

## حذف فسفات از آب توسط جذب سطحی بر روی نانوذرات اکسید گرافن

زینب کیانی<sup>۱</sup>

معصومه میرزایی<sup>۲\*</sup>

[mirzaei\\_fateme@yahoo.com](mailto:mirzaei_fateme@yahoo.com)

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۰۲

### چکیده

**زمینه و هدف:** افزایش میزان فسفات در محیط های آبی توازن رشد موجودات آبی را به هم می زند و مشکلات زیست محیطی جدی را ایجاد می کند. در این مطالعه هدف بررسی آزمایشگاهی حذف یون فسفات با استفاده از نانوذرات اکسید گرافن می باشد. **روش بررسی:** جاذب مورد استفاده در این تحقیق گرافن بوده که ابتدا به سنتز اکسید گرافن توسط مدل هامر پرداخته شد. جاذب سنتز شده به دلیل دارا بودن گروه های عاملی اپوکسی و هیدروکسیل بر روی سطح خود موجب می شود که خاصیت آب دوست بودن آن افزایش یابد و منجر به ارتقاء کاربرد اکسید گرافن در محیط های آبی شود. اثر پارامترهای مختلف شامل مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه، دما و زمان تماس بر روی میزان جذب بررسی شد. هم چنین در ادامه مطالعات سینتیکی بر روی داده ها انجام گردید. **یافته ها:** بیش ترین درصد جذب برابر با ۷۵٪ بوده است که در  $pH = 3$  و بعد از سه ساعت تماس محلول با جاذب اتفاق افتاده است. هم چنین نتایج نشان می دهد که داده ها متناسب با مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم بوده است. اطلاعات آزمایشگاهی با مدل لانگمیر تطبیق داده شد.

**بحث و نتیجه گیری:** با توجه به نتایج به دست آمده جاذب اکسید گرافن به عنوان جاذب سازگار با محیط زیست توانایی مطلوبی در حذف فسفات دارد.

**واژه های کلیدی:** جذب سطحی، فسفات، محلول آبی، اکسید گرافن.

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

# **Removal of Phosphate from Water Through Adsorption onto Graphene Oxide Nanoparticles**

**Zeinab Kiani** <sup>1</sup>

**Masoumeh Mirzaei** <sup>2\*</sup>

[mirzaei\\_fateme@yahoo.com](mailto:mirzaei_fateme@yahoo.com)

Admission Date: October 29, 2015

Data Received: December 23, 2014

## **Abstract**

**Background and Objective:** Increased amount of phosphate in the aqueous solutions disrupts the balance of aquatic organisms leading to serious environmental problems. This study aimed to evaluate the experimental phosphate removal using graphene oxide nanoparticles.

**Method:** In this study, the used adsorbent was initially synthesized by Hummer method its surface was covered by epoxy and hydroxyl functional groups. The adsorbent synthesized on the surface increases the hydrophilic property and promotes the use of graphene oxide in aqueous solutions. The effects of various parameters including the amount of adsorbent, pH, initial concentration, temperature, and contact time on adsorption were studied. Further kinetic and thermodynamic studies were performed on the data.

**Findings:** The highest absorption rate by 0.2 g of adsorbent was equal to 75% at pH =3 of the solution after 3-hour contact with adsorbent. The results show that the kinetic pseudo-second-order model fits the data. The experimental data were adjusted with Langmuir model.

**Discussion and Conclusion:** According to the results, graphene oxide adsorbent as an adsorbent for the removal of phosphate has a good ability to adapt to the environment.

**Keywords:** Adsorption, Phosphate, Aqueous solution, Graphene oxide.

---

1- MSc. in Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

2- Assistant Professor in Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran. \* (Corresponding Author)

## مقدمه

فسفات یکی از آلاینده هایی است که در اثر کاربردهای بهداشتی گوناگون ناشی از فعالیت های انسان وارد منابع آبی می شود و در نهایت این آنیون در اثر نشست از طریق مواد معدنی و یا سنگ های معادن در فرآیند های طبیعی، تجزیه محصولات پاک کننده، فاضلاب صنایع و به عنوان یک عنصر مهم در فاضلاب خانگی به آب های زمینی و یا آب های سطحی وارد می شود (۱). فسفات یکی از اصلی ترین مواد برای کارخانجات و صنایع است که به میزان زیادی در ساخت کودها، دترجنت ها، نرم کننده های آب و فرآورده های غذایی و دیگر فرآیندهایی که پایه اصلی آن ها فسفات است به کار می رود (۲). فسفر به عنوان ماده ضروری برای رشد گیاهان در خاک و به عنوان عنصر محدودکننده در رشد جلبکها و ایجاد اوتروفیکاسیون در پیکره آب های سطحی نقش مهمی دارد (۳). برای به وجود آمدن پدیده اوتروفیکاسیون، غلظتی بسیار کم تر از ۵/۰ میلی گرم بر لیتر فسفات بر حسب فسفر مورد نیاز است (۴). استاندارد فسفات در آب های آشامیدنی ۰/۲ میلی گرم بر لیتر بوده (۵) و استاندارد تخلیه پساب به آب های سطحی برابر ۶ میلی گرم بر لیتر می باشد (۶). فرآیندهای مختلفی برای حذف فسفات از محیط های مایبی وجود دارد از جمله ترسیب شیمیایی (۷ و ۸)، جذب (۹ و ۱۰)، روش های بیولوژیکی (۱۱ و ۱۲)، کریستالیزاسیون (۱۳) و اسمز معکوس (۱۴) که اکثر روش های فیزیکی از جمله اسمز معکوس گران هستند و با استفاده از روش های بیولوژیکی درصد حذف فسفات بیش تر است (۱۵). اما روش شیمیایی به عنوان کامل کننده و برای وضعیت های قابل اجرا مورد نیاز است (۱۶). در این بین، روش ترسیب شیمیایی با آهن، آلوم، آهک و منیزیم از رایج ترین روش ها برای حذف فسفات از فاضلاب است (۱۷). فرآیند جذب یک روش مناسب برای حذف فسفات از محیط های مایبی است که ظرفیت جذب مواد با استفاده از فعال سازی سطح افزایش می یابد (۱۸ و ۱۹). جذب، فرآیندی است که طی آن ماده ای که در حالت محلول قرار دارد روی سطح ماده مناسب دیگری تجمع می یابد. در حقیقت جذب، عمل انتقال از فاز مایع به فاز جامد

