

تهیه و استفاده از گرافن اکسید به منظور حذف رنگینه‌ی راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ از محیط‌های آبی

زهرا ایازی^{۱*} و زهرا منصف خوش حساب^۲

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۲- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه پیام نور، قزوین، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۴، بازنگری: آبان ۱۳۹۴، پذیرش: آذر ۱۳۹۴

چکیده: امروزه رشد روزافزون فعالیت‌های صنعتی، باعث ورود مقادیر زیادی از آلاینده‌ها به منابع آب شده است. از جمله آلاینده‌ها می‌توان به مواد رنگ‌زا که در پساب صنایع نساجی فراوان یافت می‌شود، اشاره کرد. با توجه به سمی بودن این آلاینده‌ها، حذف آن‌ها از منابع آب ضروری است. در این پژوهش، نانوجاذب گرافن اکسید تهیه شده و کارایی آن به منظور حذف دو رنگ‌زای راکتیو آبیونی، راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ به‌عنوان ترکیبات مدل از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است و عامل‌های متفاوت مانند pH محلول، زمان تماس جاذب با محلول رنگ‌زا و جرم جاذب بر بازده جذب بهینه شدند. همچنین مدل سینتیکی و هم‌دماهای فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که سینتیک واکنش جذب هر دو رنگ‌زا از مدل شبه مرتبه‌ی دوم پیروی می‌کند فرایند جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ از مدل تمکین پیروی می‌کند درحالی‌که فرایند جذب راکتیو آبی ۱۹ تطابق خوبی با به هم‌دما لانگمویر دارد.

واژه‌های کلیدی: حذف، گرافن اکسید، نانوجاذب، راکتیو قرمز ۱۹۵، راکتیو آبی ۱۹

مقدمه

مورد استفاده قرار گرفته است، اما در غلظت‌های بالای رنگ‌زا، این روش‌ها قادر به حذف کامل رنگ‌زا از پساب نیستند [۲]. در میان روش‌های متفاوت حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی، جذب سطحی به دلیل آسانی و فراوانی جاذب‌های متفاوت و به‌ویژه جاذب‌های مبتنی بر کربن مانند کربن فعال، گرافن اکسید و نانولوله‌های کربنی مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

گرافن اکسید ساختار لانه‌زنبوری دارد و به دلیل داشتن الکترون‌های آزاد ویژگی رسانایی الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهد به طوری که وقتی با موادی مانند سرامیک یا بسپارها

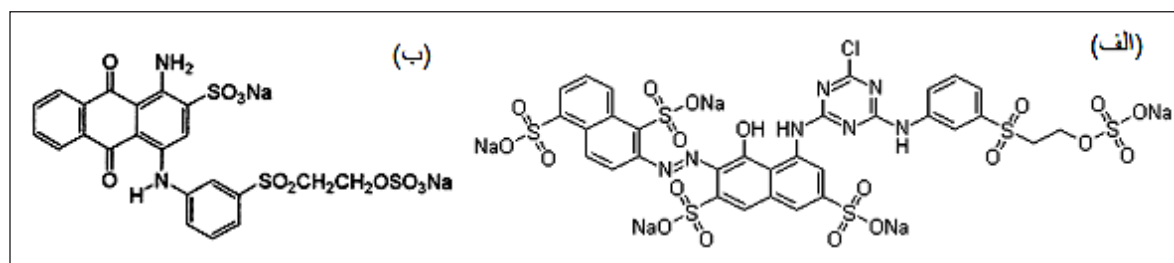
رنگ‌های آلی که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، آرایشی و بهداشتی، کاغذ و رنگ‌آمیزی‌های صنعتی استفاده می‌شوند یکی از جدی‌ترین منابع آلودگی محیط‌زیست و آب آشامیدنی هستند. حذف رنگ‌های آلی از فاضلاب‌ها امروزه به یک مسأله خیلی مهم تبدیل شده است. حضور مقادیر بسیار کمی رنگ در آب، بر کیفیت زیباشناختی، شفافیت آب و غلظت اکسیژن محلول تأثیر می‌گذارد و تهدیدی برای زیست آبزیان به حساب می‌آید [۱]. روش‌های فیزیکی، زیستی و شیمیایی متفاوت برای حذف رنگ‌ها

و آزو مورد استفاده قرار می‌گیرد و به دلیل وجود حلقه‌های بنزن در این رنگ، این ماده سمی و سرطان‌زاست و می‌تواند باعث جهش ژنتیکی در موجودات زنده شود. این رنگ در دمای اتاق به صورت جامد، بدون بو، به صورت پودر سیاه مایل به قهوه‌ای و در حالت محلول قرمز رنگ است [۱۴]. رنگ راکتیو آبی ۱۹ جزء رنگ‌های راکتیو آنیونی و از رنگ‌های مهم نساجی به حساب می‌آید. که بیشتر به صورت نمک دی‌سدیم یافت می‌شود. با وجود اثرات سرطان‌زایی این رنگ‌زا، از آن در رنگ‌رزی سلولز، پشم، ابریشم، نایلون، پنبه استفاده می‌شود. این رنگ‌زا دارای دو گروه SO_3Na - محلول شونده که حالت آبکافت را تداوم می‌دهد، گروه فعال در ساختار رنگینه و گروه آنتراکینون به عنوان رنگ‌زا یا گروه کروموفور است. گروه عاملی کینون در آنتراکینون، با داشتن حالت رزونانسی، پایداری رنگ در محیط اسیدی و بازی را موجب می‌شود. راکتیو آبی ۱۹ در دمای اتاق به صورت جامد، بدون بو و پودر آبی تیره است. ساختار شیمیایی این ترکیبات در شکل ۱ آورده شده است [۱۵].

در این پژوهش نانوجاذب گرافن اکسید با روش اصلاح شده هامر سنتز شده و کارایی آن در حذف دو رنگ‌زای راکتیو آنیونی، راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ به عنوان ترکیبات مدل مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور تأثیر عوامل متفاوت مانند pH محلول، زمان تماس جاذب با محلول حاوی رنگ‌زا و مقدار جاذب بر بازده جذب رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ بررسی و شرایط بهینه‌ی حذف رنگ‌زا به وسیله نانو جاذب گرافن اکسید تعیین شد. همچنین، سینتیک فرایند جذب و هم‌دماهای جذب مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت کارایی نانوجاذب گرافن اکسید در حذف رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ از نمونه واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

مخلوط شود ویژگی‌های الکتریکی و مکانیکی آن‌ها بهبود می‌یابد. استفاده از این ماده در وسایل الکترونیکی زیستی و دارورسانی به دلیل ایجاد پیوند کوالانسی با بافت‌ها بسیار مناسب است. گرافن اکسید گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای متفاوتی همچون مواد ذخیره کننده‌ی انرژی، مواد شبه کاغذ، چندسازه‌های بسیاری، ابزارهای بلور مایع، ابرخازن‌ها، ابزارهای خورشیدی و نوسانگرهای مکانیکی به شمار می‌رود [۳]. ویژگی شیمیایی گرافن اکسید آن را به عنوان یک جاذب بسیار عالی معرفی کرده است. به تازگی پژوهش‌های متعددی برای کشف کاربردهای زیست‌محیطی گرافن اکسید انجام شده است و ظرفیت جذب فوق‌العاده، در برابر ترکیبات متفاوت سمی در محلول‌های آبی به دست آمده است. گرافن اکسید به عنوان جاذب در حذف رنگ‌های راکتیو، فسفات‌ها رنگ‌های کاتیونی متیلن بلو و متیل بنفش و فلزات از محیط آبی استفاده شده است [۴ تا ۷].

