

بررسی تأثیر عوامل متفاوت فیزیکی - شیمیایی بر مکانیسم جذب بلور ویوله با استفاده از نانولوله‌های کربنی گرافن اکسید و امکان بازیافت مجدد آن‌ها

فؤاد مصطفی‌نژاد^۱، نوشین سجادی^{۲*}، رضا مرنندی^۳، مژگان زعیمدار^۴، بهروز مجیدی^۵

۱- دانشجوی دکتری، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳- دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۴- استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۵- دکتری، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور مرکز سقز، سقز، ایران

چکیده: در این پژوهش، از نانوساختارهای کربنی به‌عنوان جاذب استفاده شده است. به این منظور گرافن اکسید به روش هامر ساخته شد، و اکسیداسیون گرافیت و لایه‌لایه شدن آن به‌وسیله پرمنگنات پتاسیم در حضور اسیدسولفوریک (همراه با تری متوکسی سیلان) اصلاح شد. همچنین، نانولوله‌های کربنی چندجداره با گروه‌های کربوکسیلی با حضور اسیدکلروسولفونیک و پیریدین در حمام یخ مخلوط شده و عامل‌دار شدند. سپس، با استفاده از آنالیزهای FT-IR و SEM شناسایی شده و برای حذف ماده رنگی بلور ویوله از محلول آبی، مورد بررسی قرار گرفت. سپس، تأثیر پارامترهای pH، مقدار اولیه جاذب و غلظت اولیه آنالیت در فرایند جذب بررسی شد. داده‌های به دست آمده با مدل‌های متفاوت سینتیکی و هم‌دماهای متفاوت تطبیق داده شده و در هر مورد، پارامترهای معادله مربوطه گزارش شد. همچنین، قدرت بازیافت جاذب سنتز شده و قابلیت استفاده‌ی دوباره از آن نیز بررسی شد. نتیجه‌ها بیانگر آن است که، جاذب نانولوله کربنی اصلاح شده با اسیدسولفونیک دارای کارایی بهتری نسبت به جاذب گرافن اکسید اصلاح شده با اسیدسولفونیک است.

واژگان کلیدی: گرافن اکسید، نانولوله کربنی چندجداره، جذب سطحی، بلور ویوله، حذف رنگ.

* n_sajjadi@iautnb.ac.ir

۱- مقدمه

توجه به مسأله ایجاد و توسعه بهداشت عمومی و نگرانی‌های محیط‌زیستی موجب شده است تا آب‌های آلوده‌شده توسط مرکزهای صنعتی، به‌صورت تصفیه‌شده و پاک به چرخه طبیعت بازگردند. در همین راستا، روش‌های پیشرفته‌تر، مؤثرتر و اقتصادی‌تری برای گندزدایی و پاک‌سازی آب‌های آلوده‌شده از منبع آلودگی‌شان که نتوانند محیط‌زیست و سلامت بشر را به مخاطره بیندازند، موردنظر است [۱].

امروزه، به‌دلیل توسعه صنایع متفاوت، حجم پساب‌های صنعتی افزایش چشم‌گیری یافته است و نیاز به تصفیه این پساب‌ها بیش‌ازپیش احساس می‌شود. این پساب‌ها شامل مواد متنوعی همچون نمک‌ها، روغن‌ها، فلزها و آلاینده‌های آلی هستند [۲]. در اکثر فرایندهای موجود در صنایع متفاوت، آب به‌عنوان حلال و یا محیط واکنش شیمیایی در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، طی دو دهه گذشته، تلاش‌های فراوانی برای کاهش دادن آلاینده‌ها از پساب‌ها صورت گرفته است [۳]. پساب خروجی از کارخانه‌های صنعتی همچون کاغذ، رنگ، مواد شیمیایی، پتروشیمی‌ها و غیره شامل

آلاینده‌های آلی خطرناک و مقاومی هستند که می‌توانند برای محیط‌زیست مشکلاتی جدی به‌وجود آورند. به‌منظور برآورده ساختن قانون‌های جدی و الزام‌آور مربوط به کیفیت مطلوب آب برای تخلیه به محیط‌زیست یا استفاده مجدد آب در فرایندها، این آلاینده‌ها بایستی از پساب‌ها جدا شوند [۴]. به دنبال افزایش نگرانی‌ها در مورد آلاینده‌های آلی مقاوم در پساب‌ها، کنترل کیفیت آب و قانون‌های مربوط به آلاینده‌های خطرناک در بسیاری از کشورها سخت‌گیرانه‌تر شده‌اند [۵]. از رایج‌ترین آلاینده‌های شیمیایی آلی موجود در پساب‌ها می‌توان به رنگ‌های آلی اشاره کرد. رنگ‌های آلی منجر به آلودگی آب‌ها و پدید آمدن اثرهای نامطلوب در آن‌ها می‌شوند [۶]. یکی از مشکلات عمده آب‌های حاوی این‌گونه رنگ‌ها، کاهش انتقال نور خورشید از آن است که روی پدیده فتوسنتز اثرگذار است و اکوسیستم‌های وابسته به آب را با مشکل مواجه می‌کند. همچنین، بسیاری از رنگ‌های شیمیایی سمی و سرطان‌زا و مضر برای سلامت انسان‌ها و موجودات زنده دیگر هستند [۷]. براساس گزارش‌های ثبت‌شده، بیش از ۱۰۰۰۰۰ گونه از رنگ‌های صنعتی-تجاری وجود دارد [۸]. ساختار رنگ‌های ذکرشده دارای ترکیب‌ها و حلقه‌های بنزن و آریل هستند که تجمع این مواد رنگی خطرناک در بدن موجودات زنده برای مدت طولانی می‌تواند باعث ایجاد اختلال در تعادل اکوسیستم شود، و نیز می‌تواند منجر به ایجاد پدیده نابرابری و اختلال‌های عصبی شود [۹]. از این‌رو، حذف و جداسازی این‌گونه رنگ‌ها از آب‌های محیطی در سال‌های اخیر موردتوجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. تا به امروز، فناوری‌های متفاوتی مانند ته‌نشین‌سازی، فیلتراسیون، کلوخه‌شدن، اکسیدشده، جذب، تبادل یونی و نیز اعمال روش‌های بیولوژیکی و یا بیوشیمیایی، به‌منظور حذف رنگ‌های آلی از پساب‌های صنعتی مورداستفاده قرار داده‌شده‌اند. در میان این روش‌ها، روش جذب به‌دلیل هزینه کم، بازدهی بالاتر، سادگی اجرایی، مناسب بودن آن برای زدودن مواد سمی و عدم تولید فرآورده‌های جانبی نامطلوب، یکی از کاراترین روش‌ها برای حذف این‌گونه رنگ‌ها است [۶ و ۷]. گرچه تاکنون نتیجه‌های رضایت‌بخشی از جاذب‌های گوناگون این‌گونه از آلاینده‌ها به‌دست آمده، ولی همچنان نیاز به جاذب‌هایی کم‌هزینه‌تر و با ظرفیت جذب بالا که فرایند تولید آن‌ها با محیط‌زیست هم‌سازگار باشد، احساس می‌شود [۱۰].

