

## سنتز و کاربرد نانو کامپوزیت گرافن مغناطیسی برای حذف سدیم

### دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) از محلول‌های آبی

آرش خوشنودفر<sup>۱</sup>؛ نادر بهرامی فر<sup>۲\*</sup> و حبیب اله یونسی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد گروه مهندسی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت ۹۷/۰۹/۲۵ - تاریخ پذیرش ۹۷/۱۲/۲۶)

#### چکیده:

سورفاکتانت‌ها یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی هستند و خطرات بالقوه‌ای برای سلامتی انسان و محیط زیست ایجاد می‌نمایند. هدف از این پژوهش بررسی نانو کامپوزیت گرافن مغناطیسی در حذف سدیم دودسیل بنزن سولفونات از محلول‌های آبی است. در این مطالعه تجربی از پوست پر تقال به عنوان منبع کربنی برای سنتز گرافن به روش پیرولیز استفاده شد. همچنین با استفاده از روش حلال گرمایی مغناطیسی کردن جاذب انجام گردید. ویژگی جاذب با تکنیک‌های FTIR، VSM، AFM، SEM و طیف سنجی رامان مورد آنالیز قرار گرفت. اثر متغیرهای مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه آلاینده و زمان واکنش در حذف SDBS بررسی شد. پارامترهای جذب با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ و دو مدل سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم تعیین گردید. بر اساس یافته‌های پژوهش دوز جاذب ۲۰ میلی‌گرم، pH معادل ۳ و زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه برای حذف SDBS حاصل شد. بررسی ایزوترم و مدل‌های سینتیکی نشان داد که داده‌های تجربی فرایند حذف با مدل لانگمویر ( $R^2 = 0.9989$ ) و سینتیک شبه مرتبه دوم ( $R^2 \geq 0.9992$ ) همبستگی دارند. بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای SDBS توسط نانو کامپوزیت گرافن مغناطیسی ۲۷۶ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. آزمایشات واجذب با استفاده از اتانول و متانول انجام گرفت که به ترتیب ۷۴ و ۷۶ درصد بازیابی جاذب را نشان دادند. نتایج نشان داد در شرایط بهینه، بررسی نانو کامپوزیت‌های گرافن مغناطیسی پتانسیل موثری را در حذف سدیم دودسیل بنزن سولفونات از محلول‌های آبی داشته و به دلیل خاصیت مغناطیسی، جداسازی آن از محلول آبی ساده و سریع است.

**کلید واژگان:** آلودگی آب، فرایند جذب، سورفاکتانت، سدیم دودسیل بنزن سولفونات، گرافن مغناطیسی

## ۱. مقدمه

زیست لازم است. از میان روش‌های گوناگون حذف سورفاکتانت‌ها، فرایند همزمان جذب و واجذب یک تکنولوژی امیدوارکننده به‌شمار می‌رود. انواع مختلف کربن مثل کربن فعال، زغال چوب، نانولوله‌های کربنی و گرافن به‌طور گسترده در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌گردند. گرافن با توجه به خواص عالی خود، مانند انعطاف‌پذیری مکانیکی، پایداری حرارتی و شیمیایی (Su *et al.*, 2009)، سطح ویژه بالا و ظرفیت جذب زیاد، جاذبی بسیار کارآمد برای حذف آلاینده‌ها است (Lü *et al.*, 2013). برای ارتقای جداسازی فازی و بالابردن بازدهی جذب، از مواد مرکب گرافن مغناطیسی استفاده شده است (Chandra *et al.*, 2010). نانوذرات مغناطیسی به راحتی و فقط با ایجاد یک میدان مغناطیسی در محیط هدف، از محلول جدا می‌شوند، بنابراین ترکیب فناوری نانو و جداسازی مغناطیسی با یکدیگر در حذف کامل آلاینده‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Hao *et al.*, 2010). معمولاً در ساخت نانو ذرات مغناطیسی از هسته اکسید آهن استفاده می‌شود، این امر به دلیل ارزان قیمت بودن اکسید آهن و فراوان بودن این فلز در طبیعت است، همچنین این فلز از نظر محیط‌زیستی یک فلز بی‌خطر محسوب می‌شود (Deliyanni *et al.*, 2004). در این مطالعه، جذب SDBS به‌وسیله نانوصفحات گرافن مغناطیسی با استفاده از ضایعات پوست پرتقال برای تعیین خصوصیات و کاربرد آن در جذب SDBS در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. همچنین با استفاده از داده‌های تعادلی جذب، سینتیک واکنش با استفاده از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت و در انتها قابلیت استفاده از حلال‌های آلی مختلف در فرایند واجذب SDBS نیز بررسی گردید.