همان‌طور که از نام رنگ‌زاهای راکتیو مشخص است، آن‌ها قادر به تشکیل پیوند شیمیایی با پارچه هستند و کارایی و کیفیت خوب آن‌ها به دلیل تشکیل پیوند کوالانسی بین رنگ‌زا و پارچه (سلولوزی، پشم، نایلون و ابریشم) است که باعث ثبات شستشویی بالای پارچه‌های رنگ شده می‌شود [۸ و ۹]. این رنگ‌ها در صنعت بسیار مورد توجه هستند، که ناشی از خاصیت پایداری آن‌هاست. رنگ‌زاهای راکتیو دارای گروه یا گروه‌های عاملی قابل حل در آب، گروه‌های رنگ‌ساز و پیونددهنده (که گروه‌های واکنش‌پذیر را به گروه‌های رنگ‌ساز پیوند می‌زند) هستند [۱۰ و ۱۱]. هر کدام از این گروه‌ها بر روی ویژگی‌های رنگ‌رزی و ثبات شستشویی رنگ‌زای راکتیو اثر می‌گذارند [۱۲ و ۱۳]. رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ در صنایع نساجی به عنوان یک رنگ‌زای آنیونی، راکتیو



شکل ۱ ساختار شیمیایی (الف) رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و (ب) رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹

در این روش، ۱ گرم پودر گرافیت و ۵/۰ گرم سدیم نیترات به داخل بالن ته گرد ریخته شد. سپس ۲۳ میلی لیتر سولفوریک اسید به آن افزوده و داخل حمام یخ به مدت یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی (۱۲۰۰ rpm) قرار داده شد. بعد از یک ساعت، ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به محتویات بالن افزوده و پس از همگن شدن محتویات داخل بالن، بالن از حمام یخ خارج و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط با دور rpm ۱۲۰۰ هم زده شد. سپس ۴۶ میلی لیتر آب مقطر با قطره چکان به آرامی به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام روغن °C ۹۸ بازروانی شد. در انتها به آن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه (برای تجزیه کردن یون های فلزی) افزوده شد. پس از رسیدن به دمای محیط، گرافن اکسید از محلول (که به رنگ قهوه ای سوخته بود) تحت خلاء جدا و با کلریدریک اسید ۵٪ دو مرتبه شسته شد تا یون های فلزی و ناخالصی ها از آن خارج شوند. سپس به منظور خارج کردن اسیدهای باقی مانده و ناخالصی های دیگر، چند بار با آب مقطر شسته شد. در نهایت گرافن اکسید خنثی و خالص به کمک دستگاه گریزانه جدا و جمع آوری شد. گرافن اکسید به دست آمده به مدت ۷۲ ساعت در داخل آون °C ۵۰ قرار داده شد تا خشک شود.

نتیجه ها و بحث

تعیین ویژگی های نانوجاذب گرافن اکسید

طیف FT-IR نانوجاذب گرافن اکسید در شکل ۲ ارائه شده است. گستره 3400 cm^{-1} در گرافن اکسید به ارتعاشات کششی O-H نسبت داده می شود. قله موجود در 1700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه C=O (کربونیل و کربوکسیل) است در حالی که پیک های 1045 و 1230 cm^{-1} را می توان به ارتعاشات کششی C-O و گروه های اپوکسی نسبت داد. قله در گستره 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C=C در شبکه است [۱۷]. این قله ها نشانگر حضور گروه های عاملی کربوکسیل، الکوکی و اپوکسی در ساختار گرافن اکسید است.

بخش تجربی

مواد

رنگ زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ از شرکت هندی مواد شیمیایی کاسموتیک^۱ تهیه شدند. پودر گرافیت، آب اکسیژنه و سدیم نیترات از شرکت لبا کیمی^۲ (کشور هند) خریداری شدند. پتاسیم پرمنگنات، سدیم هیدروکسید، کلریدریک اسید و سولفوریک اسید با خلوص تجزیه ای بالا از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند. pH محلول ها با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار تنظیم شد. نمونه واقعی از رودخانه قزوین جمع آوری و بدون هیچ نوع آماده سازی تا زمان آزمایش در یخچال نگهداری شد.

دستگاه ها و وسایل مورد استفاده

در این پژوهش برای اندازه گیری مقدار جذب محلول ها از طیف سنج دو پرتوی Shimadzu (مدل ML1600) ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. برای تنظیم pH از pH Metrohm مدل 827 ساخت کشور سوئیس، برای هم زدن محلول ها از همزن حرارتی JENWAY,120 (انگلستان) و برای توزین نمونه ها از ترازوی Sartorius با دقت ± 0.0001 ساخت کشور آلمان استفاده شده است.

طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از دستگاه JASCO 4200 ساخت کشور ژاپن گرفته شد. به منظور ریخت شناسی و ویژگی سطح تصاویر میکروسکوپی روبش الکترونی (SEM) از میکروسکوپ روبش الکترونی KYKY-EM3200 ساخت کشور چین استفاده شده است. مطالعات پراش پرتو X (XRD) با بهره گیری از دستگاه طیف سنج پراش پرتو X Philips PW1800 ساخت کشور هلند انجام شده است.

روش کار آزمایشگاهی

سنتر نانوجاذب گرافن اکسید

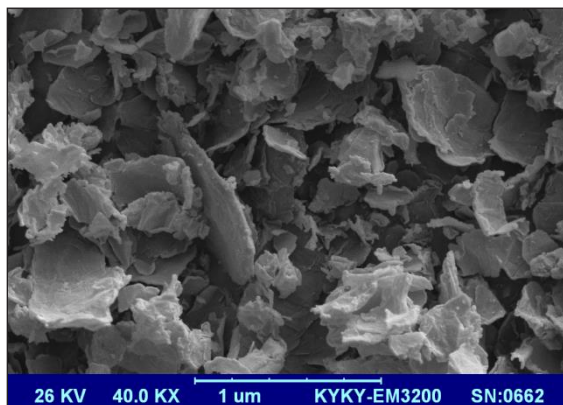
برای سنتر گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامر^۳ استفاده شد [۱۶].

1. Cosmonaut Chemicals

2. Lobachemie

3. Hummer

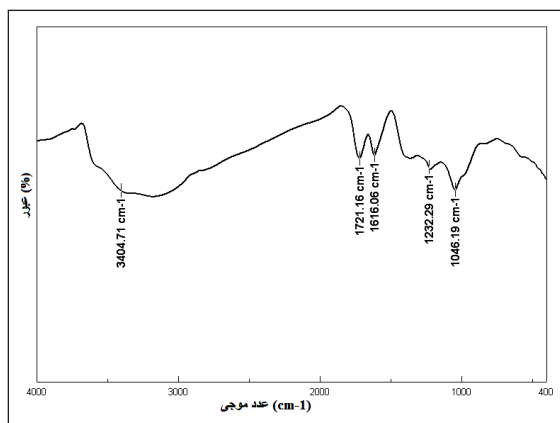
مشابه است. همچنین گرافن اکسید دارای ساختار لایه لایه چین دار است. به طور کلی چین ریختی در گرافن اکسید ورقه ورقه مشاهده می شود [۲۰].



