

سنتز و کاربرد کامپوزیت اکسید گرافن-لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده جهت حذف یون فسفات

افسانه حیدری^۱، محمد افتخاری^{۱*}، حسن منهمی^{۱*} و حسین عزیزی توپکانلو^۱

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

چکیده

فسفر یک ماده مغذی ضروری برای رشد موجودات زنده در نظر گرفته می شود و به صورت یون فسفات در فاضلاب‌های خانگی، پساب های صنعتی و کشاورزی وجود دارد. فسفات عامل اصلی اوتروفیکاسیون در نظر گرفته می شود که با ایجاد لایه سبز روی سطح آب، از نفوذ نور خورشید به اعماق جلوگیری می نماید. نتیجه این فرایند این است که فتوسنتز گیاهان آبی مختل شده و سطح اکسیژن محلول که برای ادامه حیات آبیان ضروری است، کاهش می یابد. در این تحقیق نانومیله های لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده به روش میکروامولسیون با مایسل معکوس سنتز و سپس با اکسید گرافن اصلاح گردیده و پس از شناسایی با تکنیک های اسپکتروفتومتر فوریه زیر قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان، پراش اشعه ایکس، به منظور حذف یون فسفات از نمونه های آبی استفاده گردید. نتایج بهینه سازی پارامترهای مختلف نشان داد که حداکثر کارایی حذف یون فسفات (حدود ۷۰ درصد راندمان حذف برای ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر یون فسفات) در pH برابر ۴-۵، مقدار ۲۰ میلی گرم جاذب و ۴۵ دقیقه همزدن می باشد. همچنین مطالعه ایزوترم های جذب بیان گر آن بود که فرآیند جذب یون فسفات از هر دو ایزوترم لانگموئر و فروندلیچ پیروی کرده (جذب تک لایه و چند لایه) و حداکثر ظرفیت جذب ۲۰۸/۳ میلی گرم بر گرم می باشد. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم به بهترین شکل می تواند رفتار جذب یون فسفات را نسبت به زمان نشان دهد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت اکسید گرافن-لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده، حذف، آنیون فسفات، اکسید گرافن،

میکروامولسیون

۱- مقدمه

کمبود آب آشامیدنی یک معضل بزرگ و رو به رشد است که به دلیل افزایش جمعیت و گسترش فعالیت های صنعتی در ارتباط با منابع آبی محدود، به سرعت در سراسر جهان تشدید شده است. یکی از رویکردهای غلبه بر این کمبود، تصفیه فاضلاب صنعتی از آلاینده های صنعتی با استفاده از تکنیک های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور استفاده مجدد در فعالیت های کشاورزی و صنعتی است [۱]. فسفات به عنوان یک ماده غذایی اولیه برای رشد ارگانیسم ها در اکثر اکوسیستم ها ضروری است. با این حال، تخلیه بیش از حد فسفات در بدنه های آبی ممکن است باعث اتروفیکاسیون مضر و متعاقباً افزایش رشد گیاهان آبی، رشد جلبکی نامطلوب یا پلانکتون های مضر و کاهش اکسیژن محلول شود [۲]. بدین منظور استراتژی های زیادی برای حذف کارآمد فسفات ها از محلول های آبی گزارش شده اند که از آن جمله می توان به روش های جذب سطحی [۳-۵]، الکتروشیمیایی [۶] و فیلتراسیون [۷-۹] اشاره کرد. در این میان، روش جذب سطحی به دلیل عملکرد ساده و سریع و هزینه کم، پرکاربردترین روش حذف فسفات است. از مزیت های عمده این روش می توان به امکان استفاده از طیف وسیعی از جاذب های سنتزی و طبیعی، سنتز آسان، امکان بازیابی مجدد جاذب و کارایی بالای روش اشاره نمود [۱۰-۱۲].

اکسید گرافن (GO) فرم اکسید شده گرافیت است که به دلیل حضور گروه های عاملی مختلف مانند اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید دارای خاصیت آبدوستی زیادی می باشد [۱۳]. همچنین امکان اصلاح سطح اکسید گرافن با گروه های عاملی مختلف و نانوذرات اکسید فلزی امکان سنتز طیف وسیعی از نانوکامپوزیت ها را برای کاربردهای مختلف فراهم نموده است [۱۴-۱۶]. سطح ویژه GO بسیار زیاد بوده به طوریکه می تواند تا ۲۶۲۰ متر مربع بر گرم باشد. این ماده همچنین دارای پایداری شیمیایی بالا و استحکام مکانیکی بسیار خوبی است، که امکان استفاده مجدد آنرا امکان پذیر می کند [۱۳]. در این پژوهش، نانوذرات لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده به روش میکرومولسیون با مایسل معکوس سنتز گردیده و به منظور اصلاح سطح اکسید گرافن که به روش هامر از ماده اولیه گرافیت سنتز شده بود مورد استفاده قرار گرفت. به منظور شناسایی جاذب اکسید گرافن- نانوذرات لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده از تکنیک های اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه-زیر قرمز، میکروسکپ الکترونی روبشی اثر میدان، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده گردید. جاذب سنتز شده سپس به منظور حذف یون فسفات از نمونه های آبی مورد استفاده قرار گرفت و پارامترهای موثر بر کارایی حذف یون فسفات از قبیل pH محلول، مقدار جاذب و زمان تماس بهینه گردیدند.