سورفاکتانت‌ها ترکیباتی با سطح فعال هستند که کشش سطحی حلال (معمولاً آب) را کاهش می‌دهند و یک سر آب دوست (قطبی) و یک دم آبگریز (غیرقطبی) دارند. پر صرف‌ترین گروه سورفاکتانت‌ها، سورفاکتانت‌های آنیونی است که حدود ۹۰ درصد از کل سورفاکتانت‌های یونی را تشکیل می‌دهد (Yuksel *et al.*, 2009). یکی از پرکاربردترین سورفاکتانت‌های آنیونی که در ساختار پاک‌کننده‌های تجاری استفاده می‌شود، سدیم دودسیل بنزن سولفونات<sup>۱</sup> (SDBS) است که یک سورفاکتانت سینتیکی با زنجیره هیدروکربن ۱۲ کربنه است، وزن مولکولی این ماده ۳۴۹ g/mol بوده و ساختار مولکولی آن شامل یک حلقه بنزنی در یک طرف و یک زنجیره خطی بلند در طرف دیگر آن است. تخلیه فاضلاب‌های خانگی و صنایع حاوی سورفاکتانت به منابع آبی و خاکی و همچنین استفاده از لجن فاضلاب به عنوان حاصل-خیزکننده در زمین‌های کشاورزی، سبب ورود سورفاکتانت به این اکوسیستم‌ها می‌شود (Tugba *et al.*, 2011). از آن‌جا که یکی از محصولات تجزیه آن سولفونیل‌کربوکسیلات است، در محیط زیست باقی خواهد ماند، از این‌رو ورود این ترکیبات به محیط زیست به ویژه اکوسیستم‌های آبی، مشکلاتی مانند سمیت برای انسان‌ها (اسهال، لاغری، سوزش پوست، نکروز، مشکلات تنفسی و در نهایت مرگ) و حیوانات، آثار خطرناک روی آبزیان و گیاهان، آلودگی آب‌های زیرزمینی و دریاچه‌ها، افزایش جلبک‌ها و تولید کف را به دنبال دارد (Eichhorn *et al.*, 2002). بنابراین حذف سورفاکتانت‌ها قبل از تخلیه پساب به محیط

1- Sodium dodecyl benzene sulfonate

شد. به طور مشخص، ۵۰۰ میلی گرم گرافن سنتر شده را در ۷۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول در حمام فراصوت پخش گردید. سپس ۵۰۰ میلی گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۱ گرم استات سدیم به مخلوط بالا اضافه شد. پس از همزدن، مخلوط به درون ظرف تفلونی ۱۰۰ میلی لیتری اتوکلاو ضدزنگ منتقل و در ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت واکنش داده شد. نانوکامپوزیت به دست آمده به طور کامل با آب مقطر و اتانول شست و شو داده و تحت خلا در دمای منفی ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد (Ai et al., 2011).

### ۳.۲. فرایند جذب و واجذب در سیستم ناپیوسته

مطالعات جذب SDBS از محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی در سیستم ناپیوسته و شرایط بهینه انجام گرفت. در آزمایش جذب، پارامترهای زمان تماس (۹۰-۵ دقیقه)، pH (۳-۱۰)، دوز جاذب (۱۰-۴۰ میلی گرم) و غلظت SDBS (۵۰-۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ایزوترم، ترمودینامیک و سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت غلظت SDBS با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر شرکت Perkin elmer، مدل Lambda 25 Uv/Vis Spectrometer و در طول موج ۲۲۳ نانومتر اندازه گیری شد. ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون بیش از ۰/۹۹۵ بوده و در هر آزمایش جذب، دو پارامتر اصلی اندازه گیری شد که عبارت از ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب و درصد حذف (R%) بودند (معادله ۱ و ۲).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad \text{معادله ۱}$$

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad \text{معادله ۲}$$

## ۲. مواد و روش ها

### ۱.۲. سنتر گرافن

در این مطالعه از ضایعات پوست پرتقال، به عنوان پیش ماده برای تهیه گرافن استفاده شد. این مواد ابتدا خرد شده و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در آون خشک و سپس برای بدست آوردن اندازه ذرات یکنواخت آسیاب و الک شدند. مقداری از نمونه آسیاب شده در کوره لوله کوارتز با دمای پیش درمان ۶۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ حرارت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در حضور گاز آرگون به مدت ۱ ساعت کربونیزه شد. پس از کربونیزه شدن، نمونه تا دمای محیط در حضور جریان گاز آرگون سرد و سپس از رآکتور خارج شد. مقداری از نمونه‌ی کربونیزه شده با KOH (نسبت ۱:۵) بر روی همزن مغناطیسی مخلوط و تحت دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید. برای بدست آوردن گرافن، نمونه‌ی فعال شده به کوره‌ی لوله کوارتز منتقل شده و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت با نرخ حرارت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در حضور گاز آرگون حرارت داده شد (Muramatsu et al., 2014). در ادامه، نمونه تا دمای محیط در حضور جریان گاز آرگون سرد و از رآکتور خارج شد. به منظور حذف ترکیبات پتاس موجود، نمونه پی در پی با آب مقطر شسته شد. در نهایت نمونه در آون تحت دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

### ۲.۲. آماده سازی نانوکامپوزیت گرافن

#### مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}$ )

نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}$  با روش حلال گرمایی<sup>۱</sup> سنتر

1- solvo thermal

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) اندازه‌گیری شد (شکل ۲).

### ۳,۳. آنالیز رامان

در شکل ۳ نتایج حاصل از طیف سنجی رامان ارائه شده است که با استفاده از این آنالیز تک لایه و دولایه بودن گرافن تایید شد.

### ۴,۳. آنالیز طیف سنج مادون قرمز - تبدیل فوریه

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است از آنالیز FTIR برای شناسایی پیوندها و گروه‌های آلی قرار گرفته روی سطح نانوصفحات گرافن و نانو کامپوزیت گرافن مغناطیسی استفاده شد.

### ۵,۳. آنالیز مغناطیس سنج لرزشی

در این مطالعه برای اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه مغناطیس‌سنج با نسبت ۱:۱ گرافن به آهن استفاده شد (شکل ۵).

