حذف ۴-کلرفنل 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، مرکزتحقیقات کنترل عوامل زیان آورمحیط 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

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

چکیده

مقدمه : ۴-کلروفنل یکی از آلاینده‌های رایج در فاضلاب تولیدی از صنایع شیمیائی و پتروشیمی می‌باشد. 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 جاذب‌ها جهت حذف۴-کلروفنل از محیط آبی مورد بررسی قرارگرفت.

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 روش‌های پراش سنجی پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ پراش الکترونیکی استفاده شد. متغیرهای موثر بر فرایند جذب از جمله غلظت اولیه ۴-کلرو فنل(۵ ،۱۰ ،۱۵ ، ۲۰ و۲۵ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب(۲۰ ، ۴۰ ، ۶۰ و ۸۰ درصد وزنی) ،زمان تماس(۳، ۵، ۱۰، ۲۰و ۳۰دقیقه) وpH ۴ تا ۹ به روش تغییر یک عامل در زمان بررسی گردید. در انتها داده‌ها با ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داده شد.

یافته ها: فرایند جذب در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل رسید. مقدار۲گرم برلیتر گرانول اکسید گرافن در زمان ۳ دقیقه وpH=۷ توانست ۵ میلی گرم برلیتر ۴-کلروفنل را تا۵۸٪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 می‌باشد و می‌توان از آن درکاهش و از بین بردن آلاینده‌های محیطی و بویژه محیط های آبی استفاده نمود.

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

Archive of SID

www.SID.ir

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 می‌شوند. 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 درآب و مشکلات بهداشتی مورد توجه است(۳). ۴-کلروفنل در مقیاس وسیع در پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره‌کش و علف کش، تولید رنگ‌های صنعتی،صنایع دارویی، صنایع تولید کننده عوامل ضدمیکروبی محیط، تولید ترکیباتی نظیر: ۲-بنزیل-۴-کلروفنل2-bezyl-4-chlorophenol واستوفنرتیدین Acetophenrtidinوحفاظت 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 می‌شود. تماس طولانی مدت سبب سردرد، خستگی، بی‌قراری، اثر برکبد وکلیه، ضعف عضلانی، تهوع و درنهایت اغماء و مرگ می‌شود(۴). تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف ۴-کلروفنل از آب‌های آشامیدنی و فاضلاب‌ها بکار رفته‌اند. 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 بی‌اثر بوده و یا مواد را از فازی به فاز دیگر منتقل کرده است. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه محققان قرارگرفته‌است، استفاده از مواد نانویی در روش‌های تصفیه آب است(۱۰). گرافن، ماده ای جدید با کامل‌ترین ساختار بلوری است که دریچه تازه‌ای را در نانوتکنولوژی 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 عامل‌دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار دارد(۱۱). از مزیت‌های گرافن در تصفیه محیط‌های آبی انتخاب پذیری بهتر، جذب سریع‌تر و تولید ساده وارزان 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 آلودگی‌های آب روی آورده اند. استفاده از اکسید گرافن در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین نیز نتایج رضایت بخشی را داشته است به‌عنوان مثال درمطالعه‌ای توسط Ramaprabhu S و همکارانش در سال ۲۰۱۱ آرسنیک معدنی باظرفیت های ۲،۳،۵ و سدیم بوسیله گرافن سنتز واصلاح شده به روش hammer از آب دریا حذف گردید(۱۲). در مطالعه دیگری Reny و همکارانش در سال۲۰۱۰ بر روی

Archive of SID

www.SID.ir

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 قرا داد(۱۳)، در مطالعه‌ی Deng X و همکارانش در ۲۰۱۰ مشخص گردید که جذب سرب با ظرفیت۲ و کادمیم باظرفیت۲بر 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 آلاینده مذکور می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد(۱۵). لذا هدف این تحقیق ساخت گرانول سازی ذرات نانو اکسید گرافن بااستفاده از سیلیکات سدیم با حفظ ساختار نانویی آن بوده و شناسایی مشخصات جاذب و استفاده از آن درحذف 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 آلاینده، 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-کلرفنل از محلول های آبی بوسیله نانوپودر اکسیدگرافن به روش جذب پیوسته با بسترثابت" 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 شده ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشند. pH توسط، pH متر (CORNING 120) ساخت کشور انگلستان اندازه گیری شد. ترکیب ۴-کلروفنل مطابق با روش استاندارد متد (استاندارد D۵۵۳۰) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR/5000 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 نانوپودراکسید 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 روش‌های پراش سنجی پرتو ایکسXRD(X-Ray Diffraction) و تصویر میکروسکوپ پراش الکترونیکی SEM(Scanning Electronic Microscope) تعیین شد(۲۰- ۱۷). تعداد ۵۷ نمونه مورد بررسی دراین 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 که برای تعیین تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب،زمان های ۳، ۵، ۱۰، ۲۰و 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 و۳۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفنل،

