

Efficiency Evaluation of Chitosan-graphene Oxide Composite in Diethyl Phthalate and Diallyl Phthalate Removal from Synthetic Wastewater: A Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Analysis

Samira Shojaeyan^{1,2},
Mitra Gholami^{3,4},
Ahmad Jonidi Jafari⁵,
Mahdi Farzadkia⁶

¹ MSc Student in Environmental Health Engineering, Occupational Health Research Center, Iran University of Medical Sciences
Tehran, Iran

² School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Occupational Health Research Center, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences,
Tehran, Iran

⁵ Professor, Center for Environmental Health Technology, Department of Environmental Health Engineering, School of Public
Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁶ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences,
Tehran, Iran

(Received June 25, 2016; Accepted October 2, 2016)

Abstract

Background and purpose: Over the last few years, phthalic acid esters (PAEs) have attracted great attention due to their extensive production and use. These compounds are not only associated with endocrine disruption and cancer, but also considered as emerging and hazardous pollutants. Large amounts of PAEs are detected in industrial wastewaters. Due to the widespread use of adsorption method in industrial wastewater treatment, this study aimed to synthesize chitosane-graphene oxide composite and use it in diethyl phthalate (DEP) and diallyl phthalate (DAP) removal from industrial wastewater.

Materials and methods: For the purpose of the study, Hummer's method was used with some modifications to prepare graphene oxide synthesis. Adsorbent characteristics were analyzed using SEM and XRD techniques. The effect of pH, contact time, adsorbent dose, and concentrations of DEP and DAP was determined. Subsequently, the isotherm, kinetic, and thermodynamic equations of adsorption were investigated based on optimum conditions.

Results: According to the results, the highest removal efficiency rates for DEP and DAP were 96% and 99%, respectively, which were observed in pH=4, contact time of 180 min, 0.3 g/L of adsorbent dose, and 15 mg/L initial concentration of PAEs. Isotherm and kinetic studies also showed that adsorption process of PAEs followed the Langmuir and Freundlich models ($R^2 > 0.96$) and pseudo-second order model kinetics ($R^2 > 0.99$), respectively. In evaluating the thermodynamic reaction, the positive values of ΔH° and negative values of ΔS° illustrated that the reactions were endothermic and spontaneous, respectively.

Conclusion: Chitosan-graphene oxide composite is capable of removing DEP and DAP effectively and can be used as an efficient adsorbent for the related industrial wastewater treatment.

Keywords: Adsorption, Chitosan-graphene oxide, Emerging contaminant, Phthalic acid esters

سنتر کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید و ارزیابی کارایی آن در حذف دی آلیل فتالات و دی اتیل فتالات از فاضلاب سنتتیک: مطالعه سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

سمیرا شجاعیان^{۲،۱}میترا غلامی^{۴،۳}احمد جنیدی جعفری^۵مهدی فرزادکیا^۶

چکیده

سابقه و هدف: استرهای اسید فتالیک آلاینده‌های نوپدید و خطرناکی هستند که سبب ایجاد اختلالات غدد درون‌ریز و سرطان می‌شوند. فاضلاب صنایع یکی از محیط‌هایی می‌باشد که مقادیر زیادی از این آلاینده‌ها در آن شناسایی شده است. با توجه به کاربرد روش‌های جذب سطحی در تصفیه فاضلاب صنایع، این مطالعه با هدف سنتر کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید و ارزیابی کارایی آن در حذف دو استر از خانواده استرهای اسید فتالیک به نام‌های دی اتیل فتالات و دی آلیل فتالات از فاضلاب سنتتیک انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، سنتر گرافن اکساید به وسیله روش اصلاح شده Hummers صورت گرفت. ویژگی‌های جاذب با استفاده از تکنیک‌های SEM (Scanning Electron Microscopy) و XRD (X-ray Diffraction) آنالیز شدند. تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس (دقیقه)، میزان جاذب (گرم بر لیتر) و غلظت استرها (میلی گرم بر لیتر) بر بازده جذب مورد سنجش قرار گرفتند. سپس، معادلات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: بالاترین بازده جذب در pH=۴، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، میزان جاذب ۰/۳ g/L و غلظت ۱۵ mg/l برای دی آلیل فتالات به میزان ۹۹ درصد و برای دی اتیل فتالات به میزان ۹۶ درصد مشاهده شد. بررسی روابط ایزوترم جذب نشان داد که فرآیند جذب از دو مدل فروندلیچ (Freundlich) و لانگمویر (Langmuir) و $R^2 > ۰/۹۶$ تبعیت می‌کند. سینتیک واکنش برای دی آلیل فتالات با ضریب همبستگی $R^2 = ۰/۹۹۶۲$ و دی اتیل فتالات با ضریب همبستگی $R^2 = ۰/۹۹۵۴$ از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند. در بررسی ترمودینامیک، واکنش مقادیر مثبت برای پارامتر ΔH° ، نشان‌دهنده واگیر بودن و مقادیر منفی ΔG° نمایانگر خودبه‌خودی بودن واکنش است.

استنتاج: کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید توانایی جذب مؤثر دی آلیل فتالات و دی اتیل فتالات را دارد و می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر و کارآمد به‌منظور تصفیه فاضلاب‌های صنایع مربوطه استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: آلاینده نوپدید، استرهای اسید فتالیک، جذب سطحی، کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید

Email: gholamim@iums.ac.ir

مؤلف مسئول: میترا غلامی- تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۴. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۵. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
 ۶. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۴/۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۵/۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۷/۱۱

مقدمه

و سرطان‌زایی (Carcinogen) (۱۶،۱۵)، آثار جهش‌زایی (Mutagenesis) و ناقص‌الخلقه‌زایی (Teratogenic) (۱۸،۱۷)، تجمع زیستی (Bioaccumulation) (۱۹،۴) و ... این ترکیبات را در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (United States Environmental Protection Agency: USEPA) و اتحادیه اروپا قرار داده است (۲۱،۲۰). فتالات‌ها به دلیل کاربرد وسیع، وزن مولکولی کم و داشتن پیوند غیر کووالانته و فیزیکی با محصولات پلاستیکی، حتی پس از دفع نیز به آسانی می‌توانند به ماتریس‌های گوناگون محیط مهاجرت کنند (۲۲،۲۱). یکی از محیط‌هایی که این ترکیبات حتی تا غلظت ۵۰۰ mg/L در آن مشاهده و گزارش شده‌اند، فاضلاب‌های خروجی از صنایع مرتبط است (۲۳،۲۲).

حسن‌زاده و همکاران در سال ۱۳۹۲ به بررسی غلظت تعدادی از فتالات‌ها در آب‌های سطحی تالاب انزلی پرداختند. براساس نتایج آنان، غلظت این ترکیبات در تالاب بسیار بیشتر از محدوده خطر زیست‌محیطی بود (۲). با توجه به موارد بیان‌شده، تصفیه فاضلاب صنایع حاوی PAEs پیش از تخلیه به شبکه فاضلاب شهری یا آب‌های پذیرنده با به‌کاربردن روش‌های مناسب باید مورد توجه قرار گیرد. تاکنون روش‌های گوناگونی نظیر انعقاد و لخته‌سازی، فتولیز، اکسیداسیون پیشرفته و ... به‌منظور حذف PAEs به‌کار رفته که غالباً با بازده ناچیز، هزینه و زمان زیاد، وابستگی شدید به pH، مصرف بالای انرژی و نیاز به مواد واکنش‌دهنده همراه است (۲۴). روش جذب سطحی با توجه به کارایی بالا (۵)، بهره‌برداری آسان و قابلیت انجام در دما و فشار محیط، یکی از روش‌های مؤثر در حذف فتالات‌ها می‌باشد.

در سال‌های اخیر، گرافن و گرافن اکساید (که یکی از آلوتروپ‌های جدید کربن است)، به دلیل داشتن سطح

در سال‌های اخیر، گسترش روزافزون فعالیت صنایع موجب آلودگی محیط زیست، انتشار گسترده آلاینده‌ها و تخریب اکوسیستم‌ها شده است (۱). در بین اکوسیستم‌های گوناگون، اکوسیستم‌های آبی به‌عنوان آخرین پذیرنده آلاینده‌های مختلف و محل تجمع و ذخیره این مواد، از اهمیت خاصی برخوردار هستند. در بین آلاینده‌های گوناگون، ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز بدن (Endocrine disrupting compounds: EDCs) اهمیت ویژه‌ای دارند که خود شامل طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی مانند: مواد دارویی، آفت‌کش‌ها، فلزات سنگین، سورفکتانت‌های حاوی فنول و فتالات‌ها هستند (۲).

