

حذف ۴- کلروفنل از محیط‌های آبی با استفاده از جاذب نانوساختار اکسید گرافن

فاطمه صوفی کریمی^۳

هیوا دارایی^۲

احمدرضا یزدانبخش^۱

اکبر اسلامی^۱

(پذیرش ۹۲/۴/۲۹)

(دریافت ۹۱/۸/۲۲)

چکیده

در این تحقیق اکسید گرافن به‌عنوان یک جاذب نانو ساختار با خواص بهتری نسبت به سایر جاذب‌ها برای حذف ۴-کلروفنل از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. اکسید گرافن با روش هامر سنتز شد. برای شناسایی مورفولوژی و ساختار جاذب از روش‌های پراش سنجی پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ پراش الکترونیکی استفاده شد. متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب از جمله غلظت اولیه ۴-کلروفنل، مقدار جاذب و pH به‌روش تغییر یک عامل در زمان بررسی شد. در انتها داده‌ها با ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ مطابقت داده شد. فرایند جذب در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل رسید. مقدار ۰/۴ گرم در لیتر اکسید گرافن در زمان ۵ دقیقه و pH برابر ۸ توانست ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ۴-کلروفنل را تا ۹۰ درصد حذف نماید. ایزوترم لانگمیر، فرایند جذب را به‌خوبی توصیف نمود. مقدار R^2 معادل ۰/۹۹ و R_L برابر با ۰/۳۴ به‌دست آمد. فرایند جذب به‌وسیله جاذب اکسید گرافن از فرایندهای ارزان قیمت با راندمان بالا است و می‌توان از آن در کاهش و از بین بردن آلاینده‌های محیطی و به‌ویژه محیط‌های آبی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: اکسید گرافن، نانو ساختار، جذب، ۴-کلروفنل

Removal of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions Using Graphene Oxide Nanoporous Adsorbent

A. Eslami¹

A.R. Yazdabakhsh¹

H. Daraee²

F. Soofi Karimi³

(Received Nov. 12, 2012 Accepted July 20, 2013)

Abstract

In this study, graphene oxide was used as a nanostructured adsorbent with properties supposedly better than other common adsorbents to remove 4-chlorophenol from aqueous solutions. For this purpose, graphene oxide was initially synthesized using the Hummer's method and x-ray diffraction and scanning electron microscopy were employed to identify its morphology and structure. The variables involved in the absorption process (including 4-chlorophenol initial concentration, adsorbent dosage, and pH) were investigated based on the one-factor-at-a-time method. Eventually, the data were confirmed against the Langmuir and Freundlich isotherms. It was found that the adsorption process reached equilibrium in 20 minutes. A dosage of 0.4 g/L graphene oxide at pH=8 brought about 90% removal of 10 mg/L 4-chlorophenol within 5 minutes. The adsorption isotherm was described well by the Langmuir isotherm model and the values for R^2 and R_L were recorded as 0.99 for and 0.34, respectively. Being a low cost and highly efficient process, the adsorption process using graphene oxide adsorbent may be recommended for the reduction and elimination of pollutants in the environment, especially those in aqueous solutions.

Keywords: Graphene Oxide, Nanoporous, Adsorption, 4-Chlorophenol.

1. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Instructor, Faculty of Public Health, Kordestan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran
3. MSc Student of Environment Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran, Iran (Corresponding Author) (+98 482) 6225548 avin1356@gmail.com

- ۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۲- مربی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران (نویسنده مسئول) ۶۲۲۵۵۴۸ (۰۴۸۲) avin1356@gmail.com

امروزه تأمین آب سالم و بهداشتی یکی از مهم‌ترین چالش‌های انسان در جوامع به‌ویژه جوامع در حال توسعه است، زیرا توزیع آب ناسالم و غیرمنطبق بر استانداردها اثرات جبران ناپذیری بر سلامت مصرف‌کنندگان خواهد گذاشت [۱]. بنابراین به‌منظور حفظ سلامتی افراد و محیط زیست و استفاده اقتصادی از تمام منابع موجود آب، باید روند آلوده‌سازی منابع آب متوقف شده و کیفیت آب بهبود یابد. برای تحقق این هدف، کنفرانس حمایت فنی و مالی بین‌المللی، کاربرد و تعرفه‌های جدید آب، انتخاب فناوری‌های ساده و کم‌هزینه را برای تصفیه آب و فاضلاب و استفاده حداکثر از پتانسیل‌های موجود قبل از هرگونه سرمایه‌گذاری جدید، به همه کشورها توصیه می‌کند [۲].

