



حذف ۴- کلروفنل از فاضلاب سنتتیک با استفاده از گرانول های نانو ذرات اکسید گرافن

نویسندگان: اکبر اسلامی^۱، احمد محب^۲، محمد مهرعلیان^۳، مریم خشیج^۴

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات کنترل عوامل زیان آور محیط و کار، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳. نویسنده مسئول: دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران

تلفن تماس: ۰۹۱۳۲۸۸۹۲۱۴ Email: mohammadmehralian@yahoo.com

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران

چکیده

مقدمه: ۴- کلروفنل یکی از آلاینده های رایج در فاضلاب تولیدی از صنایع شیمیایی و پتروشیمی می باشد. این ماده بدلیل حضور کلر و حلقه بنزنی در آن مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی می باشد. در این پژوهش، گرانول های نانو ذرات اکسید گرافن بعنوان یک جاذب نانو ساختار با خواصی بهتر نسبت به سایر جاذب ها جهت حذف ۴- کلروفنل از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: این پژوهش در سال ۹۳-۹۲ انجام گردید که در آن با استفاده از سیلیکات سدیم نانو ذرات اکسید گرافن گرانول سازی و جهت شناسایی مورفولوژی و ساختار جاذب از روش های پراش سنجی پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ پراش الکترونیکی استفاده شد. متغیرهای موثر بر فرایند جذب از جمله غلظت اولیه ۴- کلروفنل (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد وزنی)، زمان تماس (۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه) و pH ۴ تا ۹ به روش تغییر یک عامل در زمان بررسی گردید. در انتها داده ها با ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ مطابقت داده شد.

یافته ها: فرایند جذب در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل رسید. مقدار ۲ گرم بر لیتر گرانول اکسید گرافن در زمان ۳ دقیقه و pH=۷ توانست ۵ میلی گرم بر لیتر ۴- کلروفنل را تا ۵۸٪ حذف نماید. ایزوترم فروندلیچ فرایند جذب را بخوبی توصیف نمود. مقدار R^2 ، ۰/۹۲ بدست آمد.

نتیجه گیری: فرایند جذب بوسیله جاذب گرانول های نانو ذرات اکسید گرافن از فرایندهای ارزان قیمت با راندمان بالا می باشد و می توان از آن در کاهش و از بین بردن آلاینده های محیطی و بویژه محیط های آبی استفاده نمود.

واژه های کلیدی: اکسید گرافن، نانو ساختار، جذب، ۴- کلروفنل، سیلیکات سدیم

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال پانزدهم

شماره: سوم

مرداد و شهریور ۱۳۹۵

شماره مسلسل: ۵۷

تاریخ وصول: ۱۳۹۳/۶/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۹/۱۵



مقدمه

تامین امروزه تصفیه موثر انواع فاضلابها بویژه فاضلابهای صنعتی بمنظور حفظ محیطزیست از اهمیت زیادی برخوردار است. بدلیل گسترش روز افزون صنایع شیمیایی بویژه برپایه نفتی، پالایش نفت خام و تولید فرآوردههای مربوطه و نیاز گسترده به آب در فرایند تولید، انواع پسابهای خطرناک حاوی ترکیباتی چون هیدروکربورها، چربی و روغن، فنل، سولفید هیدروژن و غیره به طبیعت وارد می شوند. 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 شده و بدلیل پایداری نسبی در محیط، مقاوم بودن در برابر تجزیه بیولوژیکی، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه است (۳). ۴-کلروفنل در مقیاس وسیع در پالایشگاهها، صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره کش و علف کش، تولید رنگهای صنعتی، صنایع دارویی، صنایع تولید کننده عوامل ضد میکروبی محیط، تولید ترکیباتی نظیر: ۲-بنزیل-۴-کلروفنل 2-benzyl-4-chlorophenol و استوفنرتیدین Acetophenrtidin و حفاظت چوب کاربرد دارد. ۴-کلروفنل از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن شده و بعنوان یک ماده سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم، پوست، گلو، بینی، افزایش سرفه، خس خس سینه و مشکلات تنفسی می شود. تماس طولانی مدت سبب سردرد، خستگی، بی قراری، اثر برکبد و کلیه، ضعف عضلانی، تهوع و در نهایت اغماء و مرگ می شود (۴). تاکنون روشهای مختلفی برای حذف ۴-کلروفنل از آبهای آشامیدنی و فاضلابها بکار رفته اند. برخی از این روشها عبارتند از: جذب سطحی (۵،۶)، اکسیداسیون

