



## بررسی حذف آلودگی فسفات از آب آلوده با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده

شهریار مهدوی<sup>۱</sup>، مهدی عبدلی<sup>۲</sup>  
۱- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر

### چکیده

بطور کلی اهداف این تحقیق عبارت است از: (۱) بررسی حذف فسفات از محلول‌های آبی از طریق نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده با هومیک اسید (۲) معرفی نانو ذرات بعنوان جاذب جدید برای فسفات (۳) تاثیر عوامل موثر در فرایند جذب شامل: پهاش، غلظت جاذب، زمان تماس (۴) سپس با اعمال شرایط بهینه، ایزوترم در غلظت‌های ۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر فسفات مورد مطالعه قرار گرفت و داده‌ها به مدل ایزوترمی فروندلیچ برازش شدند. با استفاده از داده‌های ایزوترمی این نتیجه حاصل شد که در محلول ۲۰۰ میلی گرم در لیتر فسفات، میزان جذب توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده به ترتیب به ۱/۲۲ و ۴/۴۷ میلی گرم در گرم رسید. بنابراین نانو ذره دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده جاذب بهتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم ساده می باشد.

واژه های کلیدی: نانو ذره دی اکسید تیتانیوم، فسفات، حذف

### مقدمه

آلاینده‌های آلی و غیرآلی متعددی وجود دارند که در آب و خاک حایز اهمیت هستند. اما عمده آلاینده‌های غیرآلی متداول شامل نیترات، فسفات و فلزات سنگین می باشند [۱]. مصرف بی‌رویه فسفات پدیده سرشاری که منجر به مشکلات کوتاه مدت و بلند مدت محیطی می شود را ایجاد می کند [۲]. حد مجاز فسفر برای فاضلابهای شهری برای جلوگیری از پدیده سرشاری از ۵/۰ تا ۱ میلی گرم بر لیتر است [۳]. برای حذف فسفات از منابع آلوده روش‌های متعددی همانند: رسوب شیمیایی، تبادل یونی، تیمارهای بیولوژیک و جذب سطحی مورد نظر می باشد که یکی از راه‌های کاهش آلودگی، با میزان راندمان حذف بالا و بدون تولید محصولات مضر، جذب سطحی شیمیایی است [۴]. و از بین جاذب‌های متداول، یکی از مهمترین جاذب‌های شیمیایی ذرات نانو میباشند. ذرات نانو دارای قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر در یکی از ابعاد و سطح ویژه بالا می باشند. کاربرد نانو جاذب فقط بعلت ظرفیت بالای جذب نیست بلکه بدلیل توانایی استفاده مجدد از این مواد نیز می تواند باشد [۵، ۶]. لذا با این توضیح استفاده از نانو ذرات می تواند جایگزین مناسبی برای جذب فسفات از محلول‌های آبی باشد. مطالعاتی در مورد حذف آلودگی های موجود در آب با استفاده از نانو جاذب های مختلف انجام شده است: زاج میور و همکاران جذب فسفات توسط نانو جاذب اکسید آهن را مورد مطالعه قرار دادند و نتیجه گرفتند که جذب فسفات توسط مگنتیت اساسا با مکانیسم تبادل لیگاند صورت می گیرد [۷].

زانگ و همکاران تثبیت فسفات روی مگنتیت را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که انواع ذرات مگنتیت قابلیت متفاوتی از جذب فسفات در آب را با توجه به اندازه‌ی مواد و ویژگی‌های سطح دارا می باشند [۸].

هدف از انجام این مطالعه بررسی میزان حذف آلودگی فسفات از منابع آبی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ساده ( $TiO_2$ ) و دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با هومیک اسید ( $H-TiO_2$ ) و بررسی عوامل موثر بر آن شامل پهاش، دما، غلظت جذب و زمان و ارائه جاذب مناسب برای حذف فسفات از آب آلوده می باشد.

### مواد و روش‌ها

تهیه نانو ذرات دی دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده  
نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) تهیه و سطح آن با هومیک اسید به روش (مهدوی و همکاران، ۲۰۱۴) اصلاح گردید [۹].  
اثر پهاش

محلول‌های ۲۰۰ میلی گرم در لیتر فسفات با پهاش‌های بین ۲ تا ۸ ساخته شد و سپس مقدار ۰/۲۵ گرم از ذرات نانو به ۲۵ سی سی از نمونه فسفات اضافه گردید و میزان فسفات نمونه‌ها بعد از ۲۴ ساعت (زمان تعادل) اندازه‌گیری شد تا پهاش بهینه مشخص گردد.

