

حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از نانوصفحات گرافن

اکساید: مطالعه سینتیک و ایزوترم

حبیب کولیوند^۱، افسانه شهبازی^{۲*}، سیدحسین هاشمی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد آلاینده‌های محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

۲- استادیار پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

a_shahbazi@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: [توسط مجله تکمیل میشود] تاریخ پذیرش: [توسط مجله تکمیل میشود]

چکیده - امروزه رنگ‌های مصنوعی به طور گسترده در صنایع مختلفی از قبیل نساجی، کاغذ، چرم، مواد غذایی، صنایع آرایشی، پلاستیک‌سازی، لاستیک‌سازی، چاپ و کارخانجات تولید رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخلیه‌ی این ترکیبات به درون منابع آبی، به دلیل ماهیت بسیار پایدار این ترکیبات یکی از منابع مهم آلودگی آب محسوب می‌شود. در این مطالعه نانوصفحات گرافن اکساید برای حذف رنگ کاتیونی متیلن‌بلو از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته است. گرافن اکساید با استفاده از روش اصلاح شده‌ی هامر که شامل اکسیداسیون گرافیت در حضور اکسیدکننده‌های قوی و در دماهای مختلف است، سنتز گردید. برای بررسی خصوصیات فیزیکی گرافن اکساید از الگوی طیف مادون قرمز و پراش پرتو ایکس استفاده شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان‌دهنده ساختار کریستالی 0 0 1 برای گرافن اکساید و تایید کننده سنتز صحیح گرافن اکساید به همراه گروه‌های عاملی اکسیژن دار بر روی سطح آن بود. همچنین الگوی مربوط به طیف مادون قرمز نشان دهنده ساختار لایه ای کربن به همراه گروه‌های عاملی مختلف مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل و غیره بر روی سطح جاذب بود. طی این مطالعه جذب متیلن‌بلو بر روی گرافن اکساید در شرایط مختلف از قبیل زمان تماس (۱ تا ۴ ساعت)، دوز جاذب (۰/۵ تا ۰/۷ گرم بر لیتر)، pH محلول (۳ تا ۹) و غلظت اولیه رنگ (۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) مورد آزمون قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب، درصد جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید افزایش می‌یابد. با افزایش pH محلول رنگی از ۳ به ۶، مقدار جذب متیلن بلو افزایش یافته و پس از آن با افزایش pH محلول از ۶ به ۹ مقدار جذب کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول رنگی درصد جذب رنگ به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. نتایج آزمایشات نشان داد که بیشترین مقدار جذب (۹۱۰ میلی‌گرم بر گرم)، در شرایطی با دوز جاذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲ ساعت و pH=۶ اتفاق می‌افتد که این مقدار جذب در مقایسه با تحقیقات مشابه صورت گرفته توسط دیگر محققان بسیار زیاد است و نشان دهنده‌ی کارایی بالای گرافن اکساید سنتز شده در این پژوهش است. سینتیک جذب با استفاده از سه مدل سینتیکی الوویچ، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه سینتیک نشان داد که حداکثر مقدار جذب پس از دو ساعت اتفاق می‌افتد و سینتیک جذب از فرم خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و همبستگی نسبتاً بالایی نیز با مدل سینتیکی الوویچ دارد. ایزوترم جذب در محدوده‌ی pH ۳ تا ۹، غلظت اولیه‌ی ۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب ۰/۰۵ تا ۰/۷ گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و با استفاده از دو مدل ایزوترمی فروندلیچ و لانگمیر بررسی شد. داده‌های تعادلی نشان از همبستگی بسیار بالای ایزوترم با مدل لانگمیر و عدم همبستگی داده‌ها با مدل فروندلیچ داشت. نتایج این تحقیق نشان داد که گرافن اکساید با داشتن سطح ویژه‌ی بسیار بالا و وجود گروه‌های عاملی اکسیژن دار متعدد بر روی سطح آن از کارایی بسیار بالایی برای حذف آلاینده‌های کاتیونی از محیط‌های آبی برخوردار است.