گرافن با ضخامتی در حد اتم و نیز ساختار دو بُعدی آن موجب می‌شود که سطح تماس ویژه بالایی (۲۶۳۰ مترمربع بر گرم) داشته باشد و این برای تجمع بسیاری از مواد مانند بسیاری از فلزهای سنگین، مولکول‌های زیستی، مولکول‌های فلئورسنت، داروهای شیمیایی و غیره مناسب است و نیز ماده مناسبی برای تصفیه پساب‌ها و فرایند جذب است [۱۱]. با این‌وجود، انحلال‌پذیری ضعیف نانوصفحات گرافن در آب که به‌دلیل کمبود گروه‌های قطبی در ساختار مولکولی آن است، می‌تواند در زمان‌هایی که جذب مولکول‌های قطبی مدنظر است، به یک ضعف تبدیل شود [۷]. نانوذرات گرافن تمایل به تجمع و به هم پیوستن دارند که این امر باعث کاهش شدید سطح مقطع و ظرفیت جذب آن می‌شود. همچنین، گرافن یک ماده بسیار سبک است و بازیابی آن از یک سوسپانسیون به‌طور معمول دشوار است. بنا به این دلیل‌ها، گرافن‌اکسید (GO) موردتوجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است [۱۲]. گرافن‌اکسید، که مشتقی از گرافن است، دارای تعداد زیادی گروه‌های اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی است و قابلیت انحلال‌پذیری و پراکنش بیشتری نسبت به گرافن در آب دارد. این گروه‌های اکسیژن‌دار همچنین این موقعیت را برای نانوذرات گرافن‌اکسید فراهم می‌کنند که از راه پیوندهای کووالانسی یا غیرکووالانسی با مواد دیگر عامل‌دار شود [۶ و ۱۳]. به‌همین منظور گرافن‌اکسید می‌تواند برای کاربردهای متفاوتی مانند توزیع دارو، حس‌گرهای زیستی، رساناهای شفاف، جاذب و غیره مورداستفاده قرار گیرد [۱۳].

دلیل عمده‌ی استفاده از نانولوله‌های کربنی، اندازه کوچک، چگالی کم، سختی بالا، استحکام بالا و ویژگی‌های عالی الکتریکی آن‌هاست. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی باعث گسترش کاربردهای نانولوله‌ها در زمینه‌های متفاوت و بهبود ویژگی‌های آن‌ها می‌شود [۶ و ۷]. در کاربرد آن به‌عنوان جاذب، عامل‌دار کردن باعث افزایش کارایی آن و انتخابی عمل کردن آن‌ها می‌شود [۱۰]. هدف از این پژوهش، اصلاح ساختارهای کربنی مانند گرافن‌اکسید و نانولوله کربنی چندجداره و بررسی کاربرد آن‌ها به‌عنوان جاذب در تصفیه پساب‌ها از راه جذب آلاینده‌های آلی است. آلاینده موردنظر ما در این پروژه، رنگ بلور و بوله بوده و فرایند جذب به‌صورت جذب ناپیوسته (Batch) مورد مطالعه قرار گرفته است. به‌صورتی که پس از تماس جاذب با محلول با غلظت معلوم آلاینده به مدت زمان

ویوله بسیارخالص و گاز نیتروژن گرید (پایه) ۴ استفاده شد. نانولوله‌های کربنی چند جداره از شرکتی از ایالات متحده آمریکا به نام Nanostructured & Amorphous Material خریداری شد. برای بررسی‌های مربوط به FT-IR از دستگاه و ابزارآلات Vector Bruker-22 استفاده شد.

۲-۲-۲- سنتز و اصلاح جاذب‌ها

۲-۲-۲-۱- سنتز و اصلاح گرافن اکسید با اسیدسولفونیک

روش‌های متفاوتی برای سنتز گرافن اکسید ارایه شده که اساس همه آن‌ها، اکسید کردن گرافیت و تبدیل آن به گرافیت اکسید و سپس ورقه کردن آن و تولید گرافن اکسید مورد استفاده است. یکی از روش‌هایی که امروزه بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است، روش هامر است. پس از هامر نیز پژوهشگران دیگری این روش را توسعه و بهبود دادند؛ اما اساس همه آن‌ها اکسیدشدن و لایه شدن گرافیت توسط پرمنگنات پتاسیم در حضور اسیدسولفوریک است [۸۵]. اگرچه پس از هامر پژوهشگران دیگری این روش را توسعه و بهبود دادند، اما اساس همه آن‌ها اکسیدشدن و لایه شدن گرافیت توسط پتاسیم پرمنگنات در حضور اسیدسولفوریک است. برای سنتز گرافن اکسید (GO)، روش هامر بهبودیافته به کار گرفته شد [۹۰]. نخست در یک ظرف واکنش ۵۰۰ میلی لیتری، ۳ گرم از پودر گرافیت، ۱۸ میلی لیتر از اسیدنیتریک و ۴۶ میلی لیتر از اسیدسولفوریک مخلوط شده و در گستره دمایی صفر تا پنج درجه سانتی گراد (حمام در آب یخ) به مدت ۱۵ دقیقه به شدت به هم زده شد. سپس ۶ گرم از پرمنگنات پتاسیم در عرض ۱۵ دقیقه به آرامی به مخلوط به دست آمده اضافه شد و به حالت سوسپانسیون به طور مداوم به مدت ۲ ساعت در حمام آب یخ به هم زده شد و دما در گستره ۱۰ تا ۱۵ سانتی گراد حفظ شد. پس از آن سوسپانسیون به طور مداوم در ۳۵ درجه سانتی گراد برای نیم ساعت به هم زده شد و ۱۳۸ میلی لیتر آب مقطر در عرض ۱۰ دقیقه به آرامی به آن افزوده شد و در محدوده ۹۵ تا ۹۸ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه نگاه داشته شد. بلافاصله، سیستم با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر گرم (۴۰ درجه سانتی گراد) رقیق شده و با افزودن ۱۸ میلی لیتر H_2O_2 (۳۰٪) به منظور کاهش پرمنگنات باقی مانده به محلول یون‌های منگنز واکنش به اتمام رسید. در نهایت، برای به دست آوردن

کافی، جاذب به روش سانتریفیوژ از محلول خارج شده و غلظت تعادلی رنگ در محلول توسط دستگاه طیف‌سنجی اندازه‌گیری می‌شود تا مقدار جذب مشخص شود.

مدل‌های جذب هم‌دما که در این رابطه در نظر گرفته می‌شوند به دو گروه دو پارامتری (گروه اول) و سه پارامتری دسته‌بندی شده که مدل هم‌دمای جذبی لانگمویر از گروه اول، در اساس برای توصیف جذب فاز گاز در کربن فعال معرفی شده است که برای تعیین عملکرد جاذب‌های متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، مدل هم‌دمای فروندلیچ که به عنوان نخستین معادله‌ای شناخته شده است که جذب غیر ایده‌آل و برگشت پذیر را بیان می‌کند و محدود به شکل تک لایه‌ای نیست. در کل، این مدل تجربی را می‌شود به جذب چند لایه‌ای با توزیع غیریکنواخت جذب گرما و کشش در سرتاسر سطوح ناهمگن به کار برد. در نهایت، مدل هم‌دمای تمکین را که به عنوان نخستین مدلی است که جذب هیدروژن روی الکترودهای پلاتین را در محلول‌های اسیدی شرح می‌دهد، می‌شناسیم. در این مدل، واکنش شامل یک عامل است که باعث انجام واکنش بین جاذب و ماده جذب شده و مدل آن را شرح می‌دهد. چنانچه مقدارهای بسیار کم‌وزیادی غلظت را نادیده بگیریم، با این مدل فرض می‌شود که فرایند جذب (که تابعی از دما است) به صورت لگاریتمی با هم‌پوشانی به صورت خطی دچار کاهش می‌شود. در معادله به کار رفته در اساس مشتق آن به وسیله یک توزیع یکنواخت از انرژی‌های پیوندی نمایان می‌شود. معادله تمکین برای پیش‌بینی تعادل فاز گاز بسیار مناسب است. در ضمن، سامانه‌های جذب سطحی کمپلکس معکوس که شامل هم‌دمای جذبی در فاز مایع هستند عموماً برای استفاده مناسب نیستند [۱۴ و ۱۵].

