بررسی فلوئورزدایی محلول‌های آبی توسط نانو ذرات گرافن در حضور آنیون سولفات

مهین محمدنیا[1]، علی نقی زاده[2*]

[1] گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد واحد بندرعباس، بندرعباس، ایران

[2] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۱۲/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: فلوراید یکی از عناصر ضروری آب است که از طرق مختلف وارد منابع آبی می‌شود و ازلحاظ بهداشتی اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق به فلوئورزدایی از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات گرافن، پرداخته شده است.

روش تحقیق: در این مطالعه اثرات pH، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی فلوراید، جرم جاذب، دما و حضور آنیون سولفات بر میزان حذف فلوراید از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات گرافن مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین ایزوترم‌های جذب فروندلیخ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: بیشترین مقدار جذب برای یون فلوراید توسط جاذب در pH= ۳ و غلظت اولیه‌ی فلوراید برابر با ۱۰ میلی‌گرم در لیتر رخ داد.همچنین جذب در لحظات اولیه‌ی تماس جاذب (۱۵ دقیقه) و محلول به حداکثر مقدار خود رسید. نتایج نشان داد جذب فلوراید توسط گرافن از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیک واکنش نیز نشان داد که واکنش حذف فلوراید توسط نانو ذرات استفاده شده در این پژوهش ازلحاظ دمایی از نوع واکنش‌های گرمازا است.

نتیجه‌گیری: نانو ذرات گرافن برای حذف فلوراید در pH اسیدی، دمای محیط و غلظت بالای فلوراید کارایی بهتری دارند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، گرافن، فلوراید، ایزوترمهای جذب، آنیون سولفات

مقدمه

ماهیت شیمیایی آب یکی از ضروری‌ترین معیارهایی است که برای تعیین سودمندی آب برای نوشیدن و اهداف قابل شرب تعیین می‌شود.[1] نوع یون‌های اصلی و توزیع آن‌ها در آب‌های طبیعی بسته به تشکیلات زمین‌شناختی و نوع خاک بسیار متفاوت است.[2] عنصر فلوراید دارای درجه اکسیداسیون ۱- بوده گازی خورنده، به رنگ زرد کمرنگ و دارای سمیت بالایی استو به دلیل داشتن تمایل بالای واکنش‌پذیری، در طبیعت بصورت عنصر یافت نمی‌شود.[3]

فلوراید در آب‌های سطحی دارای غلظت‌های کمی بوده و

* بیرجند، خیابان غفاری، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

ایمیل: al.naghizadeh@yahoo.com - **شماره تماس:** ۰۵٦ ۳۲۳۹۵۳٤٦

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

در آب‌های زیرزمینی به دلیل مجاورت با کانی‌هایی از قبیل سلاتیت، کریولیت، فلئورسپار و سایر کانی‌های دارای فلوراید بسته به خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آب دارای غلظت‌های بیشتری می‌باشد.[4] با توجه به نظر سازمان بهداشت جهانی world Health Organization (WHO) غلظت قابل‌قبول یون فلوراید در آب آشامیدنی ppm ۱/۵ است. فلوراید در مقادیر کم برای انسان مفید است اما محدوده‌ی غلظت مفید آن برای سلامت انسان بسیار کوچک است. بسته به غلظت و مدت‌زمان مصرف فلوراید اثر مثبت بر پوسیدگی دندان دارد.[5] و برعکس مصرف طولانی‌مدت آب حاوی بیش از حد مجاز فلوراید می‌تواند منجر به فلوئورزیس دندان‌ها و استخوان‌ها شود.[6] فلوئوروزیس در نوع خفیف خود باعث لکه‌دار شدن دندان‌ها می‌شود و در حالت‌های شدیدتر خود باعث شکننده شدن استخوان و آسیب‌های عصبی می‌شود.[7] بیماری‌هایی مختلفی مثل پوکی استخوان، ورم مفاصل، استخوان شکننده، سرطان، ناباروری، آسیب مغزی، سندروم آلزایمر و اختلال در تیروئید می‌تواند از غلظت زیاد فلوئور ناشی شود.[8] در مطالعه‌ی انجام شده توسط یونیسف وجود فلوئورزیس حداقل در ۲۷ کشور دنیا تأیید شد.[9] با توجه به اثرات بهداشتی نامطلوب ناشی از ازدیاد فلوئور در آب لازم است جهت حذف فلوئور اضافی از آب روش‌های مناسبی بکار رود. روش‌های مختلفی برای حذف فلوراید مازاد از آب وجود دارد که ازجمله‌ی آن‌ها می‌توان به انعقاد و ترسیب[10]، فرایندهای غشایی[11]، تصفیه الکتروشیمیایی[12]، تعویض یونی و اصلاح آن[13] اشاره کرد.

بسیاری از این روش‌ها را بعلت عواملی مثل هزینه‌های بالای عملیاتی، هزینه‌های تعمیر و نگهداری، تولید محصولات سمی جانبی(آلودگی) و همچنین روش‌های تصفیه‌ی پیچیده در مقیاس واقعی نمی‌توان مورد استفاده قرار داد. هزینه‌ی فرایندهای غشایی ازنظر نصب و راه‌اندازی و هزینه‌ی عملیات خیلی بالاست، تکنیک‌های الکتروشیمیایی هم بعلت هزینه‌های بالای نصب و نگهداری و تعمیر و مصرف بالای برق متداول نیستند.[16] فرایند جذب بعنوان ارزان‌ترین و مؤثرترین روش برای حذف فلوراید از آب پذیرفته‌شده است[14و15] که بعلت عملکرد ساده و در دسترس بودن آن و طیف وسیعی از جاذب‌ها که وجود دارد بطور گسترده‌ای استفاده می‌شود.[17]

در بین مواد جاذب، نانوذره‌ی گرافن Graphene (G) ماده‌ی نسبتاً جدیدی است که به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه‌ای که دارد برای حذف آلاینده‌های آب مورد استفاده قرار می‌گیرد.[18]

گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش‌ضلعی (لانه‌زنبوری) است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید SP2 به هم متصل شده‌اند. گرافن یک ماده متخلخل کربنی است که به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار منحصر بفرد دارای ویژگی‌های بسیار مناسب در حذف آلاینده‌ها است. بر اساس نتایج بدست آمده گرافن نشان داده است که به‌عنوان پرکاربردترین جاذب برای حذف آلاینده‌های محیط زیست بکار می‌رود.[19]