لیست تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- نوع و مشخصات دستگاه های مورد استفاده

نام دستگاه	مدل و شرکت سازنده	نوع استفاده دستگاه
اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی	UNICO مدل 2100	اندازه گیری غلظت یون فسفات
اسپکتروفتومتر تبدیل فوریه-زیر قرمز	مدل AVATAR 370، آمریکا	ثبت طیف های تبدیل فوریه-زیر قرمز
میکروسکوپ الکترونی عبوری اثر میدان مجهز به اسپکتروسکوپی انرژی اشعه ایکس	BRNO-Mira 3 LMU, TESCAN, جمهوری چک	ثبت تصاویر از اکسید گرافن اصلاح شده با نانوذرات لانتانوم اکسی کربنات سولفات شده و تجزیه و تحلیل عناصر
آنالیز XRD	Bruker, AXS-D8 Advance آمریکا	بررسی ساختار کریستالی جاذب
سانتریفیوژ	مدل Andreas Hettich D72، آلمان	جداسازی مخلوط فازها
pH متر	مدل Metrohm 632، سوئیس	اندازه گیری pH محلول ها

نهایتاً مدل های مختلف ایزوترم و سینتیک جذب مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش دارای خلوص تجزیه ای بوده و آب یون زدایی شده به منظور تهیه محلول های استاندارد استفاده گردید. با استفاده از محلول های استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از یون فسفات (تهیه شده از نمک سدیم فسفات)، محلول های کاری با غلظت دلخواه توسط رقیق کردن محلول غلیظ با آب یون زدایی شده ساخته شدند. محلول های ۰/۱ مول بر لیتر اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید به منظور تنظیم pH استفاده گردید. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- لیست مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

ماده شیمیایی	خلوص (درصد)	شرکت سازنده
سدیم فسفات	۹۹/۵	مرک آلمان
گرافیت	۹۹/۰	مرک آلمان
لانتانوم نترات ۶ آب	بالاتر از ۹۹/۵	مرک آلمان
سدیم دودسیل سولفات SDS	بالاتر از ۹۹/۰	مرک آلمان
پتاسیم پرمنگنات	۹۹/۰	مرک آلمان
اسید سولفوریک غلیظ	۹۸	مجللی ایران
اسید نیتریک غلیظ	۶۵	مجللی ایران
اسید استیک غلیظ	۹۸	مجللی ایران
آب اکسیژنه	۳۰	مرک آلمان
پروپانول نرمال	بالاتر از ۹۹/۰	مرک آلمان
هیدرازین	۹۸/۰	سیکما، آمریکا
هپتامولیدات آمونیوم	۹۹/۵	مرک آلمان
کلرید قلع	۹۹/۵	مرک آلمان

۲-۳- سنتز لانتانوم اکسی کربنات سولفات شده

اکسید گرافن

۲-۳-۱- سنتز اکسید گرافیت

۱ گرم پودر گرافیت با ۲۳ میلی لیتر از اسید سولفوریک غلیظ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵ درجه سانتیگراد هم زده شد. سپس ۰/۵ گرم سدیم نترات به مخلوط اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۰-۱۵ درجه سانتیگراد هم زده شد. در ادامه ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات در مدت ۱ ساعت به مخلوط اضافه گردید و به مدت ۹۰ دقیقه مورد همزدن قرار گرفت. بعد از آن، دما تا ۳۵ درجه سانتیگراد افزایش و به مدت ۱۲۰ دقیقه در این دما هم زده شد. در ادامه حجم ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده به مخلوط افزوده شد و سپس حجم ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه به یکباره به مخلوط اضافه گردید. اکسید

۲-۲- ابزارهای شناسایی و تجهیزات

اضافه و برای ۲۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت هم زده شد و سپس نانوکامپوزیت GO-S-La₂O₂(CO₃) سنتز شده با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید و سه بار با آب یون زدایی شده شستشو و در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد خشک گردید.

۲-۳-۴- روش حذف یون فسفات

۱۰ میلی لیتر نمونه حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر یون فسفات در pH برابر ۴ تنظیم گردید و سپس ۱۰ میلی گرم از جاذب به این مخلوط اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه همزده شد و سپس به منظور جداسازی جاذب از فاز آبی، با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید. سپس غلظت باقیمانده یون فسفات با روشی که در ادامه توضیح داده می شود مورد سنجش قرار گرفت. معادله ۱ و ۲ فرمول محاسبه درصد حذف و ظرفیت جذب را نشان می دهند.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{معادله ۱}$$

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله ۲}$$

q_t (ظرفیت جذب فسفات بر حسب میلی گرم بر گرم) مقدار جذب شده توسط جاذب در زمان t ، V حجم محلول بر حسب لیتر، C_0 غلظت اولیه یون فسفات در محلول (بر حسب میلی گرم بر لیتر)، C_t غلظت یون فسفات در محلول در هر لحظه (بر حسب میلی گرم بر لیتر) و m وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

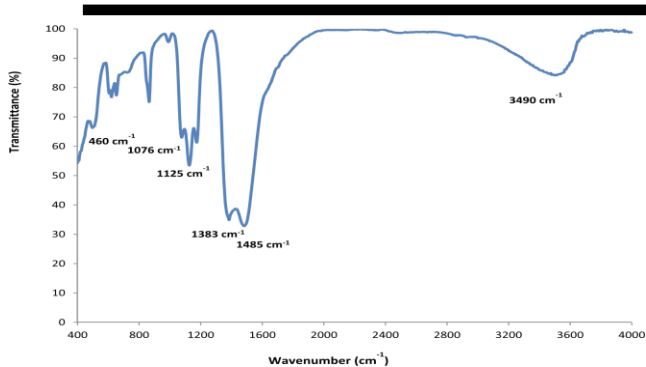
گرافیت سنتز شده به دفعات توسط آب یون زدایی شده شسته شده تا نهایتا pH محلول به حدود ۴ برسد و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت خشک گردید.

