C با زمان در غلظت اولیه mg/L ۲۰ از دیورن ۸۱

شکل ۳-۳۰: تصویر(الف) جاذب GCN-P در محلول آبی و تصویر (ب) جذب همان جاذب توسط آهنربا از محلول ۸۴

شکل ۳-۳۱: اثر PH اولیه محلول بر روی درصد حذف ۲و۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید توسط GCN-P و GCN-C ۸۶

شکل ۳-۳۲: اثر pH بر روی درصد حذف دیورن توسط GCN-P و GCN-C ۸۷

شکل ۳-۳۳: ترکیب درصد اجزاء دیورن در گستره pH بین ۰ تا ۱۲ ..... ۸۸

مقدمه

برای کمک به تولید مواد غذایی بیشتر و دارای کیفیت بالاتر، کشاورزی باید به روش علمی جدید انجام گیرد و در این صورت به انواع مواد شیمیایی کشاورزی از جمله کودهای شیمیایی گوناگون، انواع داروی بیماری‌های گیاهی، آفت‌کش‌ها و بسیاری دیگر از این قبیل نیاز است. از طرفی هر ماده شیمیایی که وارد محیط زیست می‌شود تاثیرات مخربی روی آن دارد. سموم دفع آفات نیز به علت آنکه از مواد شیمیایی ساخته شده‌اند، از این امر مستثنی نیستند. این مواد بر روی موجودات خاکی اثرات زیانباری دارند. همچنین موجب تغییر رفتار پرندگان و گیاه‌خواران می‌شوند. مشکل دیگری که آفت‌کش‌ها دارند تاثیر بر سلامت انسان است. این تاثیر ناشی از شرایط مختلف تماس مستقیم و غیر مستقیم انسان با آفت‌کش‌ها می‌باشد به طوری که مستعدترین افراد کارگرانی هستند که با سمپاشی به طور دستی و با استفاده از سمپاش در معرض سموم آفت‌کش قرار می‌گیرند. همچنین آفت‌کش‌ها به طور غیرمستقیم از طریق ورود به آب آشامیدنی و آلوده کردن آن می‌توانند مشکلات جدی از نظر زیست محیطی و سلامتی برای انسان بوجود آورند. بنابراین یافتن روش‌هایی ارزان با کارایی بالا برای حذف آفت‌کش‌ها از محیط آبی از اهمیت بسزایی برخوردار است. تکنیک‌های مختلفی برای حذف این آلاینده‌ها از محلول‌های آبی وجود دارد. از جمله ساده‌ترین این روش‌ها جذب سطحی است. برای انجام این فرایند به ماده‌ای تحت عنوان جاذب نیاز است. جاذب ماده‌ایست که عمل جذب ذرات جسم جذب شونده برروی سطح آن اتفاق می‌افتد. از جمله پرکاربردترین جاذب‌ها، کربن در اشکال مختلف آلوتروپ‌هایش می‌باشد. ولی به علت گران قیمت بودن مواد اولیه و یا هزینه‌بر بودن فرایند تهیه، این جاذب‌ها قیمت بالایی دارند. اخیرا مطالعات زیادی در خصوص تهیه این جاذب‌ها با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت شده است. از طرفی با توجه به رشد روزافزون در عرصه فناوری نانو، امروزه جنبه کاربردی این علم اهمیت فراوانی دارد و تولید مواد نانو با خواص کاربردی جدید برای تجزیه‌ی آلاینده‌های محیط زیست مورد توجه واقع شده است. بنابراین استفاده از ساختارهای نانو مقیاس به علت داشتن ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مهم از جمله افزایش مساحت سطح جاذب، کاربرد

گسترده‌ای پیدا کرده است. در این پژوهش با استفاده از کاغذصافی و پنبه، کربن گرافیتی نانوساختار تهیه شده و سپس حذف دو آفت‌کش ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید و دیورن که از پرکاربردترین آفت‌کش‌ها هستند، از محلول آبی بر روی جاذب‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است.

