



FANPAYA
Knowledge Based Company
(PUBLISHERS)

Journal of Environmental Sciences Studies (JESS)
Volume 10, Number 3, Autumn (2025)

Journal Homepage: www.jess.ir
Print ISSN: 2588-6851 Online ISSN: 2645-520X

Synthesis of Zeolite nanocomposite/ Carbon Nanotubes (CNTs) for phosphate removal from aqueous solution

Melika nour¹, Lobat Taghavi*², Ayoub Rezaei³

1. Department of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
- *2. Department of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Health Research Center, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
*Email Address: lobat.taghavi@iau.ac.ir

Article Info

Article Type:
Research Paper

Article History:

Received Date:

2025/07/28

Revised Date:

2025/08/04

Accepted Date:

2025/09/15

Published Date:

2025/10/02

Keywords:

Zeolite Nanocomposite,
Carbon Nanotubes (CNTs),
Phosphate Removal,
Synthesis,
Aqueous Solution.

ABSTRACT

Plants and animals both require phosphorus for their development, but the overabundance of this element in water bodies resulting from wastewater and chemical fertilizer use creates an ecological problem. The purpose of this research was to study the effectiveness of a zeolite/carbon nanotube (CNT) nanocomposite in aqueous phosphate ion removal and to examine the nanocomposite's structure and efficiency under different conditions. The chemical synthesis method was used to prepare the nanocomposite, and FTIR, FESEM, XRD, and BET tests were performed for its characterization. The nanocomposite's crystalline structure was confirmed by the XRD results, and the FTIR spectrum showed the highest absorption at a wavenumber of 1643 cm^{-1} . The BET analysis indicated the presence of mesopores and a high specific surface area, while FESEM images showed a uniform morphology. The process of phosphate removal was studied for different pH levels, as well as contact time, adsorbent dose, and phosphate concentration. The best parameters for the removal of phosphate were pH 7 with a contact time of 60 minutes, in which 91% was removed. While the adsorption capacity increased with the initial phosphate concentration, the removal percentage dropped to 78%. The experimental data conformed best to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm, with a determination coefficient ($R^2 = 0.987$). The adsorption process was effective at different temperatures, as thermodynamic studies showed. Furthermore, the nanocomposite maintained an adsorption capacity of 24.50 mg/g and an 81% removal efficiency after three recycling cycles. Such results demonstrate the significant capabilities of the zeolite/CNT nanocomposite for the treatment of water and lessening of pollutants.

Cite this article:

Melika nour, Lobat Taghavi, Ayoub Rezaei (2025) , Synthesis of Zeolite nanocomposite/ Carbon Nanotubes (CNTs) for phosphate removal from aqueous solution. Journal of Environmental Sciences Studies.10(3). Pages 10644 -10659.

Extended Abstract

Instructions

Water pollution is a vital issue facing Iran and the world. It is detrimental to people, animals, the leaves and fruit on plants, and it is not good for plants who also need clean water to flourish. But too much phosphate in rivers, lakes or groundwater is bad news. Farm fertilizers, city runoff, dumping of factory waste, and the like dump phosphate into the water, and when it mixes with the water it causes something called eutrophication. That's when algae and plankton party hard, turn the water icky, smelly and cloudy, slurp up all the oxygen — and ruin life for fish and other water creatures. Even a bit of contamination, say with 100 micrograms per liter, can get this thing going, so it's a problem everywhere, in big lakes and small streams. This mess is the fault of two places: us, because we put too much phosphorus into the water, and old phosphorus stuck in lake or river bottoms that sneaks back out over time. So, we have to figure out smart ways to clean it up and prevent it from coming back. There are a grip of different ways — reverse osmosis, ion exchange, chemical scams, electric tricks, or bacteria and plants — but I am in favor of adsorption. You're using a sponge that absorbs phosphate and keeps hold of it. It's cheap, work really well, doesn't leave the junk behind and you can «tweak» it for different types of waters/pollution levels. We are excited about super tiny materials known as nano adsorbents. They're so tiny they have a ton of surface area to grab pollutants. Two cool ones are Zeolites and Carbon Nanotubes, . Zeolites are like small cages that capture ions and help reactions occur more rapidly. CNTs have some cool electrical and chemical properties. By blending them, we created a special hybrid material known as a nanocomposite, to take phosphate from water better and more selectively. In that study, we tested how good it is by tinkering with, for instance, the acidity of water, the amount of material we used, the duration of its time spent in the solution and the amount of phosphate in water samples.

Materials and Methods

The nanocomposite was prepared by adding 20 grams of zeolite to a solution of 0.03 grams of CNTs, stirring the solution for 30 minutes, centrifuging the solution for 10 minutes in order to eliminate the aqueous and treatment «background» , drying the zeolite-CNTs in air with a heat control of 80 degrees C for 24 hours, and baking the zeolite-CNTs in a muffle oven at 600 degrees C for 3 hours at is used to incorporate the CNTs into the zeolite structure. The contact time with the zeolite-CNT will vary from 10-120 minutes, and the adsorbent dose will vary from 0.01g-0.05g. The Gibbs free energy will be used to establish the propensity for spontaneity.

Results and Discussion

The zeolite/CNT nanocomposite was very successful for phosphate removal. FTIR demonstrated one very strong peak (at 1643.02 cm^{-1}) with a very large absorption (135.54%), indicating that viable sites for capture of phosphates. The FESEM and XRD indicated proper structure from zeolite, and indicated a possible mesoporous crystalline variety, whereas the BET demonstrated a large surface area to be used for capture. The first, and indeed the optimal, pH performance was with pH 7 that took place over 60 minutes runtime, as the performance under these conditions achieved 91% phosphate removal efficiency. Although the removal percentage decreased with higher phosphate concentrations (10-50 mg/L), the overall quantity of adsorbed phosphate achieved better outcomes. When examining different modelling options, the zeolite/CNT nanocomposite explained the data for both the Langmuir and pseudo-second order models successfully, with a lowest residual error value (R^2) = 0.987. In repeat of the experiment, this nanocomposite maintained an 81% efficiency record after 3 cycles of use! Compared to some other studies recorded (for example, in a study MA and JH achieved 39% with modified materials, and HP and XCM achieved up to 91% efficiency with partially acidic conditions, this nanocomposite performed extremely well at a neutral pH and provided some useable advantages for capture over alternatives like iron-CNT or MOF/CNT composites.

Conclusion

Zeolite/CNT nanocomposite is an effective material for the removal of phosphates, yielding a 91% removal efficiency at pH 7 after 60 minutes of contact. Characterization by FTIR, FESEM, XRD and BET confirmed the ability of zeolite/CNT to have an ideal structure with active sites and pores.



سنتز نانو کامپوزیت زئولیت/نانو لوله های کربنی (CNTs) به منظور حذف فسفات از محلول آبی

ملیکانور^۱، لعبت تقوی^{۲*}، ایوب رضائی^۳

۱- گروه منابع طبیعی و محیط زیست واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران

۲* گروه منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران

۳- پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

* ایمیل نویسنده مسئول: lobat.taghavi@iau.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله: مقاله علمی پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۰۶</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۵/۱۳</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۴</p> <p>تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۷/۱۰</p> <p>کلید واژه ها: سنتز، نانو کامپوزیت زئولیت، نانولوله های کربنی ،CNTs حذف فسفات، محلول آبی.</p>	<p>فسفر از عناصر ضروری برای رشد گیاهان و جانوران به شمار می رود، اما ورود بیش از حد آن از طریق فاضلاب و کودهای شیمیایی به منابع آبی منجر به آلودگی زیست محیطی می گردد. این پژوهش با هدف بررسی کارایی نانو کامپوزیت زئولیت/نانولوله کربنی (CNT) در حذف یون فسفات از محلول های آبی و تحلیل ساختار و عملکرد آن تحت شرایط مختلف انجام شد. نانو کامپوزیت مورد نظر به روش سنتز شیمیایی تهیه و با استفاده از آنالیزهای FTIR، FESEM، XRD و BET مشخصه یابی گردید. نتایج آزمون XRD ساختار بلوری نانو کامپوزیت را تأیید کرد و طیف FTIR بیشترین جذب را در عدد موجی 1643 cm^{-1} نسبت داد. آزمون BET سطح ویژه بالا و حضور مزوحفره ها را نشان داد و تصاویر FESEM نمایانگر مورفولوژی یکنواخت بودند. فرایند حذف فسفات در شرایط مختلفی از جمله pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت فسفات بررسی شد. شرایط بهینه برای جذب فسفات در pH برابر ۷ و زمان تماس ۶۰ دقیقه با بازده حذف ۹۱ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه فسفات، ظرفیت جذب افزایش و درصد حذف ۷۸ درصد کاهش یافت. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر با ضریب تعیین $(R^2=0.987)$ بهترین تطابق را با داده های تجربی داشتند. نتایج بررسی ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب در دماهای مختلف از کارایی مناسبی برخوردار است. همچنین، نانو کامپوزیت پس از سه مرحله بازیافت، همچنان ظرفیت جذب قابل توجهی معادل $24/50 \text{ mg/g}$ و درصد حذف ۸۱ درصد را حفظ کرد. این یافته ها نشان دهنده پتانسیل بالای نانو کامپوزیت زئولیت/CNT در تصفیه آب و کاهش آلاینده های زیست محیطی هستند.</p>

۱- مقدمه:

آلودگی آب یکی از مهم‌ترین چالش‌های ایران و جهان است (حسن آقائی و همکاران، ۱۳۹۹). فسفر یکی از عناصر مهم برای زندگی انسان‌ها، جانوران و گیاهان است (Usman et al., 2022). تخلیه آلاینده فسفات از منابع مختلف مانند فعالیت‌های کشاورزی، شهری و صنعتی به منابع آب سطحی و زیرزمینی باعث ایجاد پدیده اوتروفیکاسیون، رشد بیش از حد جلبک‌ها و پلانکتون‌های مضر، کاهش کیفیت آب و کاهش اکسیژن محلول در سراسر جهان می‌شود (الهامی و همکاران، ۱۳۹۹؛ نوری سپهر و همکاران، ۱۳۹۹؛ Adil et al., 2023). هنگامی که غلظت فسفر در آب به آستانه ۱۰۰ میکروگرم در لیتر برسد، پتانسیل ایجاد اوتروفیکاسیون را دارد. اوتروفیکاسیون در اکوسیستم‌های آبی در درجه اول از دو منبع اصلی سرچشمه می‌گیرد: اول، فعالیت‌های انسانی که به انتشار بیش از حد فسفر در محیط‌های آبی کمک می‌کنند و از ظرفیت تحمل اکولوژیکی آن‌ها فراتر می‌روند؛ دوم، فسفر موجود در رسوبات که گاه آب را می‌پوشاند و در فرآیند اوتروفیکاسیون به عنوان منبع ثانویه فسفر در اکوسیستم‌های آبی عمل می‌کند (Guo et al., 2024). بنابراین، فسفات به عنوان یک آلاینده، باعث ایجاد نگرانی‌های محیط‌زیستی در جهان می‌شود و حذف مؤثر فسفات از محلول‌های آبی بسیار مهم است (Adil et al., 2023). برای حذف فسفات از محلول‌های آبی، روش‌های گوناگونی وجود دارد؛ از جمله این روش‌ها می‌توان به اسمز معکوس، جذب سطحی، تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، الکتروشیمیایی و بیولوژیکی اشاره کرد (مهدوی، ۱۳۹۴؛ Kumari et al., 2025؛ Ren et al., 2022؛ Ownby et al., 2021). در این بین، جذب سطحی یکی از ساده‌ترین، مؤثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها است (حجی زاده و همکاران، ۱۳۹۹؛ McKay et al., 2021). مهم‌ترین ویژگی روش جذب سطحی، راندمان بالای جذب، بررسی آسان، عدم تولید ضایعات، طراحی انعطاف‌پذیر و ارزان بودن مواد است (Wang et al., 2021). نانوجاذب‌ها به دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا، عملکرد ساده و واکنش‌پذیری بالا، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند و برای حذف فسفات از محلول‌های آبی از جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها (با خاصیت جذب بالا، کاتالیزوری و تبادل یونی) و نانولوله‌های کربنی (با خاصیت هدایت الکتریکی) استفاده می‌شود (جمعی، ۱۴۰۲؛ عسکری و همکاران، ۱۴۰۱؛ Sodha et al., 2022). زئولیت‌ها دارای ساختار چهاروجهی (چهار اتم اکسیژن حول یک اتم سیلیسیم) هستند که در آن حفره‌ها و کانال‌هایی با اندازه‌های ۳-۱۰ آنگستروم وجود دارد. در داخل این حفره‌ها به میزان ۱۰-۲۰ درصد آب وجود دارد. وجود این ساختمان در زئولیت‌ها به آن‌ها اجازه می‌دهد تبادل کاتیونی را با ظرفیت بین ۲،۴-۱۶،۷۳ meq/g داشته باشند (قرقچیان و همکاران، ۱۴۰۱). همچنین، زئولیت‌ها در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به عنوان کاتالیزور و شتاب‌دهنده عمل می‌کنند (صدیقی، ۱۴۰۰). نانولوله‌های کربنی با توجه به تعداد حلقه‌های گرافن به دو صورت تک‌دیواره (Single Wall) و چنددیواره (Multi Wall) تقسیم‌بندی می‌شوند (Shang et al., 2021؛ Jagadeesan et al., 2020). نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، قطری نزدیک به یک نانومتر دارند و طول آن‌ها می‌تواند چندین برابر قطرشان باشد. همچنین، نانولوله‌های کربنی چنددیواره با ساختار بلوری بدون نقص، به صورت استوانه‌ای مستقیم هستند (کریمی و همکاران، ۱۴۰۰). اثر متغیرهای مؤثر بر حذف فسفات مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه فسفات و سرعت اختلاط بهینه شدند (الهامی و همکاران، ۱۳۹۹). در فرآیند سنتز نانو کامپوزیت زئولیت/نانولوله‌های کربنی، زئولیت‌ها با استفاده از روش‌های مختلفی نظیر روش هیدروترمال، روش احتراقی و روش سل-ژل، با نانولوله‌های کربنی ترکیب می‌شوند. این روش‌ها باعث تشکیل ساختار زئولیتی حول نانولوله‌های کربنی شده و در نتیجه نانو کامپوزیت زئولیت/نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند (رضوی مهر و همکاران، ۱۴۰۰). بنابراین، نانوجاذب‌ها به عنوان محصولی نوظهور، نقش مهمی در حذف آلودگی‌های محیطی دارند و توانایی برطرف سازی بسیاری از مشکلات را در بسیاری از مناطق، حتی نقاط دورافتاده، در صنعت آب و فاضلاب دارا هستند (Jain et al., 2021). با وجود تحقیقات گسترده‌ای که بر روی حذف فسفات از محلول‌های آبی انجام شده است، همچنان چالش‌هایی نظیر کارایی پایین در غلظت‌های کم، هزینه‌های بالا، دشواری بازیافت جاذب‌ها و پایداری بلندمدت آن‌ها در فرآیند جذب وجود دارد. بسیاری از جاذب‌های رایج به دلیل ظرفیت جذب محدود و یا دشواری بازیافت و احیاء، در مقیاس صنعتی کارایی لازم را ندارند. از سوی دیگر، ترکیب جاذب‌های معدنی مانند زئولیت با نانو مواد کربنی می‌تواند منجر به افزایش سطح فعال، بهبود مسیرهای انتقال جرم و در نهایت ارتقاء چشم‌گیر کارایی جذب شود. اما مطالعات محدودی به بررسی دقیق سنتز نانو کامپوزیت زئولیت/نانولوله‌های کربنی و تحلیل عملکرد آن‌ها در حذف فسفات پرداخته‌اند. در این مطالعه طراحی و سنتز یک نانو کامپوزیت هیبریدی زئولیت/نانولوله‌های کربنی با ساختار بهینه و قابلیت‌های عملکردی پیشرفته برای حذف فسفات از محلول‌های آبی است. این ترکیب با بهره‌گیری همزمان از ویژگی‌های جذب سطحی بالای زئولیت طبیعی و خواص فیزیکی-شیمیایی منحصر به فرد CNT، منجر به افزایش ظرفیت جذب، بهبود پایداری ساختاری و ارتقاء قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در فرآیندهای متعدد جذب-وا جذب می‌شود. سنتز این نانو کامپوزیت با رویکردی ساده و کم‌هزینه انجام شده و می‌تواند به عنوان یک راهکار مؤثر و اقتصادی در کنترل

و کاهش آلودگی‌های فسفاتی در منابع آبی مورد استفاده قرار گیرد. هدف از پژوهش حاضر، سنتز و بررسی نانو کامپوزیت زئولیت/نانو لوله‌های کربنی به منظور حذف فسفات از محلول آبی است. استفاده از نانو کامپوزیت زئولیت و نانو لوله‌های کربنی، به دلیل خواص منحصر به فرد، بهبود قابل توجهی، در کارایی حذف فسفات از محلول آبی ایجاد می‌کند.

۲- مواد و روش‌ها:

۱-۲- مواد مورد استفاده

در این مطالعه، زئولیت، نانولوله‌های کربنی (CNTs)، اسید نیتریک ۵٪، سدیم هیدروکسید، سدیم هیدروژن فسفات، سیلیکا، آلومینا از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش سنتز نانو کامپوزیت:

کلیه مراحل آزمایشگاهی در سال ۱۴۰۳ انجام شد. به منظور سنتز کامپوزیت زئولیت/نانولوله کربنی (CNT)، مقدار ۲۰ گرم زئولیت با ۰/۰۳ گرم CNT ترکیب شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن مغناطیسی یکنواخت قرار گرفت. سپس، جهت جدا سازی فازهای جامد و مایع، فرآیند سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. فاز جامد جدا شده چندین مرتبه با الکتانول و آب مقطر شستشو داده شد و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و در ادامه، به منظور تثبیت ساختار، در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شد (Miao et al., 2020).

۲-۳- مشخصات آنالیز جاذب

به منظور تعیین فازهای کریستالی نانوجاذب، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه XPert Pro ساخت کشور هلند انجام شد. جهت شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی ترکیب شیمیایی سطح، طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه AVATAR 370 از شرکت THERMO NICOLET، ساخت ایالات متحده مورد استفاده قرار گرفت. تحلیل سطحی و بررسی مورفولوژی نانوجاذب با بهره‌گیری از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) مدل MIRA4 ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، اندازه‌گیری سطح ویژه و توزیع اندازه منافذ با روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) توسط دستگاه Belsorp mini II از شرکت Microtrac Bel Corp، ژاپن انجام شد.

۲-۴- طرح آزمایش‌ها:

برای انجام آزمایش‌ها، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف فسفات (۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. تنظیم pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های NaOH و HCl انجام گرفت و در بازه ۲ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی اثر زمان تماس بر کارایی جذب، زمان‌های مختلف (۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه) در آزمایش‌ها لحاظ شد. همچنین، دوزهای متفاوتی از جاذب (۰/۰۱ تا ۰/۰۵ گرم) به محلول‌های فسفات اضافه گردید. پارامترهای مذکور تأثیر قابل توجهی بر سینتیک جذب، ایزوترم‌های جذب، انرژی آزاد گیبس و قابلیت استفاده مجدد نانو کامپوزیت دارند. این عوامل به‌عنوان شاخص‌های مؤثر در ارزیابی عملکرد نانو کامپوزیت در فرآیند جذب و حذف فسفات مورد استفاده قرار گرفتند (جبرایی شراهی و همکاران، ۱۳۹۵).

۲-۴-۱- بررسی مدل‌های ایزوترم جذب:

ایزوترم واکنش‌ها نشان می‌دهد چگونه مقدار ماده جذب شده روی سطح جاذب در دمای ثابت به غلظت ماده در فاز مایع یا گاز وابسته است که معادله‌های لانگمویر در رابطه (۱) و فرنللیچ رابطه (۲ و ۳) در زیر ارائه شده است.