در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پساب‌ها، فنل و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر هستند که علاوه بر طرق مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب می‌شوند. این مواد به دلیل پایداری نسبی در محیط، مقاوم بودن در برابر تجزیه بیولوژیکی، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه‌اند [۳]. ۴-کلروفنل در مقیاس وسیع در پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره‌کش و علف‌کش، تولید رنگ‌های صنعتی، صنایع دارویی، صنایع تولیدکننده عوامل ضد میکروبی محیط، تولید ترکیباتی نظیر ۲-بنزیل-۴-کلروفنل^۱ و استوفرتیدین^۲ و حفاظت چوب کاربرد دارد. ۴-کلروفنل از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن شده و به‌عنوان یک ماده سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم، پوست، گلو، بینی، افزایش سرفه، خس خس سینه و مشکلات تنفسی می‌شود. تماس طولانی مدت سبب سردرد، خستگی، بی‌قراری، اثر بر کبد و کلیه، ضعف عضلانی، تهوع و در نهایت اغماء و مرگ می‌شود [۴].

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف ۴-کلروفنل از آب‌های آشامیدنی و فاضلاب‌ها به‌کار رفته‌اند. برخی از این روش‌ها عبارت‌اند از جذب سطحی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تخریب سونوشیمیایی، استفاده از فتوکاتالیست‌ها، اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون مرطوب و تصفیه بیولوژیکی که در اکثر موارد بی‌اثر بوده و یا مواد را از فازی به فاز دیگر منتقل کرده است [۵-۹]. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته، استفاده از مواد نانو در روش‌های تصفیه آب است [۱۰]. گرافن، ماده‌ای جدید با ساختار بلوری است که در پیچه تازه‌ای را در نانو تکنولوژی گشوده است. در واقع گرافن به نوارهای بسیار

نازکی از تک لایه‌های گرافیت (دوبعدی) گفته می‌شود. گرافن به دلیل داشتن ویژگی‌های عالی مکانیکی، الکتریکی، اپتیکی، مساحت سطحی بسیار بالا، امکان کنترل تمام این ویژگی‌ها از طریق عامل دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار دارد [۱۱]. از مزیت‌های گرافن در تصفیه محیط‌های آبی، انتخاب پذیری بهتر، جذب سریع تر و تولید ساده و ارزان آن با اکسیداسیون است که امکان تولید در سطح انبوه را فراهم می‌آورد و همچنین عملکرد این ماده نسبت به موادی همچون نانوتیوب کربنی و کربن فعال بهتر است [۱۲ و ۱۳]. خصوصیات ذکر شده برای گرافن باعث کاربرد آن در کارهای الکترونیکی و صنایع مختلف شده است. محققان در سال‌های اخیر به استفاده از این ماده به‌عنوان جاذب آلودگی‌های آب روی آورده‌اند. استفاده از اکسید گرافن در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین نیز نتایج رضایت بخشی را داشته است؛ به‌عنوان مثال در مطالعه‌ای توسط راماپرابهو و همکاران در سال ۲۰۱۱، آرسنیک معدنی و سدیم به‌وسیله گرافن سنتز و اصلاح شده به روش هامر^۳، از آب دریا حذف شدند [۱۲]. در مطالعه دیگری رن و همکاران، در سال ۲۰۱۰ جذب نیکل از فاضلاب با استفاده از اکسید گرافن را بررسی نمودند [۵]. همچنین یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰، حذف مس توسط اکسید گرافن شده را مورد مطالعه قرار دادند [۱۳]. در مطالعه دنگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ مشخص شد که جذب سرب و کادمیم بر روی اکسید گرافن آماده شده به‌روش الکترولیز با پتاسیم، در حد بالایی امکان‌پذیر است [۱۴]. ژنگ و همکاران در سال ۲۰۱۰، حذف آرسنات توسط اکسید گرافن شده را آزمودند و دریافتند که اکسید گرافن به‌عنوان یک جاذب خوب به‌منظور حذف این آلاینده می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱۵].

هدف از این تحقیق سنتز جاذب اکسید گرافن به‌روش هامر و شناسایی مشخصات جاذب و استفاده از آن در حذف ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی بود. متغیرهای تأثیرگذار بر حذف ۴-کلروفنل با استفاده از جاذب اکسید گرافن از قبیل pH، غلظت اولیه آلاینده، مقدار جاذب و زمان به‌روش تغییر یک عامل در زمان و همچنین ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ بررسی شدند.

۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه به‌صورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی، در راکتور بسته^۴ و در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه شهید بهشتی بر روی فاضلاب سنتتیک انجام شد. تمامی ترکیبات