شکل ۴- تصویر SEM نانو جاذب گرافن اکسید سنتز شده

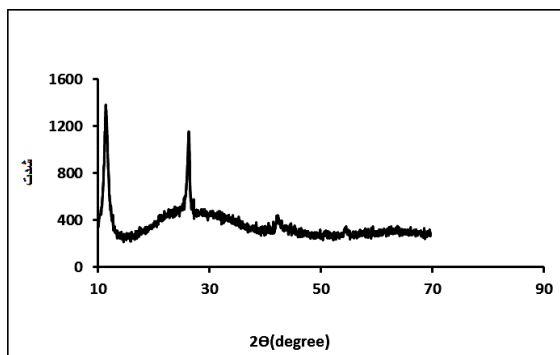
حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ به منظور بررسی قابلیت نانو جاذب گرافن اکسید برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵، ۲۰ میلی گرم از جاذب گرافن اکسید را به ۲۵ میلی لیتر محلول حاوی رنگزا با غلظت 100 mg l^{-1} افزود، سوسپانسیون به دست آمده در دمای ثابت 25°C به وسیله همزن مغناطیسی (۱۵۰ rpm) هم زده شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، مخلوط از کاغذ صافی عبور شد. با اندازه گیری جذب در طول موج 542 nm ، غلظت باقیمانده رنگ در محلول تعیین شد. در مورد رنگزای راکتیو آبی ۱۹، به ۲۵ میلی لیتر از هر محلول ۱۰۰ میلی گرم، بر لیتر ۰.۰۱ گرم جاذب گرافن اکسید افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن هم زده شد. پس از صاف کردن محلول و اندازه گیری طیف جذبی UV-vis هر محلول در طول موج 595 nm ، نتیجه ها برای بررسی آماده شد.

نمونه ای از طیف UV-vis محلول حاوی رنگزا، پیش و پس از قرار گرفتن در کنار با جاذب در شکل ۵ نشان داده شده است. کاهش مقدار جذب پس از قرار گرفتن محلول رنگزا در کنار جاذب، نشان دهنده جذب رنگزا به وسیله جاذب و توانایی



شکل ۲- طیف FT-IR نانو جاذب گرافن اکسید سنتز شده

به منظور تعیین ساختار و الگوی XRD نمونه تهیه و بر اساس رابطه دبی-شرر^۱ و داده های XRD اندازه ذرات تعیین شد [۱۸]. شکل ۳ الگوی XRD گرافن اکسید تهیه شده به روش هامر را نشان می دهد. در این الگو قله مشخصه گرافن اکسید در 2θ برابر با 11.6° درجه وجود دارد که بیانگر این است که گرافن اکسید سنتز شده است [۱۹]. با توجه به فرمول شرر و داده های XRD، متوسط قطر ذرات 15 nm به دست آمد.



شکل ۳- الگوی XRD نانو جاذب گرافن اکسید سنتز شده

تصویر SEM نانو جاذب گرافن اکسید در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود گرافن اکسید تهیه شده دارای ورقه های با شکل و اندازه متفاوت ولی ضخامت

1. Debye-Scherrer

کنار جاذب با استفاده از نمودار درجه بندی محاسبه شد. همچنین بازده حذف و ظرفیت جذب به ترتیب با استفاده از معادله های ۲ و ۳ محاسبه شدند:

$$R = \frac{100(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (2)$$

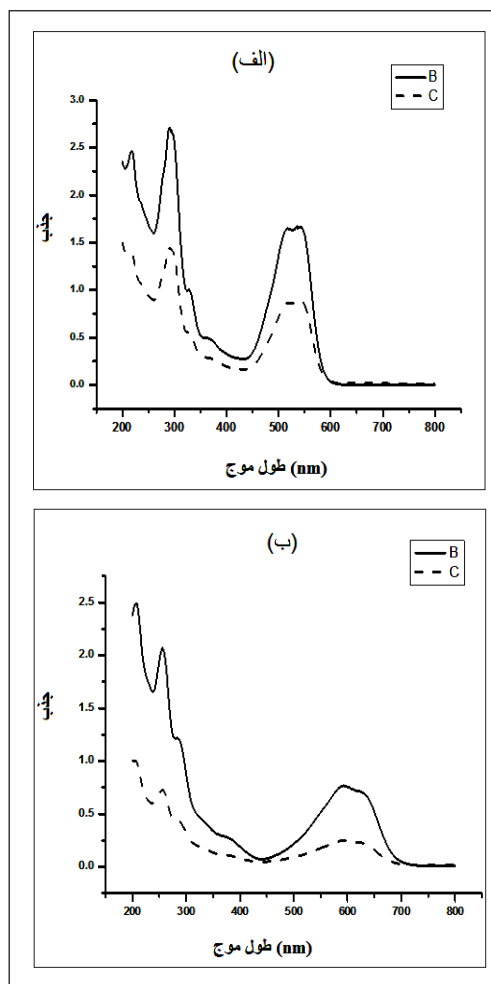
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

که در آن R درصد حذف رنگ، q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل به ازای واحد جرم جاذب (mg g^{-1})، C_0 غلظت اولیه رنگزا (mg l^{-1})، C_e غلظت رنگزای باقی مانده در محلول (mg l^{-1})، V حجم محلول (l)، m جرم جاذب (g) است.

تأثیر pH محلول بر حذف رنگزا

یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر فرایند جذب گونه ها در فرایندهای جذبی pH است. تأثیر pH را می توان ناشی از تغییر بار سطحی جاذب، مقدار یونش مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه های عاملی موجود در مکان های فعال جذبی جاذب دانست. از این رو بررسی تأثیر pH بر فرایند حذف رنگزا بسیار مهم و ضروری است. زیرا یون های هیدرژن نه تنها بر مقدار یونش مولکول های رنگزا، بلکه بر مقدار بار سطحی جاذب تأثیر می گذارند. نتیجه های به دست آمده از بررسی تأثیر pH بر مقدار حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ و رنگزای راکتیو آبی ۱۹ به وسیله نانو جاذب گرافن اکسید به ترتیب در شکل ۶-الف و ۶-ب نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود مقدار جذب به تقریب مستقل از pH است. با توجه به این که نقطه ایزوالکتریک گرافن اکسید حدود ۳ است [۲۱] در pH های بالاتر از ۳ سطح گرافن اکسید منفی بوده و تغییرات pH بر بار سطحی جاذب تأثیر ندارد. با در نظر گرفتن آنیونی بودن رنگها به نظر می رسد که برهم کنش های $\pi-\pi$ و واندرالس بین سطح جاذب و جذب شونده عامل غالب در فرایند جذب بوده و این برهم کنشها مستقل از pH هستند [۵].

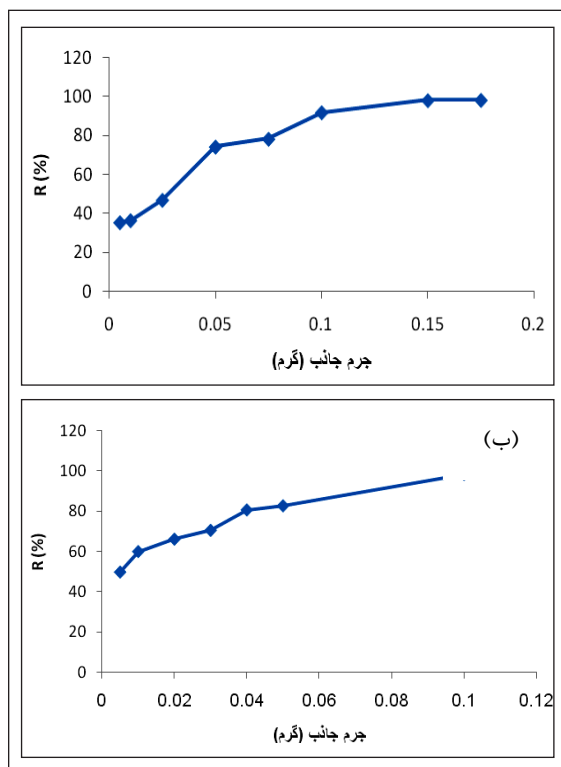
نانوجاذب گرافن اکسید برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ و رنگزای راکتیو آبی ۱۹ است.