تحقیق حاضر به‌منظور بررسی حذف یون فلوراید از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات گرافن انجام شده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش عملکرد نانو ذرات گرافن به‌عنوان جاذب در حذف آنیون فلوراید از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات مورد استفاده در این مطالعه از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه شد که محصول شرکت آمریکایی US NANO است. برای سنجش غلظت فلوراید از دستگاه DR5000 مدل HACH-LANGE استفاده شد. برای تعیین pH از دستگاه pH-Meter 765 و برای اختلاط نمونه‌ها از دستگاه شیکر مدل IKA ® KS 260 استفاده گردید. همچنین در مرحله‌ی بررسی اثر دما بر فرایند جذب، شیکر انکوباتور مدل SHYSC مورد استفاده قرار گرفت. برای جداسازی جاذب از محلول‌ها بعد از فیلتراسیون، دستگاه سانتریفوژ مدل Centurion

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

بکار گرفته شد. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی در دمای ۲۵درجه‌ی سانتی‌گراد و به‌صورت ناپیوسته انجام گرفته و تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر فرایند شامل، pH، زمان تماس، غلظت فلوراید، جرم جاذب، دما و حضور آنیون سولفات بررسی گردید. آزمایشات در ارلن های ۲۵۰ میلی‌لیتری صورت گرفت و حجم نمونه‌ها ۱۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد.

ظرفیت جذب یا مقدار فلوئور جذب‌شده (q_e(mg/g)) توسط فرمول زیر تعیین شد.

$$qe = \frac{(C_s - C_e)V}{M}$$ رابطه (۱)

که در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فلوراید در محلول (mg/l) و V حجم محلول(L) و M جرم جاذب (g) است.

مواد و روش‌ها

الف: آماده‌سازی و اصلاح نانو ذرات

برای آماده‌سازی و اصلاح نانو ذرات مورد استفاده در این پژوهش در مرحله‌ی اول جاذب با محلول اسید هیدروکلریک شش نرمال به مدت سی دقیقه (روی شیکر) و در دمای آزمایشگاه شستشو داده شد. بعد از گذشت زمان موردنظر نانو ذرات با آب مقطر شسته شده تا pH آن به محدوده‌ی خنثی برسد. در مرحله‌ی دوم جاذب‌ها با آب دیونیزه مخلوط شده و به مدت سی دقیقه در حمام اولتراسونیک تحت امواج ماورای صوت قرار گرفت و بعد از شستشوی نهایی در آون با دمای ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شد.

ب: تهیه محلول‌های موردنیاز

محلول استوک ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فلوراید با انحلال ۰/۲۲۱ گرم از پودر فلوئورید سدیم (NaF) در یک لیتر آب دیونیزه تهیه شد و سپس با رقیق‌سازی آن محلول‌های با غلظت‌های اولیه‌ی موردنیاز در این مطالعه (۲، ٤، ٦، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول‌های ۱ و ۰/۱ نرمال HCL و NaOH استفاده شد.

ج: مراحل انجام آزمایشات جذب

آزمایش‌های تعیین pH_{zpc} یا pH نقطه‌ی صفر بار (Point of zero charge)

در ابتدای کار pH_{zpc} برای جاذب گرافن تعیین شد. یک سری نمونه شامل یازده ارلن ۵۰ میلی‌لیتری، حاوی ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با pH اولیه در محدوده‌ی ۱۲-۲ تهیه شد که برای تنظیم این مقادیر pH از محلول‌های ۱و ۰/۱ نرمال HCl و NaOHاستفاده شد. مقدار ۰/۰۳ گرم از نانو جاذب گرافن به هر یک از ارلن ها اضافه شد و به مدت سی دقیقه روی شیکر قرار گرفت و بعد از گذشت زمان ۲٤ ساعت جاذب‌ها بوسیله‌ی کاغذ صافی واتمن ۰/٤۲ میکرون از محلول جدا شد و pH نهایی هر ارلن مجدد اندازه‌گیری شد و نمودار pH اولیه (Initial pH) در برابر pH نهایی (Final pH) ترسیم شد.

آزمایش‌های تعیین اثر pH بر فرایند جذب

در این مرحله، محلول فلوراید با غلظت ٤ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و pH آن‌ها بر روی مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹و ۱۱ تنظیم شد و سپس جاذب با جرم ۰/۰٤۵ گرم به ارلن ها با حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر اضافه گردید. نمونه‌های تهیه شده به مدت سی دقیقه روی شیکر با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه (rpm) (Rounds per minutes) قرار گرفت و سپس از کاغذ صافی واتمن ۰/٤۲ میکرون عبور داده شد و بعد نمونه‌های فیلتر شده داخل لوله‌های فالکون قرار گرفت و در سانتریفوژ با سرعت ۵۵۰۰ دور در دقیقه و مدت‌زمان ده دقیقه قرار داده شد و در نهایت غلظت فلوراید باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 قرائت گردید.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

آزمایش‌های تعیین اثر زمان تماس و غلظت فلوراید بر فرایند جذب

پس از تعیین pH بهینه بررسی اثر غلظت و زمان تماس در فرایند جذب انجام گرفت. به این صورت که غلظت‌های ۲، ٤، ٦، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر فلوراید از محلول استوک تهیه شد و بعد از تنظیم pH، هرکدام از غلظت‌های آماده شده در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ٤۵، ٦۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲٤۰ دقیقه در تماس با جاذب، با جرم ۰/۰٤۵ گرم و با سرعت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس نمونه‌ها از فیلتر۰/٤۲ میکرون عبور داده شد و بعد از ده دقیقه سانتریفوژ شدن با سرعت ۵۵۰۰ دور در دقیقه غلظت فلوئور باقیمانده اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های تعیین اثر جرم جاذب بر فرایند جذب

پس از تعیین pH، زمان تماس و غلظت فلوراید بهینه بررسی میزان جذب در جرم‌های ۰/۰۱۵، ۰/۰۳۰، ۰/۰٤۵و ۰/۰٦۰ گرم در تماس با محلول فلوراید با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت و غلظت فلوراید باقیمانده پس از عبور از فیلتر ۰/٤۲ میکرون و ده دقیقه سانتریفوژ شدن توسط دستگاه DR5000 اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های تعیین اثر دما و ترمودینامیک فرایند جذب