واژگان کلیدی: جذب رنگ، ایزوترم جذب، سینتیک، گرافن اکساید، متیلن‌بلو، رنگ‌های کاتیونی

۱- مقدمه

و محصولات ناشی از تخریب آن‌ها دارای خواص سمی و سرطان‌زایی برای انسان و گونه‌های میکروبی و آبریان است که مشکلات زیست محیطی فراوانی ایجاد می‌کنند. در این بین،

فاضلاب رنگی تولید شده از صنایع نساجی و تولید رنگ بیشتر دارای آثار سمی روی اکوسیستم‌های آبی است [۱]. این رنگ‌ها

جدول ۱- بیشینه جذب متیلن بلو با جاذب‌های مختلف

منبع	q_e (mg/g)	جاذب
[۶]	۵۲۹/۲	گرافن اکساید عامل دار شده با گروه های آلی
[۷]	۱۸۱/۸	گرافن اکساید عامل دار شده با آلجینیت
[۸]	۱۹۰/۱	ترکیب مغناطیسی گرافن اکساید
[۹]	۱۵۳/۸	گرافن

توانایی و ظرفیت جذبی گرافن اکساید در حذف رنگ‌های آلی کاتیونی بسیار قابل توجه است.

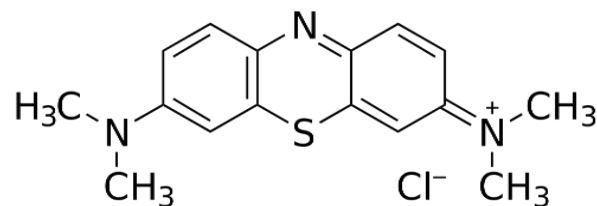
هدف از این پژوهش سنتز نانوصفحات گرافن اکساید برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از محلول آبی مورد استفاده است. ویژگی‌های شیمیایی و ساختار کریستالی گرافن اکساید با استفاده از الگوی طیف مادون قرمز و پراش پرتو ایکس شناسایی شد. جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید در شرایط مختلف از قبیل زمان تماس، دوز جاذب، pH محلول و غلظت اولیه رنگ مورد بررسی و مدلسازی قرار گرفت.

۲- مواد و روش

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های آنالیز

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش عبارتند از: پودر گرافیت (Merck)، پودر متیلن بلو (Merck)، پتاسیم پرمنگنات^۵ (KMnO₄) (Scharlau)، پتاسیم پروسولفات^۶ (K₂S₂O₈) (Chem-Lab)، فسفروز پنتوکساید^۷ (P₂O₅) (Merk)، سدیم هیدروکساید^۸ (NaOH) (Chem-Lab)، اسید سولفوریک (Merck)، اسید هیدروکلریک (Merck)، آب اکسیژنه^۹ (H₂O₂) (Merck). همچنین برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از دستگاه‌هایی مانند: همزن مغناطیسی (Heidolph MR Hei-Standard)، دستگاه فوتومتر (Hach DR 2800) برای خواندن غلظت،

حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار رنگ‌های آزو باعث سمیت این رنگ‌ها شده و آن‌ها را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می‌کند [۲]. در نتیجه این مواد می‌توانند باعث سرطان‌زایی و جهش برای انسان و موجودات آبی شوند [۳]. متیلن بلو^۱ به عنوان یک رنگ کاتیونی آزو^۲، با فرمول مولکولی C₁₆H₁₈N₃SCl و جرم مولی ۳۱۹/۸۵ g/mol کاربرد گسترده‌ای در صنایع رنگ کاغذ، رنگ‌گری پنبه، پشم، ابریشم، چرم، رنگ مو و غیره دارد. این رنگ می‌تواند سبب بروز آثار زیانباری همچون سوزش چشم، مت هموگلوبینمی^۳، تشنج، سیانوز^۴، تپش قلب، تنگی نفس و سوزش پوست در انسان شود. بنابراین حذف رنگ‌هایی مثل متیلن بلو از پساب‌های صنعتی تبدیل به یکی از چالش‌های بزرگ زیست‌محیطی شده است [۲]. ساختار متیلن بلو در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی مولکول رنگ متیلن بلو

جذب سطحی یکی از پرکاربردترین تکنیک‌های حذف رنگ مخصوصاً برای رنگ‌های غیرقابل تجزیه است [۴]. جاذب‌های نانو ساختار با سطح ویژه‌ی زیاد و قدرت جذب بسیار بالا ضایعات کمتری تولید می‌کنند که ضایعات آن‌ها راحت‌تر قابل جمع‌آوری است. از طرفی علاوه بر کارایی بسیار بالای فرآیندهای جذبی، امکان بازیابی و استفاده‌ی مجدد جاذب، استفاده از این فرآیند را از لحاظ اقتصادی نیز توجیه می‌کند. گرافن اکساید که نوع جدیدی از نانو مواد کربنی به شمار می‌آید با داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مختلف از قابلیت بالایی برای حذف یون‌ها و ترکیبات رنگی برخوردار است [۵]. نتایج تعدادی از مطالعات اخیر در زمینه‌ی حذف متیلن بلو در جدول (۱) آمده است.