Archive of SID

www.SID.ir

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 و۸ 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 می‌باشد. در نهایت نتایج بدست آمده براساس 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. درایزوترم جذب لانگمویر ضریب همبستگی(R^2) از رسم میزان ce و نسبت ce/qe بدست می‌آید پارامترهای بکار رفته جهت رسم نمودارهای که معادلات ایزوترم لانگمویر هستند به صورت زیر می باشند:

معادله ۱: $\frac{C}{q}$

ce: غلظت تعادلی آلاینده در محلول بعد از جذب(mg/L)، qe : میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب(mg/g)

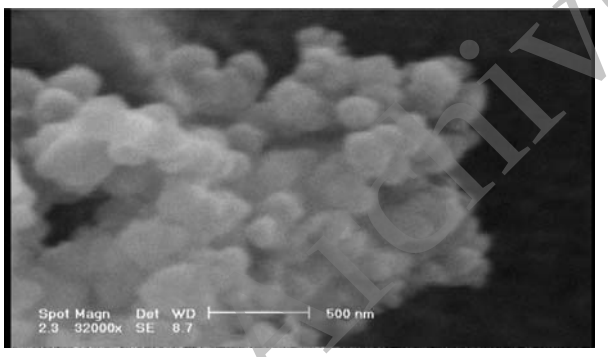
Qmax: ظرفیت جذب (mg/g) ، b: ثابت تعادل (انرژی جذب) می باشد، در این معادله 1/qmax معادل شیب خط رگرسیون نمودار و1/b *qmax فاصله از مبدا در محور عرض‌ها است. درایزوترم جذب فروندلیچ نیز ضریب همبستگی از رسم نمودار log ce در برابر logqe بدست می‌آید در این رابطهqe مقدار ماده جذب سطحی شده برحسب mg/g وCe غلظت جذب شونده در محلول در لحظه تعادل و $\frac{1}{n}$ وk ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب میزان شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب سطحی می‌باشند. فرم خطی معادله لگاریتمی مدل فروندلیچ به صورت زیراست:

معادله ۲ : $\log qe = \log k + \frac{1}{n}\log Ce$

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

یافته ها

مشخصات مورفولوژیکی با آزمایش SEM که دردانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گرفت. تصاویر با استفاده از دستگاه PhilipsXI30 ساخت شرکت Philips کشور هلند با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومترگرفته شد. بر اساس شکل ۱ جاذب سنتز شده دارای خاصیت نانویی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد که قابل مشاهده است.



شکل۱.تصاویر میکروسکوپ الکترونی از جاذب نانو اکسیدگرافن در ترکیب با سیلیکات سدیم

مشخصات ساختار بسترهای ساخته شده با استفاده نانوپودراکسید گرافن مخلوط با سیلیکات سدیم با استفاده از روش‌های XRD تعیین گردید، که آزمایشXRD درآزمایشگاه پراش پرتو X

Archive of SID
www.SID.ir

دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گرفت. در نمودار XRD زاویه تابش و بازتابش در روی محور افقی وشدت تابش در روی محور عمودی ثبت شده است. با توجه به مقایر متفاوت2θ (در محدوده ۱۰ تا ۸۰) دستگاه پیک های مختلفی را ارائه داده است این پیک‌ها با پیک‌های کارت‌ها ی استاندارد که با شماره های مختلفی طبقه بندی شده‌اند، معمولا 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 پیک ها مربوط به ترکیب سیلیکات،کربن، اکسیژن و کلرفنل می باشد.

برای تعیین تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب، در زمانهای ۳، ۵، ۱۰، ۲۰و ۳۰ دقیقه فرایند جذب انجام شد. تمامی آزمایشات در دمای محیط ($۲۵ \pm ۲^{\circ}C$)انجام گرفته است.

