

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

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

<sup>1</sup> Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

<sup>2</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>6</sup> 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 ( $\Delta G= 57.7$  to  $119.15$ ) and spontaneous ( $\Delta G= -1.15$  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).

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

علی آذری<sup>۱</sup>مهدی سالاری<sup>۳</sup>محمد هادی دهقانی<sup>۴</sup>محمود علی محمدی<sup>۵</sup>حمید رضا غفاری<sup>۲</sup>کیومرث شرفی<sup>۱</sup>نبی شریعتی فر<sup>۶</sup>منصور بازیار<sup>۲</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** ۲ و ۴ دی کلروفلنل 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 همین منظور، مطالعه حاضر به منظور بررسی جذب ۲ و ۴ دی کلروفلنل روی اکسید گرافن مغناطیسی انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** رفتار جذب ۲ و ۴ دی کلروفلنل به وسیله مجموعه از آزمایشات بسته به عنوان تابعی از pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۰-۱۲۰ دقیقه)، غلظت آلاینده (۱۰ تا ۱۲۵ 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، ایزوترم‌های 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 حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل برابر ۸۴/۷۴ میلی‌گرم بر گرم و ۱۰۰ درصد شد. نتایج نشان داد مدل‌های ایزوترمی لانگمویر ( $R^2 = 0/9987$ ) و سینتیکی شبه درجه دوم ( $R^2 = 0/9992$ ) بهترین مدل در توصیف داده‌های جذب می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی آشکار ساخت که فرایند جذب گرماگیر ( $\Delta H^\circ = 119/15$  تا  $57/7$ ) و خودبه‌خودی ( $\Delta G^\circ = -9/44$  تا  $-1/15$ ) 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 کلروفلنل از آب و فاضلاب معرفی شود.

**واژه‌های کلیدی:** ۲ و ۴ دی کلروفلنل، اکسید گرافن مغناطیسی، فاضلاب، جذب

## مقدمه

در پالایشگاه‌ها نفت و صنایع گوناگون مانند پلاستیک‌سازی، کاغذسازی و تولید آفت کش‌ها مورد

ترکیبات فنی مانند کلروفلنل، نیتروفلنل و آمینوفلنل‌ها بخشی از مواد آلی شیمیایی می‌باشند که به صورت وسیع

Email:msalari\_22@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** مهدی سالاری - تهران: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

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

مهم ترین معضل این روش نیاز به احیا رزین در بازه‌های زمانی نسبتاً کوتاه و تمایل بالاتر رزین به حذف یون‌های ظرفیتی (نقش مداخله گر ایفا می کنند) می باشد (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 متعاقباً آلودگی ثانویه محیط آبی (در اثر نشت فلزات از الکترودها) را نمی توان نادیده گرفت. از طرفی مهم ترین معضل حذف این آلاینده را توسط فرایندهای کاتالیستی (تخریت و احیا) می توان 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 بهره برداری، عدم تولید محصولات جانبی خطرناک و سادگی طراحی جهت حذف ترکیبات آلی و غیر آلی به عنوان فرآیند قابل توسعه پیشنهاد شده است (۱۲، ۱۳). Shaarani و همکاران پس از بررسی کارایی کربن فعال به دست آمده از خوشه درخت خرما در حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن، ظرفیت جذب جذب سنتز شده را  $232/56 \text{ mg/g}$  گزارش نموده و دریافتند که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند (۱۴).

Zahangir و همکاران مشاهده نمودند که جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن توسط کربن فعال از ایزوترم لانگمویر با  $R^2=0/93$  پیروی می کند در حالی که مقدار  $R^2$  برای ایزوترم فروندلیخ  $0/88$  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 کلروفلن روی اکسید آهن پرداختند، بیشترین جذب در pH برابر با ۵ و زمان تماس ۳ ساعت به دست آمد و با افزایش دما از ۳۰ درجه به ۵۰ درجه سانتی گراد، افزایش در میزان جذب مشاهده شد (۱۶). Wu و همکاران pH برابر با ۵، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و غلظت آلاینده  $50/48 \text{ mg/l}$  را

استفاده قرار می گیرند. حضور این آلاینده‌ها علاوه بر اثرات جبران ناپذیر در اکوسیستم و ایجاد معضلات زیبایی شناختی، اثرات نامطلوبی همچون جهش‌زایی و ایجاد سرطان را نیز در موجودات زنده به همراه داشته است (۲۱). در میان خانواده وسیع ترکیبات فنلی، ۲ و ۴ دی کلروفلن به علت حلالیت و سمیت بالا، تجزیه ناپذیری و پایداری طولانی در محیط، بیش از سایر مشتقات فنل مورد توجه سازمان‌های قانون گذار 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 استانداردهای تخلیه آن را ۱ میلی گرم در لیتر تعیین نموده است (۵، ۶). 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 می شود (۷). با توجه به آن‌چه پیش تر به آن پرداخته شد کاهش و رساندن این آلاینده خطرناک به استانداردهای تعیین شده امری اجتناب ناپذیر می باشد. تا کنون روش‌های مختلفی هم‌چون تبادل یونی، جذب، فرآیندهای غشایی و فرآیندهای الکتروشیمیایی به منظور حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن پیشنهاد شده است که هر یک دارای مزایا و معایبی می باشند.