³ Hammer

⁴ Batch

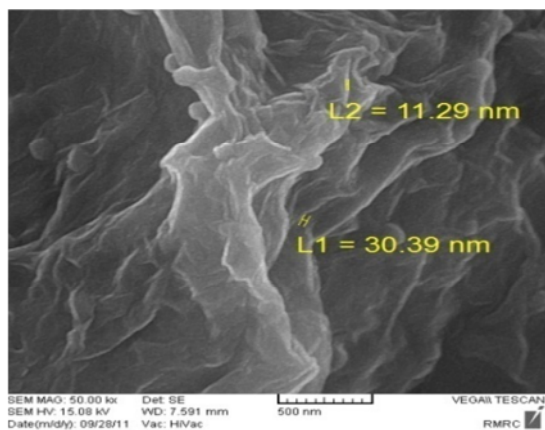
¹ 2-bezyl-4-chlorophenol

² Acetophenrtidin

استاندارد گردآوری شد و در نتیجه از اعتبار کافی برخوردار بود. در نهایت نتایج به دست آمده به صورت جدول و نمودار با استفاده از نرم افزار اکسل نشان داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات جاذب نانو ساختار اکسید گرافن
 مشخصات مورفولوژیکی با آزمایش SEM که در مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام گرفت، به دست آمد. تصاویر با استفاده از دستگاه VEGA(II) ساخت شرکت تسکن^۷ کشور چک با بزرگنمایی ۵۰۰۰ گرفته شد. بر اساس شکل ۱، جاذب سنتز شده لایه لایه و چروکیده بود.



شکل ۱- تصویر (SEM) جاذب نانو ساختار اکسید گرافن

۳-۱-۱- آزمایش پراش پرتو ایکس^۸ (XRD)
 آزمایش XRD در آزمایشگاه کریستالوگرافی گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه شهید بهشتی انجام شد (شکل ۲). پودر گرافیت خالص دارای یک پیک شدت بالا در حدود ۲۷ درجه مربوط به فاصله لایه‌های حدود ۳ آنگستروم با ساختار 002 بود. پس از اکسیداسیون، این پیک ناپدید شد و یک پیک مربوط به فاصله لایه‌های حدود ۹ آنگستروم با ساختار 001 در حدود ۱۰ درجه مشاهده شد. این افزایش فاصله لایه‌ها ناشی از حضور گروه‌های عاملی، ناهموازی‌هایی در مقیاس اتمی ایجاد می‌کنند. در ضمن این الگوی XRD به دست آمده به دفعات در مطالعات قبلی حاصل و ارائه شده است که موید صحت فرایند سنتز و محصول آن است [۲۱-۲۳].

۳-۲- تعیین تأثیر زمان تماس در فرایند جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن

شکل ۳ تأثیر زمان تماس بر فرایند جذب، در زمان‌های ۳، ۵، ۱۰،

شیمیایی استفاده شده محصول شرکت مرک^۱ آلمان بود. pH توسط pH متر کورینگ^۲ ساخت کشور انگلستان اندازه‌گیری شد. ترکیب ۴-کلروفنل مطابق با کتاب روش‌های استاندارد (استاندارد DR/5000) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR/5000 ساخت شرکت هیچ^۳ آلمان در طول موج ۵۰۰ نانومتر بر اساس رنگ سنجی با آمینو آنتی پیرین اندازه‌گیری شد [۱۶].

سنتز نانو ساختار گرافن با استفاده از روش هامر انجام گرفت. ابتدا ۵ گرم گرافیت طبیعی^۴ و ۲/۵ گرم نیترات سدیم با ۱۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ در حمام یخ مخلوط شد. در حین اختلاط ۱۵ گرم پرمنگنات پتاسیم به تدریج به سوسپانسیون اضافه شد و دما به حدود ۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. سپس مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد و ۲۳۰ میلی لیتر آب به آهستگی به آن اضافه شد و دما به سرعت افزایش یافت. مخلوط قهوه‌ای رنگی به دست آمد که به آن ۷۰۰ میلی لیتر آب و ۱۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن^۵ ۳ درصد اضافه شد و محلول زرد کم رنگی تشکیل شد. مخلوط، فیلتر شده و به منظور خالص سازی، چندین بار با آب دیونیزه، شستشو و در نهایت خشک شد. در پایان اکسید گرافن به شکل پودری به رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد. پودر، دیسپرس و خشک شد و به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت [۱۵ و ۱۷].

مشخصات مورفولوژیکی و همچنین ساختار کریستالی جاذب اکسید گرافن سنتز شده، با استفاده از روش‌های پراش سنجی پرتو ایکس^۸ و تصویر میکروسکوپ پراش الکترونیکی^۶ تعیین شد [۲۰-۱۸].

تعداد نمونه‌های تحقیق بر اساس تعداد پارامترهای مورد بررسی و محدوده آنها با استفاد از روش تغییرات یک عامل در زمان و سه بار تکرار آزمایش‌ها تعیین شد. پارامترهای مورد بررسی در فرایند جذب عبارت بودند از: زمان تماس شامل زمان‌های ۳، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه، غلظت اولیه ۴-کلروفنل شامل غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH با دامنه ۴ تا ۹ و مقدار جاذب در مقادیر ۱/۰، ۲/۰، ۴/۰، ۶/۰، ۸/۰، ۱۰/۰ و ۱۲/۰ گرم در لیتر گرافن اکسید. در این تحقیق از مدل‌های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل‌های ایزوترم حاکم بر جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد.