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{رابطه ۳})$$

در اینجا، q_m بیانگر ظرفیت بیشینه جذب بوده و واحد آن (g/kg) است. پارامتر b نشان‌دهنده گرمای جذب سطحی (m^3 / kg) می‌باشد. در مدل لانگمویر، q_m و b به ترتیب به‌عنوان شیب و عرض از مبدأ در نمودار غیرخطی در نظر گرفته می‌شوند. در مدل

فروندلیش، K_F ثابت جذب با واحد شاخصی برای ظرفیت و $\frac{1}{n}$ شدت جذب است. پارامترهای به ترتیب به عنوان شیب و عرض از مبدأ در تحلیل داده‌های تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۲-۴-۲- بررسی مدل‌های سینتیکی:

سینتیک واکنش به بررسی سرعت انجام واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر آن، از جمله غلظت واکنش‌دهنده‌ها و دما، می‌پردازد. این مطالعه، برای تحلیل رفتار جذب سطحی، از مدل‌های سینتیکی غیرخطی شبه مرتبه اول (معادله ۴) و شبه مرتبه دوم (معادله ۵) استفاده شده است.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{رابطه ۵})$$

در اینجا t به معنای زمان، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان (mg / g) ، q_e مقدار فسفات جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب (mg / g) ، k_1 ثابت نرخ جذب (لیتر) در زمان، k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم $(\text{g} / \text{mg} \cdot \text{min})$ است.

۳-۴-۲- بررسی مدل ترمودینامیکی:

به منظور ارزیابی ترمودینامیکی فرآیند جذب فسفات بر روی نانوکامپوزیت، پارامترهای ΔG° ، ΔH° و ΔS° برای بررسی خودبه‌خودی بودن، ماهیت گرماگیر/گرمازا و تغییرات بی‌نظمی سیستم محاسبه شدند. این پارامترها با استفاده از روابط ۶ تا ۸ (از جمله معادله ونت‌هوف و ثابت تعادل) به دست آمدند و مبنایی برای تحلیل اثر دما و طراحی فرآیند فراهم می‌کنند.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_{eq} = q_e / C_e \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\ln(k_{eq} = q_e / C_e) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{رابطه ۸})$$

در اینجا، R ثابت جهانی گازها بوده و برابر با $8.314 \text{ J/mol} \times k$ است. T دما و برحسب کلون و k_{eq} ثابت تعادل می‌باشد. تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG به عنوان شاخص برای خودبه‌خودی بودن فرآیند، و مقادیر آنتروپی ΔS و آنتالپی ΔH به ترتیب نشان دهنده تغییرات بی‌نظمی و گرمای جذب یا آزاده در فرآیند جذب سطحی هستند.

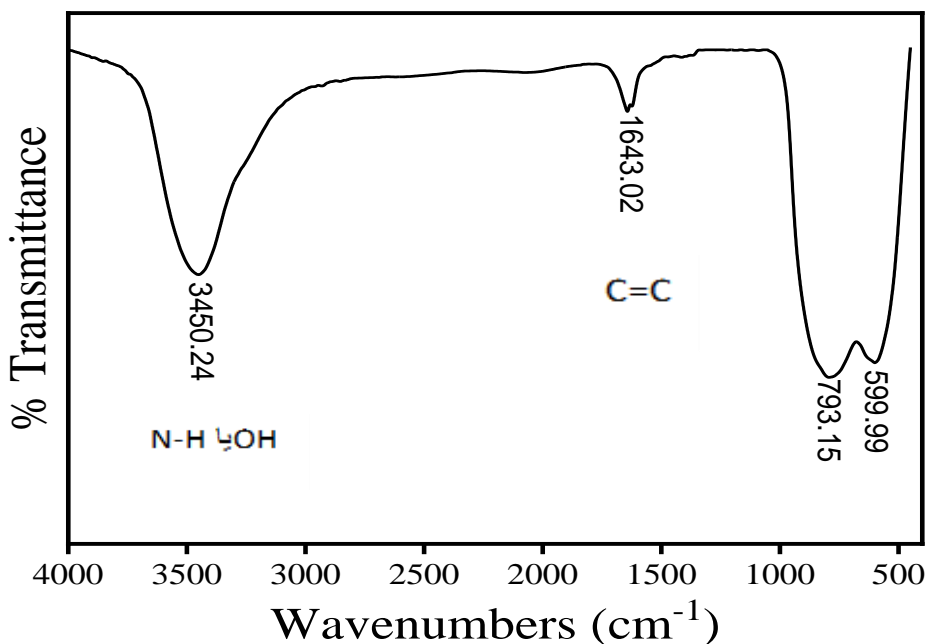
۳- نتایج

۳-۱- مشخصات ساختاری و مورفولوژی نانوکامپوزیت

۳-۱-۱- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز FTIR^۱

طیف FTIR برای نمونه ژئولیت و نانولوله‌های کربنی شامل چهار پیک در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک اول در عدد موجی 3450 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمین (N-H) و ارتعاش کششی است. پیک دوم در عدد موجی 1643 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه کربن (C=C) در نانولوله‌های کربنی مرتبط می‌شود و بالاترین جذب را دارد. پیک سوم در عدد موجی $793,15 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات خمشی گروه‌های سیلیکاتی و آلومیناتی مربوط می‌شود. پیک چهارم در عدد موجی 599 cm^{-1} نیز به گروه‌های سیلیکاتی و آلومیناتی با ارتعاش کششی مرتبط است که نشان‌دهنده تعاملات شیمیایی قوی بین ژئولیت و نانولوله‌های کربنی هستند.

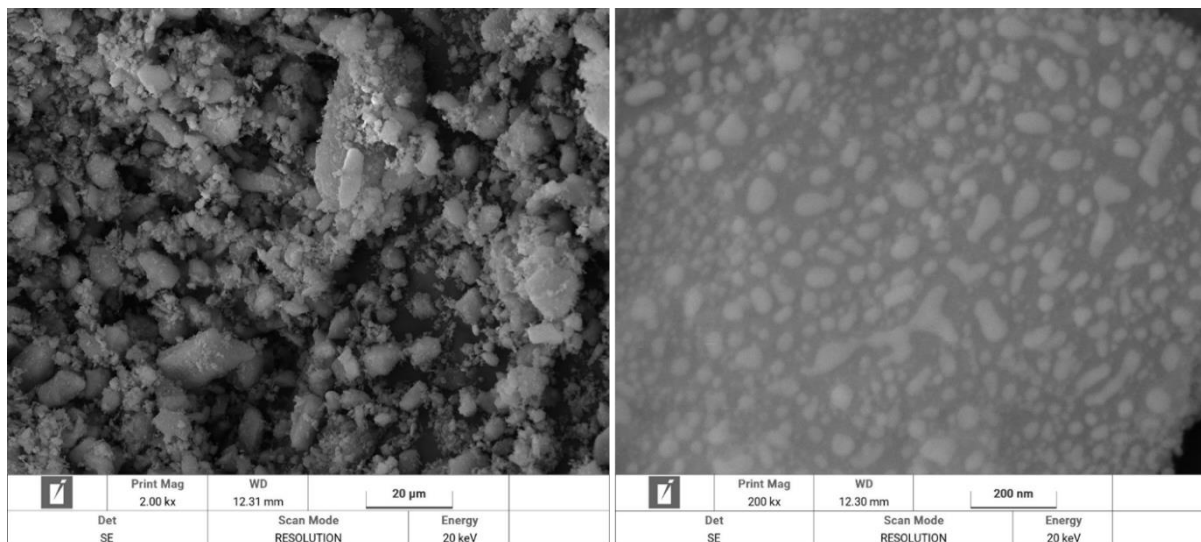
¹ - Fourier-transform infrared spectroscopy



شکل ۱. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نمونه زئولیت ترکیب شده با نانولوله‌های کربنی

۳-۱-۲- میکروسکوپ روبشی FESEM:

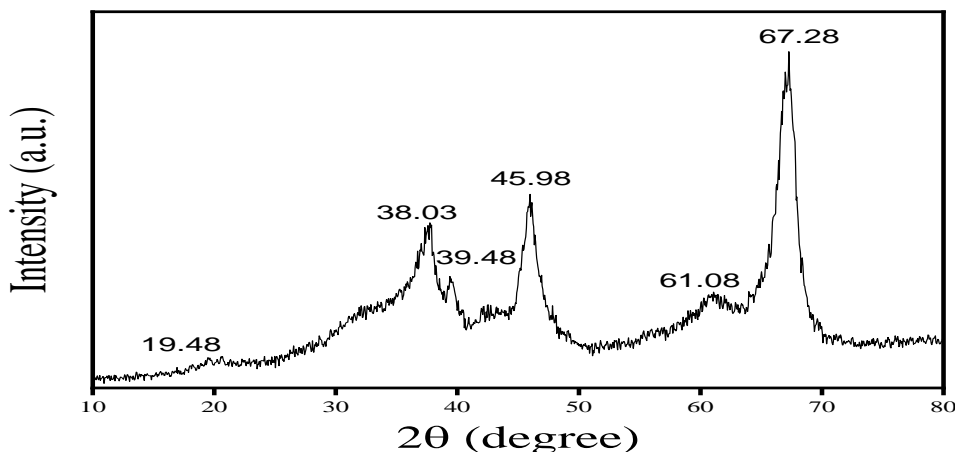
ساختار سطحی یکنواخت و متخلخل نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد که در آن نانولوله‌های کربنی به‌طور مناسب در ماتریس زئولیت توزیع شده‌اند که در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپی حاکی از آن‌اند که زئولیت دارای منافذ باز و سطح ویژه بالایی است که می‌تواند ظرفیت جذب را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. نانوذرات کربنی به‌خوبی در سطح زئولیت تثبیت و پراکنده شده‌اند؛ با این حال، در برخی نواحی، تجمع موضعی نانولوله‌ها مشاهده می‌شود که ممکن است بر خواص مکانیکی و شیمیایی نانوکامپوزیت تأثیر بگذارد. توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در ماتریس زئولیت موجب افزایش استحکام مکانیکی و انعطاف‌پذیری ساختار می‌شود. همچنین، ساختار متخلخل نانوکامپوزیت، نواحی فعال متعددی برای جذب آلاینده‌ها فراهم می‌آورد. اتصال قوی بین زئولیت و نانولوله‌های کربنی نقش مهمی در بهبود ویژگی‌های الکتریکی نانوکامپوزیت ایفا می‌کند. این مجموعه خواص، نانوکامپوزیت را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای پیشرفته در حوزه‌های شیمیایی و الکتریکی، از جمله کاتالیز و حسگرهای محیطی، تبدیل می‌کند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ساختار زئولیت ترکیب شده با نانولوله‌های کربنی