استرهای اسید فتالیک (Phthalic Acid Esters) که به‌طور خلاصه با عنوان فتالات‌ها نیز شناخته می‌شوند، دسته‌ای از پرکاربردترین ترکیبات سنتتیک و انسان‌ساخت می‌باشند (۳). این استرها (PAEs) از لحاظ شیمیایی پایدار هستند و به‌عنوان پلاستی سائزر در صنایع تولید پلاستیک به‌منظور افزایش انعطاف‌پذیری، بالابردن مقاومت محصول نهایی و تسهیل در پردازش استفاده می‌شوند و در حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد از کل تولید پلاستی سائزرها را به خود اختصاص می‌دهند (۵،۴). همچنین، فتالات‌ها در تولید لوازم آرایشی و بهداشتی، بسته‌بندی مواد غذایی (۴)، صنایع تولید رنگ و جلادهنده‌ها (۷،۶)، صنایع کاغذ و مقواسازی (۸)، چسب‌ها (۹)، حشره‌کش‌ها و اسباب‌بازی کودکان (۱۰) کاربرد دارند. فتالات‌ها در گروه ترکیبات آلی مقاوم (Refractory organic compounds)، زنبیوتیک (Xenobiotic) و خطرناک (Hazardous) قرار دارند (۱۱) و جزو آلاینده‌های نوظهور (Emerging) (۱۲) به‌شمار می‌آیند که می‌توانند موجب اختلال در عملکرد غدد درون‌ریز (Endocrine disrupting)، هورمون‌ها (حتی در غلظت‌های بسیار کم) (Trace Level) (۱۴،۱۳) و مشکلات باروری (۱۵) شوند. سمیت

به کار رفته در این مطالعه عبارت بودند از: پودر گرافیت، کیتوزان ($C_8H_{13}NO_5$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، اسید هیدروکلریک (HCl)، اسید استیک ($HCOOH$)، سدیم هیدروکسید ($NaOH$)، محلول گلو تار آلدهید ($C_5H_8O_2$)، متانول (CH_3OH)، اتانول (C_2H_5OH)، دی اتیل فتالات و دی آلیل فتالات. همه مواد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت Merck ساخت کشور آلمان تهیه شده است. برای تهیه محلول‌های سنتتیک DEP و DAP از آب دیونیزه استفاده گردید. pH محلول‌های مورد آزمایش با اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تنظیم شد (pH متر مدل HQ40d). آزمایش‌های جذب به‌طور ناپیوسته داخل ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری و روی شیکر (Heidolph-Unimax 2010) با سرعت (۲۰۰ rpm) صورت گرفت. خصوصیات سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy: SEM) مدل MIRA₃، Tescan، Czech Republic در ۵ Ke و آنالیز جاذب با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction: XRD) مدل D₈، Advance، Germany، Bruker تعیین شد (۲۸). به‌منظور تعیین گروه‌های عاملی سطح جاذب، از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده گردید (۳۰). اسکن به مدت ۶۰ دقیقه و در محدوده ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) انجام شد.

سنتز جاذب

به‌منظور سنتز کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید، ابتدا سنتز گرافن اکساید (GO) به‌وسیله روش اصلاح‌شده Hummers Method (Modified Hummers Method) صورت گرفت (۳۲-۳۰). بدین منظور، مقدار ۴۶ mL اسید سولفوریک (H_2SO_4) به ظرف واکنش اضافه گردید و با استفاده از یک حمام یخ، دمای آن در ($2 \pm 0^\circ C$)

بزرگ ($2630\text{ m}^2.g^{-1}$) (۲۵،۱۰) در مقایسه با دیگر جاذب‌های با پایه کربنی نظیر کربن فعال با سطحی برابر $500\text{ m}^2.g^{-1}$ (۲۶) و کربن نانوتیوب با سطحی برابر $1315\text{ m}^2.g^{-1}$ (۱۰)، ساختار دوبعدی، ویژگی‌های مکانیکی خوب، بی‌ضرر بودن و هزینه تولید پایین برای کاربردهای مختلف به‌ویژه ساخت پلیمرها و کامپوزیت‌ها و به‌عنوان یک جاذب ایده‌آل در حذف آلاینده‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، گرافن اکساید (GO) به‌دلیل حضور اکسیژن گروه‌های عاملی مانند: گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و اپوکسی در ساختار خود، خاصیت آب‌دوستی بالایی دارد. هنگامی که اتم‌های کربن در ساختار گرافن اکساید با میزان و روش مناسب به یک ماتریکس پلیمری افزوده می‌شوند، ویژگی‌های فیزیکی ترکیب به‌طور چشمگیری بهبود خواهد یافت (۲۷). از سوی دیگر، اصلاح نانو ساختارهای کربنی نظیر گرافن اکساید (GO) با استفاده از مولکول‌های زیستی نظیر کیتوزان، یک گام موفق در راستای بهبود سازگاری و پراکندگی آن‌ها در حلال‌ها و افزایش قابلیت جذب است (۲۸). کیتوزان دارای خواص زیستی مطلوب، تطبیق‌پذیری، قدرت جذب بالا، قابلیت تجزیه زیستی و ماده‌ای بی‌ضرر برای انسان می‌باشد (۲۹). در پژوهش حاضر، سنتز کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید (Chitosane graphene oxide: CGO) و کارایی آن در حذف دو استر از خانواده PAEs به نام‌های دی اتیل فتالات (Di-ethyl phthalate: DEP) و دی آلیل فتالات (Di-allyle phthalate: DAP) از فاضلاب سنتتیک و سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد. مواد

بررسی شد. هر مرحله آزمایش سه بار تکرار و میانگین آن‌ها به صورت نتیجه نهایی ارائه گردید. مقدار بهینه هر متغیر با تغییر دادن آن متغیر و ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها به دست آمد. آزمایش سینتیک جذب در غلظت 15 mg/L از استرها، pH بهینه، دوز جاذب 0.2 g/L و در زمان‌های تماس ۲۴۰-۱۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های ایزوترم با تغییر دوز کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید (۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳ g/L) در غلظت 15 mg/L از استرها و مقادیر بهینه فاکتورهای زمان و pH انجام شد.

سنجش آلانینده

برای سنجش استرهای مورد مطالعه پس از جذب، ۵ ml نمونه از فیلتر فایبر گلاس $0.7 \mu\text{m}$ عبور داده شد و سپس به وسیله ۱ ml از محلول n-hexan و توسط شیکر مدل (Heidolph-Unimax 2010) با سرعت ۲۳۰ rpm به مدت ۶۰ دقیقه استخراج صورت گرفت. در نهایت، نمونه استخراج شده به دستگاه کروماتوگرافی گازی (Crompack-CP 9001) مجهز شده به دتکتور یونیزاسیون شعله (FID) و ستون موئینه HP-5 مدل CP-SIL19CB تزریق گردید. دمای اولیه آون (Oven) به مدت ۸ دقیقه در 70°C نگه داشته شده و با آهنگ $30^\circ\text{C}/\text{min}$ تا زمان رسیدن به 270°C افزایش داده شد. سپس، دمای نهایی آن به مدت ۵ دقیقه در این دما ثابت نگه داشته شد. همچنین، حجم تزریق $2 \mu\text{L}$ و دمای اینجکتور و دتکتور به ترتیب بر روی 250°C و 260°C تنظیم شده بود (۳۳).

برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار استرهای جذب شده به ازای واحد وزن جاذب q_e (mg/g) از معادله (۱) و برای محاسبه بازده حذف از معادله (۲) استفاده شد. C_0 و C_t به ترتیب غلظت استرها در زمان t و غلظت اولیه بر حسب میلی گرم بر لیتر است. V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است (۳۴، ۳۰).