۲-۳-۲- سنتز لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده S-La₂O₂(CO₃)

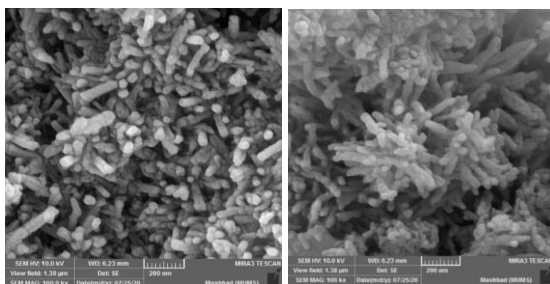
در این مطالعه نانومیله های لانتانیم اکسی کربنات سولفاته (NRs S-La₂O₂(CO₃)) با روش میکرومولسیون میسل معکوس سنتز شد. برای این منظور به ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مول بر لیتر لانتانیم نترات، مقدار ۲۵ میلی لیتر هگزان نرمال افزوده شد. سپس ۰/۳۵ گرم SDS به مخلوط اضافه و این مخلوط با افزودن ۷۰ میلی لیتر پروپانول شفاف گردید. در ادامه حجم ۲۵ میلی لیتر محلول هیدرازین ۵/۰ درصد به صورت قطره ای به مخلوط اضافه شد و به مدت ۴۵ دقیقه هم زده شد. سپس، رسوب سنتز شده با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، با محلول ۵۰/۵۰ اتانول: آب پنج مرتبه شستشو داده شد و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. نهایتا رسوب حاصله به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۲-۳-۳- سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن- لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده GO-S-La₂O₂(CO₃)

۰/۵ گرم اکسید گرافیت در ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده به مدت ۴۵ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت که در نتیجه آن اکسید گرافن سنتز شد. همچنین ۰/۲ گرم NRs S-La₂O₂(CO₃) در ۵۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده نیز به طور جداگانه به مدت ۴۵ دقیقه اولتراسونیک گردید. سپس مخلوط GO NRs S-La₂O₂(CO₃) به آرامی به مخلوط



شکل ۱- طیف اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه-زیر قرمز لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان نانومیله‌های لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده

همچنین آنالیز EDX نیز به منظور بررسی عناصر سازنده لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده انجام گردید که در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی لانتانیم (La) در ۴/۶۵ و ۰/۸۳ کیلوالکترون ولت ظاهر شده است.

همچنین سایر پیک‌های La نیز در محدوده ۵-۶ کیلوالکترون ولت قابل رویت می‌باشد. از طرفی حضور پیک کربن در ۰/۲۷ کیلوالکترون ولت که مربوط به گروه کربنات می‌باشد و پیک اکسیژن در ۰/۵۲ کیلوالکترون ولت نشان دهنده حضور این عناصر در ساختار نانومیله‌ها می‌باشد. نهایتاً وجود اتم گوگرد S

در ۲/۳ کیلوالکترون ولت نشان دهنده گروه سولفات در ساختار نانو میله‌ها می‌باشد که از سورفکتانت SDS

۲-۳-۵- روش اندازه‌گیری یون فسفات

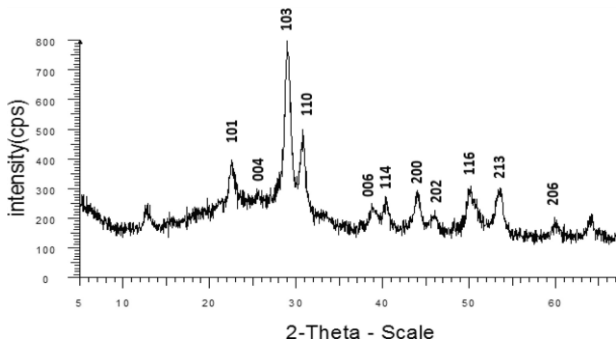
به منظور اندازه‌گیری یون فسفات، حجم مشخصی از محلول نمونه، با ۲ میلی لیتر از هپتامولیدات آمونیوم (۰/۱ مول بر لیتر) و ۰/۱ میلی لیتر کلرید قلع (۰/۱ مول بر لیتر) مخلوط گردید و تا حجم ۱۰ میلی لیتر با آب یون-زدایی رقیق شد. پس از ۱۰ دقیقه، ابزوربانس کمپلکس آبی رنگ حاصله در طول موج ۶۹۰ نانومتر قرائت شد. نهایتاً با رسم منحنی کالیبراسیون برای یون فسفات، می‌توان غلظت تعادلی آن‌را در محلول نمونه به دست آورد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

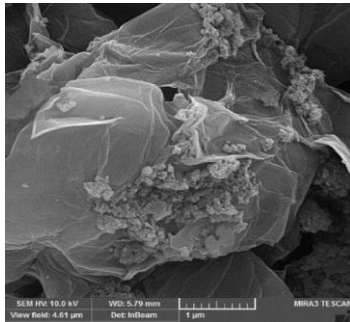
۳-۱- شناسایی لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده

شکل ۱ طیف اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه-زیر قرمز لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، پیک‌های حدود 460 cm^{-1} و 866 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند O-La نسبت داد و پیک‌ها در محدوده $1073-1185 \text{ cm}^{-1}$ و 990 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن گروه فسفات اختصاص دارد [۱۷، ۱۸]. همچنین پیک‌های 609 cm^{-1} و 637 cm^{-1} به ارتعاش خمشی خارج از صفحه گروه فسفات تعلق داشته، علاوه بر این پیک‌های جذب در 1380 cm^{-1} و 1465 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربنات و پیک جذب پهن که در حدود 3450 cm^{-1} ظاهر شده است، مربوط به ارتعاشات غیر کششی نامتقارن گروه OH می‌باشد [۱۹].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان نانومیله‌های لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، ساختار نانومیله‌ای شکل لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده در طی روش میکروامولسیون مایسل معکوس تشکیل شده است



شکل ۴- طیف XRD لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده



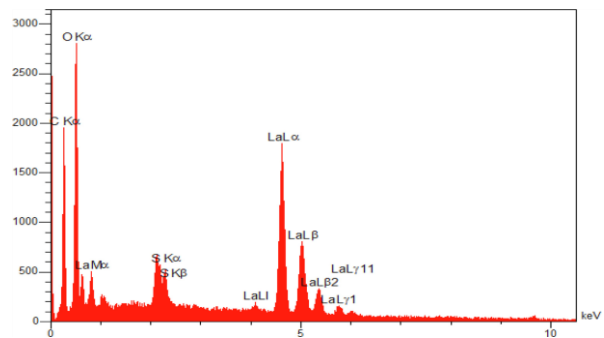
شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی اثر میدان لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده - اکسید گرافن

آنالیز EDX نیز به منظور بررسی عناصر سازنده لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده - اکسید گرافن انجام گردید که در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، پیک های اتم های S و La به وضوح در طیف EDX قابل مشاهده است و نشان می دهند که لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده بر روی نانوصفحات اکسید گرافن تثبیت گردیده است.