با توجه به(شکل۲) مشخص گردید جذب۴-کلروفنل در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان مقدار جذب و شیب نمودار کاهش می‌یابد. بطوریکه در زمان ۳ دقیقه بیشترین کارایی را داشته و میزان حذف به ۵۷/۵ درصد می‌رسد.

در تصفیه آب و فاضلاب، pH معمولا یکی از فاکتورهای موثر بر فرایند حذف آلاینده‌ها است. در این مطالعه برای غربالگری وانتخاب pH بهینه، آزمایش‌هایی در دامنه pH ۴ تا ۹ انجام گرفت وسایر 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.

کارایی حذف ۴-کلروفنل با استفاده از جاذب اکسید گرافن در۴pH= حدود ۱۴/۱۵ درصد بوده که کمترین مقدار خود است ودر pH ۶ به ۳۴/۷٪ رسیده است. سپس در محدوده pH خنثی افزایش پیدا کرده بطوریکه در pH=۷ بیشترین میزان حذف ۴۷/۵٪ را دارا می‌باشد. کارایی حذف ۴-کلروفنل در ۹= pH کاهش چشم‌گیری داشته وبه ۱۴/۵٪ رسیده‌است.

تاثیر مقادیر مختلف جاذب برای فرایند جذب با مقادیر ۲۰ ، ۴۰ ، ۶۰ و ۸۰ درصد وزنی از جاذب درpH=7 وزمان ماند ۳ دقیقه انجام گرفت.کارایی جذب ۴-کلروفنل روی جاذب اکسید گرافن با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد چنانچه در ۸گرم بر لیتر به ماکزیمم کارایی خود رسیده، با افزایش مقدار جاذب، سایت‌های در دسترس افزایش پیدا می‌کند و تعداد مولکول‌های ۴-کلروفنل جذب شده نیز افزایش می‌یابد(۲۶).تاثیر مقادیر مختلف ۴-کلرفنل برای فرایند جذب با مقادیر۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم برلیتر در pH=۷ و زمان ماند ۳ دقیقه و مقدار جاذب ۲۰ ٪ وزنی انجام گرفت.

شکل۳ نشان می‌دهد زمانی که غلظت ۴-کلروفنل از ۵ به ۲۵ می‌رسد با ثابت بودن سایر شرایط (مقدار جاذب، pH و زمان تماس بهینه) درصد حذف کاهش می‌یابد.

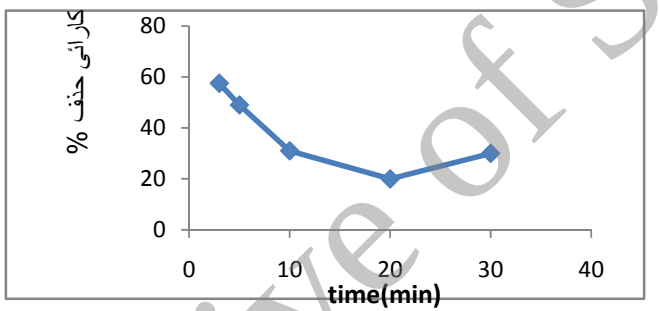
ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل وانفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند (۲۷). ایزوترم جذب، تعیین مقدار ماده حل شدنی جذب شده در واحد جرم جاذب بعنوان تابعی از غلظت باقیمانده ماده حل شده درحال تعادل در دمای ثابت است. بنابراین ایزوترم جذب برای تعیین ظرفیت تئوریکی جذب یک آلاینده مشخص بکار 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-