الکتروشیمیایی (۷)، تخریب سونوشیمیایی (۸)، استفاده از فتوکاتالیستها (۹)، اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون مرطوب و تصفیه بیولوژیکی که در اکثر موارد بی اثر بوده و یا مواد را از فازی به فاز دیگر منتقل کرده است. یکی از روشهایی که در سالهای اخیر مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته است، استفاده از مواد نانویی در روشهای تصفیه آب است (۱۰). گرافن، ماده ای جدید با کامل ترین ساختار بلوری است که دریچه تازه ای را در نانوتکنولوژی گشوده است در واقع گرافن به نوارهای بسیار نازکی از تک لایه های گرافیت (دوبعدی) گفته می شود. گرافن به دلیل داشتن ویژگی های عالی مکانیکی، الکتریکی، اپتیکی، مساحت سطحی بسیار بالا، امکان کنترل تمام این ویژگی ها از طریق عامل دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار دارد (۱۱). از مزیت های گرافن در تصفیه محیط های آبی انتخاب پذیری بهتر، جذب سریع تر و تولید ساده و ارزان آن با اکسیداسیون است که امکان تولید در سطح انبوه را فراهم آورده و همچنین عملکرد بهتر این ماده نسبت به موادی همچون نانوتیوب کربنی، کربن فعال است (۱۲،۱۳). خصوصیات ذکر شده جهت گرافن باعث کاربرد آن در کارهای الکترونیکی و صنایع مختلف شده که محققین در سالهای اخیر به استفاده از آن بعنوان جاذب آلودگی های آب روی آورده اند. استفاده از اکسید گرافن در تصفیه فاضلاب های حاوی فلزات سنگین نیز نتایج رضایت بخشی را داشته است به عنوان مثال در مطالعه ای توسط Ramaprabhu S و همکارانش در سال ۲۰۱۱ آرسنیک معدنی باظرفیت های ۲،۳،۵ و سدیم بوسیله گرافن سنتز و اصلاح شده به روش hammer از آب دریا حذف گردید (۱۲). در مطالعه دیگری Reny و همکارانش در سال ۲۰۱۰ بر روی



شده ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد. pH توسط، pH متر (CORNING 120) ساخت کشور انگلستان اندازه گیری شد. ترکیب ۴-کلروفنل مطابق با روش استاندارد متد (استاندارد DR/5000) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر ساخت شرکت Hatch آلمان در طول موج ۵۰۰ نانومتر بر اساس رنگ سنجی با آمینو آنتی پیرین اندازه گیری شد (۱۶). برای ساخت گرانول های نانوپودر اکسید گرافن با سیلیکات سدیم ابتدا مخلوط آب و نانو پودر اکسید گرافن را تهیه شده و سپس مقداری سیلیکات سدیم به آن اضافه می شود تا به غلظت ۲۰٪ وزنی برسد. برای این کار ۲/۵ گرم نانو پودر اکسید گرافن را در ۲۵۰ میلی لیتر آب اضافه کرده در زیر همزن مکانیکی با قدرت ۱۲۰۰ rpm بعد از گذشت دوساعت و دیسپرس شدن کامل نانو پودر گرافن در آب سیلیکات سدیم را اضافه کرده تا به حجم یک لیتر برسد و سپس به آن اسید کلریدریک اضافه کرده تا گرانول ها تشکیل گردد. مشخصات مورفولوژیکی و همچنین ساختار کریستالی جاذب اکسید گرافن سنتز شده با استفاده از روش های پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) X-Ray Diffraction) و تصویر میکروسکوپ پراش الکترونیکی (SEM) Scanning Electronic Microscope) تعیین شد (۲۰-۱۷). تعداد ۵۷ نمونه مورد بررسی در این تحقیق بر اساس تعداد پارامترهای مورد بررسی و محدوده آنها با استفاده از روش تغییرات یک عامل در زمان و سه بار تکرار آزمایشها تعیین شد که برای تعیین تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب، زمان های ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه، تاثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر میزان کارایی حذف توسط جاذبها، غلظت های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۱، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفنل،

جذب نیکل از فاضلاب با استفاده از اکسید گرافن اقدام نمود (۵)، همچنین Yang T و همکارانش در سال ۲۰۱۰ حذف مس دوظرفیتی را توسط اکسید گرافن شده را مورد مطالعه قرار داد (۱۳)، در مطالعه‌ی Deng X و همکارانش در ۲۰۱۰ مشخص گردید که جذب سرب با ظرفیت ۲ و کادمیم با ظرفیت ۲ بر روی اکسید گرافن آماده شده به روش الکترولیز با پتاسیم در حد بالایی امکان پذیر بوده است (۱۴). Zhang K و همکارانش در سال ۲۰۱۰ حذف آرسنات توسط اکسید گرافن شده را آزمودند و دریافتند که اکسید گرافن به عنوان یک جاذب خوب بمنظور حذف آلایندة مذکور می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (۱۵). لذا هدف این تحقیق ساخت گرانول سازی ذرات نانو اکسید گرافن با استفاده از سیلیکات سدیم با حفظ ساختار نانویی آن بوده و شناسایی مشخصات جاذب و استفاده از آن در حذف ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی می‌باشد. همچنین بررسی متغیرهای تاثیر گذار بر حذف ۴-کلروفنل با استفاده از جاذب اکسید گرافن از قبیل: pH، غلظت اولیه آلایندة، مقدار جاذب و زمان به روش تغییر یک عامل در زمان و در انتها بررسی ایزوترم‌های جذب (روش لانگمویر و فروندلیچ) می‌باشد.