است (۲۰). عامل مهم در این روش ها، انتخاب نوع ماده جاذب در مرحله طراحی سیستم است. برای انتخاب باید عواملی مانند مشخصات فیزیکی و شیمیایی، ظرفیت نگه داری فسفر، پتانسیل احیای فسفر، هزینه و وجود ماده در محل را در نظر گرفت (۲۱). از جاذب هایی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند می توان کربن فعال و پلیمرهای مصنوعی و جاذب های معدنی سیلیسی و اکسید گرافن را نام برد. در مطالعه ای که شنگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ روی حذف فسفر با استفاده از جاذب سرباره کوره فولاد انجام دادند، مشخص شد که میزان جذب بین ۳۳/۳-۴۶/۵ میلی گرم بر گرم متغیر بود (۲۲). علاوه بر این در مطالعه ای که زو و همکاران در سال ۲۰۱۰ در حذف فسفات از محلول های آبی با استفاده از خاکستر فعال اصلاح شده انجام دادند، مشخص گردید که حداکثر میزان جذب ۵۵/۹ میلی گرم بر گرم بوده است (۲۳). در مطالعه ای که جیانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ در حذف فسفر با استفاده از آلومینای فعال اصلاح شده با استفاده از کلرید کلسیم انجام دادند نشان دادند که اصلاح آلومینای فعال می تواند تا ۱۳% راندمان حذف فسفر را افزایش دهد (۲۴). در سال ۲۰۱۲ Subramanyan و Vasudevan همکاران جذب فسفات توسط گرافن در محلول های آبی را مورد بررسی قرار دادند. مشاهده گردید که میزان بهینه جذب فسفات در دامنه ۶-۸ pH می باشد. با افزایش pH تا حدود ۸، جذب فسفات توسط گرافن کاهش یافت. به دلیل به وجود آمدن نیروی دافعه بین فسفات و سطح گرافنی که بار منفی دارد، میزان جذب کاهش می یابد. با قرار گرفتن pH در دامنه اسیدی ظرفیت جذب افزایش می یابد و حداکثر بازده جذب در pH=۷ برابر با ۹۹,۱٪ می باشد (۲۵).

## جاذب اکسید گرافن

اکسید گرافن، ماده ای تک لایه است که از اکسیداسیون پودر گرافیت با اکسیدکننده های بسیار قوی به دست می آید و به دلیل سهولت تبدیل آن به گرافن، نظر بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است. سطوح لایه ای اکسید گرافن به دلیل

دمای آن را روی  $35^{\circ}\text{C}$  تنظیم کرده و یک ساعت در این شرایط نگه داشت. پس از سپری شدن یک ساعت، ظرف مجدداً از یخ پر شده و دما روی صفر ثابت نگه داشته شد. آن گاه  $100\text{CC}$  آب مقطر، قطره قطره به بالن اضافه گردید. در حین اضافه کردن آب مقطر بخارات بنفش رنگی متصاعد گردید که با اضافه کردن آب به صورت کامل از محیط خارج شدند. افزودن آب مقطر طی دو مرحله و به فاصله زمانی نیم ساعت انجام گردید. پس از آن  $20\text{CC}$  آب اکسیژنه به محتویات بالن اضافه شد. افزودن آب اکسیژنه تولید کفی زرد رنگ می کند که در انتهای واکنش مخلوطی به رنگ سبز تیره حاصل می شود. مجدداً محتویات درون بالن به مدت  $30$  دقیقه توسط مگنت هم زده شد. سپس محتویات درون بالن را به بشر انتقال داده و محلول را سانتریفیوژ کرده و رسوب حاصل با اسید کلریدریک  $5\%$  شستشو داده شد. عمل سانتریفیوژ دو بار انجام شده است، پس از آن باید رسوب را با آب مقطر به اندازه کافی شست و شو داد تا اسیدهای موجود به طور کامل از رسوب جدا شود. پس از انجام این کار محتویات درون بشر را به مدت  $24$  ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در آون قرار داده تا مایع آن کاملاً تبخیر گردد آن گاه همانند رسوبی که در شکل (۱) مشاهده می شود، اکسید گرافن کاملاً خشک حاصل می گردد.