Archive of SID

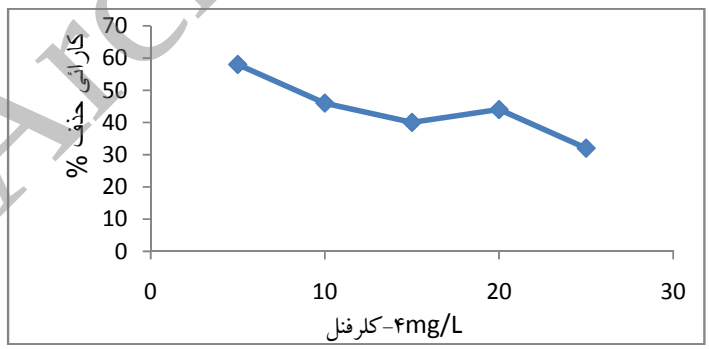
www.SID.ir

است(۲۹). برای همین در این تحقیق ازمدل‌های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل‌های ایزوترم حاکم بر جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده گردید که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده حذف شونده بین ماده جاذب و محلول می‌باشد(۳۲-۲۹). ایزوترم جذب سطحی دریک سیستم ناپیوسته می‌باشد که در آن نمونه‌هایی با غلظت‌هایی مشخص از ماده مورد نظر با مقادیر ثابتی ازگرانول های اکسید گرافن به مدت زمان کافی در تماس قرار می‌گیرند تا سیستم به شرایط تعادل برسد و در آن شرایط غلظت ماده مورد نظر آنالیز شده و بر اساس آن مشخصات نقاط ایزوترم حاصل می‌شود.

در نهایت با رسم بهترین منحنی که از این نقاط عبور می‌نمایند به عنوان منحنی ایزوترم جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند(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.

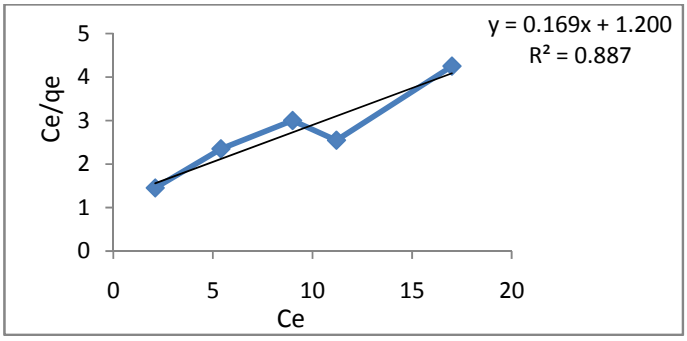


شکل۲. نمودار اثرزمان تماس برمیزان جذب ۴-کلرفنل برحسب کارایی حذف
(مقدارجاذب: ۲گرم(۲۰٪وزنی) ، غلظت ۴-کلروفنل=۲۰ mg/L، زمان :متغیر، pH= ۷)

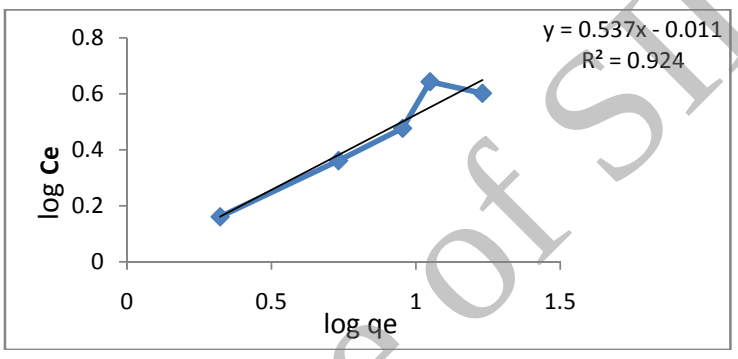


شکل ۳: تاثیر غلظت اولیه۴-کلروفنل در فرآیند جذب بوسیله جاذب نانو ساختار اکسید گرافن
(مقدارجاذب:۲۰٪ وزنی ، زمان: ۳دقیقه، pH=۷)

Archive of SID
www.SID.ir



شکل۴- مدل خطی شده ایزوترم لانگمویربرای جذب ۴-کلروفنل برروی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (دما ۳۰ درجه سانتی گراد)



شکل۵:مدل خطی شده ایزوترم فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل برروی جاذب نانو ساختار اکسید گرافن (دما ۳۰ درجه سانتی گراد)

بحث و نتیجه گیری

در زمان ۳ دقیقه بیشترین کارایی با میزان حذف به ۵۷/۵ درصد می‌رسد. این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت ۴-کلروفنل محلول وکاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. چون در مراحل اولیه جذب مکان‌های خالی زیادی در دسترس است و با گذشت زمان این مکان‌ها توسط مولکول‌های۴-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.

Houg Huang Z در۲۰۱۱ با مطالعه جذب یون‌های سرب روی اکسید گرافن واکسید 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 سال۲۰۰۷ 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

Archive of SID
www.SID.ir

جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می‌دهد. علاوه بر این حلالیت ۴-کلروفنل در pHهای بالا افزایش می‌یابد در نتیجه جذب کاهش می‌یابد.Zhang K سال۲۰۱۰ درحذف آرسنات از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب Go/Fe که در محدوده pH=۴-۹ انجام شد اظهار داشتند که با افزایش pH به بالاتر از ۸، میزان کارایی حذف کاهش پیدا کرده‌است (۱۵).