روش بررسی

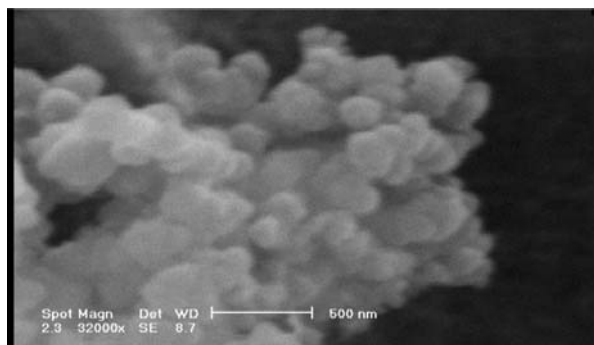
این مطالعه بخشی از نتایج پایان نامه با عنوان " تعیین مقدار حذف ۴-کلروفنل از محلول های آبی بوسیله نانوپودر اکسید گرافن به روش جذب پیوسته با بستر ثابت" در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط است که به صورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی، در راکتور بسته بر روی فاضلاب سنتتیک انجام شد. تمامی ترکیبات شیمیایی استفاده



بنابراین $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ یک خط راست خواهد بود که شیب آن معادل با $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدا آن با $\log k$ برابر است. ایزوترم فروندلیچ برای درک جذب یون های فلزی روی سطح ناهمگن با جذب سطحی چند لایه ای و اینکه مقدار آلاینده جذب شده روی سطح بطور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می شود، بکار می رود (۱۴، ۲۹، ۳۵، ۳۶).

یافته ها

مشخصات مورفولوژیکی با آزمایش SEM که در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گرفت. تصاویر با استفاده از دستگاه Philips XI30 ساخت شرکت Philips کشور هلند با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر گرفته شد. بر اساس شکل ۱ جذب سنتز شده دارای خاصیت نانویی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد که قابل مشاهده است.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از جاذب نانو اکسید گرافن در ترکیب با سیلیکات سدیم

مشخصات ساختار بسترهای ساخته شده با استفاده نانو پودر اکسید گرافن مخلوط با سیلیکات سدیم با استفاده از روش های XRD تعیین گردید، که آزمایش XRD در آزمایشگاه پراش پرتو X

تاثیر pH بر فرایند جذب با انجام آزمایشات در دامنه pH ۴، ۶، ۷، ۸ و ۹ و به منظور بررسی تاثیر مقدار جاذب گرافن بر میزان کارایی حذف ۴-کلروفنل، مقادیر ۲، ۴، ۶ و ۸ گرم از گرانول های گرافن در آزمایشات استفاده شد. اطلاعات طرح از طریق نمونه برداری و آنالیزهای آزمایشگاهی استاندارد گردآوری شد و در نتیجه از اعتبار کافی برخوردار می باشد. در نهایت نتایج بدست آمده بر اساس دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد که مقادیر آن ها به صورت جداول و نمودار با استفاده از نرم افزار Excel نشان داده شد. در ایزوترم جذب لانگمویر ضریب همبستگی (R^2) از رسم میزان C_e و نسبت C_e/q_e بدست می آید پارامترهای بکار رفته جهت رسم نمودارهای که معادلات ایزوترم لانگمویر هستند به صورت زیر می باشند:

معادله ۱:	$q = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$
-----------	---

C_e : غلظت تعادلی آلاینده در محلول بعد از جذب (mg/L)، q_e : میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g)
 Q_{max} : ظرفیت جذب (mg/g)، b : ثابت تعادل (انرژی جذب) می باشد، در این معادله $1/q_{max}$ معادل شیب خط رگرسیون نمودار $1/b * q_{max}$ فاصله از مبدا در محور عرض ها است. در ایزوترم جذب فروندلیچ نیز ضریب همبستگی از رسم نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ بدست می آید در این رابطه q_e مقدار ماده جذب سطحی شده بر حسب mg/g و C_e غلظت جذب شونده در محلول در لحظه تعادل و $\frac{1}{n}$ و k ثابت های فروندلیچ هستند که به ترتیب میزان شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب سطحی می باشند. فرم خطی معادله لگاریتمی مدل فروندلیچ به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله ۲:}$$



خنثی افزایش پیدا کرده بطوریکه در $\text{pH}=7$ بیشترین میزان حذف $47/5\%$ را دارا می‌باشد. کارایی حذف 4 -کلروفنل در $9 = \text{pH}$ کاهش چشم‌گیری داشته و به $14/5\%$ رسیده‌است.