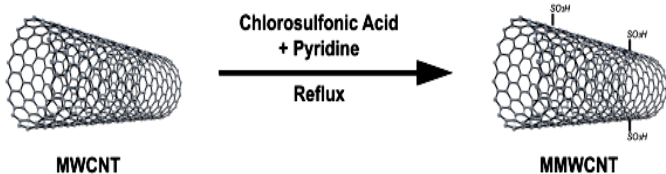
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد آزمایشگاهی مورد استفاده

در این پژوهش از مواد آزمایشگاهی شرکت مرک شامل پودر گرافیت (۹۹ درصد)، پرمنگنات پتاسیم (۹۹ درصد)، اسیدسولفوریک (۹۸ درصد)، اسیدفسفریک (۸۵ درصد)، آب اکسیژنه (۳۰ درصد)، اتانول (۹۶ درصد)، ۳-مرکاپتو پروپیل تری اتوکسی سیلان (۹۵ درصد)، آمونیاک (۲۵ درصد)، سدیم هیدروکسید (۹۸ درصد)، اسید هیدروکلریک (۳۷ درصد) و بلور

شدن کلاهک‌های لوله می‌شود. افزون بر این، سوراخ‌ها در طرف‌های جانبی شکل گرفته و پس از آن فرایند اِچینگ (H کردن) اکسیداسیونی در امتداد دیواره‌ها با آزادسازی دی‌اکسیدکربن همراه بود. این شرایط به صورت ضعیف انجام شده تا تخریب کردن لوله‌ها را به حداقل رساند و این در حالی بود که اصلاح شیمیایی بیشتر به باز شدن کلاهک‌های لوله و تشکیل گروه‌های عاملی در نقاط نقص اطراف دیواره لوله‌ها محدود شد. فرآورده‌های نهایی قطعه‌هایی از نانولوله‌ای بودند که انتها و دیواره‌های جانبی آن‌ها با گروه‌های حاوی اکسیژن متفاوت (به‌طورعمده گروه‌های کربوکسیل) آغشته و ترکیب شدند. افزون بر این، درصد گروه‌های کربوکسیلی روی سطح اکسیدشده MWCNT در بهترین حالت از ۴ درصد تجاوز نمی‌کند، که با درصد نقص‌های ساختاری MWCNT مطابقت دارد.

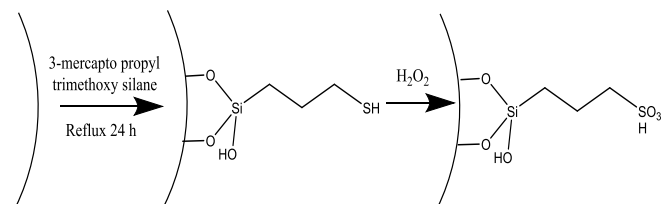
پس از آن اسیدنیتریک غلیظ برای کربوکسیلاسیون نانولوله‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، برای عامل‌دار کردن MMWCNT اسیدکلروسولفونیک با پیریدین در حمام یخ استفاده شد (شکل ۲).



شکل ۲: اصلاح نانولوله کربنی با اسیدسولفونیک

گرافن اکسید، سوسپانسیون به دست آمده سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شسته شد و در آن خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. پس از انجام عمل سنتز، اصلاح گرافن اکسید با (۳- مرکاپتو پرویل) تری اتوکسی سیلان به صورت زیر انجام شد (شکل ۱):

مقدار ۱ گرم از گرافن اکسید تهیه شده در معرض ۱۰۰ میلی‌لیتر از تولوئن خشک تحت امواج فراصوت پخش شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول (۳- مرکاپتو پرویل) تری اتوکسی سیلان (۱۰ درصد در تولوئن) به سوسپانسیون بالا اضافه شد و برای ۲۴ ساعت رفلاکس شد. فرآورده جامد توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری شد و چند بار با تولوئن و اتانول شست‌وشو داده شد [۹۱]. پس از آن، گرافن اکسید اصلاح شده با ۳- مرکاپتو پرویل توسط محلول ۳۰ درصد وزنی H_2O_2 در متانول و چند قطره اسیدسولفوریک هیدرولیز شد، به طوری که در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد برای ۳۶ ساعت واکنش داده شد [۹۱].



شکل ۱: شمای اصلاح گرافن اکسید با اسیدسولفونیک

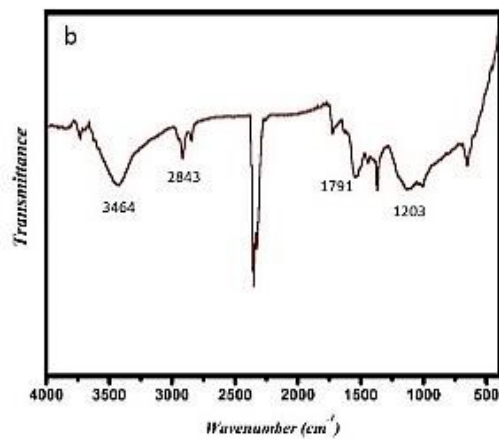
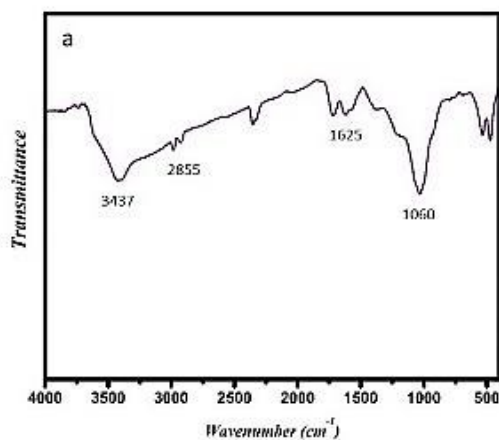
۲-۲-۲- اصلاح نانولوله‌های کربنی چند جداره

خلوص مواد MWCNT بالای ۹۵٪ و قطر خارج و داخل آن به ترتیب ۲۰-۱۰ و ۱۰-۱۰ نانومتر بود. در واقع، طول این نانو ساختارها ۳۰-۱۰ میکرومتر هستند (این مشخصات توسط شرکت تولیدکننده ارائه شده است). مقدار ۳۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۹٪) به ۲ گرم از MWCNT اضافه شد. مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد رفلاکس شد. پس از خنک کردن در دمای اتاق، مخلوط واکنش با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده رقیق شد و سپس، با فیلتر کاغذی ۳ میکرومتر با پمپ خلاء صاف شد. این عملیات شست‌وشو تا زمانی که pH به همان مقدار آب بدون یون برسد، تکرار شد و سپس در یک کوره گرمایشی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شرایط چنین منجر به حذف کاتالیزور از نانولوله‌های کربنی و باز