۳-۱-۳- پراش پرتو ایکس^۳:XRD

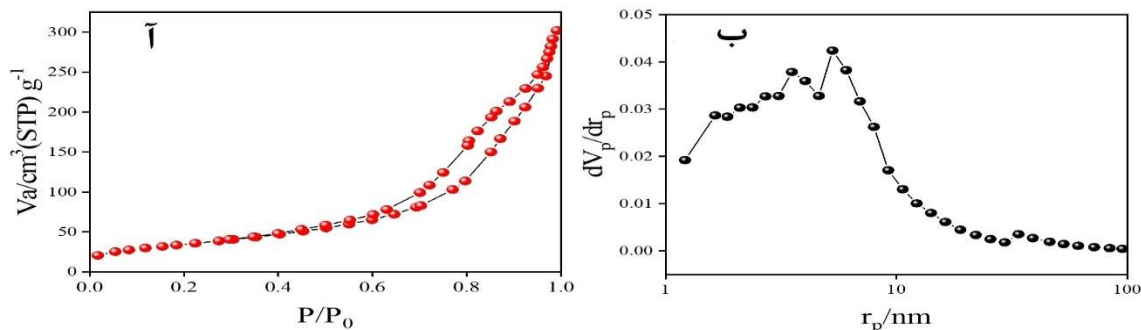
الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی (شکل ۳)، نشان‌دهنده ساختار بلوری معینی است. بیانگر ساختار بلوری مشخصی است. پیک‌های برجسته در زوایای 19.48° ، 38.03° ، 39.48° ، 45.98° ، 61.08° و 67.28° به فازهای مختلف زئولیت و نانولوله‌های کربنی نسبت داده می‌شوند. قله 19.48° نشان‌دهنده ساختار بلوری منظم زئولیت است. قله‌های مشاهده شده در زوایای 38.03° ، 39.48° ، 45.98° و 61.08° به ترکیب فازی بین زئولیت و نانولوله‌های کربنی مربوط می‌شوند که حاکی از تعامل ساختاری مناسب بین اجزای نانوکامپوزیت است. قله 67.28° نیز به ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی اشاره دارد و تأیید می‌کند که فرآیند سنتز به درستی انجام شده است.



شکل ۲. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای زئولیت ترکیب‌شده با نانولوله‌های کربنی

۳-۱-۴- بررسی BET^۴ نانوکامپوزیت

نمونه مورد بررسی دارای حجم 0.277 سانتی‌متر مکعب بود، در حالی که حجم استاندارد نمونه برابر با $10/394$ سانتی‌متر مکعب گزارش شده است. فشار بخار اشباع $87/256$ کیلوپاسکال، دمای جذب 77 درجه کلوین و دمای عملکرد دستگاه صفر درجه سانتی‌گراد تعیین شده‌اند. در شکل ۴ (ا) همانطور که مشاهده می‌شود سطح ویژه نانوکامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی بر اساس مدل BET برابر با $124/09$ متر مربع بر گرم محاسبه شده است. مطابق با داده‌های نیکزاد و همکاران (۱۳۹۷)، حجم تک‌لایه‌ای گاز نیتروژن جذب شده برابر با $28/511$ سانتی‌متر مکعب بر گرم گزارش شده است. وجود حفرات میکروپور و مزوپور در ساختار نانوکامپوزیت نشان‌دهنده ظرفیت بالای جذب آن است؛ به طوری که حجم کل حفرات برابر با $0/4594$ سانتی‌متر مکعب بر گرم و قطر متوسط آن‌ها $14/807$ نانومتر اندازه‌گیری شده است. همچنین، مدل لانگمویر حجم میکروپورها را برابر با $803/71$ سانتی‌متر مکعب بر گرم و سطح ویژه آن‌ها را 3498 متر مربع بر گرم گزارش کرده است. نتایج حاصل در شکل ۴ (ب) از روش‌های T-Plot و BJH نیز بیانگر وجود ساختارهای متنوع و حفرات با اندازه‌های مختلف در نانوکامپوزیت هستند.



شکل ۴. الگوهای تعیین سطح ویژه (BET) و توزیع اندازه حفرات (BJH) نانوکامپوزیت

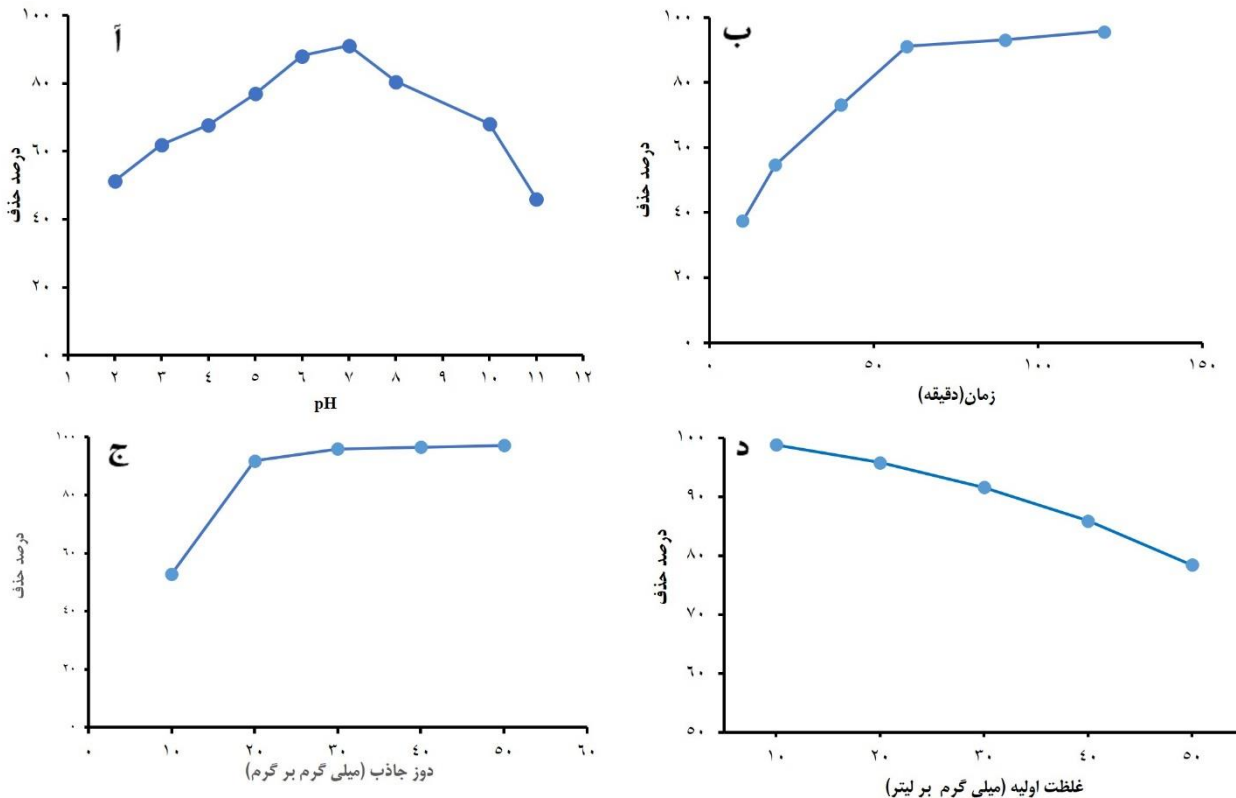
³ -X-Ray Diffraction

⁴ -Brunauer Emmett Teller

۳-۲- حذف فسفات با استفاده از نانو کامپوزیت: آب

۳-۲-۱- بررسی تاثیر pH محلول

شکل ۵ (ا) تأثیر pH در بازه ۲ تا ۱۱ را بر حذف یون فسفات با غلظت اولیه ۲۰ mg/L توسط نانو کامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی طی مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، تغییرات pH نقش مهمی در کارایی جذب دارد و شرایط بهینه در pH برابر با ۷ حاصل شده است. به طوری که در این شرایط، ظرفیت جذب فسفات به حداکثر مقدار ۱۸۲,۳۱ mg/g و در صد حذف به ۹۱,۱۵٪ رسید. با افزایش pH به سمت ناحیه قلیایی، کارایی جذب به طور قابل توجهی کاهش یافت و در pH برابر با ۱۱، کمترین میزان جذب مشاهده شد.



شکل ۵. تاثیر: الف) pH محلول اولیه، ب) زمان تماس، ج) دوز جاذب، د) غلظت اولیه فسفر بر کارایی جذب فسفات توسط نانو کامپوزیت.

۳-۲-۲- بررسی تاثیر زمان تماس

شکل ۶ (ب) تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف یون فسفات توسط نانو کامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. زمان تماس یکی از عوامل کلیدی در فرآیند جذب محسوب می‌شود. نتایج نشان دادند که با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه، راندمان حذف به طور چشمگیری افزایش یافته و به ۹۱٪ رسید. با این حال، پس از گذشت ۶۰ دقیقه، افزایش بیشتر زمان تماس تأثیر قابل توجهی بر کارایی جذب نداشت که این امر بیانگر رسیدن سیستم به تعادل بین جاذب و یون‌های فسفات است.