تاثیر مقادیر مختلف جاذب برای فرایند جذب با مقادیر 20 ، 40 ، 60 و 80 درصد وزنی از جاذب در $\text{pH}=7$ و زمان ماند 3 دقیقه انجام گرفت. کارایی جذب 4 -کلروفنل روی جاذب اکسید گرافن با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد چنانچه در 8 گرم بر لیتر به ماکزیمم کارایی خود رسیده، با افزایش مقدار جاذب، سایت‌های در دسترس افزایش پیدا می‌کند و تعداد مولکول‌های 4 -کلروفنل جذب شده نیز افزایش می‌یابد (26). تاثیر مقادیر مختلف 4 -کلروفنل برای فرایند جذب با مقادیر 5 ، 10 ، 15 ، 20 و 25 میلی گرم بر لیتر در $\text{pH}=7$ و زمان ماند 3 دقیقه و مقدار جاذب 20% وزنی انجام گرفت.

شکل 3 نشان می‌دهد زمانی که غلظت 4 -کلروفنل از 5 به 25 می‌رسد با ثابت بودن سایر شرایط (مقدار جاذب، pH و زمان تماس بهینه) درصد حذف کاهش می‌یابد.

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 (27). ایزوترم جذب، تعیین مقدار ماده حل‌شده جذب شده در واحد جرم جاذب بعنوان تابعی از غلظت باقیمانده ماده حل‌شده در حال تعادل در دمای ثابت است. بنابراین ایزوترم جذب برای تعیین ظرفیت تئوریک جذب یک آلاینده مشخص بکار می‌رود (28).

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-

دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گرفت. در نمودار XRD زاویه تابش و بازتابش در روی محور افقی و شدت تابش در روی محور عمودی ثبت شده است. با توجه به مقایسه متفاوت 2θ (در محدوده 10 تا 80) دستگاه پیک‌های مختلفی را ارائه داده است این پیک‌ها با پیک‌های کارت‌های استاندارد که با شماره‌های مختلفی طبقه‌بندی شده‌اند، معمولاً بلندترین پیک در الگوی پراش اشعه ایکس ترکیبات مزوپروس مهم‌ترین پیک ترکیب بوده و از روی الگوی پراش اشعه ایکس مواد نانو پروس می‌توان به ساختمان آنها پی برد. بیشترین پیک‌ها مربوط به ترکیب سیلیکات، کربن، اکسیژن و کلرفنل می‌باشد.

برای تعیین تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب، در زمانهای 3 ، 5 ، 10 ، 20 و 30 دقیقه فرایند جذب انجام شد. تمامی آزمایشات در دمای محیط ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) انجام گرفته است.

با توجه به (شکل 2) مشخص گردید جذب 4 -کلروفنل در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان مقدار جذب و شیب نمودار کاهش می‌یابد. بطوریکه در زمان 3 دقیقه بیشترین کارایی را داشته و میزان حذف به $57/5\%$ درصد می‌رسد. در تصفیه آب و فاضلاب، pH معمولاً یکی از فاکتورهای موثر بر فرایند حذف آلاینده‌ها است. در این مطالعه برای غربالگری و انتخاب pH بهینه، آزمایش‌هایی در دامنه pH 4 تا 9 انجام گرفت و سایر شرایط از جمله زمان تماس و مقدار جاذب و آلاینده ثابت بودند. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک نیم نرمال و هیدروکسید سدیم $0/5$ نرمال استفاده شد.

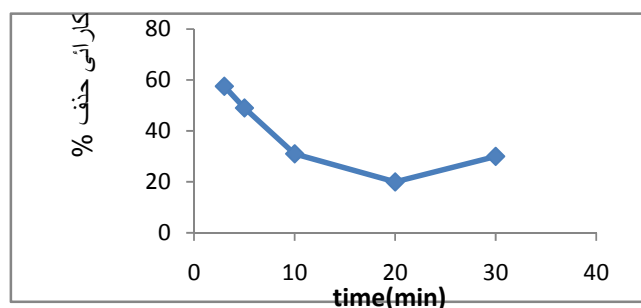
کارایی حذف 4 -کلروفنل با استفاده از جاذب اکسید گرافن در $\text{pH}=4$ حدود $14/15\%$ درصد بوده که کمترین مقدار خود است و در pH 6 به $34/7\%$ رسیده است. سپس در محدوده pH



