ORIGINAL ARTICLE

Efficiency of Magnitized Graphene Oxide Nanoparticles in Removal of 2,4-Dichlorophenol from Aqueous Solution

Ali Azari[1,2],
Mehdi Salari[3],
Mohammad Hadi Dehghani[4],
Mahmoud Alimohammadi[5],
Hamidreza Ghaffari[2],
Kiomars Sharafi[1,2],
Nabi Shariatifar[6],
Mansur Baziar[2]

[1] Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
[2] PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[3] PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran
[4]Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[5] Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[6] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received March 12, 2016 ; Accepted August 10, 2016)

Abstract

Background and purpose: 2,4 dichlorophenol is one of the most important components of organochlorine. High resistance against degradation, creating odor and taste in water, high toxicity and being carcinogen have made this pollutant a great concern. Current study batch was done to investigate the adsorption of 2,4 dichlorophenol onto Magnetic Graphene Oxide Particles (MGO NPs).

Materials and methods: The adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol was studied in a series of batch experiments as a function of pH (3-11), contact time (0-120 min), and pollutant concentration (10-125 mg/L) at three different adsorbent dosages (0.1-1 g/L). Finally, pseudo-first-order, pseudo-second-order kinetic, Langmuir and Freundlich isotherm models and adsorption thermodynamic were studied in optimized conditions.

Results: The results revealed in optimized conditions (pH=5, contact time=15 min, pollutant concentration= 10mg/l and adsorbent dose=0.75 g/l) maximum adsorption capacity and removal efficiency of 2,4-dichlorophenol were 84.74 mg/g and 100%, respectively. Langmuir isotherm (R^2=0.9987) and pseudo-second-order (R^2=0.9992) models were proved to be the best in describing the adsorption data. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process was endothermic (ΔG= 57.7 to 119.15) and spontaneous (ΔG= -1.15 to -9.44).

Conclusion: MGO NPs have extended capabilities such as easy and rapid separation from sample and high potential in removing 2,4 dichlorophenol, so, it can be introduced as an appropriate adsorbent for removal of this pollutant from water and wastewater.

Keywords: 2, 4 dichlorophenol, magnetic graphene oxide, wastewater, adsorption

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26 (144): 265-281 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۴ دی سال ۱۳۹۵ (۲۸۱-۲۶۵)

بررسی کارایی نانوذرات اکسید گرافن مغناطیسی شده [MGO NPs] در حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل از محیط آبی

علی آذری [۱و۲]
مهدی سالاری [۳]
محمد هادی دهقانی [۴]
محمود علی محمدی [۵]
حمید رضا غفاری [۲]
کیومرث شرفی [۱و۲]
نبی شریعتی فر [۶]
منصور بازیار [۲]

چکیده

سابقه و هدف: ۲ و ۴ دی کلروفنل یکی از ترکیبات مهم ارگانوکلره است. مقاومت بالا در مقابل تجزیه، ایجاد طعم و بو در آب، سمیت بالا و سرطان‌زا بودن از نگرانی‌های مهم این آلاینده به شمار می‌آیند. به همین‌منظور، مطالعه حاضر به منظور بررسی جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل روی اکسید گرافن مغناطیسی انجام شد.

مواد و روش‌ها: رفتار جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل به وسیله مجموعه از ازمایشات بسته به عنوان تابعی از pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۰-۱۲۰ دقیقه)، غلظت آلاینده (۱۰تا۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) در ۳ دوز مختلف جاذب (۰/۱ تا ۱ گرم در لیتر) مطالعه شد. در نهایت مدل‌های سینتیکی شبه درجه ۱، شبه درجه ۲، ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ و ترمودینامیک جذب در شرایط بهینه شده مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد در حالت بهینه شده متغیرهای مورد مطالعه، (pH برابر با ۵، زمان تماس معادل ۱۵ دقیقه، غلظت آلاینده برابر با ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز جاذب معادل ۰/۷۵ گرم در لیتر) حداکثر ظرفیت جذب و راندمان حذف۲ و ۴ دی‌کلروفنل برابر ۸۴/۷۴ میلی‌گرم بر گرم و ۱۰۰ درصد شد. نتایج نشان داد مدل‌های ایزوترمی لانگمویر (R^2 =۰/۹۹۸۷) و سینتیکی شبه درجه دوم (R^2 =۰/۹۹۹۲) بهترین مدل در توصیف داده‌های جذب می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی آشکار ساخت که فرایند جذب گرماگیر (۵۷/۷ تا ΔH°=۱۱۹/۱۵) و خودبه خودی (۱/۱۵-تا ۹/۴۴- =ΔG°) بود.

استنتاج: MGO NPs به دلیل توسعه قابلیت‌هایی مانند جداسازی آسان و سریع از نمونه و پتانسیل بالا در حذف آلاینده مورد مطالعه می‌تواند به عنوان جاذبی مناسب برای حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل از آب و فاضلاب معرفی شود.

واژه های کلیدی: ۲ و ۴ دی کلروفنل، اکسید گرافن مغناطیسی، فاضلاب، جذب

مقدمه

ترکیبات فنلی مانند کلروفنل، نیتروفنل و آمینوفنل‌ها بخشی از مواد آلی شیمیایی می‌باشند که به‌صورت وسیع در پالایشگاه‌ها نفت و صنایع گوناگون مانند پلاستیک‌سازی، کاغذسازی و تولید آفت‌کش‌ها مورد

مولف مسئول: مهدی سالاری- تهران: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران Email:msalari_22@yahoo.com
۱. مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
۲. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۳. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۴. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۵. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۶ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه تهران علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۱۲/۲۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۵/۱/۱۵ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۵/۳۱

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

استفاده قرار می‌گیرند. حضور این آلاینده‌ها علاوه بر اثرات جبران‌ناپذیر در اکوسیستم و ایجاد معضلات زیبایی شناختی، اثرات نامطلوبی همچون جهش‌زایی و ایجاد سرطان را نیز در موجودات زنده به همراه داشته است(۲،۱). در میان خانواده وسیع ترکیبات فنلی، ۲ و ۴ دی‌کلروفنل به‌علت حلالیت و سمیت بالا، تجزیه‌ناپذیری و پایداری طولانی در محیط، بیش از سایر مشتقات فنل مورد توجه سازمان‌های قانون‌گذار در زمینه محیط زیست قرار گرفته است، به گونه‌ای که سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این آلاینده را در زمره آلاینده‌های دارای اولویت رده بنده کرده است(۴،۳) هم‌چنین سازمان بهداشت جهانی استاندار تخلیه آن را ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده است(۶،۵). تحریک و سوزش چشم، پوست و گلو و مشکلات تنفسی از عواض حاد این آلاینده است و تضعیف سیستم اعصاب مرکزی، ضعف عضلانی، ایجاد اختلال در کبد و کلیه در اثر تماس طولانی مدت با این آلاینده ایجاد می‌شود(۷). با توجه به آن‌چه پیش‌تر به آن پرداخته شد کاهش و رساندن این آلاینده خطرناک به استانداردهای تعیین شده امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. تا کنون روش‌های مختلفی هم‌جون تبادل یونی، جذب، فرآیندهای غشایی و فرآیندهای الکتروشیمیایی به منظور حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل پیشنهاد شده است که هر یک دارای مزایا و معایبی می‌باشند.

Li و همکاران هزینه بالا، مقاومت پایین در برابر مواد سمی و شوک‌های ناگهانی و زمان طولانی حذف را از معایب فرآیندهای بیولوژیکی در حذف آلاینده مورد مطالعه گزارش کرده‌اند(۸). فرآیندهای غشایی (اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون) در حذف مشتقات فنل راندمان مناسبی را از خود نشان داده‌اند ولی هزینه و مصرف انرژی بالا، نیاز به پیش تصفیه و نیاز به تصفیه مجدد و دفع ثانویه ماده غلیظ باقی مانده روی غشا (Brine) بخشی از معایب این روش است(۹). تبادل یونی از دیگر روش‌هایی است که درحذف این خانواده مورداستفاده قرار گرفت و راندمان امیدوارکننده‌ای از خود نشان داده است. مهم‌ترین معضل این روش نیاز به احیا رزین در بازه‌های زمانی نسبتاً کوتاه و تمایل بالاتر رزین به حذف یون‌های ۲ ظرفیتی (نقش مداخله گر ایفا می‌کنند) می‌باشد(۱۰).

