



حذف رقابتی آلاینده‌های کاتیونی با استفاده از نانوجاذب‌های GO و GO-NH₂ و مقایسه کارایی سیستم تک جزئی و دو جزئی

زینب سلحشور، افسانه شهبازی*

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۴ اردیبهشت ۱۳۹۶
بازنگری: ۷ آبان ۱۳۹۶
پذیرش: ۸ آبان ۱۳۹۶
ارائه آنلاین: ۴ آذر ۱۳۹۶

کلمات کلیدی:

GO
GO-NH₂
جذب همزمان
سرب
کادمیوم
متیلن‌بلو

چکیده: بسیاری از پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های کاتیونی متنوعی از جمله فلزات سنگین و رنگ‌های آلی با ساختارهای تجزیه‌ناپذیر هستند که تهدید جدی برای سلامت عمومی و محیط زیست به‌شمار می‌روند. در مطالعه حاضر نانوجاذب‌های اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن اصلاح شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (GO-NH₂) به منظور حذف یون‌های فلزی سرب (Pb²⁺)، کادمیوم (Cd²⁺) و رنگ کاتیونی متیلن‌بلو (MB) در محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته تک‌جزئی و دو جزئی (Pb²⁺-MB، Cd²⁺-MB، Pb²⁺-Cd²⁺) سنتز گردید. ساختار کریستالی و شیمی سطح نانوجاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XDR)، طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی گردید. در سیستم تک‌جزئی، بیشترین درصد جذب با استفاده از جاذب GO برای MB ۹۹ درصد، Cd²⁺ ۷۲/۵ درصد و Pb²⁺ ۴۹/۵ درصد به دست آمد. نتایج جذب سیستم تک‌جزئی با GO-NH₂، انتخاب‌پذیری Pb²⁺ > Cd²⁺ > MB با درصد جذب ۷۳٪، ۹۰٪ و ۳۵٪ را نشان داد. در سیستم جذب دو جزئی با GO، درصد جذب کادمیوم و سرب در مجاورت متیلن‌بلو نسبت به سیستم تک‌جزئی حدوداً کاهش ۱۰ درصدی یافته‌است (R_q < 1). بر اساس محاسبه نسبت ظرفیت جذب (R_{q,Cd2+} = 1) نشان می‌دهد که ظرفیت جذب Cd²⁺ در حضور MB با استفاده از GO-NH₂ تغییری نکرد. در حالی که درصد جذب Pb²⁺ در سیستم جذب Pb²⁺-MB بر روی GO-NH₂، کاهش قابل توجهی داشته‌است (۱۵٪). نتایج حاصل از سینتیک جذب MB با استفاده از GO و Pb²⁺ بر روی GO-NH₂ در سیستم تک‌جزئی نشان داد که سینتیک جذب نسبتاً سریع و از نوع شبه درجه دوم بود.

۱- مقدمه

رنگ‌های آلی و فلزات سنگین معمولاً در فاضلاب تعداد زیادی از صنایع به‌طور هم‌زمان وجود دارند. به عنوان مثال، فاضلاب تولید شده در صنایع ساخت رنگ و صنایع نساجی حاوی هر دو آلاینده می‌باشد. زیرا در فرایند رنگریزی صنایع از فلزات سنگین به عنوان ثابت‌کننده^۱ برای تثبیت رنگ بر الیاف استفاده می‌شود [۱]. فلزات سنگین مانند سرب و کادمیوم به شدت برای ارگانسیم‌های زنده و محیط‌زیست خطرناک هستند. با ورود به زنجیره غذایی علاوه بر اثرات سرطان‌زایی باعث بروز صدمات جدی به دستگاه‌های عصبی، گوارش و گردش خون، پوست، شش، کبد و سایر بافت‌ها و اندام‌ها می‌شوند. ترکیبات رنگی نیز به دلیل خواص سرطان‌زایی، جهش‌زایی و پتانسیل آسیب‌رسانی به اندام‌ها و دستگاه‌های مختلف بدن، به عنوان تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست شناخته می‌شوند. به همین جهت حتی وجود مقادیر بسیار اندک فلزات سنگین و ترکیبات رنگی نیز در محیط‌های آبی نامطلوب است [۲]. روش‌های رایج بسیاری برای از بین بردن منحصراً

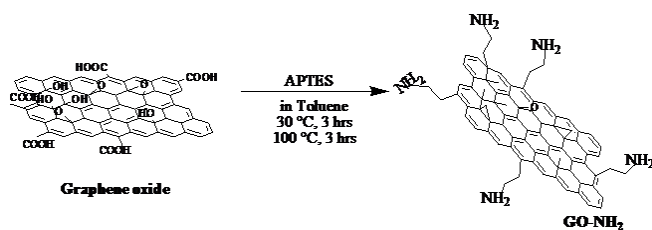
یک دسته از آلاینده‌ها (یا فلزات سنگین و یا رنگ) استفاده شده‌است. با این حال، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت دو گروه از آلاینده، تصفیه فاضلاب هم‌زمان رنگ و فلز سنگین را با چالش مواجه می‌کند. بنابراین، توسعه یک رویکرد آسان و سازگار با محیط زیست به منظور حذف هم‌زمان هر دو آلاینده از فاضلاب لازم و ضروری می‌باشد [۳ و ۴]. امروزه استفاده از نانوجاذب‌های کربنی از جمله اکسید گرافن در تصفیه فاضلاب بسیار مورد توجه می‌باشد. اکسید گرافن یک نانوصفحه دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه‌زنبوری) است. حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسید در دو طرف صفحه و لبه‌های نانوصفحات اکسید گرافن، نه تنها به آن خاصیت آبدوستی می‌دهند بلکه سبب اتصال گروه‌های آلی منتخب از طریق پیوندهای کووالانسی بر روی سطح این نانو ماده و تغییر شیمی سطح و بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی این نانوماده می‌شود. بنابراین با اصلاح سطح می‌توان میزان انحلال آنها و کاربردشان در محیط آبی را افزایش داد [۵] مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که اکسید گرافن کارایی جذب بالایی نسبت به رنگ‌های کاتیونی و آلاینده‌های آنیونی دارد [۶ و ۷]، همچنین مطالعات جذب فلزات سنگین با نانوجاذب مزوپوروسی^۲