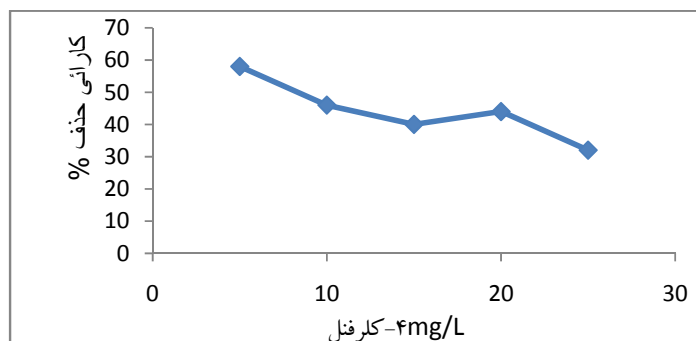
قرار می گیرند تا سیستم به شرایط تعادل برسد و در آن شرایط غلظت ماده مورد نظر آنالیز شده و بر اساس آن مشخصات نقاط ایزوترم حاصل می شود.

در نهایت با رسم بهترین منحنی که از این نقاط عبور می نمایند به عنوان منحنی ایزوترم جذب مورد استفاده قرار می گیرند (۳۳). علاوه بر این مدل خطی شده ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

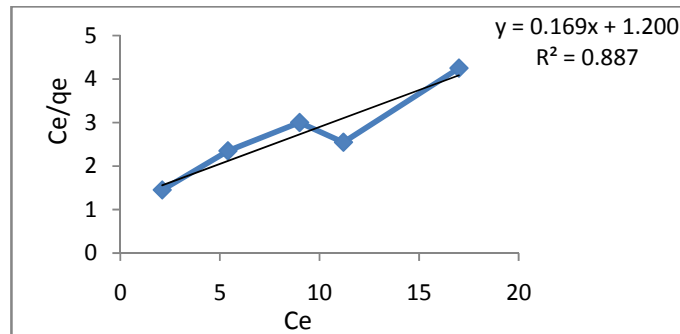
است (۲۹). برای همین در این تحقیق از مدل های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل های ایزوترم حاکم بر جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده گردید که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده حذف شونده بین ماده جاذب و محلول می باشد (۲۹-۳۲). ایزوترم جذب سطحی در یک سیستم ناپیوسته می باشد که در آن نمونه هایی با غلظت هایی مشخص از ماده مورد نظر با مقادیر ثابتی از گرانول های اکسید گرافن به مدت زمان کافی در تماس



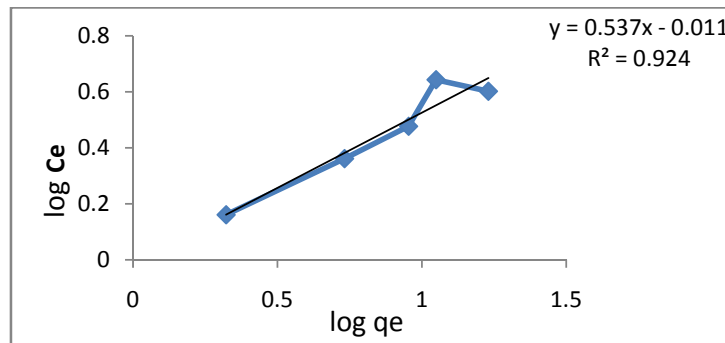
شکل ۲. نمودار اثر زمان تماس بر میزان جذب ۴-کلروفنل بر حسب کارایی حذف (مقدار جاذب: ۲ گرم / ۲۰٪ وزنی، غلظت ۴-کلروفنل = ۲۰ mg/L، زمان: متغیر، pH=۷)



شکل ۳: تاثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل در فرآیند جذب بوسیله جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (مقدار جاذب: ۲۰٪ وزنی، زمان: ۳ دقیقه، pH=۷)



شکل ۴- مدل خطی شده ایزوترم لانگمویر برای جذب ۴- کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (دما ۳۰ درجه سانتی گراد)



شکل ۵: مدل خطی شده ایزوترم فروندلیچ برای جذب ۴- کلروفنل بر روی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (دما ۳۰ درجه سانتی گراد)

بحث و نتیجه گیری

Houng Huang Z در ۲۰۱۱ با مطالعه جذب یون‌های سرب

روی اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده دریافتند که ۸۵٪ جذب در همان ۵ دقیقه اول رخ می‌دهد (۲۳).

