دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال چهارم، شماره‌ی ١٤
بهار ١٣٩٢، صفحات ٦-١

مطالعه اسپکتروفتومتری حذف ٤- کلرو-٢- نیتروفنل از محلول‌های آبی با استفاده از نانو گرافن اصلاح شده*

سمیه خداداده
دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه پیام نور، واحد مرند، مرند، ایران
khodadadehsomayeh@gmail.com

معصومه شقاقی
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه پیام نور، واحد تبریز، تبریز، ایران

پروین غربانی
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
p-gharbani@iau-ahar.ac.ir

چکیده
در این مقاله، نانو گرافن فعال شده به عنوان یک جاذب در حذف۴-کلرو-۲-نیتروفنل از محلول‌های آبی استفاده شده است. فرآیند جذب برای پارامترهای مختلف مثل غلظت اولیه۴-کلرو-۲-نیترو فنل، زمان تماس،pH، دوز جاذب و دما بهینه شده است. هم‌چنینpH نقطه صفر بار جاذب تعیین شده است. نتایج نشان داد که در حدود۲۰دقیقه واکنش به تعادل رسیده و حذف۴-کلرو-۲-نیتروفنل با افزایش دوز جاذب و دما افزایش می‌یابد. نتایج هم‌چنین نشان داد که ۰/۰۰۴گرم از نانو گرافن اصلاح شده در ۲۵۰mL قادر به حذف ٪ ۹۷/۵۵ از ۴-کلرو-۲-نیتروفنل در غلظت اولیه ۱۰mg/L و در pH= ۳ می‌باشد.

کلید واژه‌ها: نانو گرافن، ۴- کلرو-۲- نیتروفنل، حذف، ایزوترم.

*این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد می‌باشد.

مقدمه

آب شرط وجود حیات می‌باشد و اکثر قریب به اتفاق واکنش‌های شیمیایی در محیط آبی صورت می‌گیرد. این مایع بی‌رنگ یکی از خالص‌ترین مواد موجود در کره زمین و در عین حال از پیچیده‌ترین محلول‌ها است. تا دو دهه اخیرانرژی مهم‌ترین سرمایه ملی کشورها بود ولی اکنون یا بهتر است بگوییم در آینده‌ای نه چندان دور آب سرمایه ملی کشورها خواهد شد. در چگونگی انجام فرآیندهای باز ساختی وتصفیه آب و هم‌چنین قابل استفاده کردن فاضلاب‌های شهری وصنعتی روشی مفیدتر و کم هزینه‌تر مورد توجه بیشتری واقع خواهد شد. آب مهم‌ترین و اساسی ترین ماده مورد استفاده در نیروگاه‌های حرارتی، پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، شرکت‌های داروسازی، شرکت‌های سرم‌سازی، سازمان محیط زیست، تصفیه خانه‌های آب و سایر صنایع مرتبط با آب و بخار می‌باشد [۱].

لذا با توجه به اهمیت آب و نیاز روز افزون جامعه بشری و صنایع به آن، جا دارد اهمیت بیشتری به شیمی آب داده شود. آب بعد از مصارف گوناگون (خانگی، کشاورزی و صنعتی و...) تبدیل به پساب می‌شود. برای جلوگیری از آلودگی آب ومحیط زیست توسط این پساب‌ها باید راهکارهایی برای تصفیه و استفاده مجدد از آن‌ها اتخاذ شود. جامعه بشری از دیر باز نسبت به شناخت و کنترل منابع آلاینده محیط زیست زندگی خود حساسیت داشته است. ورود آلاینده‌هایی نظیر عوامل بیماری‌زا، ترکیبات سمی و مزاحم به منابع زیست محیطی انسان‌ها از جمله آب، هوا، خاک همواره به عنوان یک تهدید جدی سلامت جامعه را به خطر انداخته است. از این میان آب به عنوان مهم‌ترین ماده طبیعت و حیاتی‌ترین رکن زندگی جوامع انسانی همواره اهمیت بسیار زیادی در سلامت جامعه ایفا نموده است و آلودگی آب همواره یک تهدید زیست محیطی بوده است [۲].