در فصل اول توضیح مختصری راجع به فرایند جذب سطحی ارائه گردیده و سپس برخی از ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی استفاده شده در این پژوهش، معرفی شده‌اند. همچنین پس از معرفی آلوتروپ‌های کربن، تعدادی از روش‌های تهیه کربن گرافیتی نانوساختار شرح داده شده است.

در فصل دوم مواد و آزمایش تهیه کربن گرافیتی نانوساختار، تکنیک‌های بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه و جاذب‌های تهیه شده و همچنین مواد، دستگاه‌ها و آزمایش‌های مربوط به بررسی جذب سطحی هر دو آفت‌کش مذکور، شرح داده شده است.

درفصل سوم ابتدا به بررسی مشخصات فیزیکی و شیمیایی بدست آمده برای مواد اولیه و جاذب‌های تهیه شده پرداخته شده و سپس داده‌های حاصل از انجام آزمایش‌های جذب سطحی در قالب نمودارها ارائه شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند.

فصل اول:

مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱-۱ آفت‌کش[1]

بررسی‌های علمی نشان می دهد که در دهه‌های اخیر با گسترش تکنولـوژی و افـزایش کـاربرد فلزات سنگین، آفت کش ها، آنتی بیوتیک‌ها، پلاستیک‌ها و دیگر آلاینده‌های شیمیایی و کشاورزی اثرات زیست محیطی متعددی از جمله انواع آلودگی‌های آب و خاک بوجود آمده است. مبارزه شیمیایی نه تنها بهترین بلکه در عمل نیرومندترین سلاح مبارزه با آفات است. آفت کش‌ها به گروهی از مـواد شـیمیایی اطلاق می‌شوند که به منظور از بین بردن انواع آفت‌ها از قبیل انواع حشرات، علف‌های هرز، قـارچ‌هـای زیان آور و امثال آن تهیه و تولید می‌شوند. از خصوصیات یک آفت‌کش شیمیایی ایـده‌آل مـی‌تـوان بـه مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، عدم تأثیر نامطلوب بر محصول سمپاشی شده و عدم ایجاد طعم و بوی نامطبوع در محصولات و مواد غذایی اشاره کرد. ولی وجود بیش از حد مجاز آفت‌کش‌ها در آب باعث آلودگی آب شده و مشکلاتی در خصوص سلامتی انسان و دیگر موجودات زنده بوجود مـی آورد[۱]. بـه گونه‌ای که سازمان بهداشت جهانی[2] سالانه میزان حداکثر غلظت مجاز آفت‌کش‌ها را در آب آشـامیدنی اعلام می‌کند[۲و۱]. بنابراین حذف این مواد از آب از اهمیت زیادی برخوردار است. تکنیک‌هـای زیـادی برای حذف این مواد از آب وجود دارد از جمله، تجزیـه زیسـتی[3][۳]، تجزیـه نـوری[4][۴]، اکسیداسـیون الکتروشیمیایی بهبودیافته[5][۵]، حذف با زئولیت‌ها[۶] و غیره. اکثر این روش‌ها ملزم به صرف هزینه‌هـای زیاد است. یکی از روش‌های ساده و مقرون به صرفه، جذب سطحی[6][۸و۷و۲و۱] است که اخیرا به خاطر کارایی آن به طور گسترده استفاده می‌شود.

۱-۲ جذب سطحی

جذب سطحی پدیده‌ای است که در آن یک گاز یا مایع بر روی سطح یک جامد یا مایع به عنوان یک جاذب تجمع می‌یابد که در این حالت به آنها مولکول یا اتم‌هـای جـذب شـده گفتـه مـی‌شـود[۹].

1. Pesticide
2. World Health Organization
3. Biodegradation
4. Photodegradation
5. Enhanced electrochemical oxidation
6. Adsorption