در مطالعه جذب کلروفنل و ۴- کلروفنل روی زئولیت اصلاح شده توسط Ays,e Kuleyin در سال ۲۰۰۷ جذب حداکثر در ۳۰ دقیقه اول رخ داده است (۲۴).

با افزایش pH کارایی حذف کاهش چشم‌گیری می‌یابد. علت این کاهش یونیزاسیون جاذب و جذب شونده می‌باشد که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می‌گردد. افزایش pH محلول باعث افزایش کلروفنل با بار منفی و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی جاذب می‌شود و در نتیجه دافعه بین

در زمان ۳ دقیقه بیشترین کارایی با میزان حذف به ۵۷/۵ درصد می‌رسد. این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت ۴- کلروفنل محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. چون در مراحل اولیه جذب مکان‌های خالی زیادی در دسترس است و با گذشت زمان این مکان‌ها توسط مولکول‌های ۴- کلروفنل اشغال می‌شوند. پس از گذشت ۲۰ دقیقه ثابت می‌ماند. در این زمان مقدار ۴- کلروفنل جذب شده با مقدار واجذب شده در حال تعادل قرار دارد. مدت زمان کم جهت 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.



توضیح همگون سایت های جذب بر روی سطح جاذب اکسید گرافن باشد، چون ایزوترم لانگمویر سطح جاذب را به صورت همگن فرض می کند (۳۴).

با توجه با اینکه ایزوترم لانگمویر جذب شیمیایی ماده بر روی جاذب را نشان می دهد می توان گفت که جذب هم به صورت فیزیکی و هم شیمیایی و البته بیشتر به صورت فیزیکی می باشد (۲۷).

بر اساس شکل ۶ مقدار ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیچ R^2 برای جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر 0.924 است که نشان دهنده تناسب خوب مدل فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل بوسیله جاذب اکسید گرافن است. مقادیر ضریب دو مدل لانگمویر و فروندلیچ بهم نزدیک می باشند. در مطالعه-ی Ramaprabhu و همکارانش در ۲۰۱۱، آرسنیک معدنی 2.35 و سدیم بوسیله اکسید گرافن از آب دریا حذف گردید. که جذب آرسنیک ۳ از ایزوترم لانگمویر پیروی می کند و آرسنیک ۵ و سدیم از مدل فروندلیچ پیروی می کنند (۱۲).

نتایج مطالعات Houg Huang در ۲۰۱۱ جهت حذف یون های سرب و رن جهت حذف نیکل از فاضلاب روی اکسید گرافن نیز با مدل لانگمویر مطابقت داشت (۲۳، ۵).

پس از تعیین مشخصات گرانول های اکسید گرافن به عنوان جاذب جهت حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک حاوی ۴-کلروفنل بکار گرفته شد. اکسید گرافن در زمان ۳ دقیقه و $pH=7$ و مقدار ۲ گرم بر لیتر جاذب توانست ۵ میلی گرم بر لیتر ۴-کلروفنل را تا 60% حذف نماید.

مدل ایزوترم جذب فروندلیچ جذب ۴-کلروفنل توسط گرانول های نانو اکسید گرافن را بخوبی توصیف می نماید. بنابراین این

جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می دهد. علاوه بر این حلالیت ۴-کلروفنل در pH های بالا افزایش می یابد در نتیجه جذب کاهش می یابد. Zhang K. سال ۲۰۱۰ در حذف آرسنات از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب Go/Fe که در محدوده $pH=4-9$ انجام شد اظهار داشتند که با افزایش pH به بالاتر از ۸، میزان کارایی حذف کاهش پیدا کرده است (۱۵).

در مطالعه ی جذب یون های سرب روی اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده توسط Houg Huang و همکارانش در ۲۰۱۱ با pH های پایین، میزان جذب کم بوده و در محدوده خنثی بیشترین جذب یون های سرب روی اکسید گرافن روی داده است (۲۳) و نتایج حاصل از این مطالعات نیز یافته های این تحقیق را تایید می نمایند.

بیشترین درصد حذف ۴-کلروفنل در مقادیر بهینه $pH=7$ و زمان تماس ۳ دقیقه و مقدار جاذب 20% وزنی، برابر ۵۸ درصد می باشد. بتدریج با افزایش غلظت ۴-کلروفنل به ۲۵ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف تا ۳۲ درصد کاهش می یابد. علت آن کاهش سطوح فعال برای انجام عمل جذب است. همچنین محدودیت اندازه منافذ و دفع الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت جذب شده کاهش درصد جذب را می افزاید. نتایج تحقیق Houg Huang در ۲۰۱۱ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب میزان کارایی حذف توسط گرافن کم شده و در غلظت های پایین دسترسی به سایت های جذب بیشتر است (۲۳).