حفظ شد. ۲ g گرافیت و ۶ g پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) به آرامی به مخلوط اضافه گردید و با افزایش درجه حرارت به $(2 \pm 37^\circ\text{C})$ مخلوط به وسیله یک همزن مغناطیسی، به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. سپس مقدار ۳۷۰ mL آب دیونیزه در دو مرحله و ۵ mL پراکسید هیدروژن (H_2O_2) اضافه شد. از یک فیلتر کاغذی برای شستن مواد با اسید هیدروکلریک ۵ درصد و آب دیونیزه به دفعات استفاده گردید. پودر قهوه‌ای رنگ گرافن اکساید با خشک کردن مواد در دمای 65°C درجه به مدت ۴ ساعت به دست آمد. در مرحله دوم، ۴۰ mL محلول ۱ درصد اسید استیک به گرافن اکساید (GO) حاصل افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱ g کیتوزان به مواد افزوده و به مدت یک ساعت دیگر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. پس از گذشت ۱۲ ساعت محلول سود ۳ درصد به صورت قطره‌ای (تا افزایش pH به حدود ۹-۱۰) به مواد افزوده شد. پس از مدت زمان ۲۴ ساعت بیدهای تشکیل شده با استفاده از آب مقطر تا رسیدن به $\text{pH}=7$ چندین بار شسته شدند. سپس بیدها به یک فلاسک ۲۵۰ mL منتقل و ۶۰ mL متانول و ۳ mL محلول ۵۰ درصد گلو تار آلدهید به آن‌ها افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق بر روی یک شیکر (۲۰۰ rpm) به هم زده شد. در نهایت، بیدها فیلتر شده و چندین بار با اتانول و سپس آب دیونیزه شستشو شدند.

آزمایش‌های جذب

تأثیر پارامترهای گوناگون نظیر غلظت اولیه استرها (۵، ۱۵ و 25 mg/L)، pH (۴، ۵/۵، ۷، ۸/۵ و ۱۰)، مقدار جاذب (۰/۱، ۰/۲ و 0.3 g/L) و زمان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) در کارایی حذف جاذب (CGO) و همچنین مدل‌سازی سینتیک و ایزوترم جذب

t تعیین می‌شود. همچنین، سینتیک جذب ممکن است توسط معادله شبه درجه دوم توصیف شود. نمودار t/q در مقابل t نمایانگر یک رابطه خطی است که در آن k_2 ثابت سینتیک مرتبه دوم (g/mg.min) است. q_e و k_2 از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شود. همچنین، میزان صحت مدل‌های سینتیک جذب به وسیله فاکتور خطای نسبی میانگین ARE بین اطلاعات تجربی و برآوردهای ظرفیت جذب مدل تأیید شد. مقدار ARE را می‌توان به وسیله معادله (۳) محاسبه کرد (۳۶،۲۶). در معادله مذکور $q_{e,cal}$ و $q_{e,exp}$ به ترتیب ظرفیت‌های تجربی و برآورده شده از مدل هستند و n بیانگر تعداد آزمایش‌ها است.

$$ARE \text{ (درصد)} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right| \quad \text{معادله (۳)}$$

ایزوترم جذب

ایزوترم جذب نمایانگر جرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب است. در بین انواع ایزوترم‌ها، ایزوترم جذب فروندلیچ (Freundlich) و لانگمویر (Langmuir) بیشتر در آب و فاضلاب استفاده می‌شوند (۳۷). شکل خطی مدل لانگمویر در جدول شماره ۱ آورده شده است. در مدل لانگمویر q_e (g/mg) مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب و C_e (mg/L) غلظت تعادلی ماده جذب شونده در حالت تعادل است. q_m (mg/g) و b ثابت‌های لانگمویر به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی هستند که از نمودار C_e/Q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شوند. همچنین، میزان مطلوبیت فرآیند جذب در مدل لانگمویر با فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادل (R_L) تعیین می‌شود (معادله ۴).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{معادله (۴)}$$

C_0 (mg/L) غلظت اولیه ماده جذب شونده است. چنانچه $R_L = 0$ باشد، ایزوترم غیرقابل برگشت، $0 < R_L < 1$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_T)V}{M} \quad \text{معادله (۱)}$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad \text{معادله (۲)}$$

برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک (pH_{pzc})، ۳۰ ml نیترات پتاسیم ۰/۰۱ M به صورت مجزا در ۶ ظرف اضافه شد. سپس، pH محلول اولیه در محدوده ۱۲-۲ به وسیله اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ M تنظیم شد. پس از آن، ۰/۳ g جاذب به هر کدام از ظروف اضافه گردید و برای ۴۸ ساعت توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد. در ادامه، pH نهایی محلول با استفاده از pH متر اندازه‌گیری گردید. نمودار pH نهایی در مقابل pH اولیه رسم و نقطه تلاقی دو منحنی به عنوان pH نقطه ایزوالکتریک معرفی شد (۳۵). داده‌های به دست آمده در مراحل گوناگون آزمایش‌ها و نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه‌ها، به کمک نرم‌افزار Excel تجزیه و تحلیل شدند.

سینتیک جذب

معادلات سینتیک به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و بررسی سرعت واکنش به کار می‌رود. در مطالعه حاضر، مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد (جدول شماره ۱). q و q_e مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در زمان تعادل است.

k_1 ثابت سینتیک مرتبه اول (1/min) و مقدار ظرفیت جذب محاسباتی $q_{e,cal}$ از رسم نمودار $\ln(q_e - qt)$ در مقابل

جدول شماره ۱: معادلات ایزوترم و سینتیک جذب

نام مدل	معادله
ایزوترم لانگمویر	$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$
فروندلیچ	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$
شبه درجه اول	$\log(q_{eq} - q) = \log q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303}$
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$

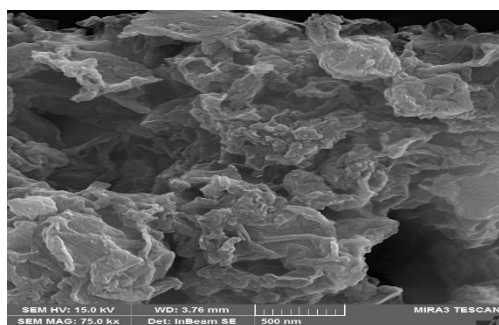
R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K)، T درجه حرارت محلول (K) و K_d (L/g) نسبت مقدار ماده جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقی مانده در محلول (mg/L) است. مقادیر (ΔH°) و (ΔS°) به ترتیب به وسیله شیب و عرض از مبدأ معادله حاصل از نمودار خطی $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ و مقادیر ΔG° نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شوند (۳۰، ۴۰).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{معادله (۶)}$$

یافته‌ها

مشخصه‌های جاذب سنتز شده

ویژگی‌های سطحی گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در تصاویر ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. تصویرهای به دست آمده نشان داد که گرافن اکساید دارای سطحی لایه لایه و چروکیده است و کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید، تخلخل مناسب و توزیع نسبتاً یکنواختی در تمامی سطح دارد. تصویر شماره ۳، آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید را با استفاده از پرتو $\text{Cu K}\alpha$ در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-20^\circ$ نشان می‌دهد. آنالیز XRD یک پیک در $2\theta = 20.3^\circ$ نشان داد که ناشی از ساختار نامنظم کیتوزان است. همچنین، در آنالیز XRD یک پیک $2\theta = 21.2^\circ$ نیز مشاهده شد که مربوط به کیتوزان-گرافن اکساید می‌باشد.



تصویر شماره ۲: تصویر SEM کیتوزان-گرافن اکساید (CGO)

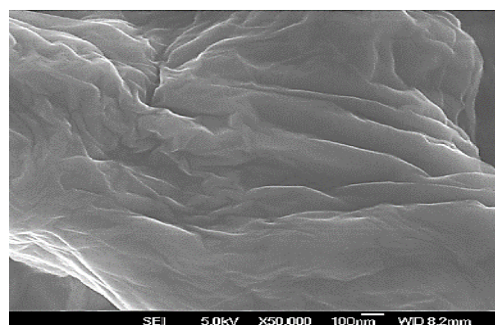
باشد، ایزوترم مطلوب و اگر $R_L = 1$ باشد، ایزوترم خطی و در صورتی که $R_L > 1$ باشد، ایزوترم نامطلوب است (۳۰، ۳۸).