شکل ۱- تصویر نانو ذرات اکسید گرافن

Figure1- Image of Graphene oxide nanoparticles

گروه های عاملی اکسیده شده قطبی می باشند (- epoxy, OH, C-O C=O)، مقادیر زیادی از اتم های اکسیژن روی سطح C-O به صورت گروه های عاملی اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل وجود دارند که حضور همه ی این گروه های عاملی باعث می شود که C-O به شکل خارق العاده ای آب دوست باشد و منجر به ارتقاء کاربرد اکسید گرافن در محیط زیست و آبی گردد. حضور این گروه ها باعث می شود که تعداد زیادی از مواد مانند فلزات، مولکول های زیستی، مولکول های فلئورسنت، داروها و نانوذرات غیرآلی در محلول های آبی تحرک نداشته باشند (۲۶).

### روش تولید آزمایشگاهی اکسید گرافن

مواد و وسایل لازم:

پودر گرافیت، اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )، چند تکه یخ، پرمنگنات پتاسیم ( $\text{KMnO}_4$ )، آب دی یونیزه، اسید کلریدریک ( $\text{HCl}$ )، آب اکسیژنه، هیتر مگنت، ترازوی دیجیتال، دستگاه سانتریفیوژ، Oven (کوره) و دماسنج.

برای سنتز اکسید گرافن به حمام یخ نیاز می باشد. مقداری یخ درون ظرفی به عنوان حمام ریخته شد، سپس در یک بالن  $100\text{CC}$  اسید سولفوریک و  $2\text{g}$  پودر گرافیت اضافه گردید. پس از  $5$  دقیقه  $8\text{g}$  پرمنگنات به محتویات درون بالن اضافه گردید، سپس به مدت  $2$  ساعت به آن اجازه داده شد که خوب هم خورده شود. باید دقت کرد که دمای حمام یخ روی صفر تنظیم گردد. واکنش انجام شده گرمازا است به همین دلیل از حمام یخ استفاده می شود تا گرمای ایجاد شده خنثی گردد. طی واکنش هایی که بین مواد موجود در بالن صورت می گیرد، ماده ی سبز رنگی حاصل می گردد که  $\text{MnO}_4$  می باشد و دلیل تشکیل آن اکسیداسیون پودر گرافیت در حضور پرمنگنات است. پس از گذشت  $2$  ساعت باید حمام یخ را خالی کرد و ظرف را از آب گرم پر نمود، حمام آب گرم را روی هیتر قرار داده و

مشخصات گرافن به دست آمده در جدول (۱) ارائه شده است.

## جدول ۱- مشخصات نانو ذره اکسید گرافن

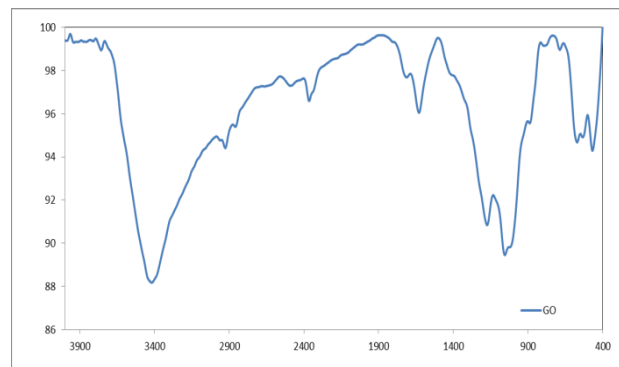
Table 1- Characteristics of Graphene oxide nanoparticles

اندازه متوسط ذرات	۱/۵ nm
خلوص	> ۹۹٪
سطح ویژه	۶۰۰-۹۰۰ m <sup>2</sup> /g
فاصله بین صفحات	۰/۸۳ nm
ضخامت هر صفحه	۱/۱ ± ۰/۲ nm
کربن	۴۲٪
هیدروژن	۲٪/۴
اکسیژن	۴۷٪

## نتایج حاصل از طیف سنجی IR اکسید گرافن

ابتدا اکسیدگرافن که حاوی گروه‌های عاملی متعددی نظیر هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید، کتون و اپوکسی است از

واکنش پودر گرافیت با پرمنگنات پتاسیم تهیه می‌شود. این گروه های عاملی باعث می‌شوند که بستر کربنی گرافن مستعد اتصال به سایر نانوذرات شود. وجود این گروه های عاملی با استفاده از آنالیز IR ثابت می‌شود. در طیف IR نمونه GO اولیه، پیک در ناحیه ۱۷۳۱ cm<sup>-1</sup> مربوط به باند کششی C=O و مشخص کننده حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید و کتونی است، پیک‌های ناحیه ۳۴۳۲ cm<sup>-1</sup> و ۱۲۵۳ cm<sup>-1</sup> به ترتیب حاصل ارتعاشات کششی و خمشی گروه O-H هستند. پیک ظاهر شده در ۱۶۳۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به C=C آروماتیک است و می‌تواند نشانه حضور کربن‌های آروماتیک اکسید نشده‌ای باشد که در صفحات گرافیتی وجود دارند. پیک حاضر در ۱۳۶۵ cm<sup>-1</sup> معرف ارتعاشات خمشی O=C-O در گروه کربوکسیل است و ارتعاشات مربوط به گروه C-O در ناحیه ۱۱۰۰ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده‌اند.