در این مرحله کارایی جاذب گرافن در دماهای مختلف بررسی شد. برای فراهم کردن دماهای ۳۵ و ٤۵ درجه سانتی‌گراد از دستگاه شیکر انکوباتور استفاده شد و سایر پارامترهای در نظر گرفته‌شده در این مرحله با توجه به شرایط بهینه‌ی بدست آمده در مراحل قبل تعیین شد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و تغییرات انرژی آزاد (ΔG) در شیوه‌های مهندسی بسیار مهم هستند و باید برای تعیین خودانگیختگی یک فرایند برآورد شوند. در این بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب از آزمایش در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵ و ٤۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) و از طریق روابط زیر بدست آمده است.[۲۰]

رابطه (۲) $$K_c = \frac{C_{Ad}}{C_e}$$

رابطه (۳) $$\Delta G = -RTLnK_c$$

رابطه (٤) $$LnKc = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

که در این روابط :

Kc: ثابت تعادل، C_{Ad}: غلظت فلوراید جذب‌شده بر روی جاذب در زمان تعادل (mg/L)، C_e: غلظت تعادلی فلوراید (mg/L)، R: ثابت جهانی گازها (8.314 j/mol.k) و T: دمای مطلق برحسب کلوین است.

به‌منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند مقادیر 1/T در مقابل Ln K_d رسم می‌گردد. شیب خط حاصل شده نشان‌دهنده‌ی مقدار ΔH برحسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدأ نشان‌دهنده‌ی پارامتر ΔS برحسب کیلوژول بر مول است.[۲۰]

آزمایش‌های تعیین اثر آنیون سولفات بر فرایند جذب

پس از بررسی تأثیر تمام پارامترهای مدنظر بر فرایند جذب و تعیین شرایط بهینه با اضافه کردن آنیون سولفات به محلول حاوی فلوراید بعنوان یون مداخله‌گر کارایی حذف فلوراید توسط جاذب گرافن در این شرایط مورد مطالعه قرار گرفت.

تعیین ایزوترم های جذب

در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ (Fruindlich) و لانگمویر (Langmiur) برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب فلوراید استفاده شد. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب تک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب می‌باشد.

مدل ایزوترم فروندلیچ

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

رابطه ۵ نشان‌دهنده‌ی مدل ریاضی ایزوترم فروندلیچ است[۲۱و۲۲].

$$q_e = KC_e^{1/n}$$ *رابطه (۵)*

q_e: نسبت جرمی فاز جامد که عبارت است از جرم ماده جذب‌شده نسبت به جرم ماده‌ی جاذب (میلی‌گرم بر گرم)

C_e: غلظت در حال تعادل

K: ثابت تجربی (ضریب رابطه فروندلیچ)

مدل ایزوترم لانگمویر:

مدل ریاضی این ایزوترم در رابطه ٦ نشان داده شده است:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1+K_L C_e}$$ رابطه (٦)

q_{max}: حداکثر میزان جذب (میلی‌گرم بر گرم)

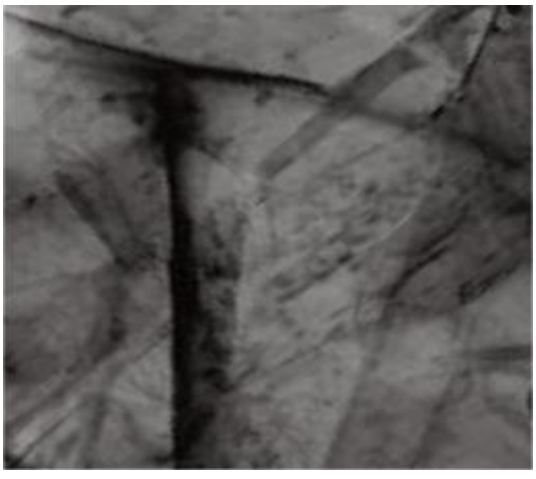
K_L: ثابت تجربی (ضریب رابطه لانگمویر)

پارامترهای q_eو C_e مشابه ایزوترم فروندلیچ هستند.

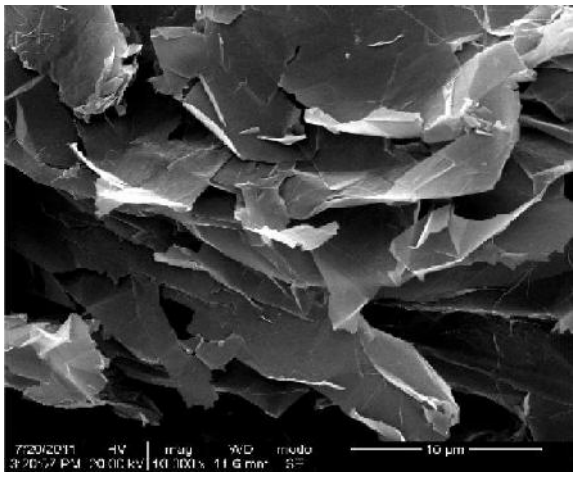
یافته‌ها

مشخصات نانو جاذب‌ها

شکل ۱ تصاویر SEM (Scanning Electron Micrographs) و TEM (Transmitting Electron Micrographs) را برای جاذب گرافن نمایش می‌دهد. قطر نانو ذرات گرافن استفاده شده در این پژوهش ۱۸-۲ نانومتر و تعداد لایه‌های آن ۳۲ لایه است. برای تعیین قطر دقیق نانو ذرات از روش SEM استفاده می‌شود این تکنیک اطلاعاتی در مورد مورفولوژی سطح جاذب‌ها ارائه می‌دهد. تکنیک TEM هم برای اندازه‌گیری مستقیم قطر نانو ذرات بکار می‌رود.[۲۰] XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها می‌باشد. در این روش از پراش اشعه ایکس توسط نمونه جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد[۲۳و۲۴] شکل ۲ تصویر نمودارXRD را برای جاذب گرافن نمایش می‌دهد.