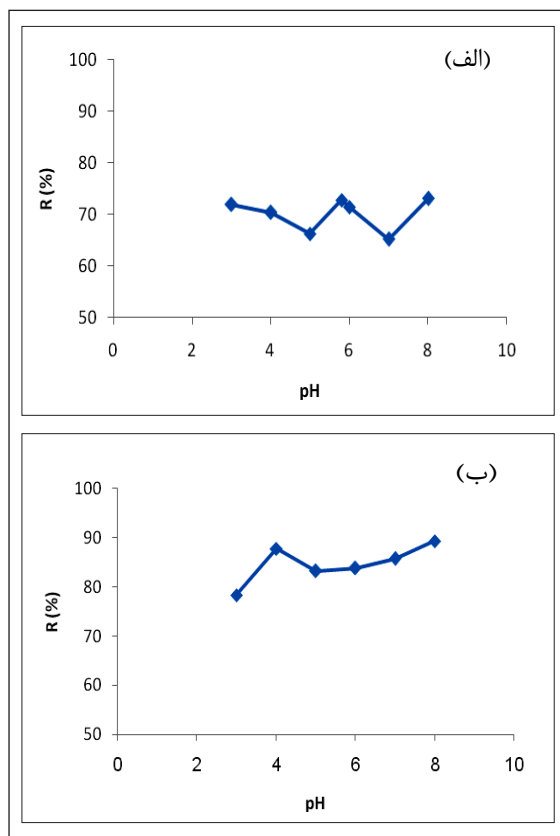
شکل ۵- طیف جذبی UV-vis (الف) محلول رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ و (ب) محلول رنگزای راکتیو آبی ۱۹ پیش (B) و پس (C) از قرار گرفتن در کنار نانو جاذب گرافن اکسید.

به منظور تعیین شرایط بهینه و دستیابی به بیشترین مقدار ظرفیت جذب، تأثیر عامل های متفاوتی بر بازده حذف رنگزا به وسیله جاذب بررسی شد. شرایط بهینه با تغییر یک عامل و ثابت نگه داشتن سایر شرایط تعیین شد. بدین منظور تأثیر تغییر pH محلول، جرم جاذب، غلظت اولیه رنگزا، و زمان هم زدن مطالعه شد. در همه آزمایش ها غلظت رنگزا پیش و پس از قرار گرفتن در

انتخاب و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. با روندی مشابه ظرفیت جذب هم در ۰٫۱۵ گرم از جاذب بهترین است. در مورد رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ نیز همان‌گونه که در شکل ۷-ب مشخص شده است، با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۰۵ تا ۰٫۱ گرم، درصد حذف افزایش یافته است. در واقع با افزایش مقدار جاذب مورد استفاده، بازده حذف ماده رنگ افزایش قابل توجهی می‌یابد که می‌توان آن را به دلیل قابل دسترس بودن مکان‌های جذبی بیشتر دانست. سرعت افزایش بازده رنگ‌بری از محلول با افزایش مقدار ۰٫۰۵ تا ۰٫۱ گرم بسیار سریع است و با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۰۵ تا ۰٫۱ گرم، سرعت افزایش بازده حذف رنگ، آهنگ آهسته‌تری پیدا می‌کند. در نهایت چون از مقدار ۰٫۱ گرم به بعد، مقدار بازده حذف، تغییر محسوسی نمی‌کند. بنابراین، در سایر آزمایش‌ها از ۰٫۱ گرم جاذب به‌عنوان مقدار بهینه جاذب استفاده شد.



شکل ۷- الف) تأثیر مقدار جاذب بر مقدار جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ (غلظت اولیه: 100 mg l^{-1} ، مقدار جاذب: 0.005 تا 0.175 گرم زمان تماس: ۳۰ دقیقه) و ب) تأثیر مقدار جاذب بر مقدار ظرفیت جذب راکتیو آبی ۱۹ (غلظت اولیه: 100 mg l^{-1} ، مقدار جاذب: 0.005 تا 0.1 گرم، زمان تماس: ۱۰ دقیقه)

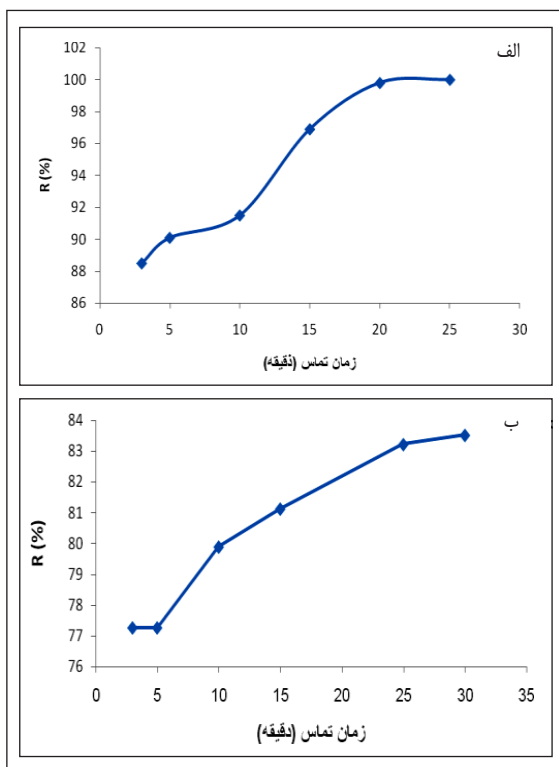


شکل ۶- تأثیر pH بر مقدار جذب الف) راکتیو قرمز ۱۹۵ و ب) راکتیو آبی ۱۹ به‌وسیله نانوجاذب گرافن اکسید (غلظت اولیه راکتیو قرمز 100 mg l^{-1} ، 50 mg l^{-1} ، مقدار جاذب: 0.02 گرم، زمان تماس: ۳۰ دقیقه) (غلظت اولیه راکتیو آبی ۱۹: 100 mg l^{-1} ، مقدار جاذب: 0.01 گرم، زمان تماس: ۳۰ دقیقه)

اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر مقدار حذف رنگ‌زا به‌وسیله نانوجاذب گرافن اکسید مورد بررسی قرار گرفته و نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۷ ارایه شده است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده، درصد جذب با افزایش مقدار جاذب از 0.005 تا 0.175 گرم برای رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ افزایش یافته است. در واقع با افزایش مقدار جاذب مورد استفاده، بازده حذف رنگ افزایش قابل توجهی می‌یابد که می‌توان آن را به قابل دسترس بودن مکان‌های جذبی بیشتر دانست. سرعت افزایش بازده حذف رنگ از محلول به‌سرعت زیاد می‌شود تا این‌که در 0.15 گرم، درصد جذب تغییری نمی‌کند. بنابراین، 0.15 گرم به‌عنوان مقدار بهینه‌ی جاذب

تسریع در فرایند جذب با نانوجاذب گرافن اکسید زمان های ۱۵ و ۱۰ دقیقه به ترتیب به عنوان زمان های بهینه برای جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ انتخاب شدند.