اثر زمان

مقدار ۰/۲۵ گرم از ذرات نانو به ۲۵ سی سی از نمونه فسفات با غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در بازه‌های زمانی (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۱۴۴۰) دقیقه نمونه‌گیری و مقدار فسفات تعادلی قرائت گردید و زمان بهینه جذب تعیین گردید.

## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

### اثر غلظت جاذب

برای بررسی تاثیر غلظت جاذب در مقدار جذب، مقادیر مختلف نانو جاذب‌ها در غلظت‌های ۵/۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم بر لیتر به ۲۵ سی سی محلول فسفات ۲۰۰ میلی گرم در لیتر اضافه شد و در زمان تعادل ۲۴ ساعت میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت تا غلظت بهینه جاذب تعیین گردد.

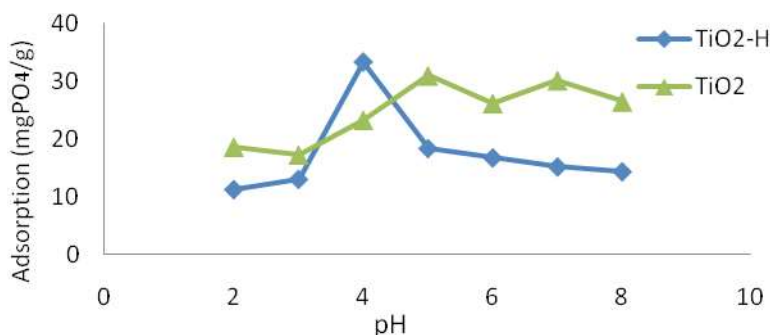
### ایزوترم های جذب

در این مرحله با اعمال شرایط بهینه در غلظت‌های مختلف فسفات (۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) مقدار جذب فسفات اندازه گیری شد و داده‌ها با مدل های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند تا میزان و مکانیزم احتمالی جذبرای جاذب‌ها بدست آید.

## نتایج و بحث

### نتایج اثر پ هاش بر مقدار جذب

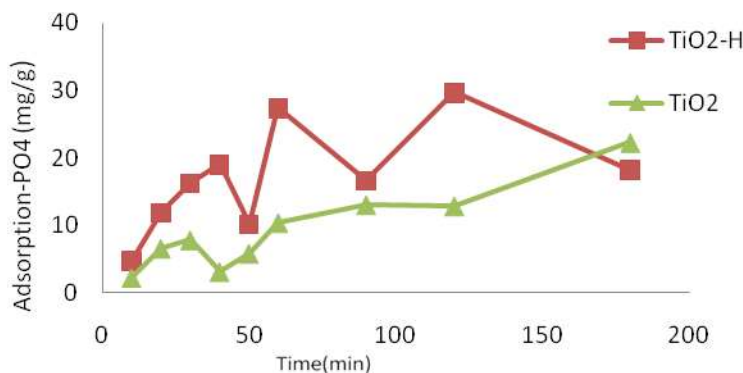
نتایج حاصل اثر پ هاش بر مقدار جذب بر حسب میلی گرم بر گرم برای ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده به صورت شکل (۳) بدست آمد. این شکل نشان می‌دهد که پ هاش بهینه برای دی اکسید تیتانیوم ساده ۵ که مقدار جذب ۰/۳۰ میلی گرم بر گرم و برای دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده ۴ که مقدار جذب ۳/۳۳ میلی گرم بر گرم می‌باشد.