۳-۲-۳- بررسی تاثیر دوز جاذب

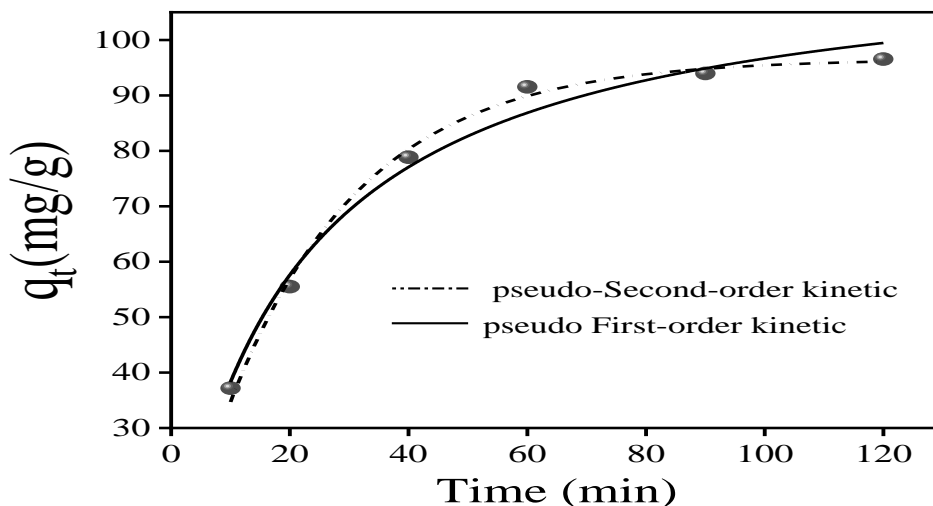
در این مطالعه، اثر دوز جاذب بر راندمان حذف یون فسفات مورد بررسی قرار گرفت. شرایط آزمایش به صورت ثابت شامل زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه فسفات ۲۰ mg/L و حجم نمونه ۱۰۰ میلی لیتر تنظیم شد. دوزهای مختلف جاذب در بازه ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ گرم انتخاب گردیدند. نتایج حاصل از شکل ۵ (ج) نشان دادند که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف فسفات به طور قابل توجهی افزایش یافت. به عنوان نمونه، در دوز ۰/۰۱ گرم، راندمان حذف حدود ۵۲,۸۰٪ بود که با افزایش دوز به ۰/۰۲ گرم، این مقدار به ۹۱ درصد رسید. در دوز ۰/۰۳ گرم، درصد حذف به ۹۵ درصد افزایش یافت و در دوز ۰/۰۴ گرم، مقدار حذف ۹۶,۵۵٪ گزارش شد. نهایتاً، در دوز ۰/۰۵ گرم، راندمان حذف به بیش از ۹۷ درصد رسید. با توجه به نتایج به دست آمده، دوز بهینه جاذب برابر با ۰/۰۳ گرم تعیین شد؛ چرا که در این مقدار، تعادل مناسبی میان کارایی جذب و مصرف ماده جاذب برقرار شده است. انتخاب این دوز بهینه می‌تواند نقش مؤثری در افزایش بهره‌وری فرآیند حذف فسفات ایفا کند.

۳-۲-۴- بررسی تاثیر غلظت آلاینده

مطالعه حاضر به بررسی تأثیر غلظت اولیه یون فسفات بر راندمان حذف آن توسط نانوکامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی اختصاص دارد. شرایط آزمایش شامل حجم نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتر، زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه، pH محلول برابر با ۷، دوز جاذب ۰٫۳ گرم و دمای محیط حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد بوده است. همانطور در شکل ۵ (د) نشان داده شده است غلظت‌های اولیه فسفات در بازه ۱۰ تا ۵۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه فسفات، درصد حذف کاهش یافت (از ۹۸٫۸۷٪ به ۷۸٫۴۸٪) که این کاهش به اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالاتر نسبت داده می‌شود. با این حال، ظرفیت جذب جاذب به‌طور قابل توجهی افزایش یافت و از ۶۵٫۹۱ به ۲۱۶٫۶۳ mg/g رسید. این پدیده نشان‌دهنده توانایی بالای نانوکامپوزیت در جذب یون‌های فسفات در غلظت‌های بالا و پتانسیل کاربرد آن در تصفیه پساب‌های غنی از فسفات است.

۳-۲-۵- بررسی مدل سینتیک جذب

نتایج حاصل از مدل‌سازی سینتیکی غیرخطی در شکل ۶ و جدول ۱ نشان داده شده است که فرآیند جذب یون فسفات توسط نانوکامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی به‌طور مؤثری از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. مقدار ضریب تعیین (R^2) برای این مدل برابر با ۰٫۹۹۴ بوده که بیانگر تطابق بسیار بالا با داده‌های تجربی است، در حالی که مدل شبه مرتبه اول دارای R^2 برابر با ۰٫۹۸۶ می‌باشد. همچنین، مقدار جذب در تعادل (q_e) در مدل شبه مرتبه دوم برابر با ۱۱۶٫۳۶ mg/g و ثابت سرعت جذب (k_2) برابر با ۴٫۲۱ g/mg·min است، که نسبت به مدل شبه مرتبه اول ($k_1 = 0.044 \text{ min}^{-1}$ و $q_e = 96.55 \text{ mg/g}$) عملکرد بهتری را نشان می‌دهد. این نتایج تأیید می‌کنند که مکانیزم جذب غالب در این فرآیند از نوع شیمیایی بوده و مدل شبه مرتبه دوم بهترین توصیف را از رفتار جذب ارائه می‌دهد.



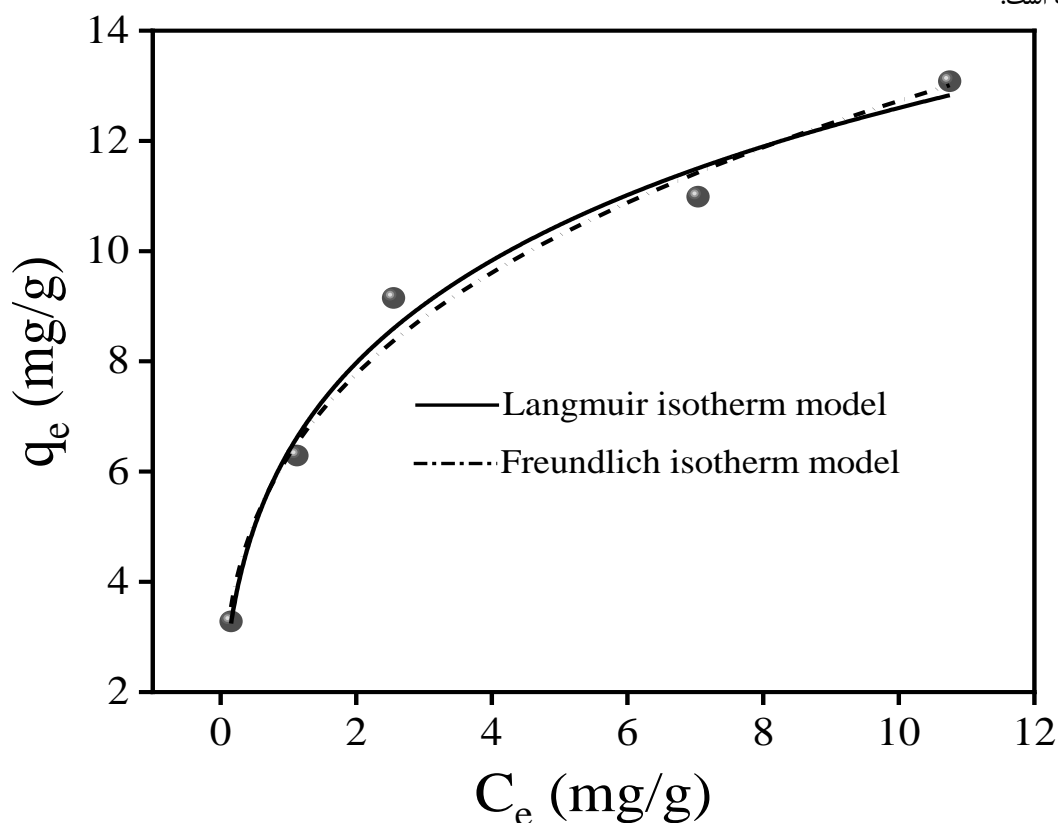
شکل ۶. برازش مدل‌های سینتیکی به داده‌های تجربی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب بر روی نانوکامپوزیت

model	parameter	Value
Pseudo-first-order	q_e (mg / g)	96.55
	k_1 (min^{-1})	0.044
	R^2	0.986
Pseudo-second-order	q_e (mg / g)	116.36
	$(k_2$ (g / mg · min))	4.21
	R^2	0.994

جدول ۱. مقادیر پارامترهای سینتیکی جذب فسفات بر روی نانوکامپوزیت زئولیت-نانولوله‌های کربنی

۳-۲-۶- بررسی ایزوترم های جذب

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم های جذب با استفاده از مدل های لانگمویر و فرندلیچ، که در شکل ۷ و جدول ۲ ارائه شده اند. نتایج حاصل نشان داد که مطالعه ایزوترم جذب نشان داد که داده های تجربی با هر دو مدل لانگمویر و فرندلیچ تطابق دارند، اما مدل لانگمویر تطابق بهتری را نشان می دهد. مقدار ضریب تعیین (R^2) برای مدل لانگمویر برابر با ۰٫۹۸۷ و برای مدل فرندلیچ برابر با ۰٫۹۷۴ بوده است. در مدل لانگمویر، ظرفیت جذب بیشینه (q_m) برابر با ۳۱ mg/g و ثابت تعادل جذب (K) برابر با ۰٫۲۵۸ بوده که بیانگر جذب تک لایه ای و یکنواخت فسفات بر سطح نانوکامپوزیت است. در مقابل، پارامترهای مدل فرندلیچ شامل ضریب جذب (k_f) برابر با ۹٫۲۸ و شدت جذب (n) برابر با ۰٫۳۰ هستند که نشان دهنده جذب چند لایه ای و ناهمگن می باشند. بر اساس مقادیر به دست آمده، مدل لانگمویر توصیف دقیق تری از رفتار جذب ارائه می دهد و تأیید می کند که سطح نانوکامپوزیت دارای مکان های جذب یکنواخت با ظرفیت مشخص برای یون های فسفات است.