### ۶,۳. تاثیر زمان تماس

زمان تماس یک پارامتر بسیار مهم در میزان جذب و دسترسی ماده جذب شونده به جایگاه‌های فعال و در دسترس جذب به شمار می‌رود. به منظور مطالعه اثر زمان تماس، میزان جذب در فواصل زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶ نمایش داده شده است. با توجه به شکل، میزان جذب توسط نانو جاذب ابتدا سریع سپس با یک شیب ملایم افزایش می‌یابد و در دقایق حدوداً ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده و پس از آن تقریباً درصد جذب SDBS ثابت باقی مانده است و در نهایت زمان تماس تعادلی جذب SDBS ۶۰ دقیقه به دست آمد.

که در آن‌ها  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی SDBS ( $mg.l^{-1}$ )،  $V$  حجم محلول SDBS ( $L$ ) و  $W$  مقدار جاذب ( $g$ ) مورد استفاده است. برای انجام فرایند واجذب، جاذب سنتز شده با حلال‌های اتانول و متانول شست و شو گردید و میزان قابلیت کارایی مجدد آن مورد بررسی قرار گرفت.

خصوصیات مورفولوژی نانو جاذب سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ( $SEM^1$ ) مورد آنالیز قرار گرفت. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی قرار گرفته بر روی سطح ذرات و سایر پیوندهای نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز - تبدیل فوریه ( $FTIR^2$ ) استفاده گردید.

ویژگی‌های مغناطیسی با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی ( $VSM^3$ ) بررسی شد. برای تعیین ضخامت و اندازه‌های جانبی و نمایه ارتفاع نانوصفحات گرافن از میکروسکوپ نیروی اتمی ( $AFM^4$ )، استفاده شد. همچنین به منظور شناسایی ساختار شیمیایی نمونه و تشخیص عناصر موجود در نمونه با استفاده از اندازه‌گیری ارتعاشات مولکولی (طیف سنجی رامان) انجام شده است.

## ۳. نتایج

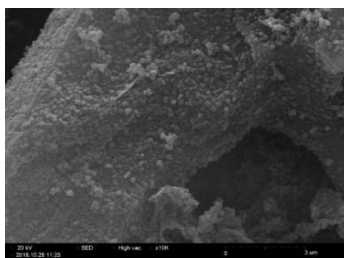
### ۱,۳. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

در این آنالیز از پرتوی الکترونی استفاده شد که اندازه و مورفولوژی سطح نمونه گرافن و گرافن مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد (شکل ۱).

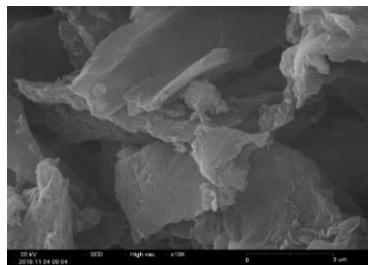
### ۲,۳. آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی

تعداد لایه‌ها و ضخامت گرافن سنتز شده با دستگاه

- 1- Scanning Electron Microscope
- 2- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- 3- Vibrating sample magnetometer
- 4- Atomic force microscopy

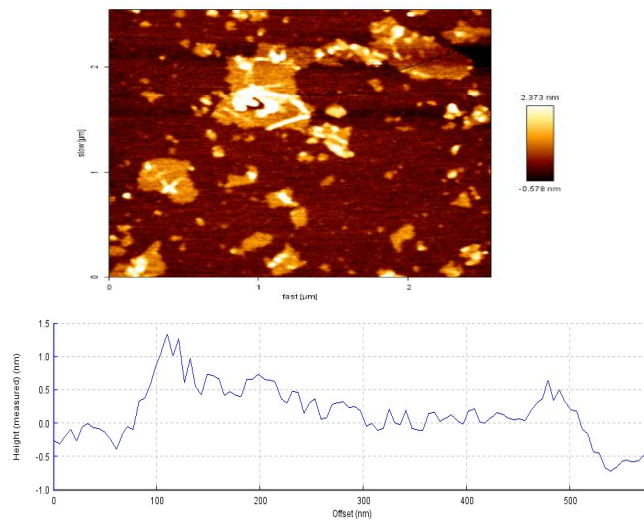


ب

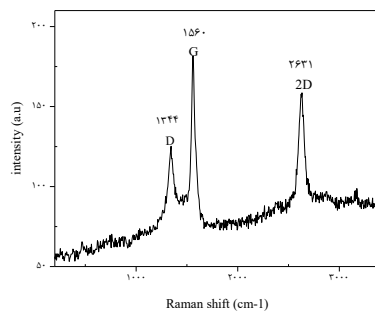


الف

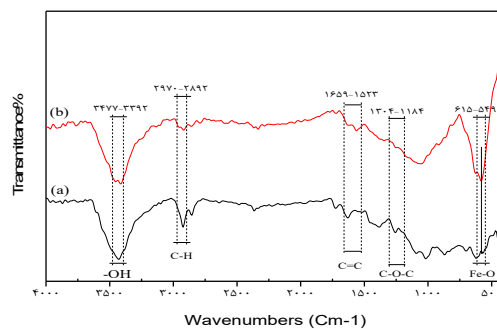
شکل ۱- (الف) تصویر SEM نانوکامپوزیت گرافن (ب) تصویر SEM نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی



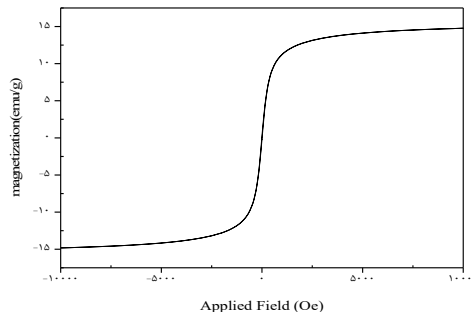
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نانوصفحات گرافن و نمایه ارتفاع آن