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 در حذف این خانواده مورد استفاده قرار گرفت و راندمان امیدوارکننده‌ای از خود نشان داده است.

شیت-اکسید آهن در حذف نیترات از آب به روش تاگوچی از خود نشان داده است (۲۱، ۲۲). با توجه به آنچه که در بالا ذکر شد، هدف از این مطالعه، بررسی تغییرات جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل 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 روش‌ها

### ۲-۱- مواد

این مطالعه از نوع تجربی - کاربردی می‌باشد 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 دی کلروفنل در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر 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 دی کلروفنل 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

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 ۴ و ۲ دی کلروفنل توسط کربن فعال اصلاح شده با مزوپور ارگانو سیلیکا را مقدار ۹۹/۷ mg/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 اکسید گرافن به عنوان جاذب در حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل 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 پیش‌رو از مغناطیسی کردن اکسید گرافن استفاده شد. بررسی مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اکسید گرافن مغناطیسی پاسخ بسیار مناسبی به انتظارات محققانی از جمله آذری و همکاران در حذف رنگ از محلول‌های آبی توسط جاذب نانوکامپوزیت کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر و غنی زاده و همکاران در بررسی کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافن

(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 قرار گرفت. 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

در این 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 ۱۲۵ میلی‌گرم در لیتر) و غلظت جاذب (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم در لیتر) به منظور شناسایی بهینه‌ترین 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 آزمایش با در نظر گرفتن متغیرهای مورد مطالعه و بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک به صورت دوبرار 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 می‌شود که در آن، pH های اولیه آزمایش 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 لانگمیر 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 دی‌کلروفلن توسط اکسید گرافن

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 دو ساعت اولتراسونیک گردید. به منظور جداسازی اکسید گرافن از دستگاه سانتریفیوژ 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 میلی‌لیتر رسانده شد و توسط شیکر در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور کامل هم‌زده 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 میلی‌گرم 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

شکلی ورقه ای و تخلخلی مناسبی می باشد که سبب افزایش سطح تماس آلاینده با جاذب و متعاقباً افزایش راندمان جذب خواهد شد. در تصویر شماره ۱ (ب) نانو ذرات اکسید آهن به شکل چند ضلعی و نامتقارن در سطح اکسید گرافن پراکنده شده اند. در شکل های مذکور مشاهده شد که جاذب سنتز شده دارای اندازه ۶-۸ میکرومتر بود و از تخلخل نسبتاً یکنواختی در سطح برخوردار می باشد. در تصویر شماره ۱ (ج) مشاهده می شود 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 می باشند.

در مطالعه غنی زاده و همکاران که روی حذف نیترات از آب با استفاده از نانو کامپوزیت انجام گرفت، مشاهده شد که نانو ذرات اکسید آهن به رنگ سفید (ذرات براق) می باشند (۲۱). در تصویر شماره ۲ (الف) ساختار گرافن اکسید به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) در ۹۰ KeV قابل مشاهده است. بر اساس این آنالیز اکسید گرافن دارای ساختاری چند ضلعی مانند، ورقه ای، غیر یکنواخت و با دانسیته کم می باشد. در تصویر شماره ۲ (ب) جاذب مغناطیسی سنتز شده قابل مشاهده است. همان گونه که در ارتباط با اکسید گرافن بیان شد، بخش هایی با دانسیته کم، نشان دهنده اکسید گرافن و ذرات سیاه با دانسیته بالا نشان دهنده حضور نانوذرات اکسید آهن در ساختار اکسید گرافن می باشد. 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 شده اند. در تصویر شماره ۲ (ج) هم مشابه نتایجی که در آنالیز SEM حاصل شد مشاهده می شود که تمام جاذب به وسیله آلاینده اشباع شده و اکسید گرافن و نانو ذرات اکسید آهن قابل رویت نمی باشند. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای اکسید گرافن و اکسید گرافن مغناطیسی مورد مطالعه در محدوده زاویه  $\theta = 5^\circ - 75^\circ$  با استفاده از