(b)

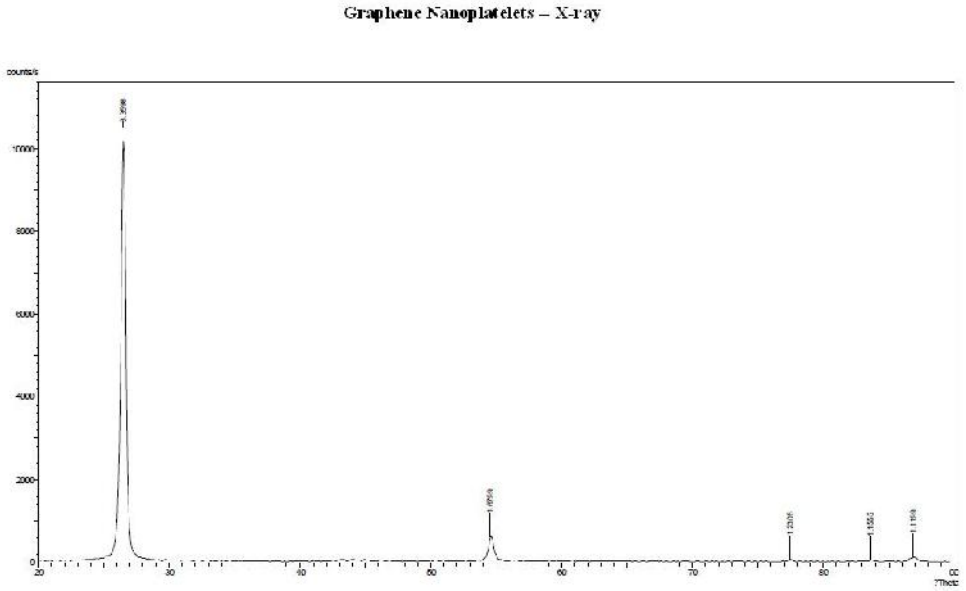


(a)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

شکل ۱: تصویر SEM (a) و TEM (b) نانو جاذب گرافن.



شکل ۲: تصویر نمودار XRD برای جاذب گرافن

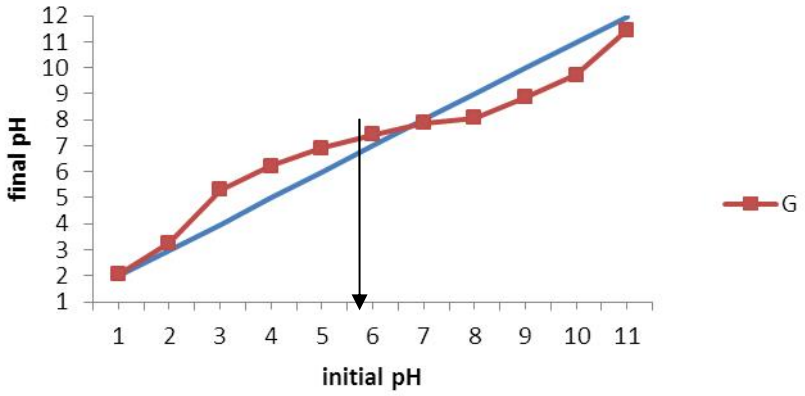
تعیین pH_{zpc} و اثر pH محلول بر میزان جذب فلوراید

نتیجه حاصل از تعیین pH_{zpc} برای جاذب گرافن در نمودار ۱ نشان داده شده است. pH_{zpc} بدست آمده برابر با ۷/۷۸ است. در نقطه‌ی بدون بار الکتریکی ($pH>pH_{zpc}$) جزء منفی غالب خواهد بود و سطح بار منفی خواهد داشت. وقتی‌که محلول بیشتر اسیدی باشد، در نقطه‌ی بدون بار الکتریکی ($pH<pH_{zpc}$)، جزء مثبت غالب خواهد بود و سطح بار مثبت خواهد داشت.[۲۵]

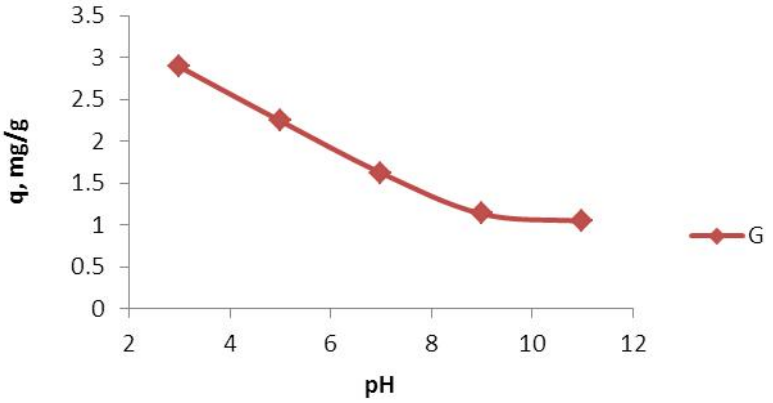
بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب یون فلوراید نشان داد فرایند جذب در pH اسیدی شرایط بهتری داشته است. با افزایش pH از ۳ به ۱۱ میزان جذب کاهش یافته و بهترین میزان حذف در pH= ۳ رخ داده است. نتیجه در نمودار شماره ۲ ارائه شده است.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]



نمودار ۱: تعیین pH_{zpc}



نمودار ۲: تأثیر pH بر میزان حذف فلوراید توسط G (غلظت اولیه‌ی فلوراید ٤ میلی‌گرم بر لیتر، زمان سی دقیقه)

اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر میزان جذب یون فلوراید

در نمودار شماره‌ی ۳ داده‌های جذب در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف از یون فلوراید و زمان‌های تماس متفاوت نشان داده شده است. نتایج نشان داد میزان جذب با افزایش غلظت اولیه‌ی فلوراید افزایش می‌یابد و همچنین مقدار جذب در لحظات اولیه‌ی واکنش به حداکثر مقدار خود می‌رسد (تا ۱۵ دقیقه) و بعد به حالت تعادل می‌رسد و افزایش زمان تماس تا چهار ساعت تأثیری بر افزایش میزان جذب ندارد.