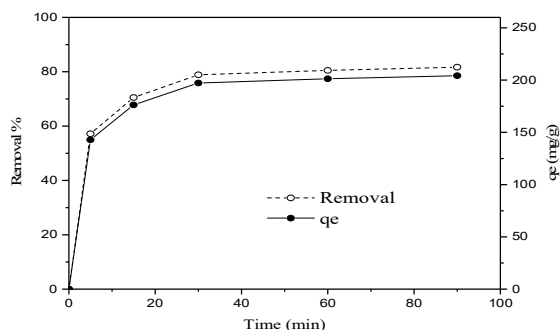
شکل ۳- تصویر طیف سنجی رامان از نمونه گرافن



شکل ۴- طیف‌های FTIR مربوط به (a) گرافن و (b) گرافن مغناطیسی سنتز شده



شکل ۵- قدرت مغناطیسی نانوصفحات گرافن مغناطیسی سنتز شده

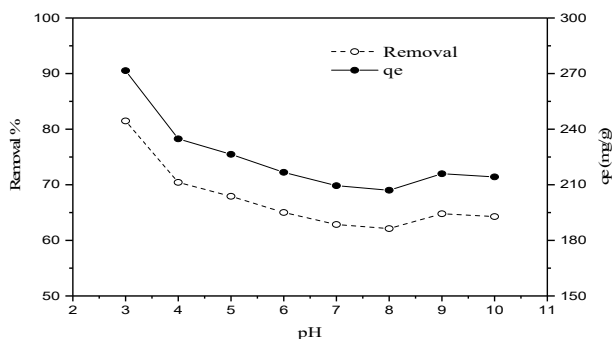


شکل ۶- نمودار اثر زمان بر راندمان حذف SDBS در شرایط، مقدار جاذب ۰/۲ g/l، غلظت اولیه ۵۰ mg/L و pH برابر با ۶/۵

حذف در pH های اسیدی به دلیل پروتونه شدن سایت های فعال موجود در سطح جاذب و افزایش دانسیته بار مثبت موجود در سطح گرافن مغناطیسی و سپس جاذبه الکترواستاتیک بین SDBS با بار منفی و جاذب با بار مثبت افزایش می یابد.

### ۷،۳. تاثیر pH

به منظور بررسی تغییرات pH، میزان جذب در pH های ۳ تا ۱۰ انجام شد که نتایج آن در شکل ۷ نمایش داده شده است. با توجه به نتایج، در pH های اسیدی راندمان حذف SDBS بالا و در pH های قلیایی راندمان حذف پایین است. بالا بودن راندمان



شکل ۷- نمودار اثر pH بر راندمان حذف SDBS در شرایط، مقدار جاذب ۰/۱۵ g/l، غلظت اولیه ۵۰ mg/L و زمان ۶۰ دقیقه

## ۸,۳. تاثیر دوز جاذب

پس از بهینه کردن زمان تماس و pH در مراحل قبل، جذب به وسیله نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی با مقادیر مختلف جاذب ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است. همان طور که در شکل مشخص است، با افزایش میزان جاذب گرافن مغناطیسی از ۱۰ تا ۴۰ میلی گرم، درصد حذف SDBS از ۶۶ به ۱۰۰ درصد افزایش یافته و ظرفیت جذب تعادلی با افزایش این مقدار جاذب برای گرافن مغناطیسی از ۳۳۰ به ۱۲۴ میلی گرم بر گرم، کاهش یافته است.

## ۹,۳. تاثیر غلظت اولیه SDBS بر کارایی جذب

به منظور مطالعه اثر غلظت اولیه SDBS بر میزان جذب، غلظت های ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و به جاذب اضافه گردید. نتایج اثر غلظت اولیه SDBS بر ظرفیت جذب تعادلی در شکل ۹ نشان شده است.

## ۱۰,۳. مدل های هم دما و سینتیک جذب SDBS

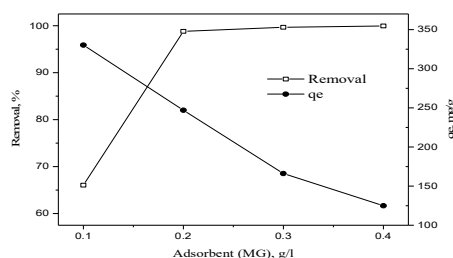
در شکل ۱۰ برازش مدل های هم دما و لانگمویر و فرندلیچ بر داده های جذب مولکول های SDBS با جاذب ذکر شده نشان داده شده است. همچنین داده های تجربی به دست آمده از سینتیک جذب با مدل

های سینتیکی خطی شبه مرتبه ی اول، دوم و مدل نفوذ درون ذره ای برازش داده شدند که پارامترهای هر مدل به همراه ضریب همبستگی مدل در جدول ۱ آورده شده است. مدل سینتیکی درون ذره ای به صورت معادله ۳ بیان می شود ( Cheung *et al.*, 2007). که در آن  $q_t$  ظرفیت جذب در زمان  $t$ ،  $k_i$  ثابت نرخ نفوذ درون ذره ای است.