مدل فروندلیچ به جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح ناهمگن مربوط است (جدول شماره ۱). ثابت‌های فروندلیچ K_f و $1/n$ از نمودار خطی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به همراه ضریب همبستگی (R^2) محاسبه می‌شوند. $\log K_f$ عرض از مبدأ مدل فروندلیچ، شاخصی از ظرفیت جذب و $1/n$ شیب خط مدل فروندلیچ، شاخصی از شدت جذب هستند. مقدار توان $1/n$ ، نشان‌دهنده شدت جذب در سیستم جذب است (۳۰، ۳۹).

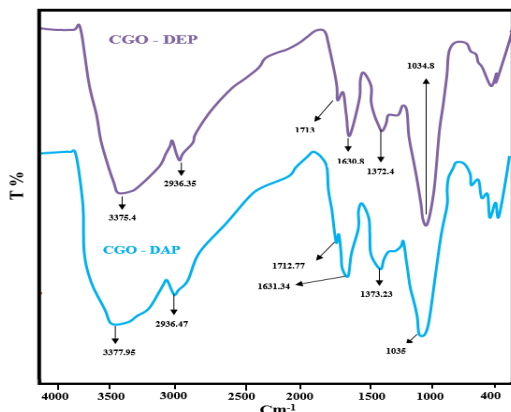
در بررسی ترمودینامیکی تأثیر دما بر فرآیند جذب فتالات‌ها در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس در شرایط بهینه pH، غلظت ۱۵ mg/L از استرهای اسید فتالیک و دوز ۰/۳ g از کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید بررسی شد. سه پارامتر ترمودینامیکی که باید در فرآیند جذب بررسی شوند شامل: آنتالپی استاندارد (ΔH°) ، آنتروپی استاندارد (ΔS°) و انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) می‌باشد. مقادیر (ΔH°) و (ΔS°) با استفاده از روابط زیر به دست می‌آیند (۵).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{معادله (۵)}$$

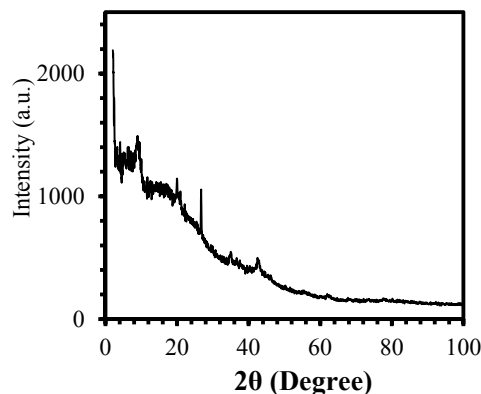
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{معادله (۶)}$$



تصویر شماره ۱: تصویر SEM گرافن اکساید (GO)



تصویر شماره ۴ (ب): FTIR کیتوزان- گرافن اکساید همراه با DAP و DEP



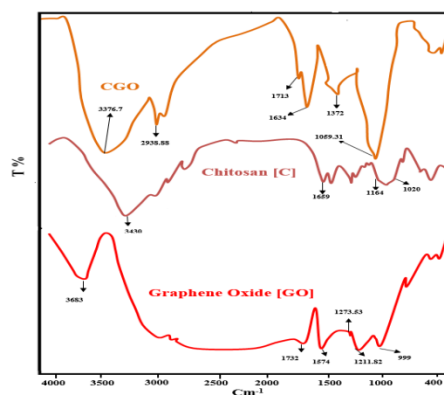
تصویر شماره ۳: آنالیز XRD کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید (CGO)

کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید، پیک‌های محدوده $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه OH و پیک 1634 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C می‌باشد. نتایج FTIR کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید به همراه استرها در مقایسه با کامپوزیت به‌تنهایی نشان داد که پیک‌ها پس از جذب تغییر یافته‌اند که به دلیل واکنش شیمیایی بین استر و گروه‌های عاملی روی کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید نظیر OH ، NH_2 ، COOH و C=C است.

تأثیر زمان تماس

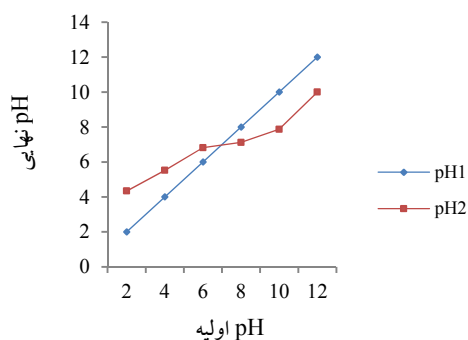
نتایج آزمایش‌ها نشان داد با افزایش زمان تماس، بازده جذب افزایش می‌یابد؛ به طوری که در غلظت 15 mg/L ، $\text{pH}=4$ و دوز جاذب 0.3 g/L و سرعت شیکر 200 rpm پس از طی زمان تماس 120 دقیقه، $91/5$ درصد DEP و $95/94$ درصد DAP حذف شد (تصویر شماره ۵). زمان رسیدن به تعادل برای هر دو استر در 180 دقیقه به دست آمد. با توجه به اینکه اختلاف زیادی بین بازده حذف در 120 دقیقه و 180 دقیقه مشاهده نشد، با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی، 120 دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شد و دیگر آزمایش‌ها در این زمان انجام شدند.

نتایج طیف‌سنجی (FTIR) کیتوزان، گرافن اکساید، کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید به‌تنهایی و کامپوزیت همراه با استرها در تصویر شماره ۴ (الف و ب) ارائه شده است. در منحنی FTIR گرافن اکساید، پیک‌های 1732 cm^{-1} ، 1674 cm^{-1} و $1211/82 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به گروه C=O، پیوند C=C و C-O می‌باشد. هر سه پیک در مقایسه با منحنی‌های مشاهده‌شده در آنالیز FTIR کیتوزان- گرافن اکساید تغییر یافته‌اند که ناشی از بانده شدن هیدروژن بین کیتوزان و گرافن اکساید است. همچنین، در منحنی FTIR کیتوزان، پیک 1659 cm^{-1} مربوط به C=O در -NHCO- است. در منحنی FTIR



تصویر شماره ۴ (الف): FTIR کیتوزان، گرافن اکساید و کامپوزیت کیتوزان- گرافن اکساید

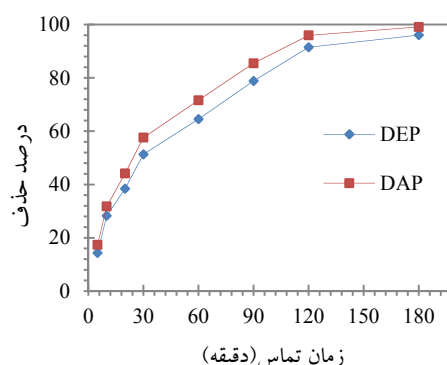
نتایج نشان دادند که بازده جذب بسیار به pH وابسته است. حداکثر میزان حذف برای هر دو استر در $pH=4$ ، دوز جاذب 0.2 g/L و بعد از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد. این مقدار برای DAP $92/9$ درصد و برای DEP برابر $90/2$ درصد بود. در pHهای بیشتر از ۴، بازده حذف به تدریج کاهش یافت و در $pH=10$ کمترین بازده حذف پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه برای DAP و DEP به ترتیب به میزان $61/4$ و $57/6$ درصد به دست آمد. نقطه ایزوالکتریک (pH_{pzc}) برای کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید $7/21$ به دست آمد (تصویر شماره ۷).