۳-۲- فرایند جذب

مقدار مشخصی از جاذب به حجم معینی از محلول در یک ویال شیشه‌ای افزوده شده، سپس غلظت اولیه بلور ویوله (CV) را با افزودن این ماده به محلول به مقدار مورد نظر می‌رسانیم. حال ویال شیشه‌ای را درون همزن قرار داده و با تنظیم دما و دور همزن، اجازه می‌دهیم تا فرایند جذب انجام شود. برای اطمینان به دست آوردن از رسیدن به تعادل، فرایند جذب را به مدت کافی ادامه می‌دهیم. سپس، ویال را از همزن خارج و محلول را در سانتریفیوژ قرار می‌دهیم. پس از چند دقیقه، از بالای ویال و به کمک سرنگ، مقداری از محلول عاری از جاذب را خارج و به کمک دستگاه طیف‌سنجی، غلظت تعادلی محلول تعیین می‌شود. در این پژوهش تمام آزمایش‌ها با هم‌زدن مقدار مشخص جاذب‌ها

در 1581 cm^{-1} نشانگر ارتعاش‌های اسکلتی نسبت داده شده به بخش گرافیتی اکسیدنشده است. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های کربونیل، اپوکسی و هیدروکسیل در سطح گرافن اکسید وجود دارد. همچنین، برای شناسایی گروه‌های عاملی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده نیز طیف فروسرخ با تهیه قرص KBr مورد مطالعه قرار گرفت و در شکل ۳- (b) نشان داده شده است. به دلیل ساختار MWCNTs و جذب قوی نور که بیشتر قادر به وجود آمدن پس‌زمینه در طیف‌ها می‌شود، لازم است از غلظت بسیار ضعیف از نانولوله‌ها در قرص استفاده شود.



شکل ۳: طیف‌های ارتعاشی فروسرخ (a) گرافن اکسید و (b) نانولوله کربنی اصلاح شده با اسیدسولفونیک

در این حالت شدت بزرگ‌تری از گونه‌های متصل شده نمایان می‌شود. با وجود نمونه بسیار دقیق آماده‌سازی شده، قله‌های مربوط به قسمت‌های مرزی سطح مانند گروه‌های اسید کربوکسیلیک در 1791 ، 1203 ، 1060 و 1080 cm^{-1} در این مطالعه ثبت شد.

در 100 میلی‌لیتر از محلول رنگی داخل ارلن 250 میلی‌لیتری به وسیله همزن با سرعت 400 دور در دقیقه انجام شد. محلول با سانتریفیوژ جداسازی و با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی در طول موج جذب رنگ باقی‌مانده را خوانده و بازده حذف ($\%R$) و مقدار جذب (q_e) محاسبه شد. محلول شاهد استفاده شده در تعیین غلظت رنگ نهایی برای همه‌ی آزمایش‌ها در شرایط مشابه تهیه شد. برای محاسبه درصد راندمان حذف ($\%R$) و مقدار جذب (q_e) به ترتیب از معادله‌های ۱ و ۲ استفاده شده است.

(۱)

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$$

(۲)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \cdot V$$

در این معادله C_0 غلظت اولیه رنگ (برحسب میلی‌گرم بر لیتر) C_e غلظت تعادلی رنگ در نمونه‌ها (برحسب میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم نمونه‌ها (برحسب لیتر)، M جرم جاذب (برحسب گرم) q_e مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب است.

۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- نتیجه‌های شناسایی گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح شده با اسیدسولفونیک

در این بخش نتیجه‌های شناسایی فراورده از نظر پیوندهای ایجاد شده در نمونه‌ها و ریخت‌شناسی سطح به کمک آنالیزهای FT-IR و SEM مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

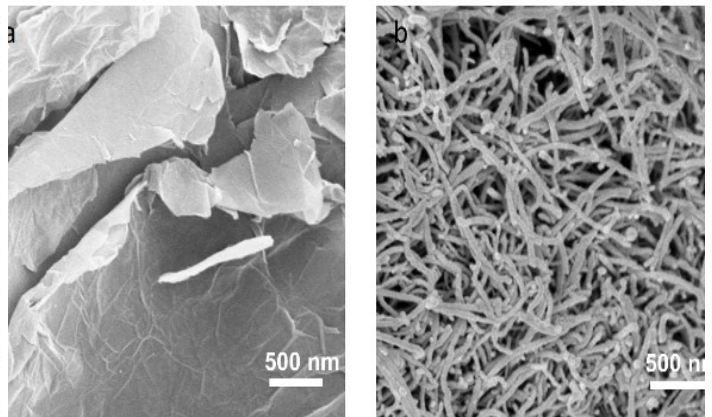
۳-۱-۱- طیف‌سنجی فروسرخ گرافن اکسید (FT-IR)

شکل ۳- (a) طیف فروسرخ گرافن اکسید اصلاح شده با اسیدسولفونیک را به تصویر می‌کشد. پیک مشاهده شده در 3437 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H است که می‌توان به آب جذب سطحی شده نسبت داد. پیک‌های جذبی 2855 و 2922 cm^{-1} به پیوندهای ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن C-H آلیفاتیک مربوط است. افزون بر این، این طیف حضور C-O در ناحیه 1060 ، 1080 ، 1203 و 1791 cm^{-1} در C-OH، C=O و کربوکسیلیک اسیدی و کربونیلی را نشان می‌دهد. پیک جذبی در

۳-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح شده

ریخت شناسی و اندازه صفحات گرافن اکسید اصلاح شده با اسیدسولفونیک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بوده و در شکل ۴- (a) نشان داده شده است. با توجه به تصویرها، نانوصفات گرافن به صورت جداگانه کنده شده اند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از این واقعیت است که ریخت شناسی فرآورده ها همانند منابع گزارش شده برای سنتز گرافن اکسید هستند که به صورت فر خورده و همراه با یک ساختار لایه لایه درگیر شده به هم شبیه یک حالت خشک قرار دارند.

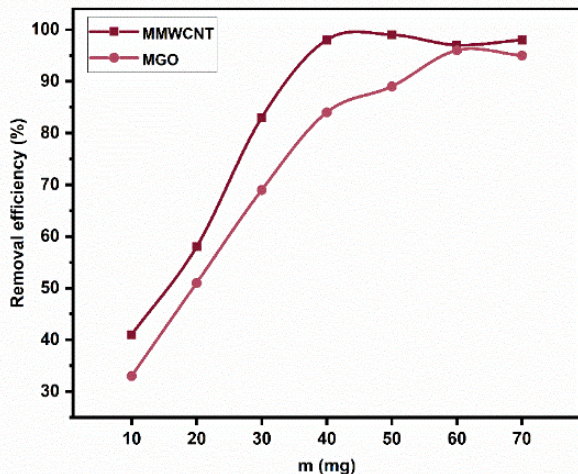
همچنین، برای نشان دادن ریخت شناسی و اندازه نانولوله های کربنی اصلاح شده با اسیدسولفونیک، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده و در شکل ۴- (b) نشان داده شده است. با توجه به تصویرهای به دست آمده، نانولوله های کربنی به صورت جداگانه و دارای قطر یکسان هستند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دهنده این است که ریخت شناسی فرآورده ها همانند منابع گزارش شده برای نانولوله کربنی هستند و به صورت لوله های هم شکل به هم پیچیده اند.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) گرافن اکسید و (b) نانولوله کربنی اصلاح شده با اسیدسولفونیک