شکل ۳) تأثیر پ هاش‌های مختلف بر مقدار جذب فسفات توسط ذرات نانوی ساده و اصلاح شده

### نتایج اثر زمان بر مقدار جذب

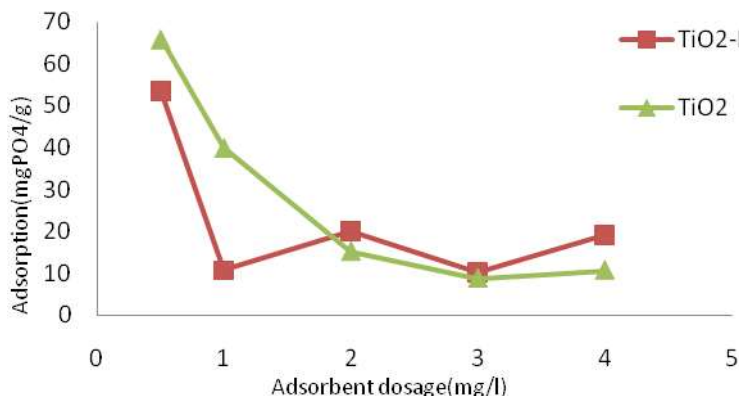
نتایج حاصل اثر زمان (دقیقه) بر مقدار جذب بر حسب میلی گرم بر گرم برای ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده به صورت شکل (۴) بدست آمد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش زمان مقدار جذب فسفات توسط ذرات نانو افزایش می‌یابد. زمان بهینه برای دی اکسید تیتانیوم ساده ۱۴۴۰ دقیقه که مقدار جذب ۰/۳۹ میلی گرم بر گرم و برای دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده ۱۲۰ دقیقه که مقدار جذب ۷/۲۹ میلی گرم بر گرم بود.



شکل ۴) تأثیر زمان‌های مختلف بر مقدار جذب توسط ذرات نانو

### نتایج اثر غلظت نانو ذرات بر مقدار جذب

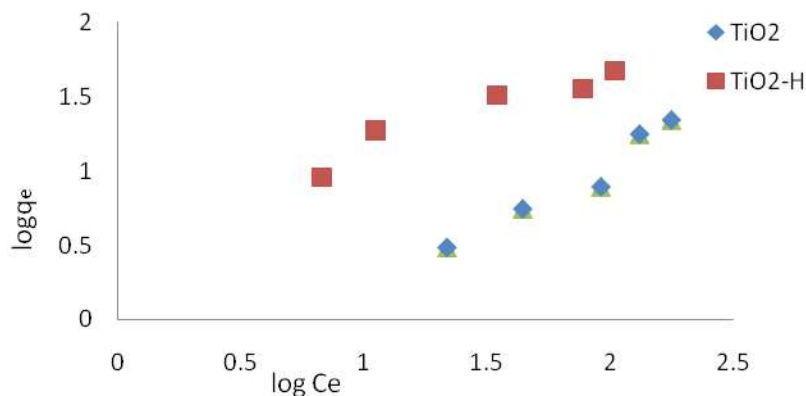
نتایج حاصل اثر غلظت بر مقدار جذب بر حسب درصد برای ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده به صورت شکل (۵) بدست آمد. غلظت بهینه برای دی اکسید تیتانیوم ساده ۱ که مقدار جذب ۳۹.۹ و برای دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده ۲ که مقدار جذب ۲۰ میلی گرم بر گرم بود



شکل (۵) تأثیر غلظت‌های مختلف بر مقدار جذب توسط ذرات نانو

### نتایج ایزوترم

نتایج حاصل ایزوترم برای ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده نشان داد که با افزایش غلظت فسفات مقدار جذب آن نیز توسط نانو ذرات افزایش می‌یابد به گونه‌ای که در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در هر دو ذره دارای بیشترین مقدار جذب است. که این مقدار در دی اکسید تیتانیوم ساده ۱/۲۲ میلی‌گرم در دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده ۴/۴۷ میلی‌گرم است و نشان می‌دهد جذب فسفات توسط دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده بیشتر از دی اکسید تیتانیوم ساده است.