اطلاعات طرح از طریق نمونه‌برداری و آنالیزهای آزمایشگاهی

1 Merck
 2 CORNING 120
 3 Hatch
 4 Graphite Fine Powder Extra Pure
 5 XRD: X-Ray Diffraction
 6 SEM: Scanning Electronic Microscope

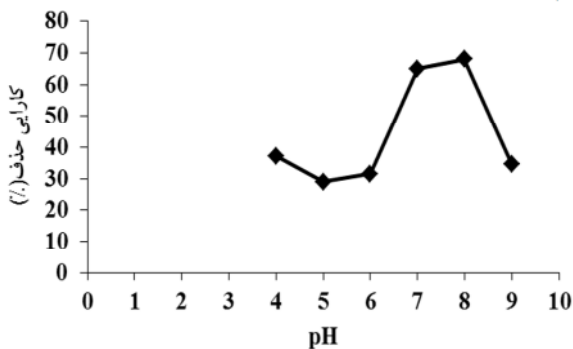
7 TESCAN

8 X-ray Diffraction

پژوهش کولین در سال ۲۰۰۷، که جذب کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی ژئولیت اصلاح شده بررسی شده، جذب حداکثر در ۳۰ دقیقه اول رخ داده است [۲۵].

۳-۳- تعیین تاثیر pH

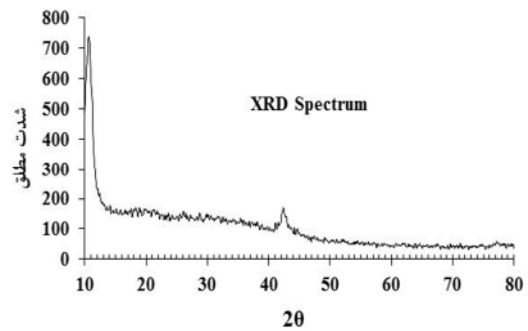
در تصفیه آب و فاضلاب، pH معمولاً یکی از فاکتورهای مؤثر بر فرایند حذف آلاینده‌ها است. در این مطالعه برای غربالگری و انتخاب pH بهینه، آزمایش‌ها در دامنه pH ۴ تا ۹ انجام گرفت، سایر شرایط از جمله زمان تماس و مقدار جاذب و آلاینده ثابت بودند. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک نیم نرمال و هیدروکسید سدیم ۰/۵ نرمال استفاده شد.



شکل ۴- تاثیر pH در فرایند جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (مقدار جاذب: ۰/۲ g/L، غلظت ۴-کلروفنل: ۴۰ mg/L، زمان: ۵ دقیقه)

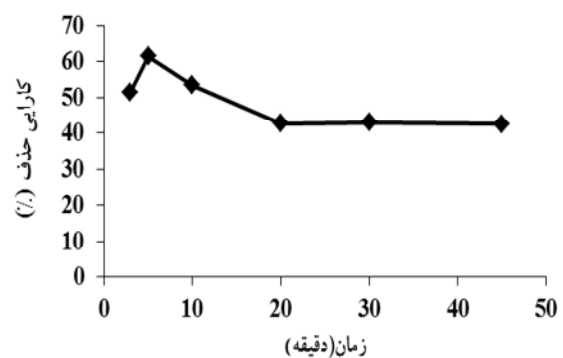
شکل ۴ نشان می‌دهد که حذف ۴-کلروفنل با استفاده از جاذب اکسید گرافن در pH برابر ۲ حدود ۳۷/۵ درصد بود و در pH های ۵ و ۶ به کمترین مقدار خود یعنی ۲۹ درصد رسید. سپس در محدوده pH خنثی افزایش پیدا کرد به طوری که در pH برابر ۸، بیشترین میزان حذف (۶۸ درصد) را دارا بود. کارایی حذف ۴-کلروفنل در pH برابر ۹ کاهش چشمگیری داشت و به ۳۴ درصد رسید. با افزایش pH، کارایی حذف کاهش چشمگیری یافت. علت این کاهش، یونیزاسیون جاذب و جذب شونده است که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می‌شود. افزایش pH محلول باعث افزایش کلروفنل با بار منفی و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی جاذب می‌شود و دافعه بین جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، حلالیت ۴-کلروفنل در pH های بالا افزایش می‌یابد و در نتیجه جذب کاهش می‌یابد.

ژنگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ در حذف آرسنات از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب Go/Fe که در محدوده pH معادل ۴ تا ۹ انجام شد، اظهار داشتند که با افزایش pH به بالاتر از ۸، میزان کارایی حذف کاهش پیدا کرده است [۱۵]. در مطالعه جذب



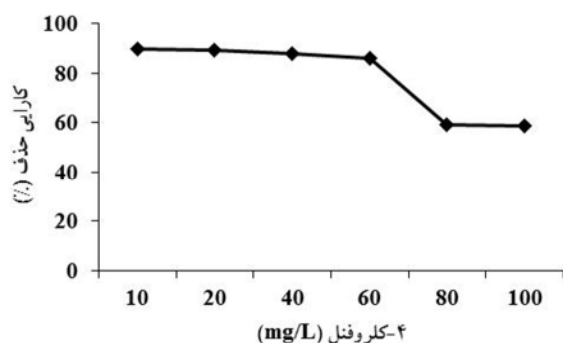
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X نانو اکسید گرافن

۲۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه را نشان می‌دهد. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط (25 ± 2 درجه سلسیوس) انجام شد.