مقدار ضریب همبستگی R^2 برای جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر 0.887 بود (شکل ۴). نتایج نشان دهنده مدل تک لایه ای لانگمویر برای جذب ۴-کلروفنل بوسیله جاذب اکسید گرافن است. این انطباق ممکن است به دلیل



تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج پایان نامه با عنوان " تعیین مقدار حذف ۴-کلرفنل از محلول های آبی بوسیله نانوپودر اکسیدگرافن به روش جذب پیوسته با بستر ثابت" در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به راهنمایی دکتر اکبر اسلامی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی می باشد. از زحمات خانم مهندس میرشفیعیان و دکتر احسان آقایانی کارشناسان آزمایشگاه شیمی محیط گروه مهندسی بهداشت محیط تشکر و قدردانی می گردد.

جاذب می تواند با زمان تماس ۳ دقیقه ۴-کلرفنل را از محیط های آبی حذف نماید. pH بر میزان حذف ۴-کلرفنل توسط این جاذب موثر بوده و در محدوده $pH = 7$ بیشترین جذب حاصل شده است.

نکته بسیار مهم در این رابطه مواد اولیه ارزان و در دسترس و سنتز ساده ی گرانول های اکسید گرافن با سیلیکات سدیم است که آن را با عنوان جاذب مناسبی جهت حذف یا کاهش آلاینده ها از محیط آبی با راندمان بالا معرفی می نماید.

References

- 1-Al-Rasheed RA, editor. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. 4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah 2005; <http://www.swcc.gov>.
- 2-Law. Paragraph (c) of Article (104) of the Fourth Economic, Social and Cultural Islamic Republic of Iran. Approved October 1383, available from: <Http://law.moe.org.ir> or <Http://fao.iut.ac.ir>. Accessed Nov. 20, 2011.
- 3-Sawyer CN, McCarty P L, Parkin G E. Chemistry for Environmental Engineering. 4nd ed. New Delhi.Tata: McGraw-Hill 2000;234-47.
- 4-WHO. International Program on Chemical, Environmental Health Criteria Chlorophenol Other Than Pentachlorophenol.Geneva.1987-1989.
- 5-Ren Y, Yan N, Wen Q, Fan Z, Wei T, Zhang M, et al. Graphene/ δ -MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. Chemical Engineering Journal 2011; 175):1-7.
- 6-Danis T, Albanis T, Petrakis D, Pomonis P. Removal of Chlorinated Phenols from Aqueous Solutions by Adsorption on Alumina Pillared Clays and Mesoporous Alumina Aluminum Phosphates. Water Research 1998; 32(2): 295-302.
- 7-Can Izares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo Ma, Sacez C. Electrochemical Oxidation of Phenolic Wastes With Boron-Doped Diamond Anodes. Water Research 2005; 39(3): 2687-2703.
- 8-Hamdaoui O, Naffrechoux E. Sonochemical and photSonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. Ultrasonicsonochemistry 2008; 15(2): 981-987.



- 9-Satuf ML, Brandi RJ, Cassano AE, Alfano OM. Scaling-Up of Slurry Reactors for the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. *Catalysis Today* 2007; 129(2): 110-117.
- 10-Sheela T, Arthoba Nayaka Y, Viswanatha R, Basavanna S, Venkatesha T. Thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology* 2012; 217(3): 163–170.
- 11-Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology* 2009; 4(4):217-24.
- 12-Ramaprabhu S, Mishra A. Functionalized Graphene Sheets for Arsenic Removal and Desalination of Sea Water. *Desalination* 2001; 282:39-45.
- 13-Yang S-T, Chang Y, Wang H, Liu G, Chen S, Wang Y, et al. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 351(1):122-7.
- 14-Deng X, Lu L, Li H, Luo F. The Adsorption Properties of Pb (II) and Cd (II) on Functionalized Graphene Prepared by Electrolysis Method, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 183(3): 923-930.
- 15-Zhang K, Dwivedi V, Chi C, Wu J. Graphene Oxide/Ferric Hydroxide Composites for Efficient Arsenate Removal from Drinking Water. *Journal of Hazardous Materials* 2010;182(2): 162-168.
- 16-Aph A, Wef A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed, Washington Dc: McGraw Hill 1985; 252-5.
- 17-Rodd L. Catalytic Cracking of Polyethylene over Mesoporous Material 2001; 122(2):19-25. Accessed: [Http://www.chemistry.wustl.edu](http://www.chemistry.wustl.edu).
- 18-Zhou W. What Does Time Tell Us About Mesoporous Silicas, *Stud. Surf. Sci Catal*; 2000; 140: 525-535.
- 19-Karthikeyan G, Ilango S. Fluoride Sorption Using Moringa Indica-Based Activated Carbon. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng* 2007; 4(2):21-28.
- 20-Ashish Kumar Mishra, S. Ramaprabhu, Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water, *Desalination* 2011; 28(2):239–45.
- 21-Leilei Li, Lulu Fan, Min Sun, Huamin Qiu, Xiangjun Li, Huimin Duan, Chuannan L. Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan, *Colloids and Surfaces. Biointerfaces* 2013; 107(3): 76– 83.
- 22-Deng J, Zhang X, Zeng G, Gong J, Niu Q, Liang J. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 2013; 226(2):189–200.