Abdelwahab و همکاران در سال ۲۰۰۹ از روش‌های الکترو شیمیایی به منظور حذف فنل استفاده کردند. آن‌ها گزارش نمودند که روش مذکور در شرایط بهینه راندمانی در حدود ۹۷ درصد برای حذف خانواده فنل دارد ولی هزینه برق مصرفی، میزان خوردگی در الکترودها و متعاقبا آلودگی ثانویه محیط آبی (در اثر نشت فلزات از الکترود) را نمی‌توان نادیده گرفت. از طرفی مهم‌ترین معضل حذف این آلاینده را توسط فرایندهای کاتالیستی (تخریت و احیا) می‌توان محصول نهایی ناشی از شکستن آن دانست که ممکن است سمیتی بالاتر از آلاینده اولیه از خود نشان دهد(۱۱). فرآیند جذب به دلیل هزینه پایین طراحی و بهره‌برداری، عدم تولید محصولات جانبی خطرناک و سادگی طراحی جهت حذف ترکیبات آلی و غیرآلی به عنوان فرآیند قابل توسعه پیشنهاد شده است(۱۳،۱۲). Shaarani وهمکاران پس ازبررسی کارایی کربن فعال به‌دست آمده از خوشه درخت خرما در حذف ۲ و۴ دی‌کلروفنل، ظرفیت جذب جاذب سنتز شده را ۲۳۲/۵۶mg/g گزارش نموده و دریافتند که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند(۱۴).

Zahangir و همکاران مشاهده نمودند که جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط کربن فعال از ایزوترم لانگمویر با R^2=۰/۹۳ پیروی می‌کند در حالی‌که که مقدار R^2 برای ایزوترم فروندلیخ ۰/۸۸ مشاهده شد. در این بررسی از کربن فعال به عنوان جاذبی توانا در حذف آلاینده مورد مطالعه یاد شد(۱۵). در مطالعه Islam و همکاران که به بررسی جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل روی اکسید آهن پرداختند، بیش‌ترین جذب در pH برابر با ۵ و زمان تماس ۳ ساعت به‌دست آمد و با افزایش دما از ۳۰ درجه به ۵۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش در میزان جذب مشاهده شد(۱۶). Wu و همکاران pH برابر با ۵، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و غلظت آلاینده ۵۰/۴۸ mg/l را

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

برای جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط بیومس قارچ Phanerochaete chrysosporium به عنوان شرایط بهینه مشاهده کردند، هم‌چنین فرآیند جذب در مطالعه Wu از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کرد(۱۷). Wang و همکاران ظرفیت جذب ۲و۴ دی کلروفنل توسط کربن فعال اصلاح شده با مزوپور ارگانو سیلیکا را مقدار ۹۹/۷mg/g در فاضلاب سنتتیک مشاهده نمودند. Wang در بررسی خود pH را مهم‌ترین فاکتور در جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل بیان نمود(۱۸).

در به کار گیری فرایند جذب، انتخاب جاذبی با راندمان بالا و جداسازی سریع و آسان جاذب پس از تصفیه، دو چالش عمده به شمار می‌آیند. در میان انواع جاذب‌ها، اکسید گرافن دارای ساختار تک لایه‌ای از کربن با سطح فعال قابل توجه بود که به صورت متراکم و به حالت یک شبکه لانه زنبوی کریستالی یافت می‌شود. وجود گروه‌های اپوکسید، کربوکسیل، هیدروکسیل در سطح اکسید گرافن و سطح ویژه بالای این ترکیب باعث شده است که امروزه توجه زیادی به این جاذب در حذف آلاینده‌های مختلف در منابع آبی و فاضلاب‌ها شود(۲۱-۱۹) به همین منظور در مطالعه حاضر از اکسیدگرافن به‌عنوان جاذب در حذف ۲ و ۴ دی‌کلروفنل استفاده شد. معضل بعدی پیش رو، جداسازی این جاذب پس از فرآیند حذف می‌باشد. فیلتراسیون و سانتریفیوژ به عنوان روشی متداول، بدون در نظر گرفتن معایبی هم‌چون اتلاف انرژی، هزینه و نیروی انسانی برای جداسازی این جاذب به کار گرفته می‌شوند. در مطالعه حاضر به منظور جداسازی سریع و آسان و به منظور کاهش هزینه‌های پیشه‌رو از مغناطیسی کردن اکسیدگرافن استفاده شد. بررسی مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اکسیدگرافن مغناطیسی پاسخ بسیار مناسبی به انتظارات محققانی از جمله آذری و همکاران در حذف رنگ از محلول‌های آبی توسط جاذب نانوکامپوزیست کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر و غنی زاده و همکاران در بررسی کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن شیت-اکسید آهن در حذف نیترات از آب به روش تاگوچی از خود نشان داده است(۲۲،۲۱). باتوجه به آن‌چه‌که در بالا ذکر شد، هدف از این مطالعه، بررسی تغییرات جذب ۲ و ۴ دی‌کلروفنل توسط اکسید گرافن مغناطیسی تحت شرایط مختلف pH، زمان، غلظت آلاینده و دوز جاذب به منظور تعیین بهترین شرایط برای حذف این آلاینده و در نهایت ارزیابی مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی و ترمودینامیک فرآیند جذب می‌باشد.

مواد و روش ها

۲-۱- مواد

این مطالعه از نوع تجربی- کاربردی می باشد که روی نمونه‌های فاضلاب سنتتیک آزمایشگاهی به منظور مشاهده تاثیر اکسید گرافن مغناطیسی در جذب ترکیب ۲ و ۴ دی کلروفنل انجام گرفته است. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل ۲ و ۴ دی کلروفنل با درجه خلوص ۹۸ درصد، گرافیت ۹۹/۵ درصد، اسید کلدریک و هیدرواکسید سدیم ۰/۱ نرمال، اسید سولفوریک و اسید نیتریک ۱ نرمال می‌باشد که از شرکت مرک خریداری شد. تمام نمونه‌ها مورد استفاده در این مطالعه با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه گردیدند و از نمونه استوک با غلظت ۱ گرم بر لیتر که از انحلال ۱ گرم ۲ و ۴ دی‌کلروفنل در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر تهیه شد به منظور ساخت سایر غلظت‌ها استفاده گشت. در این مطالعه از دستگاه اسپکتروفتومتری UV/Vis PerkinElmer مدل LAMBDA 25 در ناحیه طول موج مرئی ۵۸۰ نانومتر برای سنجش غلظت باقیمانده ترکیب ۲ و ۴ دی‌کلروفنل و از آهنربا ۱/۲ تسلا برای جداسازی جاذب از محلول استفاده شد. به منظور تنظیم دماهای مورد نیاز برای فرآیند ترمودینامیک، از شیکر انکوباتور استفاده گردید.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز اکسید گرافن

از روش استادین مایر برای سنتز اکسید گرافن در

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

این مطالعه استفاده شد. روش کار به این صورت است که مقدار ۱ گرم از پودر گرافیت را در حمام یخ در دمای صفر درجه به ارلن ۵۰ میلی‌لیتر که دارای ۱۸ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و ۹ میلی‌لیتر اسید نیتریک می‌باشد، اضافه و به‌طور کامل هم‌زده شد. ۱۱ گرم پودر پتاسیم کلرات به نمونه حاصل اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت روی شیکر در دمای صفر درجه قرار داده شد. سپس به مدت ۲ روز در دمای اتاق نمونه روی شیکر قرار گرفت و بطور کامل مخلوط شد. با استفاده از آب دو بار تقطیر ترکیب حاصل شستشو داده شد تا pH نمونه خنثی گردد. ماده حاصل در آون با دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گشت و در انتها نمونه در محلول آب و اتانول با نسبت حجمی ۵۰ درصد برای دوساعت اولتراسونیک گردید. به منظور جداسازی اکسید گرافن از دستگاه سانتریوفیوژ Heraeus Labofuge 200 با دور ۲۵۰۰ استفاده شد(۲۳).

۲-۲-۲- سنتز Fe_3O_4

به منظور تولید اکسید آهن، ۱/۳ گرم از $Fecl_2$ و ۳/۳ گرم از $Fecl_3$ را در بالن ژوژه با آب دوبار تقطیر به حجم ۱۵۰ میلی لیتر رسانده شد و توسط شیکر در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور کامل هم زده شد. ۱۲/۵ میلی‌لیتر از آمونیاک به آرامی به نمونه اضافه گردید. سپس نمونه حاصل جمع‌آوری گردید و با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد توسط آون خشک گردید(۲۳).