شکل ۳- تاثیر زمان تماس در فرایند جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (مقدار جاذب: ۰/۲ g/L، غلظت ۴-کلروفنل: ۴۰ mg/L، pH=7)

شکل ۳ نشان می‌دهد جذب ۴-کلروفنل در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفت و با گذشت زمان، مقدار جذب و شیب نمودار کاهش یافت. به طوری که در زمان ۵ دقیقه، بیشترین کارایی را داشت و میزان حذف به ۶۱/۵ درصد رسید. این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت ۴-کلروفنل محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. در مراحل اولیه جذب، مکان‌های خالی زیادی در دسترس است و با گذشت زمان، این مکان‌ها توسط مولکول‌های ۴-کلروفنل اشغال می‌شوند و پس از گذشت ۲۰ دقیقه، مقدار جذب ثابت می‌ماند. در این زمان مقدار ۴-کلروفنل جذب شده با مقدار واجذب شده در حال تعادل قرار دارد. مدت زمان کم برای رسیدن به تعادل نشان می‌دهد که جذب به صورت تک لایه است. کاهش زمان به تعادل رسیدن، یک ویژگی مثبت برای جاذب به شمار می‌رود. هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ با مطالعه جذب یون‌های سرب بر روی اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده، دریافتند که ۸۵ درصد جذب در همان ۵ دقیقه اول رخ می‌دهد [۲۴]. در



شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل در فرآیند جذب بوسیله جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (مقدار جاذب: ۰/۴ g/L، زمان: ۵ دقیقه، pH=۸)

سطوح فعال برای انجام عمل جذب است. همچنین محدودیت اندازه منافذ و دفع الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت جذب شده، بیشتر موجب کاهش درصد جذب می‌شود. نتایج تحقیق هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب، میزان کارایی حذف توسط گرافن کم شده و در غلظت‌های پایین، دسترسی به سایت‌های جذب بیشتر است [۲۴].

۳-۶- ایزوترم‌های جذب

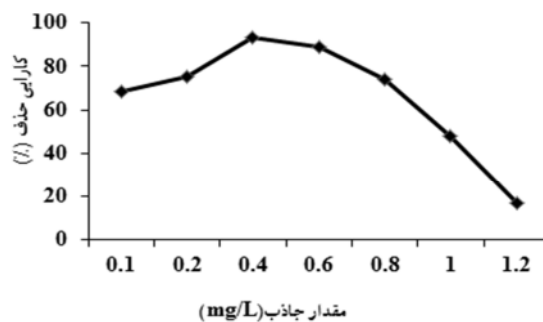
ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب، چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند [۲۷]. ایزوترم جذب، تعیین مقدار ماده حل شدنی جذب شده در واحد جرم جاذب به عنوان تابعی از غلظت باقیمانده ماده حل شده در حال تعادل در دمای ثابت است. بنابراین ایزوترم جذب برای تعیین ظرفیت تئوریک جذب یک آلاینده مشخص به کار می‌رود [۲۸].

مدل‌های ایزوترم جذب، نتایج آزمایشی را در قالب فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید در می‌آورد. برای بیان این رابطه تعادلی یا ایزوترم جذب، مدل‌ها و معادلات جذب ارائه شده است [۲۹]. در این تحقیق از مدل‌های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل‌های ایزوترم حاکم بر جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده جذب شونده بین ماده جاذب و محلول می‌باشند [۳۰-۳۲]. ایزوترم جذب سطحی در یک سیستم ناپیوسته است که در آن نمونه‌هایی با غلظت‌های مشخص از ماده مورد نظر با مقادیر ثابتی از اکسید گرافن به مدت کافی در تماس قرار می‌گیرند تا سیستم به شرایط تعادل برسد و در آن شرایط، غلظت ماده مورد نظر آنالیز می‌شود و بر اساس آن، مشخصات نقاط ایزوترم حاصل می‌شود. در نهایت بهترین منحنی که از این نقاط عبور می‌نماید، به عنوان منحنی ایزوترم جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۳].

یون‌های سرب روی اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده توسط هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ در pH‌های پایین، میزان جذب کم بوده و در محدوده خنثی بیشترین جذب یون‌های سرب بر روی اکسید گرافن رخ داده است و نتایج حاصل از این مطالعات نیز یافته‌های این تحقیق را تأیید می‌نمایند [۲۴].