شکل ۲- نتیجه حاصل از تست IR نمونه به دست آمده از آزمایش

Figure 2- IR result of achieved sample from experiment

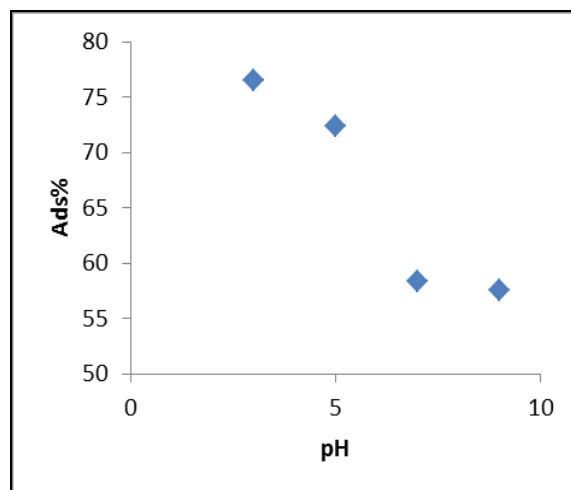
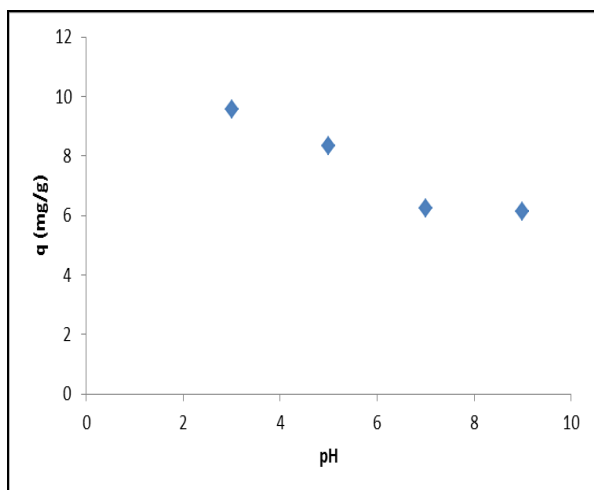
در آزمایشگاه با حل کردن نمک پتاسیم دی هیدروژن فسفات در آب دیونیزه تهیه گردیده است. محلول های حاوی آلاینده که در تماس با جاذب قرار گرفته است به همراه معرف، فرضا به ازای ۱۰۰ CC از نمونه مقدار ۴ CC محلول مولیبدات اضافه کرده سپس ۰/۵ کلور استانو به آن اضافه می‌شود، خوب به هم زده می‌شود تا تولید یک کمپلکس آبی رنگ کند. سپس در سل دیگری ریخته شده و مقادیر جذب توسط این دستگاه خوانده می‌شود. برای یون فسفات دستگاه در طول موج nm

## اندازه‌گیری غلظت یون فسفات در آب توسط روش اسپکتروفتومتری

آزمایش های مربوط به یون فسفات در محدوده غلظت های متفاوت انجام شده که به منظور اندازه گیری میزان جذب در این محدوده از دستگاه اسپکتروفتومتری JENVAY مدل 7315 استفاده گردیده است. به منظور اندازه گیری غلظت نهایی نمونه مجهول در طول موج معین (λ) از دستگاه اسپکتروفتومتری (UV) استفاده شده است. محلول های فسفات

به ۶۹۰ قرار داده می شود. با توجه به تکرار آزمایش ها خطا دستگاه کم تر از ۲ ppm می باشد. انجام آزمایش ها در شرایط ناپیوسته اثر پارامتر pH بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن برای تعیین میزان pH، ابتدا مقدار ۰/۱۵ gr جاذب اکسید

۲۰ cc از نمونه فسفات با غلظت ۵۰ ppm افزوده شد. پس از تعیین و تنظیم pH با استفاده از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ نرمال، pH محلول توسط دستگاه pH متر با دقت ۰/۱ اندازه گیری شد و بعد از طی زمان ۶ ساعت غلظت فسفات باقی مانده تعیین گردید.



شکل ۳- اثر پارامتر pH بر درصد جذب و ظرفیت جذب فسفات توسط اکسید گرافن

Figure 3- Effect of pH on removal percent and adsorption capacity of phosphate adsorption with graphene oxide

داریم که ممکن است به خاطر دافعه بین بار سطحی منفی گرافن و یون های فسفات و رقابت برای سایت های جذب سطحی یون های هیدروکسیل منفی و یون های فسفات باشد. نتایج این مطالعه نشان می دهد بیش ترین مقدار و میزان جذب در pH = ۳ می باشد که این مقدار به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

مقدار pH یکی از پارامتر های مهم و تاثیر گذار در فرآیند جذب می باشد که به مقدار حضور فلز و یا یون ها در محلول و گروه های عاملی روی جاذب بستگی دارد. شکل (۵) میزان ظرفیت جذب فسفات توسط گرافن را در pH های متفاوت نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود جذب فسفات توسط گرافن به pH حساس است. کم ترین میزان جذب در pH = ۹ می باشد. هم چنین یک کاهش ناگهانی جذب در pH > ۵