۲-۲-۳- ساخت اکسید گرافن مغناطیسی با Fe_3O_4

مقدار ۲ میلی‌گرم از Fe_3O_4 و ۲ میلی گرم اکسید گرافن در ۲۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر مخلوط شدند و به مدت ۴ ساعت در شیکر هم‌زده شد. با استفاده از سانتریفیوژ اکسید گرافن مغناطیسی جمع‌آوری گردید و در نهایت نمونه حاصل در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید(۲۳). به‌منظور بررسی خصوصیات مورفولوژی، شکل و اندازه جاذب مورد مطالعه از دستگاه میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) مدل PHILIPS EM,100Kv و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل S360,Mv2300 استفاده شد. همچنین با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Quantachrome NOVA2000 و EXD با مدل PHILIPS-XL30 وجود ذرات اکسید آهن در سطح جاذب، مورد بررسی قرارگرفت. حضور گروه‌های عاملی در سطح جاذب قبل از جذب و بعد از فرآیند جذب توسط عکس FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۳- متغیرهای مورد مطالعه

دراین مطالعه متغیرهای زمان(۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۱)، غلظت آلاینده (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵میلی‌گرم در لیتر) و غلظت جاذب (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم در لیتر) به منظور شناسایی بهینه ترین مقادیر این متغیرها مورد بررسی قرار گرفت. کلیه آزمایش‌های جذب با دو بار تکرار انجام و میانگین مقادیر آن‌ها به صورت نتایج نهایی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت.حجم کل نمونه‌های مورد ازمایش با در نظر گرفتن متغیرهای مورد مطالعه و بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامک به صورت دوبار تکرار معادل ۲۳۶ عدد تعیین شد. pH بار صفر (pHpzc) برای جاذب مورد مطالعه به روش آذری و همکاران بررسی شد(۲۲). به صورت خلاصه برای این منظور از نموداری استفاده می شود که در آن، pH های اولیه ازمایش در مقابل اختلاف بین pH نهایی و اولیه رسم شده باشد. در حقیقت pH بار صفر مکانی است که اختلاف بین pH نهایی و اولیه برابر صفر شود (محور ایکس‌ها قطع شود).

در نهایت آزمایش‌های ایزوترم و سینتیک جذب در شرایط بهینه انجام گرفت. در مطالعه حاضر از ایزوترم‌های فروندلیخ و لانگمویر و سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم به منظور شناسایی شکل و نوع جذب استفاده گردید تا بهترین ایزوترم و سینتیک برای جذب ۲ و ۴ دی‌کلروفنل توسط اکسید گرافن

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

مغناطیسی مشخص گردد (جدول شماره ۱). همچنین از ترمودینامیک جذب به منظور بررسی تاثیر تغییرات دما (۲۰، ۳۵ و ۵۰°C) بر شرایط جذب و تعیین گرماگیر یا گرماده بودن فرآیند جذب استفاده شد که از معادله شماره ۱ برای رسم نمودار مربوطه و تعیین ضرایب آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) استفاده شد. مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG°) از معادله ۲ به دست آمد(۲۴).

$$\ln k_d = \frac{\Delta s}{R} - \frac{\Delta H}{R} \qquad (۱)$$

$$\triangle G^{\circ} = -RT \ln k_L \qquad (۲)$$

از فرمول ۳ و ۴ به منظور تعیین ظرفیت جذب و راندمان جذب استفاده گشت که Qe ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، Ce غلظت ۲ و ۴ دی کلروفنل در زمان t برحسب (mg/l)، C_0 غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفنل برحسب (mg/l)، V حجم نمونه برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم می باشد.

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/M \qquad (۳)$$

$$\%\text{راندمان حذف} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\right) \qquad (۴)$$

جدول شماره ۱: معادلات سینتیک (شبه درجه اول و شبه درجه دوم) و ایزوترم (لانگمویر و فروندلیخ)

مدل	فرمول خطی	منابع
سینتیک شبه درجه اول	$\ln(qe - qt) = \ln qe - Kt$	(۲۰, ۲۵-۲۷)
سینتیک شبه درجه دوم	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k2qe^2} + \frac{1}{qe^2}t$	
ایزوترم لانگمویر	$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{bq0} + \frac{1}{q0}Ce$	
ایزوترم فروندلیخ	$\log qe = \log Kf + \frac{1}{n}\log Ce$	

یافته ها

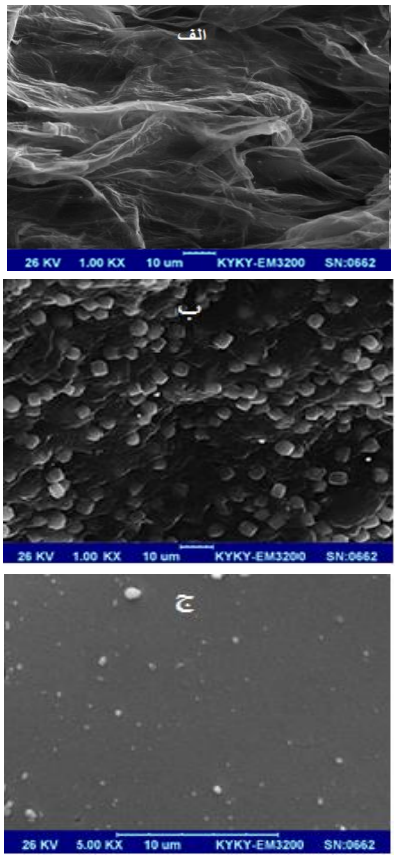
۳-۱- ویژگی های جاذب

تصویر شماره ۱ (الف)، (ب) و (ج) به ترتیب تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای گرافن اکسید، کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی قبل و بعد از فرایند جذب را نشان می‌دهد. آنالیز مذکور به منظور بررسی مرفولوژی و ویژگی سطحی گرافن و گرافن بهینه شده در ۲۶kV انجام شد. در تصویر شماره ۱ (الف) مشاهده می‌شود که اکسید گرافن دارای شکلی ورقه ای و تخلخلی مناسبی می‌باشد که سبب افزایش سطح تماس آلاینده با جاذب و متعاقبا افزایش راندمان جذب خواهد شد. در تصویر شماره ۱ (ب) نانو ذرات اکسیدآهن به شکل چند ضعلی و نامتقارن در سطح اکسید گرافن پراکنده شده‌اند. در شکل‌های مذکور مشاهده شد که جاذب سنتز شده دارای اندازه ۶-۸ میکرومتر بود و از تخلخل نسبتاً یکنواختی در سطح برخوردار می‌باشد. در تصویر شماره ۱ (ج) مشاهده می‌شود که فضاهای متخلخل و خالی بر سطح جاذب توسط ۲ و ۴ دی کلروفنل اشغال شده است. ذرات سفید رنگ موجود در سطح که به صورت پراکنده قابل مشاهده هستند، نانو ذرات اکسید آهن می‌باشند.

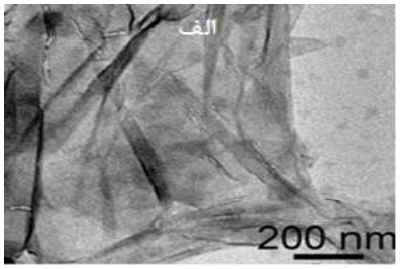
در مطالعه غنی زاده و همکاران که روی حذف نیترات از آب با استفاده از نانوکامپوزیت انجام گرفت، مشاهده شد که نانو ذرات اکسید آهن به رنگ سفید (ذرات براق) می‌باشند(۲۱). در تصویر شماره ۲ (الف) ساختار گرافن اکسید به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی(TEM) در۹۰KeV قابل مشاهده است. براساس این آنالیز اکسید گرافن دارای ساختاری چندضلعی مانند، ورقه‌ای، غیر یکنواخت و با دانسیته کم می‌باشد. در تصویر شماره ۲(ب) جاذب مغناطیسی سنتز شده قابل مشاهده است. همان‌گونه که در ارتباط با اکسید گرافن بیان شد، بخش‌هایی با دانسیته کم، نشان‌دهنده اکسید گرافن و ذرات سیاه با دانسیته بالا نشان‌دهنده حضور نانوذرات اکسید آهن در ساختار اکسید گرافن می‌باشد. نانوذرات اکسید آهن دارای ساختاری شبیه به دایره بوده و ابعادی در حدود ۶۰ تا ۷۸ نانومتر دارند و به صورت نامتقارن در سطح گرافن اکسید پراکنده شده‌اند. در تصویر شماره ۲ (ج) هم مشابه نتایجی که در آنالیز SEM حاصل شد مشاهده می‌شود که تمام جاذب به وسیله آلاینده اشباع شده و اکسید گرافن و نانو ذرات اکسید آهن قابل رویت نمی‌باشند. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای اکسیدگرافن و اکسید گرافن مغناطیسی مورد مطالعه در محدوده زاویه $2\theta=5-75^{o}$ با استفاده از