۳-۴- تعیین تأثیر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقادیر مختلف جاذب بر کارایی فرایند با ثابت بودن شرایط زمان تماس، pH، مقدار ۴-کلروفنل، جاذب اکسید گرافن در مقادیر ۱/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱/۰ و ۱/۲ گرم در لیتر مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۵).



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب در فرایند جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (غلظت ۴-کلروفنل: ۴۰ mg/L، زمان: ۵ دقیقه، pH=۸)

شکل ۵ نشان می‌دهد کارایی جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب اکسید گرافن با افزایش مقدار جاذب افزایش یافته و در ۰/۴ گرم در لیتر به بیشینه کارایی خود رسید. از این نقطه به بعد به تدریج با افزایش مقدار جاذب تا ۱/۲ گرم در لیتر، کارایی جذب کاهش یافت. با افزایش مقدار جاذب، سایت‌های در دسترس افزایش پیدا می‌کند و تعداد مولکول‌های ۴-کلروفنل جذب شده نیز افزایش می‌یابد [۲۶].

۳-۵- تعیین تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل

غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۴-کلروفنل در آزمایش‌های مورد استفاده قرار گرفت. مطابق شکل ۶ زمانی که غلظت ۴-کلروفنل از ۱۰ به ۱۰۰ رسید، با ثابت بودن سایر شرایط، درصد حذف کاهش یافت. بیشترین درصد حذف ۴-کلروفنل در مقادیر بهینه pH برابر ۸ و زمان تماس ۵ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۴ گرم در لیتر، برابر ۹۰ درصد به دست آمد. به تدریج با افزایش غلظت ۴-کلروفنل به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی حذف تا ۵۸/۶ درصد کاهش یافت. علت این کاهش،

۳-۶-۱- ایزوترم جذب لانگمیر^۱

در ایزوترم جذب لانگمیر ضریب R^2 از رسم میزان C_e و نسبت C_e/q_e به دست می‌آید

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (۱)$$

که در آن

C_e غلظت تعادلی آلاینده در محلول بعد از جذب بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، Q_{\max} ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b ثابت تعادل (انرژی جذب) است. در این معادله $1/q_{\max}$ معادل شیب خط رگرسیون نمودار و $1/b * q_{\max}$ فاصله از مبدا در محور عرض است.

یکی از ویژگی‌های معادله لانگمیر، پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی R_L است. با استفاده از این پارامتر، نوع فرایند را می‌توان مشخص ساخت [۱۴]. بنابراین وضعیت جذب را می‌توان با استفاده از این رابطه تعیین کرد

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_e)} \quad (۲)$$

اگر میزان پارامتر بدون بعد در محدوده ۰ تا ۱ باشد، نشان می‌دهد جذب در غلظت اولیه و دمای مناسب است.

مقدار ضریب R^2 برای جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر ۰/۹۹ به دست آمد (شکل ۷). نتایج نشان دهنده تناسب بسیار خوب مدل تک لایه‌ای لانگمیر برای جذب ۴-کلروفنل به وسیله جاذب اکسید گرافن بود. میزان R_L در فرایند جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر ۰/۳۴ بود که بین ۱ و ۰ قرار داشت و جذب مطلوب بود. این انطباق خوب ممکن است به دلیل توزیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جاذب اکسید گرافن باشد، زیرا ایزوترم لانگمیر سطح جذب را به صورت همگن فرض می‌کند [۳۴]. با توجه به اینکه ایزوترم لانگمیر جذب شیمیایی ماده بر روی جاذب را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که جذب هم به صورت فیزیکی و هم شیمیایی و البته بیشتر به صورت فیزیکی می‌باشد [۲۷].

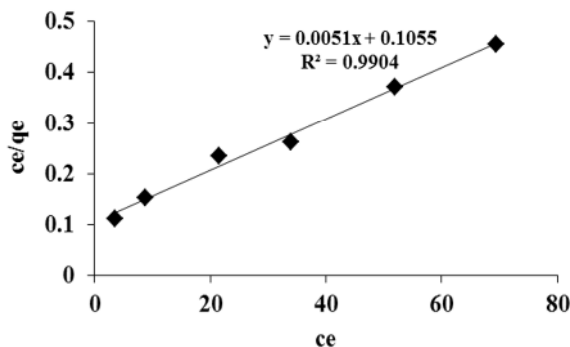
۳-۶-۲- ایزوترم جذب فروندلیچ^۲

در ایزوترم جذب فروندلیچ، ضریب همبستگی از رسم نمودار C_e \log در برابر $\log q_e$ به دست می‌آید. فرم خطی معادله لگاریتمی مدل فروندلیچ به صورت زیر است

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۳)$$

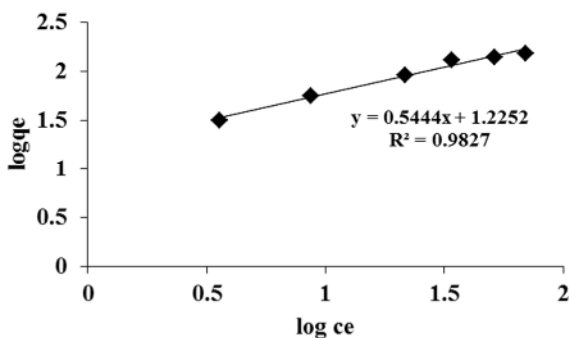
که در آن

q_e مقدار ماده جذب سطحی شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت جذب شونده در محلول در لحظه تعادل و k و n ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب میزان شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب سطحی را نشان می‌دهند.