5 Potassium permanganate
6 Potassium persulfate
7 Di-phosphorus pentoxide
8 Sodium hydroxide
9 Hydrogen peroxide

1 Methylene blue
2 Azo
3 Methemoglobinemia
4 Cyanosis



شکل ۲- تصویر شماتیک سیستم جذب

در این پژوهش شرایط و فاکتورهای مختلف موثر بر فرآیند جذب از قبیل غلظت اولیه (۵۰-۴۰۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۳-۹)، دوز جاذب (۰/۰۵ - ۰/۷ گرم بر لیتر) و مدت زمان تماس (۱ - ۱۲۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. در پایان هر آزمایش درصد حذف رنگ (%) و مقدار جذب آن (mg/g) از طریق روابط زیر محاسبه شد:

$$(1) \quad (R\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad \text{درصد حذف رنگ}$$

$$(2) \quad (q_e) = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \quad \text{مقدار جذب شده}$$

در این روابط C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگ (mg/l)، C_e غلظت رنگ در نقطه‌ی تعادل (mg/l) و M دوز جاذب استفاده شده (g/l) است.

۲-۴- مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی

سینتیک جذب با استفاده از معادلات شبه مرتبه اول^۴، شبه مرتبه دوم^۵ و الویچ^۶ و به روش آنالیز خطی مورد بررسی قرار گرفت.

$$(3) \quad \frac{dq}{dt} = a \exp(-bqt) \quad \text{مدل الویچ:}$$

در این معادله qt (mg/g) مقدار جذب شده در زمان t است. a سرعت اولیه‌ی جذب (mg/g min) بوده و بیانگر نرخ جذب شیمیایی در پوشش صفر است. b ثابت واجذب در طول هر آزمایش است و با میزان پوشش سطحی جاذب و انرژی

دستگاه X-ray مدل (Philips-PW 17C diffractometer) برای آنالیز^۱ XRD، دستگاه طیف سنج مادون قرمز انتقالی (Shimadzu 4600 spectrometer) برای آنالیز^۲ FT-IR و دستگاه سانتیفریوژ برای سنتز جاذب و جدا نمودن آن پس از واکنش جذب، استفاده شد.

۲-۲- سنتز جاذب

در این پژوهش برای ساخت گرافن اکساید از روش اصلاح شده‌ی هامر^۳ استفاده شد [۱۰]. مبنای این روش اکسیداسیون مرحله‌ای گرافیت در حضور اکسیدکننده‌های قوی است. برای این منظور گرافیت، $K_2S_2O_8$ و P_2O_5 با نسبت ۱:۱:۱ درون یک ارلن ریخته شد. سپس اسید سولفوریک به آن اضافه شده و به مدت ۶ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از اینکه دمای محلول پایین آمد، آب مقطر به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و ۶ گرم $KMnO_4$ به نمونه اضافه شده و به مدت ۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۸ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به نمونه افزوده شد. نمونه بدست آمده با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک گردید. بنابراین سنتز گرافن اکساید، طی سه مرحله اکسایش صورت گرفت.

۲-۳- آزمایش‌های جذب

تمامی آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته، درون ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتر و در دمای اتاق (۲۰ درجه سلسیوس) صورت گرفت. محلول اولیه با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درون بالن ژوژه ساخته شده و با رقیق سازی آن غلظت‌های اولیه (۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شد. کلیه‌ی آزمایش‌ها با اضافه نمودن ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی و روی همزن مغناطیسی صورت گرفت. با بررسی مقدار λ_{max} با استفاده از دستگاه فوتومتر، مقدار ۶۶۳ نانومتر برای متیلن بلو به دست آمد.