مغناطیسی مشخص گردد (جدول شماره ۱). همچنین از ترمودینامیک جذب به منظور بررسی تاثیر تغییرات دما (۲۰، ۳۵ و  $50^\circ\text{C}$ ) 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 ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) استفاده شد. مقدار انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) از معادله ۲ به دست آمد (۲۴).

$$\ln k_d = \frac{\Delta s}{R} - \frac{\Delta H}{R} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_L \quad (2)$$

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

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (3)$$

$$\% \text{ راندمان حذف} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \right) \quad (4)$$

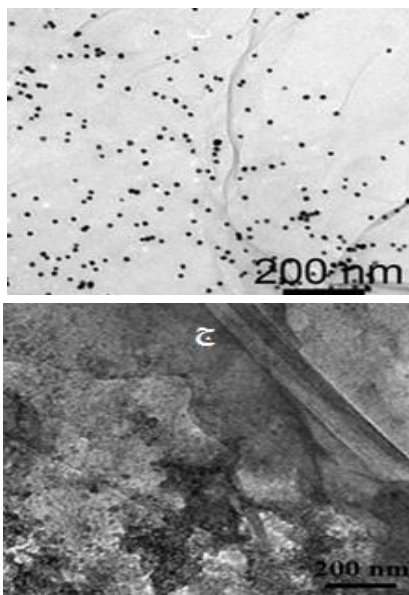
جدول شماره ۱: معادلات سینتیک (شبه درجه اول و شبه درجه دوم) و ایزوترم (لانگمویر و فروندلیخ)

مدل	فرمول خطی	منابع
سینتیک شبه درجه اول	$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - Kt$	(۲۰، ۲۷-۲۵)
سینتیک شبه درجه دوم	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	
ایزوترم لانگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{1}{q_0} C_e$	
ایزوترم فروندلیخ	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	

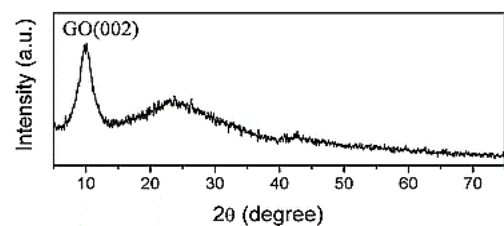
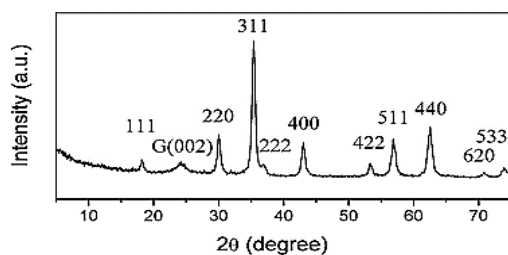
## یافته ها

### 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 می دهد. آنالیز مذکور به منظور بررسی مرفولوژی و ویژگی سطحی گرافن و گرافن بهینه شده در  $26kV$  انجام شد. در تصویر شماره ۱ (الف) مشاهده می شود که اکسید گرافن دارای



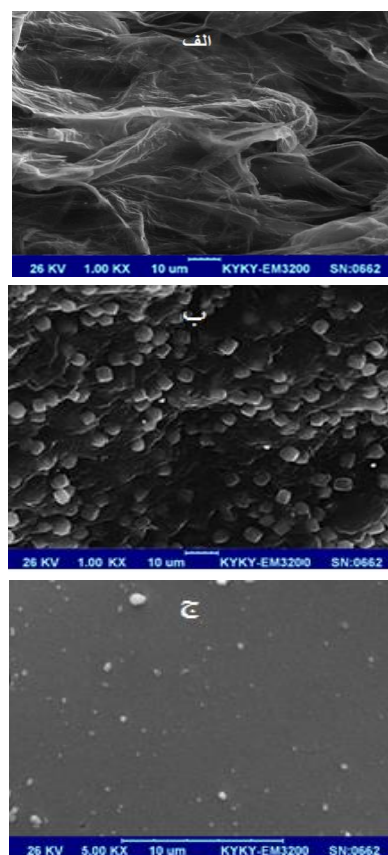
تصویر شماره ۲: عکس TEM با بزرگنمایی ۲۰۰ nm برای جذب گرافن (الف)، کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی قبل از جذب (ب) و بعد از جذب (ج)



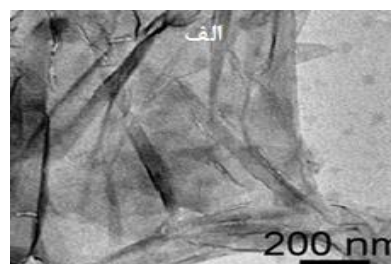
نمودار شماره ۱: عکس پراش اشعه ایکس (XRD) برای اکسید گرافن و اکسید گرافن مغناطیسی