تصویر شماره ۷: نمودار pH اولیه در برابر pH نهایی (pH_{pzc}) کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید

تأثیر دوز جاذب

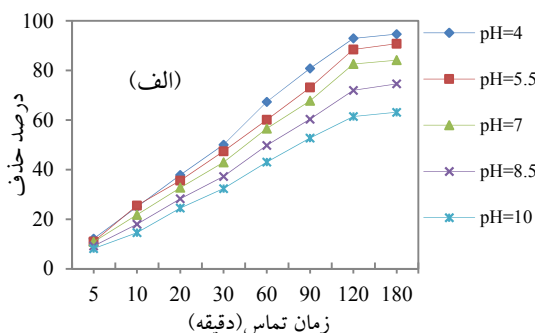
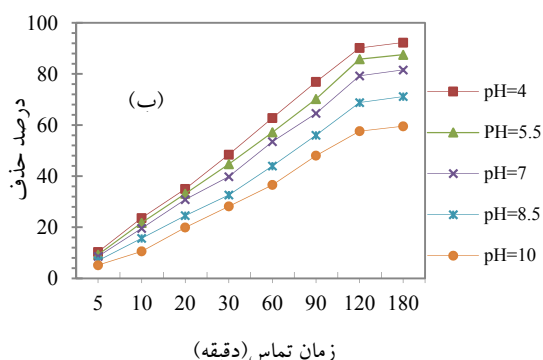
به منظور بررسی تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب استرها، دوزهای 0.1 ، 0.2 و 0.3 g از جاذب در 100 ml نمونه، $pH=4$ و غلظت 15 mg/L از استرها (سرعت شیکر 200 rpm) آزمایش شدند. نتایج نشان داد با کاهش مقدار جاذب، مقدار جذب کاهش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش مقدار جاذب از 0.1 به 0.3 g/L ، مقدار بازده حذف پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه برای DAP از 73 به $95/94$ درصد و برای DEP از 67 به $94/6$ درصد افزایش یافت (تصویر شماره ۸).



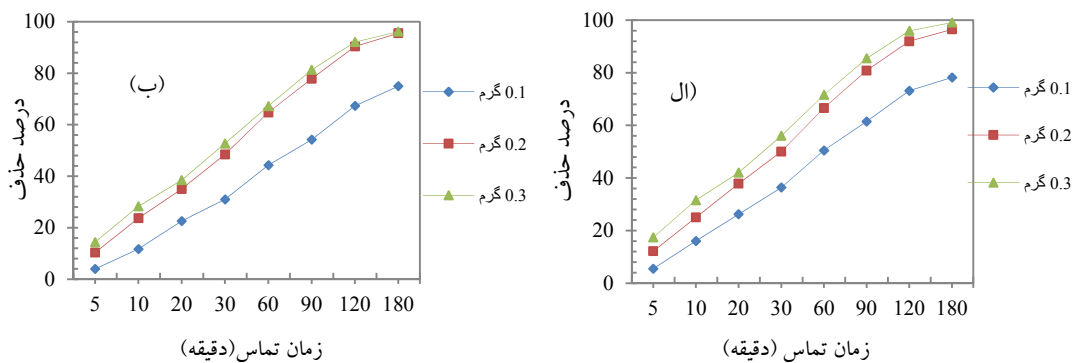
تصویر شماره ۵: تأثیر تغییرات زمان تماس بر بازده حذف (DAP) و (DEP) در غلظت 15 mg/L ، $pH=4$ ، دوز جاذب 0.3 g/L

تأثیر pH اولیه

نتایج تأثیر pH بر بازده حذف DEP و DAP در غلظت 15 mg/L ، دوز جاذب 0.2 g/L (CGO) با سرعت شیکر 200 rpm در تصویر شماره ۶ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۶: تأثیر pH اولیه بر بازده حذف DAP (الف) و DEP (ب) در غلظت 15 mg/L ، دوز جاذب 0.2 g/L و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه

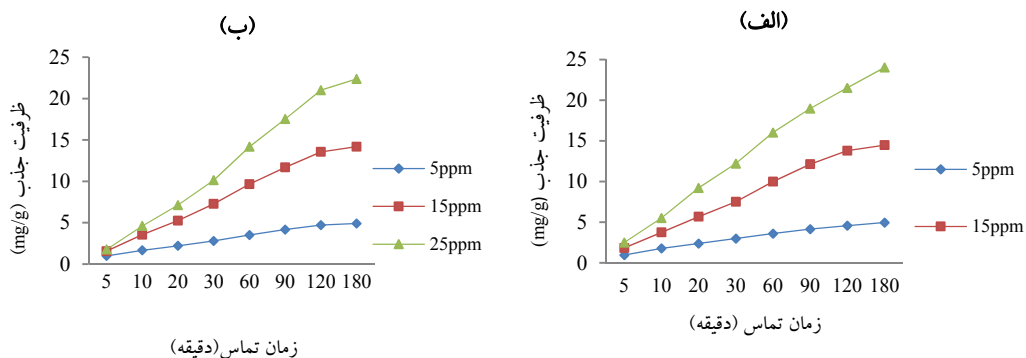


تصویر شماره ۸: تأثیر تغییر دوز جاذب بر بازده حذف DAP (الف) و DEP (ب) در $pH=4$ ، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و غلظت ۱۵ mg/L

تأثیر تغییر غلظت اولیه استرهای اسید فتالیک

با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، با افزایش غلظت استرها، بازده حذف کاهش و ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش غلظت DAP و DEP از ۵ mg/L به ۲۵ mg/L در $pH=4$ و میزان دوز جاذب ۰/۱ g/L، در زمان تعادل (۱۸۰

دقیقه)، بازده حذف DEP از ۹۷/۹۴ به ۸۸/۲۴ درصد و برای DAP از ۹۷/۷۰ به ۷۷/۰۳ درصد کاهش و ظرفیت جذب برای DEP از ۴/۸۹ به ۲۲/۳۶ mg/g و برای DAP از ۴/۹۵ به ۲۴/۰۱ mg/g افزایش یافت. نتایج به دست آمده از تأثیر تغییرات غلظت استرها بر ظرفیت جذب آن‌ها، در تصویر شماره ۹ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۹: تأثیر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب DAP (الف) و DEP (ب) در $pH=4$ ، دوز جاذب (CGO) ۰/۱ g/L

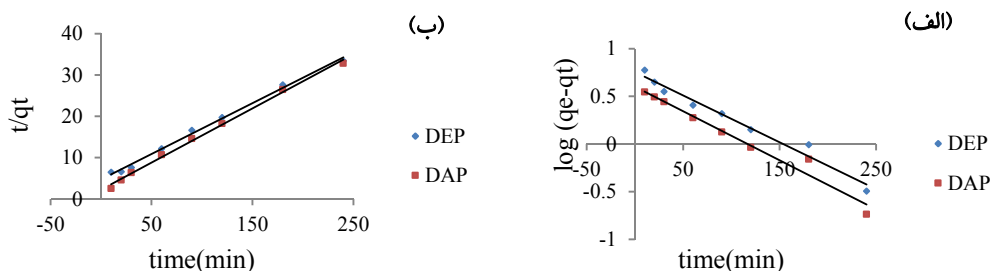
سینتیک جذب

مقادیر و ثابت‌های مربوط به مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم سینتیک جذب استرهای اسید فتالیک بر روی CGO در جدول شماره ۲ ارائه شده است. نتایج معادلات سینتیک جذب نشان دادند که ظرفیت جذب

(mg/g) در سینتیک شبه درجه اول برای DAP، ۴/۰۵ و برای DEP، ۵/۶۷ mg/g و در سینتیک شبه درجه دوم برای DAP، ۷/۶ mg/g و برای DEP، ۸ mg/g است. تصویر شماره ۱۰ نمودارهای مربوط به سینتیک جذب مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم را نشان می‌دهد.

جدول شماره ۲: پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب DEP و DAP روی CGO

مدل سینتیکی شبه درجه دوم				مدل سینتیکی شبه درجه اول				جذب‌شونده
ARE	K ₂	q _{e,cal} (mg/g)	R ²	ARE	K ₁	q _{e,cal} (mg/g)	R ²	
۱/۳۳	۰/۰۰۷	۷/۶	۰/۹۹۵۴	۱۵	۰/۰۱۲	۴	۰/۹۶۹۷	دی‌آلیل فتالات
۴/۴	۰/۰۰۳	۸	۰/۹۹۶۲	۶/۹	۰/۰۱۱	۵/۶۷	۰/۹۷۳۵	دی‌اتیل فتالات