شکل ۷- مدل خطی شده ایزوترم لانگمیر برای جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (دما ۳۰ درجه سلسیوس)

بنابراین $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ یک خط راست است که شیب آن معادل با $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدا آن با $\log k$ برابر است. ایزوترم فروندلیچ برای درک جذب یون‌های فلزی روی سطح ناهمگن با جذب سطحی چند لایه‌ای و اینکه مقدار آلاینده جذب شده روی سطح به طور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می‌شود، به کار می‌رود [۱۴، ۲۹، ۳۵، ۸، ۳۶].



شکل ۸- مدل خطی شده ایزوترم فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (دما ۳۰ درجه سلسیوس)

بر اساس شکل ۸ مقدار ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیچ (R^2) برای جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر ۰/۹۸۲ است که نشان دهنده تناسب خوب مدل فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل به وسیله جاذب اکسید گرافن است.

^۱ Langmuir Adsorption Isotherm

^۲ Freundlich Adsorption Isotherm

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ برای حذف ۴- کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن

فروندلیچ			لانگمیر				پارامتر
kf	l/n	n	R ²	qmax	B	R ²	R _L
۰/۲	۰/۵۴۴	۱/۸۳۸	۹۸/۲	۲۰۰	۰/۰۴۸	۹۹	۰/۳۴

اکسید گرافن را به خوبی توصیف می نماید. بنابراین این جاذب می تواند با زمان تماس ۵ دقیقه، ۴-کلروفنل را از محیط های آبی حذف نماید. pH بر میزان حذف ۴-کلروفنل توسط این جاذب مؤثر بوده و در محدوده pH برابر ۸، بیشترین جذب حاصل شد. نکته بسیار مهم در این رابطه، مواد اولیه ارزان و در دسترس و سنتز ساده اکسید گرافن است که آن را به عنوان جاذب مناسبی برای حذف یا کاهش آلاینده ها از محیط آبی با راندمان بالا معرفی می نماید.

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی به شماره ۲۵/۱۱/۲۵۱۹ پ و پایان نامه با عنوان " بررسی کارایی جاذب نانو ساختار گرافن اصلاح شده برای حذف ۴-کلروفنل از محیط آبی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی است. از زحمات خانم میرشفیعیان کارشناس آزمایشگاه شیمی گروه مهندسی بهداشت محیط تشکر و قدردانی می شود.

مقادیر ضریب دو مدل لانگمیر و فروندلیچ برای این جاذب، بسیار به هم نزدیک است. در مطالعه ای توسط راماپرابهو و همکاران در سال ۲۰۱۱، آرسنیک معدنی (۲ و ۳) و سدیم به وسیله اکسید گرافن از آب دریا حذف شد که جذب آرسنیک ۳ از ایزوترم لانگمیر و آرسنیک ۵ و سدیم از ایزوترم فروندلیچ پیروی کردند [۱۲]. نتایج مطالعات هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ برای حذف یون های سرب و مطالعه رن برای حذف نیکل از فاضلاب روی اکسید گرافن نیز با مدل لانگمیر مطابقت داشت [۵ و ۲۴]. خلاصه نتایج بررسی ایزوترم های جذب در جدول ۱ مشخص شده است.

۴- نتیجه گیری

اکسید گرافن پس از تعیین مشخصات به عنوان جاذب برای حذف ۴- کلروفنل از فاضلاب سنتتیک حاوی ۴- کلروفنل به کار رفت. اکسید گرافن در زمان ۵ دقیقه و pH برابر ۸ و مقدار ۰/۴ گرم در لیتر جاذب توانست ۱۰ میلی گرم در لیتر ۴- کلروفنل را تا ۹۰ درصد حذف نماید. مدل ایزوترم جذب لانگمیر، جذب ۴-کلروفنل توسط