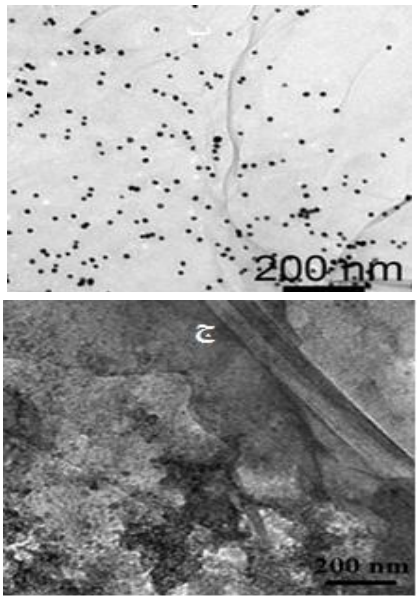
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

تابش Cu kα در دمای 25^{oC} در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. بر اساس این آنالیز پیک‌های ایجاد شده در زوایای ۱۱/۷و ۲۵/۲ درجه نشان‌دهنده حضور گرافن اکسید می باشد. وجود پیک‌های حاصله در ۱۸/۳۸، ۳۰/۲۴، ۳۵/۶۳، ۴۳/۲۸، ۵۳/۵۸، ۵۷/۲۷ و ۶۲/۹۲ درجه بر اساس پروتوکل JCPDS Card #19-629 بیانگر حضور اکسید آهن در ساختار جاذب سنتز شده می‌باشد. بر اساس نتایج آنالیز XRD می‌توان گزارش نمود اکسید گرافن مغناطیسی با موفقیت سنتز شده است.

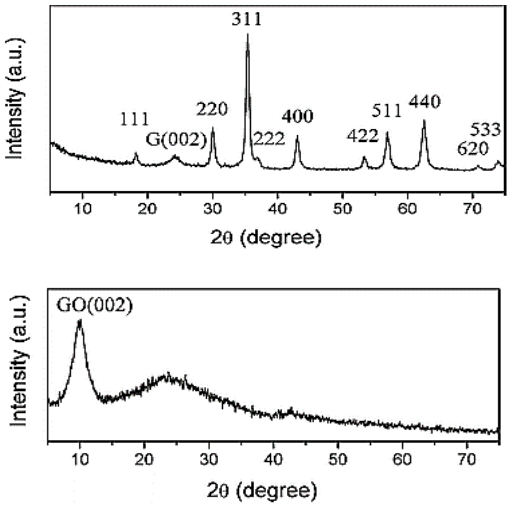


تصویر شماره ۱: عکس SEM با بزرگنمایی ۱۰μm برای جاذب اکسید گرافن (الف)، کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی قبل از جذب (ب) و بعد ازجذب (ج)





تصویر شماره ۲: عکس TEM با بزرگنمایی ۲۰۰nm برای جاذب گرافن (الف)، کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی قبل از جذب (ب) و بعد از جذب (ج)

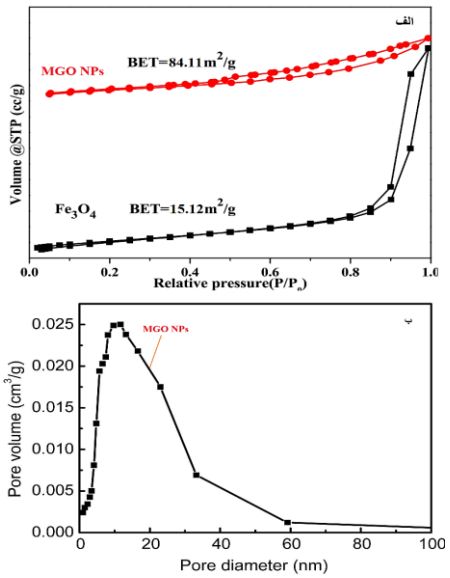


نمودار شماره ۱: عکس پراش اشعه ایکس (XRD) برای اکسید گرافن و اکسید گرافن مغناطیسی

آنالیز ایزوترم جذب- واجذب گاز ازت به منظور بررسی سطح فعال اکسید گرافن مغناطیسی و نانو ذرات اکسید آهن انجام گرفت. همان طور که در نمودار شماره ۲ الف دیده می‌شود تفاوت اشکاری بین سطح فعال اکسید گرافن مغناطیسی و نانو ذرات اکسید آهن وجود دارد. بر اساس جذب- واجذب گاز ازت، نانو

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

ذرات اکسیدآهن در گروه ۲ و کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی در گروه ۴ از این آنالیز طبقه‌بندی می‌شود. به علاوه سطح فعال برای نانوذرات اکسیدآهن و کامپوزیت سنتز شده به ترتیب برابر ۱۵/۱۲ و ۸۴/۱۱ متر مربع به ازای هر گرم می‌باشد که نشان دهنده آن است که اکسید آهن به دلیل خاصیت مغناطیسی بالا به یکدیگر چسبیده و حالت گلوله‌ای به خود می‌گیرند و این امر باعث کاهش سطح فعال خواهد شد ولی با استفاده از بستر (اکسید گرافن) در ساختار کامپوزیت، نیروی جاذبه بین نانوذرات اکسید آهن کاهش یافت و از خاصیت گلوله‌ای شدن این نانوذرات کاسته می‌شود. بنابراین می‌توان اذعان داشت، سطح فعال بالاتر برای کامپوزیت اکسید گرافن- اکسیدآهن نسبت به اکسیدآهن، افزایش راندمان قابل توجهی را برای آن به همراه خواهد داشت. بر اساس نمودار شماره ۲ ب، توزیع اندازه منافذ کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی در محدوده ۴-۵۰ نانومتر قرار دارد.



نمودار شماره ۲: آنالیز جذب- واجذب گاز ازت برای اکسیدگرافن مغناطیسی و نانو ذرات اکسید آهن

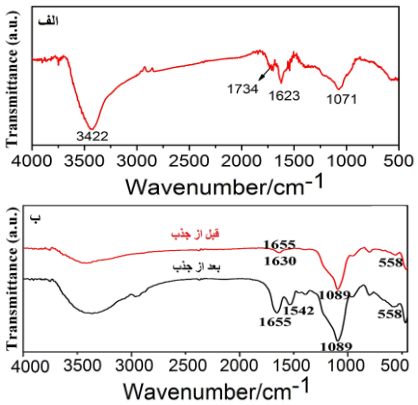
آنالیز Fourier transform infrared (FTIR) مربوط به اکسید گرافن با طیف ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} در نمودار شماره ۳ (الف) نمایش داده شده است. به نمودار خلاصه می‌توان اشاره داشت که پیک‌های ایجاد شده در ۳۴۲۲cm^{-1} مربوط به باند C–OH، پیک حاصل در ۱۷۳۴ cm^{-1} نمایانگر باند C=O و پیک‌های قابل تشخیص در ۱۶۲۳ و ۱۰۷۱ cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن گروه C=C و C–O می‌باشد(۲۸). در نمودار شماره ۳ (ب) آنالیز FTIR مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی قبل و بعد از فرایند جذب در طیف ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} قابل مشاهده است. در هر دو گراف پیک مشاهده شده در ۵۵۸ cm^{-1} مرتبط به باند Fe-O می باشد که موید آنالیز XRD در ارتباط با حضور ذرات اکسید آهن در ساختار گرافن مغناطیسی می باشد. پیک پهن قابل مشاهده در ۳۴۰۰ cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل در ساختار جاذب می‌باشد. پیک حاصل در محدود ۱۶۵۵ cm^{-1} و ۱۵۴۲ cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن گروه C= O و گروه آمین نوع دوم می‌باشد. پیک وسیع حاصل در ۱۰۸۹cm^{-1} نیز نشان دهنده باند مربوط به گروه C-O-C در ساختار اکسید گرافن می‌باشد(۲۸). بعد از فرآیند جذب تغییرات قابل ملاحضه‌ای در شدت و مکان پیک‌ها آنالیز مورد مطالعه قابل مشاهده است. این تغییرات در طیف‌های آنالیز FT-IR نشان‌دهنده تاثیر گروه‌های عاملی سطح جاذب در فرایند جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل می‌باشد. در واقع، نتایج تجزیه و تحلیل طیفی قبل و بعد از فرایند جذب آشکار ساخت که گروه‌های OH^-، C=O و آمین‌های نوع ۲ نقش عمده‌ای در فرآیند جذب دارند. به عنوان مثال گروه هیدروکسیل و آمین می‌توانند بار منفی را به سطح جاذب القا کنند که باعث دفع ۲و ۴ دی کلروفنل به دلیل بار منفی این ترکیب شود.