4 Pseudo first order
5 Pseudo second order
6 Elovich

1 X-ray diffraction
2 Fourier transform infrared spectroscopy
3 Hummer

معادله‌ی مدل ایزوترمی لانگمیر نیز به شکل زیر است:

$$q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad \text{مدل لانگمیر:} \quad (11)$$

در این رابطه q_e (mg/g) مقدار جذب در نقطه‌ی تعادل، Q_m (mg/g) بیشینه ظرفیت جذب، C_e (mg/l) غلظت رنگ در نقطه‌ی تعادل و K_a (1/mg) ثابت تعادل جذب است. شکل خطی مدل لانگمیر به صورت زیر ارائه می‌شود [۱۱]:

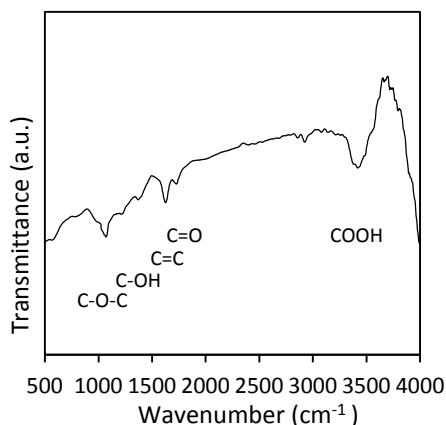
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_a Q_m} + \frac{1}{Q_m} \times C_e \quad (12)$$

که مقادیر $1/Q_m$ و $1/K_a Q_m$ به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار C_e/q_e با C_e به دست می‌آیند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات جاذب

برای بررسی گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن متصل به سطح جاذب از آنالیزهای FT-IR و XRD استفاده شد. شکل (۳) تصویر FT-IR گرافن اکساید را در محدوده‌ی طول موج‌های ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ (برای نمایش حضور گروه‌های عاملی موجود بر سطح گرافن اکساید به شکل کامل و مشخص) cm^{-1} نشان می‌دهد. در طول موج 3420 cm^{-1} یک پیک بزرگ مشاهده می‌شود که مرتبط با ارتعاش کششی OH- است و به گروه‌های هیدروکسیل (COOH) موجود بر سطح جاذب مربوط می‌شود. پیک دیگر که در طول موج 1730 cm^{-1} مشاهده می‌شود، مرتبط با کشش گروه عاملی کربوکسیل (C=O) است. پیوند C=C از طریق پیک ایجاد شده از کشش اسکلتی در طول موج 1620 cm^{-1} قابل تشخیص است. پیک‌های 1370 cm^{-1} و 1070 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی C-OH و C-O-C است [۱۳-۱۵].



شکل ۳- الگوی طیف مادون قرمز گرافن اکساید

فعال‌سازی مرتبط می‌شود. شکل ساده شده‌ی معادله‌ی الوویچ به صورت زیر است:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (4)$$

مقادیر $1/b$ و $1/b \ln(ab)$ در این معادله به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار q_t با $\ln(t)$ به دست می‌آیند [۱۱].

معادله‌ی مدل شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{مدل شبه مرتبه اول:} \quad (5)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در نقطه‌ی تعادل و در زمان t است که بر حسب mg/g بیان می‌شوند k_1 نیز ثابت سرعت معادله‌ی شبه مرتبه اول است (1/min). فرم خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول طبق معادله‌ی (۶) بیان می‌شود [۱۲]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

که مقادیر k_1 و q_e به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار $\log(q_e - q_t)$ با t قابل محاسبه‌اند.

معادله‌ی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{d(q)_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{مدل شبه مرتبه دوم:} \quad (7)$$

q_e و q_t (mg/g) به ترتیب مقدار آلاینده‌ی جذب شده در نقطه‌ی تعادل و در زمان t هستند. k_2 (g/mg min) نیز ثابت سرعت معادله‌ی شبه مرتبه دوم است. فرم خطی معادله‌ی شبه مرتبه دوم طبق معادله‌ی زیر بیان می‌شود [۱۱]:

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

که مقادیر K_2 و q_e به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار t/q_1 در مقابل t به دست می‌آیند.

ایزوترم جذب با استفاده از دو مدل فروندلیچ^۱ و لانگمیر^۲ مورد بررسی قرار گرفت.