۶- مراجع

- Al-Rasheed, R. A. (2005). "Water treatment by heterogeneous photocatalysis: An overview." Proc. 6th swcc Acquired Experience Symposium, Jaddah, <<<http://www.swcc.gov>>>
- <<http://law-moe.org.ir> or <http://fao.iutac.ir>>(Nov. 20, 2011)
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G. E. (2000). Chemistry for environmental engineering, 4th Ed., New Tata McGraw-Hill, Dehli.
- WHO. (1987-1989). International program on chemical, environmental health criteria 93, Chlorophenols other than Pentachlorophenol, Geneva.
- Ren, y., Yan, N., Wen, Q., Fan, Zh., Wei, T., Zhang, M., and Ma, J. (2010). "Graphene/MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater." Chemical Engineering Journal; doi: 10.016/j.cej. 2010.08.010.
- Danis, T. G., Albanis, T. A., Petrakis, D. E., and Pomonis, P. J. (1998). "Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates." Water Research, (32), 295-302.
- Can Izares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo M., and Sacez, C. (2005). "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes." Water Research, 39, 2687-2703.
- Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E. (2008). "Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media." Ultrasonic sonochemistry, 15, 981-987.
- Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., and Alfano, O.M. (2007). "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol." Catalysis Today, 129, 110-117.
- Sheela, T., Arthoba Nayaka, Y., Viswanatha, R., Basavanna, S., and Venkatesha, T.G. (2012). "Thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles." Powder Technology, 217, 163-170.
- Sungjin, P., and Rodney, S.R. (2010). "Chemical methods for the production of graphenes." <<<http://Www.Nature.Com/Naturenanotechnology>>> (Sep. 2013).

12. Ramaprabhu, S., and Mishra, A.(2011). "Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water." *Desalination*, 282, 39-45.
13. Yang, Sh. T., Chang, Y., Wang, H., Liu, G., Chen, Sh., Wang, Y., Liu, Y., and Cao, A. (2010). "Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal yang." *J. of Colloid and Interface Science*, 351, 122-127.
14. Deng, X., Lu, L., Li, H., and Luo, F. (2010). "The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method." *J. of Hazardous Materials*, 183, 923-930.
15. Zhang, K., Dwivedi, V., Chi, C., and Wu, J. (2010). Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water." *J. of Hazardous Materials*, 182, 162-168.
16. APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., Washington DC.
17. William, S., Hummers, Jr., and Offeman, R.E. (1958). "Preparation of graphitic oxide." *Journal of American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
18. Rodd, L. (2001). "Catalytic cracking of polyethylene over mesoporous material." <<Http://Www.Chemistry.Wustl.Edu.> (Sep. 2013)
19. Zhou, W. (2005). "What does tme tell us about mesoporous silicas." *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 140, 525-535.
20. Karthikeyan, G., and Ilango, S. S. (2007). "Fluoride sorption using morninga indica-based activated carbon." *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 4, 21-28.
21. Mishra, A. K., and Ramaprabhu, S. (2011). "Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water." *Desalination*, 282, 39-45.
22. Li, L., Fan, L., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., and Luo, Ch. (2013). Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, 76-83.
23. Deng, J. H., Zhang, X. R., Zeng, G.M., Gong, J.L., Niu, Q. Y., and Liang, (2013). "Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent." *Chemical Engineering Journal*, 226,189-200.
24. Houg Huang, Z., Zhang, X., Lv, W., Wang, M., Yang, Q-H, and Kang, F. (2011). "Adsorption of lead(Ii) ions from aqueous solution on low_ temperature exfoliated grapheme nanosheets." *Langmuir*, 27, 7558-7562.
25. Kuleyin, A. (2007). "Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite." *J. of Hazardous Materials*, 144, 307-315.
26. Jahangiry Rad, M. (2010). "Reactive blue dye removal by carbon nanotubes-Nitrate and fluoride removal by functionalized nanomaterial." *Tehran University of Medical Sciences. (In Persian)*
27. Kashif, N., and Ouyang, F. (2009). "Parameters effect on heterogeneous photocatalysed defradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂." *J. of Environmental Sciences*, 21(4), 527-533.
28. Khatirvelu, S., and Louis, D. (2009). UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles." *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34, 267-273.
29. AWWA. (1990). *Water quality and treatment: Handbook of community water supplies*, Technical Edited by Potius FW, 4th Ed., McGraw-Hill, Inc. Washington DC.
30. Cruz, C.C.V., Costa, A.C.A., and Henriques, C.A. (2004). "Luna AS kinetic modeling and equilibrium. "Studies during cadmium biosorption by dead sargassum Sp. biomass." *Bioresour. Technol.*, 91, 249-257.
31. Hameed, B., Ahmad, A., and Aziz, N. (2007). "Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm Ash." *Chemical Engineering Journal*, 133(13), 195-203.
32. Eckenfelder. (2000). *Industrial water pollution control.* 3rd Ed., McGraw Hill, Washington, D.C.
33. Song, X., Cheng, X., Yang, X., Li, D., and Linghu, R. (2008). "Correlation between the bond dissociation energies and impact sensitivities in nitramine and polynitro benzoate molecules with polynitro alkyl groupings." *J. of Hazardous Materials*, 150(2), 317-321.
34. Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., and Techbanoglous, G. (2005). *Water treatment: Principal and design*, 2nd Ed., Hoboken, John Wiley and Son, New York.
35. Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *J. of the American Chemical Society*, 40, 1403-1361.
36. Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." *J. Am. Chem. Soc.*, 38, (11), 2221-2295.