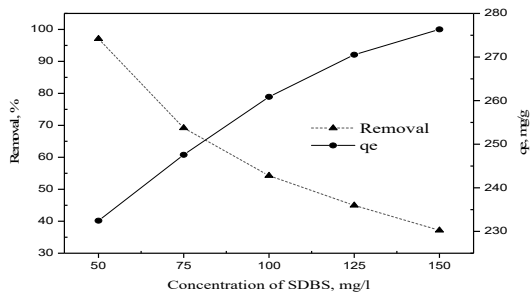
در صورتی که نفوذ درون ذره ای تنها عامل محدود کننده در فرایند جذب باشد نمودار  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  از مبدا عبور نمودار می کند. هنگامی که نفوذ فیلم رخ دهد آنگاه عرض از مبدا نمودار،  $C$  خواهد شد که معیاری از ضخامت لایه مرزی خواهد بود.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{معادله ۳}$$

بر اساس نمودار نفوذ درون ذره ای نشان داده شده در شکل ۱۱ می توان دریافت که فرایند جذب از دو مرحله تشکیل شده است. مرحله اول بخش خطی نمودار است نفوذ در لایه مرزی را نشان می دهد و مرحله دوم بخش خطی بعدی در زمان های بالاتر نمودار است که نشان دهنده بخش نفوذ درون ذره ای است.



شکل ۸- نمودار اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف SDBS، در شرایط، غلظت اولیه ۵۰ mg/L، pH برابر ۳ و زمان ۶۰ دقیقه

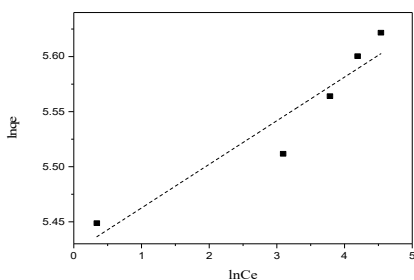


شکل ۹- نمودار اثر غلظت بر راندمان و ظرفیت جذب SDBS، در شرایط، مقدار جاذب ۰/۲ g/l، pH برابر ۳ و زمان ۶۰ دقیقه

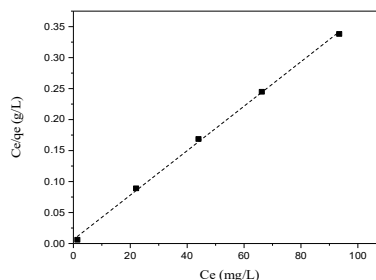
جدول ۱- پارامترهای مدل های سینتیکی شبه مرتبه ی اول و شبه مرتبه ی دوم برای جذب SDBS توسط نانوکامپوزیت گرافن

مغناطیسی

۱۵۰	۱۲۵	۱۰۰	۷۵	۵۰	Ce (mg/L)	
۲۷۶/۳۵	۲۷۰/۵۳	۲۶۰/۸۷	۲۴۷/۵۸	۲۳۲/۴۶	$q_e^{exp}$ (mg/g)	
۰/۰۸۶۰	۰/۰۷۶۰	۰/۰۷۷۲	۰/۰۸۱۵	۰/۰۹۳۵	$k_1$ (1/min)	سینتیک شبه مرتبه اول
۱۹۷/۴۷	۱۸۹/۵۰	۱۸۳/۲۷	۱۷۳/۷۰	۱۶۶/۷۶	$q_{e1}$ (mg/g)	
۰/۹۳۹۲	۰/۹۱۳۳	۰/۹۱۵۴	۰/۹۱۷۷	۰/۹۴۵۷	$R^2$	
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۱۳	$k_2$ (mg/g/min)	سینتیک شبه مرتبه دوم
۲۹۴/۱۲	۲۸۵/۷۱	۲۶۳/۷۸	۲۶۳/۱۶	۲۴۳/۹۰	$q_{e2}$ (mg/g)	
۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۹۲	۰/۹۹۹۴	۰/۹۹۹۷	۱	$R^2$	



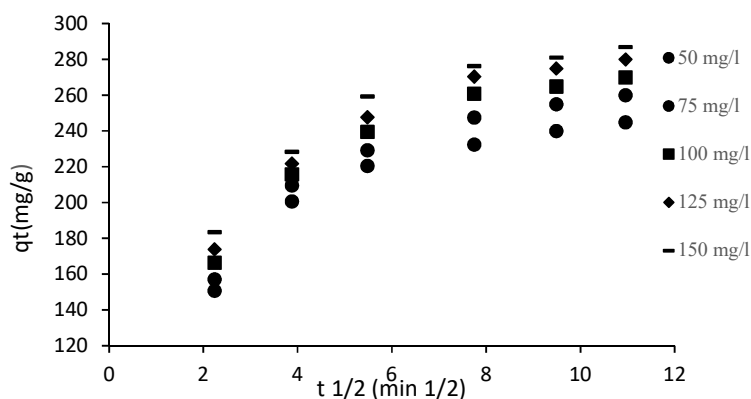
ب



الف

شکل ۱۰- (الف). مدل همدمای جذب لانگمویر و (ب) فرندلیخ برای داده های جذبی SDBS بر روی  $Fe_3O_4-G$





شکل ۱۱- نمودار مدل سینتیکی جذب درون ذره ای برای جذب SDBS بر روی گرافن

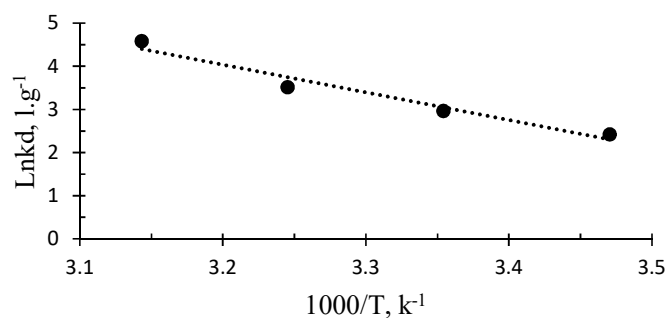
### ۱۱,۳. ترمودینامیک جذب SDBS

اثر دما در فرآیند جذب SDBS توسط جاذب، در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد در بهینه پارامترهای به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای آنتالپی و آنتروپی با استفاده از مدل وانت هوف محاسبه شدند (شکل ۱۲). همچنین پارامترهای محاسبه شده ترمودینامیک در دماهای ذکر شده و

ضریب همبستگی در جدول ۲ آورده شده است.