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 می شود تفاوت اشکالی بین سطح فعال اکسید گرافن مغناطیسی و نانو ذرات اکسید آهن وجود دارد. بر اساس جذب- واجذب گاز ازت، نانو

تابش Cu ka در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. بر اساس این آنالیز پیک های ایجاد شده در زوایای  $11/7$  و  $25/2$  درجه نشان دهنده حضور گرافن اکسید می باشد. وجود پیک های حاصله در  $18/38$ ،  $30/24$ ،  $35/63$ ،  $43/28$ ،  $53/58$ ،  $57/27$  و  $62/92$  درجه بر اساس پروتوکل JCPDS Card #19-629 بیانگر حضور اکسید آهن در ساختار جاذب سنتز شده می باشد. بر اساس نتایج آنالیز XRD می توان گزارش نمود اکسید گرافن مغناطیسی با موفقیت سنتز شده است.



تصویر شماره ۱: عکس SEM با بزرگنمایی  $10\ \mu\text{m}$  برای جذب اکسید گرافن (الف)، کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی قبل از جذب (ب) و بعد از جذب (ج)

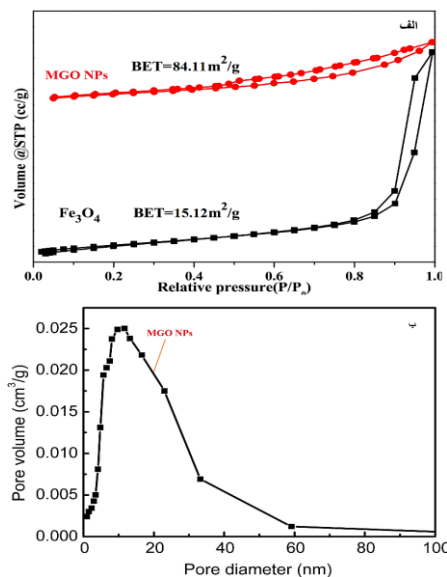


می‌توان اشاره داشت که پیک‌های ایجاد شده در  $3422\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند C-OH، پیک حاصل در  $1734\text{ cm}^{-1}$  نمایانگر باند C=O و پیک‌های قابل تشخیص در  $1623$  و  $1071\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن گروه C=O و C=C می‌باشد (۲۸). در نمودار شماره ۳ (ب) آنالیز FTIR مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی قبل و بعد از فرایند جذب در طیف  $500$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. در هر دو گراف پیک مشاهده شده در  $558\text{ cm}^{-1}$  مرتبط به باند Fe-O می‌باشد که مویید آنالیز XRD در ارتباط با حضور ذرات اکسید آهن در ساختار گرافن مغناطیسی می‌باشد. پیک پهن قابل مشاهده در  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل در ساختار جذب می‌باشد. پیک حاصل در محدوده  $1655\text{ cm}^{-1}$  و  $1542\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن گروه C=O و گروه آمین نوع دوم می‌باشد. پیک وسیع حاصل در  $1089\text{ cm}^{-1}$  نیز نشان دهنده باند مربوط به گروه C-O-C در ساختار اکسید گرافن می‌باشد (۲۸). بعد از فرآیند جذب تغییرات قابل ملاحظه‌ای در شدت و مکان پیک‌ها آنالیز مورد مطالعه قابل مشاهده است. این تغییرات در طیف‌های آنالیز FT-IR نشان‌دهنده تاثیر گروه‌های عاملی سطح جذب در فرایند جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن می‌باشد. در واقع، نتایج تجزیه و تحلیل طیفی قبل و بعد از فرایند جذب آشکار ساخت که گروه‌های  $\text{OH}^-$ ، 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 جذب القا کنند که باعث دفع ۲ و ۴ دی کلروفلن به دلیل بار منفی این ترکیب شود.

### ۳-۲- تاثیر pH بر راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن

نمودار شماره ۴ تاثیر pH بر راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن 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

ذرات اکسید آهن در گروه ۲ و کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی در گروه ۴ از این آنالیز طبقه‌بندی می‌شود. به علاوه سطح فعال برای نانوذرات اکسید آهن و کامپوزیت سنتز شده به ترتیب برابر  $15/12$  و  $84/11$  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-اکسید آهن نسبت به اکسید آهن، 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.



