



دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز
فصلنامه آلودگی‌های محیطی و توسعه پایدار شهری

دوره ۱، شماره ۳، پیاپی ۳
پاییز ۱۴۰۳، صفحات ۶۹-۶۳

"مقاله پژوهشی"

بررسی کارایی اکسید گرافن در جذب سطحی ۲-کلروفنل از محلول‌های آبی به عنوان یک آلاینده محیط زیست

پروین غربانی

دانشیار گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: parvingharbani@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۲۸، پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۷/۲۲)

چکیده

در این مقاله، از اکسید گرافن برای حذف ۲-کلروفنل از محلول‌های آبی به روش جذب سطحی استفاده شد. به این منظور اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه ۲-کلروفنل، زمان تماس، pH اولیه محلول و مقدار جاذب بر روی حذف آن مطالعه شد. نتایج نشان داد که فرایند جذب سطحی در ۵۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و مقدار حذف ۲-کلروفنل با افزایش مقدار جاذب ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش غلظت اولیه ۲-کلروفنل و pH، درصد حذف ۲-کلروفنل کاهش یافت. مطابق نتایج 0.3 g/L از اکسید گرافن قادر به حذف 78.7% از 2 -کلروفنل در غلظت اولیه 100 mg/L و در $\text{pH} = 2$ است. بنابراین اکسید گرافن جاذب پرقدرتی برای حذف ترکیب سمی ۲-کلروفنل از محیط‌های آبی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ۲-کلروفنل، جذب سطحی، اکسید گرافن، پارامترهای عملیاتی

مقدمه

توسعه تمدن و صنعتی شدن جوامع منجر به آلودگی آب می‌شود که تهدیدی جدی برای موجودات زنده محسوب می‌شود. فنل‌ها و مشتقات آن به طور گسترده در زندگی روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱). کلروفنل‌ها به چنین دسته‌ای از آلاینده‌ها با منشأ آلی تعلق دارند (۲) که حاوی یک یا چند اتم کلر با پیوند کووالانسی هستند که می‌توان آن‌ها را به پنج گروه تقسیم کرد. مونو کلروفنل‌ها (۲-کلروفنل‌ها، ۳-کلروفنل‌ها، ۴-کلروفنل‌ها)، دی کلروفنل‌ها، تری کلروفنل‌ها، تتراکلروفنل‌ها و پنتاکلروفنل‌ها (۳). کلروفنل‌ها ترکیباتی هستند که در زندگی روزمره نقش دارند و در اکثر پساب‌های صنعتی به‌ویژه صنایع کاغذسازی و نساجی حضور دارند. کلروفنل‌ها به‌شدت بر سیستم عصبی و تنفسی انسان تأثیر می‌گذارند و خطرات جدی برای سلامتی انسان ایجاد می‌کنند (۴). این ترکیبات بسیار سمی هستند، بنابراین حذف آن‌ها از محیط‌های آبی بسیار حیاتی است. تاکنون از فرایندهایی مانند جداسازی با غشا (۵)، اسمز معکوس (۶)، تخریب فتوفتوتون (۷)، تخریب سونوشیمیایی (۸)، تخریب الکتروشیمیایی (۹)، انعقاد/لخته‌سازی (۱۰) و جذب سطحی (۱۱) برای حذف این ترکیبات استفاده شده است، اما جذب سطحی به‌عنوان یک فرایند سریع و ساده بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۲). جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال (۱۳ و ۱۴)، زئولیت‌ها (۱۵)، خاک رس (۱۶ و ۱۷) و کیتوزان (۱۸ و ۱۹) برای حذف فنل و آلاینده‌های فنلی از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

هدف از این تحقیق بررسی قابلیت جذب سطحی اکسید گرافن در حذف ۲-کلروفنل از محلول‌های آبی و بررسی اثر pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه ۲-کلروفنل و زمان تماس در کارایی حذف ۲-کلروفنل است.

روش تحقیق

- مواد مورد استفاده

اکسید گرافن از نانوسان و ۲-کلروفنل، اتانول، هیدروکسید سدیم و اسیدکلریدریک از شرکت مرک خریداری شدند.