### ۱۲,۳. واجذب

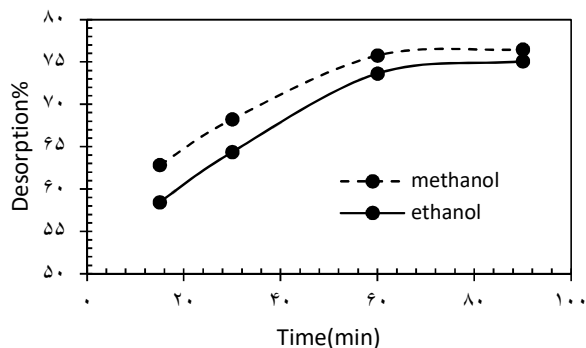
توانایی  $Fe_3O_4-G$  در واجذب مولکول‌های SDBS از سطح آن توسط حلال‌های اتانول و متانول انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۳ آورده شده است. براساس نتایج به دست آمده، هر دو حلال برای انجام فرایند واجذب مناسب بودند.



شکل ۱۲- نمودار وانت هوف برای جذب SDBS با جاذب  $Fe_3O_4-G$

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیک برای جذب SDBS توسط نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4-G$

$R^2$	$\Delta H^\circ$ (j.mol)	$\Delta S^\circ$ (j.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kj.mol <sup>-1</sup> )	دما (k)	ماده
۰/۹۵۸۱	۱۹/۷۵	۹۵/۷۶	-۲۷/۵۷	۲۸۸	SDBS
			-۲۸/۵۳	۲۹۸	
			-۲۹/۴۹	۳۰۸	
			-۳۰/۴۵	۳۱۸	



شکل ۱۳- نمودار واجذب SDBS با حلال‌های اتانول و متانول

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

##### ۱.۴. بحث

داده شد که پیک مشاهده شده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۲۹ مربوط به ارتعاش کششی OH- است، پیک-های  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۵۹-۱۵۲۳ مربوط به ارتعاش کششی C=C و باند  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۲۲ نشان‌دهنده‌ی گروه‌های کششی C-H است. همچنین ارتعاشات کششی  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۸۴ تا ۱۳۰۴ مربوط به پیوند C-O-C گروه اپوکسی است که نشان می‌دهد گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در سطح نانو صفحات گرافن وجود دارد (Xue et al., 2015). در نمونه گرافن مغناطیسی در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۵۸۰ پیک ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی Fe-O است که تایید کننده نشست ذرات آهن بر روی صفحات گرافن است (Saleh et al., 2017). به منظور بررسی قدرت مغناطیسی نانوکامپوزیت مذکور از آنالیز VSM استفاده شد (شکل ۵). در تحقیق حاضر، نسبت ۱:۱ آهن به گرافن مصرف شده است و میزان مغناطیسی شدن نیز ۱۴/۷۷ emu/g به دست آمد که در شکل ۵ نشان داده شده است. در مطالعه Tang و همکاران (۲۰۱۳) از نسبت ۱:۴ آهن به گرافن اکسید (مصرف بیشتر آهن) برای سنتز گرافن اکسید مغناطیسی شدن استفاده نمودند در نهایت میزان مغناطیسی شدن جذب ۱۲ emu/g گزارش شد. سپس به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده، حذف SDBS در شرایط بهینه‌ی pH محلول، میزان جاذب، غلظت

آنالیزهای ساختاری نانوکامپوزیت نشان داد که این نانوساختار به درستی سنتز شده است. همان‌طور که در تصویر SEM (۱-الف) مشاهده شد گرافن سنتزی ساختار لایه لایه و صفحه‌ای دارد. شکل (۱-ب) نانوذرات کروی شکل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان داد که به خوبی بر روی لایه‌های گرافن قرار گرفته‌اند و دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان هستند (Guo et al., 2014). نمایه ارتفاع از ورقه گرافن سنتز شده از پوست پرتقال نیز در شکل ۲ ارائه شد. نمایه ارتفاع در سراسر لبه‌های گرافن نشان داد که ضخامت گرافن سنتز شده در محدوده ۰/۴ تا ۱ نانومتر است که تک و دو لایه بودن و کیفیت مطلوب گرافن را بیان می‌کند. همان‌طور که در شکل ۳ تصویر طیف سنج رامان مشاهده گردید، گرافن سنتز شده دارای باند-های D, G و ۲D به ترتیب واقع در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۴۴،  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۶۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۲۶۳۱ هستند که باند ۲D نشان‌دهنده حضور ورقه‌های گرافن تک و دولایه در نمونه‌ها است. علاوه بر این، نسبت  $I_{2D}/I_G$  گرافن معادل ۰/۶ گزارش شد که تک و دولایه بودن صفحات گرافن را تایید می‌کند. آنالیز FTIR در محدوده طول موج ۴۰۰-۴۰۰۰ در تصویر ۴ نشان