در مرحله کلسینه نمودن در ساختار لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده باقی مانده است.

شکل ۳- طیف EDX لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده

نهایتاً آنالیز XRD نانومیله های لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق نتایج، حضور پیک های ۲ تا برابر ۲۲/۸، ۲۶/۰، ۲۹/۵، ۳۱/۳، ۳۹/۰، ۴۱/۰، ۴۴/۴، ۴۵/۵، ۵۱/۱، ۵۳/۵ و ۵۹/۵ به



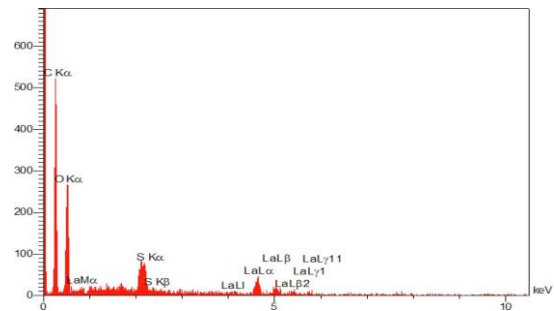
ترتیب مربوط به صفحات ۱۰۱، ۱۰۴، ۱۰۳، ۱۱۰، ۱۰۶، ۱۱۴، ۲۰۰، ۲۰۲، ۱۱۶، ۲۱۳، ۲۰۶ می باشد که مربوط به فاز کریستالی لانتانیم اکسی کربنات چهاروجهی می باشد [۲۰].

۲-۳- شناسایی لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده - اکسید گرافن

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده - اکسید گرافن در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود نانوذرات لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده بر سطح اکسید گرافن با موفقیت تثبیت گردیده است.

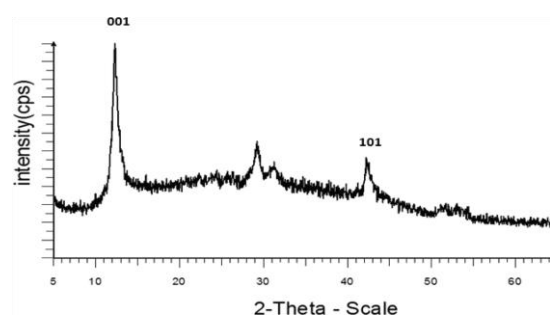
شدن آنالیت و همچنین پروتونه شدن یا تفکیک شدن گروه‌های عاملی سطحی جاذب تاثیر گذار است، بنابراین می‌توان انتظار داشت، کارایی حذف با تغییر pH دچار تغییر شود [۲۱، ۲۲]. در این مطالعه اثر pH محلول بر درصد حذف یون فسفات در محدوده ۲-۱۰ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در محلول‌های اسیدی و بازی قوی کارایی حذف بسیار کاهش یافته به طوریکه حداکثر کارایی حذف در pH برابر ۴-۵ مشاهده می‌گردد. یون فسفات گونه آنیونی محسوب می‌شود که در pHهای مختلف دارای فرم‌های متفاوتی است به طوریکه در pH برابر ۲ گونه غالب آن H_3PO_4 می‌باشد که در نتیجه اندرکنش یون فسفات با یون ها هیدرونیوم ایجاد می‌شود. در pH بین ۲-۴، فرم H_3PO_4 کاهش یافته و غلظت گونه $H_2PO_4^-$ افزایش می‌یابد به طوریکه در pH برابر ۴، گونه غالب یون فسفات $H_2PO_4^-$ می‌باشد. در pH بین ۴-۶ باز هم گونه $H_2PO_4^-$ گونه غالب بوده، هر چند با افزایش pH به بالاتر از ۶ (۶-۸) گونه $H_2PO_4^{2-}$ افزایش یافته به طوریکه در pH برابر ۸، این گونه فرم غالب فسفات خواهد بود. با افزایش pH محلول به بیشتر از ۱۰، گونه PO_4^{3-} شروع به ایجاد شدن می‌کند به طوریکه در pH بیشتر از ۱۲، گونه غالب PO_4^{3-} است [۲۳]. به منظور توجیه pH بهینه ۴ به منظور حذف یون فسفات از محیط آبی با استفاده از جاذب مورد مطالعه می‌توان مکانیسم‌های زیر را در نظر گرفت:

۱- در pH حدود ۲، گونه‌های H_3PO_4 و $H_2PO_4^-$ با یکدیگر در تعادل بوده و از آنجا که H_3PO_4 دارای بار الکتریکی نمی‌باشد، نمی‌تواند با سطح جاذب اندرکنش نماید. از طرفی با افزایش pH تا حدود ۴-۵، غلظت



شکل ۶- طیف EDX لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده- اکسید گرافن

همچنین آنالیز XRD نانوکامپوزیت لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده - اکسید گرافن در شکل ۷ قابل مشاهده است. بر اساس نتایج، پیک های اصلی لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده در ۲ تا برابر ۲۹/۵ و ۳۱/۳ درجه نشان دهنده حضور این نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت می‌باشد. همچنین پیک اکسید گرافن در ۲ تا برابر ۱۱/۶ درجه نیز قابل مشاهده است. تمامی تحلیل های انجام شده موید آن است که نانوکامپوزیت لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده - اکسید گرافن با موفقیت سنتز شده است.