- روش بررسی کارایی اکسید گرافن در جذب سطحی ۲-کلروفنل

تمام آزمایش‌ها در یک ارلن مایر روی یک همزن مغناطیسی (Hanna HI 2210) انجام شد. به این ترتیب که محلول ۲-کلروفنل با غلظت‌های مورد نظر تهیه شده، مقدار معینی اکسید گرافن به محلول اضافه شد و محلول هم زده شد. در طول فرایند طی زمان‌های مشخص از محلول نمونه برداری انجام شده، نمونه‌ها فیلتر شده و جذب آن‌ها در $\lambda = 280 \text{ nm}$ با اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Hach Co, DR5000) اندازه‌گیری شد. اثر پارامترهای pH، زمان تماس، مقدار اکسید گرافن و غلظت ۲-کلروفنل به روش ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف ۲-کلروفنل از طریق رابطه (۱) محاسبه شد (۳):

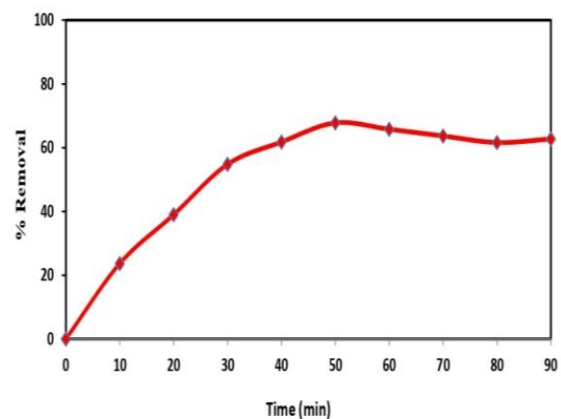
$$\text{Removal (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه A_0 و A_t به ترتیب میزان جذب ۲-کلروفنل قبل و بعد از حذف بوده است.

نتایج و بحث

- بررسی تأثیر زمان تماس

برای بررسی مدت زمان تماس بر روی میزان حذف ۲-کلروفنل، محلولی با غلظت اولیه 100 mg/L از ۲-کلروفنل تهیه و 0.1 گرم اکسید گرافن به آن اضافه شد. سپس محلول با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه به هم زده شد. به منظور تعیین میزان حذف ۲-کلروفنل در زمان‌های مختلف و همچنین به دست آوردن زمان تماس بهینه، نمونه‌برداری در فواصل زمانی مختلف انجام شد که نتایج در شکل (۱) نشان داده شده است. مطابق شکل (۱) با افزایش زمان تماس، میزان حذف ۲-کلروفنل تا ۵۰ دقیقه اول، ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در واقع بعد از ۵۰ دقیقه مکان‌های فعال اشباع شده و در نتیجه درصد حذف کاهش می‌یابد (۲۰). بنابراین سایر آزمایشات در مدت زمان تماس ۵۰ دقیقه بررسی شد.



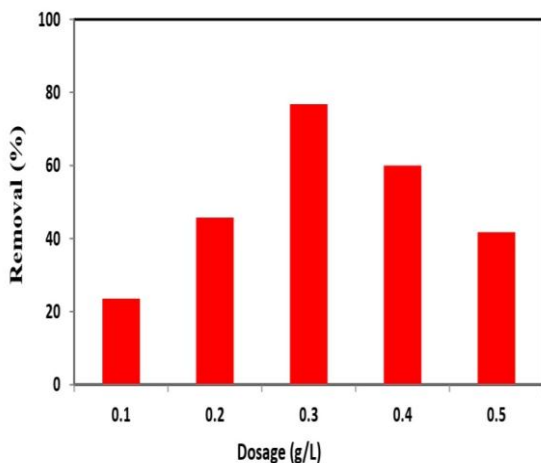
شکل (۱): بررسی تأثیر زمان تماس

(غلظت اولیه ۲-کلروفنل = 100 mg/L ، مقدار جاذب = g/L)

($\text{pH} = 6$ ، 0.1)