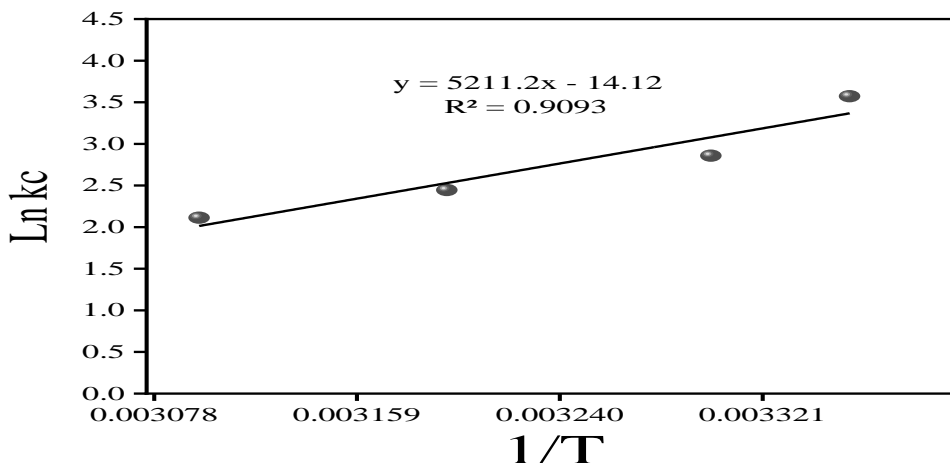
شکل ۷. برازش مدل های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ با داده های تجربی جذب فسفر بر روی نانوکامپوزیت

model	Parameter	Value
Langmuir	q_m	31.00
	K	0.258
	R^2	0.987
Freundlich	k_f	9.28
	n	0.30
	R^2	0.974

جدول ۲. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ برای جذب فسفر توسط نانوکامپوزیت ZnO/CNTs.

۳-۲-۷- بررسی مدل ترمودینامیکی جذب

مدل ترمودینامیکی جذب با استفاده از رابطه وانت هوف (Van't Hoff) بررسی شد. نمودار در برابر $1/T$ (شکل ۸) نشان‌دهنده یک رابطه خطی با ضریب تعیین $R^2 = 0.9093$ است که بیانگر اعتبار مدل در توصیف رفتار دمایی فرآیند جذب می‌باشد. شیب و عرض از مبدأ این خط به ترتیب برابر با 5211.2 و -14.12 بوده که برای محاسبه تغییرات آنتالپی و آنتروپی استاندارد به کار گرفته شدند. بر اساس جدول ۳ داده‌ها، مقدار تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°) برابر با مثبت 43.323 kJ/mol و تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS°) برابر با منفی $0.011739 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ محاسبه شد. مثبت بودن ΔH° نشان‌دهنده آن است که فرآیند جذب از نوع گرماگیر می‌باشد، در حالی که منفی بودن ΔS° بیانگر کاهش بی‌نظمی در سیستم طی فرآیند جذب است. مقادیر تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) در دماهای مختلف منفی بوده و بین منفی 8.85 kJ/mol تا 5.67 kJ/mol تغییر کرده‌اند، که نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب در محدوده دمایی مورد بررسی است. با افزایش دما، مقدار ΔG° کمتر منفی شده که نشان می‌دهد خودبه‌خودی بودن فرآیند در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد.



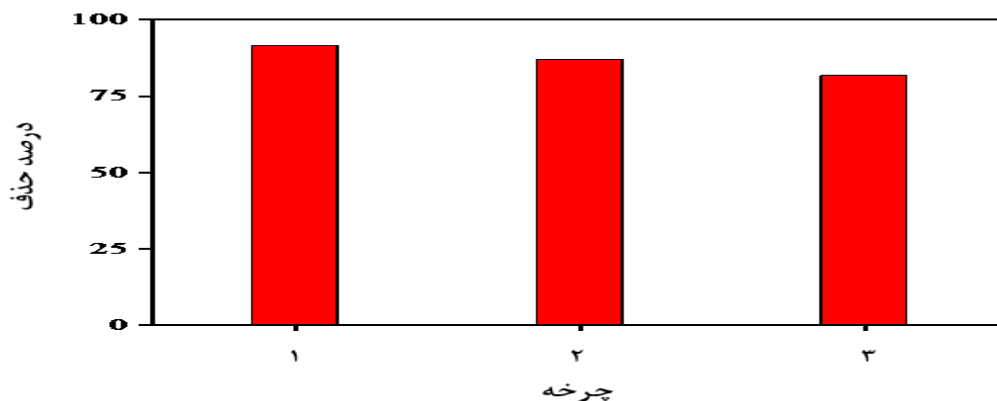
شکل ۸. رابطه خطی بین معکوس دما بر حسب کلونین $1/T$ و لگاریتم طبیعی ثابت تعادل $\ln kd$.

$T(k)^\circ$	$\ln kd$	$\Delta G^\circ(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(\text{kJmol}^{-1})$
288	3.572	-8.85	43.3259	-0.011739
298	2.858	-7.20		
308	2.445	-6.36		
318	2.113	-5.67		

جدول ۳. پارامترهای مدل دینامیکی مورد استفاده در فرآیند جذب فسفر توسط جاذب نانوکامپوزیت زئولیت/CNTs

۳-۲-۸- ارزیابی قابلیت استفاده مجدد نانو کامپوزیت

بر اساس شکل ۹، روند استفاده مجدد از نانوکامپوزیت در سه چرخه متوالی نشان می‌دهد که بازده حذف فسفر از حدود $91/62$ درصد در چرخه نخست به حدود $81/68$ درصد در چرخه سوم کاهش یافته است. این افت عملکرد را می‌توان به کاهش تدریجی تعداد و کیفیت سایت‌های فعال سطحی نسبت داد که در اثر ایجاد پیوندهای قوی با یون‌های فسفات یا مسدود شدن توسط رسوبات در هر چرخه به‌طور برگشتناپذیر غیرفعال می‌شوند. علاوه بر این، تماس مکرر با محیط آبی و انجام فرآیند شستشو، به‌ویژه با محلول اسید ۱ درصد، هرچند برای حذف باقیمانده فسفات مؤثر است، اما می‌تواند موجب انحلال جزئی ترکیبات اساس سطحی مانند اکسیدهای فلزی یا گروه‌های عاملی شود و در نتیجه بار سطحی و ظرفیت جذب را کاهش دهد. باقی‌ماندن مقادیر اندکی از فسفات یا سایر یون‌ها در حفرات ریز پس از شستشو نیز مانع دسترسی کامل به محل‌های فعال در چرخه‌های بعدی شده و این مجموعه عوامل به‌طور هم‌افزا کاهش مشاهده شده در راندمان را ایجاد می‌کند. در خصوص آزادسازی مجدد آلاینده‌ها، نتایج آزمایش‌ها طی فرآیند واجذب نشان داد که بازگشت قابل توجهی از یون‌های فسفات به محلول مشاهده نشده است. این موضوع به دلیل پیوندهای قوی بین یون‌های فسفات و سایت‌های فعال سطحی جاذب است که مانع از آزادسازی مجدد آلاینده‌ها در شرایط عملیاتی می‌شود. بنابراین، خطر رهائش مجدد آلاینده‌ها یا ذرات جاذب به محیط محلول در این فرآیند حداقل بوده و می‌توان عملکرد پایدار جاذب را در چرخه‌های متوالی تضمین نمود.



شکل ۹. مقایسه کارایی حذف فسفات در سه چرخه متوالی برای نانو کامپوزیت زئولیت/نانو لوله‌های کربنی

۴- بحث و نتیجه گیری:

یافته‌های این پژوهش نشان داد که نانو کامپوزیت زئولیت/نانو لوله‌های کربنی (CNTs) دارای ویژگی‌های برجسته‌ای برای حذف فسفات از محلول‌های آبی است. طیف‌سنجی FTIR بالاترین جذب مادون قرمز را در بیک دوم با عدد موجی 1643 cm^{-1} نشان داد. نتایج تحلیل‌های FESEM و XRD نیز تأیید کردند که نانو کامپوزیت دارای مورفولوژی مناسب و ساختار بلوری است. اندازه‌گیری سطح ویژه به وسیله BET سطح بالایی را همراه با تعداد زیادی حفره در محدوده مزوحفرات نشان داد. pH بهینه برای حذف فسفات برابر ۷ و زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه بود که منجر به کارایی حذف حدود ۹۱٪ شد. با افزایش غلظت اولیه فسفات از ۱۰ تا ۵۰ mg/L، درصد حذف کاهش یافت، در حالی که ظرفیت جذب افزایش پیدا کرد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم لانگمویر بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشتند و ضریب تعیین $R^2 = 0.987$ نشان داد که این مدل‌ها برای پیش‌بینی رفتار جذب مناسب هستند. همچنین، نانو کامپوزیت در دماهای مختلف عملکرد پایداری نشان داد و پس از سه مرحله بازیافت، همچنان توانایی جذب قابل توجهی داشت. نتایج تحقیق حاضر با تحقیقات پیشین مشابه است، به‌ویژه با مطالعه محرمی و همکاران (1403) که نشان دادند جاذب‌های معدنی اصلاح شده با کیتوزان ظرفیت بالایی در جذب فسفر دارند و نتایج مشابهی در تحقیق حاضر نیز به دست آمد. با این حال، تفاوت کلیدی تحقیق حاضر در ترکیب زئولیت با نانو لوله‌های کربنی باعث شده است سطح تماس جاذب با فسفات بیشتر شود و مسیرهای بیشتری برای جذب فسفات ایجاد شود. به همین دلیل کارایی حذف فسفات نسبت به جاذب‌های زئولیتی بالاتر رفته است. در حالی که در مطالعه آنها، اصلاح با کیتوزان باعث بهبود گروه‌های عاملی فعال شد، در این مطالعه، ساختار متخلخل نانو لوله‌ها نقش کلیدی در ارتقاء کارایی جذب ایفا می‌کند. همچنین، در تحقیق هاشمی و همکاران (1400)، کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده برای حذف فسفات و شوری از زهاب کشاورزی مورد بررسی قرار گرفت و در شرایط بهینه، درصد حذف فسفات ۳۹ درصد بود که نسبت به مطالعه حاضر که حذف ۹۱ درصد فسفات را نشان داد، تفاوت قابل توجهی دارد. این تفاوت می‌تواند به دلیل محدودیت‌های ساختاری زئولیت کلینوپتیلولیت در ایجاد سایت‌های فعال سطحی بیشتر و همچنین عدم استفاده از تقویت‌کننده‌هایی مانند CNT باشد که در تحقیق حاضر منجر به بهبود چشمگیر کارایی جذب شده است. در مطالعه صدیقی (1400)، اصلاح زئولیت طبیعی با محلول‌های اسیدی موجب حذف ۹۱ درصد فسفات در $\text{pH} = 4.5$ شد، که مشابه به نتایج تحقیق حاضر است. اما تفاوت مهم در این است که در تحقیق حاضر، حذف فسفات در pH خنثی 7 انجام شده که از نظر کاربرد صنعتی و زیست‌محیطی شرایط مطلوب‌تری را فراهم می‌کند. همچنین، وجود نانو لوله‌های کربنی موجب پایداری بیشتر جاذب در سیکل‌های بازیافت شده است. علاوه بر این، در تحقیق (Adil et al, 2023)، با استفاده از کامپوزیت‌های نانو لوله آهن-کربن (Fe-CNT) برای حذف فسفات، ظرفیت جذب ۱۱۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که مشابه نتایج تحقیق حاضر است. مطالعه Adil، هزینه ساخت بالا و مسائل زیست‌محیطی ناشی از ورود نانوذرات فلزی به محیط دارد که از محدودیت‌های این فناوری است؛ در حالی که نانو کامپوزیت زئولیت/CNT در تحقیق حاضر، با هزینه پایین‌تر و پایداری بالاتر در بازیافت، کاربرد صنعتی گسترده‌تری خواهد داشت. همچنین، تحقیق (Shang et al, 2021)، به بررسی هیبریدهای MOF/نانو لوله کربنی برای حذف فسفات پرداخته‌اند، نشان داد که این مواد برای حذف فسفات و آلایندگی‌های آلی بسیار مؤثر هستند. MOFها به دلیل ساختار متخلخل پیچیده، ظرفیت جذب بالایی دارند اما هزینه سنتز بالا و پایداری کم در محیط‌های آبی، چالش‌هایی ایجاد می‌کند؛ در مقابل، زئولیت/CNT در تحقیق حاضر با وجود سادگی فرآیند سنتز و هزینه کمتر، کارایی جذب قابل توجهی را ارائه کرده است که آن را برای