- 23-Houg Huang Z, Zhang X, Lv W, Wang M, Yang Q-H, Kang F. Adsorption of Lead(Ii)Ions from Aqueous Solution on Low Temperature Exfoliated Graphene Nanosheets. *Langmuir* 2011; 27(3): 7558-7562.
- 24-Kuleyin A, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 144(2): 307–315.
- 25-Jahangiry Rad M. Reactive blue dye removal by carbon nanotubes-Nitrate and fluoride removal by functionalized nanomaterial. [submitte for MS.c degree] Tehran University of Medical Sciences 1389; (In Persian).
- 26-Kashif N, Ouyang F. Parameters Effect on Heterogeneous Photocatalysed Defradation of Phenol in Aqueous Dispersion of Tio₂. *Journal of Environmental Sciences* 2009; 21(4): 527-33.
- 27-Khatirvelu S, Louis D. UV Protection Finishing of Textiles Using Zno Nanoparticles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 2009; 34(2):267-273.
- 28-AWWA. Water Quality and Treatment: Handbook of Community Water Supplies. 4^{en} ed. American Water Works Association: Technical Edited by Potius FW 1990;613-781.
- 29-Cruz CCV, da Costa ACA, Henriques CA, Luna AS. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead Sargassum sp. biomass. *Bioresource Technology* 2004; 91(3):249-57.
- 30-Hameed B, Ahmad A, Aziz N. Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash. *Chemical Engineering Journal* 2007; 133(13): 195-203.
- 31-Eckenfelder W. *Industrial Water Pollution Control*. 3 ed. The University of Michigan: McGraw Hill 2000; 276-280.
- 32-Song X, Cheng X, Yang X, Li D, Linghu R. Correlation between the Bond Dissociation energies and Impact Sensitivities in Nitramine and Polynitro Benzoate Molecules with Polynitro Alkyl Groupings. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 150(2): 317-321.
- 33-Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Techbanoglous G. *Water Treatment: Principal and Design*. 2^{en} ed. John Wiley & Sons, Inc 2005; 1249-1260.
- 34-Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918; 40(9):1361-403.
- 35-Langmuir I. the constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *Journal of the American Chemical Society* 1916; 38(11):2221-95.



Removal of 4-chlorophenol from synthetic wastewater by the granulated graphene oxide nano particles

Eslami A (Ph.D)¹, Moheb A (Ph.D)², Mehralian M (MS.c)³, Khashij M (MS.c)⁴

1. Associate Professor, Department of Environmental Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.

2. Professor, Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

3. Corresponding Author: MS.c student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.

4. MS.c student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.

Abstract

Introduction: 4-chlorophenols one of the most common pollutants in wastewater is generated from the chemical and petrochemical industries. It is due to the presence of chloride and benzene ring is resistant to biodegradation. In this study, the use of granulated graphene oxide nano particles as an adsorbent nanostructure with better properties than other adsorbents for Removal of 4- chlorophenol from aqueous solution were investigated

Methods: This research was implemented during the year 2013-2014 where the Granules of Graphene oxide nanoparticles were prepared using sodium silicate and X-ray diffraction techniques and electron microscope were used to identify the morphology and structure of the adsorbent of. Parameters affecting the adsorption process such as initial concentration of 4-chlorophenol(5,10,15,20,25,30mg/L), amount of adsorbent(20,40,60,80% by weight), contact time (3,5,10,20,30 min) and pH(4,6,7,8,9) were investigated by changing one factor at a time. Finally, the data fitness with Langmuir and Freundlich isotherms were showed.

Results: Adsorption process reached to equilibrium after 20 minutes. 2 g/L of graphene oxide granules at 3 minutes and 7 = pH could remove 5 mg/L 4-chlorophenol up to 58%. Freundlich isotherm have describing adsorption process and $R^2 = 0.92$.

Conclusion: Adsorbed process by the granules of Graphene oxide nanoparticles is low-cost high-efficiency and it could used to reduce and eliminate environmental pollutants particularly aqueous solutions.

Keywords: Graphene oxide, nanostructure, 4-chlorophenol, absorption, sodium silicate