شکل ۸- تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب رنگزا به وسیله نانوجاذب گرافن اکسید (الف) راکتیو قرمز ۱۹۵ (غلظت اولیه: 10^{-1} mg، مقدار جاذب: ۰٫۱۵ گرم) و (ب) راکتیو آبی ۱۹ (غلظت اولیه: 10^{-1} mg، مقدار جاذب: ۰٫۱ گرم)

مطالعه سینتیک فرایند جذب

مطالعات سینتیکی اطلاعات مورد نیاز را درباره ی سازو کار جذب فراهم می کند. همچنین سرعت جذب حل شونده، به وسیله جاذب در سطح مشترک جامد-مایع به کمک این مطالعات توصیف می شود. مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب با معادله های ۴ و ۵ بیان می شوند [۲۲ و ۲۳]:

$$\log(q_{e1} - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (5)$$

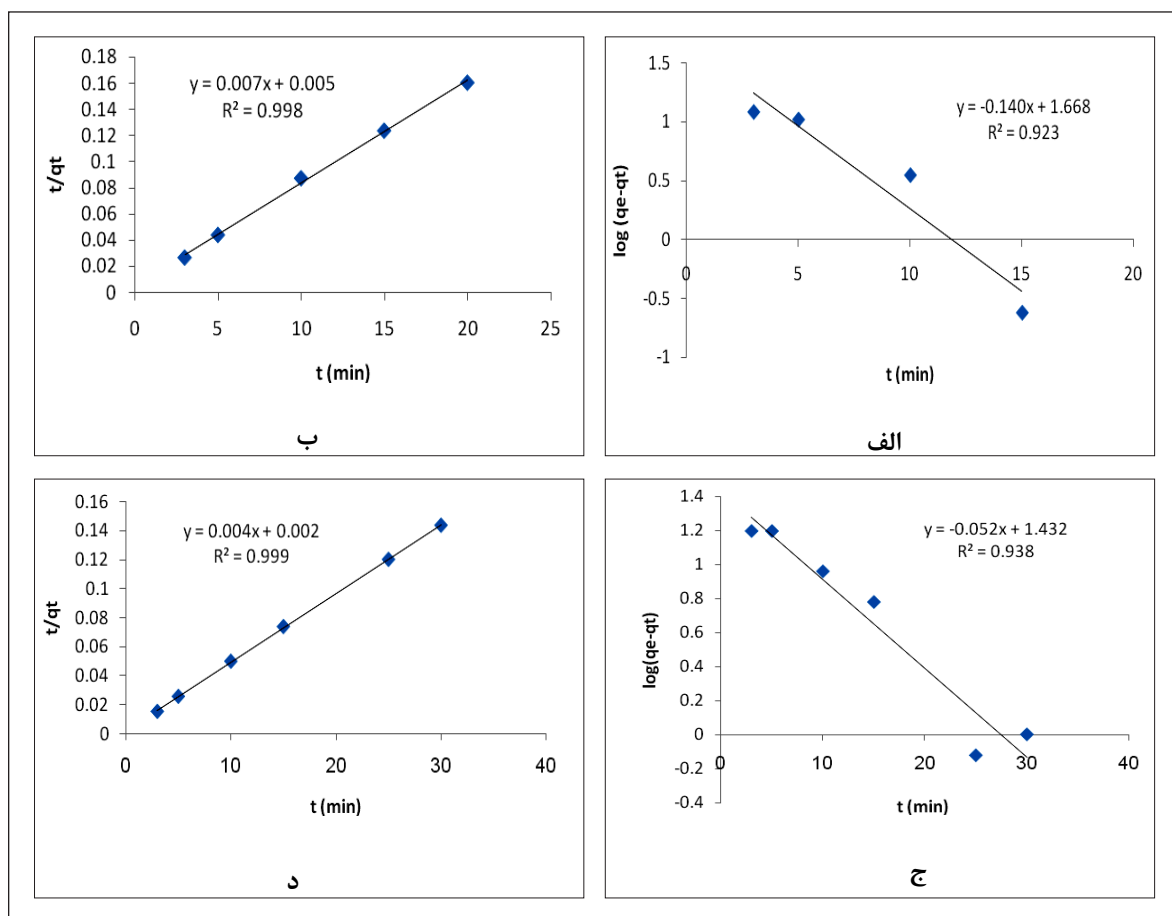
تأثیر زمان تماس محلول با جاذب بر حذف رنگزا

از نظر اقتصادی دستیابی به ظرفیت جذب مطلوب در کوتاه ترین زمان و برقراری تعادل، از ویژگی های مهم یک جاذب ارزشمند است. تأثیر زمان جذب بر مقدار جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵، در گستره ۳ تا ۲۵ دقیقه بررسی شد (شکل ۸- الف). جذب رنگ در همان ۳ دقیقه اول ۸۸٫۵٪ است. با افزایش زمان تماس از ۳ تا ۲۰ دقیقه بازده حذف رنگ افزایش یافته، تا این که در نهایت جاذب به تقریب اشباع می شود و افزایش زمان بیش از ۲۰ دقیقه تأثیر چندانی بر افزایش بازده جذب ندارد. همچنین تأثیر زمان جذب بر مقدار حذف راکتیو آبی ۱۹، در گستره زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه بررسی شد (شکل ۸- ب). بازده حذف رنگ در ۳ دقیقه اول ۲۶٫۷۷٪ است. با افزایش زمان تماس از ۳ تا ۲۵ دقیقه مقدار حذف رنگ، افزایش پیدا کرده، در نهایت جاذب تقریباً اشباع می شود و افزایش زمان بیش از ۲۵ دقیقه تأثیر چندانی بر افزایش ظرفیت جذب ندارد. روند تغییرات جذب بر حسب زمان را می توان به اشباع شدن تدریجی محل های جذبی جاذب به وسیله مولکول های رنگ نسبت داد. در طی فرایند جذب، مکان های فعال سطحی جاذب به وسیله مولکول های ماده جذب شونده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانده می شود. در واقع با کاهش مقدار رنگزای درون محلول، سرعت فرایند جذبی به دلیل کم شدن ماده ی اولیه (رنگزا) و مکان های فعال سطحی جاذب نیز کاهش می یابد. در زمانی که مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد، جاذب نمی تواند مولکول های رنگزای بیشتری را جذب نماید. به طور کلی ظرفیت جذب با زمان افزایش می یابد و در یک زمان مشخص به مقدار ثابتی می رسد و هیچ رنگزایی از محلول حذف نمی شود. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان های سطحی خالی و برای جذب سطحی در دسترس هستند و با گذشت زمان و اشغال این مکان ها عمل جذب امکان پذیر نیست. بر اساس نتیجه های به دست آمده، زمان تعادل برای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ به ترتیب ۲۰ و ۲۵ دقیقه است. با توجه به این که بازده حذف رنگ در زمان های تعادل و زمان های کوتاه تر اختلاف قابل توجهی ندارد، به منظور

در معادله‌های ۴ و ۵ K_1 (min^{-1}) و K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، q_t و q_e به ترتیب میزان رنگینه جذب شده (mg g^{-1}) در زمان t و در زمان تعادل است. به منظور بررسی سینتیک فرایند جذب رنگ‌زا بر جاذب، نمودارهای $\log(q_e - q_t)$ نسبت به زمان و منحنی t/q_t نسبت به زمان رسم شدند (شکل ۹). عامل‌های سینتیکی برگرفته از شکل ۹ که در جدول ۱ خلاصه شده‌اند نشان می‌دهد که در مورد جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ با نانو جاذب گرافن اکسید، مقدار q_e^2 به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم با مقدار q_e تجربی (۲۲۰) مطابقت داشته و ضریب همبستگی آن نیز بالاتر است ($R^2 = 0.999$). از این رو، جذب راکتیو آبی ۱۹ نیز با نانوجاذب گرافن اکسید از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و ماهیت جذب از نوع شیمیایی است.