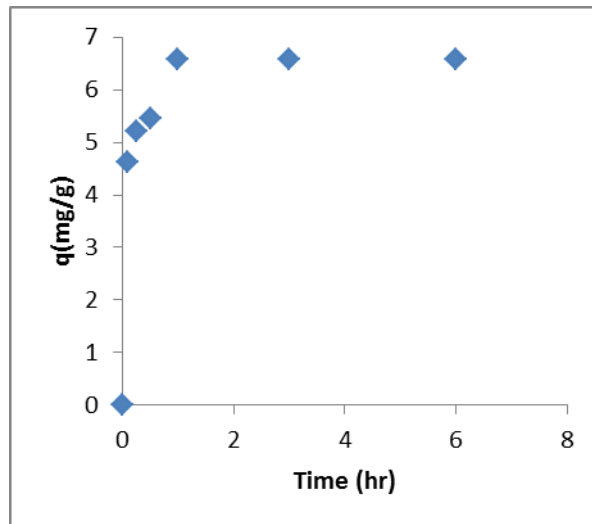
جدول ۲- اثر pH بر درصد حذف فسفات توسط اکسید گرافن

Table 2- Effect of pH on removal percent of phosphate with graphene oxide

غلظت اولیه (ppm)	pH	غلظت نهایی (ppm)	درصد جذب	ظرفیت جذب (mg/g)
۵۰	۳	۱۱/۷۳	۷۶/۵۳	۹/۵۷
۵۰	۵	۱۶/۶۰	۷۲/۳۳	۸/۳۵
۵۰	۷	۲۴/۹۸	۵۷/۳۷	۶/۲۶
۵۰	۹	۲۵/۴۶	۵۷/۵۶	۶/۱۳

نمونه ها در زمان های ۵min، ۱۵ min، ۳۰ min، ۱ hr، ۳ hr، ۶ hr مورد آنالیز قرار گرفت. با توجه به بررسی های به عمل آمده بهترین زمان تماس ۳ ساعت در نظر گرفته شد.

اثر پارامتر زمان تماس بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن  
 در بررسی زمان تماس ۰/۲۵ gr از اکسید گرافن در تماس با ۵۰ cc محلول فسفات با غلظت اولیه ۵۰ ppm قرار گرفت.



شکل ۴- اثر پارامتر زمان تماس بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن  
 Figure 4- Effect of contact time adsorption of phosphate with graphene oxide

نتایج حاصل از زمان تماس بر میزان حذف فسفات در جدول زیر آمده است.

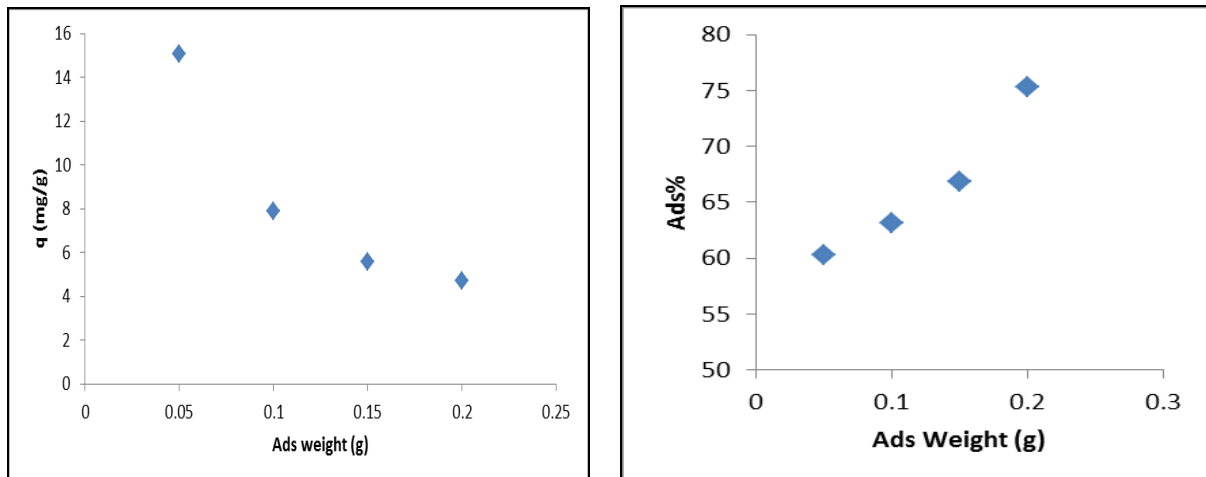
جدول ۳- اثر پارامتر زمان تماس بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن

Table 3- Effect of contact time on adsorption of phosphate with graphene oxide

زمان تماس (hr)	غلظت نهایی (ppm)	درصد جذب	ظرفیت جذب (mg/g)
۰/۰۸۳	۲۶/۸۳	۴۲/۳۵	۴/۶۳
۰/۲۵	۲۳/۹۵	۵۲/۰۹	۵/۲۱
۰/۵	۲۲/۶۹	۵۴/۶۳	۵/۴۶
۱	۱۷/۰۹	۶۵/۸۲	۶/۵۸
۳	۱۷/۰۹	۶۵/۸۲	۶/۵۸
۶	۱۷/۰۹	۶۵/۸۲	۶/۵۸

تماس با ۲۰ cc محلول فسفات با غلظت ۵۰ ppm و با pH = ۵ قرار داده شد و پس از مدت زمان ۶ ساعت، نمونه ها مورد آنالیز قرار گرفتند که در نتیجه آن غلظت فسفات باقی مانده در محلول تعیین گردید.