$$q_e = K_f C_e^{1/nf} \quad \text{مدل فروندلیچ:} \quad (9)$$

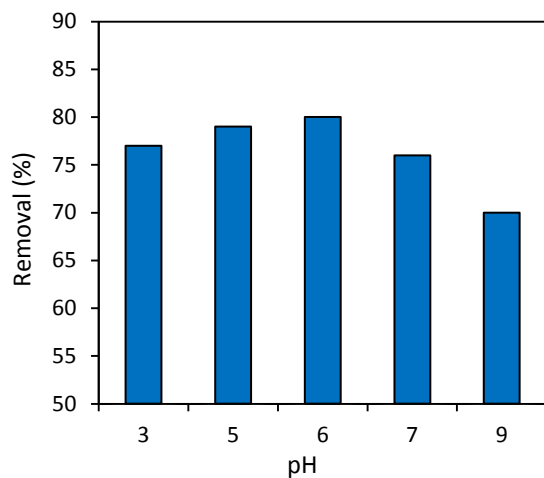
K_f در این رابطه، ثابت مدل الوویچ است و به انرژی پیوند مربوط می‌شود. $1/nf$ نیز فاکتور غیریکنواختی سیستم جذب است. شکل خطی معادله‌ی فروندلیچ به شکل زیر بیان می‌شود [۱۱]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{nf} \log C_e \quad (10)$$

مقادیر K_f و $1/nf$ در این معادله به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار $\log(q_e)$ با $\log(C_e)$ به دست می‌آیند.

1 Freundlich
2 Langmuir

مطالعات Tabrizi و Yavari نشان داد بیشترین راندمان حذف متیلن بلو در pH قلیایی رخ می‌دهد [۷].

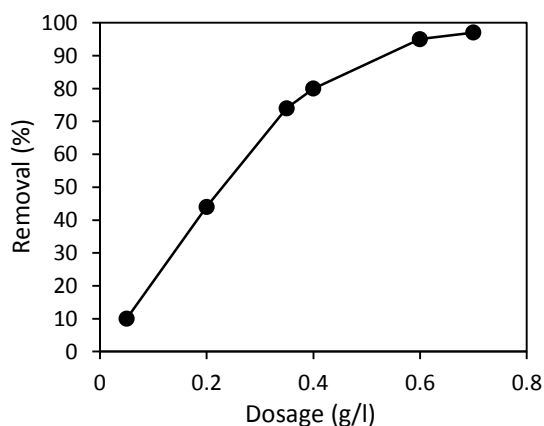


شکل ۵- اثر pH بر روی درصد حذف متیلن بلو

۳-۳- اثر دوز جاذب

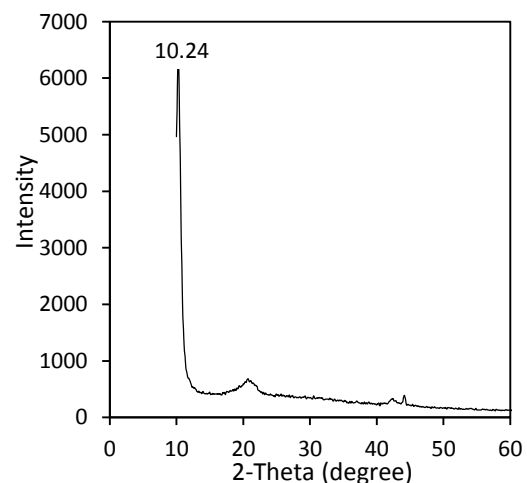
برای بررسی تاثیر دوز جاذب، مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۰۵ تا ۰/۷ گرم بر لیتر) در شرایط دمای محیط (20 ± 0.5)، غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۶ و زمان تماس ۲ ساعت به کار گرفته شد. با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۵ گرم بر لیتر به ۰/۷ گرم بر لیتر، درصد حذف متیلن بلو از ۱۰ درصد به ۹۷ درصد افزایش می‌یابد که این افزایش جذب به دلیل افزایش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب است.

دوز بهینه‌ی جاذب، با مقایسه‌ی درصد حذف متیلن بلو به ازای مقدار جاذب استفاده شده انتخاب شد، که بر این اساس دوز بهینه جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر به دست آمد.



شکل ۶- تاثیر دوز جاذب بر روی مقدار حذف متیلن بلو

تصاویر الگوی پراش پرتو ایکس گرافن اکساید، در شکل (۴) نشان داده شده است. برای نمایش بهتر پیک‌های مربوط به گرافیت و گرافن اکساید محدوده‌ی صفر تا ۶۰ درجه در شکل نشان داده شده است. الگوی پراش ایکس گرافن اکساید یک پیک بزرگ را در محدوده‌ی $2\theta = 10.24^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به بازتاب (0 0 1) آن می‌باشد. این بازتاب، تایید کننده‌ی ساختار گرافن به همراه گروه‌های عاملی اکسیژن دار بوده و نشان دهنده‌ی اکسیداسیون قوی گرافیت و سنتز صحیح گرافن اکساید است [۱۶]. همچنین در این شکل هیچکدام از پیک‌های مربوط به گرافیت [۱۷] ($2\theta = 26.2^\circ, 44.8^\circ, 55^\circ$) مشاهده نمی‌شوند.