۳-۲- *تاثیر pH بر راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل*

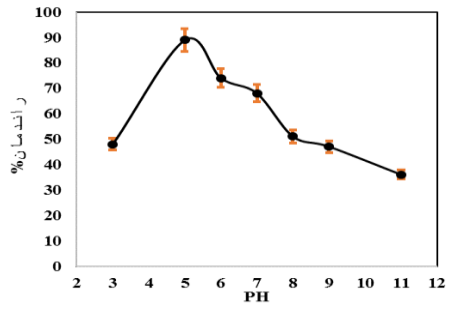
نمودار شماره ۴ تاثیر pH بر راندمان جذب ۲ و ۴ دی‌کلروفنل در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۳ به ۵ کارایی حذف از حدود ۴۸ درصد به ۸۹ درصد افزایش

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

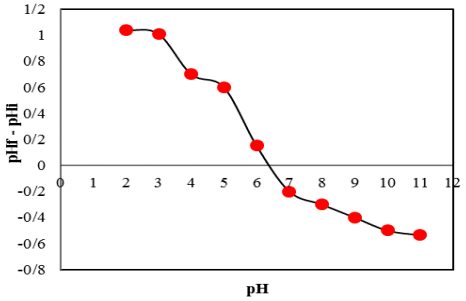
یافت و در ادامه با افزایش pH شاهد کاهش راندمان خواهیم بود. بالاترین بازدهی حذف در pH برابر با ۵ حاصل شده است، بنابراین pH برابر با ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب و معرفی می‌گردد. در نمودار شماره ۵ می‌توان مشاهده نموده pH نقطه بار صفر برای اکسید گرافن مغناطیسی برابر ۶/۵۶ به‌دست آمده است.



نمودار شماره۳: عکس FTIR برای زمان های قبل و بعد از جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل بر روی اکسید گرافن مغناطیسی



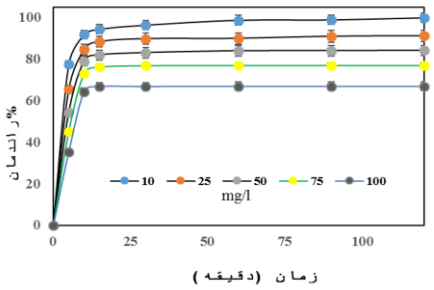
نمودار شماره ۴: تاثیرpHبر جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل (دوز جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۵ دقیقه و غلظت ۲ و ۴ دی کلروفنل ۱۰ میلی گرم در لیتر)



نمودار شماره ۵: آنالیز pH نقطه ایزو الکتریک جاذب

۳-۳- *تاثیر زمان تماس در غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفنل*

نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان جذب آلاینده مورد مطالعه در غلظت‌های گوناگون توسط نانو ذرات اکسید گرافن مغناطیسی در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در تمام غلظت های مورد بررسی بیش‌ترین راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل در زمان بیش‌تر از ۶۰ دقیقه و حداقل راندمان در زمان ۵ دقیقه مشاهده شد. ولی با توجه به این موضوع که پس از ۱۵ دقیقه ما دیگر شاهد افزایش قابل ملاحظه ای در راندمان نیستیم، پس می‌توان نتیجه گرفت زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه جذب (زمان تعادل) مطرح است.



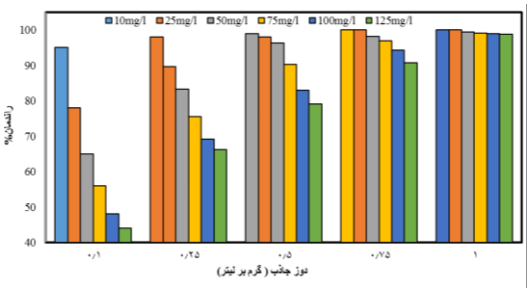
نمودار شماره ۶: تاثیر زمان بر جذب در غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفنل (دوز جاذب ۰/۲۵گرم در لیتر، pH-۵)

۴-۳- *تاثیر دز جاذب درغلظت‌های مختلف ۲و۴ دی‌کلروفنل*

پس از بهینه کردن pH و زمان تماس در مراحل قبل، جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل به وسیله اکسید گرافن مغناطیسی شده با غلظت‌های مختلف جاذب (۱- ۰/۱ گرم درلیتر) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نمودار شماره ۷ می‌توان شاهد این موضوع بود که با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ تا ۰/۷۵ گرم در لیتر، راندمان جذب سیر صعودی پیدا کرد ه است و پس از آن سیر ثابتی در راندمان را می‌توان شاهد بود. لذا دز جاذب ۰/۷۵ گرم در لیتر در این مرحله به عنوان دز بهینه معرفی می‌شود. لازم به ذکر است که در تمامی مراحل بهینه‌سازی فرآیند جذب بیش‌ترین راندمان‌ها در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

لیتر آلاینده (۲ و ۴ دی کلروفنل) و کم‌ترین میزان راندمان در غلظت ۱۲۵ میلی‌گرم در لیتر حاصل شده است.



نمودار شماره ۷: تاثیر غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفنل و دوز جاذب در فرآیند جذب (زمان تماس ۱۵ دقیقه و pH-۵)

۳-۵- *مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرایند*

به منظور بررسی ظرفیت جذب و رفتار جاذب سنتز شده در مطالعه حاضر بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب امری اجتناب‌ناپذیر به نظر می‌رسد. برای این منظور، ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم در فرآیند جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط نانو گرافن اکسید مغناطیسی بررسی شد و نتایج آن در جدول شماره۲ ارایه شد. جدول شماره ۲ نشان می‌دهد جذب ۲ و ۴ دی‌لروفنل با ضریب رگرسیون بالای ۰/۹۹۸ از ایزوترم لانگمیر پیروی می کند. حداکثر ظرفیت جذب نیز برابر با ۸۴/۷۴ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. جدول شماره ۳ بیانگر وضعیت و نوع فرایند جذب می‌باشد. با توجه به جدول شماره ۲ و مقایسه پارامتر بدون بعد RL با جدول شماره ۳ می‌توان در یافت که جذب از نوع مطلوب می‌باشد.

جدول شماره ۲ مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل را توسط نانو کامپوزیت MGO NPs نشان می‌دهد. بررسی معادلات سینتیکی بیان‌گر این موضوع است که ظرفیت جذب محاسباتی (q_e) ۲ و ۴ دی کلروفنل برای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم به‌ترتیب برابر با ۲۴/۷۶ و ۴۹/۷۵ میلی‌گرم بر گرم شده است. بر اساس آزمایشات انجام شده، ظرفیت جذب تجربی (q_{exp}) در مطالعه حاضر برابر ۴۴/۵۵ میلی‌گرم بر گرم شد که شباهت بالاتری با سینتیک شبه درجه دو دارد. در ادامه از نمودار ونت هولف برای بررسی ترمودینامیک فرایند استفاده شد. مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب خط و عرض از مبدا معادله خط ln kd در مقابل ۱/T به‌دست می‌آید. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیکی فرایند جذب و پارامترهای آن به صورت مختصر در نمودار شماره ۸ و جدول شماره ۴ قابل مشاهده است.