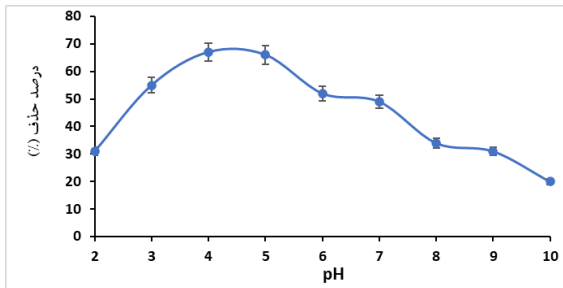


شکل ۷- طیف XRD نانوکامپوزیت لانتانیم اکسی کربنات سولفاته شده- اکسید گرافن

۳-۳- بهینه سازی پارامترها

۳-۳-۱- اثر pH

pH محلول یکی از مهمترین پارامترهای تاثیر گذار بر کارایی حذف می‌باشد. از آنجا که pH محلول بر یونیزه



شکل ۸- بررسی اثر pH محلول بر کارایی حذف یون فسفات. غلظت یون فسفات: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰ میلی گرم و ۹۰ دقیقه زمان همزدن

۳-۳-۲- اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب نیز یکی از مهمترین پارامترهای موثر به در کارایی حذف یون فسفات می باشد. با افزایش مقدار جاذب تعداد سایت های اندرکنش با جاذب افزایش یافته و در نتیجه می توان انتظار داشت کارایی حذف افزایش می یابد. هر چند در مواردی مشاهده گردیده است که دوزهای زیاد جاذب با کاهش کارایی حذف همراه است که می تواند به دلیل وجود پدیده تجمع جاذب در اثر اندرکنش صفحات اکسید گرافن باشد. شکل ۹ اثر مقدار جاذب بر کارایی حذف یون فسفات را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود، با افزایش مقدار جاذب تا ۱۰ میلی گرم کارایی حذف یون فسفات (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) تا ۶۵ درصد افزایش می یابد و دوزهای بیشتر جاذب، تاثیر قابل توجهی بر درصد حذف یون های فسفات ندارد. بنابراین در این مطالعه مقدار ۱۰ میلی گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

۳-۳-۳- زمان همزدن

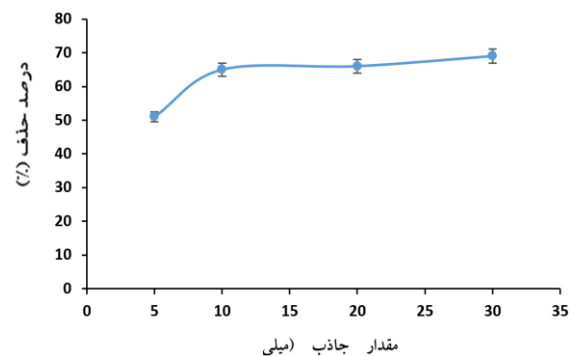
زمان همزدن نیز از این نظر حائز اهمیت است که آنالیت بایستی زمان کافی جهت اندرکنش با سایت های فعال جاذب را داشته باشد. همزدن محلول یکی از فرایندهای

H_3PO_4 به کمترین مقدار خود و $H_2PO_4^-$ به بیشترین مقدار خود می رسد. جاذب اکسید گرافن-نانومیله های لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده به دلیل پروتونه شدن گروه های هیدروکسیل سطحی اکسید گرافن و نانومیله های لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده دارای بار الکتریکی مثبت در pH های اسیدی می باشد. علاوه بر آن گروه های عاملی سطحی اکسید گرافن مانند هیدروکسیل و اپوکسی در pH های اسیدی پروتونه بوده و می توانند به طور موثری یون های با بار منفی فسفات را جذب نمایند.

در pH حدود ۶، هر چند گونه غالب همچنان $H_2PO_4^-$ می باشد و در تعادل با HPO_4^{2-} می باشند بنابراین حضور HPO_4^{2-} می تواند با کارایی بیشتری جذب جاذب گردد اما در این pH، گروه های عاملی سطحی جاذب مانند اپوکسی و هیدروکسیل دیگر پروتونه نبوده و همچنین گروه های کربوکسیلیک اسید سطحی اکسید گرافن نیز تفکیک شده و ایجاد بار منفی در سطح می نمایند. بنابراین می توان انتظار داشت کارایی جذب تا حدودی کاهش یابد که در توافق با نتایج بدست آمده در این مطالعه است.

۳- با افزایش pH محلول به سمت محلول بازی، هر چند گونه غالب HPO_4^{2-} می باشد که این امر می تواند سبب افزایش کارایی حذف گردد اما به دلیل تفکیک شدن گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل، بار سطحی جاذب منفی گردیده که نتیجه آن دفع یون های فسفات با بار منفی از سطح جاذب می باشد. بنابراین کارایی حذف یون فسفات به طور چشم گیری کاهش می یابد. با توجه به توضیحات ارائه شده، pH برابر ۴-۵ به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید که آنالیت طی اندرکنش الکترواستاتیکی جذب جاذب می گردد.

انتقال جرم (مکانیکی) آنالیت به سطح جاذب می‌باشد به طوریکه این فرایند سبب تسریع انتقال جرم آنالیت به سطح جاذب می‌گردد.



شکل ۹- بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد حذف یون فسفات. غلظت یون فسفات: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۴-۵ و ۹۰ دقیقه زمان همزدن

جذب، محلول های یون فسفات با غلظت های مختلف در محدوده ۵۰-۴۰۰ میلی گرم لیتر و در حجم ۱۰ میلی لیتر تهیه گردیدند و پس از تنظیم pH در مقدار بهینه ۴-۵ و اضافه نمودن ۱۰ میلی گرم جاذب، نمونه ها به مدت ۹۰ دقیقه با سرعت ثابت ۵۰۰ دور بر دقیقه بر روی همزن مخلوط گردیدند.