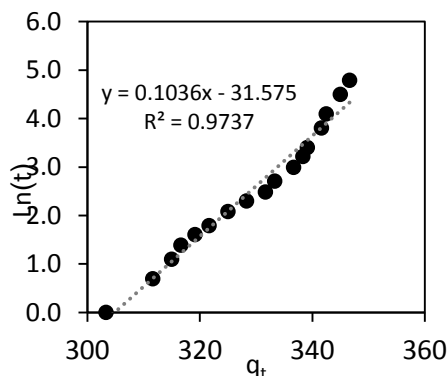


شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس از گرافن اکساید

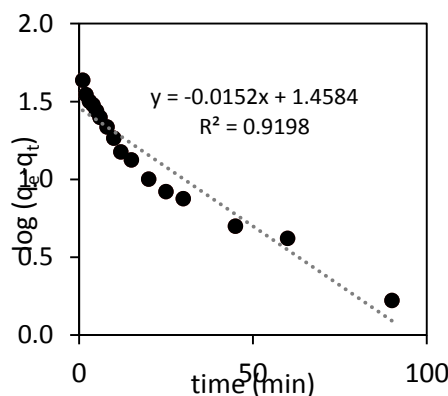
۳-۲- اثر pH

فاکتور pH با اثرگذاری روی عواملی همچون بار سطحی جاذب، یونیزه شدن مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی موجود بر روی سایت‌های فعال جاذب نقش مهمی در فرآیند جذب دارد [۱۸].

در این پژوهش تاثیر pH روی فرآیند جذب در محدوده‌ی ۳ تا ۹ (۳، ۵، ۶، ۷ و ۹) و در شرایط غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲ ساعت، مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH محلول رنگی، از اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال و سود ۰/۱ نرمال استفاده شد. نتایج نشان دهنده‌ی درصد حذف بیشتر متیلن بلو توسط گرافن اکساید در pH = ۶ بود (شکل ۵). این در حالی است که نتایج



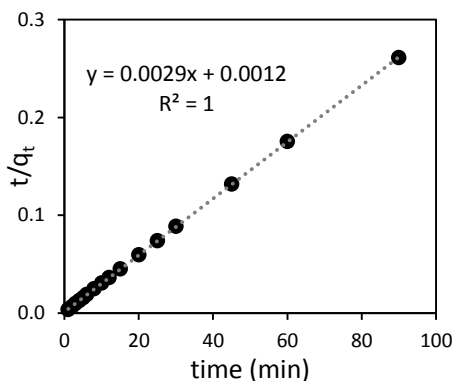
شکل ۷- مدل سینتیکی الویج برای جذب متیلن بلو روی گرافن اکساید



شکل ۸- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید

۳-۴-۳- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

مطالعه سینتیک جذب حاکی از همبستگی کامل واکنش جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است (شکل ۹). در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، سرعت جذب آلاینده از داخل محلول در ابتدای واکنش بالا بوده و سپس با گذشت زمان، تعداد مکان‌های اشغال شده در سطح جاذب افزایش می‌یابد و از تعداد مکان‌های خالی برای قرارگیری آلاینده کاسته شده و سرعت جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۹- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید

۳-۴-۳- سینتیک

سینتیک جذب درون ارلن ۵۰۰ با حجم محلول ۳۰۰ میلی لیتر، با غلظت ۲۲۵ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، pH=۶، دوز جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر، در دمای محیط ($20 \pm 0/5$ درجه سلسیوس) و در مقاطع زمانی ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها حاکی از سرعت بسیار بالای جذب متیلن بلو روی صفحات گرافن اکساید بود. به گونه‌ای که در ۵ دقیقه‌ی ابتدایی بیش از ۸۵ درصد جذب متیلن بلو را داریم. نتایج سینتیک، به وسیله سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده‌ی همبستگی بسیار بالای سینتیک جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بود. نتایج سینتیک مطالعات پیشین برای جذب متیلن بلو در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲- سینتیک جذب متیلن بلو با جاذب‌های مختلف گرافنی