در میان ترکیبات مختلف آلاینده آب، فنل دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد. فنل معمولا در صنایع شیمیایی که در ساخت رزین‌ها، پلاستیک و مواد شوینده‌ها استفاده می‌شود وجود دارد و در مواد ضدعفونی کننده، پاک کننده و برخی آفت کش‌ها نیز یافت می‌شود [۴-۳].

به منظور حذف مواد سمی که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاومت می‌کنند فرآیندهای دیگری غیر از روش بیولوژیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند که از جمله این روش‌ها می‌توان به فرآیندهای جداسازی (جذب سطحی) و روش‌هایی که باعث تجزیه آلاینده‌ها می‌گردند (فرآیندهای اکسایش شیمیایی) اشاره کرد [۸-۵]. جذب سطحی عبارت است از یک فرآیند فیزیکی یا فیزیکو شیمیایی که در آن یک ماده در سطح یا فصل مشترک دو فاز، تغلیظ و جمع می‌شود. این دو فاز می‌توانند مایع- مایع، گاز- مایع، مایع-جامد باشد [۹]. به عبارتی جذب سطحی فرآیند جمع آوری موادی است که به صورت محلول در فصل مشترک مناسبی قرار دارند. فصل مشترک می‌تواند بین مایع- گاز، مایع - جامد یا مایع- مایع باشد. جذب سطحی به تجمع غلظت یک گونه در فصل مشترک دو فاز گفته می‌شود. جذب سطحی بر روی سطوح جامد فرآیند پیچیده‌ای است. سطوح بیشتر کاتالیزورهای ناهمگن، یکنواخت نیستند. با تغییر موضع در سطح کاتالیزور، تغییراتی در انرژی، ساختار کریستالی و ترکیب شیمیایی می‌توان مشاهده نمود. با این حال می‌توان تمامی پدیده‌های جذب سطحی بر روی سطوح جامد را در دو گروه جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی دسته بندی نمود [۱۰]. جذب سطحی را می‌توان در دو دسته‌ی جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی طبقه بندی کرد.

مواد و روش‌ها

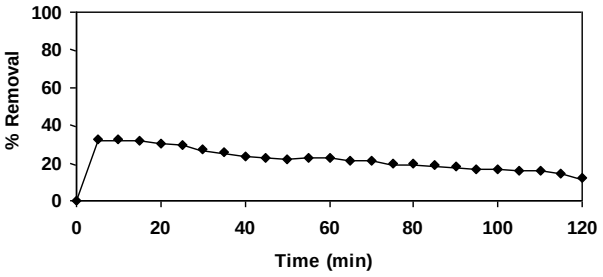
در این کار پژوهشی مطالعه اسپکتروفتومتری حذف ۴- کلرو۲- نیترو فنل در محلول‌های آبی با استفاده از نانو گرافن اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفته است.

در هر کدام از مراحل آزمایش، پس از آماده کردن محلول مادر، ۲/۵ میلی لیتر از آن در بالن ۲۵۰ میلی لیتر اضافه شد و پس از به حجم رساندن با آب مقطر، محلول ۱۰میلی گرم بر لیتر تهیه شد. هم‌زمان با روشن کردن شیکر ماده جاذب به

داخل ارلن اضافه شد و در فواصل زمانی ۵ دقیقه از محلول نمونه برداری شد و بعد از عبور از میکرو فیلتر ۰/۲۲ میکرو متر توسط دستگاه در طول موج ۲۱۸ نانومتر خوانده شد و در ادامه پارامترهای مختلف شامل مدت زمان تماس، اثر دوز جاذب، اثر pH، اثر غلظت‌های مختلف ۴-کلرو-۲-نیتروفنل و هم‌چنین مطالعات مربوط به ایزوترم‌های جذب سطحی و سینتیک واکنش به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج بررسی اثر مدت زمان تماس