جذب تعادلی برای جذب SDBS افزایش یافته است. همانطور که مشاهده شد بیشترین ظرفیت جذب برای SDBS معادل ۲۷۶ میلی‌گرم بر گرم و در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. علت افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت را می‌توان به دلیل افزایش SDBS و در نتیجه افزایش برخوردهای متقابل بین جاذب و جذب شونده دانست. یافته‌های این تحقیق با نتایج مطالعه ( Valizadeh *et al.*, 2018) برای حذف SDBS با استفاده از کربن فعال مطابقت داشت. داده‌های به دست آمده از بررسی ضرایب همبستگی مدل‌ها در شکل ۱۰ (الف) و (ب) به ترتیب هم‌ترازهای جذب لانگمویر و فرندلیخ را نشان داد. بر اساس یافته‌ها، جذب SDBS بر روی جاذب از مدل جذب لانگمویر ( $R^2=0/9989$ ) بیشتر از مدل فرندلیخ ( $R^2 = 0/9054$ ) تبعیت می‌کند. همچنین طبق نتایج به دست آمده در جدول ۱، به دلیل بیشتر بودن ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و همچنین کمتر بودن تفاوت بین مقادیر ظرفیت جذب تعادلی تجربی و برآورد شده مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم نسبت به دو مدل دیگر، سرعت فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم پیروی می‌کند. بررسی مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای نشان داد که در فرایند جذب SDBS بر روی سطح گرافن نه تنها نفوذ درون ذره‌ای نقش دارد بلکه نفوذ فیلم نیز نقش ایفا می‌کند. نتایج ترمودینامیکی جذب SDBS مطابق نمودار وانت‌هوف نشان داد که با افزایش دما راندمان حذف افزایش یافته است (شکل ۱۲). با توجه به منفی بودن شیب منحنی وانت هوف گرماگیر بودن واکنش جذب SDBS را بیان می‌کند. در زمینه حذف SDBS مطالعات مختلفی با استفاده

اولیه محلول SDBS و زمان تماس انجام شد. نتایج نشان داد که زمان مناسب برای جذب توسط نانوکامپوزیت سنتزی ۶۰ دقیقه است که با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش یافته و دلیل آن افزایش احتمال برخورد مولکول SDBS با سطح جاذب است. جذب SDBS در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان، سرعت به شدت کاهش یافته است که این امر می‌تواند ناشی از پرشدن منافذ جاذب و یا دسترسی مشکل مولکول-های SDBS به مکان‌های فعال روی سطح جاذب باشد. مشابه این مشاهدات با نتایج ( Kahya *et al.*, 2018) بر روی جذب SDBS مطابقت دارد. در این تحقیق با کاهش pH، درصد حذف SDBS توسط نانوکامپوزیت افزایش یافته است. ماکزیمم جذب SDBS در pH برابر ۳ بود و pH=۳ به عنوان pH بهینه برای جذب SDBS در نظر گرفته شد. زیرا در pHهای پایین سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب پروتونه شده و دانسیته بار موجود در سطح جاذب افزایش می‌یابد. در مقابل در pHهای بالاتر، دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های منفی موجود در سطح جاذب و SDBS ایجاد شده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. ( Aksu *et al.*, 2005). همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است با افزایش میزان جاذب، درصد حذف افزایش یافته و ظرفیت جذب تعادلی با افزایش مقدار جاذب به تدریج کاهش یافته است؛ زیرا غلظت اولیه ثابت بوده است و همچنین کاهش در ظرفیت جاذب ممکن است به دلیل تداخل بین محل‌های اتصال و دوز جاذب بالاتر و یا کمبود SDBS در محلول با توجه به محل‌های اتصال در دسترس باشد ( Zhang *et al.*, 2011). با توجه به شکل ۹ با افزایش غلظت، ظرفیت

غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم در لیتر محلول SDBS، میزان ۰/۳ گرم کیتوسان، زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برابر ۹۷/۳ درصد بوده است. بیشینه میزان جذب SDBS توسط مدل لانگمویر برابر ۶۳/۲۹۱ میلی گرم بر گرم به دست آمد. بر اساس یافته‌های تحقیق حاضر، راندمان حذف ۹۸/۸ درصد و ظرفیت جذب نانوجاذب برای جذب SDBS ۲۷۶ میلی گرم بر گرم در شرایط بهینه آزمایشات در مدت زمان ۶۰ دقیقه، pH برابر ۳، میزان جاذب ۲۰ میلی گرم و غلظت اولیه SDBS ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شد که در مقایسه با سایر بررسی‌های صورت گرفته، بیشترین ظرفیت جذب در حداقل زمان مشاهده شد.

#### ۲.۴. نتیجه گیری

امروزه آلودگی‌های ناشی از فاضلاب‌های حاوی سورفاکتانت‌ها یکی از عوامل عمده و شایع آلودگی‌های محیط زیستی به‌شمار می‌روند. سورفاکتانت‌ها به‌طور گسترده در صنایعی مثل صنایع غذایی، کاغذ، آبکاری، محصولات آرایشی، نساجی، نفت و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف سورفاکتانت‌ها از محلول‌های آبی به کار گرفته شده‌اند که در این میان روش جذب سطحی به دلیل انتخاب پذیری بهتر، جذب سریع و تولید ساده و ارزان جاذب مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی از پوست پرتقال تهیه و برای حذف SDBS از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با توجه به ظرفیت جذب و قابلیت بازیابی مناسب نانوکامپوزیت سنتز شده، این نانوساختار می‌تواند جاذب ایده آل برای حذف SDBS از محلول‌های آبی محسوب شود.