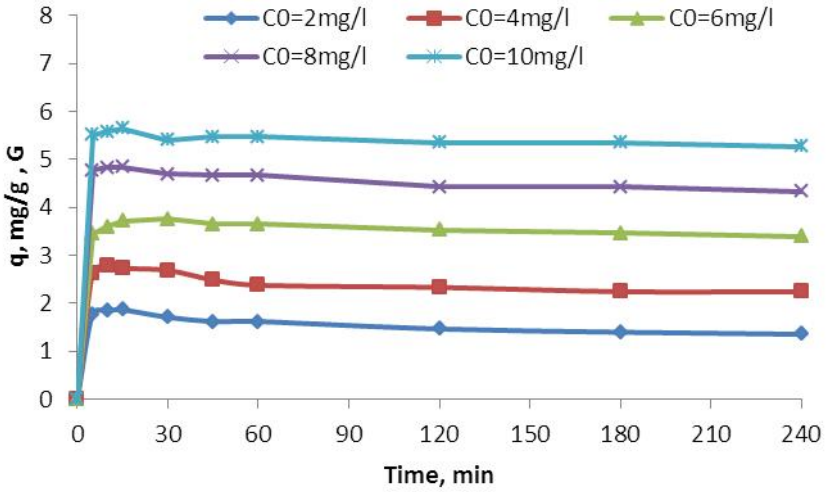
اثر جرم جاذب بر میزان جذب یون فلوراید

نتایج حاصل از تأثیر جرم ماده‌ی جاذب با مقادیر ۰/۰۱۵، ۰/۰۳۰، ۰/۰٤٥و ۰/۰٦۰ گرم بر حذف فلوراید در pH، زمان تماس و غلظت فلوراید بهینه در نمودار شماره‌ی ٤ نمایش داده شده است. با افزایش جرم جاذب میزان حذف افزایش یافته است. در جرم‌های ۰/۰٤٥ و ۰/۰٦۰ گرم از جاذب، مقادیر q_e بدست آمده تفاوت چندانی با هم ندارند به همین علت با در نظر گرفتن صرفه‌ی اقتصادی دوز کمتر به‌عنوان بهینه انتخاب شد.

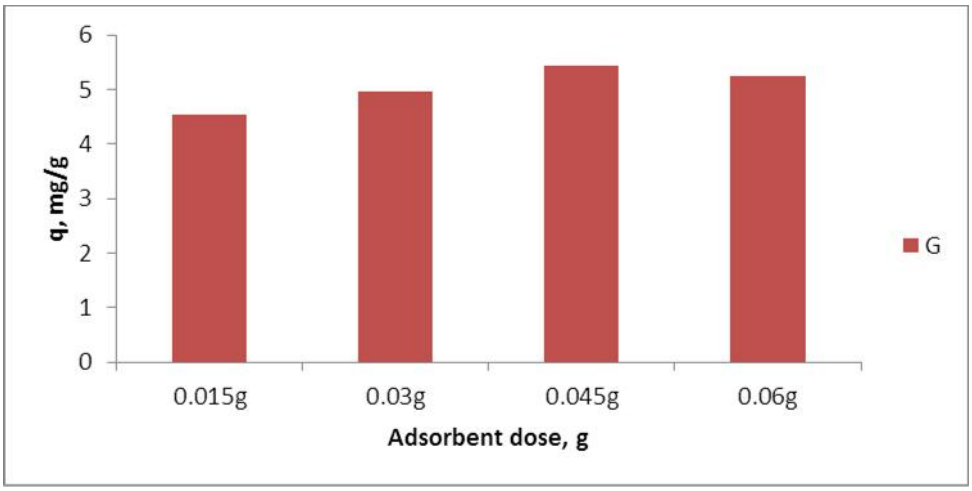
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206] [Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]



نمودار ۳: تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه‌ی فلوراید بر روی کارایی فرایند حذف توسط G (pH= ۳ ، دوز جاذب ۰/۰٤٥ میلی‌گرم در لیتر)



نمودار ٤: تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی فرایند حذف فلوراید توسط G (pH= ۳، غلظت اولیه‌ی فلوراید ۱۰ میلی‌گرم در لیتر)

اثر دما بر میزان جذب یون فلوراید و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی واکنش

نتایج حاصل از تأثیر دما بر کارایی جذب یون فلوراید توسط نانو جاذب‌های گرافن در نمودار ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد افزایش دما از ۲۵ تا ٤٥ درجه‌ی سانتی‌گراد باعث کاهش میزان جذب فلوراید توسط جاذب شده و بیشترین میزان جذب در دمای محیط (۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) رخ داده است. این امر نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن واکنش است. پارامترهای حاصل از معادلات ترمودینامیکی در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

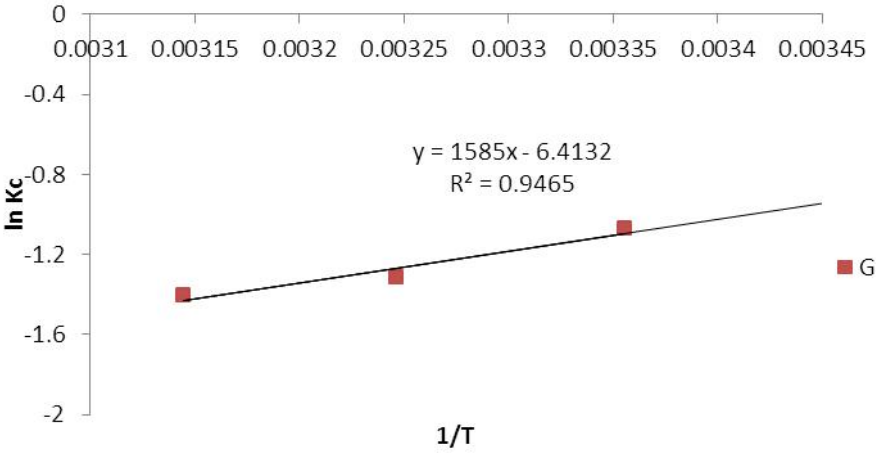
اثر حضور آنیون سولفات بر میزان جذب فلوراید

نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت‌های ۲۰۰ و ٤۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آنیون سولفات که یکی از آنیون‌های اصلی آب‌های طبیعی است بر کارایی حذف فلوراید توسط گرافن در نمودار شماره‌ی ٦ نشان داده شده است. حضور آنیون سولفات

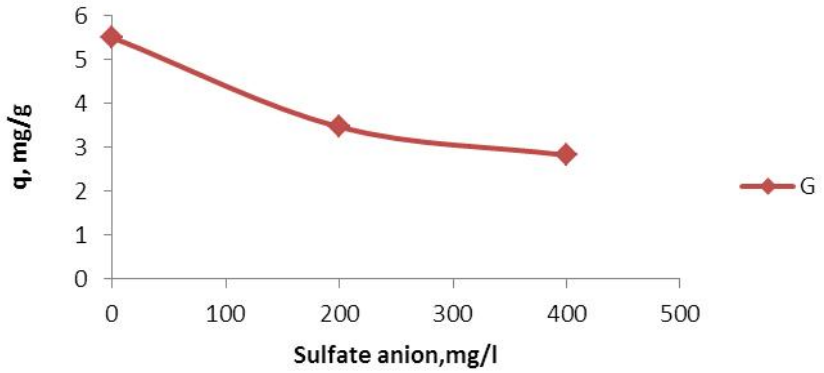
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

بر کاهش کارایی حذف یون فلوراید تأثیر دارد.