در ایزوترم لانگموئر (معادله ۳) C_e غلظت تعادلی آلاینده (یون فسفات) در محلول بعد از جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_e میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب تئوری بر حسب میلی گرم بر گرم و K_{ads} ثابت تعادل می‌باشند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{K_{ads}}{q_{max}}$$

معادله ۳

با رسم منحنی C_e/q_e بر حسب C_e که در شکل ۱۱ الف نشان داده شده است، مقادیر q_{max} و K_{ads} را به ترتیب از شیب خط و عرض از مبدا می‌توان به دست آورد به طوریکه مقدار q_{max} و K_{ads} برای یون های فسفات به ترتیب ۲۰۸/۳ میلی گرم بر گرم و ۸۰/۵ محاسبه گردیده است و مقدار R_2 منحنی ایزوترم لانگموئر یون فسفات ۰/۹۹۶۹ می‌باشد که در جدول ۱ نشان داده شده است. در ایزوترم جذب فروندلیچ (معادله ۴)، از رسم نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ (شکل ۱۱ب) می‌توان پارامترهای ایزوترم فروندلیچ و ضریب همبستگی R_2 را به دست آورد. در این معادله K_F و n ثابت های فروندلیچ می‌باشند که به ترتیب برای نشان دادن میزان شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب سطحی به کار برده می‌شوند. مقادیر K_F و n با رسم منحنی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ از شیب و عرض از مبدا منحنی رسم شده به دست می‌آیند و در

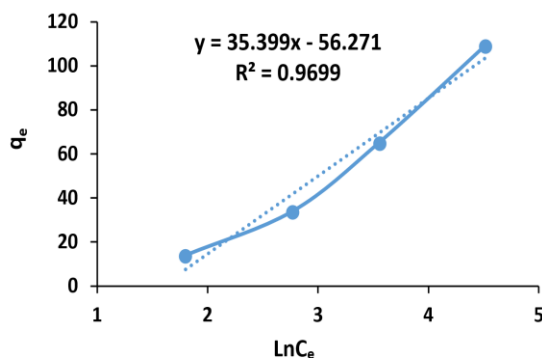
با انتقال آنالیت به سطح جاذب، طی فرایند نفوذ، پدیده نفوذ درون ذره ای اتفاق می‌افتد و آنالیت به درون منافذ جاذب نفوذ می‌نماید که نتیجه آن اندرکنش با سایت های در دسترس جاذب می‌باشد. در این مطالعه زمان همزدن در بازه زمانی ۱۰-۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود حداکثر کارایی حذف یون فسفات با ۴۵ دقیقه همزدن محلول فراهم می‌گردد و زمان های بیشتر همزدن تاثیر معناداری بر کارایی حذف ندارد. بنابراین ۴۵ دقیقه زمان همزدن به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.

۳-۳-۴- ایزوترم جذب

۳-۳-۴-۱- ایزوترم های جذب لانگموئر و فروندلیچ ایزوترم لانگموئر به منظور بررسی جذب تک لایه و ایزوترم فروندلیچ برای بررسی جذب چند لایه مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی ایزوترم های

از رسم منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ حاصل می شود که می توان مقدار b را که نشان دهنده جذب فیزیکی و یا شیمیایی می باشد محاسبه نمود (شکل ۱۳). از آنجایی که مقدار $b < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ فرآیند جذب فیزیکی را نشان می دهد. بنابراین، با توجه به مقدار b محاسبه شده که برابر $۰/۰۷۰$ کیلوژول بر مول می باشد می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب یون های فسفات بر سطح جاذب فرایندی فیزیکی می باشد. همچنین مقدار K_T برابر $۵/۰$ بوده و R^2 ایزوترم تمکین مقدار $۰/۹۶۹۹$ بدست آمد (جدول ۳).

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad B = RT/b \quad \text{معادله ۵}$$



شکل ۱۳- منحنی ایزوترم تمکین جذب یون فسفات بر سطح جاذب

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده ایزوترم های بررسی شده

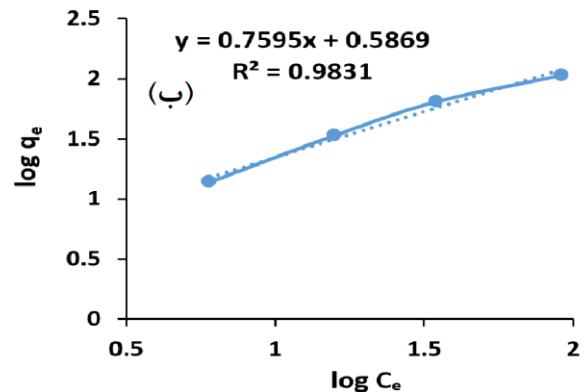
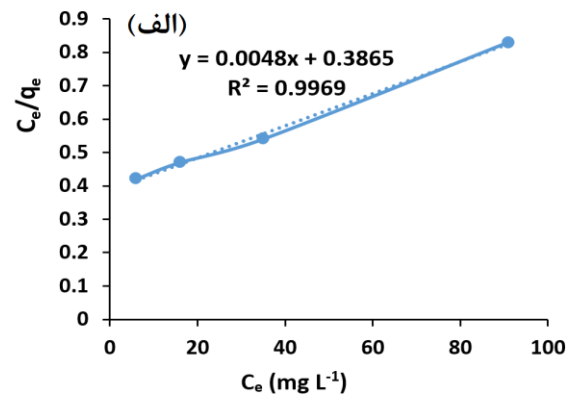
ایزوترم	ضرایب بدست آمده		
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_{ads}	R^2
ایزوترم لانگموئر	۲۰۸/۳	۸۰/۵	۰/۹۶۶۹
ایزوترم فروندلیچ	N	K_F	R^2
	۱/۳۲	۳/۸۶	۰/۹۸۳۱
ایزوترم تمکین	b (kJ mol ⁻¹)	K_T (L g ⁻¹)	R^2
	۰/۰۷۰	۵/۰	۰/۹۶۹۹