همچنین عامل‌های سینتیکی جذب راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از جاذب گرافن اکسید، برگرفته از شکل‌های ۹-ج و ۹-د که در جدول ۱ خلاصه شده‌اند نشان می‌دهد که مقدار q_e^2 به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم با مقدار q_e تجربی (۲۲۰) مطابقت داشته و ضریب همبستگی آن نیز بالاتر است ($R^2 = 0.999$). از این رو، جذب راکتیو آبی ۱۹ نیز با نانوجاذب گرافن اکسید از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و ماهیت جذب از نوع شیمیایی است.

در معادله‌های ۴ و ۵ K_1 (min^{-1}) و K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، q_t و q_e به ترتیب میزان رنگینه جذب شده (mg g^{-1}) در زمان t و در زمان تعادل است. به منظور بررسی سینتیک فرایند جذب رنگ‌زا بر جاذب، نمودارهای $\log(q_e - q_t)$ نسبت به زمان و منحنی t/q_t نسبت به زمان رسم شدند (شکل ۹). عامل‌های سینتیکی برگرفته از شکل ۹ که در جدول ۱ خلاصه شده‌اند نشان می‌دهد که در مورد جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ با نانو جاذب گرافن اکسید، مقدار q_e^2 به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم با مقدار q_e تجربی (۲۲۵) مطابقت داشته و ضریب همبستگی آن نیز بالاتر است



شکل ۹ (الف) نمودار سینتیکی مدل شبه مرتبه اول برای راکتیو قرمز ۱۹۵، (ب) نمودار سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم برای راکتیو قرمز ۱۹۵، (ج) نمودار سینتیکی مدل شبه مرتبه اول برای راکتیو آبی ۱۹ و (د) نمودار سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم برای راکتیو آبی ۱۹

جدول ۱ مقادیر مربوط به بررسی سینتیکی فرایند جذب رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم				رنگ
q_{e1} (mg g^{-1})	k_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	q_{e2} (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g/mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (exp) (mg g^{-1})	R^2	
۴۶۶۳	۰٫۳۲۲	۰٫۹۲۳	۱۲۸٫۲	۰٫۰۱۱	۱۲۵	۰٫۹۹۸	راکتیو قرمز ۱۹۵
۲۷٫۰۰	۰٫۱۲۰	۰٫۹۳۸	۲۱۲٫۷	۰٫۰۱۰	۲۲۰	۰٫۹۹۹	راکتیو آبی ۱۹

که در آن $B_1 = RT/b$ مربوط به گرمای جذب بوده، T دمای مطلق (K) و R ($۸٫۳۱۴ \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ثابت گازهاست. K_T ثابت پیوندی تعادلی (l mol^{-1}) است که مربوط به بیشینه مقدار انرژی پیوندی است.

هم‌دمای جذب و تعیین ظرفیت جذب جاذب، برای حذف رنگ محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت در شرایط بهینه و دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نمودار هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از جاذب گرافن اکسید، در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. مقادیر ثابت‌های مربوط به مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین همراه با ضرایب همستگی آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است بررسی نمودارهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و مقایسه ضریب همستگی به دست آمده از دو مدل نشان می‌دهد که جذب رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ بر روی جاذب گرافن اکسید به ترتیب با مدل هم‌دمای تمکین و مدل هم‌دمای لانگمویر مطابقت می‌کند. بنابراین، می‌توان گفت که انرژی پیوندی رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ با نانوجاذب گرافن اکسید با پوشیده شدن سطح با مولکول‌های راکتیو قرمز ۱۹۵ کاهش می‌یابد. در مورد رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ که از مدل هم‌دمای لانگمویر پیروی می‌کند فرایند جذب به صورت تک لایه بوده و بیشترین ظرفیت جذب $294/11 \text{ mg g}^{-1}$ به دست آمد.

مطالعه هم‌دمای جذب سطحی

هم‌دمای جذب معادله‌هایی برای توصیف تعادل بین جذب‌شونده و جاذب هستند. مهم‌ترین مدل‌های توصیف‌کننده جذب سطحی مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین هستند [۲۴ تا ۲۶]. شکل خطی مدل‌های هم‌دمای فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب با معادله‌های ۶ و ۷ بیان می‌شوند:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_T \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

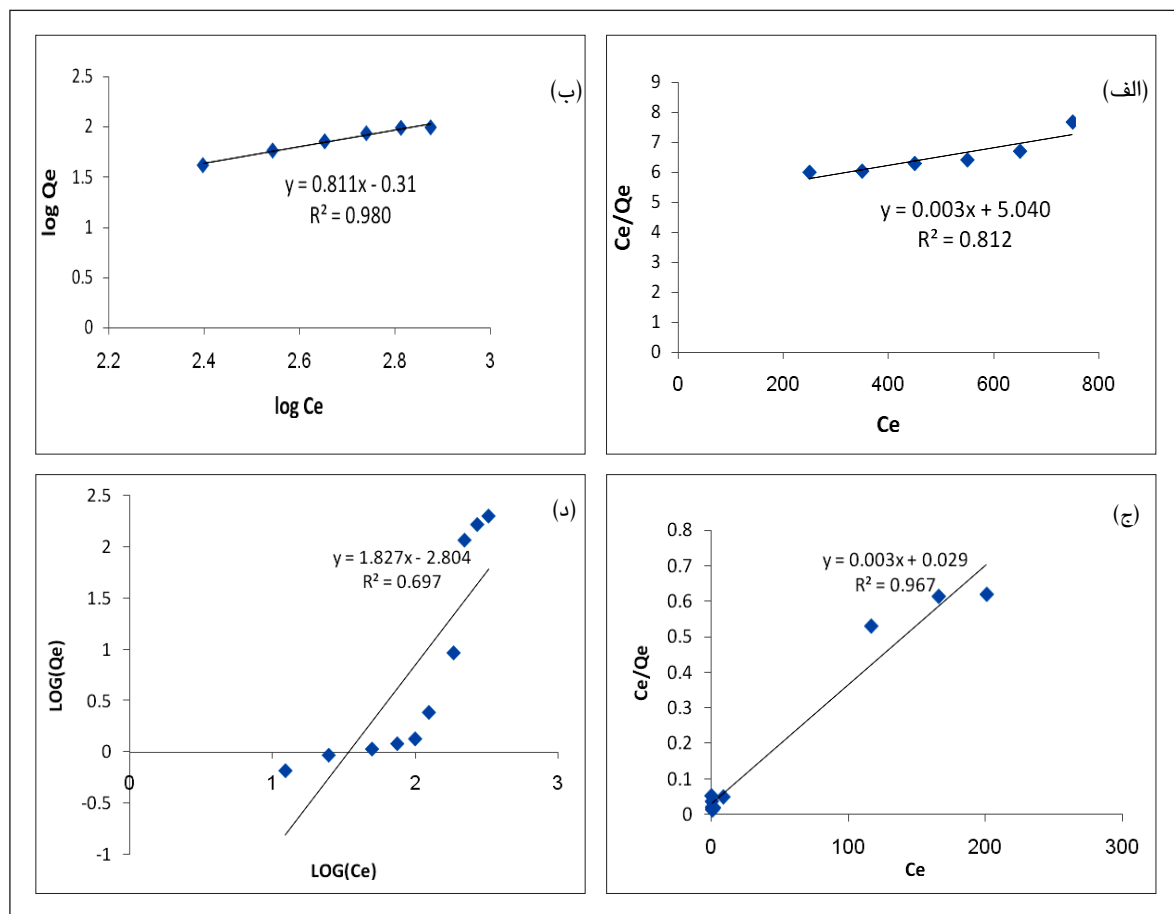
q_e مقدار رنگ‌زای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان تعادل (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی رنگ‌زا (mg l^{-1})، K_T و n به ترتیب نشان‌دهنده شدت و ظرفیت جذب هستند. همچنین در معادله لانگمویر، q_m ظرفیت جذب (mg g^{-1}) و b ثابت لانگمویر بیانگر انرژی جذب است.