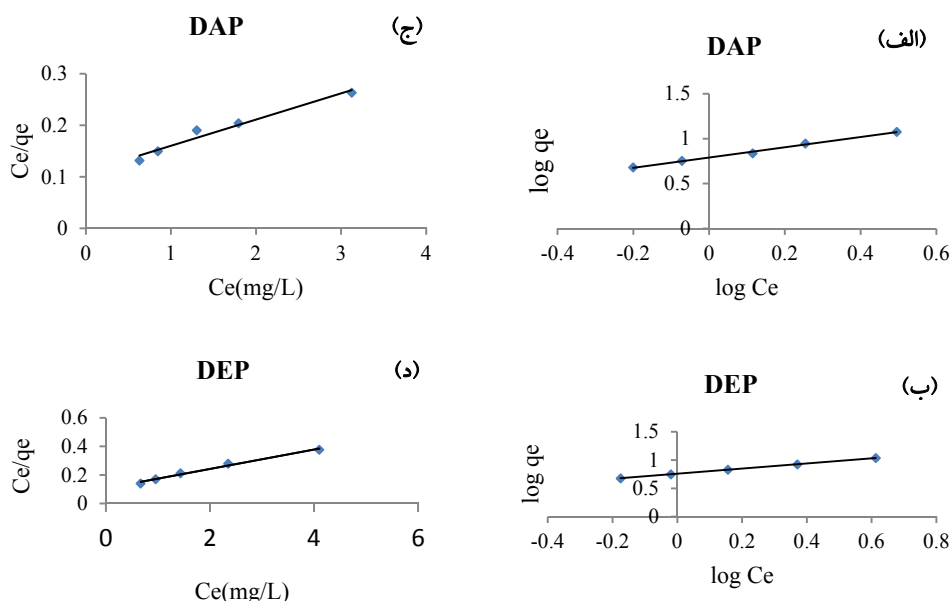


تصویر شماره ۱۰: نمودار سینتیک شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب) برای جذب DEP و DAP بر روی (CGO)

ایزوترم جذب ثابت‌های ایزوترم‌های جذب استرهای اسید فتالیک بر روی CGO در جدول شماره ۳ و نمودار مربوط به ایزوترم‌های جذب در تصویر شماره ۱۱ ارائه شده است.

جدول شماره ۳: پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی جذب DEP و DAP روی CGO

مدل لانگمویر					مدل فروندلیچ				جذب‌شونده
ARE	b (mg/L)	q _i (mg/g)	R _L	R ²	ARE	K _f	N	R ²	
۴/۳۹	۰/۴۶	۱۹/۶۴	۰/۱۲۵	۰/۹۶۶۳	۲/۱۸	۶/۱۶	۱/۷۵	۰/۹۹۴۵	دی‌آلیل فتالات
۳/۱۲	۰/۶۴	۱۴/۷۴	۰/۰۹۴	۰/۹۸۷۹	۱/۹۵	۵/۷۴	۲/۲	۰/۹۹۹۹	دی‌اتیل فتالات



تصویر شماره ۱۱: نمودار ایزوترم جذب مدل لانگمویر (الف) و (ب) و مدل فروندلیچ (ج) و (د) برای جذب DEP و DAP بر روی (CGO)

جدول شماره ۴: پارامترهای ترمودینامیک جذب DAP و DEP روی CGO

جذب‌شونده	دما (K°)	lnKc	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
DAP	۲۹۳	۲/۵۹	-۶/۳۲	۳۸/۵۲	-۰/۱
DEP		۱/۶۲	-۳/۹۴	۱۹/۰۶	-۰/۰۵
DAP	۳۰۳	۲/۵۵	-۶/۴۲		
DEP		۱/۶	-۴/۰۳		
DAP	۳۱۳	۱/۷۸	-۴/۶۵		
DEP		۱/۲۵	-۳/۲۵		
DAP	۳۲۳	۱/۲	-۳/۲۴		
DEP		۰/۹۲	-۲/۴۷		

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار R^2 برای هر دو استر، در هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ بالاتر از ۰/۹۶ است.

ترمودینامیک جذب

نتایج به دست آمده از مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب، در جدول شماره ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر مربوط به پارامترهای ΔH° و ΔS° برای دی‌آلیل فتالات، به ترتیب برابر ۳۸/۵۲ و -۰/۱- و برای دی‌اتیل فتالات، به ترتیب برابر ۱۹/۰۶ و -۰/۰۵- است. میزان ΔG° نیز در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس محاسبه و در جدول شماره ۴ قابل مشاهده است.

بحث

نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی (FTIR)، آنالیز XRD و SEM کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید همسو با یافته‌های مطالعات پیشین بود (۳۲،۳۰). فرآیندهای جذب از نوع واکنش‌های تعادلی هستند؛ بنابراین، زمان تماس در پیشرفت واکنش نقش اساسی دارند و تا رسیدن به تعادل پیش می‌روند (۴۱). در ابتدای فرآیند جذب با توجه به وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب، تفاوت زیادی بین غلظت ماده جذب‌شونده موجود در محلول و بر روی سطح جذب وجود دارد. این تفاوت غلظت سبب افزایش جذب در مراحل اولیه جذب می‌شود (۴۲). براساس نتایج، روند افزایشی بازده جذب DAP و DEP پس از زمان تماس

دو ساعت به دلیل تجمع استرها بر روی مکان‌های جذب، به تدریج کاهش یافت و زمان تعادل در ۱۸۰ دقیقه به دست آمد. افزایش جرم سبب ایجاد نیروی محرکه و در نتیجه، ایجاد سرعت شد که موجب انتقال مولکول‌های فتالات از محلول با غلظت زیاد بر روی سطح ذرات جذب گردید (۴۳). با افزایش غلظت استرهای اسید فتالیک، بازده حذف کاهش و ظرفیت جذب آن‌ها افزایش می‌یابد. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش بار سطحی (مواد جذب‌شونده) بر روی جذب، به سرعت مکان‌های جذب واقع در سطح بالایی جذب اشباع شده و بازده حذف ماده کاهش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت فتالات‌ها، به سبب افزایش احتمال برخورد و تماس بین جذب و جذب‌شونده است (۴۱). در مطالعه Mohan و همکاران در بررسی جذب DEP توسط کربن فعال با افزایش غلظت DEP، بازده حذف در مدت ۱۲۰ دقیقه از ۸۲/۶ درصد برای غلظت ۰/۵ mg/l به ۵۳/۲ درصد برای غلظت ۳ mg/l کاهش یافت. میزان بالای جذب اولیه به وجود گروه‌های عاملی و جایگاه‌های جذب فعال موجود بر روی جذب نسبت داده می‌شود (۲۶). براساس یافته‌های Ayrançi و همکاران، پدیده جذب فتالات‌ها را می‌توان با خاصیت آب‌گریزی و پراکنندگی آن‌ها توضیح داد. خاصیت آب‌گریزی گروه‌های متصل به اسید فتالیک برای تشکیل استرهای اسید فتالیک به ترتیب در دی‌آلیل

مقدار pH_{pzc} کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید در مطالعه حاضر، ۷/۲۱ به دست آمد. در مطالعات پیشین، pH_{pzc} کیتوزان برابر ۹-۸/۹ (۴۷،۴۶)، pH_{pzc} گرافن اکساید برابر ۱۲/۴-۳/۹ (۴۹،۴۸) و pH_{pzc} کامپوزیت کیتوزان-گرافن اکساید برابر ۵/۴۵ گزارش شده است (۵۱). در pH های بالاتر از pH_{pzc} پتانسیل بار روی جاذب منفی و در pH های کمتر از pH_{pzc} پتانسیل بار روی سطح جاذب مثبت و در pH های برابر pH_{pzc} جاذب بدون بار می‌باشد؛ بنابراین، در pH های کمتر از ۷/۲۱ به دلیل اینکه جاذب دارای بار مثبت است و استرها بار منفی دارند، جاذبه الکترواستاتیک ایجاد و استرها جذب جاذب می‌شوند. در pH های بالاتر از ۷/۲۱، جاذب و استرها هردو بار منفی دارند. دافعه الکترواستاتیک از جذب فتالات‌ها بر روی جاذب جلوگیری می‌کند و از میزان جذب می‌کاهد. در مطالعه Ayranci و Bayram به منظور جذب اسید فتالیک و استرهای آن با استفاده از کربن فعال، میزان pH_{pzc} ۷/۴ به دست آمد.

همان‌طور که انتظار می‌رفت، بازده جذب با افزایش مقدار جاذب افزایش یافت و بیشترین میزان جذب در دوز جاذب ۰/۳ g/L به دست آمد. دلیل این امر آن است که مقادیر بیشتر جاذب، مکان‌های جذب بیشتری برای استرها فراهم می‌کنند. نتایج به دست آمده از این نظر، همسو با یافته‌های Mohan و همکاران بود. با افزایش مقدار کربن فعال از ۰/۲ به ۱ mg/L، بیشترین میزان بازده جذب در دوز ۱ mg/L مشاهده شد. در بررسی Ye و همکاران در سال ۲۰۱۴ به منظور پیش تغلیظ استرهای اسید فتالیک در نمونه‌های آب با استفاده از جاذب مگنتیک گرافن با افزایش مقدار جاذب، بازده استخراج افزایش یافت.