جدول شماره ۲: ضرایب معادلات سینتیک (شبه درجه اول و شبه درجه دوم) و ایزوترم (لانگمویر و فروندلیخ)

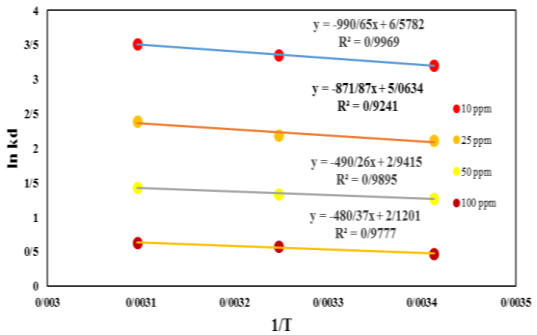
لانگمویر			فروندلیخ		
R^2	Q_{max}	b	R_L	R^2	K_f	n
۰/۹۹۸	۸۴/۷۴	۰/۲۵	۰/۲۳	۰/۹۵۹	۱۸/۸۲	۲/۷۳
سینتیک شبه درجه اول			سینتیک شبه درجه دوم			
R^2	q_e	K_1	q_{exp}	R^2	q_e	K_1	q_{exp}
۰/۸۶۴	۲۴/۷۶	۰/۱۵۹۲	۴۴/۵۵	۰/۹۹۹	۴۹/۷۵	۰/۰۵۶	۴۴/۵۵

جدول شماره۳: وضعیت ایزوترم لانگمویر در R_L های مختلف

وضعیت ایزوترم	مقدار R_L
نامطلوب	$R_L>1$
خطی	$R_L=1$
مطلوب	$0<R_L<1$
برگشت ناپذیر	$R_L=0$

جدول شماره۴: ثابت های ترمودینامیک فرآیند جذب برای اکسید گرافن مغناطیسی

ترمودینامیک جذب					
ΔS°	ΔG° ۵۰°C	ΔG° ۳۵°C	ΔG° ۲۰°C	ΔH°	متغیر / غلظت آلاینده(mg/l)
۰/۰۵۴	-۹/۴۴	-۸/۵۸	-۷/۸	۱۱۹/۱۵	۱۰
۰/۰۴۲	-۶/۴۱	-۵/۶۰	-۵/۱۳	۱۰۴/۸	۲۵
۰/۰۲۴	-۳/۸۳	-۳/۴۳	-۳/۱	۵۸/۹۶	۵۰
۰/۰۱۷	-۱/۶۸	-۱/۴۶	-۱/۱۵	۵۷/۷	۱۰۰



نمودار شماره ۸: مدل ترمودینامیک جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط اکسید گرافن مغناطیسی

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

بحث

۴-۱- تاثیر pH بر راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در فرآیند جذب متغیر pH می‌باشد که تاثیر آن برجذب ۲ و ۴ دی‌کلروفنل در محدوده ۳ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار شماره ۴ مشاهده می شود بیشترین جذب در pH برابر با ۵ به‌دست آمد و با کاهش و افزایش pH، راندمان جذب کاهش یافت. pk_a برای ترکیب ۲ و ۴ دی‌کلروفنل عدد ۴/۰۹ گزارش شده است، به‌طوری‌که در pHهای بالاتر از pk_a، بار سطحی ۲ و ۴ دی کلروفنل منفی و در pH پایین از pk_a، بار سطحی ۲ و ۴ دی کلروفنل مثبت می‌گردد(۲۹). هم‌چنین با تغییر pH، گروه‌های عاملی آمینی، هیدروکسیل و کربوکسیل سطح جاذب اکسید گرافن مغناطیسی باردار می‌شوند. عاملی دیگر کاهش راندمان در pH های اسیدی پایین‌تر از ۵ و pH های بازی را می‌تواند به این دلیل دانست که در pH های بسیار اسیدی، H^+ به مقدار بسیار زیاد تولید شده و برای نشستن روی جاذب با ۲ و ۴ دی کلروفنل رقابت می‌کند و این رابطه در pH های بازی هم صادق می‌باشد، به‌طوری‌که OH^- با ترکیب ۲ و ۴ دی کلروفنل برای نشستن بر سطح جاذب وارد رقابت می‌شود که در دو حالت باعث کاهش میزان راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل روی جاذب می‌گردد(۲۹). نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه شکوهی و همکارانش که بیشترین جذب پنتا کلرفنل در pH نزدیک به PK_a به‌علت کاهش نیروی دافعه مشاهده شد، هم‌خوانی دارد(۳۰). هم‌چنین در مطالعه Liqin و همکاران که روی حذف تترابرموبیسفنول توسط اکسیدگرافن مغناطیسی انجام شده است، بیش‌ترین حذف آلاینده مورد مطالعه در pka آلاینده که حدود ۵/۷ بود، مشاهده شد(۳۱). pHpzc که از عوامل مهم و تاثیرگذار روی بار جاذب می باشد و ارتباط معنی‌داری با pH محلول دارد. برای درک بهتر تاثیر pH بر جاذب بررسی شد. در pH های کوچک‌تر از نقطه بار صفر، بار سطحی جاذب مثبت و در pHهای بزرگ‌تر از نقطه بار صفر، سطح جاذب بار منفی به خود می‌گیرد. همان‌گونه که در نمودار شماره ۵ مشهود است، pH نقطه بار صفر برای اکسید گرافن مغناطیسی برابر۶/۵۶ به‌دست آمده است، پس می‌توان نتیجه گرفت که بار سطحی جاذب مورد مطالعه در نقطه بار صفر کم‌تر از ۶/۵۶ به صورت مثبت و در مقادیر pHpzc>۶/۵۶ بار منفی به خود می‌گیرد. با توجه به این موضوع که pH بهینه در این تحقیق معادل ۵ شد و این مقدار کم‌تر از pH نقطه بار صفر است می‌توان به صراحت اظهار کرد که سطح اکسیدگرافن مغناطیسی دارای بار مثبت است. مثبت بودن بار سطحی جاذب و منفی‌بودن بار ۲و۴ دی‌کلروفنل سبب افزایش راندمان به دلیل جذب الکترواستاتیکی خواهد شد.

۴-۲- تاثیر زمان تماس در غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفنل

در مطالعه حاضر جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل در بازه زمانی بین ۰ تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی اثر زمان بر تغییرات جذب مشاهده شد که فرآیند جذب از سرعت قابل قبولی برخوردار بود و بیش‌ترین میزان جذب در زمان ۱۵ دقیقه حاصل شده است. به عنوان مثال در غلظت‌های آلاینده ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر پس از ۱۵ دقیقه زمان تماس، راندمان حاصل به ترتیب ۹۴، ۸۸، ۸۲، ۷۶ و ۶۷ به دست آمده است. این درحالی است که در زمان‌های بالاتر از ۱۵ دقیقه، جذب به حالت ثابت و تعادلی در آمده و دارای تغییرات نامحسوسی می‌باشد (نمودار شماره ۶). در ابتدای فرایند به دلیل وجود جایگاهای خالی که توانایی به دام انداختن مولکول‌های آلاینده را در خود دارند سرعت بالایی در جذب مشاهده می‌شود، این درحالی است که با افزایش زمان به علت اشباع شدن مکان‌های خالی موجود، کاهش راندمان جذب اتفاق می‌افتد. نتایج مشابه است با مطالعه Thuy و همکاران که زمان تعادل اکسید گرافن/TiO2 در حذف متیلن بلو در محدوده ۱۵ تا ۲۰ دقیقه مشاهده شد و پس از آن جایگاه‌های فعال

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

جاذب سنتز شده تا حد بالایی اشباع می‌شود(۳۲). هم‌چنین Wang و همکاران در مطالعه‌ای که روی حذف رنگ‌های ارگانیک از محلول‌های آبی توسط اکسید گرافن مغناطیسی انجام دادند، زمان تعادل جذب را ۳۰ دقیقه مشاهده نمودند(۳۳).

غنی‌زاده و همکاران زمان ۶۰ دقیقه را به عنوان زمان بهینه در حذف نیترات توسط نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید گرافن- اکسیدآهن به‌دست آوردند(۲۱). علت نوسانات زمان جذب در مطالعات می‌تواند بدلیل تفاوت در نوع آلاینده، روش سنتز جاذب و همچنین تفاوت در غلظت‌های آلاینده بکار رفته در تعیین زمان تعادل باشد.

۴-۳- تاثیر دز جاذب در غلظت‌های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفنل

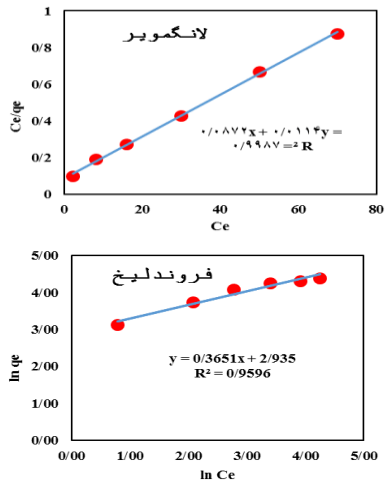
همان‌طور که در نمودار شماره ۷ مشاهده می‌شود با افزایش دوز جاذب و کاهش غلظت آلاینده میزان جذب افزایش می‌یابد. دوز بهینه جاذب در مطالعه حاضر برابر ۰/۷۵ گرم در لیتر به‌دست آمد. در این میزان از جاذب، می‌توان راندمان جذبی معادل ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۷، ۹۵، ۹۳ و ۹۰ درصد برای غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلی‌گرم در لیتر از آلاینده را شاهد بود. لازم به توضیح است که در غلظت‌های بالاتر از ۰/۷۵ گرم در لیتر به دلیل افزایش جزیی در راندمان حذف و با توجه به مسائل اقتصادی بهترین میزان جاذب ۰/۷۵ گرم در لیتر انتخاب و معرفی شد. این نتیجه را می‌توان اینگونه تفسیر کرد که با افزایش غلظت جاذب در نمونه، سطوح و مکان‌های در دسترس جاذب برای آلاینده افزایش یافت و باعث افزایش راندمان جذب آلاینده می‌شود، در حالی‌که در دوزهای پایین‌تر جاذب، مکان‌های جذب به سرعت توسط آلاینده اشباع شده و در نتیجه کاهش راندمان جذب مشهود می‌شود. از سوی دیگر مشاهده شد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت جاذب کاهش می‌یابد که می‌تواند به علت کاهش برخورد بین مولکول‌های جاذب و آلاینده باشد(۳۴). در مطالعه Wang و همکاران، بیش‌ترین جذب رنگ‌های آلی توسط اکسید گرافن مغناطیسی در محلول‌های آلی در دوز ۰/۴ گرم در لیتر اکسید گرافن مغناطیسی مشاهده شد(۳۳). در گام بعدی تاثیر غلظت آلاینده در حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل مورد توجه قرار گرفت. غلظت آلاینده در مقدار ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر دارای بیش‌ترین راندمان حذف می‌باشد و با افزایش غلظت، میزان جذب به شکل قابل توجهی کاهش می‌یابد که رابطه عکس با تغییرات دوز جاذب نشان می‌دهد. به عنوان مثال، راندمان جذب در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ۲ و ۴ دی کلروفنل، به ترتیب معادل ۹۵، ۹۸، ۹۹، ۱۰۰، ۱۰۰ درصد برای جاذب با دوزهای ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم در لیتر اندازه‌گیری شد. این موضوع بیانگر آن است که با افزایش غلظت آلاینده، اشباع سریع مکان‌های سطح جاذب اتفاق می‌افتد و در نتیجه راندمان جذب کاهش می‌یابد. ظرفیت جذب در غلظت‌های پایین آلاینده کاهش یافته است که علت را می‌تواند کاهش برخورد مولکول‌های جاذب و آلاینده در غلظت‌های پایین آلاینده دانست. از سوی دیگر کاهش ظرفیت جذب را هم‌چنین می‌توان با استفاده از فرمول شماره ۳ (محاسبه ظرفیت جذب) اثبات کرد، بر اساس این فرمول غلظت‌های بالاتر دوز جاذب سبب افزایش مخرج کسر و غلظت‌های پایین‌تر آلاینده که سبب کاهش صورت کسر در فرمول ظرفیت جذب می‌گردد که این موضوع متعاقباً سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود(۳۶،۳۵). نتایج با مطالعه WU و همکاران در بررسی حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل در محیط‌های آبی با استفاده از بیومس قارچ کرایزوسپوریوم انجام گرفت، مشابهت دارد(۱۷). هم‌چنین Ganesan و همکارانش به جذب نیترات توسط اکسید گرافن پرداخته که مشاهده شد با افزایش دوز جاذب و کاهش غلظت آلاینده راندمان جذب افزایش می‌یابد(۳۷).

۴-۴- مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند

تعیین ظرفیت جذب ماکزیمم و زمان تعادل توسط ایزوترم و سینتیک به منظور طراحی سیستم‌های جذب

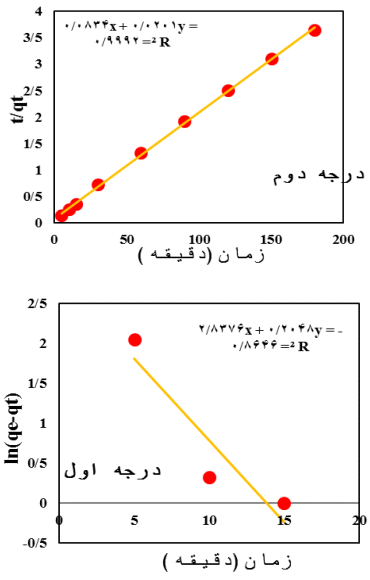
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

سطحی در تصفیه خانه ضروری می‌باشد. به‌طوری‌که با تعیین ظرفیت جذب، جرم مورد نیاز جاذب در تصفیه‌خانه و با تعیین زمان تعادل و سرعت جذب می‌توان حجم واحد تصفیه خانه را تعیین کرد. تفاوت ایزوترم‌ها در نحوه قرارگیری آلاینده بر روی جاذب می‌باشد، به طوری‌که در ایزوترم لانگمویر جذب به‌صورت هموژن و یکنواخت بر سطح جاذب می‌باشد و دارای یک جذب سطحی کامل و تک لایه‌ای می‌باشد، در مقابل در ایزوترم فروندلیخ فرآیند جذب بصورت هتروژن و غیر یکنواخت و با انرژی‌های متفاوت در سطح جاذب صورت می‌گیرد که یک مدل تجربی می‌باشد و کاربرد گسترده‌ای در زمینه شیمی دارد(۳۹،۳۸،۷). سینتیک جذب سرعت جذب را نشان می‌دهد به‌طوری‌که در سینتیک درجه دوم، سرعت جذب از معادله درجه دوم و در سینتیک درجه اول، سرعت جذب از معادله درجه اول اتفاق پیروی می‌کند. همان‌گونه که در نمودار شماره ۹ و جدول شماره ۳ دیده می‌شود جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط MGO NPs با ضریب رگرسیون بالای ۰/۹۹۸ از ایزوترم لانگمویر پیروی می نماید. براساس این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب MGO NPs در حذف آلاینده مورد بررسی معادل ۸۴/۷۴ میلی‌گرم به ازای هر گرم در دمای ۲۵ درجه می‌باشد.



نمودار شماره ۹: مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ برای جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط اکسید گرافن مغناطیسی

پیروی جذب از ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد که انرژی در سطح جاذب بصورت هموژن می‌باشد و جذب به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت روی جاذب صورت می‌گیرد و هیچگونه واکنشی بین مولکول های جذب شده اتفاق نمی‌افتد. پارامتر R_L در مدل لانگمویر عددی بدون بعدی می‌باشد که مطلوبیت یا عدم مطلوبیت فرایند جذب را نشان می‌دهد(۱۴). از آن‌جایی که مقدار R_L به‌دست آمد ۰/۲۳ می‌باشد، می‌توان این نتیجه را گرفت که فرآیند جذب مطلوب می‌باشد. نمودار شماره ۱۰ نشان می‌دهدکه ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم (R^2>۰/۹۹۹) بسیار بالاتر از مدل شبه درجه اول می‌باشد(R^2>۰/۸۶۴). از طرفی دیگر مقدار محاسباتی ظرفیت جذب (q_{ecal}) در مدل شبه درجه دوم برابر ۴۹/۷۵۹ میلی گرم بر گرم می‌باشد که نسبت به سنیتک شبه درجه اول(۲۴/۷۶ میلی‌گرم بر گرم) نزدیکی بیش‌تری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات ($q_{e\ exp}$=۴۴/۵۵ mg/g) داشته است (جدول شماره۲). بر طبق این فرضیات و پیروی مدل جذب از سینتیک شبه درجه دوم، می‌توان نتیجه گرفت که که جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل بر روی اکسید گرافن



نمودار شماره ۱۰: مدل سینتیکی شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم برای جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط اکسید گرافن مغناطیسی

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

مغناطیسی از نوع جذب شیمیایی می‌باشد که عامل این جذب تبادل و یا اشتراک‌گذاری یون می‌باشد(۴۰). Xu و همکاران در مطالعه آلودگی‌زدایی محلول های آبی از آلاینده بیس‌فنل A توسط جاذب اکسیدگرافن و مطالعه Gao و همکاران روی جذب آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین توسط اکسید گرافن مشاهده نمودند که فرآینده جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند(۴۲،۴۱). در ادامه ۳ پارامتر اصلی ترمودینامیک شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی ازاد گیپس مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ΔH° مثبت، گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که با افزایش دما میزان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل روی جاذب افزایش می‌یابد. مقدار ΔS° مثبت، یک جذب تصادفی را در فاز مشترک جامد و مایع درطی فرآیند جذب ترکیب ۲و۴ دی‌کلروفنل نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول شماره ۴ مشاهده می‌شود، ΔG° های به‌ست آمده دارای مقادیر منفی می‌باشند که این موضوع خود به خودی بودن فرآیند جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل بر روی اکسید گرافن مغناطیسی و بی‌نیازی این فرآیند به عوامل خارجی برای پیشبرد عمل جذب را نشان می‌دهد(۴۳).