۶- اثر پارامتر مقدار گرم جاذب بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن  
 در این مرحله به منظور تعیین مقدار بهینه جاذب، مقادیر جاذب های ۰/۰۵ gr، ۰/۱ gr، ۰/۱۵ gr و ۰/۲ gr گرافن در



شکل ۵- اثر مقدار گرم جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب فسفات توسط اکسید گرافن

Figure 5- Effect of adsorbent amount on removal percent and adsorption capacity of phosphate adsorption with graphene oxide

دلیل افزایش میزان برخورد و آزاد بودن باندهای آماده روی سطح جاذب می باشد.

همان طور که در نمودار بالا دیده شد، با افزایش میزان جاذب درصد حذف فسفات افزایش ولی میزان جذب کاهش یافته است که درصد حذف فسفات از ۶۰٪ به ۷۵٪ رسیده است. این امر به

جدول ۴- اثر پارامتر مقدار گرم جاذب بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن

Table 4- Effect of adsorbent amount on adsorption of phosphate with graphene oxide

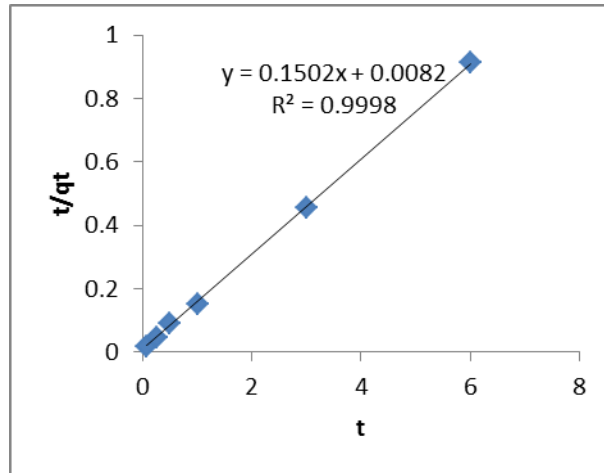
ظرفیت جذب (mg/g)	درصد جذب	غلظت نهایی (ppm)	جاذب (g)	غلظت اولیه (ppm)
۱۵/۰۷	۶۰/۲۷	۱۹/۸۶	۰/۰۵	۵۰
۷/۹۰	۶۳/۱۹	۱۸/۴۰	۰/۱	۵۰
۵/۵۷	۶۶/۸۰	۱۶/۶۰	۰/۱۵	۵۰
۴/۷۰	۷۵/۲۷	۱۲/۳۷	۰/۲	۵۰

اطلاعات حاصل از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در این جا دو نوع سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که سینتیک معادله شبه درجه دوم بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است ( $R^2=0/999$ ).

#### بررسی سینتیک جذب فسفات توسط اکسید گرافن

مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل سازی فرآیند مفید است. سینتیک جذب بیان گر تخمینی از ظرفیت جذب در طول زمان است و از این رو اهمیت دارد که نشان دهنده نوع مکانیسم جذب سیستم می باشد برای درک دینامیک واکنش های جذب می توان





شکل ۶- مدل سینتیکی شبه درجه دوم جذب فسفات توسط اکسید گرافن

Figure 6- Pseudo second order kinetic model of phosphate adsorption with graphene oxide

شد. پس از گذشت سه ساعت زمان تماس غلظت فسفات در نمونه ها اندازه گیری شد. اطلاعات مربوط به این آزمایش ها در جدول (۵) آورده شده است.

بررسی ترمودینامیکی جذب فسفات توسط اکسید گرافن بدین منظور در سه دمای  $0^{\circ}\text{C}$ ،  $30^{\circ}\text{C}$  و  $60^{\circ}\text{C}$  آزمایش های جذب فسفات در غلظت های  $40\text{ ppm}$ ،  $60\text{ ppm}$  و  $80\text{ ppm}$  و  $100\text{ ppm}$  توسط  $0/1$  گرم اکسید گرافن انجام

جدول ۵- اثر غلظت اولیه محلول بر جذب فسفات توسط اکسید گرافن در دماهای مختلف

Table 5- Effect of initial concentration on phosphate adsorption with graphene oxide

دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	غلظت اولیه (ppm)	غلظت نهایی (ppm)	ظرفیت جذب (mg/g)	$(1/C_e)$	$(1/q_e)$	$R^2$	K	$Q_{\max}$ (mg/g)
۰	۴۰	۱۶/۰۲	۵/۹۹	۰/۰۶۲	۰/۱۶۷	۰/۹۹۷۹	۰/۰۰۴۹	۷۱/۳۴
۰	۶۰	۲۳/۰۴	۹/۲۴	۰/۰۴۳	۰/۱۰۸			
۰	۸۰	۳۰/۸۴	۱۲/۲۹	۰/۰۳۲	۰/۰۸۱			
۰	۱۰۰	۳۷/۰۸	۱۵/۷۳	۰/۰۲۷	۰/۰۶۴			
۳۰	۴۰	۲۰/۸۶	۴/۷۹	۰/۰۴۸	۰/۰۲۹	۰/۹۹۷۵	۰/۰۱۰۳	۲۷/۳۲
۳۰	۶۰	۳۲/۴۰	۶/۹۰	۰/۰۳۱	۰/۱۴۵			
۳۰	۸۰	۴۴/۸۷	۸/۷۸	۰/۰۲۲	۰/۱۱۴			
۳۰	۱۰۰	۵۹/۶۹	۱۰/۰۸	۰/۰۱۷	۰/۰۹۹			
۶۰	۴۰	۲۵/۳۸	۳/۶۶	۰/۰۳۹	۰/۲۷۴	۰/۹۹۸۶	۰/۰۲۲۰	۱۰/۱۵
۶۰	۶۰	۴۰/۹۷	۴/۷۶	۰/۰۲۴	۰/۲۱۰			
۶۰	۸۰	۵۷/۳۵	۵/۶۶	۰/۰۱۷	۰/۱۷۷			
۶۰	۱۰۰	۷۴/۵۰	۶/۳۷	۰/۰۱۳	۰/۱۵۷			