۳-۱-۲-۱- نتیجه های مربوط به اثر مقدار جاذب بر جذب بلور ویوله

تأثیر مقدار جاذب روی جذب رنگ بلور ویوله با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از محلول آبی در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش مقدار جاذب، جذب رنگ بلور ویوله نیز افزایش می یابد. با افزایش مقدار جاذبها تعداد جایگاه های قابل دسترس بیشتر شده و کارایی جاذب برای حذف رنگ افزایش می یابد. مطالعه اثر مقدار جاذبها روی درصد جذب رنگ در شکل ۵ نشان داده شده است. برای انجام این کار مقادیر وزنی متفاوت از جاذبها در تماس با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از رنگ قرار داده شد. با توجه به شکل، پس از به کار بردن ۴۰ میلی گرم از نانولوله کربنی اصلاح شده و ۶۰ میلی گرم از گرافن اکسید اصلاح شده و مقادیرهای بیشتر از آن، درصد حذف تقریباً کامل و ثابت می ماند. بنابراین، ۴۰ و ۶۰ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه به ترتیب برای جاذبها انتخاب شد.



شکل ۵: نمودار تأثیر مقدار جاذبها بر جذب رنگ بلور ویوله

۳-۱-۲-۲- نتیجه های مربوط به اثر pH محلول روی جذب بلور ویوله

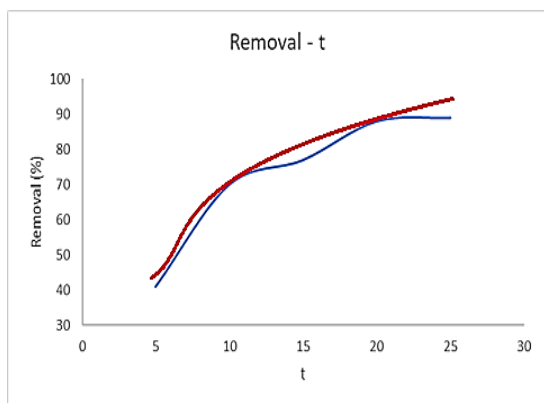
در pH های پایین به واسطه حضور یون های H^+ ، سطح جاذب توسط این یونها پوشیده شده و دارای بار مثبت می شود و این جاذب با بار مثبت، مقدار کمتری رنگ کاتیونی بلور ویوله را جذب می کند. همچنین، می توان به رقابت یون های H^+ با مولکول های

۳-۲- نتیجه های آزمایش های جذب

در این قسمت نتیجه های آزمایش های مربوط به جذب سطحی بلور ویوله ارزیابی شده و به بررسی آنها پرداخته می شود.

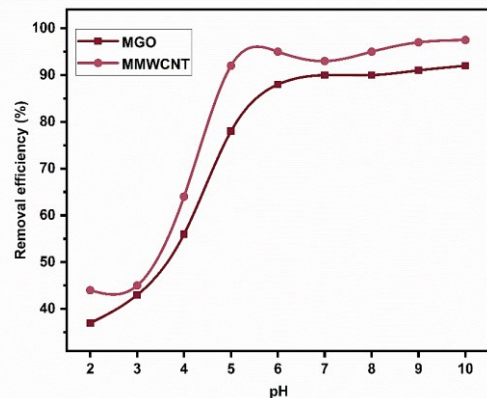
۳-۲-۱- بهینه سازی جاذب

سرعت جذب کاهش یافته و به تدریج به تعادل می‌رسد. زمان تعادل و سرعت جذب در مورد جاذب‌های متفاوت نیز با یکدیگر اندکی تفاوت دارد و به نوع جاذب به کاررفته نیز بستگی دارد. این در حالی است که زمان تعادل در تقریب ۲۰ دقیقه بعد از شروع فرایند اتفاق می‌افتد. البته به منظور اطمینان به دست آوردن از دستیابی به حالت تعادل، فرایند جذب رنگ بلور ویوله به وسیله جاذب‌ها برای مدت‌زمان‌های بیشتری مورد آزمایش قرار گرفت تا پدیده جذب با دقت و اطمینان بیشتر مورد بررسی قرار گرفته و رفتار فرایند از نخست تا حالت تعادل و نیز پس از حالت تعادل به دقت و اطمینان بیشتری بررسی شود (شکل ۸).

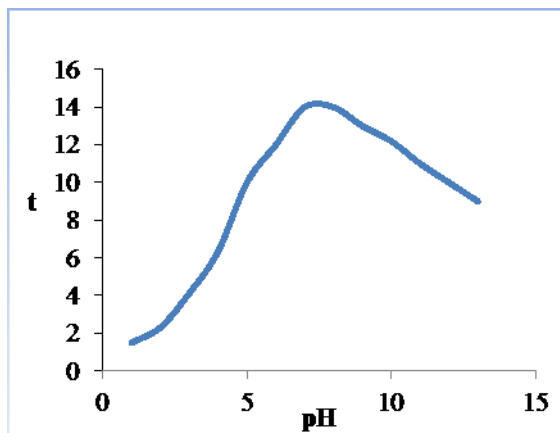


شکل ۷: نمودار زمان تماس بر درصد حذف بلور ویوله توسط جاذب‌های گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح شده

کاتیونی بلور ویوله برای جذب روی مکان‌های فعال روی جاذب و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب اشاره کرد. در pHهای بالاتر، ملاحظه می‌شود که مقدار جذب رنگ افزایش یافته است که این اتفاق را می‌توان به جاذبه الکترواستاتیکی بین سطح‌های دارای بار منفی مربوط به جاذب و نیز رنگ کاتیونی بلور ویوله مرتبط دانست. همچنین، مشاهده می‌شود که در pHهای بالاتر از ۷، روند افزایش ظرفیت جذب روی جاذب‌ها کند شده است. این پدیده را می‌توان این‌طور توجیه کرد که در pHهای بالاتر از ۷، به احتمال زیاد، مکانیسم‌های دیگر جذب مانند پیوند هیدروژنی، جذب تبادل یونی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بر مکانیسم جذب الکترواستاتیکی غلبه می‌کند و بنابراین، pH محلول تأثیر کمتری بر مقدار ظرفیت جذب می‌گذارد (شکل ۶).