- بررسی تأثیر مقدار اکسید گرافن

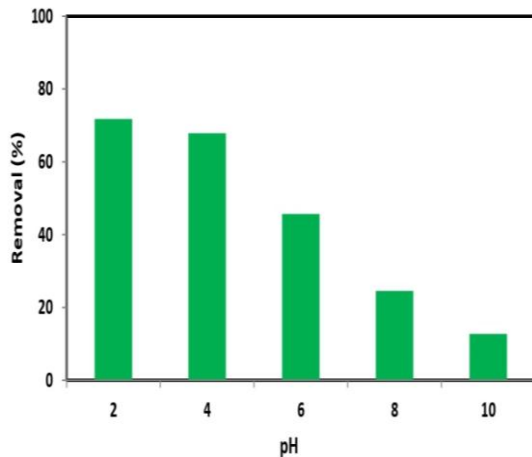
به منظور بررسی تأثیر مقدار اکسید گرافن بر حذف ۲-کلروفنل، تأثیر مقادیر مختلفی از اکسید گرافن مورد آزمایش قرار گرفت. شکل (۲) درصد حذف ۲-کلروفنل را بر حسب مقادیر مختلفی از اکسید گرافن نشان می‌دهد. نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد که ابتدا با افزایش مقدار اکسید گرافن از 0.1 تا 0.3 g/L ، میزان حذف ۲-کلروفنل افزایش می‌یابد و سپس با افزایش آن تا 0.5 g/L کاهش می‌یابد. میزان افزایش اولیه حذف ۲-کلروفنل بر روی اکسید گرافن به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، مساحت سطح ویژه بیش تری در دسترس بوده و باعث افزایش میزان جذب سطحی ۲-کلروفنل بر روی اکسید گرافن می‌شود. دلیل کاهش میزان حذف در مقادیر بیش تر از اکسید گرافن، مربوط به درگیر شدن اکسید گرافن در داخل محلول، کلوخه شدن آن و در نتیجه کاهش میزان حذف خواهد بود (۲۲ و ۲۱).



شکل (۲): بررسی تأثیر مقادیر مختلف از اکسید گرافن

(غلظت اولیه ۲-کلروفنل = 100 mg/L ، زمان تماس = 50 min)

($\text{pH} = 6$)



شکل (۳): بررسی تأثیر pH

(غلظت اولیه ۲-کلروفنل = ۱۰۰ mg/L، مقدار جذب = g/L = ۰/۱، زمان تماس = ۵۰ min)

- بررسی تأثیر غلظت اولیه ۲-کلروفنل

برای بررسی اثر غلظت اولیه ۲-کلروفنل، ۵ محلول از آن به غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ mg/L تهیه شد. سپس محلول‌ها جداگانه به داخل ارلن مایر انتقال داده شده و ۰/۰۱ گرم اکسید گرافن به آن اضافه شد و فرایند جذب سطحی به مدت ۵۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی انجام گرفت. بعد از نمونه‌برداری و فیلتراسیون، ابتدا نمونه‌ها رقیق شده و سپس جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis خوانده شده و درصد حذف محاسبه شد. شکل (۴) درصد حذف ۲-کلروفنل به وسیله اکسید گرافن را بر حسب غلظت‌های مختلف اولیه از ۲-کلروفنل نشان می‌دهد. مطابق شکل با افزایش غلظت اولیه ۲-کلروفنل، درصد حذف کاهش می‌یابد، بطوریکه در غلظت ۱۰۰ mg/L درصد حذف ۷۸/۷۶٪ می‌باشد که با افزایش غلظت تا ۵۰۰ mg/L درصد حذف به ۳۷/۶۵٪ کاهش می‌یابد. دلیل کاهش درصد حذف با افزایش غلظت اولیه ۲-کلروفنل این است که در لحظات اولیه جایگاه‌های جذب اشباع شده و در غلظت‌های بالاتر جایگاهی

- بررسی تأثیر pH

یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر روی فرایند جذب سطحی اثر pH است. جهت تعیین مناسب‌ترین pH، بعد از تهیه محلول ۱۰۰ mg/L از ۲-کلروفنل، pH محلول در محدوده ۲ تا ۱۰ تنظیم شد. بعد از تنظیم pH، ۰/۰۱ گرم اکسید گرافن به داخل محلول افزوده شده و واکنش به مدت ۵۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی دنبال شد. بعد از نمونه‌برداری و فیلتراسیون، میزان حذف در هر لحظه محاسبه شد. شکل (۳) درصد حذف ۲-کلروفنل را بر حسب pH بر روی اکسید گرافن نشان می‌دهد. نکته قابل توجه در این شکل این است که با افزایش pH محلول، درصد جذب سطحی ۲-کلروفنل روی اکسید گرافن کاهش می‌یابد. در واقع، وقتی pH محلول کم‌تر از pK_a ۲-کلروفنل ($pK_a = 8/52$) باشد، ۲-کلروفنل عمدتاً به شکل مولکولی خود وجود خواهد داشت. در حالیکه با افزایش pH به بیش از pK_a ، تفکیک ۲-کلروفنل اتفاق افتاده و ۲-کلروفنل به فرم آنیونی در خواهد آمد. از طرفی pH_{zpc} اکسید گرافن در حدود ۲/۸ می‌باشد (۲۳)، یعنی اکسید گرافن در $pH < 2/8$ دارای بار سطحی مثبت و در $pH > 2/8$ دارای بار سطحی منفی و در $pH = 2/8$ بدون بار سطحی هست. لذا در $pH > 2/8$ چون هم جاذب و هم جذب شونده دارای بار منفی هستند با توجه به پدیده دافعه الکترواستاتیکی، با افزایش pH درصد حذف کاهش می‌یابد.