*نویسنده عهده‌دار مکاتبات: a_shahbazi@sbu.ac.ir

امکان اکسید گردد. محصول این مرحله با آب و اتانول شستشو داده شد (تا حدود pH خنثی) و به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس پودر اکسید شده (۲ گرم) با H_2SO_4 غلیظ (۵۰ میلی لیتر) بر روی همزن در حمام یخ (دمای صفر درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد و $KMnO_4$ به تدریج به مخلوط اضافه گردید. برای ادامه واکنش مخلوط به مدت ۲ ساعت به حمام آب با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد منتقل شد. سپس ۹۲ میلی لیتر آب به آرامی به مخلوط در حال همزن اضافه و پس از طی ۱۵ دقیقه، مجدداً ۲۸۰ میلی لیتر آب مقطر با H_2O_2 (۳۰ درصد، ۴ میلی لیتر) (تغییر رنگ مخلوط به زرد روشن) به آهستگی اضافه گردید. در ادامه به منظور حذف ناخالصی‌ها، اکسید گرافن با اسید کلریدریک (۵۰۰ میلی لیتر) شستشو داده شد. نمونه به دست آمده، چندین بار تا رسیدن pH در حدود خنثی با آب مقطر شسته، فیلتر و در آون خلا خشک گردید. محصول جامد تیره، GO نامیده شد.

۲-۳- اصلاح شیمی سطح نانوصفحات اکسید گرافن با گروه آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان ($GO-NH_2$)

سطح نانوصفحات اکسید گرافن با گروه آمینی APTES به روش پساستزی اصلاح گردید [۱۲]. اکسید گرافن (۱۰۰ میلی گرم) با استفاده از التراسونیک به مدت ۶۰ دقیقه در تولوئن (۵۰ میلی لیتر) در دمای اتاق تعلیق گردید. پس از اضافه کردن APTES (۶۲۰ میلی گرم) تحت شرایط گاز نیتروژن، مخلوط در حالت رفلاکس به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و پس از آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. پس از انجام واکنش، محصول به دست آمده، حداقل ۳ بار به منظور حذف APTES باقی مانده، با تولوئن شسته شد. برای تعیین خصوصیات ماده سنتز شده، APTES-GO، در آون خلاء در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت خشک گردید. مراحل سنتز $GO-NH_2$ در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: مراحل سنتز $GO-NH_2$

Fig. 1. The steps of $GO-NH_2$ synthesis

اصلاح شده با گروه‌های آمینی توسط شهبازی و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان می‌دهد که گروه‌های آمینی موجب افزایش کارایی جذب می‌گردد [۸]. باتوجه به اینکه رنگ و فلزات سنگین معمولاً به طور همزمان در فاضلاب صنایع نساجی، چاپ و دباغی وجود دارد و حضور همزمان یونها به احتمال زیاد عملکرد و کارایی جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد، درحالی‌که بسیاری از مطالعات تنها بر روی جداسازی یون‌های فلزی و یا رنگ در سیستم تک جزئی پرداخته‌اند [۹ و ۱۰]. بنابراین در این مطالعه فلزات سنگین سرب، کادمیوم و رنگ کاتیونی متیلن‌بلو به عنوان آلاینده رایج در پساب بسیاری از صنایع از جمله رنگرزی انتخاب شدند. نانوجاذب اکسید گرافن به روش اصلاح شده هامر^۱ سنتز شده و شیمی سطح با گروه عاملی آمین ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان اصلاح گردید. سپس کارایی نانوجاذب‌های سنتز شده ($GO, GO-NH_2$) در سیستم ناپیوسته جذب تک‌جزئی سرب (Pb^{2+})، کادمیوم (Cd^{2+}) و رنگ کاتیونی متیلن‌بلو (MB) بررسی گردید. همچنین سیستم جذبی دوجزئی سرب-کادمیوم ($Pb^{2+}-Cd^{2+}$) متیلن‌بلو-سرب ($Pb^{2+}-MB$)، متیلن‌بلو-کادمیوم ($Cd^{2+}-MB$) به منظور بررسی اثر متقابل حضور همزمان آلاینده‌ها بر فرآیند جذب بررسی گردید. اثرات pH، دوز جاذب و زمان در میزان جذب در سیستم تک‌جزئی بررسی شد. علاوه بر این مدل‌های استتیک برای آلاینده‌ها با درصد حذف بالاتر با هریک از جاذب‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- دستگاه‌های آنالیز

مورفولوژی گرافن اکساید با آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-EM3200 با پوشش طلا و ولتاژ ۲۵ کیلووات مطالعه شد. ویژگی‌های ساختاری، مطالعه شیمی سطح و شناسایی گروه‌های آلی قرار گرفته روی سطح نانو جاذب‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بوسیله دستگاه Philips X'pert MPD diffractometer, Holland مجهز به آند مس و طیف مادون قرمز (FT-IR) با دستگاه Bruker Vector 22 infrared spectrophotometer انجام شد. از دستگاه جذب اتمی مدل Philips PU9400X، AAS، Philips برای تعیین غلظت فلزات سنگین سرب و کادمیوم استفاده شد. غلظت رنگ کاتیونی متیلن‌بلو با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر مدل USA Hatch DR ۲۸۰۰ با $\lambda = 663$ نانومتر تعیین شد.