شکل (۸) فرم خطی مدل فروندلیچ

جدول (۱) پارامترهای مختلف معادله فروندلیچ

پارامترهای فروندلیچ		
$R^2$	$K_f$ (mg/g)	n



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

TiO <sub>2</sub>	۹۵/۰	۱۶/۰	۱/۱
TiO <sub>2</sub> -H	۹۱/۰	۲۴/۴	۹/۱

جدول ۲) شرایط بهینه برای نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده

پ هاش بهینه (مقدار جذب) *	زمان بهینه (مقدار جذب)	غلظت بهینه جاذب (مقدار جذب)	ظرفیت جذب (مقدار جذب)
۱۴۴۰	۵ (۳۰) دقیقه TiO <sub>2</sub> (۳۹)	۱ میلی گرم بر لیتر (۹/۳۹)	۲۰۰ میلی گرم بر گرم (۱/۲۲)
۱۲۰	۴ (۳/۳۳) دقیقه TiO <sub>2</sub> -H (۷/۲۹)	۲ میلی گرم بر لیتر (۲۰)	۲۰۰ میلی گرم بر گرم (۴/۴۷)

مقدار جذب: برحسب میلی گرم بر گرم جاذب\*

### نتیجه گیری کلی

با توجه به داده های بدست آمده از مطالعه میزان جذب دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با هومیک اسید بیشتر از دی اکسید تیتانیوم ساده است. همچنین نانو جاذب دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده در مدت زمان کمتری مقدار بیشتری از فسفات موجود در آب را حذف می کند. بنابراین اصلاح نانو جاذب دی اکسید تیتانیوم با اسید هومیک می تواند مقرون به صرفه باشد.

### منابع

- [۱] اوستان، ش. ۱۳۸۳. شیمی خاک با نگرش زیست محیطی (ترجمه). انتشارات دانشگاه تبریز
- [۲] E. Oguz, A. Gurses, M. Yalcin, Removal of Phosphate from Waste Waters by Adsorption Water, Air, Soil Pollut. ۱۴۸ (۲۰۰۳) ۲۷۹-۲۸۷.
- [۳] Ren. Z, Shao. L, Zhang. G, Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using an Iron-Zirconium Binary Oxide Sorbent Water, Air, Soil Pollut. ۲۲۳:۴۲۲۱-۴۲۳۱ (۲۰۱۲).
- [۴] S. Zhang, X.Y. Li, J.P. Chen, An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber J. Colloid Sci. ۳۴۳ (۲۰۱۰) ۲۳۲-۲۳۸.
- [۵] Labille. J, Brant. J, Stability of nanoparticles in water, Nanomedicine-UK ۵ (۲۰۱۰) ۹۸۵-۹۹۸.
- [۶] F. Cabrera, P. De Arambarri, L. Madrid, C.G. Toca, Desorption of phosphate from iron-oxid in relation to equilibrium PH and porosity Geoderma ۲۶ (۱۹۸۱) ۲۰۳-۲۱۶.
- [۷] A. Zach-Maor, R. Semiat, H. Shemer, Adsorption-desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: Interface and bulk interactions, J. Colloid and Interface Sci. ۳۶۳ (۲۰۱۱) ۶۰۸-۶۱۴.
- [۸] G. Pan, L. Li, D. Zha, H. Chen, Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticle with enhanced transportability and reactivity in soils, Environmental Pollution. ۱۵۸ (۲۰۱۰) ۳۵-۴۰.
- [۹] Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A (۲۰۱۴) Heavy metals removal from aqueous solutions by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles modified with natural and chemical modifiers. Clean Techn Environ Policy DOI ۱۰.۱۰۰۷/s۱۰۰۹۸-۰۱۴-۰۷۶۴-۱ (in press).



## Abstract

Overall objectives of this research are: ۱) study the possibility of removal of phosphate from the water. ۲) The introduction of new nanoparticles as adsorbents for phosphate. ۳) Study the impact of different factors in this process such as: pH (۲, ۳, ۴, ۵, ۶, ۷, and ۸), adsorbent dosage (۰.۵, ۱, ۲, ۳ and ۴ g/l), contact time (۱۰, ۲۰, ۳۰, ۴۰, ۵۰, ۶۰, ۹۰, ۱۲۰, ۱۸۰ and ۱۴۴۰ min). By creating optimal conditions in isotherms, experiments at concentrations of ۰, ۲۵, ۵۰, ۱۰۰, ۱۵۰ and ۲۰۰ mg/l phosphate were studied. Isotherm results showed in phosphate concentration of ۲۰۰ mg/l and in optimal conditions, sorption of phosphate on bare and modified titanium dioxide nanoparticles reached to ۲۲.۱ and ۴۷.۴ mg/g, respectively. So the modified titanium dioxide nanoparticles compare to bare titanium dioxide, is better adsorbent.