منبع	R ²	مدل سینتیکی	جاذب
[۶]	۰/۹۹۹	شبه مرتبه دوم	گرافن اکساید عاملدار شده با گروه‌های چربی
[۷]	۰/۹۹۹	شبه مرتبه اول	گرافن اکساید عاملدار شده با آلجینیت
[۸]	۰/۹۹۲	شبه مرتبه اول	ترکیب مغناطیسی گرافن اکساید
[۹]	۰/۹۹۹	شبه مرتبه دوم	گرافن

۳-۴-۳-۱- مدل سینتیکی الویج

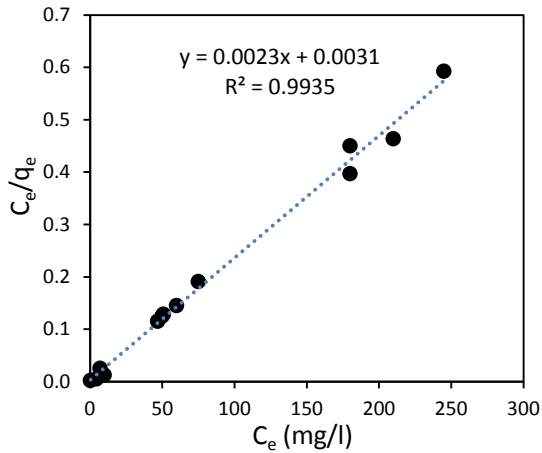
بررسی نتایج سینتیک جذب، حاکی از همبستگی نسبتاً بالای مدل الویج با سرعت جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید بود (شکل ۷).

۳-۴-۳-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

نتایج این مطالعه همچنین نشان‌دهنده‌ی همبستگی نسبتاً بالای مطالعات سینتیک با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول می‌باشد (شکل ۸). این مدل برای توصیف فرآیندهای جذب در فاز جامد-مایع با تکیه بر ظرفیت جامد ارائه شده است [۱۳].

۵-۳-۲- مدل ایزوترمی لانگمیر

نتایج مطالعه ایزوترم حاکی از همبستگی بالای آزمایش‌ها با مدل لانگمیر بود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- مدل ایزوترمی لانگمیر برای جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید

مدل ایزوترمی لانگمیر برای جذب مواد موجود در یک محلول روی سطح یک جاذب تک لایه با تعداد سایت‌های در دسترس محدود مناسب است. با توجه به ساختار تک لایه‌ی گرافن اکساید و مکانیسم جذب سطحی به وسیله‌ی سایت‌های موجود بر سطح گرافن اکساید، مدل لانگمیر از توانایی بسیار بالایی برای توصیف جذب متیلن بلو برخوردار است.

در بیشتر مطالعات مشابه نیز ایزوترم جذب متیلن بلو روی جاذب‌های گرافنی از ایزوترم لانگمیر و جذب تک لایه‌ای رنگ روی جذب پیروی نموده است (جدول ۳).

جدول ۳- ایزوترم جذب متیلن بلو با جاذب‌های مختلف گرافنی

منبع	R ²	مدل ایزوترمی	جاذب
[۶]	۰/۹۹۲	فرون‌دلیچ	گرافن اکساید عامل‌دار شده با گروه‌های چربی
[۷]	۰/۹۹۷	لانگمیر	گرافن اکساید عامل‌دار شده با آلجینیت
[۸]	۰/۹۹۹	لانگمیر	ترکیب مغناطیسی گرافن اکساید
[۹]	۰/۹۹۹	لانگمیر	گرافن

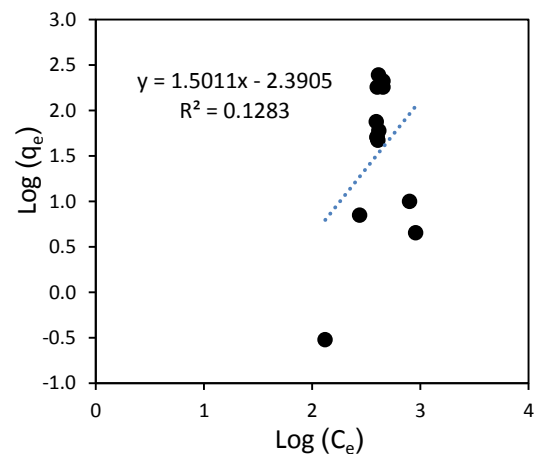
در بیشتر مطالعات مشابه نیز جذب متیلن بلو روی جاذب‌های گرافنی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی نموده است (جدول ۲).