۲-۲- سنتز نانوصفحات اکسید گرافن (GO)

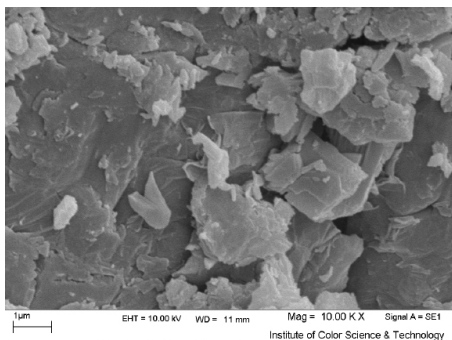
اکسید گرافن به روش اصلاح شده هامر آماده گردید [۱۱]. گرافیت (۲ گرم) با اندازه ذرات کمتر از ۵۰ میکرومتر، $K_2S_2O_8$ (۱ گرم) و P_2O_5 (۱ گرم) با H_2SO_4 غلیظ (۳ میلی لیتر) مخلوط و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا گرافیت تا حد

سیستم جذب همزمان وجود دارد [۱۳] که عبارتند از: اگر $R_q > 1$ باشد، جذب آلاینده i در حضور آلاینده دیگر افزایش می‌یابد؛ اگر $R_q < 1$ ، جذب آلاینده i در حضور آلاینده دیگر کاهش می‌یابد؛ و اگر $R_q = 1$ ، جذب آلاینده i تحت تاثیر حضور آلاینده دیگر نمی‌باشد (اثر غیرتعاملی).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی ویژگی نانو جاذب‌های سنتز شده

نتایج مورفولوژی اکسید گرافن مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۲ نشان داده شده است. اساس کار میکروسکوپ الکترونی روبشی مبتنی بر روبش سطح نمونه توسط یک پرتو الکترونی می‌باشد. پس از ایجاد خلاء با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌گردد. با تغییر ابزار ثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح روبش به دست آورد. با توجه به اینکه اکسید گرافن به صورت پودر و نیمه رسانا می‌باشد، باید تنها یک لایه از پودر روی جانمونه‌ای قرار گیرد. بدین منظور پس از انحلال نمونه در حلال مناسب، التراسونیک و خشک کردن کامل نمونه، لام حاوی نمونه روی جانمونه قرار می‌گیرد و پس از پوشش دهی، اتصال الکتریکی بین نمونه و جانمونه‌ای ایجاد شد [۱۴]. تصویر به دست آمده از آنالیز SEM نشان می‌دهد که اکسید گرافن دارای شکل ورقه‌ای و تخلخلی مناسبی می‌باشد که موجب افزایش سطح تماس آلاینده با جاذب می‌گردد و راندمان جذب افزایش می‌یابد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی GO

Fig. 2. SEM Image of GO

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانو جاذب GO و GO-NH₂ در محدوده زاویه ۲θ در شکل ۳ نشان داده شده است. در پیک مربوط به GO، پیک پراش در 2θ=10/6° مشاهده گردید که متناظر با d₀₀₂ از ۰/۸۳ نانومتر است. این پیک بیانگر تشکیل گروه‌های اکسیژنی بر سطح گرافن می‌باشد. هرچند که ارتفاع این پیک در XRD مربوط به GO-NH₂ به شدت

۲-۴- جذب فلزات سنگین و رنگ از پساب

۲-۴-۱- جذب در سیستم تک جزئی

به منظور جذب تک‌جزئی آلاینده‌های MB، Pb²⁺ و Cd²⁺ با استفاده از نانو جاذب‌های GO و GO-NH₂، پساب ساختگی با غلظت ۹×۱۰^{-۲} میلی‌مول برلیتر تهیه شد. پس از تنظیم pH (در محدوده ۶)، ۰/۱ گرم در لیتر نانوجاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلزی و رنگی اضافه گردید. پس از گذشت زمان بهینه (۲ ساعت)، غلظت رنگ متیلن‌بلو و غلظت فلزات سنگین سرب و کادمیوم اندازه‌گیری گردید. آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در سیستم ناپیوسته انجام شد.

تاثیر پارامترهای pH و مقدار دوز جاذب برای آلاینده‌های کاتیونی با بالاترین درصد جذب با استفاده از جاذب‌های GO و GO-NH₂ بررسی شد. به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فوق، در کلیه مراحل آزمایش پارامترهای دیگر ثابت و با تغییر پارامتر مورد نظر تاثیر آن بررسی گردید. پس از تعیین شرایط بهینه pH و دوز جاذب، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به منظور تعیین سرعت و درجه واکنش حذف آلاینده‌های کاتیونی مطالعه شد.

در حالت تعادل مقدار جذب رنگ و فلزات سنگین به ازای گرم جاذب (q_e, mg/g) با استفاده از معادله ۱ و درصد جذب (R%) از معادله ۲ تعیین شد.

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{w} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{(Co - Ce)}{Co} \times 100 \quad (2)$$

در معادلات فوق C_e غلظت آنالیت به دست آمده پس از انجام آزمایشات جذبی بوده و C₀ غلظت اولیه آنالیت محلول (میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد. V حجم محلول به لیتر و W جرم جاذب استفاده شده به گرم می‌باشد.

۲-۴-۲- جذب در سیستم دو جزئی

جذب همزمان مخلوط دوجزئی فلز-رنگ (MB-Cd²⁺, MB-Pb²⁺) و فلز-فلز (Pb²⁺-Cd²⁺) تحت شرایط آزمایشگاهی مشابه سیستم تک‌جزئی مطالعه گردید. به منظور بررسی اثر هر یک از فلزات Cd²⁺، Pb²⁺ و رنگ MB در سیستم دوجزئی با هریک از جاذب‌ها، از نسبت ظرفیت جذب (R_q) معادله ۳، استفاده گردید:

$$Rq = \frac{q_{b,i}}{q_{m,i}} \quad (3)$$

که q_{b,i} و q_{m,i} به ترتیب میزان جذب آلاینده i در سیستم دوجزئی (b) و تک‌جزئی (m) با غلظت‌های اولیه یکسان می‌باشد. سه مورد احتمال در