۳-۳-۵- سینتیک واکنش

۳-۳-۵-۱- سینتیک شبه مرتبه اول (مدل لاگرانژ)

این مطالعه مقدار n برای یون های فسفات، $۱/۳۲$ می باشد که نشان دهنده مساعد بودن جذب یون فسفات بر سطح جاذب می باشد [۲۴]. مقدار R^2 مربوط به ایزوترم فروندلیچ جذب یون های فسفات نیز $۰/۹۸۳۱$ می باشد و می توان ادعا نمود که جذب یون فسفات بر سطح جاذب از هر دو ایزوترم لانگموئر و فروندلیچ پیروی می کند (جدول ۳).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله ۴}$$



شکل ۱۱- منحنی ایزوترم لانگموئر (الف) و فروندلیچ (ب) جذب یون فسفات بر سطح جاذب

۳-۳-۴-۲- ایزوترم جذب تمکین

معادله ۵ ایزوترم جذب تمکین را نشان می دهد. در این معادله مقادیر B (ثابت) و K_T (فاکتور اتصال تعادلی)

اولین مدل سینتیک واکنش مدل لاگرانژ^۱ است که یک واکنش درجه اول می‌باشد و در معادله ۶ نمایش داده شده است.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{معادله ۶}$$

معادله ۷ شکل خطی این معادله است:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} (q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{معادله ۷}$$

در معادله فوق q_e ظرفیت جذب در شرایط تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم و q_t ظرفیت جذب در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ثابت سرعت تعادلی شبه درجه اول بر حسب (min^{-1}) می‌باشد. بنابراین می‌توان ثابت سرعت k_1 و q_e ضریب همبستگی R^2 را با رسم نمودار $\log (q_e - q_t)$ بر حسب t برای داده‌های بدست آمده، از رسم نمودار محاسبه کرد که در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد، مقدار R^2 بدست آمده برای یون‌های فسفات در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۹۹۷ و ۰/۹۹۸ می‌باشد. هر چند مقادیر R^2 به دست آمده در این رابطه مساعد می‌باشد اما ظرفیت جذب محاسبه شده با مقادیر ظرفیت جذب تجربی تفاوت زیادی داشته که نشان می‌دهد سینتیک شبه درجه اول، معادله سرعت مناسب جهت پیش بینی سینتیک واکنش نمی‌باشد.

۳-۵-۲-۳-۲ مدل سینتیک شبه درجه دوم

معادله سینتیک شبه درجه دوم در معادله ۸ نشان داده شده است.

$$\frac{dq_t}{dt} = (q_e - q_t)^2 \quad \text{معادله ۸}$$

طبق معادله q_e مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم و k ثابت سرعت تعادل شبه درجه دوم بر حسب ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) می‌باشد. شکل خطی معادله فوق به صورت معادله ۹ تعریف می‌شود که با رسم منحنی t/q_t بر حسب t ، ثابت سرعت k_2 ، ظرفیت جذب در حالت تعادل q_e و ضریب همبستگی R^2 بدست می‌آید.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله ۹}$$

همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است، مقادیر R^2 برای یون‌های فسفات بیشتر از ۰/۹۹ بوده که نشان می‌دهد همبستگی بسیار خوبی بین نتایج وجود دارد. همچنین مقادیر q_e محاسبه شده در این روش بسیار نزدیک به q_e تجربی می‌باشد که به وضوح نشان می‌دهد معادله سینتیک شبه مرتبه دوم معادله مناسب به منظور تحلیل داده‌های سینتیک می‌باشد.

جدول ۴- پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و ضریب همبستگی برای جذب یون‌های فسفات در غلظت‌های مختلف

غلظت	میلی گرم بر لیتر	۵۰	۱۰۰
ظرفیت جذب تجربی	میلی گرم بر گرم	۲۶/۰	۵۲/۳
سینتیک شبه مرتبه اول	K_1	۰/۱۰۳۸	۰/۱۰۳۶
	q_e (تئوری)	۱۶/۲	۳۴/۳
	R^2	۰/۹۹۷	۰/۹۹۸
سینتیک شبه مرتبه دوم	K_2	۰/۰۱۱	۰/۰۰۶
	q_e (تئوری)	۲۸/۵	۵۵/۸
	R^2	۰/۹۹۸	۰/۹۹۸

دنیای نانو

¹ Lagrange

treatment: state-of-art and future perspectives. *Chemosphere*, 263, 128005 (2021).

[2] Liu, S., et al. Influence of environmental factors on the phosphorus adsorption of lanthanum-modified bentonite in eutrophic water and sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 2487-2494 (2016).

[3] Li, J., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. *Science of the total environment*, 687, 460-469 (2019).

[4] Guan, T., et al. Efficient removal of phosphate from acidified urine using UiO-66 metal-organic frameworks with varying functional groups, *Applied Surface Science*, 501, 144074 (2020).

[5] Lin, J., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg (OH) 2/ZrO2 composite: Adsorption behavior and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 301-314 (2019).

[6] Wang, Y., et al. Electrochemically mediated precipitation of phosphate minerals for phosphorus removal and recovery: Progress and perspective. *Water research*, 209, 117891 (2022).

[7] Loh, C.Y., et al. Simultaneous phosphate recovery and sodium removal from brackish aquaculture effluent via diafiltration-nanofiltration process. *Chemosphere*, 307, 136104 (2022).

[8] Noubli, A., et al. Complementary membrane-based processes for recovery and preconcentration of phosphate from industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, 234, 116123 (2020).