تصفیه‌های مقیاس بزرگ اقتصادی تر می‌سازد. مطالعات (Nakhlestani et al, 2024) به بررسی استفاده از کامپوزیت گرافن اکسید مغناطیسی پلیمره شده با ۵-آمینوسفالیک اسید برای حذف یون های فلزی $Pb(II)$ و $Cd(II)$ از محلول های آبی می‌پردازد. تطابق اصلی تحقیق حاضر با این مطالعه در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و گرمازا بودن فرآیند جذب است، اما تفاوت آن در نوع جاذب و نوع آلاینده هدف است که در تحقیق حاضر تمرکز بر حذف آنیون فسفات بوده و ساختار زئولیت/CNT به‌طور ویژه برای این هدف بهینه شده است. در مقایسه با برخی دیگر از مطالعات مانند آدینه اصل و همکاران (۱۴۰۲) که به کاربردهای نانوکامپوزیت های پلیمری هوشمند در حسگرهای زیستی و تصفیه پساب پرداخته‌اند، تحقیق حاضر بر حذف فسفات متمرکز است و از این نظر تفاوت های مشخصی دارد. نانوکامپوزیت های پلیمری هوشمند عمدتاً در کاربردهای شناسایی و پایش آلاینده ها مؤثرند، نانوکامپوزیت زئولیت/CNT در تحقیق حاضر به‌طور مستقیم بر فرایند حذف و بازیافت فسفر تمرکز داشته و بازدهی بالاتری در تصفیه های واقعی نشان داده است همچنین، در تحقیق جوانمیرپور شیرزادی و همکاران (۱۴۰۱) که چرخه حیات نانو جاذب های کربنی Fe_3O_4 را ارزیابی کردند، نشان داده شد که نانوصفات کربنی اثرات محیط زیستی کمتری دارند، اما تحقیق حاضر بیشتر به عملکرد جذب فسفات در نانوکامپوزیت های زئولیت/CNT پرداخته است. همچنین با مطالعه حبیب الهی و همکاران (۱۳۹۹) که حذف زیرکونیم با استفاده از نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-پلی آکریلونیتریل را بررسی کردند، تفاوت دارند، زیرا تحقیق حاضر به‌ویژه بر حذف فسفات از محلول های آبی تمرکز دارد. در نهایت مطالعه Jin و همکاران (۲۰۲۴)، بر لزوم استفاده از جاذب های مبتنی بر فلز برای بازیابی فسفر تأکید داشته است که مشابه با نتایج تحقیق حاضر در خصوص استفاده از جاذب های مؤثر برای حذف و بازیابی فسفر است. اما تفاوت مهم در تحقیق حاضر استفاده از ترکیب زئولیت به‌عنوان جاذب معدنی ارزان و پایدار در کنار نانولوله های کربنی است که نسبت به جاذب های فلزی، هزینه کمتر و پایداری محیطی بالاتری دارد. بنابراین، نانوکامپوزیت زئولیت/CNT با توجه به ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و هزینه ساخت پایین تر، نسبت به سایر جاذب های معدنی و نانوساختار های فلزی-آلی، مزایای قابل توجهی در حذف فسفات از محلول های آبی نشان می‌دهد و می‌تواند به‌عنوان یک فناوری اقتصادی و مؤثر در تصفیه خانه های آب مورد استفاده قرار گیرد. از نظر اقتصادی، استفاده از نانوکامپوزیت زئولیت/CNT به دلیل دسترسی گسترده و هزینه پایین مواد اولیه (زئولیت طبیعی) و میزان مصرف محدود نانولوله های کربنی، مزایای قابل توجهی در مقایسه با سایر جاذب های نانوساختاری مانند MOF ها و نانوذرات فلزی دارد. در حالی که جاذب های پیشرفته ای نظیر MOF ها، اکسید های فلزی و کامپوزیت های پیچیده پلیمر-فلز ظرفیت جذب بالایی ارائه می‌کنند، هزینه بالای سنتز و محدودیت های پایداری آنها در محیط های آبی مانعی برای کاربرد صنعتی آنها در مقیاس بزرگ است. بر خلاف این جاذب ها، نانوکامپوزیت زئولیت/CNT به دلیل فرآیند ساده سنتز، قابلیت تولید در حجم بالا و بازیافت پذیری در چندین چرخه جذب-واحد، هزینه های عملیاتی تصفیه را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد. به‌ویژه در مقایسه با جاذب های فلزی که ریسک آلودگی های ثانویه و هزینه های دفع پسماند بالایی دارند، نانوکامپوزیت زئولیت/CNT به‌عنوان گزینه ای اقتصادی تر و دوستدار محیط زیست مطرح می‌شود. این ویژگی ها موجب می‌شود که نانوکامپوزیت معرفی شده در این تحقیق، پتانسیل بالایی برای کاربرد در تصفیه خانه های صنعتی و پروژه های بزرگ تصفیه آب و پساب داشته باشد. از جمله نقاط قوت این تحقیق می‌توان به فرآیند سنتز ساده، استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت و پایداری بالای نانوکامپوزیت در سیکل های جذب-واحد اشاره نمود. با این حال، عدم بررسی عملکرد جذب در پساب های واقعی که حاوی ترکیبات و آلودگی های مختلف هستند و نبود آنالیزهای ساختاری پس از فرآیند بازیافت، از محدودیت های این مطالعه محسوب می‌شود. برای تحقیقات آینده پیشنهاد می‌شود: ۱- عملکرد این نانوکامپوزیت در مقیاس های نیمه صنعتی و صنعتی مورد ارزیابی قرار گیرد. ۲- تأثیر شرایط واقعی پساب ها (مانند حضور یون های مزاحم یا ترکیبات آلی) بر عملکرد جذب بررسی شود. ۳- توسعه ای نانوکامپوزیت های مشابه با افزایش قابلیت های بازیافت و کاهش اثرات زیست محیطی در فرآیند تولید، مد نظر قرار گیرد. در مجموع، این مطالعه نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت زئولیت/CNT می‌تواند به‌عنوان یک جاذب کارآمد و مقرون به صرفه برای حذف آلاینده های فسفات در تصفیه خانه های آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد و گامی مؤثر در جهت کاهش آلودگی های زیست محیطی و بهبود کیفیت منابع آبی باشد.

۵- نتیجه گیری:

نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر به‌طور کلی نشان دهنده کارایی بالای نانوکامپوزیت زئولیت/نانولوله های کربنی CNT در حذف یون های فسفات از محلول های آبی می‌باشد. این نانوکامپوزیت در شرایط بهینه ($pH=7$ و زمان تماس ۶۰ دقیقه)، ظرفیت جذب نهایی برابر با ۲۱۶/۶۱ میلی گرم بر گرم از خود نشان داده است. همچنین، در مواجهه با افزایش غلظت اولیه فسفات در بازه ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب آن از ۶۵/۹۲ به ۲۱۶/۶۱ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است که نشان دهنده توانایی بالا در سازگاری با بار

آلودگی‌های مختلف می‌باشد. آنالیزهای XRD و FTIR، به همراه تحلیل داده‌ها با مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم و ایزوترم لانگمویر، سطح ویژه‌ی بالا، ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی فعال، از جمله عواملی هستند که نقش تعیین‌کننده‌ای در افزایش ظرفیت جذب فسفات این نانوکامپوزیت ایفا می‌کنند. بررسی رفتار بازیافتی جاذب در سه چرخه‌ی متوالی نشان داد که این نانوکامپوزیت از پایداری ساختاری و مکانیکی مناسبی برخوردار است و کاهش کارایی آن در طول سیکل‌های بازیافت بسیار ناچیز بوده است؛ ویژگی‌های که آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای صنعتی و محیط‌زیستی تبدیل می‌کند. همچنین، طی چرخه‌های بازیافت، خطر رهایش مجدد آلاینده‌ها و آزاد سازی ذرات جاذب به محیط محلول مشاهده نشد، که نشان‌دهنده‌ی پایداری شیمیایی و مکانیکی این نانوکامپوزیت در فرآیندهای عملیاتی می‌باشد. کاربردهای عملی این نانوکامپوزیت می‌تواند شامل استفاده در سیستم‌های تصفیه‌ی آب شهری و صنعتی، تصفیه‌ی پساب‌های حاوی فسفات ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی و همچنین در واحدهای پیش‌تصفیه‌ی آب در مقیاس‌های بزرگ باشد. برای ارتقای بیشتر کارایی و توسعه‌ی کاربردهای صنعتی، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده بازیافت جاذب در تعداد سیکل‌های بیشتر و شرایط عملی متنوع (مانند پساب‌های واقعی شهری و کشاورزی) بررسی شود. همچنین، اثر یون‌های مزاحم و آلاینده‌های هم‌زمان بر ظرفیت جذب، به همراه آزمون‌های مقیاس نیمه‌صنعتی (پایلوت)، می‌تواند دیدگاه دقیق‌تری نسبت به عملکرد نانوکامپوزیت در شرایط واقعی فراهم کند. اصلاح سطحی یا ترکیب این نانوکامپوزیت با مواد دیگر نیز می‌تواند به بهبود پایداری و ظرفیت جذب آن در فرآیندهای طولانی‌مدت کمک نماید.