Sustainable Urban Development, 1(1), 33. (in Persian)

[2] Eskandarloo, H., 2024, A review of new methods of removing environmental pollutants: Photolysis and UV/H₂O₂ processes, Environmental Pollution and Sustainable Urban Development, 1(1), 1. (in Persian)

[3] Jankowska, K., Su, Z., Zdarta, J., Skiadas, I.V., Woodley, J.M., Pinelo, M., 2024, High performance removal of chlorophenols from an aqueous solution using an enzymatic membrane bioreactor, Environmental Pollution, 357, 124348.

[4] Ge, T., Han, J., Qi, Y., Gu, X., Ma, L., Zhang, C., Naeem, S., Huang, D., 2017, The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish, Aquatic Toxicology, 184, 78.

[5] Zhang, W., Ding, L., Luo, J., Jaffrin, M.Y., Tang, B., 2016, Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review, Chemical Engineering Journal, 302, 446.

[6] Mohammad, A.T., Al-Obaidi, M.A., Hameed, E.M., Basheer, B.N., Mujtaba, I.M., 2020, Modelling the chlorophenol removal from wastewater via reverse osmosis process using a multilayer artificial neural network with genetic algorithm, Journal of Water Process Engineering, 33, 100993.

[7] Sharma, S., Mukhopadhyay, M., Murthy, Z.V.P., 2013, Treatment of chlorophenols from wastewaters by advanced oxidation processes, Separation & Purification Reviews, 42, 263.

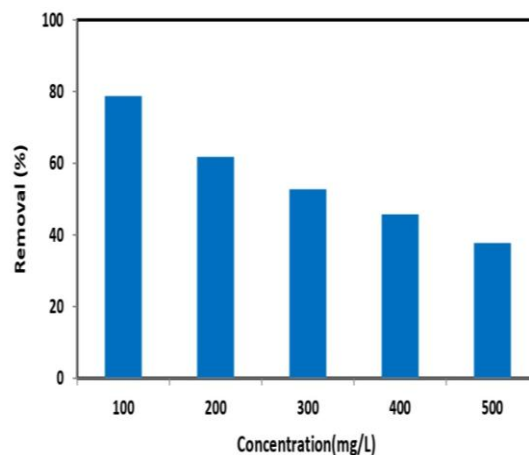
[8] Nagata, Y., Nakagawa, M., Okuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B., Maeda, Y., 2000, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, Ultrasonics Sonochemistry, 7, 115.

[9] Zhao, Z., Zhang, J., Yao, J., You, S., 2022, Electrochemical removal of 4-chlorophenol in water using a porous Magnéli-phase (Ti₄O₇) electrode, Environmental Research, 210, 113004.

[10] Ganjidoust, H., Tatsumi, K., Wada, S., Kawase, M., 1996, Role of peroxidase and chitosan in removing chlorophenols from aqueous solution, Water Science and Technology, 34, 151.

[11] Abd Razak, N., Ainirazali, N., Abdullah, N., 2021, Removal of 2-chlorophenol using pomelo (Citrus Maxima) albedo as a new low

برای جذب سطحی بیش تر ۲-کلروفنل وجود نخواهد داشت (۱۷ و ۱۸).