۳-۲- نتایج جذب فلزات سنگین و رنگ از پساب با استفاده از نانوجاذب GO و GO-NH₂

۳-۲-۱- جذب در سیستم تک جزئی

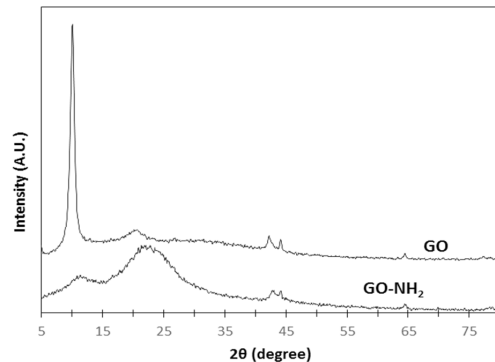
نمودار درصد جذب هر یک از آلاینده‌ها با استفاده از جاذب‌های GO و GO-NH₂ در سیستم تک‌جزئی در شکل ۵ نشان داده شده‌است. درصد جذب برای یون‌های فلزی، Pb²⁺، Cd²⁺ و رنگ MB با استفاده از نانوجاذب GO به ترتیب معادل ۷۰/۵، ۴۹/۵ و ۹۹ درصد و با استفاده از نانوجاذب GO-NH₂ به ترتیب معادل ۷۳، ۹۰ و ۳۵ درصد است. میزان درصد جذب متیلن‌بلو با استفاده از GO بیشتر از دیگر یون‌های فلزی به دست آمد. به عبارتی تمایل جذب این جاذب به MB بیشتر از یون فلزی است. با توجه به نتایج در شرایط یکسان، با استفاده از نانوجاذب GO-NH₂ میزان جذب فلز سرب بیشتر از کادمیوم و متیلن‌بلو است.

به طور کلی گروه‌های عاملی نقش مهمی در فرآیند جذب رنگ و فلزات سنگین دارند. در اکسید گرافن شبکه کربنی با گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحه کربنی و گروه‌های کربوکسیل روی لبه قرار می‌گیرند، وجود این گروه‌های عاملی در اکسید گرافن جداسازی بالاتر رنگ در فاز جامد را ممکن می‌سازد. ظرفیت جذب بالای متیلن‌بلو را می‌توان به برهم‌کنش π-π با اکسید گرافن نسبت داد. MB دارای پیوند دوگانه کربن-کربن و الکترون‌های π است. این الکترون‌های π به راحتی با الکترون‌های π حلقه بنزن در اکسید گرافن از طریق جفت الکترون π-π برهم‌کنش می‌دهد. همچنین برهم‌کنش الکتروستاتیکی نیز در جذب MB با GO نقش دارد. گروه‌های حاوی اکسیژن بر سطح GO برای برهم‌کنش مناسب با یون‌های فلزی محدودیت دارند و پیوند ایجاد شده بین این گروه عاملی و فلز پیوند محکمی نمی‌باشد. بنابراین اکسید گرافن جاذب کارآمدی برای رنگ متیلن‌بلو است.

جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب به برهم‌کنش الکتروستاتیک و برهم‌کنش واندروالسی نسبت داده می‌شود. برهم‌کنش الکتروستاتیک به بارهای سطحی ایجاد شده روی سطح جاذب و برهم‌کنش واندروالسی به کثوردینه شدن گروه‌های عاملی با یون‌های فلزی مربوط است. گروه آمینی در سطح GO-NH₂ حاوی نیتروژن است و نیتروژن یک عامل کثوردینه‌کننده قوی‌تر از اکسیژن برای یون فلزی نسبت به رنگ است. بنابراین GO-NH₂ جاذب کارآمدی برای یون فلزی است.

از طرفی به دلیل بیشتر بودن ویژگی نرم بودن در سرب نسبت به کادمیوم و رابطه مستقیم درصد جذب با میزان نرمی، درصد جذب یون Pb²⁺ با نانوجاذب GO-NH₂ بیشتر از یون Cd²⁺ است. در فلزات نرم نسبت بار به یون به شعاع یون بسیار کوچک بوده و تمایل زیادی برای ایجاد پیوند کووالانسی با گروه‌های که دارای اتم نیتروژن و گروه‌های آمین در ساختارشان است، دارند. نتایج مشابه توسط شهبازی و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از هیبرید آلی-معدنی ماده نانوساختار سیلیسی به دست آمده‌است [۸].

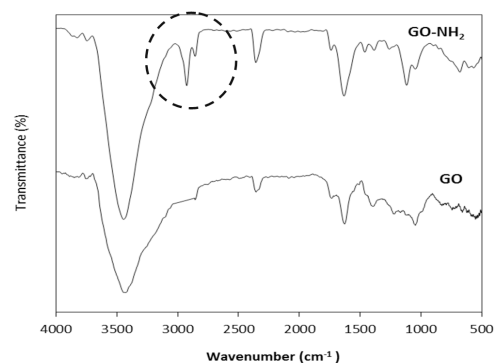
کاهش یافته‌است، تعیین‌کننده قرارگیری گروه‌های آمینی بر روی سطح اکسید گرافن می‌باشد. همچنین نشان‌دهنده حفظ ساختار گرافن اکسید در طی فرآیند اصلاح شیمی سطح با گروه آمینی می‌باشد [۱۲، ۱۶، ۱۵].



شکل ۳: آنالیز مربوط به پراش اشعه ایکس GO و GO-NH₂

Fig. 3. XRD analysis of GO and GO-NH₂

آنالیز FT-IR مربوط به اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده با طیف ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ در شکل ۴ نمایش داده شده‌است. در طیف FT-IR مربوط به نانوجاذب GO، پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C-O-C (۱۶۹۸ cm⁻¹)، C=C (۱۷۳۱ cm⁻¹)، C=O (۱۷۲۷ cm⁻¹)، C-O (۱۰۵۰ cm⁻¹) و O-H (۳۴۰۰-۳۲۰۰ cm⁻¹) را که معرف شیمی سطح GO است، را نشان می‌دهد [۱۵ و ۱۲]. مقایسه طیف FT-IR GO با نمونه GO عامل‌دار شده با گروه آمینی، تغییر قابل توجهی در محدوده ۲۷۰۰ تا ۳۰۰۰ cm⁻¹ مشاهده می‌گردد. پیک جذبی گسترده در ۲۸۵۰-۲۹۵۰ cm⁻¹ بیانگر پیوند NH₂ در APTES است. پیک جذبی در ۱۵۷۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی N-H و C-N است که حضور گروه آمینی بر سطح اکسید گرافن را آشکار می‌سازد [۱۲].