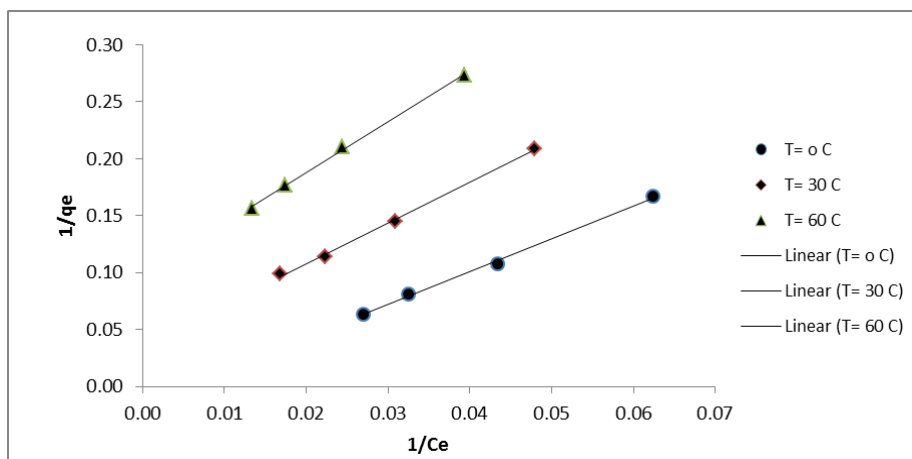
رابطه ایزوترم لانگمیر به صورت زیر می باشد:

$$(q_e) = q_{\max} \left( \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right)$$

و فرم خطی آن به صورت زیر است:

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{\max} \cdot K} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{\max}}$$

برای تطبیق داده ها با معادله لانگمیر مقادیر  $(1/q_e)$  بر حسب  $(1/C_e)$  رسم گردیده است. برای بررسی خطی بودن این داده ها مقادیر  $R^2$  هر خط گزارش شده است. در شکل زیر نتایج این بررسی اریه شده است.



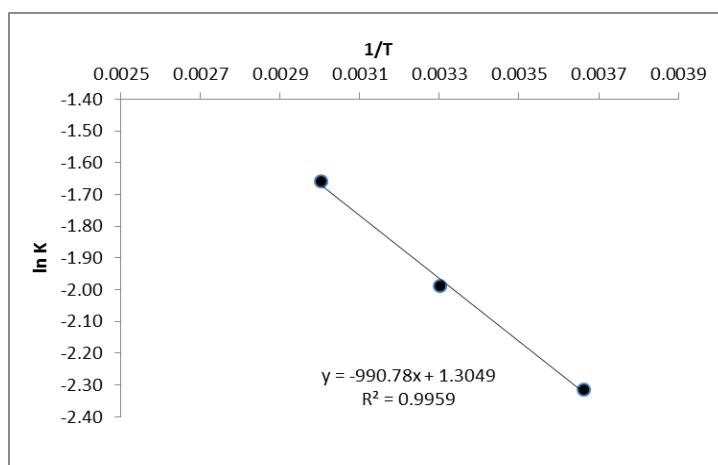
شکل ۷- تطبیق مدل لانگمیر با داده های جذب فسفات توسط اکسید گرافن

Figure 7- Langmuir model adjustment with adsorption data of phosphate with graphene oxide

از آن جا که مقدار آن در سه دمای مختلف به دست آمده است، توسط معادله فوق می توان مقدار گرمای جذب  $(\Delta H)$  را از رسم  $\ln K$  بر حسب  $1/T$  محاسبه نمود. در شکل (۸) این تغییرات برای نتایج آزمایشگاهی به دست آمده رسم گردیده است. مقدار گرمای جذب برابر با  $-۸۲۳۷ \text{ J/mol}$  به دست آمد.

با توجه به نتایج شکل (۷) مشاهده می گردد که اطلاعات ترمودینامیکی جذب فسفات بر روی اکسید گرافن با معادله لانگمیر تطبیق دارد. ثوابت این معادله از داده های شیب و عرض از مبدا خطوط رسم شده، محاسبه گردیده است. در معادله لانگمیر ثابت  $K$  توسط رابطه زیر به دما وابسته است:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \Rightarrow \ln K = \ln K_0 + \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T}$$



شکل ۸- محاسبه گرمای جذب فسفات توسط اکسید گرافن از ثوابت لانگمیر

Figure 8- Calculation of heat of adsorption of phosphate with graphene oxide from Langmuir constants

## نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی حذف یون فسفات توسط اکسید گرافن پرداخته شد. پارامترهای pH، میزان جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه و دما مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی بر روی داده ها انجام شد. نتایج سینتیکی نشان می دهد که داده ها متناسب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بوده است و نتایج ترمودینامیکی نشان داد که معادله لانگمیر بر داده های آزمایشگاهی جذب فسفات توسط اکسید گرافن در غلظت های مختلف و در دماهای متفاوت تطبیق داشته است. هم چنین نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که اکسید گرافن جاذب مناسبی برای حذف فسفات از آب می باشد. بیش ترین درصد جذب برابر با ۷۵٪ بوده است که در  $pH = 3$  و میزان  $0.05$  گرم جاذب در زمان ۳ ساعت به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، فرآیند گرمایزای بوده و بیش ترین جذب در دماهای پایین صورت می گیرد.