نمودار ۵: رسم خطی $\ln k_c$ در برابر 1/T برای جذب سطحی فلوراید توسط نانو ذرات گرافن



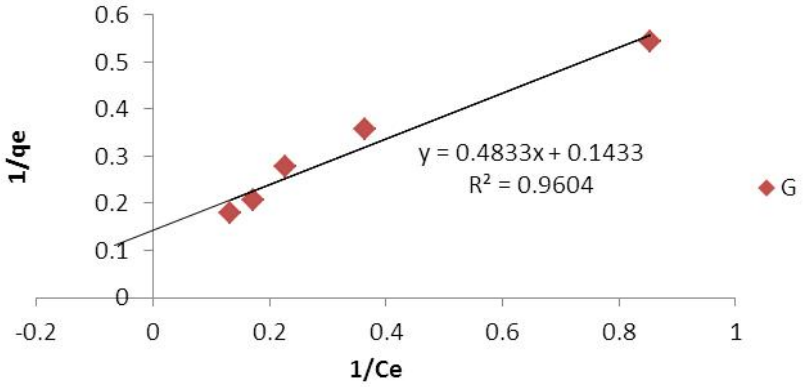
نمودار ۶: تأثیر حضور آنیون سولفات بر روی کارایی فرایند حذف فلوراید توسط G (pH= ۳، غلظت اولیه‌ی فلوراید ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۰۴۵ گرم در لیتر)

نتایج تعیین ایزوترمهای جذب برای گرافن و گرافن اکساید

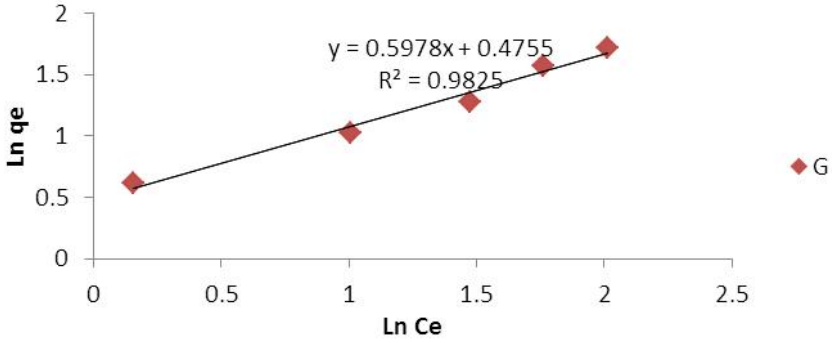
نمودارهای شماره‌ی ۷ و ۸ ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ را برای جاذب مورد مطالعه نمایش می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که جذب فلوراید توسط گرافن از مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی $R^2=$ ۰/۹۸۲ تبعیت می‌کند.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]



نمودار ۷: ایزوترم لانگمویر در حذف فلوراید توسط G



نمودار ۸: ایزوترم فروندلیچ در حذف فلوراید توسط G

جدول ۱: پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب فلوراید توسط نانو جاذب گرافن

Adsorbent	Thermodynamic parameters	Temprature (k)			R^2
		298	308	318	
Graphene	ΔG (kJ mol^{-1})	2.656256	3.361989	3.715011	**0.9465**
	H (kJ mol^{-1})Δ		1585.025		
	S (J mol^{-1} K^{-1}) Δ		-6.4132		

جدول۲: نتایج بررسی ایزوترمهای جذب فلوراید با استفاده از نانو ذرات گرافن و گرافن اکساید

Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
	$K(mg/g)(mg/l)^n$	n	R^2	q_m (mg/g)	B (L/mg)	R^2
Graphene	1.606556	1.672801	0.9824	6.977821	14.43858	**0.9604**

بحث

اثر pH محلول بر فرایند جذب

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فلوراید توسط نانو ذرات گرافن تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. در فرایند جذب، OH^- و H^+ دو یون تعیین‌کننده برای بار سطحی هستند.[۲۶] خاصیت جذب به تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانو ذرات و خاصیت واجذبی به ترکیب یون‌های محلول و خاصیت فیزیکو شیمیایی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

ماکروملکول‌ها بستگی دارد.[۲۷و۲۸] در pH های پایین، یون‌های مثبت H بر روی سایت‌های جذب غلبه می‌کنند و سطح جاذب مثبت‌تر شده و جاذبه بین آنیون‌های فلوراید و سطوح جاذب بیشتر می‌شود اما با افزایش pH یون‌های منفی OH در سطح جاذب بیشترند و نیروی دافعه بین آنیون فلوراید و سطح جاذب بیشتر شده و حذف کمتری صورت می‌گیرد.[۵] در این مطالعه میزان حذف فلوراید با کاهش pH روند افزایشی داشته و۳= pH بعنوان بهینه بدست آمده است. نتایج بدست آمده در این قسمت با نتایج مطالعه‌ی محوی و همکاران (۲۰۱۰)[۲۹] و Mahramanlioglu و همکاران (۲۰۰۲)[۵] مطابقت دارد.

اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر فرایند جذب

بررسی تأثیر زمان تعادل و غلظت نشان داد که میزان حذف فلوراید در زمان تماس ۱۵ دقیقه و غلظت اولیه‌ی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر توسط جاذب بیشترین راندمان را داشته است. علت بالا بودن سرعت جذب در لحظات اولیه‌ی واکنش تعداد زیاد سایت‌های فعال جذب است. در غلظت‌های بالا به دلیل تجمع زیاد یون‌های فلوراید در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد سرعت جذب بیشتر است. با کاهش غلظت اولیه‌ی محلول پیش‌بینی می‌شود شانس برخورد یون فلوراید با جاذب کاهش یابد و حذف کمتری رخ دهد.[۳۰] نتایج بدست آمده در مطالعه‌ی Li و همکاران در مورد حذف فلوراید توسط گرافن نشان داد که بیشترین راندمان حذف در بالاترین غلظت فلوراید (۲۵میلی‌گرم در لیتر) و زمان ۲۰ دقیقه صورت گرفته است که با نتایج مطالعه‌ی حاضر همخوانی دارد.[۲۵]

اثر دوز جاذب بر فرایند جذب

نتیجه تأثیر دوز جاذب بر فرایند جذب در نمودار شماره‌ی ٤ نمایش داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱۵ تا ۰/۰۶۰ گرم ، میزان جذب فلوراید افزایش می‌یابد که علت آن زیاد شدن تعداد سطوح در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن می‌باشد که این امر سبب افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد روی سطوح جاذب است[۳۱و۳۲] در مطالعات مختلفی نتایج مشابه گزارش شده است. در مطالعه‌ای که توسط Nan و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۳۳] در خصوص حذف فلوراید توسط سرامیک گرانولی متخلخل انجام شد افزایش دوز جاذب سبب افزایش میزان حذف فلوراید شده است و همچنین در مطالعه‌ی دیگری که توسط Xiaotian و همکاران (۲۰۱۱) انجام شد نتایج مشابه ای بدست آمد.[۳٤]

اثر دما و ترمودینامیک بر فرایند جذب

در نمودار شماره‌ی ۵ نتایج حاصل از اثر دما بر فرایند نشان داده شده است. با افزایش دما از ۲۵ تا ٤۵ درجه‌ی سانتی‌گراد کارایی حذف فلوراید کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن واکنش توسط این نانو جاذب است. دما یک پارامتر مهم و تأثیرگذار بر فرایند جذب سطحی است.[۳۵] با توجه به جدول ۱ مقادیر مثبت ΔH نشان می‌دهند که فرایند جذب فلوراید توسط گرافن و گرافن اکساید گرمازا است که با افزایش درجه حرارت میزان حذف کاهش می‌یابد. مقادیر مثبت ΔG برای جاذب‌ها نشان‌دهنده‌ی این واقعیت است که واکنش به‌صورت خود به خودی انجام‌پذیر نیست و ΔS منفی بدست آمده نشان‌دهنده‌ی کاهش بی‌نظمی در واکنش است و همان‌طور که در بالا هم ذکر شد کاهش بی‌نظمی باعث می‌شود واکنش به‌صورت خود به خودی انجام‌پذیر نباشد. نتایج بدست آمده در این قسمت با نتایج مطالعه‌ی Takaki و همکاران (۲۰۰۹) که در خصوص حذف فلوراید با کمک جاذب تهیه‌شده از تیتانیوم اکسی سولفات انجام شده است مطابقت دارد. در این بررسی هم افزایش دما کاهش حذف فلوراید را به دنبال داشته است.[۳۲]

اثر حضور آنیون سولفات بر جذب

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

نتایج حاصل از حضور آنیون سولفات بعنوان یون مداخله‌گر در فرایند جذب فلوراید در نمودار شماره‌ی ٦ نشان داده شده است. حضور این آنیون تأثیر منفی بر کارایی جاذب دارد. آنیون سولفات برای جذب روی سایت‌های جاذب با فلوراید رقابت می‌کند. نتایج بدست آمده در این بخش با نتایج مطالعه‌ی Tang و همکاران (۲۰۱۵) مطابقت دارد.[۳٦]

ایزوترم‌های جذب

داده‌های نمودارهای ۷و ۸ نشان می‌دهد که مدل ایزوترمی فروندلیچ برای جذب فلوراید بر روی نانو ذرات گرافن مناسب‌تر است. ضریب همبستگی بدست آمده برای نانو ذرات گرافن در مدل فروندلیچ R^2 =۰/۹۸۲۵ و در مدل لانگمویر R^2 =۰/۹٦۰٤ است. در مطالعه‌ای که توسط دهقانی و همکاران در خصوص حذف فلوراید از محلول‌های آبی توسط نانو لوله‌های کربنی انجام شد فرایند از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت می‌کند که با نتیجه‌ی حذف فلوراید توسط گرافن مطابقت دارد.[۳۷]

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از نانو ذرات گرافن به‌عنوان جاذب برای حذف فلوراید از محلول‌های آبی استفاده شد. بالاترین کارایی حذف فلوراید در pH برابر ۳ مشاهده شد، همچنین مشاهده گردید که افزایش غلظت اولیه‌ی فلوراید باعث افزایش کارایی فرایند حذف می‌گردد. بیشترین میزان حذف در ۱۵ دقیقه‌ی اول واکنش صورت می‌گیرد. اثر افزایش دما بر واکنش به‌صورت کاهش کارایی جاذب‌ها نمایان شد که این نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن فرایند است. حضور آنیون سولفات به‌عنوان یون مداخله‌گر بر کاهش راندمان حذف اثر دارد. نتایج ایزوترم‌های جذب نشان داد جاذب گرافن از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند.

منابع

1. Amini, M. Mueller, K. Abbaspour, K.C. Rosenberg, T. Afyuni, M. Sarr, M. Johnson, C.A. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. Environ Sci Technol 2008, 42:3662–3668.
2. Qasim, Syed. Edward, R. Motley, M. Guang, Z. 2005. Water Works engineering:planning,design and opration. Trnslation By mosavi gholamreza.
3. Cengeloglu, Y. Klr, E. Ersoz, M. 2002. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Sep. Purif. Technol. 28 (2002) 81–86. February
4. Rao, Nagendra, C.R. “Fluoride And Environment- A Review” in Martin J. Bunch, V. Madha Suresh and T. Vasantha Kumaran, eds., Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December, 2003. Chennai: Departme nt of Geography, University of Madras and Faculty of Environmental Studies, York University. Pages 386 – 399
5. Mahramanlioglu, M. Kizilcikli, I. Bicer, I.O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. J Fluorine Chem 2002, 115:41–47.
6. Jamodei, A.V. Sapkal, V.S. Jamode, V.S. Defluoridation of water using inexpensive adsorbents. J Ind Inst Sci 2004, 84:163–171.
7. Fan, X. Parker, D.J. Smith, M.D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water Res 2003, 37:4929–4937.
8. Islam, M. Patel, R.K. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. Chem Eng J 2011, 169:68–77.
9. Letterman, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 1999: McGraw-hill.
10. Turner, B.D. Binning, P. Stipp, S. Fluoride removal by calcite: Evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. Environ Sci Technol. 2005, 39, 9561–9568.
11. Ndiaye, P.I. Moulin, P. Dominguez, L. Millet, J.C.Charbit, F. Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. Desalination 2005, 173, 25–32.
12. Tahaikt, M. Achary, I. Menkouchi Sahli, M.A. Amor, Z. Taky, M. Alami, A. Boughriba, A. Hafsi, M. Elmidaoui, A. Defluoridation of Moroccan groundwater by electrodialysis: Continuous operation. Desalination 2006,

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

189, 215–220.