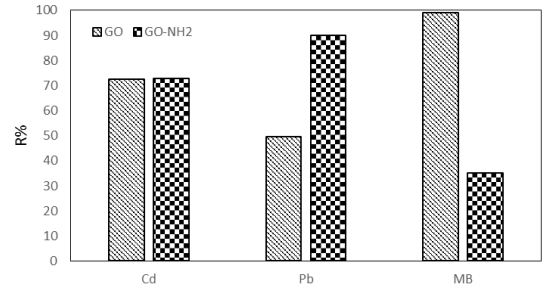


شکل ۴: طیف FT-IR مربوط به GO و GO-NH₂

Fig. 4. FTIR spectra of GO and GO-NH₂

۳-۲-۲- فرآیند جذب در سیستم دوجزئی

نتایج به دست آمده در سیستم جذب دوجزئی با استفاده از نانوجاذب GO و GO-NH₂ (شکل ۶) نشان داد که حضور همزمان آلاینده‌ها در سیستم جذب ناپیوسته با استفاده از هر دو جاذب بر میزان درصد جذب اثر دارد. اثر هر یک آلاینده‌ها در سیستم دوجزئی بر درصد جذب با استفاده از هر دو جاذب با نسبت ظرفیت جذب (R_q) تعیین گردید (جدول ۱).



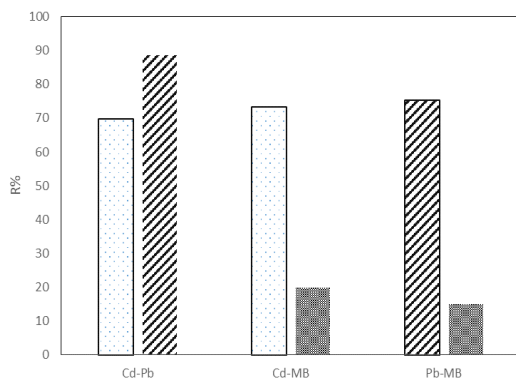
شکل ۵: نمودار درصد جذب Cd²⁺، Pb²⁺ و MB در سیستم تک جزئی با استفاده از نانوجاذب GO و نانوجاذب GO-NH₂

Fig. 5. Single component removal efficiency of heavy metal and dye using GO and GO-NH₂

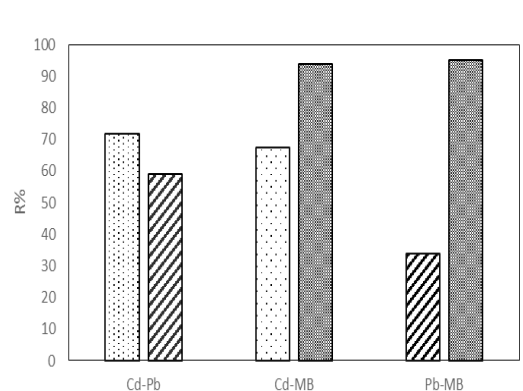
جدول ۱: نسبت ظرفیت جذب (R_q) آلاینده‌های کاتیونی در سیستم دوجزئی با استفاده از نانوجاذب‌های GO و GO-NH₂

Table 1. Binary adsorption capacities of heavy metal and dye using GO and GO-NH₂

سیستم دو جزئی	GO					
	q _{e,MB} (mmol/g)	q _{e,Cd2+} (mmol/g)	q _{e,Pb2+} (mmol/g)	R _{q,MB}	R _{q,Cd2+}	R _{q,Pb2+}
Cd ²⁺ -MB	۰/۸۴	۰/۶۰	-	۱/۰۹	۰/۹۳	-
Pb ²⁺ -MB	۰/۸۶	-	۰/۲۵	۰/۸۲	-	۰/۶۳
Cd ²⁺ -Pb ²⁺	-	۰/۶۵	۰/۵۰	-	۰/۹۹	۱/۲۰
سیستم دو جزئی	GO-NH ₂					
	q _{e,MB} (mmol/g)	q _{e,Cd2+} (mmol/g)	q _{e,Pb2+} (mmol/g)	R _{q,MB}	R _{q,Cd2+}	R _{q,Pb2+}
Cd ²⁺ -MB	۰/۶۶	۰/۱۵	-	۰/۵۱	۱/۰۰	-
Pb ²⁺ -MB	۰/۱۰	-	۰/۴۰	۰/۳۵	-	۰/۵۰
Cd ²⁺ -Pb ²⁺	-	۰/۷۳	۰/۷۹	-	۱/۱۱	۰/۹۸



(الف)



(ب)

شکل ۶: نمودار درصد جذب Cd²⁺، Pb²⁺ و MB در سیستم دوجزئی: (الف) با استفاده از نانوجاذب GO؛ (ب) با استفاده از نانوجاذب GO-NH₂

Fig. 7. Removal efficiency of MB, Cd²⁺ and Pb²⁺ in binary system using (a) GO nano-adsorbent ;(b) GO-NH₂ nano-adsorbent

تفکیک گروه‌های عاملی و سایت‌های فعال جذب بر روی سطوح جاذب، شیمی آلاینده‌ها در محلول مانند هیدرولیز، تشکیل کمپلکس با مواد آلی یا لیگاند‌های معدنی، واکنش‌های اکسایش-کاهش، رسوب و بار سطحی جاذب اثر دارد [۱۸].