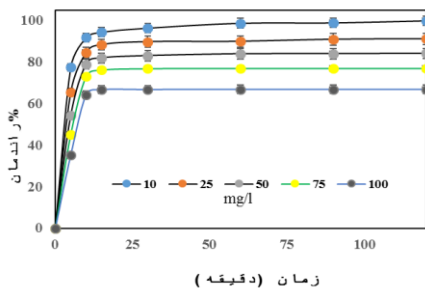
نمودار شماره ۲: آنالیز جذب-واجذب گاز ازت برای اکسید گرافن مغناطیسی و نانو ذرات اکسید آهن

آنالیز Fourier transform infrared (FTIR) مربوط به اکسید گرافن با طیف  $500$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  در نمودار شماره ۳ (الف) نمایش داده شده است. به نمودار خلاصه



### ۳-۳- تاثیر زمان تماس در غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفلن

نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان جذب آلاینده مورد مطالعه در غلظت های گوناگون توسط نانو ذرات اکسید گرافن مغناطیسی در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود در تمام غلظت های مورد بررسی بیشترین راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن در زمان بیش تر 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 می توان نتیجه گرفت زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه جذب (زمان تعادل) مطرح است.

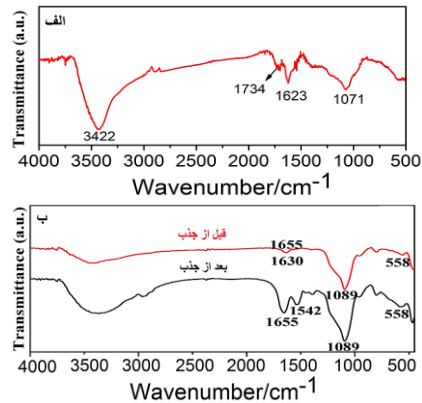


نمودار شماره ۶: تاثیر زمان بر جذب در غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفلن (دوز جذب ۰/۲۵ گرم در لیتر، pH=۵)

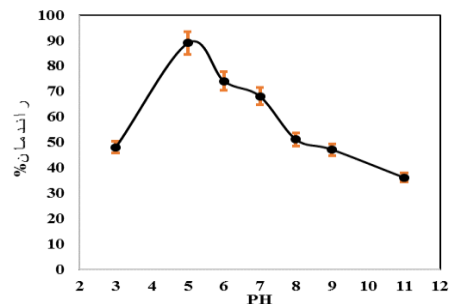
### ۳-۴- تاثیر دز جاذب در غلظت های مختلف ۲ و ۴ دی کلروفلن

پس از بهینه کردن pH و زمان تماس در مراحل قبل، جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن به وسیله اکسید گرافن مغناطیسی شده با غلظت های مختلف جاذب (۰/۱-۱) گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نمودار شماره ۷ می توان شاهد این موضوع بود که با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ تا ۰/۷۵ گرم در لیتر، راندمان جذب سیر صعودی پیدا کرده است و پس از آن سیر ثابتی در راندمان را می توان شاهد بود. لذا دز جاذب ۰/۷۵ گرم در لیتر در این مرحله به عنوان دز بهینه معرفی می شود. لازم به ذکر است که در تمامی مراحل بهینه سازی فرآیند جذب بیشترین راندمان ها در غلظت ۱۰ میلی گرم در

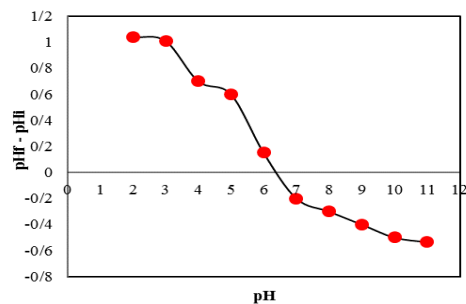
یافت و در ادامه با افزایش pH شاهد کاهش راندمان خواهیم بود. بالاترین بازدهی حذف در pH برابر با ۵ حاصل شده است، بنابراین pH برابر با ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب و معرفی می گردد. در نمودار شماره ۵ می توان مشاهده نموده pH نقطه بار صفر برای اکسید گرافن مغناطیسی برابر ۶/۵۶ به دست آمده است.