شکل (۴): بررسی تاثیر غلظت اولیه ۲-کلروفنل

(مقدار جاذب = ۰/۱ g/L، زمان تماس = ۶۰ min، pH = ۶)

نتیجه گیری

در این کار تحقیقی، حذف ترکیب ۲-کلروفنل از محلول های آبی به روش جذب سطحی با استفاده از اکسید گرافن مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مؤثر غلظت اولیه ۲-کلروفنل، زمان تماس، pH آغازین و مقدار جاذب بر روی حذف ۲-کلروفنل مطالعه شد. نتایج نشان داد که حذف ۲-کلروفنل با افزایش مقدار جاذب ابتدا افزایش و سپس کاهش می باید درحالی که افزایش غلظت اولیه ۲-کلروفنل و pH باعث کاهش در راندمان حذف ۲-کلروفنل شدند.

تعارض منافع

نویسنده هیچ گونه تعارض منافی برای اعلام ندارد.

منابع

[1] Zafari, S.H., 2024, Removal of p-nitrophenol from aqueous environments by UV/S₂O₈²⁻ process in a continuous photoreactor: Optimization by Taguchi method, Environmental Pollution and

- [20] Kurniawati, D., Sari, T.K., Adella, F., Sy, S., 2021, Effect of contact time adsorption of rhodamine B, methyl orange and methylene blue colours on langsat shell with batch methods, *Journal of Physics: Conference Series*, 1788, 012008.
- [21] Sharma, P., Kaur, H., 2011, Sugarcane bagasse for the removal of erythrosin B and methylene blue from aqueous waste, *Applied Water Science*, 1, 135.
- [22] Tazik, M., Dehghani, M.H., Yaghmaeian, K., Nazmara, S., Salari, M., Mahvi, A.H., Nasserri, S., Soleimani, H., Karri, R.R., 2023, 4-Chlorophenol adsorption from water solutions by activated carbon functionalized with amine groups: Response surface method and artificial neural networks, *Scientific Reports*, 13, 7831.
- [23] Mondal, N.K., Chakraborty, S., 2020, Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Applied Water Science*, 10, 61.
- cost adsorbent, *Materials Today: Proceedings*, 41, 43.
- [12] Garba, Z.N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L., Yuan, Z., 2019, An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review, *Journal of Environmental Management*, 241, 59.
- [13] Ioannou, Z., Simitzis, J., 2009, Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 954.
- [14] Tseng, R.L., Wu, K.T., Wu, F.C., Juang, R.S., 2010, Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons, *Journal of Environmental Management*, 91, 2208.
- [15] Damjanović, L., Rakić, V., Rac, V., Stošić, D., Auroux, A., 2010, The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 477.
- [16] Froehner, S., Martins, R.F., Furukawa, W., Errera, M.R., 2009, Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay, *Water, Air, and Soil Pollution*, 199, 107.
- [17] Zhou, S., Zhang, C., Hu, X., Wang, Y., Xu, R., Xia, C., Zhang, H., Song, Z., 2014, Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism, *Applied Clay Science*, 95, 275.
- [18] Zhou, L.C., Meng, X.G., Fu, J.W., Yang, Y.C., Yang, P., Mi, C., 2014, Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan, *Applied Surface Science*, 292, 735.
- [19] Zhou, L.C., Meng, X.G., Li, J.M., Hu, W., Liu, B., Du, J., 2012, Kinetics and thermodynamics of adsorption of chlorophenols onto β -cyclodextrin modified chitosan, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 28, 1615.

“Research article”

Investigating the efficiency of graphene oxide in the adsorption of 2-chlorophenol from aqueous solutions as an environmental pollutant

Parvin Gharbani*

Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

*Corresponding author: parvingharbani@yahoo.com

(Received: 18 September 2024, Accepted: 13 October 2024)

Abstract

The purpose of the present research was to evaluate the potential of graphene oxide as an adsorbent for removing 2-chlorophenol (2-CP) from aqueous solutions. For this purpose, the effects of various parameters, including the initial concentration of 2-CP, contact time, initial pH, and adsorbent dosage, were examined. The results showed that 2-CP adsorption reaches equilibrium within 50 min. An increase in 2-CP concentration and pH leads to a decrease in 2-CP removal efficiency. Additionally, increasing the adsorbent dosage initially enhanced the removal percentage of 2-CP, but further increases led to a decrease. Based on the findings, 0.3 g/L of graphene oxide can remove 78.76% of 2-CP at an initial concentration of 100 mg/L and pH of 2. Thus, graphene oxide is an effective adsorbent for removing 2-CP as a toxic compound from aqueous solutions.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: 2-Chlorophenol, Adsorption, Graphene oxide, Operational parameters