شکل ۶: تأثیر pH محلول روی فرایند جذب بلور ویوله روی جاذب‌های گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاحی



شکل ۸: نمودار اثر pH، اثر زمان روی فرایند جذب بلور ویوله روی جاذب گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح شده

۳-۲-۳- نتیجه‌های مربوط به اثر زمان تماس بر حذف

افزایش زمان، باعث افزایش درصد حذف شده است و با گذشت زمان، مقدار رنگ بیشتری از محلول اولیه جذب می‌شود. جذب رنگ از محلول اولیه تا زمان تعادل ادامه یافته و از آن به بعد فرایند جذب متوقف می‌شود و با گذشت زمان، جذب روی سطح‌های جاذب صورت نمی‌گیرد. نمودار زمان تماس بر درصد حذف بلور ویوله توسط جاذب گرافن اکسید اصلاح شده و نیز جاذب نانولوله کربنی اصلاح شده در شکل ۷ نشان داده شده است، نتیجه‌ها حاکی از آن است که فرایند جذب رنگ، نخست بسیار سریع است و در ۱۵ دقیقه نخست، در حدود بالای ۸۰٪ از کل مقدار جذب در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l، روی جاذب‌ها صورت گرفته است که این نشان‌دهنده سرعت قابل قبول جاذب‌های سنتز شده در جذب بلور ویوله است. با گذشت زمان، مقدار

۳-۲-۲- سینتیک جذب

فاکتورهای اثرگذار بر سرعت واکنش برای جذب بلور ویوله روی جاذب‌های مورد مطالعه، از راه آزمایش‌های سینتیکی مطالعه شد. سینتیک جذب، مقدار سریع یا کند بودن واکنش شیمیایی را برای انتخاب جاذب مفید توضیح می‌دهد. مدل سرعت شبه درجه اول

$q_t = 0$ تا $t = t$ و $q_t = q_t$ انتگرال گیری شود، پس از مرتب کردن و خطی سازی عبارت انتگرال، به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left[\frac{1}{q_e} \right] t \quad (۶)$$

نمودار $\frac{t}{q_t}$ برحسب زمان در غلظت‌های اولیه متفاوت به دست آمده و ثابت مربوط به مدل شبه درجه دوم (k_2) و ظرفیت جذب تعادلی (q_e) با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط برازش محاسبه شد. مقدارهای k_2 ، q_e و نیز ضریب همبستگی مربوط به مدل سینتیکی شبه درجه دوم در جدول ۱ آورده شده است. نتیجه‌ها حاکی از آن است که، نمودارهای مربوط به مدل شبه درجه اول، داده‌های آزمایشگاهی را به درستی برازش نمی‌کنند. بنابراین، مدل سینتیکی شبه درجه اول در مورد جذب رنگ بلور ویوله روی جاذب‌ها، چندان مناسب نیست. مقدارهای جذب تعادلی (q_e) به دست آمده از مدل با مقدار مربوط به داده‌های آزمایش مطابقت نداشته و این بیانگر نامناسب بودن مدل یادشده است. همچنین، نتیجه‌های این جدول نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی روی یک خط مستقیم قرار گرفته‌اند و در تمام غلظت‌های اولیه، داده‌های آزمایشگاهی از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند و مقدارهای جذب تعادلی به دست آمده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم بسیار نزدیک به مقدارهای جذب تعادلی مربوط به آزمایش هستند. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم، به خوبی سینتیک مربوط به آزمایش جذب سطحی ماده رنگی بلور ویوله روی جاذب‌ها را پیش‌بینی می‌کند و در تمام غلظت‌های اولیه، معادله سینتیک شبه درجه دوم صادق است. مقدارهای بالای ضریب همبستگی مربوط به مدل شبه درجه دوم، نتیجه‌گیری به دست آمده را تصدیق کرد. مقدارهای ضریب همبستگی در مورد مدل سینتیک شبه درجه دوم بالا بوده، درحالی‌که ضریب همبستگی مربوط به مدل سینتیک شبه درجه اول پایین است و این نشان‌دهنده نامناسب بودن مدل است.

۳-۲-۳- بررسی تعادل جذب سطحی

به منظور بررسی تعادل بین بلور ویوله جذب شده روی جاذب‌ها (q_e) و مقدار آنالیت باقی‌مانده در محلول (C_e)، هم‌دما تعادلی

(لاگ‌گرن و هو و همکاران) در محیط آبی، و شبه درجه دوم برای جذب بلور ویوله روی جاذب‌ها بررسی شده است.

مدل سینتیکی شبه درجه اول، برای سرعت جذب سطحی رابطه‌ای خطی را پیشنهاد می‌دهد. در این مدل، سینتیک جذب به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (۳)$$

که k_1 ثابت سرعت شبه درجه اول (min^{-1})، و q_e و q_t به ترتیب مقدارهای رنگ جذب شده (mg/g) در حالت تعادل و زمان t هستند. اگر از معادله یادشده در شرایط مرزی $t=0$ و $q_t=0$ تا $t=t$ و $q_t=q_t$ انتگرال بگیریم، پس از مرتب کردن و خطی سازی به معادله زیر می‌رسیم:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left[\frac{k_1}{2.303} \right] t \quad (۴)$$

نمودار $\log(q_e - q_t)$ برحسب زمان در غلظت‌های اولیه متفاوت بلور ویوله به دست آمده و ثابت مربوط به مدل شبه درجه اول (k_1) و ظرفیت جذب تعادلی (q_e) با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط برازش محاسبه شد. مقدارهای k_1 و q_e و نیز ضریب همبستگی مربوط به مدل سینتیکی شبه درجه اول در جدول ۱ آورده شد.

جدول ۱: پارامترهای مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم برای جذب بلور ویوله

Adsorbent	روی جاذب‌های تهیه شده					
	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	k_1	q_e (1)	R^2	k_2	q_e (2)	R^2
MGO	0.10962	133	0.9541	0.00051	200	0.9803
MMWCNT	0.11330	145	0.9623	0.00053	208	0.9830

مدل سینتیکی شبه درجه دوم، رابطه‌ای با توان دوم برای سرعت جذب سطحی پیشنهاد می‌دهد. این مدل سینتیک جذب را به صورت معادله ۵ تعریف می‌کنند.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (۵)$$

در این رابطه k_2 ثابت سرعت برای معادله شبه درجه دوم (g/mg.min) است. اگر از معادله فوق در شرایط مرزی $t=0$ و

که می‌توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (10)$$

در این رابطه q_m (mg/g) ماکزیم ظرفیت جذب و b (l/mg) ثابت لانگمویر است و مرتبط با مقدار انرژی جذب است. مقدارهای b و q_m و ضریب همبستگی مربوط به همدمای لانگمویر در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: پارامترهای همدمای فروندلیچ، لانگمویر و تمکین برای جذب بلور ویوله روی جاذب‌های تهیه شده

Model	Parameters	Results	
		MGO	MMWCNT
Langmuir	b (L/mg)	0.1691	0.2795
	$(\text{mg/g}) q_m$	222.2	384.6
	R^2	0.9981	0.9977
Freundlich	K_f	75.6	149.7
	n	4.24	4.55
	R^2	0.9007	0.9337
Temkin	b_t	23.24	47.27
	a_t	5.76	15.36
	R^2	0.9603	0.9824

بررسی نتیجه‌های جدول حاکی از آن است که ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر بزرگ‌تر از ضریب همبستگی مدل فروندلیچ است و این امر انتخاب همدمای لانگمویر را تأیید می‌کند. بنابراین با توجه به توضیح‌هایی که در مورد مدل‌های همدمای داده شده است، می‌توان نتیجه گرفت که جذب بلور ویوله به صورت تک‌لایه اتفاق افتاده و فرایند جذب سطحی به صورت همگن انجام می‌شود. با توجه به مدل لانگمویر، ماکزیم ظرفیت جذب (q_m) بلور ویوله روی جاذب‌های گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح شده با اسیدسولفونیک در دمای 25°C برابر با 222 و 384 mg/g است. نتیجه‌های مشابهی مبنی بر تطابق بیشتر همدمای لانگمویر نسبت به همدمای فروندلیچ در جذب بلور ویوله به وسیله جاذب‌های دیگر گزارش شده است. یکی از پارامترهای بسیار مهم مرتبط با همدمای لانگمویر، ضریب جداسازی (RL) نام دارد که یک پارامتر بدون بُعد است. R_L را می‌توان با استفاده از معادله ۱۱ به دست آورد.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_e} \quad (11)$$