[9] Shalaby, M., et al. Laser synthesized gold-nanoparticles, blend NF membrane for phosphate separation from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 247, 116994 (2020).

[10] Huang, W., et al. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous

نتیجه گیری

در این مطالعه از نانوکامپوزیت اکسید گرافن-لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده به عنوان یک جاذب با کارایی بالا به منظور حذف یون فسفات از نمونه های آبی استفاده گردید. نتایج بهینه سازی پارامترهای مختلف از قبیل pH محلول، مقدار جاذب و زمان همزدن نمونه نشان داد که حداکثر کارایی حذف یون فسفات (حدود ۷۰ درصد راندمان حذف برای ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر یون فسفات) در pH برابر ۴-۵، مقدار ۱۰ میلی گرم جاذب و ۴۵ دقیقه همزدن به دست می آید. همچنین بررسی ایزوترم های جذب نشان داد که فرآیند جذب یون فسفات از هر دو ایزوترم لانگموئر و فروندلیچ پیروی کرده (جذب تک لایه و چند لایه) و حداکثر ظرفیت جذب ۲۰۸/۳ میلی گرم بر گرم می باشد. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم بهترین مدل به منظور پیش بینی نتایج بر حسب زمان می باشد. بنابراین بر اساس نتایج بدست آمده در این مطالعه، جاذب اکسید گرافن-لانتانیم اکسی کربنات سولفات شده می تواند به طور موثری به منظور حذف یون فسفات از نمونه های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

تعارض در منافع

نویسندگان هیچگونه تعارض منافی را اعلام نکرده اند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله تشکر خود را از حمایت های دانشگاه نیشابور در انجام این پروژه اعلام می دارد.

منابع

[1] Nasrollahzadeh, M., et al. Carbon-based sustainable nanomaterials for water

hollow microspheres. *Journal of alloys and compounds*, 509, 744-747 (2011).

[21] Makarem, A., et al. Hydrothermally synthesized tannic acid-copper (I) complex-based nanoparticles for efficient decontamination of lead ions from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 388, 122743 (2023).

[22] Rezazadeh, N., et al. Investigation the adsorption mechanism of a non-ionic surfactant on graphene oxide and its derivatives (kinetic, isotherm curves, thermodynamic, and effect of salts studies). *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100819 (2023).

[23] Xu, X., et al. La (III)-bentonite/chitosan composite: a new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies. *Applied Clay Science*, 190, 105547 (2020).

[24] Eftekhari, M., et al. Cadmium and copper heavy metal treatment from water resources by high-performance folic acid-graphene oxide nanocomposite adsorbent and evaluation of adsorptive mechanism using computational intelligence, isotherm, kinetic, and thermodynamic analyses. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 43999-44021 (2020).

materials: A review. *Journal of Environmental Management*, 193, 470-482 (2017).

[11] Vikrant, K., et al. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, 616, 1242-1260 (2018).

[12] Liu, R., et al. Review of metal (hydr) oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5269-5286 (2018).

[13] Dreyer, D.R., et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228-240 (2010).

[14] Liu, X., et al. Multiplexed aptasensors and amplified DNA sensors using functionalized graphene oxide: application for logic gate operations. *ACS nano*, 6, 3553-3563 (2012).

[15] Karki, N., et al. Functionalized graphene oxide as a vehicle for targeted drug delivery and bioimaging applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 8, 8116-8148 (2020).

[16] Kyzas, G.Z., et al. raphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89 196-205 (2014).

[17] Ghiasi, M. and Malekzadeh, A. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of lanthanum oxycarbonate, lanthanum oxide and lanthanum hydroxide nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 77, 295-304 (2015).

[18] Sifontes, A.B., et al. Obtaining highly crystalline barium sulphate nanoparticles via chemical precipitation and quenching in absence of polymer stabilizers. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 510376 (2015).

[19] Xiao, Y., et al. Synthesis of lanthanum oxide nanosheets by a green carbonation process, *Chinese science bulletin*, 59, 1864-1867 (2014).

[20] Niu, H., et al. One-pot facile synthesis and optical properties of porous $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$



Synthesis and application of sulfated lanthanum oxy-carbonate-graphene oxide for the removal of phosphate ion

Afsaneh Heydari¹, Mohammad Eftekhari^{1*}, Hassan Monhemi^{1*}, and Hossein Azizi-Toupkanloo¹

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Neyshabur, Neyshabur, Iran

Abstract

Phosphorus is considered as an essential nutrient for the growth of living organisms and is present in domestic, industrial, and agricultural wastewater in the form of phosphate ions. Phosphate is the main factor in eutrophication, which prevents sunlight from penetrating to the depths by creating a green layer on the water surface. The result of this process is that the photosynthesis of aquatic plants is disrupted and the level of dissolved oxygen, which is essential for the survival of life, is reduced. In this study, sulfated lanthanum oxycarbonate nanorods were synthesized by the reverse micelle microemulsion technique and then modified with graphene oxide followed by identification using Fourier transform spectrophotometry (FT-IR), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The synthesized nanocomposite was used for the removal of phosphate ions from water samples. The re-optimization of various parameters showed that the maximum efficiency of phosphate ion removal (about 70% removal efficiency for 100 mg/L phosphate ion) was at pH 4-5, 20 mg of adsorbent and 45 minutes of stirring. Also, the studied adsorption isotherm models indicated that the phosphate ion adsorption process followed by both Langmuir and Freundlich isotherms (single-layer and multilayer adsorption) with the maximum adsorption capacity of 208.3 mg/g. The studied adsorption kinetic models showed that the pseudo-second-order kinetic equation is appropriately predicted the adsorption behavior of phosphate ion with respect to time.

Keyword: Graphene oxide-Sulfated lanthanum oxycarbonate composite, Removal, Phosphate anion, Graphene oxide Microemulsion



فصلنامه

ISC

انجمن نانو

فناوری

ایران

دنیای نانو