فرایندهای جذب و واجذب سطحی در بسیاری از سیستم‌های ناهمگن حائز اهمیت‌اند[۱۰]. میزان جذب برروی جاذب به پارامترهای مختلفی مانند سطح جاذب، دما، فشار یا غلظت و ماهیت شیمیایی جذب شونده و جاذب بستگی دارد[۹]. با افزایش سطح جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد[۱۱]. پدیده جذب سطحی نقش مهمی در علوم مختلف نظیر مهندسی نانو، مهندسی شیمی، مهندسی نفت، مهندسی مواد، شیمی فیزیک، بیوتکنولوژی، زیست شناسی و شیمی محیط زیست ایفا می‌کند[۹]. در جذب سطحی بر روی جامدات چنانچه جذب شونده توسط نیروهای نسبتا ضعیف واندروالسی مانند نیروهای درگیر در میعان گازها، به سطح متصل باشد، به آن جذب سطحی فیزیکی می‌گویند. همانطور که می‌دانیم این نیروها ناشی از ممان دوقطبی دائمی، ممان دوقطبی القایی یا لحظه ای (نیروهای لاندنی) می‌باشند[۱۲]. در جذب سطحی شیمیایی برهم کنش‌ها ناشی از نیروهای قوی‌تری نظیر مبادله و یا به اشتراک گذاشتن الکترون می‌باشد. در آنجا پیوند تشکیل شده بین جاذب و جذب شونده در اصل یک پیوند شیمیایی است. در نتیجه جذب شیمیایی بسیار قوی‌تر از جذب فیزیکی است[۱۳و۱۲]. این دو نوع جذب در چندین مورد با هم تفاوت دارند که مهمترین آنها گرمای جذب سطحی می‌باشد. گرمای جذب سطحی در جذب سطحی فیزیکی شبیه گرمای میعان بوده و معمولا ۲۰-۱۰ kJ/mol است ولی در جذب سطحی شیمیایی مقدار آن ۴۰۰-۴۰ kJ/mol است. همچنین جذب سطحی فیزیکی می‌تواند به صورت تک لایه یا چند لایه رخ دهد و برگشت پذیر است ولی جذب سطحی شیمیایی به شکل تک لایه بوده و ذرات جذب شونده معمولا به راحتی واجذب نمی‌شوند[۱۲].

۱-۳ جذب سطحی تعادلی[1]

در فرایند جذب سطحی در لحظه تعادل سرعت جذب و سرعت واجذب با هم برابرند. برای یک سیستم جاذب- جذب شونده مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در حالت تعادل (q_e) تابعی از دما (T) و فشار تعادلی (p_e) (یا غلظت تعادلی) است.

1. Equilibrium adsorption

$$q_e = f(p_e, T) \qquad (۱-۱)$$

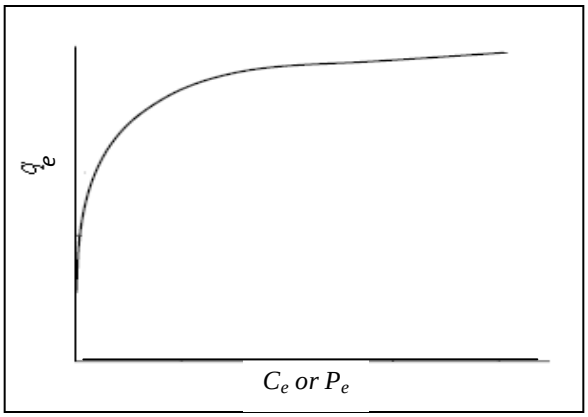
تعادل جذب سطحی به سه طریق قابل بررسی می‌باشد[۱۲].

۱-۳-۱ ایزوترم جذب سطحی[1]

با فرض ثابت بودن دما، ارتباط بین مقدار ماده جذب شده و فشار تعادلی (یا غلظت تعادلی)، در یک سیستم جاذب- جذب شونده را ایزوترم جذب سطحی می‌گویند.

$$q_e = f(p_e) \quad \text{یا} \quad q_e = f(C_e) \qquad (۱-۲)$$

در شکل ۱-۱ نمودار یک ایزوترم جذب سطحی آمده است.



شکل ۱-۱: نمودار ایزوترم جذب سطحی

۱-۳-۲ ایزوبار جذب سطحی[2]

زمانیکه فشار تعادلی ثابت نگه داشته شود مقدار ماده جذب شده به صورت تابعی از دما تغییر خواهد کرد. در این حالت یک ایزوبار جذب سطحی بدست می‌آید.

$$q_e = f(T) \qquad (۱-۳)$$

1. Adsorption isotherm
2. Adsorption isobar