با توجه به شکل (۱) سرعت جذب سطحی۴-کلرو-۲-نیتروفنل بر روی نانو گرافن اصلاح شده در لحظات اولیه سریع بوده و پس از گذشت ۲۰ دقیقه، لحظه تعادل فرا می‌رسد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس نانو گرافن اصلاح شده جهت جذب ذرات ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بر روی آن‌ها بسیار زیاد بوده، اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و میزان جذب به تعادل می‌رسد [۱۱].

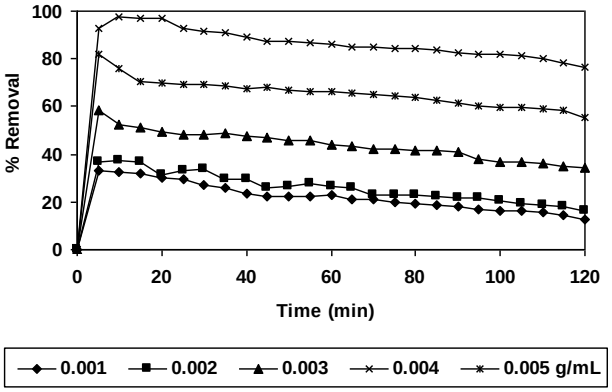


شکل ۱: اثر مدت زمان تماس

[4C2NP]=10mg\L;[MNGF]=0.001g\250mL;[pH]=6.03;[T]=25 °C

نتایج آزمایش تاثیر مقدار جاذب

با توجه به منحنی به‌دست آمده در شکل(۲) با افزایش دوز جاذب از۰/۰۰۱gr تا ۰/۰۰۵ gr میزان جذب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل روی جاذب افزایش یافته است. دلیل این افزایش را چنین می‌توان توجیه کرد که، با افزایش مقدار نانو گرافن، تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس برای جذب ۴-کلرو-۲-نیتروفنل افزایش یافته است.



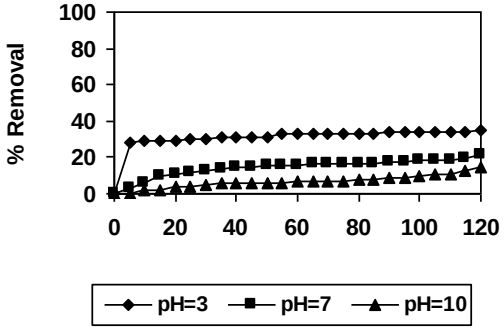
شکل ۲: اثر مقدار نانو گرافن اصلاح شده

[4C2NP]=10mg\L;[pH]=6.03;[T]= 25 °C

نتایج آزمایش تاثیر pH

نتایج حاصل از بررسی اثر pH در میزان حذف4C2NP بر روی نانو گرافن اصلاح شده نشان می‌دهد که درصد حذف با افزایش pH کاهش یافته است شکل (۳). یعنی در pHهای اسیدی ماکزیمم در صد حذف 4C2NP اتفاق می‌افتد. دلیل آن را چنین می‌توان توضیح داد که pKa مربوط به 4C2NP مساوی ۶/۴۶ می‌باشد. یعنی در pH< pKa ، 4C2NP دارای بار سطحی مثبت و در pH> pKa دارای بار منفی می‌باشد. از طرفی نقطه صفر بار نانو گرافن اصلاح شده در حدود ۴/۷ می‌باشد یعنی در۴/۷ =pH نانو گرافن اصلاح شده بدون بار، در pH<pHZPC دارای بار سطحی مثبت و در pH>pHZPC دارای بار منفی بر روی سطح خود می‌باشد [۱۲و۱۳].