نمودار شماره ۵: عکس FTIR برای زمان های قبل و بعد از جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن بر روی اکسید گرافن مغناطیسی

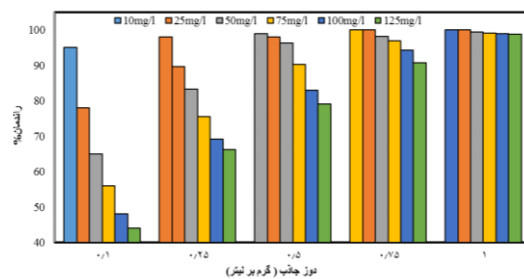


نمودار شماره ۴: تاثیر pH بر جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن (دوز جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۵ دقیقه و غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلن ۱۰ میلی گرم در لیتر)



نمودار شماره ۵: آنالیز pH نقطه ایزو الکتريک جاذب

لیتر آلاینده (۲ و ۴ دی کلروفنل) و کمترین میزان راندمان در غلظت ۱۲۵ میلی گرم 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 اجتناب ناپذیر به نظر می رسد. برای این منظور، ایزوترم های لانگمیر، فروندلیچ و سینتیک های 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 شماره ۲ ارائه شد. جدول شماره ۲ نشان می دهد جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل با ضریب رگرسیون بالای ۰/۹۹۸ از ایزوترم لانگمیر پیروی می کند. حداکثر ظرفیت جذب نیز برابر با ۸۴/۷۴ میلی گرم بر گرم می باشد. جدول شماره ۳ بیانگر وضعیت و نوع فرایند جذب می باشد. با توجه به جدول شماره ۲ و مقایسه پارامتر بدون بعد RL با جدول شماره ۳ می توان در یافت که جذب از نوع مطلوب می باشد.

جدول شماره ۲ مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل را توسط نانو کامپوزیت MGO NPs نشان می دهد. بررسی معادلات سینتیکی بیان گر این موضوع است که ظرفیت جذب محاسباتی (qe) ۲ و ۴ دی کلروفنل برای مدل های سینتیک شبه درجه اول و دوم به ترتیب برابر با ۲۴/۷۶ و ۴۹/۷۵ میلی گرم بر گرم شده است. بر اساس آزمایشات انجام شده، ظرفیت جذب تجربی (qexp) در مطالعه حاضر برابر ۴۴/۵۵

میلی گرم 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  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  از شیب خط و عرض از مبدا معادله خط  $\ln kd$  در مقابل  $1/T$  به دست می آید. 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 (لانگمیر و فروندلیچ)

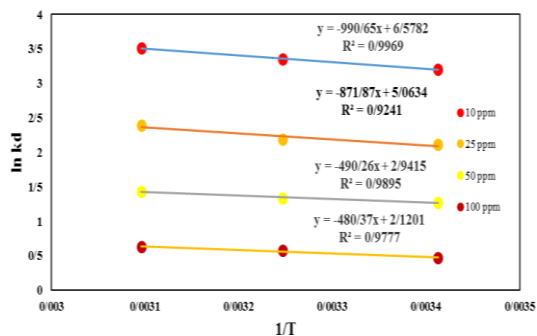
فروندلیچ			لانگمیر				
n	Kf	R <sup>2</sup>	RL	b	Qmax	R <sup>2</sup>	
۲/۷۳	۱۸/۸۲	۰/۹۵۹	۰/۲۳	۰/۲۵	۸۴/۷۴	۰/۹۹۸	
سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول				
qexp	K1	qe	R <sup>2</sup>	qexp	K1	qe	R <sup>2</sup>
۴۴/۵۵	۰/۰۵۶	۴۹/۷۵	۰/۹۹۹	۴۴/۵۵	۰/۱۵۹۲	۲۴/۷۶	۰/۸۶۴

جدول شماره ۳: وضعیت ایزوترم لانگمیر در RL های مختلف

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

جدول شماره ۴: ثابت های ترمودینامیک فرآیند جذب برای اکسید گرافن مغناطیسی

ترمودینامیک جذب			
متغیر	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$
	۲۰°C	۳۵°C	۵۰°C
غلظت آلاینده (mg/l)	۱۱۹/۱۵	-۷/۸	-۸/۵۸
۱۰	-۵/۱۳	-۵/۶۰	-۶/۴۱
۲۵	۵۸/۹۶	-۳/۱	-۳/۸۳
۵۰	۵۷/۷	-۱/۱۵	-۱/۶۸
۱۰۰			