در مطالعه‌ی جذب یون‌های سرب روی اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده توسط Houg Huang و همکارانش در ۲۰۱۱ با pHهای پایین، میزان جذب کم بوده و در محدوده خنثی بیشترین جذب یون‌های سرب روی اکسید گرافن روی داده است(۲۳)ونتایج حاصل از این مطالعات نیز یافته‌های این تحقیق را تایید می‌نمایند.

بیشترین درصد حذف ۴-کلروفنل درمقادیر بهینهpH=۷ و زمان تماس ۳ دقیقه و مقدار جاذب ۲۰٪ وزنی، برابر ۵۸ درصد می‌باشد. بتدریج با افزایش غلظت ۴-کلروفنل به ۲۵میلی گرم بر لیترکارایی حذف تا ۳۲درصد کاهش می‌یابد. 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 می‌افزاید. نتایج تحقیق Houg Huang در۲۰۱۱ نشان دادکه با افزایش غلظت اولیه سرب میزان کارایی حذف توسط گرافن کم شده ودر غلظت‌های پایین دسترسی به سایت‌های جذب بیشتر است (۲۳).

مقدار ضریب همبستگی R^2 برای جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر۰/۸۸۷ بود (شکل ۴). نتایج نشان دهنده مدل تک لایه‌ای لانگمویر برای جذب ۴-کلروفنل بوسیله جاذب اکسید گرافن است. این انطباق ممکن است به دلیل توضیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جاذب اکسید گرافن باشد، چون ایزوترم لانگمویرسطح جاذب را به صورت همگن فرض می‌کند(۳۴) .

با توجه با اینکه ایزوترم لانگمویر 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).

بر اساس شکل ۶ مقدار ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیچ R^2 برای جذب ۴-کلروفنل توسط جاذب اکسید گرافن برابر۰/۹۲۴ 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 می‌باشند. در مطالعه-یRamaprabhu و همکارانش در۲۰۱۱، آرسنیک معدنی ۲،۳،۵ و سدیم بوسیله اکسید گرافن از آب دریا حذف گردید. که جذب آرسنیک۳ از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و آرسنیک ۵ و سدیم از مدل فروندلیچ پیروی می‌کنند(۱۲).

نتایج مطالعات Houg Huang در۲۰۱۱ جهت حذف یون‌های سرب و رن جهت حذف نیکل از فاضلاب روی اکسید گرافن نیز با مدل لانگمویر مطابقت داشت (۲۳، ۵).

پس ازتعیین 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=۷ و مقدار۲گرم بر لیتر جاذب توانست ۵میلی گرم بر لیتر۴-کلروفنل را تا۶۰٪حذف نماید.

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

Archive of SID

www.SID.ir

جاذب می‌تواند با زمان تماس ۳دقیقه ۴-کلروفنل را از محیط-های آبی حذف نماید. pH بر میزان حذف ۴-کلروفنل توسط این جاذب موثربوده و در محدوده pH =۷ بیشترین جذب حاصل شده‌است.

نکته بسیار مهم در این رابطه مواد اولیه ارزان و در دسترس و سنتزساده‌ی گرانول های اکسید گرافن با سیلیکات سدیم است که آن را را بعنوان جاذب مناسبی جهت حذف یا کاهش آلاینده‌ها از محیط آبی با راندمان بالا معرفی می‌نماید.

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 بسترثابت" در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به راهنمایی دکتراکبر اسلامی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی می‌باشد. از زحمات خانم مهندس میرشفیعیان و دکتر احسان آقایانی کارشناسان آزمایشگاه شیمی محیط گروه مهندسی بهداشت محیط تشکر و قدردانی می گردد.

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 photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. Ultrasonicssonochemistry 2008; 15(2): 981-987.

Archive of SID

www.SID.ir

9-Satuf ML, Brandi RJ, Cassano AE, Alfano OM. Scaling-Up of Slurry Reactors for the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. Catalysis Tody 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 Metods 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.

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 Morringa 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.

Archive of SID

www.SID.ir

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.

Archive of SID

www.SID.ir

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: Absorbed 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

Archive of SID

www.SID.ir