مقدار به دست آمده برای R_L بیانگر مقدار مناسب بودن و مطلوب بودن فرایند جذب است. اگر $R_L > 1$ باشد، جذب نامطلوب است. اگر $R_L = 1$ باشد بیانگر خطی بودن جذب، اگر $0 < R_L < 1$

جذب سطحی بلور ویوله روی جاذب‌ها بررسی شد. شکل منحنی تعادلی جذب سطحی، خود وسیله‌ای برای شناخت طبیعت جذب سطحی است. منحنی همدمای جذب بلور ویوله روی جاذب‌ها الگوی منحنی‌های بسیار مطلوب را نمایش می‌دهد و از نوع همدمای L است. همدمای فروندلیچ و لانگمویر جزو معروف‌ترین و پرکاربردترین معادله‌های تعادلی هستند. به منظور بررسی بهتر تعادل جذب سطحی، داده‌های تعادلی به دست آمده از آزمایش جذب سطحی در غلظت‌های متفاوت با استفاده از همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شده است.

همدمای فروندلیچ یک مدل تجربی است. در این مدل فرض بر این است که فرایند جذب سطحی روی سطح‌های ناهمگن روی سطح جاذب انجام گرفته و انرژی جذب در طی فرایند جذب سطحی روی جاذب مقدارهای متفاوتی را شامل می‌شود. معادله همدمای فروندلیچ به صورت زیر است:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

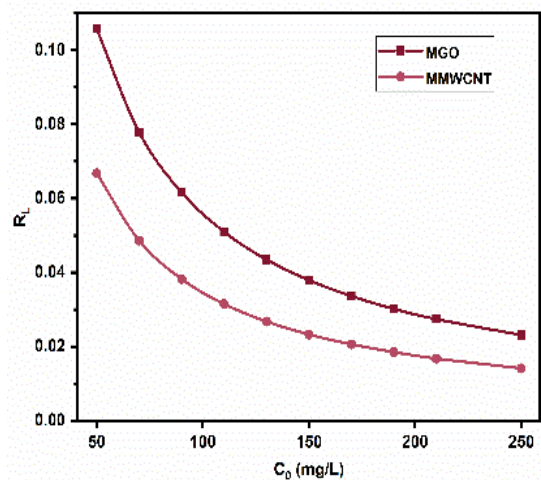
در این رابطه K_f و n ، ثابت‌های مدل فروندلیچ هستند. مقدار K_f با ظرفیت جذب تناسب دارد و n بیانگر شدت جذب است. به منظور خطی‌سازی معادله یادشده، از طرفین آن \log گرفته می‌شود تا به رابطه زیر برسیم:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

نمودار $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ به دست آمده و مقدارهای K_f و n با توجه به نمودار مدل و شیب و عرض از مبدأ خط برازش محاسبه می‌شوند. مقدارهای K_f و n و ضریب همبستگی مربوط به مدل در جدول ۲ آورده شده است. اگر مقدار $\frac{1}{n}$ در بازه‌ی بین [0 و 1] قرار بگیرد، جذب سطحی مطلوب تلقی می‌شود. با توجه به مقدارهای n به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که جذب بلور ویوله به وسیله جاذب‌های مورد مطالعه مطلوب و مناسب است. مدل لانگمویر با فرض وجود جذب تک‌لایه به دست آمده و سطح جاذب به صورت ناهمگن در نظر گرفته شده است؛ به این معنی که با جذب نخستین مولکول‌های جذب‌شونده روی سطح جاذب، عمل جذب روی آن مناطق متوقف می‌شود و دیگر مولکول‌های جذب‌شونده روی لایه اولیه امکان جذب ندارند. افزون بر این انرژی مربوط به جذب ثابت در نظر گرفته می‌شود. معادله همدمای به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

باشد، بیان‌گر جذب مطلوب و مناسب است و اگر $R_L = 0$ شود، بیان‌گر بازگشت‌ناپذیر بودن جذب است. مقادیرهای به‌دست آمده برای R_L در غلظت‌های اولیه متفاوت در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیرهای R_L به‌دست آمده نشان می‌دهد که جذب بلور ویوله روی جاذب‌ها در شرایط مطلوب است و جزء فرایندهای مطلوب و مناسب طبقه‌بندی می‌شود. با توجه به مقادیرهای به‌دست آمده، ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت اولیه مقدار R_L به سمت صفر نزدیک می‌شود و به عبارتی واکنش جذب به سمت بازگشت‌ناپذیری میل می‌کند.



شکل ۸: منحنی R_L مربوط به جذب بلور ویوله روی جاذب‌های گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح‌شده در غلظت‌های اولیه متفاوت

همدمای تمکین نخست برای توصیف جذب هیدروژن روی الکتروپلاتین در محلول اسیدی مورد استفاده قرار گرفت. این مدل بر پایه فرض خطی بودن (و نه لگاریتمی) کاهش گرمای جذب نسبت به افزایش پوشش جاذب بنا شده است. همدمای تمکین برای پیش‌بینی تعادل فاز گازی بسیار مناسب است. اما از این هم‌دما برای سامانه‌های فاز مایع نیز استفاده شده است. همچنین این هم‌دما برای جذب روی سطح‌های غیرهمگن مناسب است. معادله هم‌دما به صورت زیر ارائه شده است:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(a_t \cdot C_e) \quad (12)$$

که در آن، b_t (J/mol) ثابت تمکین است و وابسته به گرمای جذب است، a_t (l/g) ثابت تمکین، R ثابت گازها و T (k) دمای مطلق است.

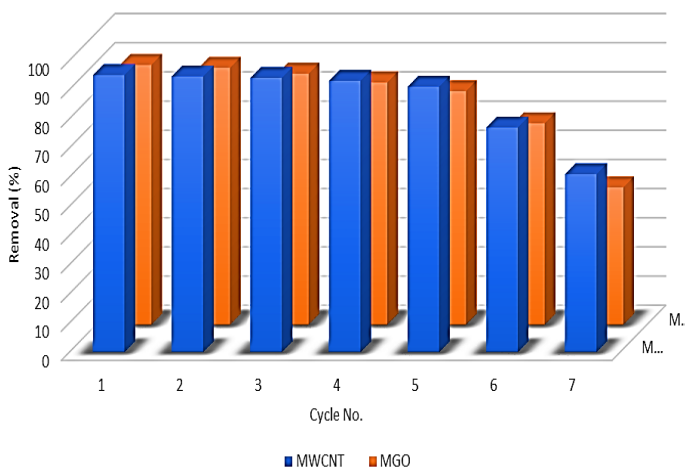
معادله ۱۲ را می‌توان به صورت خطی زیر بازنویسی کرد:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(a_t) + \left(\frac{RT}{b_t}\right) \cdot \ln(C_e) \quad (13)$$