در این مطالعه مشاهده شد که MGO NPs به دلیل کارایی حذف قابل توجه، ارزان بودن، جداسازی بسیار راحت پس از فرآیند جذب می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای حذف ۲و ۴ دی‌کلروفنل مطرح باشد. در مقیاس آزمایشگاهی، pH برابر۵، زمان تماس ۱۵دقیقه ودوز جاذب ۰/۷۵ گرم در لیتر در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان بهترین شرایط حذف ۲و ۴ دی‌کلروفنل حاصل شد. پیروی جذب از مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جذب ۲و ۴ دی کلروفنل بر روی MGO NPs بصورت یکنواخت و با انرژی یکسان رخ داده است. از سوی دیگر سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند که این موضوع بیانگر آن است که جذب شیمیایی عامل جذب بین اکسید گرافن مغناطیسی و آلاینده مورد مطالعه می‌باشد. مطالعه ترمودینامیک نیز رابطه مستقیم بین گرما و افزایش راندمان و گرماگیر بودن فرایند جذب را آشکار می‌سازد. از آن‌جائی‌که این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده لازم است مطالعه در مقیاس بزرگتر نیز انجام شود تا از نتایج آن بتوان با دقت بالاتری در طراحی سیستم‌های با مقیاس بزرگ و صنعتی استفاده کرد. قابلیت احیا و استفاده مجدد جاذب نیز پارامتر مهمی در کاهش هزینه‌های این فرآیند می‌باشد که در مطالعه حاضر مورد بررسی قرار نگرفته است و پیشنهاد می‌شود در مطالعات سایر محققین مورد توجه قرار گیرد.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و دانشگاه علوم پزشکی تهران و کرمانشاه به منظور مساعدت در انجام پژوهش حاضر قدردانی می‌نمایند.

References

1. Mota JA, Chagas RA, Vieira EF, Cestari AR. Synthesis and characterization of a novel fish scale-immobilized chitosan adsorbent—Preliminary features of dichlorophenol sorption by solution calorimetry. J Hazard Mater 2012; 229-230: 346-353.
2. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 25(133): 138-149.
3. Li Y, Li X, Li Y, Qi J, Bian J, Yuan Y. Selective removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

imprinted microspheres. Environ Pollut 2009; 157(6): 1879-1885.

4. Nasser A, Mingelgrin U. Birnessite-induced mechanochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol. Chemosphere 2014; 107: 175-179.
5. 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 2009; 162(1): 482-489.
6. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. J Hazard Mater 2009; 172(1): 353-362.
7. Raoov M, Mohamad S, Abas MR. Removal of 2, 4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: Characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. J Hazard Mater 2013; 263 pt 2: 501-516.
8. Li M, Feng C, Hu W, Zhang Z, Sugiura N. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO 2–Pt and Ti/IrO 2–Pt. J Hazard Mater 2009; 162(1): 455-462.
9. Xu R, Zhou Q, Li F, Zhang B. Laccase immobilization on chitosan/poly (vinyl alcohol) composite nanofibrous membranes for 2, 4-dichlorophenol removal. Chemical Engineering Journal 2013; 222: 321-329.
10. Caetano M, Valderrama C, Farran A, Cortina JL. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. J Colloid Interface Sci 2009; 338(2): 402-409.
11. Abdelwahab O, Amin N, El-Ashtoukhy EZ. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. J Hazard Mater 2009; 163(2): 711-716.
12. Koumanova B, Peeva P, Allen S. Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of pchlorophenol onto activated carbon made from apricot stones. J Chem Technol Biotechnol 2003; 78(5): 582-587.
13. Qadri S, Ganoe A, Haik Y. Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles. J Hazard Mater 2009; 169(1): 318-323.
14. Shaarani F, Hameed B. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. Desalination 2010; 255(1-3): 159-164.
15. Zahangir A, Muyibi SA, Toramae J. Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2, 4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. J Environ Sci 2007; 19(6): 674-677.
16. Islam T, Begum H, Hossain M, Moniruzzaman M. Adsorption mechanism of 2, 4-dichlorophenol on ferric Oxide from aqueous solution. Journal of Bangladesh Academy of Sciences 2013; 37(1): 1-10.
17. Wu J, Yu H-Q. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by Phanerochaete chrysosporium biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. J Hazard Mater 2006; 137(1): 498-508.
18. Wang L, Cheng C, Tapas S, Lei J, Matsuoka M, Zhang J, et al. Carbon dots modified mesoporous organosilica as an adsorbent for the removal of 2, 4-dichlorophenol and heavy metal ions. Journal of Materials Chemistry A 2015; 3(25): 13357-13364.
19. Rezaee R, Nasseri 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

Health Sci Eng 2015; 13: 61.

20. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla for 2-chlorophenol and 4-chrorophenol removal from aqueous solutions. Iran J Health Sci 2013; 12(2): 43-55.
21. Ghanizadeh G, Azari A, AkbarI H, Kalantary R. Performance Evaluation of Nanocomposit Magnetic Graphene Sheet-Iron Oxide in Removal of Nitrate from Water Using Taguchi Experimental Design. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 25(127): 49-64 (Persian).
22. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari A, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of Basic Violet 16 Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Zero Valent Iron-activated Carbon Nanocomposite using Response Surface Method: Isotherm and Kinetic Studies. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 24(121): 333-347 (Persian).
23. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. Chem Soc Rev 2010; 39(1): 228-240.
24. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafily A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe3O4 nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. Iranian Journal of Health and Environment 2014; 7(1): 21-34 (Persian).
25. Azari A, Babaie A, Rezaei-Kalantary R, Esrafili A, Moazzen M, Kakavandi B. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 23(2): 15-27 (Persian).
26. Kakavandi B, Kalantary RR, Jafari AJ, Nasseri S, Ameri A, Esrafili A, et al. Pb (II) adsorption onto a magnetic composite of activated carbon and superparamagnetic Fe3O4 nanoparticles: experimental and modeling study. CLEAN–Soil, Air, Water 2015; 43(8): 1157-1166.
27. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of fluoride from aqueous solution by using of adsorption onto modified Lemna minor :Adsorption isotherm and kinetics study. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 23(109): 195-204 (Persian).
28. Chowdhury S, Balasubramanian R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. Adv Colloid Interface Sci 2014; 204: 35-256.
29. Jianlong W, Yi Q, Horan N, Stentiford E. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. Bioresource Technology 2000; 75(2): 157-161.
30. Shokoohi R, Azizi S, Ghiasian SA, Fredmal J. Efficiency of the fungus Aspergillus niger biomass in Pentachlorophenol (PCP) absorption from aqueous solutions. Iranian Journal of Health and Environment 2014; 7(2): 123-132.
31. Ji L, Bai X, Zhou L, Shi H, Chen W, Hua Z. One-pot preparation of graphene oxide magnetic nanocomposites for the removal of tetrabromobisphenol A. Frontiers of Environmental Science & Engineering 2013; 7(3): 442-450.
32. Nguyen-Phan T-D, Pham VH, Shin EW, Pham H-D, Kim S, Chung JS, et al. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/ graphene oxide composites. Chem Eng J 2011; 170(1): 226-232.
33. Wang C, Feng C, Gao Y, Ma X, Wu Q, Wang Z. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. Chem

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]

Eng J 2011; 173(1): 92-97.

34. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of bisphenol from industrial wastewater by modified red mud. Journal of Health and Development.2013; 2(1): 1-11.
35. Hii S-L, Yong S-Y, Wong C-L. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on Turbinaria conoides (Phaeophyta). J Appl Phycol 2009; 21(5): 625-531.
36. Sarı A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (Padina pavonica) biomass. J Hazard Mater 2009; 171(1): 973-979.
37. Ganesan P, Kamaraj R, Vasudevan S. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2013; 44(5): 808-814.
38. Armağan B, Turan M. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. Desalination 2004; 170(1): 33-39.
39. Ma Q, Song TY, Yuan P ,Wang C, Su XG. QDs-labeled microspheres for the adsorption of rabbit immunoglobulin G and fluoroimmunoassay. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2008; 64(2): 248-254.
40. Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. J Colloid Interface Sci 2005; 286(1): 90-100.
41. Xu J, Wang L, Zhu Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. Langmuir 2012; 28(22): 8418-8425.
42. Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H ,Hu J, Shah SM, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. J Colloid Interface Sci 2012; 368(1): 540-546.
43. Qiusheng Z, Xiaoyan L, Jin Q, Jing W, Xuegang L. Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions. RSC Advances 2015; 5(3): 2100-2112.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-05]