بر اساس مدل هم‌دمای تمکین گرمای جذب تمامی مولکول‌ها در یک لایه با پوشش لایه با گونه‌های جذب شده به صورت خطی کاهش می‌یابد و فرایند جذب با توزیع یکنواخت انرژی‌های پیوندی توصیف می‌شود. معادله خطی هم‌دمای تمکین به صورت معادله (۸) نوشته می‌شود.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (8)$$

جدول ۲- ثابت‌های فروندلیچ و لانگمویر برای جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹

ثابت‌های لانگمویر		ثابت‌های فروندلیچ			ثابت‌های تمکین		نانو جاذب		
q_m (mg g^{-1})	B (L mg^{-1})	R^2	K_T	n	R^2	B_1	$\frac{K_T}{(\text{L mg}^{-1})}$	R^2	گرافن اکسید
۳۳۳٫۳۳	$۵٫۹۵ \times 10^{-4}$	۰٫۸۱۳	۰٫۶۹	۱٫۲۳	۰٫۹۸۰	۷۹٫۵۴	۹٫۱۱۷	۰٫۹۸۷	راکتیو قرمز ۱۹۵
۲۹۴٫۱۱	۰٫۱۱۶	۰٫۹۶۸	-۱٫۸	۰٫۵۵	۰٫۶۹۷	۱۹۸	۹۷٫۲۱	۷۳۴٫۰	راکتیو آبی ۱۹



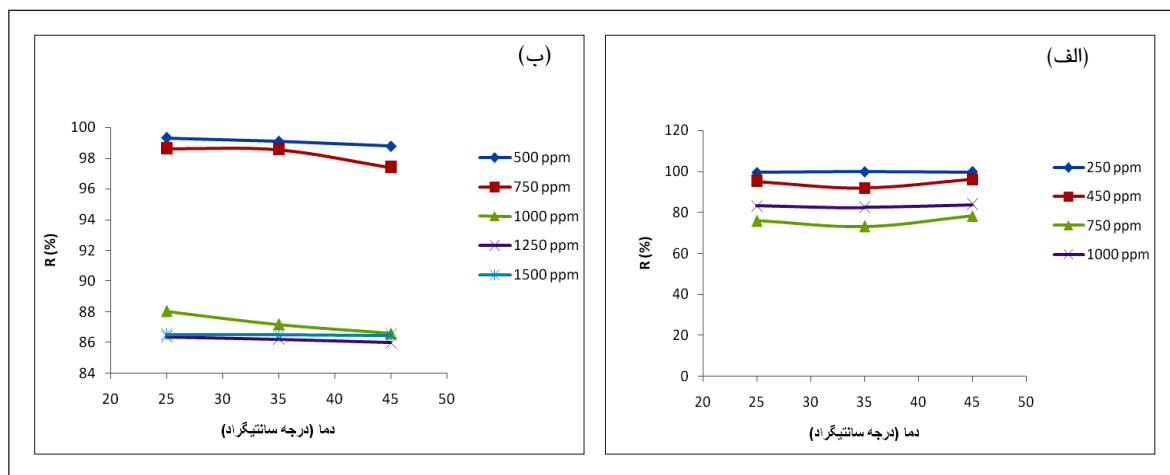
شکل ۱۰ نمودار هم‌دمای لانگمویر، (ب) نمودار هم‌دمای فروندلیچ برای راکتیو قرمز ۱۹۵، (ج) نمودار هم‌دمای لانگمویر و (د) نمودار هم‌دمای فروندلیچ برای راکتیو آبی ۱۹

آزمایش‌ها به ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آب رودخانه که حاوی ۵۰۰ ppm رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ بود مقدار ۲۰ گرم نانوجاذب گرافن اکسید افزوده شده و در شرایط بهینه حذف رنگ انجام شد. نتیجه‌ها نشانگر آن است که ۹۷٪ حذف صورت گرفت. همچنین به منظور بررسی کارایی نانوجاذب گرافن اکسید در حذف رنگ راکتیو آبی از نمونه واقعی، مقدار معینی از این رنگ برای تهیه محلول ۲۵۰ ppm به آب رودخانه قزوین افزوده شد و حذف رنگ با افزودن ۲۰ گرم نانوجاذب به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول تحت شرایط بهینه انجام شد. براساس نتیجه‌های حذف رنگ ۹۶٪ به دست آمد. افزون بر این حذف هم‌زمان دو رنگ‌زا مورد مطالعه قرار گرفت.

اثر دما

برای بررسی تأثیر دما، مقدار جذب راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ به وسیله گرافن اکسید در گستره دمایی ۲۵ تا ۴۵ °C و غلظت‌های متفاوت بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۱۱ آورده شده است. نتیجه‌ها حاکی از آن است که مقدار جذب در گستره دمایی ۲۵ تا ۴۵ °C تأثیری بر روند جذب ندارد [۱۲].

بررسی کارایی گرافن اکسید در حذف رنگ‌زا از نمونه واقعی به این منظور نمونه واقعی از آب رودخانه قزوین جمع‌آوری شد و بدون هیچ نوع آماده‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. در این



شکل ۱۱- تأثیر دما بر مقدار ظرفیت جذب (الف) راکتیو قرمز ۱۹۵ (حجم: ۲۵ ml، مقدار جاذب: ۰/۱۵ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه) و (ب) راکتیو آبی ۱۹ (حجم: ۲۵ ml، مقدار جاذب: ۰/۱ گرم، زمان: ۱۰ دقیقه)

استفاده شده است و این جاذب با روشی ساده با استفاده از واکنشگرهای با قیمت کم تهیه شده است، به نظر می‌رسد که استفاده از این روش می‌تواند نسبت به سایر روش‌های حذف برپایه جذب مقرون به صرفه باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کارایی جذب نانوجاذب گرافن اکسید، برای حذف رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۹۵ و راکتیو آبی ۱۹ از محلول‌های آبی بررسی شد. مطالعات مربوط به جاذب گرافن اکسید برای رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ نشان داد که ۰/۱۵ گرم را می‌توان به‌عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب کرد و زمان بهینه برای جذب ۱۵ دقیقه است. تغییر دما و pH تأثیری در روند جذب ندارد. مطالعات نشان داد که جذب رنگ از هم‌دمای فروندلیچ پیروی می‌کند که نشان‌دهنده آن است که فرایند جذب به صورت چند لایه بر روی سطح جاذب صورت گرفته است. همچنین مطالعات سینتیکی، پیروی رنگ را از سینتیک شبه مرتبه دوم بیان می‌کند. در مورد رنگ راکتیو آبی ۱۹، مقدار بهینه جاذب ۰/۱ گرم و زمان بهینه برای آن ۱۵ دقیقه است. تغییر دما و pH تأثیری در روند جذب ندارد. مطالعات مربوط به هم‌دما برای جاذب گرافن اکسید برای رنگ راکتیو آبی ۱۹ انجام شد که