چون در pHهای بالاتر هم 4C2NP و هم نانو گرافن اصلاح شده دارای بار منفی هستند. لذا نیروی دافعه‌ی استاتیک باعث کاهش جذب4C2NP، بر روی نانو گرافن اصلاح شده و لذا درصد تخریب کاهش می‌یابد.

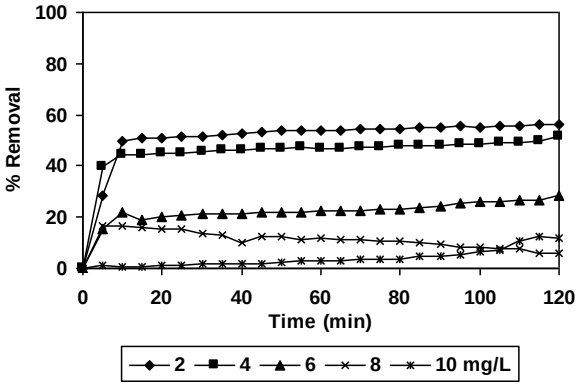


شکل ۳: اثر pH

[4C2NP]=10mg\L;[MNGF]=0.001g\250mL;[pH]=6.03;[T]=25 °C

بررسی نتایج آزمایش تاثیر غلظت اولیه

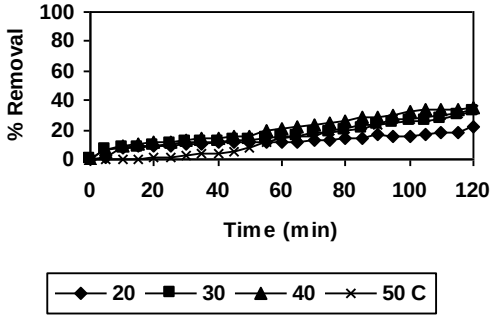
منحنی به‌دست آمده در شکل(۴) نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان جذب در غلظت‌های پایین‌تراز ۴-کلرو-۲-نیترو فنل اتفاق می‌افتد.در واقع با افزایش غلظت ۴-کلرو-۲-نیتروفنل، مقدار درصد حذف کاهش می‌یابد. از آنجایی که مقدار نانو ذرات گرافن اصلاح شده در تمامی غلظت‌ها ثابت نگه داشته است.کاهش میزان درصد حذف ۴-کلرو-۲-نیتروفنل با افزایش غلظت، آن را چنین می‌توان توجیه کرد که جایگاه‌های فعال در سطح نانو گرافن سریعا اشباع شده، در نتیجه در غلظت‌های بالا جایگاه‌های در دسترس برای جذب ۴-کلرو-۲-نیتروفنل باقی نمی‌ماند. لذا درصد حذف کاهش می‌یابد.



شکل۴: نمودار اثر غلظت اولیه ۴-کلرو-۲-نیتروفنل
[4C2NP]=10mg\L;[MNGF]=0.001g\250mL;[pH]=6.03;[T]=25 °C

نتایج آزمایش تاثیر دما

طبق نمودار (۶) جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل با افزایش دما از ۲۰تا۴۰ افزایش و سپس کاهش یافته است. دلیل افزایش جذب با افزایش دما این است که با افزایش دما فعالیت مولکول‌های جذب شونده افزایش یافته و به دلیل افزایش جنبش، به راحتی خود را به سطح جاذب رسانده و جذب آن می‌شوند. علت کاهش میزان درصد حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد شاید به این دلیل باشد که، در دماهای بالاتر جایگاه‌های فعال روی نانو گرافن نیز فعال می‌شوند [۱۴].