۳-۵- ایزوترم

رابطه‌ی تعادلی میان جاذب و جذب شونده به وسیله‌ی ایزوترم جذب توصیف می‌شود. این رابطه معمولاً میان مقدار ماده‌ی جذب شده و مقدار باقی مانده در محلول در نقطه‌ی تعادل و در دمای ثابت بیان می‌شود [۱۱]. داده‌های مربوط به ایزوترم بایستی به دقت با مدل‌های ایزوترمی مختلف مورد آزمون قرار بگیرند تا مدل ایزوترمی مناسب برای طراحی بهینه‌ی سیستم انتخاب شود. در این پژوهش برای مطالعه‌ی ایزوترم جذب، از دو مدل ایزوترمی فروندلیچ و لانگمیر استفاده شد. نتایج حاکی از عدم همبستگی ایزوترم جذب با مدل فروندلیچ و همبستگی بالا با مدل لانگمیر بود. بر اساس مطالعات ایزوترم بیشینه مقدار جذب (۹۱۰ میلی گرم بر گرم) در شرایطی با دوز جاذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۶ و زمان تماس ۲ ساعت به دست آمد.

۵-۳-۱- مدل ایزوترمی فروندلیچ

نتایج آزمایش‌ها عدم همخوانی ایزوترم جذب با مدل ایزوترمی فروندلیچ را نشان داد (شکل ۱۰). مدل فروندلیچ یک مدل تجربی است که می‌تواند برای توصیف سیستم‌های جذبی ناهمگن به کار گرفته شود.



شکل ۱۰- مدل ایزوترمی فروندلیچ برای جذب متیلن بلو بر روی گرافن اکساید

9. Tonghao, L., et al., *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012. 90: p. 197–203.
10. Elsagh, A., et al., *Evaluation of the potential cationic dye removal using adsorption on graphene and carbon nanotubes*. Arabian Journal of Chemistry, 2013.
11. Khaled, A., et al., *Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 165(1): p. 100-110.
12. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood*. Process Safety and Environmental Protection, 1998. 76(2): p. 183-191.
13. Li, Y., et al., *Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. 91(2): p. 361-368.
14. Sharma, P. and M.R. Das, *Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. 58(1): p. 151-158.
15. Li, Y., et al., *Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes*. Materials research bulletin, 2002. 37(2): p. 313-318.
16. Fakhri, A., *Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies*. Journal of Saudi Chemical Society, 2013.
17. Debnath, S., A. Maity, and K. Pillay, *Impact of process parameters on removal of Congo red by graphene oxide from aqueous solution*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. 2(1): p. 260-272.
18. Chowdhury, S., et al., *Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk*. Desalination, 2011. 265(1) :p. 159-168.
19. Wang, R., X. Cai, and F. Shen, *TiO₂ hollow microspheres with mesoporous surface: Superior adsorption performance for dye removal*. Applied Surface Science, 2014. 305(0): p. 352-358.

۴- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

در این مقاله به بررسی جذب متیلن بلو روی نانوصفحات گرافن اکساید پرداخته شد. نتایج آزمایش‌ها نشان‌دهنده‌ی توان بسیار بالای گرافن اکساید برای جذب متیلن بلو بود. به گونه‌ای که بیشترین مقدار جذب (۹۱۰ میلی‌گرم بر گرم) در شرایطی با دوز جذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۶ و زمان تماس ۲ ساعت به دست آمد که در این شرایط ۹۱ درصد حذف متیلن بلو را داشتیم. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان داد که سینتیک جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم آن از مدل لانگمیر پیروی می‌کند.

۵- مراجع

1. Mane, V.S., I.D. Mall, and V.C. Srivastava, *Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution*. Dyes and Pigments, 2007. 73(3): p. 269-278.
2. Xiao, X., et al., *Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2015. 65: p. 4-12.
3. Hou, H., et al., *Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite*. Chemical Engineering Journal, 2012. 211: p. 336-342.
4. Donia, A.M., et al., *Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica*. Journal of hazardous materials, 2009. 161(2): p. 1544-1550.
5. Deng, J.-H., et al., *Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent*. Chemical Engineering Journal, 2013. 226: p. 189-200.
6. Zhibin, W., et al., *Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater*. Water Research, 2014. 67: p. 330-344.
7. Yanhui L., et al., *Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate*. Carbohydrate Polymers, 2013. 95 (1): p. 501–507.
8. He, F., et al., *The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding*. Carbon, 2010. 48(11): p. 3139-3144.