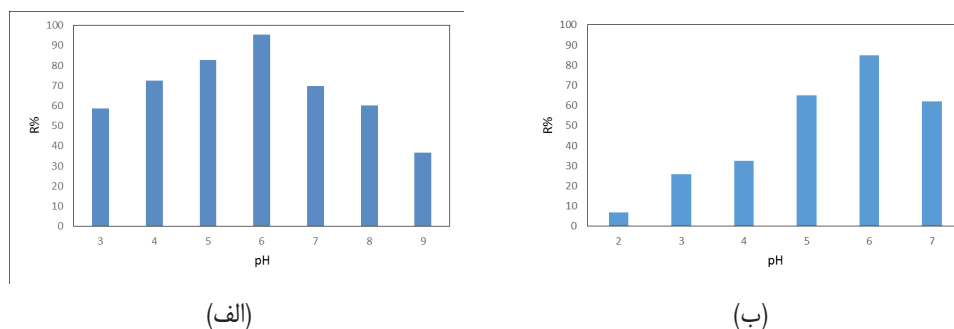
در مطالعه حاضر اثر pH بر روی فرآیند جذب متیلن‌بلو با استفاده از GO و سرب با استفاده از GO-NH₂ با افزودن ۰/۱ گرم برلیتر از هر جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر از متیلن‌بلو و سرب با غلظت اولیه یکسان ۹×۱۰^{-۲} میلی‌مول برلیتر در مقادیر متفاوت pH اولیه بررسی گردید. pH اولیه رنگ بین ۳ تا ۹ و pH اولیه فلز بین ۲ تا ۷ متغیر بود. نتایج حاصل از تاثیر pH بر جذب MB و Pb²⁺ در شکل ۷ نشان داده شده‌است.

با افزایش pH درصد جذب MB و Pb²⁺ افزایش یافته‌است. با افزایش pH از ۳ تا ۶، درصد جذب MB با استفاده از GO از ۵۸٪ تا بیش از ۹۵٪ افزایش یافت. زیرا در pH های اسیدی حضور یون هیدروژن در رقابت با MB برای اشغال سایت‌های جذبی قرار می‌گیرد و درصد جذب کاهش می‌یابد. از طرفی در شرایط قلیایی سطح اکسید گرافن بار منفی بالاتری دارد و برهمکنش الکتروستاتیکی با کاتیون رنگ افزایش می‌یابد [۱۹]. نتایج بررسی اثر pH بر جذب سرب نشان داد که با افزایش pH محلول سرب از ۲ تا ۶ درصد جذب یون سرب با نانوجاذب GO-NH₂ افزایش یافت. به طوری که در pH ۲ کمترین میزان جذب (۷٪) و در pH برابر با ۶ بیشترین میزان جذب (۹۰٪) به دست آمد. به این دلیل که در pH های پایین، سایت‌های جذب آمینی بر سطح نانوجاذب پروتوینه می‌شوند و توانایی جذب و برهمکنش با یون فلزی را از دست می‌دهند. به عبارت دیگر در pH پایین سایت‌های فعال برای کیلیت نمودن یون فلزی کاهش می‌یابد. با افزایش pH (محدوده قلیایی) به دلیل اینکه یون سرب رسوب می‌کند از دسترس سایت‌های جذبی بر روی جاذب خارج و در نتیجه درصد جذب در محدوده pH بالاتر از ۶ نیز کاهش می‌یابد [۲۰].

مقدار عددی نسبت ظرفیت جذب برای کاتیون‌های فلزی در سیستم دو جزئی MB-Cd²⁺ و MB-Pb²⁺ با استفاده از GO نشان می‌دهد که جذب هر دو فلز در مجاورت رنگ کاهش ۱۰-۱۵٪ داشته است. کاهش درصد جذب ممکن است به دلایل (۱) جذب رقابتی بین یون کاتیونی کادمیوم، سرب و رنگ متیلن‌بلو؛ (۲) جذب مطلوب MB به دلیل تعامل π-π بین MB و GO در مقایسه با Cd²⁺، Pb²⁺ باشد. در شرایط یکسان با استفاده از نانوجاذب GO-NH₂ میزان درصد جذب یون‌های فلزی سرب و کادمیوم به ترتیب از ۹۰٪ و ۷۳٪ در سیستم تک جزئی، ۷۵٪ و ۷۳٪ در سیستم دو جزئی به دست آمد که نشان‌دهنده اثر کاهشی رنگ (R_q < 1) بر فرآیند جذب سرب و اثر غیرتعاملی رنگ (R_q = 1) بر جذب کادمیوم است. چرا که در سیستم جذب دو جزئی یون‌های کاتیونی در ایجاد برهمکنش با یکدیگر در رقابت هستند و در برخورد با سایت‌های جذبی بر روی جاذب رفتارهای متفاوتی از خود بروز می‌دهند. حضور همزمان رنگ و فلز در فرآیند جذب موجب می‌شود که رنگ با سایت‌های جذب بر روی جاذب برهمکنش دهد. احتمالاً گروه‌های هترواتم که می‌توانند به خوبی با سرب برهمکنش دهند، از دسترس یون سرب خارج شده و بنابراین درصد جذب یون سرب در حضور رنگ کاهش می‌یابد. نتایج جذب در سیستم دو جزئی نیز نشان داد که کارایی GO-NH₂ برای جذب فلزات نسبت به رنگ بیشتر بوده‌است. همانطور که در بالا ذکر شد دلیل این امر حضور گروه‌های آمینی واقع در سطح GO-NH₂ است که کوئوردینه شدن با یون فلزی را منجر می‌شود. گروه -NH₂ با فلزات کلیت پایداری تشکیل می‌دهد که منجر به توانایی حذف بالاتر GO-NH₂ نسبت به GO برای فلزات سرب و کادمیوم می‌گردد. نتایج مشابه توسط مونتویا و وانگ [۱۷، ۱۳] گزارش گردیده‌است.