مطالعات سینتیک جذب نشان داد که مقدار ضریب همبستگی (R^2) در مدل سینتیکی شبه درجه دوم، بسیار بالاتر از مقدار این ضریب در مدل شبه درجه اول است

فتالات‌ها <دی‌اتیل فتالات> دی‌متیل فتالات است. درباره دی‌آلیل فتالات، وجود الکترون‌های π اضافی در گروه‌های آلیل سبب افزایش فعل و انفعالات پراکندگی در ماده می‌گردد؛ بنابراین، بالاترین میزان جذب در دی‌آلیل فتالات مشاهده شده است. در مطالعه مذکور، ظرفیت جذب برای DEP، $9/93 \text{ mol.m}^{-2}$ و برای DAP، $10/31 \text{ mol.m}^{-2}$ به دست آمد (۳۹).

فرآیند جذب DEP و DAP تا حدود زیادی به pH محلول وابسته است. براساس یافته‌ها، با افزایش pH از ۴ تا ۱۰ بازده جذب کاهش می‌یابد و بیشترین میزان جذب در pH اسیدی مشاهده می‌شود. در مطالعه Mohan و همکاران نیز با افزایش pH از ۲ تا ۱۰/۵، میزان جذب از ۸۰ درصد به ۵۰ درصد کاهش یافت (۲۶). در pH اسیدی، پروتونه شدن گروه‌های عاملی سطح جاذب نظیر گروه‌های آمینی، کربوکسیل، تیول و ... سبب ایجاد بار مثبت بر روی سطح جاذب می‌شوند. فرآیند جذب DEP در pH خنثی، به نیروهای جاذبه قوی (۴۴) بین جایگاه‌های جذب آب گریز موجود بر روی سطح کربن و گروه‌های آلیل و آلکیل فتالات‌ها نسبت داده می‌شود. محدودیت جذب مشاهده شده در pH قلیایی به دلیل افزایش یون‌های هیدروکسیل و تشکیل کمپلکس‌های محلول است که روند جذب را کند می‌کند و به تعویق می‌اندازد (۲۶). نتایج مطالعه Adhoum و همکاران نیز بر روی تأثیر pH در حذف فتالات‌ها با استفاده از کربن فعال نشان داد که افزایش pH در محدوده ۹-۱/۵، سبب کاهش میزان جذب می‌شود. محققان کاهش میزان جذب در مقادیر pH بالاتر از ۳ و ۵/۴ را به تشکیل آنیون‌های $C_8H_5O_4$ و $C_8H_4O_2$ نسبت می‌دهند (۴۵). در مطالعه Wu و همکاران در سال ۲۰۱۳، به منظور بررسی جذب استرهای اسید فتالیک با استفاده از جاذب گرافن در ماتریس‌های آبی، بهترین بازده استخراج برای ۱۵ نوع از PEAs تحت شرایط pH خنثی مشاهده شد (۴۶).

Mohan و همکاران به منظور جذب DEP با استفاده از کربن فعال، نشان داد که فرآیند جذب به خوبی با هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ مطابقت دارد (۲۶). Ayrançi و همکاران نیز در مطالعه خود به نتایج مشابهی دست یافتند. نتایج آن‌ها نشان داد که فرآیند جذب از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ به خوبی تبعیت می‌کند (۳۹).

افزایش بازدهی جذب با افزایش دمای محلول می‌تواند به دلیل افزایش اندازه منافذ موجود بر روی سطح جاذب یا افزایش بر خوردهای مؤثر بین ماده جذب شونده و جاذب باشد (۴۱). در بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب (جدول شماره ۴)، مقدار عددی پارامتر ΔH° مثبت به دست آمد. مثبت بودن این پارامتر نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. پارامتر ΔS° در این فرآیند منفی شد. منفی شدن آنتروپی ΔS° نمایانگر کاهش میزان بی‌نظمی با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب است. منفی بودن پارامتر ΔG° نیز به معنی خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب فتالات‌ها بر روی جاذب مورد مطالعه می‌باشد. افزایش مقدار منفی ΔG° با افزایش دما، نشان دهنده این است که ظرفیت جذب در دماهای بالاتر افزایش می‌یابد. نتایج مطالعه Liu و همکاران به منظور جذب فلزات سنگین با استفاده از CGO، نشان داد که فرآیند جذب، خودبه‌خودی و واگیر است (۳۰). بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب DEP با استفاده از کامپوزیت کربن مغناطیسی شده با آهن توسط Shi و همکاران، نشان داد که فرآیند جذب، خودبه‌خودی و گرمازا می‌باشد (۵۴).

سپاسگزاری

پژوهش حاضر برگرفته از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران است که با حمایت مالی مرکز تحقیقات بهداشت کار با کد طرح

(جدول شماره ۲)؛ بنابراین، سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. در مدل سینتیک شبه درجه دوم گام تعیین‌کننده سرعت واکنش، ممکن است به جذب شیمیایی مربوط باشد که نیروی والانسی را به وسیله به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده‌ها درگیر می‌کند (۵۲). ظرفیت جذب محاسباتی ($q_{e, cal}$) به دست آمده از مدل شبه درجه دوم (جدول شماره ۲) نسبت به مدل شبه درجه اول، به مقدار ظرفیت جذب تجربی از آزمایش‌ها ($q_{e, exp} = 7$) برای هر دو استر نزدیک‌تر بود. مقدار ARE در مدل شبه درجه دوم کمتر از مدل شبه درجه اول بود که نشان می‌دهد مدل شبه درجه دوم، تناسب بهتری با داده‌های تجربی دارد. نتایج مطالعه Mohan و همکاران در بررسی فرآیند جذب DEP با استفاده از کربن فعال، نشان داد که فرآیند جذب با سینتیک شبه درجه دوم به خوبی مطابقت دارد (۵۳).

بررسی نتایج ایزوترم‌های جذب نشان داد که مقدار ضریب همبستگی برای جذب DEP و DAP در هر دو مدل فروندلیچ و لانگمویر بسیار بالا ($R^2 > 0.96$) است؛ بنابراین، جذب DEP و DAP توسط CGO به خوبی از هر دو مدل فروندلیچ و لانگمویر تبعیت می‌کند. پیروی اطلاعات جذب از مدل فروندلیچ، نمایانگر جذب چندلایه‌ای DAP و DEP و تبعیت جذب از مدل لانگمویر نشان دهنده جذب تک‌لایه‌ای آن‌ها بر روی CGO است. مقدار R_L به دست آمده برای هر دو استر در محدوده ۰-۱ می‌باشد که نمایانگر جذب مطلوب آن‌ها بر روی CGO است. مقدار ثابت فروندلیچ $1/n$ برای DAP و DEP نزدیک به مقدار واحد می‌باشد که نشان دهنده جذب مطلوب در شرایط آزمایش است. همچنین، میزان صحت ایزوترم‌های جذب با استفاده از فاکتور ARE بین اطلاعات تجربی و برآوردهای ظرفیت جذب مدل تأیید شد (جدول شماره ۳). مقدار ARE محاسبه شده، تبعیت فرآیند جذب از مدل فروندلیچ و لانگمویر را تأیید کرد. نتایج بررسی

آزمایشگاه شیمی محیط و آنالیز که در انجام این تحقیق مساعدت نمودند، تشکر می‌نمایند.