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

## بحث

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

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در فرآیند جذب متغیر pH می باشد که تاثیر آن بر جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل در محدوده ۳ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در نمودار شماره ۴ مشاهده می شود بیشترین جذب در pH برابر با ۵ به دست آمد و با کاهش و افزایش pH راندمان جذب کاهش یافت. برای ترکیب ۲ و ۴ دی کلروفنل عدد ۴/۰۹ گزارش شده است، به طوری که در pH های 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 می گردد (۲۹). هم چنین با تغییر pH، گروه های عاملی آمینی، هیدروکسیل و کربوکسیل سطح جذب اکسید گرافن مغناطیسی باردار می شوند. عاملی دیگر کاهش راندمان در pH های اسیدی پایین تر از ۵ و pH های بازی را می تواند به این دلیل دانست که در pH های بسیار اسیدی،  $H^+$  به مقدار بسیار زیاد تولید شده و برای نشستن روی جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل رقابت می کند و این رابطه در pH های بازی هم صادق می باشد، به طوری که  $OH^-$  با ترکیب ۲ و ۴ دی کلروفنل برای نشستن بر سطح جذب وارد رقابت می شود که در دو حالت باعث کاهش میزان راندمان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل روی جذب می گردد (۲۹). نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه شکوهی و همکارانش که بیشترین جذب پنتا کلرفنل در pH نزدیک به  $pK_a$  به علت کاهش نیروی دافعه مشاهده شد، هم خوانی دارد (۳۰). هم چنین در مطالعه Liqin و همکاران که روی حذف تترابرمویسفنول توسط اکسید گرافن مغناطیسی انجام شده است، بیشترین حذف آلاینده مورد مطالعه در  $pK_a$  آلاینده که حدود ۵/۷ بود، مشاهده شد (۳۱). pHzc که از عوامل مهم و تاثیر گذار روی بار جذب می باشد و ارتباط معنی داری با pH محلول دارد. برای درک بهتر تاثیر pH بر جذب بررسی شد. در pH های کوچک تر از نقطه بار صفر، بار سطحی جذب مثبت و در pH های بزرگ تر از نقطه بار

صفر، سطح جذب بار منفی به خود می گیرد. همان گونه که در نمودار شماره ۵ مشهود است، pH نقطه بار صفر برای اکسید گرافن مغناطیسی برابر ۶/۵۶ به دست آمده است، پس می توان نتیجه گرفت که بار سطحی جذب مورد مطالعه در نقطه بار صفر کم تر از ۶/۵۶ به صورت مثبت و در مقادیر  $pH_{pzc} > 6/56$  بار منفی به خود می گیرد. با توجه به این موضوع که pH بهینه در این تحقیق معادل ۵ شد و این مقدار کم تر از pH نقطه بار صفر است می توان به صراحت اظهار کرد که سطح اکسید گرافن مغناطیسی دارای بار مثبت است. مثبت بودن بار سطحی جذب و منفی بودن بار ۲ و ۴ دی کلروفنل 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 غلظت های آلاینده ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر پس از ۱۵ دقیقه زمان تماس، راندمان حاصل به ترتیب ۹۴، ۸۸، ۸۲، ۷۶ و ۶۷ به دست آمده است. این در حالی است که در زمان های بالاتر از ۱۵ دقیقه، جذب به حالت ثابت و تعادلی در آمده و دارای تغییرات نامحسوسی می باشد (نمودار شماره ۶). در ابتدای فرایند به دلیل وجود جایگاه های خالی که توانایی به دام انداختن مولکول های آلاینده را در خود دارند سرعت بالایی در جذب مشاهده می شود، این در حالی است که با افزایش زمان به علت اشباع شدن مکان های خالی موجود، کاهش راندمان جذب اتفاق می افتد. نتایج مشابه است با مطالعه Thuy و همکاران که زمان تعادل اکسید گرافن  $TiO_2$  در حذف متیلن بلو در محدوده ۱۵ تا ۲۰ دقیقه مشاهده شد و پس از آن جایگاه های فعال

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-اکسید آهن به دست 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.

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

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 به دست 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 حالی که در دوزهای پایین‌تر جاذب، مکان‌های جاذب 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

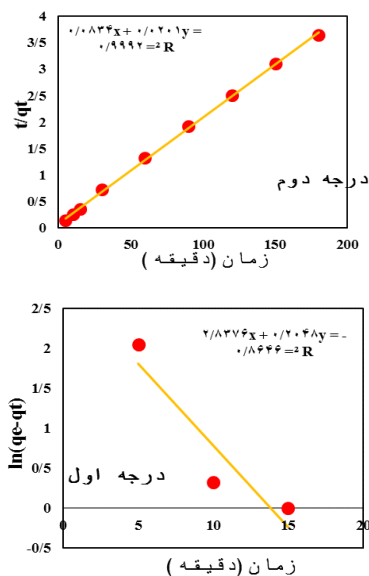
مغناطیسی در محلول‌های آلی در دوز ۰/۴ گرم در لیتر اکسید گرافن مغناطیسی مشاهده شد (۳۳). در گام بعدی تاثیر غلظت آلاینده در حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن مورد توجه قرار گرفت. غلظت آلاینده در مقدار ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر دارای بیش‌ترین راندمان حذف می‌باشد و با افزایش غلظت، میزان جذب به شکل قابل توجهی کاهش می‌یابد که رابطه عکس با تغییرات دوز جاذب نشان می‌دهد. به عنوان مثال، راندمان جذب در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ۲ و ۴ دی کلروفلن، 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 (۳۵، ۳۶). نتایج با مطالعه WU و همکاران در بررسی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن 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