۳-۲-۳- اثر pH

pH محلول از پارامترهای مهم محیطی فرآیند جذب است که در

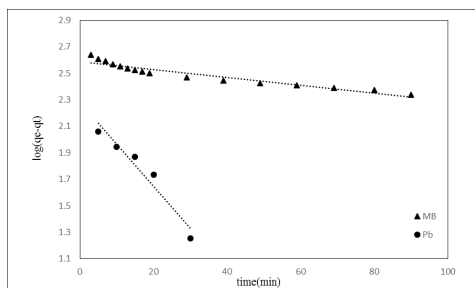


شکل ۷: اثر pH بر روی درصد حذف: (الف) MB با استفاده از نانوجاذب GO؛ (ب) Pb²⁺ با استفاده از نانوجاذب GO-NH₂

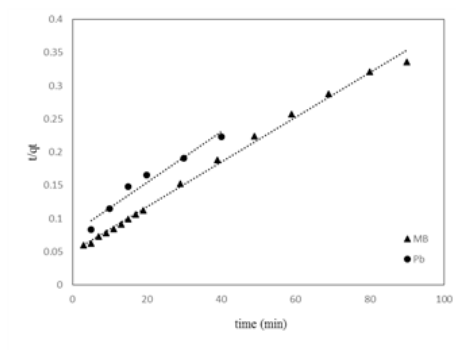
Fig. 7. Effect of pH on removal efficiency: (A) MB Using GO nano-adsorbent ; (B) Pb²⁺ Using nano-adsorbent GO-NH₂

۳-۲-۴- اثر دوز جاذب

اثر دوز جاذب بر روی حذف رنگ و فلز با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول محتوی MB و Pb^{2+} با غلظت‌های اولیه مشخص 9×10^{-2} میلی‌مول برلیتر و pH بهینه در دمای اتاق با مقادیر مختلف نانوجاذب GO و $GO-NH_2$ (۰/۱-۰/۰۵ گرم برلیتر) مطالعه شد. بررسی تاثیر میزان جاذب در جذب MB و Pb^{2+} نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۵ گرم به ۰/۱ گرم درصد جذب رنگ از ۴۵٪ به ۹۹٪ و درصد جذب فلز از ۳۵٪ به ۹۰٪ افزایش یافت (شکل ۸). افزایش درصد جذب MB و Pb^{2+} با افزایش دوز جاذب به دلیل افزایش سایت‌های فعال جاذب در فرآیند جذب می‌باشد.



(الف)

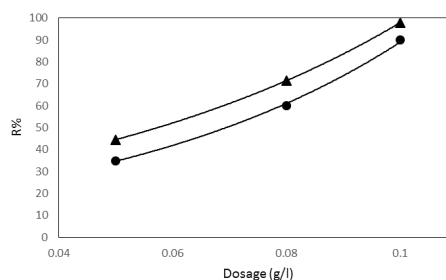


(ب)

شکل ۹: مدل‌سازی جذب تعادلی رنگ MB و Pb^{2+} با استفاده از مدل سینتیک الف) شبه درجه اول؛ ب) شبه درجه دوم

Fig. 9. Modeling of equilibrium absorption of MB and Pb^{2+} by Kinetic models: a) first-order; b) second order

پارامترها و ضریب همبستگی هر یک از مدل‌های سینتیک در جدول ۲ آورده شده‌است. جذب رنگ متیلن‌بلو با جاذب GO و سرب با استفاده از نانوجاذب $GO-NH_2$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در طول زمان نشان داد که جذب رنگ و فلز به طور چشمگیری برای ۳۰ دقیقه اول و فلز در ۲۰ دقیقه اول سریع بوده و به زمان تعادل می‌رسد و پس از آن با سرعت کندتر به سطح اشباع می‌رسد. فرآیند جذب متیلن‌بلو و سرب به خوبی با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به ترتیب با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹ و ۰/۹۵ قابل توضیح است. همچنین از مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تعادلی تجربی و برآورد شده به وسیله مدل‌های سینتیک نتیجه می‌شود که برآورد حاصل از مدل شبه درجه دوم به نتایج تجربی نزدیک‌تر است [۵ و ۸].



شکل ۸: اثر دوز جاذب بر روی درصد حذف MB با استفاده از نانوجاذب GO و Pb^{2+} با استفاده از نانوجاذب $GO-NH_2$

Fig. 8. Effect of nano-adsorbent dose on removal efficiency of MB Using GO nano-adsorbent and Pb^{2+} Using nano-adsorbent $GO-NH_2$

۳-۲-۵- سینتیک

مطالعات سینتیک جذب، اطلاعات ارزشمندی در مورد مکانیسم فرآیند جذب ارائه می‌دهند. بنابراین در این مطالعه مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول (معادله ۴) و شبه مرتبه دوم (معادله ۵) برای شبیه‌سازی رفتار سینتیک جذب MB بر روی نانوجاذب GO و جذب سرب با $GO-NH_2$ استفاده شد. مطالعات سینتیک جذب با غلظت اولیه 9×10^{-2} میلی‌مول برلیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر، pH در محدوده ۶ و در دمای محیط بررسی و غلظت هر یک از آلاینده‌ها در فواصل زمانی مختلف اندازه‌گیری شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{tk_1}{2.303} \quad (4)$$

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

که در آن q_e و q_t (میلی گرم بر گرم)، ظرفیت جذبی جاذب به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t برحسب میلی‌گرم بر گرم، K_1 (بر دقیقه) و K_2 (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) ثابت سرعت فرآیند جذب است که مقدار آنها را

جدول ۲: پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب MB و Pb^{2+} بر سطح GO و $GO-NH_2$

Table 2. The kinetic parameters of the MB and Pb^{2+} adsorption process on the GO and $GO-NH_2$

مدل سینتیکی شبه درجه دوم			مدل سینتیکی شبه درجه اول			$q_{e,exp}$	نانوجاذب	آلاینده
R^2	$K_2(gmg^{-1} min^{-1})$	$q_{e,Cal}(mg/g)$	R^2	$K_1(min^{-1})$	$q_{e,Cal}(mg/g)$			
۰/۹۹	۰/۰۰۰۲	۲۹۴	۰/۹۰	۰/۰۰۶	۳۸۶	۲۶۵	GO	MB
۰/۹۵	۰/۰۰۱	۱۸۹	۰/۹۵	۰/۰۰۷	۲۶۳	۱۷۹	$GO-NH_2$	Pb^{2+}