منابع:

- Adil, S., & Kim, J.-O. (2023). The effectiveness and adsorption mechanism of iron-carbon nanotube composites for removing phosphate from aqueous environments. *Chemosphere*, 313, 137503.
- Guo, J., Jin, X., Hossain, M. F., Lu, J., Lu, Q., Zhou, Y., & Zhou, Y. (2024). Recent advances in the removal and recovery of phosphorus from aqueous solution by metal-based adsorbents. *Resources, Conservation and Recycling*, 204.
- Jagadeesan, A. K., Thangavelu, K., & Dhananjeyan, V. (2020). Carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications. In *Carbon Nanotubes* (pp. 1–20).
- Jain, A., Kumari, S., Agarwal, S., & Khan, S. (2021). Water purification via novel nano-adsorbents and their regeneration strategies. *Process Safety and Environmental Protection*, 152(3)
- Kumari, S., Dong, Y., & Safferman, S. I. (2025). Phosphorus adsorption and recovery from waste stream using biochar: Review of mechanisms, modifications, and agricultural applications. *Applied Water Science*, 15, 162
- McKay, G., Almanassra, I. W., Kochkodan, V., Atieh, M. A., & Al-Ansari, T. (2021). Review of phosphate removal from water by carbonaceous sorbents. *Journal of Environmental Management*, 287.
- Miao, J., Lang, Z., Xue, T., Li, Y., Li, Y., Cheng, J., Zhang, H., & Tang, Z. (2020). Revival of zeolite-templated nanocarbon materials: Recent advances in energy storage and conversion. *Advanced Science*, 7 (20), 2001135.
- Nakhlestani, N., Taghavi, L., Dehghani, M., & Panahi, H. A. (2024). Efficient removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions using a 5-aminoisophthalic acid polymerized magnetic graphene oxide composite. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.(IJCCE) Research Article Vol, volume43, Issue7*
- Owenby, M., Desrosiers, D.-A., & Vaneckhaute, C. (2021). Phosphorus removal and recovery from wastewater via hybrid ion exchange nanotechnology: A study on sustainable regeneration chemistries. *npj Clean Water*, 4, 6.
- Ren, Y., Wentian, Z., Duan, X., & Goswami, N. (2022). Recent advances in electrochemical removal and recovery of phosphorus from water: A review. *Environmental Functional Materials*, 1 (1).
- Shang, Y., Wang, Y., Qi, Z., & Gao, Z. (2021). Proportional modulation of zinc-based MOF/carbon nanotube hybrids for simultaneous removal of phosphate and emerging organic contaminants with high efficiency. *Chemical Engineering Journal*, 417.
- Sodha, V., Gaur, R., Bandyopadhyay, R., & Shahabuddin, S. (2022). Comprehensive review on zeolite-based nanocomposites for treatment of effluents from wastewater. *Nanomaterials*, 12 (18).
- Usman, M. O., Aturagaba, G., Ntale, M., & Nyakairu, G. W. (2022). A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. *Water Sci Technol*, Volume 86, Issue 12.
- Wang, B., Hu, X., Zhou, D., Zhang, H., Chen, R., Guo, W., Wang, H., Zhang, W., Hong, Z., & Lyu, D. (2021). Highly selective and sustainable clean-up of phosphate from aqueous phase by eco-

friendly lanthanum cross-linked polyvinyl alcohol/alginate/palygorskite composite hydrogel beads. Journal of Cleaner Production, 298, 126878

- آدینه اصل ، آ . غفاری ، ف . فلاحی سامبران ، م . (۱۴۰۲) . مروری بر نانوکامپوزیت های پلیمری هوشمند و کاربردهای آنها ، کاربرد شیمی در محیط زیست ، سال چهاردهم ، شماره ۵۴ ، صفحات ۳۷-۵۵
- جمعیتی ، م . (۱۴۰۲) . مروری بر نانو لوله های کربنی و روش ساخت آنها ، کاربرد شیمی در محیط زیست ، دوره ۱۴ ، شماره ۵۵ ، صفحه ۵۹-۶۵
- جبرایی شراهی ، ف . شهبازی ، ا . بهرامی ، ز . (۱۳۹۵) . سنتز جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی و حذف یون $Pb(II)$ از پساب: اپتیم سازی و مدل سازی فرآیند جذب ، پژوهشی شیمی کاربردی ، دوره ۱۱ ، شماره ۴۰
- حبیب الهی ، س . ایروانی ، م . زارعان ، ع . (۱۳۹۹) . سنتز نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت- پلی آکریلونیتریل به منظور حذف زیرکونیم از محلول های آبی: بررسی و ارزیابی عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب ، پارامترهای سینتیکی ، ترمودینامیکی و ایزوترم های جذبی ، علوم و فنون هسته ای ، دوره ۴۱ ، شماره ۱
- حجتی زاده ، م . غمامی ، ش . گنجی دوست ، ح . فرساد ، ف . (۱۳۹۹) . مروری بر انواع جاذب در تصفیه آب و پساب ، مطالعات علوم محیط زیست ، دوره پنجم ، شماره چهارم
- حسن آقائی ، آ . عباسلو ، ح . بختیاری ، س . (۱۳۹۹) . سنتز سبز نانو کامپوزیت منگنز/سپیولیت و کارایی آن در حذف نیکل از محلول های آبی ، مطالعات علوم محیط زیست ، دوره پنجم ، شماره سوم ، صفحه ۲۸۲۳-۲۸۲۹
- رضوی مهر ، م . فکری ، م . محمدی شاد ، ف . (۱۴۰۰) . سنتز نانو کامپوزیت کربن فعال/اکسید روی از ضایعات گیاه کلزا به روش شیمی سبز ، بررسی عملکرد آن در حذف رنگدانه متیلن بلو و بهینه سازی پارامترهای موثر به کمک طراحی آزمایش ، سلامت و محیط زیست ، دوره ۱۴ ، شماره ۲
- صدیقی ، م . (۱۴۰۰) . پارامترهای موثر در حذف آلاینده های فسفات و آهن توسط ژئولیت طبیعی اصلاح شده؛ مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی ، علوم و مهندسی جداسازی ، دوره: ۱۳ ، شماره ۲
- عسکری ، ف . رضانی ، ا . رسولی گرمارودی ، ا . جعفری پطروودی ، س . محمد کاظمی ، ف . حسین زاده ، ج . (۱۴۰۱) . ساخت کامپوزیت هیدروژل بر پایه کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده حرارتی و نانوزئولیت ، دوره ۱۳ ، شماره ۴
- قرقچیان ، ا . محمدی منش ، ح . فانی ، س . حکیمی ، م . (۱۴۰۱) . جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب ژئولیت کلینوپتیلولیت ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ، دوره ۴۱ ، شماره ۴
- کرمی ، م . کلایی ، م . (۱۴۰۰) . بررسی اثر نانو لوله های کربنی بر مدل سازی سینتیک پخت رزین اپوکسی ، علوم و مهندسی ، دوره: ۶ ، شماره: ۳
- محرمی ، س . (۱۴۰۳) . اثر pH و قدرت یونی بر کارایی حذف فسفر از محلول های آبی توسط جاذب های معدنی اصلاح شده ، محیط زیست و مهندسی آب ، دوره ، ۱۰ ، شماره ۱
- مهدوی ، ش . (۱۳۹۴) . حذف فسفات از محلول های آبی با استفاده از نانوجاذب های اکسیدی ساده و اصلاح شده (ZnO ، MgO و TiO_2) ، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه ملایر ، دولتی - وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری .
- نوری سپهر ، م . دهقانی فرد ، ع . کاکاوندی ، ب . (۱۳۹۹) . بررسی کارایی کیتوزان نانومغناطیسی شده در حذف نیترات و فسفات از محلول های آبی ، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی بهداشت محیط ، دوره: ۷ ، شماره: ۴
- نیکزاد ، ع . عوض پور ، ا . رضایی ، ق . ۱۳۹۷ . دستگاه اندازه گیری تخلخل و سطح ویژه (BET) اساس کار ، مکانیسم ، عمل کرد و تحلیل داده ها ، فصلنامه رویکردهای نوین در آزمایشگاه های علمی ایران ، دوره: ۲ ، شماره: ۳
- هاشمی ، م . ناصری ، ع . گلابی ، م . هوشمند ، ع . (۱۴۰۰) . بررسی کارایی استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در حذف نیترات ، فسفات و شوری از زهاب کشاورزی ، علوم و مهندسی آبیاری ، دوره ۴۵ ، شماره ۱
- الهامی ، ش . سقا کهواز ، م . رهبرن . (۱۳۹۹) . حذف فسفات از آب و پساب با استفاده از پودر اسکلت داخلی سپیا (ماهی مرکب) به عنوان یک جاذب طبیعی ، آب و فاضلاب ، دوره ۳۱ ، شماره ۵