13. Kodama, H. Kabay, N. Reactivity of inorganic anion exchanger BiPbO2(NO3) with fluoride ions in solution. Solid State Ion. 2001, 141–142, 603–607.

14. Leyva Ramos, R. Ovalle-Turrubiartes, J. Sanchez-Castillo, M.A. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon. Carbon 1999, 37, 609–617

15. Bhatnagar, A. Kumar, E. Sillanpaa, M. Fluoride removal from water by adsorption—A review. Chem. Eng. J. 2011, 171, 811–840.

16. Tomar ,V. Kumar, D. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media, Chemistry Central Journal 2013.

17. Mohapatra, M. Anand, S. Mishra, B.K. Giles, D.E. Singh, P. Review of fluoride removal from drinking water. J Environ Manage 2009, 91:67–77.

18. Sheshmani, S.H. Arab Fashapoyeh, M. Amini, R. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC). 2013;6(4):17-23.[Persian]

19. Saghapour, Y. Aghaie, M. Zare, K.Thermodynamic study of lead ion removal by adsorption on to nanographene sheets, Journal of Physical and Theoretical Chemistry of Islamic Azad University of Iran, 10 (1) 59-67: Spring 2013

20. Naghizadeh, A. Nasseri, S. Rashidi, A. M. Rezaei Kalantary, R. Nabizadeh, R. Mahvi, A. H. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes.water Science&Tecnologe:Water supply,2013.13.2.273-285

21. Naghizadeh, A. Nasseri, S. Nazmara, Sh. Removal of Trichloroethylene from Water by adsorption on to Multiwall Carbon Nanotubes, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2011, vol. 8, No. 4, pp. 317-324.

22. Crittenden, J. Trussell, R. Hand, D. Howe, K. Tchobanoglous, G. Water Treatment: Principles and Design. New York: JohnWiley and Sons; 2012

23. uryanarayana, C. Grant Norton, M. "X-Ray Diffraction: A Practical Approach", New york, Plenum press,(1998).

24. Singh, A. K. "Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry",IOS Press,(2005).

25. Yanhui, Li. Zhang,P. Qiuju, D.u. Peng,X. Liu, T. Wanga,Z. Xia,Y. Zhang,W. Wang, K. Zhu, H. Wud, D. Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene. Journal of Colloid and Interface Science 363.2011:348-54

26. Lu, J. Li, Y. Yan, X. Shi, B. Wang, D. Tang, H. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles.Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2009; 347(1-3):90–6.

27. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev mode. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.2000; 173(1-3):1-38.

28. Chen, K.L, Elimelech, M. Interaction of fullerene (c60) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications. Environ Sci Technol. 2008;42(20):7607-14.

29. Mahvi, A.H. Rahmani Boldaji, M. Dobaradaran, S. Evaluating the Performance of Iron Nano-particle Resin in Removing Fluoride from Water. Apr. 19, 2010, 33-37

30. Ghorai, S. Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. Sep. Purif. Technol. 42 ,2005. 265–271

31. Ramdani, A. Taleb, S. Benghalem, A. Ghaffour, N. Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials, Desalination, 2010. Aug; 250 (11): 408–413.

32. Takaaki, W. Yuta, U. Shuji, N. Katsuyasu, S. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent, Desalination. 2009 Sep; 249 (9): 323-330.

33. Nan, C. Zhenya, Z. Chuanping, F. Dirui, Z. Yingnan, Y. Norio, S. Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution, J Hazard Mater. 2011 Feb; 186(1): 863-868

34. Xiaotian, X. Qin, L. Hao, C. Jianfeng, P. Li, S. Hao, A. Jianping, Z. Adsorption of fluoride from

35. aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres, Desalination 2011 May; 272 (1-3): 233-239.

36. Venkataraman, S. Thiyagarajan, R. Andre, D. Manganese dioxide improves the efficiency of earthenware in fluoride removal from drinking water, Desalination. 2011 Jan; 272 (3): 179–186. S

37. Tang, D. Zhang, G. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce–Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism. Chem. Eng. J. 283 ,2015. 721–729

38. Dehghani, M.H. Naseri, S. Heybati, B. Defluoridation from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: View &Absorption studies. confrance Planning and Environmental Management 19 Jan 2013.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]

Application of Graphene Nanoparticles in Removal of Fluoride from Aqueous Solution in Presence of Sulfate Anion

Mahin Mohammadnia [1], Ali Naghizadeh[2*]

1. Department of Environmental Engineering, College of natural resources, Islamic Azad University, Bandar Abbas Branch, Bandar Abbas, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

**** E-mail: al.naghizadeh@yahoo.com***

Received: 29 Feb 2016 ; Accepted: 15 Jun 2016

ABSTRACT

Background and Objective: Fluoride is one of the essential elements of water that introduce to water resources through several natural and human activities ways. The benefits and risks of fluoride depend on concentration of this anion on drinking waters. In this research, defluoridation of aqueous solution with graphene nanoparticles was studied.

Methods: In the present study, effects of pH, contact time, fluoride initial concentration, adsorbent dosage, temperature as well as presence of sulfate anion in performance of graphene nanoparticles in removal of fluoride from aqueous solution were investigated. Langmuir and Freundlich isotherms also were evaluated.

Results: Maximum adsorption capacity occurred in first 15 minutes in pH=3 and initial fluoride concentration of 10 mg/L. The results also show that adsorption of fluoride on graphene well fitted with Freundlich isotherms. In presence of the sulfate anion, the adsorption capacity decreased. Furthermore, Increasing of temperature led to reducing the adsorption capacity that indicative of exothermic adsorption reaction.

Conclusion: According to results of this research, graphene have good adsorption capacity in removal of fluoride from aqueous solution.

Keywords: Nanoparticles, Graphene, Adsorption isotherm, Fluoride

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-24]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.206]