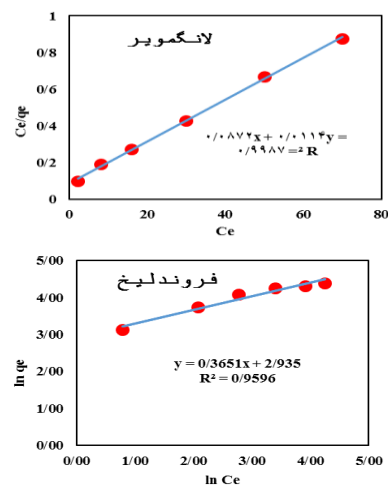
تعیین ظرفیت جذب ماکزیمم و زمان تعادل توسط ایزوترم و سینتیک به منظور طراحی سیستم‌های جذب

پیروی جذب از ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد که انرژی در سطح جاذب بصورت هموزن می‌باشد و جذب به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت روی جاذب صورت می‌گیرد و هیچگونه واکنشی بین مولکول‌های 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  $R_L$  به دست آمد  $0/23$  می‌باشد، می‌توان این نتیجه را گرفت که فرآیند جذب مطلوب می‌باشد. نمودار شماره ۱۰ نشان می‌دهد که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم ( $R^2 > 0/999$ ) بسیار بالاتر از مدل شبه درجه اول می‌باشد ( $R^2 > 0/864$ ). از طرفی دیگر مقدار محاسباتی ظرفیت جذب ( $q_{ecal}$ ) در مدل شبه درجه دوم برابر  $49/759$  میلی گرم بر گرم می‌باشد که نسبت به سینتیک شبه درجه اول ( $24/76$  میلی گرم بر گرم) نزدیکی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات ( $q_{e \text{ exp}} = 44/55 \text{ mg/g}$ ) داشته است (جدول شماره ۲). بر طبق این فرضیات و پیروی مدل جذب از سینتیک شبه درجه دوم، می‌توان نتیجه گرفت که جذب ۲ و ۴ دی کلروفلن بر روی اکسید گرافن

سطحی در تصفیه خانه ضروری می‌باشد. به طوری که 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 طوری که در ایزوترم لانگمویر جذب به صورت هموزن 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 به طوری که 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 کلروفلن توسط MGO NPs با ضریب رگرسیون بالای  $0/998$  از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید. براساس این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب MGO NPs در حذف آلاینده مورد بررسی معادل  $84/74$  میلی گرم به ازای هر گرم در دمای  $25$  درجه می‌باشد.



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



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

در مقیاس آزمایشگاهی، pH برابر ۵، زمان تماس ۱۵ دقیقه و دوز جذب ۰/۷۵ گرم در لیتر در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر به عنوان بهترین شرایط حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل حاصل شد. پیروی جذب از مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جذب ۲ و 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 آنجائی که 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 جذب 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

بدین وسیله 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

مغناطیسی از نوع جذب شیمیایی می‌باشد که عامل این جذب تبادل و یا اشتراک گذاری یون می‌باشد (۴۰). Xu و همکاران در مطالعه آلودگی زدایی محلول های آبی از آلاینده بیس فنل A توسط جذب اکسید گرافن و مطالعه Gao و همکاران روی جذب آنتی بیوتیک های تتراسایکلین توسط اکسید گرافن مشاهده نمودند که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند (۴۱، ۴۲). در ادامه ۳ پارامتر اصلی ترمودینامیک شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر  $\Delta H^\circ$  مثبت، گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد، به طوری که با افزایش دما میزان جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل روی جذب افزایش می‌یابد. مقدار  $\Delta S^\circ$  مثبت، یک جذب تصادفی را در فاز مشترک جامد و مایع در طی فرآیند جذب ترکیب ۲ و ۴ دی کلروفنل نشان می‌دهد. همان طور که در جدول شماره ۴ مشاهده می‌شود،  $\Delta G^\circ$  های به ست 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 جذب موثر برای حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل مطرح باشد.

- Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carbonous 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

- 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<sub>2</sub>-Pt and Ti/IrO<sub>2</sub>-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, 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.
20. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla for 2-chlorophenol and 4-chlorophenol 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 Nanocomposite 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, Esrafilu A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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, Esrafilu 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, Nasserli S, Ameri A, Esrafilu A, et al. Pb (II) adsorption onto a magnetic composite of activated carbon and superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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



- Eng J 2011; 173(1): 92-97.
34. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafraشتهpour 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. Sari 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.