نمودارهای q_e برحسب $\ln(C_e)$ به‌دست آمده و مقادیرهای a_t و b_t با توجه به نمودار مدل و شیب و عرض از مبدأ خط برازش محاسبه می‌شوند. مقادیرهای a_t ، b_t و ضریب همبستگی مربوط به همدمای تمکین در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همدمای تمکین تطابق به‌نسبت خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

۳-۲-۴- نتیجه‌های مربوط به بازیافت جاذب

در شکل ۹ نتیجه‌های مربوط به قدرت جذب رنگ روی جاذب‌ها را پس از ۷ بار شست‌وشو با اتانول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب پس از هر مرحله از فرایند جذب-دفع کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان به برهم‌کنش قوی $\pi-\pi$ بین مولکول‌های رنگ بلور ویوله و نانوصفحات جاذب و دشواری شکستن تمام این پیوندها پس از شست‌وشو در هر مرحله نسبت داد. پس از مرحله پنجم، ۹۰ تا ۹۵ درصد قدرت جذب آن‌ها بازیافت شده و قادر به استفاده دوباره است که مقدار قابل‌توجهی است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمایش می‌توان نتیجه گرفت که جاذب‌های تهیه‌شده، قدرت بازیافت و استفاده مجدد به‌عنوان جاذب در جذب ماده رنگی بلور ویوله را دارد و بدین ترتیب استفاده از آن به‌عنوان جاذب می‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد.



شکل ۹: قدرت بازیافت جاذب و استفاده مجدد از آن

۴- نتیجه‌گیری

Solutions, Coasts and Estuaries, Elsevier, 579, 595-609, 2019.

[2] E.E. Ebrahiem, M.N. Al-Maghrabi, and A.R. Mobarki, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 103, 15-27, 2013.

[3] M. Luan, et al., Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. *Arabian Journal of Chemistry*, 89, 5-63, 2012.

[4] S. Kumar, C. Terashima, A. Fujishima, V. Krishnan, S. Pitchaimuthu, Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water Using Graphene Oxide Composite, A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology, 402, 413-438, 2019.

[5] J. Xiao, Y. Xie, and H. Cao, Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 121, 1-17, 2015.

[6] Z. Yang, et al, Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 408, 25-32, 2013.

[7] J.A. González, et al., Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: Adsorption and desorption study. *Chemical Engineering Journal*, 280, 41-48, 2015.

[8] Z. Wu, et al., Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *water research*, 67, 330-344, 2014.

در این پژوهش با هدف حذف آلاینده شیمیایی آلی رنگی از محلول آبی، جاذب‌های گرافن اکسید و نانولوله کربنی اصلاح‌شده با اسیدسولفونیک سنتز شد. آنالیز FT-IR نشان داد که ساختارها به‌درستی سنتز و اصلاح‌شده‌اند. با آنالیز SEM، ریخت‌شناسی سطح فراورده‌ها بررسی شد. فرایند جذب سطحی به‌منظور حذف آلاینده رنگی بلور ویوله، به‌صورت ناپیوسته انجام گرفت. با مقایسه قدرت جذب جاذب‌ها نسبت به زمان، مشاهده شد که سرعت جذب جاذب سنتز شده برای آلاینده رنگی بلور ویوله بسیار بالا است و در ۱۵ دقیقه اول، در حدود بالای ۸۰٪ از کل مقدار جذب در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l انجام گرفت. سینتیک جذب توسط چند مدل بررسی شده و مشاهده شد که داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی مناسبی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم دارند. اثر pH نیز بر فرایند جذب بلور ویوله به‌وسیله جاذب‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش pH، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد؛ جذب سطحی آلاینده رنگی بلور ویوله توسط جاذب‌ها در غلظت‌های اولیه متفاوت از آنالیت نیز مورد مطالعه قرار گرفت و با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، داده‌های آزمایشگاهی با چند هم‌دما تطبیق داده شد و ثابت‌های هر هم‌دما در هر مورد گزارش شد. مشاهده شد که هم‌دمای لانگمویر تطابق قابل‌توجهی با داده‌های آزمایشگاهی دارد. قدرت بازیافت جاذب سنتز شده پس از شست‌وشو و استفاده دوباره به‌عنوان جاذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان‌دهنده قابلیت بازیافت جاذب و قابلیت استفاده دوباره از آن پس از ۵ چرخه بود. در کل، می‌توان جاذب‌های سنتز شده را مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌های صنعتی معرفی کرد. همچنین، با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، جاذب نانولوله کربنی اصلاح‌شده با اسیدسولفونیک دارای کارایی بهتری نسبت به جاذب گرافن اکسید اصلاح‌شده با اسیدسولفونیک است.

مراجع

[1] K. Critchell, A. Bauer-Civiello, C. Benham, K. Berry, L. Eagle, M. Hamann, K. Hussey, T. Ridgway, Plastic Pollution in the Coastal Environment: Current Challenges and Future

- [9] T.D. Nguyen-Phan, et al., Reduced graphene oxide–titanate hybrids: morphologic evolution by alkali-solvothermal treatment and applications in water purification. *Applied Surface Science*, 258, 4551-4557, 2012.
- [10] A. Tayyebi, et al., Synthesis and characterization of ultrasound assisted “graphene oxide–magnetite” hybrid, and investigation of its adsorption properties for Sr (II) and Co (II) ions. *Applied Surface Science*, 353, 350-362, 2015.
- [11] L.-Z. Bai, et al., Inductive heating property of graphene oxide–Fe₃O₄ nanoparticles hybrid in an AC magnetic field for localized hyperthermia. *Materials letters*, 204, 399-401, 2017.
- [12] H. Abdolmohammad-Zadeh, and Z. Talleb, Magnetic solid phase extraction of gemfibrozil from human serum and pharmaceutical wastewater samples utilizing a β -cyclodextrin grafted graphene oxide-magnetite nano-hybrid. *Talanta*, 134, 387-393, 2015.
- [13] Y. Gao, et al., Graphene oxide-based magnetic fluorescent hybrids for drug delivery and cellular imaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 112, 128-133, 2013.
- [14] Kh. Hartani, et al., Studies of the adsorptive decoloration of aqueous solutions by MDFSD. *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 9, Supplement 1, September 2016, Pages S73-S78.
- [15] Bürger, R. F., Concha, F.M. Tiller, Applications of the phenomenological theory to several published experimental cases of sedimentation processes. *Chem. Eng. J.*, 80 (1–3), 105–117, 2000

Study of the effect of different Physico-Chemical factors on the mechanism of Crystal Violet adsorption by carbon nanotubes and grapheme oxide and their recyclability

Fuad Mostafanejad¹, Nooshin Sajjadi^{1,*}, Reza Marandi¹, Mojgan Zaeimdar¹, Behrooz Majidi²

1. Department of Environment, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. P.N. University of Kurdistan Province, Saqqez, Iran

Abstract: In the present study, after synthesizing graphene oxide (with hummer method) and carbon nano tube, were modified by sulfonic groups and characterized by FT-IR and SEM analyses. The batch adsorption experiments were carried out to remove the dye crystal violet from aqueous solution. The effects of pH, adsorbent dose, the initial concentration of analyte and time on the adsorption process were studied. The experimental data were fitted with different kinetic models and isotherms. Also, regeneration and reusability of the synthesized adsorbent has been investigated.

Keywords: Graphene oxide, carbon nano tube, crystal violet, dye removal, wastewater treatment.