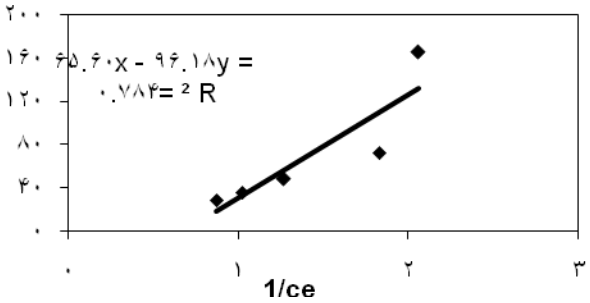


شکل۵: اثر دما
[4C2NP]=10mg\L;[MNGF]=0.001g\250mL;[pH]=6.03;[T]=25 °C

بررسی مدل‌های ایزوترم جذب سطحی۴-کلرو-۲-نیترو فنل به‌وسیله نانو گرافن اصلاح شده برای بررسی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین، مقادیر ۲،۴،۶،۸،۱۰ میلی گرم بر لیتر از محلول ۴-کلرو-۲-نیتروفنل تهیه شده و هم‌زمان با روشن کردن شیکر، ۰/۰۰۱گرم از جاذب نانو گرافن اصلاح شده به محلول‌ها اضافه شد. پس از صاف نمودن محلول، جذب در هر لحظه با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت شده و با استفاده از این داده‌ها نمودارهای ایزوترم لانگمویر، تمکین و فروندلیچ رسم شدند.

ایزوترم لانگمویر

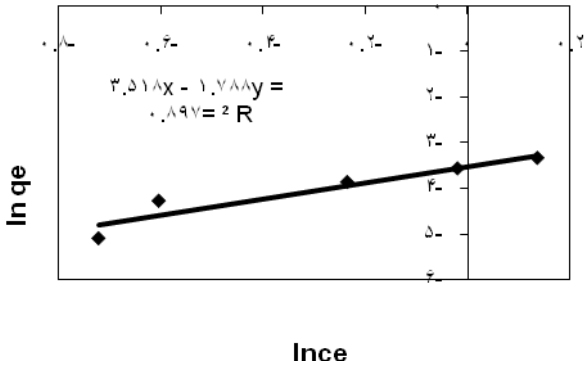
طبق رابطه خطی لانگمویر نمودار 1/qe بر حسب 1/ Ce رسم شده و نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶: نمودارایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم جذب فروندلیچ

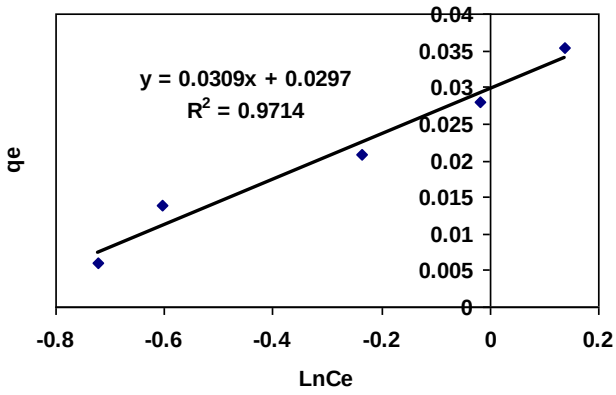
از این جذب بیشتر برای مطالعه جذب اجزای حل شده در یک محلول استفاده می‌شود و بر پایه جذب سطحی برروی سطح یکنواخت می‌باشد. شکل (۷) نمودار ایزو ترم جذب فروندلیچ در فرآیند جذب سطحی۴-کلرو-۲-نیتروفنل به وسیله نانو گرافن اصلاح شده را نشان می‌دهد.



شکل۷: نمودار ایزو ترم جذب فروندلیچ

ایزوترم جذب تمکین

ایزوترم جذب تمکین یا معادله تمکین یکی از ایزوترم‌های جذب است. در این ایزوترم مقدار ماده جذب شده با لگاریتم فشارجذب شونده متناسب است. شکل (۸) نمودار ایزوترم جذب تمکین در فرآیند جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل به‌وسیله نانو گرافن اصلاح شده را نشان می‌دهد.