به این منظور محلول ۲۵۰ ppm نسبت به هر دو رنگ‌زا در آب رودخانه تهیه شد و حذف رنگ با افزودن ۲/۰ گرم گرافن اکسید در شرایط بهینه انجام گرفت. حذف بالای ۹۵٪ برای هر دو رنگ‌زا به دست آمده. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها حاکی از آن است که روش ارایه شده کارایی خوبی را در حذف رنگ‌زای مورد نظر در نمونه واقعی را دارد و بافت پیچیده نمونه واقعی تأثیر سویی بر کارایی روش ندارد.

مقایسه روش ارایه شده با سایر روش‌های حذف رنگ

همان‌طور که اشاره شد فرایند جذب یکی از کارآمدترین روش‌های حذف رنگ از پساب‌ها است. فرایند جذب به دلیل عاری بودن از تولید لجن و حذف کامل رنگ حتی در غلظت‌های پایین محلول نسبت به سایر روش‌های حذف رنگ مناسب‌تر است. کربن فعال چه به شکل پودر و چه به حالت دانه‌ای پرکاربردترین جاذبی است که به دلیل داشتن ظرفیت جذب بالا نسبت به بیشتر ترکیبات، در سراسر جهان به منظور حذف جذبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال کربن فعال تجاری دارای قیمت بالا بوده و به این دلیل استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مورد توجه است. با توجه به این که در این روش از گرافن اکسید به‌عنوان جاذب

حذف رنگ است. بنابراین، استفاده از جاذب گرافن اکسید به دلیل روش تهیه ساده و مقرون به صرفه بودن در جهت حذف رنگ‌زاهای آلی از محیط‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته است.

جذب رنگ از هم‌دما لانگمویر پیروی کرده است، لذا جذب به صورت تک لایه (شیمیایی) است. همچنین جاذب از سینتیک مرتبه دوم پیروی کرد که نشان دهنده جذب شیمیایی به عنوان عامل اصلی

مراجع

- [1] پورصابری، طاهره؛ حسنی سعدی، مصطفی؛ پژوهشگاه صنعت نفت تهران، مجله‌ی مطالعات در دنیای رنگ، شماره ۲، ص ۴۲، ۱۳۹۰
- [2] Modirshahla, N.; Behnajady, M.A.; Ghanbary, F.; *Dyes Pigm.*, 73, 305-310, 2007.
- [3] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W.; *Chem. Soci. Reviews*, 39, 228-240, 2010.
- [4] Xu, J., Lv, H., Yang, S.T.; *Reviews Inorg. Chem.*, 33, 139-160, 2013.
- [5] Ramesha, G.K.; Vijaya Kumara, A.; Muralidhara, H.B.; Sampath, S.; *J. Colloid Interface Sci.*, 361, 270-277, 2011.
- [6] Debnath, S.; Maity, A.; Pillay, K.; *J. Environ. Chem. Engin.*, 2, 260-272, 2014.
- [7] Ayazi, Z.; Monsef Khoshhesab, Z.; Norouzi, S.; *Desal. Water Treat.*, (2016) DOI: 10.1080/19443994.2016.1157705.
- [8] Freeman, S. H.; Sokolwaska, J.; *Progr. Colour.*, 29, 8-22, 1999.
- [9] Cockett S. R.; Hilton, K. A.; *The dyeing of cellulosic fibers and related processes*, London: Hill, 1961.
- [10] Renfrew, H.; *Reactive dyes for textile fibers*. Society of Dyers and Colorists, West Yorkshire, 1999.
- [11] Soleimani-Gorgani, A.; Taylor, J. A.; *Progr. Color, Color. Coatings*, 4, 7-14, 2011.
- [12] Soleimani-Gorgani, A.; Taylor, J. A.; *Dyes Pigm.*, 68, 109-117, 2006.
- [13] Biolchi, F.; Kawabata, A.; Taylor, J. A.; *Color. Technol.*, 122, 153-156, 2006.
- [14] Dursun, A. Y.; Tepe, O.; *J. Hazard. Mater.*, 194, 303-311, 2011.
- [15] Siddique, M.; Robina, F.; Ashraf, S.; *J. Chem. Soci.*, 33, 284-293, 2011.
- [16] Omidinia, E.; Shadjou, N.; Hasanzadeh, M.; *Mater. Sci. Engin. C*, 226, 189-197, 2013.
- [17] Kyzas, G. Z.; Travlou, N. A.; Kalogirou, O.; *Materials*, 6, 1360-1376, 2013.
- [18] Alexander, L.; Klug, H.P.; *J. Appl. Phys.*, 21, 137-142, 1950.
- [19] Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., Piner, R.D., Dommett, G.H.B., Evmenenco, G., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S.; *Nature*, 448, 457-460, 2007.
- [20] Deng, J. H.; Zhang, X. R.; Zeng, G. M.; *Chem. Engin. J.*, 226, 189-200, 2013.
- [21] Okubo, M.; Ichikawa, K.; Tsujihiro M.; He, Y.; *Colloid Polym. Sci.*, 268, 791-796, 1990.
- [22] Lagergren, S.; *Handlingar*, 24, 1-39, 1898.
- [23] Rengaraj, S.; Kim, Y.; Joo, C. K.; Yi, J.; *J. Colloid Interface Sci.*, 273, 14-21, 2004.
- [24] Freundlich, H. M.; *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470, 1906.
- [25] Langmuir, I.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295, 1916.
- [26] Temkin, M.J., Pyzhev, V.; *Acta Physiochim.*, 12, 217-222, 1940.

Preparation and application of graphene oxide nanosorbent for adsorptive removal of Reactive Red 195 and Reactive Blue 19 from aquatic media

Z. Ayazi^{1,*} and Z. Monsef-Khoshhesab²

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University, Qazvin, Iran

Received: January 2016, Revised: February 2016, Accepted: March 2016

Abstract: Nowadays progress in industrial activities leads to the generation of large amounts of pollutants. Among these pollutants are dyes and pigments which emitted from textile industries into wastewaters. Concerning the toxicity of these pollutants, it is necessary to remove them from water resources. In this research the capability of graphene oxide for adsorption removal of two anionic reactive dyes, Reactive Red 195 (RR195), and Reactive Blue 19 (RB19) as model compounds was assayed. Important parameters influencing the adsorption of RR195 and RB19 including pH, adsorbent dose, and contact time were optimized. Furthermore, the adsorption kinetics studies and adsorption isotherms were investigated. The obtained results showed that the adsorption process of both dyes best fitted in pseudo-second-order model and adsorption process of RR195 was adopted with the Temkin model while adsorption process of RB19 best fitted in Langmuir isotherm model.

Keywords: Adsorptive Removal, Graphene Oxide Nanosorbent, Reactive Red 195, Reactive Blue 19