از جاذب‌های متفاوت انجام گرفته است. Silvio و همکاران (۲۰۱۰) برای جذب SDBS از محلول آبی از ژئولیت اصلاح شده توسط CTAB که یک سورفاکتانت کاتیونی به‌شمار می‌رود، استفاده نمودند. بررسی داده‌های به‌دست آمده از فرایند جذب نشان داد که با مدل لانگمویر همبستگی بیشتری داشت. همچنین بررسی‌ها نشان داد که میزان جذب به میزان CTAB استفاده شده برای اصلاح سطح ژئولیت بستگی دارد و حداکثر میزان جذب SDBS حدود ۳۰ mg/g گزارش شد. Bautista-Toledo و همکاران (۲۰۱۴) از دو نوع کربن فعال تجاری و کربن تهیه شده از پوست بادام با استفاده از فعال-سازی فیزیکی در آزمایشگاه به‌عنوان ماده جاذب در فرایند جذب زیستی و تجزیه زیستی SDBS استفاده نمودند. در این مطالعه فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه اول پیروی نمود. نتایج نشان داد که حذف SDBS توسط دو نوع کربن به‌ترتیب حدود ۱۰۹ mg و ۲۳۲/۳ به‌ازای هر گرم کربن به‌دست آمد. Valizadeh و همکاران (۲۰۱۷) از کربن فعال برای جذب SDBS استفاده کردند که جذب در شرایط بهینه معادل ۹۷/۵۶ mg/g حاصل شد. بررسی نتایج این مطالعه نشان داد که کربن فعال تهیه شده از مخروط درخت کاج ایرانی، پیش‌ماده مناسبی برای تولید کربن فعال با تخلخل و سطح ویژه بالا است. همچنین فرایند جذب سطحی با استفاده از کربن فعال تولید شده با فعال‌سازی پتاسیم کربنات فناوری مناسبی برای حذف SDBS از فاضلاب به‌شمار می‌رود. Parhizgar و همکاران (۲۰۱۸) کارایی کیتوسان استخراج شده از پوسته میگو را در حذف SDBS از محلول‌های آبی بررسی کردند. نتایج نشان داد، تحت شرایط بهینه، حداکثر حذف موثر در pH برابر ۴،

**References:**

- Ahmad, M.A., Alrozi, R., 2011. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 171, 510-516.
- Ai, L., Zhang, C., Chen, Z., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of hazardous materials* 192, 1515-1524.
- Aksu, Z., Tunç, Ö., 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process biochemistry* 40, 831-847.
- Bandala, E.R., Pelaez, M.A., Salgado, M.J., Torres, L., 2007. Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 151, 578-584.
- Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J.W., Hwang, I.C., Kim, K.S., 2010. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS nano* 4, 3979-3986.
- Deliyanni, E.A., Lazaridis, N.K., Peleka, E.N., Matis, K.A., 2004. Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 11, 18-21.
- Eichhorn, P., Rodrigues, S.V., Baumann, W., Knepper, T.P., 2002. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. *The Science of the Total Environment* 284, 123-134.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Wang, X., 2008. Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 160, 655-661.
- Guo, X., Du, B., Wei, Q., Yang, J., Hu, L., Yan, L., Xu, W., 2014. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials* 278, 211-220.
- Hao, Y.M., Man, C., Hu, Z.B., 2010. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 184, 392-399.
- Lü, M., Li, J., Yang, X., Zhang, C., Yang, J., Hu, H., Wang, X., 2013. Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection. *Chinese Science Bulletin*, 58, 2698-2710.
- Muramatsu, H., Kim, Y.A., Yang, K.S., Cruz-Silva, R., Toda, I., Yamada, T., Terrones, M., Endo, M., Hayashi, T., Saitoh, H., 2014. Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges. *Small* 10, 2766-2770.
- parhizgar, F., varasteh moradi, H., alishahi, A.R., rezaei, H., 2018. Evaluation the effectiveness of chitosan extracted from the shrimp shells to remove Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Technology* 52, 1-7 (in Persian).
- Saleh, T.A., Naemullah., Tuzen, M., Sari, A., 2017. Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* 117, 218-227.
- Sayari, A., Hamoudi, S., Yang, Y., 2004. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater. *Chemistry of Materials* 17, 212-21.
- Su, Q., Pang, S., Alijani, V., Li, C., Feng, X., Müllen, K., 2009. Composites of graphene with large aromatic molecules. *Advanced materials* 21, 3191-3195.
- Tang, Y., Guo, H., Xiao, L., Yu, S., Gao, N., Wang, Y., 2013. Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 424, 74-80.

Tugba, O.H., Idil, A.A., Gulcan, B., 2011. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* 185, 193-203

Valizadeh, S., Younessi, H., Bahramifar, N., 2017. Production of mesoporous activated carbon from cone of Iranian pine tree (*Pinus eldarica*) using chemical activation for adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Technology* 19, 139-153 (in Persian).

Xue, B., Zhu, J., Liu, N., Li, Y., 2015. Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Catalysis Communications* 64, 105-109.

Yuksel, E., Sengil, I, A., Ozacar, M., 2009. The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method. *Chemical Engineering Journal* 152, 347-353.

Zhang, Z., Deng, Y., Shen, M., Han, W., Chen, Z., Xu, D. and Ji, X., 2009. Investigation on rapid degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) under microwave irradiation in the presence of modified activated carbon powder with ferrous sulfate. *Desalination*, 249, 1022-1029.