شکل۸: نمودارایزوترم جذب تمکین

بررسی نمودارهای ایزوترم نشان می‌دهد که جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل در حضور جاذب نانو گرافن اصلاح شده از ایزوترم جذبی تمکین تبعیت می‌کند. چرا که مقدار R2 آن بیش‌تر به یک نزدیک‌تر است.

از آن‌جایی‌که ایزوترم جذب سطحی 4C2NP بر روی نانو گرافن اصلاح شده از ایزوترم تمکین تبعیت می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت مطابق نظریه ایزوترم تمکین جذب سطحی به‌صورت تک لایه و شیمیایی صورت گرفته و مکان‌های جذب از لحاظ انرژی با هم برابراست.

بحث و نتایج

مدت زمان جذب تعادلی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل ۲۰دقیقه بود.

بررسی تاثیر مقدار جاذب نانو گرافن اصلاح شده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب افزایش می‌یابد.

در فرآیند جذب بیشترین میزان جذب به‌وسیله جاذب نانو گرافن اصلاح شده در pH اسیدی اتفاق افتاده است.

بررسی تاثیر غلظت ۴-کلرو-۲-نیتروفنل بر روی مقدار حذف ۴-کلرو-۲-نیتروفنل به‌وسیله نانو گرافن اصلاح شده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، میزان جذب کاهش می‌یابد.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما مقدار جذب افزایش می‌یابد.

رسم نمودارهای حاصل از بررسی نمودارهای تعادلی جذب سطحی در فرآیند جذب نشان می دهد که جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل بوسیله نانو گرافن اصلاح شده از ایزوترم تمکین تبعیت می‌کند.

منابع

۱- شفیع زاده،ع ،آب در معماری ایران،۱۳۹۰.
http://www.parsacad.com

۲- رئوف،الف ، بحران آب،۱۳۹۱.

3- Saritha, P., Aparana, C., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., Advanced oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol (4C-2-NP)- A comparative study. Journal of Hazardous Materials, 149, 609-614,2007.

4- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., Mishra, I. M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and Surfaces A, 272, 89-104,2006.

5- Butler, E.C., Davis, A.P., Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals. J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 70, 273–283,1993.

6- Matthews, R.W., Photooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts on Ti sand. Wat. Res. 25, 1169±1179,1991.

7- Matthews, R.W., Puri®cation of water with near-UV illuminated suspensions of titanium dioxide. Wat. Res. 24, 653-660,1990.

8- Mccullagh, C.; Robertson, J.M.C.; Bahnemann, D.W.; Robertson, P.K.J. The application of TiO2 photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: A review. Res. Chem. Intermed, 33, 90-96,2007.

9- Feng, D., Aldrich, C., Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima. Hydrometallurgy, 73, 1-10,2003.

10- Montanher, S. F., Olirerio, E. A., Rollenberg, M. C., Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. Journal of Hazardous Materials B, 117, 207-211,2005.

11- Stafford, U., Gray, K. A., Kamat, P. V., Radiolytic and TiO_2-Assisted Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. A Comparative Study. Journal of Physical Chemistry, 98, 6343-6351,1994.

12- Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A., Weber, J. V., Chemisorption of phenols and acids on TiO_2 surface. Applied Surface Science, 167, 541-58,2000.

13- Dange, C., Phan, T. N. T., Andrec, V., Rieger, J., Persello, J., Foissy, A., Adsorption mechanism and dispersion efficiency of three anionic additives [poly(acrylic acid), poly(styrene sulfonate) and HEDP] on zinc oxide. Journal of Colloid and Interface Science, 315, 107–115,2007.

۱۴- مرادی ا.، مطالعه ترمودینامیک جذب سطحی برخی از یون‌های سنگین فلزی بر روی سطوح پلیمری و نانولوله‌های کربنی تک لایه. رساله دکتری، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی علوم و تحقیقات، ۱۳۸۸