۲۵۶۸۵-۱۳۲-۰۱-۹۴ انجام شده است. بدین وسیله، نویسندگان مقاله از این مرکز و همه همکاران محترم در

References

1. Ma Y, Huang M, Wan J, Wang Y, Sun X, Zhang H. Prediction model of DnBP degradation based on BP neural network in AAO system. *Bioresource technology*. 2011. 102(6): 4410-4415.
2. Hassanzadeh N, Esmaili Sari A, Bahramifar N, Khodabandeh S. The Concentrations of Di (2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Di-n-Butyl Phthalate (DnBP) in the Surface Waters of Anzali Wetland in May 2013. *Mazandaran Univ Med Sci*. 2014. 24(117): 204-213.
3. Chi J. Phthalate acid esters in *Potamogeton crispus* L. from Haihe River, China. *Chemosphere*. 2009. 77(1): 48-52.
4. Erythropel HC, Maric M, Cooper DG. Designing green plasticizers: influence of molecular geometry on biodegradation and plasticization properties. *Chemosphere*. 2012. 86(8): 759-766.
5. Julinová M, Slavík R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. *J Environ Manage*. 2012. 94(1): 13-24.
6. Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K, Simon M, Gans O, et al. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*. 2010. 78(9): 1078-1084.
7. Zhao RS, Wang Xia, Yuan PJ, Lin JM, et al. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples. *J Chromatogr A*. 2008. 1183(1-2): 15-20.
8. Chaler R, Cantón L, Vaquero M, Grimalt JO. Identification and quantification of n-octyl esters of alkanolic and hexanedioic acids and phthalates as urban wastewater markers in biota and sediments from estuarine areas. *J Chromatogr A*. 2004. 1046(1-2): 203-210.
9. Xu B, Gao NY, Cheng H, Xia SJ, Rui M, Zhao DD. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater*. 2009. 162(2-3): 954-959.
10. Ye Q, Liu L, Chen Z, Hong L. Analysis of phthalate acid esters in environmental water by magnetic graphene solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2014. 1329: 24-29.
11. Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, Frederiksen K, Nielsen PH. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Res*. 2007. 41(5): 969-976.
12. Deblonde T C, Cossu-Leguille C, Hartemann P, Cossu-Leguille, and P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*. 2011;214(6): 442-448.
13. Zheng Z, Zhang H, He PJ, Shao LM, Chen Y, Pang L. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process. *Chemosphere*. 2009. 75(2): 180-186.
14. Wen G, Ma J, Liu ZQ, Zhao L. Ozonation

- kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O_3/H_2O_2 . *J Hazard Mater.* 2011;195: 371-377.
15. Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodriguez M, Prats D. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination*, 2011. 272(1-3): 240-245.
 16. Méndez-Díaz JD, Abdel daiem MM, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Bautista-Toledo I. Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *J Colloid Interface Sci.* 2012. 369(1): 358-365.
 17. Méndez-Díaz JD1, Abdel daiem MM, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Bautista-Toledo I. Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *J Colloid Interface Sci.* 2012;369(1):358-365
 18. Fang C-r, LongaY-Y, LucY-Y, ShenaD-S. Behavior of dimethyl phthalate (DMP) in simulated landfill bioreactors with different operation modes. *Int Biodeterior Biodegradation.* 2009. 63(6): 732-738 .
 19. Chen JA, Liu H, Qiu Z, Shu W. Analysis of di-n-butyl phthalate and other organic pollutants in Chongqing women undergoing parturition. *Environ Pollut.* 2008. 156(3): 849-853.
 20. Liao CS, Chen LC, Chen BS, Lin SH. Bioremediation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Deinococcus radiodurans* and *Pseudomonas stutzeri*. *Chemosphere*, 2010. 78(3): 342-346.
 21. Sun K, Jin J, Keiluweit M, Kleber M, Wang Z, Pan Z, et al., Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. *Bioresour Technol.* 2012. 118(0): 120-127.
 22. Özer ET, Osman B, Kara A, Beşirli N, Gücer S, Sözeri H. Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly (EGDMA-VP) beads. *J Hazard Mater.* 2012. 229-230: 20-28.
 23. Pirsaeheb M, Mesdaghinia AR, Shahtaheri SJ, Zinatizadeh AA. Kinetic evaluation and process performance of a fixed film bioreactor removing phthalic acid and dimethyl phthalate. *J Hazard Mater.* 2009. 167(1-3): 500-506.
 24. Abdel daiem MM, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, Méndez-Díaz JD, Sánchez-Polo M. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies- A review. *J Environ Manage.* 2012. 109: 164-178.
 25. Sitko R, Zawisza B, Malicka E. Graphene as a new sorbent in analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.; TrAC.* 2013. 51: 33-43.
 26. Venkata Mohan S, Shailaja S, Rama Krishna M, Sarma PN. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *J Hazard Mater.* 2007. 146(1): 278-282.
 27. Rezaee R, Nasser S, Mahvi AH, Nabizadeh R, Mousavi SA, Rashidi A, et al. Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water. *J Environ Health Sci Eng.* 2015. 13:61.
 28. Ramírez KB, HernándezAM, Martínez-BarreraG, de Icaza M, Castaño M, Velasco-Santos C. Covalently bonded chitosan on graphene oxide via redox reaction. *Materials.* 2013. 6(3): 911-926

29. Mohseni-Bandpi A, Kakavandi B, Kalantary RR, Azari A, Kermani A. Development of a novel magnetite–chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: adsorption modeling and optimization. *RSC Adv*. 2015. 5(89): 73279-73289.
30. Liu L, Li C, Bao C, Jia Q, Xiao P, Liu X, et al. Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au (III) and Pd (II). *Talanta*. 2012. 93: 350-357.
31. Shariary L, Athawale AA. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *Int J Renew Energy Environ Eng*. 2014;2(1).
32. Kumar S, Koh J. Physicochemical and optical properties of chitosan based graphene oxide bionanocomposite. *Int J Biol Macromol*. 2014. 70: 559-564.
33. Lu Y, Tang F, Wang Y, Wang L. Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-n-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp. L4 isolated from activated sludge. *J Hazard Mater*. 2009. 168(2-3): 938-943.
34. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater*. 2009. 168(2): 806-812.
35. Mall I, Srivastava VC, Kumar GVA, Mishra IM. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2006. 278(1): 175-187.
36. Ghanizadeh G, Asgari Gh, Mohammadi AMS, Ghaneian MT. Kinetics and isotherm studies of hexavalent chromium adsorption from water using bone charcoal. *Fresen Environ Bull*. 2012. 21(5): 1296-1302.
37. Zazouli M, Bazrafshan E. Water & wastewater technology. Tehran, Samat. 2009.
38. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Abburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads. *J Hazard Mater*. 2004;162(1):82-489.
39. Ayrançi E, Bayram E. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *J Hazard Mater*. 2005. 122(1): 147-153.
40. Kalantary RR, Azari A, Esrafilı A, Moradi M, Shaafi K, Yaghmaeian K. The survey of Malathion removal using magnetic graphene oxide nanocomposite as a novel adsorbent: thermodynamics, isotherms, and kinetic study. *Desalin Water Treat*. 2016: 1-14.
41. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pak J Biol Sci*. 2006; 9(10): 1905-1910.
42. Uddin M, Islam M, Abedin M. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *J ENG APPL SCI*. 2007; 2(2): 11-17.
43. Mahvi A, Maleki A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *Am J Appl Sci*. 2004;1(4) :321-326.
44. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 2004; 42(1): 83-94.
45. Adhoum N, Monser L. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to

- the treatment of industrial wastewater. *Sep Purif Technol.* 2004. 38(3): 233-239.
46. Wu, X., et al., Graphene-dispersive solid-phase extraction of phthalate acid esters from environmental water.
47. Kang J, Liu H, Zheng YM, Qu J, Chen JP. Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *J Colloid Interface Sci.* 2010. 344(1): 117-125.
48. Wang SG, Sun XF, Liu XW, Gong WX, Bao N, Gao BY. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *Chemical Engineering Journal.* 2008. 142(3): 239-247.
49. Zhao G, Li J, Ren X, Chen C, Wang X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ Sci Technol.* 2011. 45(24): 10454-10462.
50. Zhao G, Ren X, Gao X, Tan X, Li J, Chen Ch, et al. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions,* 2011. 40(41): 10945-10952.
51. Cheng W, Wang M, Yang Z, Sun Y, Ding C. The efficient enrichment of U (VI) by graphene oxide-supported chitosan. *RSC Advances,* 2014. 4(106): 61919-61926.
52. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. *IJEHSE.* 2013. 11(1): 29.
53. Venkata Mohan, Shailaja S, Rama Krishna M, Sarma PN. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *J Hazard Mater.* 2007. 146(1): 278-282.
54. Shi Q, Li A, Li Y, Zhou Q, Shuang CH. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using magnetic iron-carbon composite prepared from waste anion exchange resin. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2014. 45(5): 2488-2493.