جاذب اکسید گرافن سنتز شده به دلیل دارا بودن گروه های عاملی اپوکسی و هیدروکسیل بر روی سطح خود موجب می شود که خاصیت آب دوست بودن آن افزایش یابد و منجر به ارتقاء کاربرد اکسید گرافن در محیط های آبی شود. این مطالعه نشان داد که اکسید گرافن به عنوان جاذب سازگار با محیط زیست یکی از پر کاربردترین جاذب ها برای حذف آلاینده ها از محلول های آبی به شمار می رود و دارای خواص و قابلیت های فراوانی است که کاملاً بر دانشمندان مکشوف نیست و مطالعات در زمینه های مختلف ادامه دارد.

## تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان نامه ارشناسی ارشد انجام شده در گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر استخراج شده است.

## Reference

1. McGhee Terence J., 1991. Water supply and sewerage. Singapore: McGraw-Hill, pp. 70-75.
2. Hrioyuki Y., Wilmer AG., 2002. Equilibria for adsorption of phosphates on OH-Type strongly basic ion exchanger. Aiche Journal; 48, pp. 2193-2202.
3. Antelo J., Avena M., Fiol S., Lopez R., Arce F., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. Journal of Colloid and Interface Science; 285, pp. 476-486.
4. United Nations Environment Program., 1996. Water quality monitoring. 2nd ed. New York: Chapman & Hall, pp. 12-14.
5. Chapra SC., 1997. Surface water-quality modeling. 2nd ed. Singapore: McGraw-Hill, pp. 83.
6. Park JK., 1994. Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. Wisconsin department of natural resources. Research Report; 174: 29.
7. Penetra RG., Reali M A P., Foresti E., 1999. Campos J.R. Post-treatment of effluents from anaerobic reactor treating domestic sewage by dissolved-air flotation. Water Sci Technol; 40, pp. 137-143.
8. Ruixia L., Jinlong G., Hongxiao TJ., 2002. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber. J Colloid Interface Sci; 248, pp. 268-274.
9. Ugurlu A., Salman B., 1998. Phosphorus removal by fly ash. Environ Int; 24, pp. 911-918.
10. Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T., 2006. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous Zirconium hydroxide. J Colloid Interface Sci; 297, pp. 426-433.
11. Patureau D., Helloin E., Rustrian E., Bouchez T., Delgenes J P., Moletta R.,

- activated coir pith carbon. *J Colloid Interface Sci*; 80,pp. 359-365.
19. Kasama, T., Watanabe, Y., Yamada, H., Murakami, T., 2004. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH. *Appl Clay Sci*; 5,pp. 67-177.
20. Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, D., 2003. *Wastewater engineering, treatment and reuse*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York.
21. Johansson, L., Gustafsson, J., 2000. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-Mechanisms. *Water Research*, 34, pp.259-265.
22. Sheng, G., Shi, Q., Hong, D., 2008. Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by blast furnace slag and steel furnace slag. *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, 9(1),pp. 125-132.
23. Xu, K., Deng, T., Liu, J., Peng, W., 2010. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, 89(12), pp.3668-3674.
24. Jiang, Z., Han, J., Liu, X., 2011. Behavior of phosphorus adsorption from aqueous solutions on modified activated alumina. *Advanced Materials Research*, 152 - 153, pp. 945-949.
25. Subramanyan Vasudevan., Jothinathan Lakshmi., 2012. The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution, pp. 5234-5242.
26. Cao A., Liu Z., Chu S., Wu M., Ye Z., Cai Z., Chang Y., Wang S., Gong Q., Liu Y., 2009. facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials, *Adv. Mater.* Vol. 21 , pp. 103-106.
2001. Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, *microvirgula aerodenitrificans* *Water Res*; 35,pp.189-197.
12. Gieseke A., Arnz P., Amann R., Schramm A., 2002. Simultaneous P and N removal in a sequencing batch biofilm reactor: insights from reactor and microscale investigations. *Water Res*; 6,pp. 501-509.
13. Eggers E., Dirkzwager A H., Van der Honing H., 1991. Full-scale experiences with phosphate crystallisation in a crystalactor. *Ter Sci Technol*; 4,pp. 333-334.
14. Adin A., Soffer Y., Ben Aim R., 1998. Effluent pretreatment by iron coagulation applying various dose-pH combinations for optimum particle separation. *Water Sci Technol*; 38,pp. 27-34.
15. Blouin GM., Rindt DW., Moore O E., 1971. Sulfurcoated fertilizers for controlled release: pilot plant production. *J Agric Food Chem*; 9, pp.801-808.
16. de-Bashan L E., Bashan Y., 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Res*; 38,pp. 4222-4246.
17. Erik H., 1982. Stability constants of metal-ion complexes part A: Inorganic Ligands. 1nd ed. Pergamon Press: Oxford, pp. 128.
18. Namasivayam C., Sangeetha D., 2004. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl<sub>2</sub>