- [2] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, 73(3) (2007) 269-278.
- [3] P. Borthakur, P.K. Boruah, N. Hussain, B. Sharma, M.R. Das, S. Matić, D. Řeha, B. Minofar, Experimental and molecular dynamics simulation study of specific ion effect on the graphene oxide surface and investigation of the influence on reactive extraction of model dye molecule at water-organic interface, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(26) (2016) 14088-14100.
- [4] F.C. Moreira, R.A. Boaventura, E. Brillas, V.J. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202 (2017) 217-261.
- [5] Z. Dong, D. Wang, X. Liu, X. Pei, L. Chen, J. Jin, Bio-inspired surface-functionalization of graphene oxide for the adsorption of organic dyes and heavy metal ions with a superhigh capacity, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(14) (2014) 5034-5040.
- [6] G. Ghanizadeh, A. Azari, H. Akbari, R. Rezaei Kalantary, Performance Evaluation of Nanocomposit Magnetic Graphene Sheet-Iron Oxide in Removal of Nitrate from Water Using Taguchi Experimental Design, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 25(127) (2015) 49-64.(in persion)
- [7] A. Azari, M. Gholami, Z. Torkshavand, A. Yari, E. Ahmadi, B. Kakavandi, Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 24(121) (2015) 333-347(In persion).

۴- نتیجه گیری

GO و $GO-NH_2$ به عنوان جاذب آلاینده‌های کاتیونی فلزات سنگین (سرب و کادمیوم) و رنگ (متیلن‌بلو) در سیستم ناپیوسته تک جزئی و دوجزئی بررسی شد. براساس نتایج به‌دست آمده در این مطالعه GO نسبت به $GO-NH_2$ جاذب کارآمدی برای MB با بیشترین درصد جذب (۹۹٪) است. در سیستم تک‌جزئی، $GO-NH_2$ کارایی بالاتری در جذب فلزات سنگین Pb^{2+} (۹۰٪) و Cd^{2+} (۷۳٪) دارد. در سیستم جذب دوجزئی رنگ-فلز اثر رقابتی بین کاتیون‌ها بر سایت‌های جذبی هر دو جاذب مشاهده گردید (اثر کاهش). در نتیجه درصد جذب آلاینده‌های کاتیونی در مقایسه با سیستم تک‌جزئی کاهش یافت. به طوری که درصد جذب فلزات سرب و کادمیوم در حضور رنگ با استفاده از GO به ترتیب از ۴۹٪ به ۳۴٪، ۷۲٪ به ۶۴٪ کاهش داشت. درصد جذب سرب در حضور کاتیون MB بر $GO-NH_2$ حدودا با ۱۵٪ کاهش از ۹۰٪ به ۷۵٪ رسید. براساس مقدار عددی $q_{e,Cd^{2+}}=1$ در سیستم دوجزئی Cd^{2+} -MB با جاذب $GO-NH_2$ مقدار ظرفیت جذب Cd^{2+} در حضور رنگ MB تغییری نداشت (اثر غیرتعاملی). سینتیک فرآیند جذب سرب و متیلن‌بلو از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند. با توجه به نتایج، گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب‌های GO و $GO-NH_2$ در کنترل فرآیند جذب و حذف آلاینده نقش مهمی دارند. جاذب $GO-NH_2$ نسبت به متیلن‌بلو و جاذب $GO-NH_2$ نسبت به سرب به صورت انتخابی عمل می‌کنند. بنابراین پیشنهاد می‌شود در تصفیه پساب با توجه به آلاینده هدف، فرآیند جذب با انتخاب جاذب مناسب از طریق تعامل بین گروه‌های عاملی سطح جاذب و یون‌های کاتیونی رنگ و فلزات سنگین کنترل شود.

مراجع

- [1] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, EDTA-cross-linked β -cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes, *Environmental science & technology*, 49(17) (2015) 10570-10580

- [15] J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, Y. Chen, Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 19(14) (2009) 2297-2302.
- [16] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid state communications*, 143(1-2) (2007) 47-57.
- [17] V. Hernández-Montoya, M.A. Pérez-Cruz, D.I. Mendoza-Castillo, M. Moreno-Virgen, A. Bonilla-Petriciolet, Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *Journal of environmental management*, 116 (2013) 213-221.
- [18] U.A. Guler, M. Sarioglu, Mono and binary component biosorption of Cu (II), Ni (II), and Methylene Blue onto raw and pretreated *S. cerevisiae*: equilibrium and kinetics, *Desalination and Water Treatment*, 52(25-27) (2014) 4871-4888.
- [19] D. Chen, H. Zhang, K. Yang, H. Wang, Functionalization of 4-aminothiophenol and 3-aminopropyltriethoxysilane with graphene oxide for potential dye and copper removal, *Journal of hazardous materials*, 310 (2016) 179-187.
- [20] M. Algarra, M.V. Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Jiménez-Jiménez, Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41, *Chemosphere*, 59(6) (2005) 779-786.
- [8] A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badiei, Batch and fixed-bed column adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(4) (2013) 739-750.
- [9] T. Nguyen, H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang, Q. Yue, Q. Li, T. Nguyen, Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource technology*, 148 (2013) 574-585.
- [10] V. Gupta, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review, *Journal of environmental management*, 90(8) (2009) 2313-2342.
- [11] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the american chemical society*, 80(6) (1958) 1339-1339.
- [12] Y. Lin, J. Jin, M. Song, Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide, *Journal of Materials Chemistry*, 21(10) (2011) 3455-3461.
- [13] S. Wang, E. Ariyanto, Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1) (2007) 25-31.
- [14] W. Zhou, Z.L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, Springer science & business media, 2007.

Please cite this article using:

Z. Salahshour, A. Shahbazi, Competitive removal of cationic pollutants using GO and GO-NH₂ nano-adsorbents and efficiency comparison of single and binary component systems, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 50(5) (2018) 919-928.

DOI: 10.22060/ceej.2017.12804.5276

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:



