

حذف آلاینده رنگزای سافرانین با استفاده از نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن، کربن فعال، نانو ذرات هیدروکسید آلومینیم و اکسید گرافن، کربن فعال و نانوذرات اکسید سریم

امید مرادی^{۱*}، سولماز مراغه^۲، سمیرا عرب سلمان آبادی^۳

۱- دانشیار، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۷۹-۱۸۸۹۹

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۷۹-۱۸۸۹۹

۳- استادیار، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۷۹-۱۸۸۹۹

چکیده

اطلاعات مقاله

در این پژوهش به منظور بررسی نقش نانوذرات در حذف آلاینده رنگزای کاتیونی سافرانین، سه جاذب زیر سنتز و مشخصه‌یابی شده است: نانو کامپوزیت اکسید گرافن با کربن فعال (GO-AC) به‌عنوان نمونه شاهد، اکسید گرافن با کربن فعال و نانو ذره هیدروکسید آلومینیم (GO-AC-Al(OH)₃NPS) و اکسید گرافن با کربن فعال و نانو ذره اکسید سریم (GO-AC-CeO₂NPS). مشخصه‌یابی سه نانوکامپوزیت سنتز شده به‌عنوان جاذب که شامل (GO-AC)، (GO-AC-Al(OH)₃NPS) و (GO-AC-CeO₂NPS) می‌باشد، با تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه، پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز عنصری و قطر هیدرودینامیکی مشخص شد. اثر عوامل مختلف مانند pH غلظت اولیه رنگزای، مقدار جاذب، زمان تماس و دمای آنالیت در فرآیند جذب رنگزای سافرانین بررسی شد. اکسید گرافن، کربن فعال و نانو ذره اکسید سریم و هیدروکسید آلومینیم به علت داشتن حفرات و گروه‌های عاملی متفاوت می‌توانند با تشکیل انواع برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، π-π و پیوندهای هیدروژنی در جذب رنگزای سافرانین موثر باشند. سازوکارهای اثرگذار بر حذف آلاینده‌ها با مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و لانگمویر مطالعه شد که نتایج نشان داد حذف رنگزای سافرانین از ایزوترم فرندلیچ تبعیت می‌کند و مقدار ضریب همبستگی R² برای نانوکامپوزیت‌های (GO-AC)، (GO-AC-CeO₂NPS) و (GO-AC-Al(OH)₃NPS) به ترتیب ۰،۹۷۳، ۰،۹۸۶ و ۰،۹۹۹ به دست آمده است. بیشینه ظرفیت جذب به دست آمده برای سه کامپوزیت GO-AC، GO-AC-NPS و GO-AC-CeO₂ به ترتیب ۷،۹۱۷، ۹،۸۴۷ و ۹،۱۹۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از نانو ذرات سریم اکسید و هیدروکسید آلومینیم عملکرد بالایی در حذف رنگزای سافرانین نسبت به جاذب شاهد (GO-AC) از خود نشان دادند.

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۷
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱/۳۰
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.4.6

واژه‌های کلیدی:

حذف رنگ
سافرانین
ایزوترم
نانوکامپوزیت
اکسید گرافن
نانو ذرات اکسید سریم
نانوذرات هیدروکسید آلومینیم

Removal of Safranin Dye Using Graphene Oxide, Activated Carbon Nanocomposites, Aluminum Hydroxide and Oxide Graphene Nanoparticles, Activated Carbon and Cerium Oxide Nanoparticles

Omid Moradi*, Solmaz Maraghe, Samira Arab-Salmanabadi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 25-12-2020

Accepted: 28-06-2021

Available online: 19-04-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.4.6

Keywords:

Dye removal

Safranin

Isotherm

Nanocomposite

Graphene oxide

Cerium oxide nanoparticles

Aluminum hydroxide nanoparticles

ABSTRACT

In this research, the following three adsorbents were synthesized and characterized to investigate the role of nanoparticles in the removal of the cationic dye safranin: a nanocomposite of graphene oxide-activated carbon (GO-AC) as a blank sample, graphene oxide-activated carbon-aluminum hydroxide nanoparticle (GO-AC-Al(OH)₃ NPS) and graphene oxide-activated carbon-cerium oxide nanoparticles (GO-AC-CeO₂ NPS). The synthesized nanomaterials were identified and characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering (DLS), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The effect of various parameters such as pH, initial dye concentration, adsorbent amount, contact time, and temperature in the safranin dye adsorption process was investigated. The used nanoparticles have a high surface area, good mechanical strength, and different functional groups. Graphene oxide, activated carbon, nanoparticles of cerium oxide, and aluminum hydroxide can be effective in the adsorption of safranin dye by forming various electrostatic interactions, π - π , and hydrogen bonds due to their different cavities and functional groups. Mechanisms affecting the removal of contaminants were studied with the Freundlich and Langmuir isotherm models. The results showed that the removal of safranin dye followed the Freundlich isotherm, and the value of the R² correlation coefficient for oxide graphene/activated carbon, oxide graphene/activated carbon/cerium oxide, and oxide graphene/activated carbon/aluminum hydroxide were obtained 0.973, 0.986 and 0.9994, respectively. The synthesized nanocomposites from cerium oxide and aluminum hydroxide nanoparticles showed good performance in removing safranin dye as compared to the blank sample (GO-AC).

*Corresponding author: o.moradi@qodsiau.ac.ir

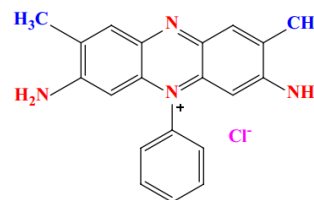
۱- مقدمه

با صنعتی شدن و رشد روز افزون جمعیت و همچنین بهره‌برداری بیش از حد از منابع آبی سبب شده تا منابع آبی به طور ویژه مورد توجه قرار گیرند. از طرفی استفاده گسترده از مواد رنگزا و ترکیبات شیمیایی خطرناک در سراسر جهان منجر به آلودگی جدی منابع آب شده است [۱، ۲]. رنگزاهای مورد استفاده در صنایع نساجی علاوه بر سمی و سرطان‌زا بودن باعث جهش ژنتیکی می‌شوند که همین امر باعث اهمیت حذف آنها از پساب‌ها و سایر منابع آبی می‌شود [۳، ۴]. رنگزاهای آلی بطور گسترده در صنایع نساجی، چاپ، پلاستیک، لاستیک، کاغذ، چرم، مواد آرایشی و داروسازی استفاده می‌شوند [۵، ۶]. تقریباً نیمی از محصولات رنگزاهای نساجی ترکیبات آرومی هستند. رنگزاهای آرومی به دلیل پایداری شیمیایی و زیستی به راحتی تخریب نمی‌شوند لذا باید قبل از تخلیه به درون آب حذف شوند [۷]. از این رو حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی قبل از ورود به محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار است. سافرانین (۷۳ و ۷۴- دی آمینو ۲-۸- دی متیل فنیل فنازینوم کلرید) نوعی رنگزای ردوکس از خانواده فنازین بوده و جزء رنگزای کاتیونی محسوب می‌شود [۸]. ساختار شیمیایی رنگزای سافرانین در شکل ۱ ارائه شده است. حذف رنگزا از پساب‌های صنعتی با روش‌های گوناگون مانند روش‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی، اولترافیلتراسیون، تبادل یونی، اسمز معکوس و جاذب‌هایی نظیر کربن فعال، خاک‌رس و سیلیکاژل صورت گرفته است. از مهم‌ترین روش‌های فیزیکی برای حذف رنگزا از پساب‌ها، می‌توان به استفاده از غشاهای انعقاد و لخته‌سازی و جاذب‌ها اشاره نمود [۹]. کارایی فرآیند جذب سطحی به عوامل مختلفی همچون اندازه و مساحت سطح جاذب، نوع و میزان برهم‌کنش رنگزا با جاذب، قدرت یونی محیط، دما، مقدار جاذب، pH و مدت زمان بستگی دارد. فرآیند جذب رنگزا از طریق برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگزا و ماده جاذب انجام شده و عمدتاً شامل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی، الکترواستاتیک و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ می‌باشد [۱۰، ۱۱]. جذب مولکول‌های جاذب شونده بر روی جاذب در سه مرحله مجزا صورت می‌گیرد:

حرکت مولکول‌های جاذب‌شونده از توده سیال به سطح جاذب، نفوذ مولکول‌های جاذب‌شونده در خلل و فرج جاذب و در نهایت مولکول‌های جاذب‌شونده به محل‌های مناسب از جاذب متصل شده و فرآیند جذب صورت می‌گیرد. فرآیند جذب به دلیل اثر بخشی بالا، آسانی کار، مقرون به صرفه بودن و امکان بازیابی جاذب از مؤثرترین فرآیندهای جذب برای فازهای مایع یا گاز است که مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۱۲]. نانوکامپوزیت‌ها زیرمجموعه‌ای از کامپوزیت‌ها با ابعاد نانومتری (۱۰۰-۱ نانومتر) و دارای خواص منحصر به فردی بوده و همچنین خواص مکانیکی، گرمایی و شیمیایی بهتری از خود نشان می‌دهند [۱۳]. در سال‌های اخیر اکسید گرافن، کربن فعال و اکسیدهای فلزی به دلیل مقرون به صرفه بودن و جاذب با ظرفیت جذب بالا مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند.

گرافن یک ترکیب با ساختار لایه‌ای و صفحه‌ای از اتم‌های کربن و هیدروژن بوده که به صورت ساختارهای آروماتیک شش ضلعی منتظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. گرافن دارای خواص منحصر به فرد با مساحت سطح ویژه بالا در حدود $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ، استحکام بسیار بالا و رسانایی گرمایی بالایی دارد [۱۴، ۱۵]. اکسید گرافن دارای ساختار چهاروجهی با هیبریدشدگی sp^3 بوده که گروه‌های کربوکسیل در لبه‌ها، گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی بر روی صفحه اکسید گرافن قرار دارند [۱۶]. کربن فعال مواد کربنی با تخلخل بالا بوده و به حالت ذرات کروی، پودری و میله‌ای وجود دارد. همچنین به دلیل ویژگی‌هایی نظیر مساحت سطح ویژه، واکنش سطح زیاد، چگالی کربن، توزیع اندازه ذرات خوب و اندازه منافذ می‌تواند به عنوان جاذب عمل کند. مساحت سطح هر گرم از کربن فعال بین ۱۴۰۰-۵۰۰۰ گزارش شده است [۱۷]. اکسید سریم دارای ساختار فلوریت (FCC) با گروه فضایی $Fm3m$ تشکیل شده و از یک شبکه مشبک اکسیژن مکعب ساده با یون‌های سریم که مراکز مکعب متناوب را اشغال می‌کنند. سریم در مرکز تتراهدرال قرار گرفته و اتم‌های اکسیژن در گوشه‌های ساختار قرار دارد. اکسید سریم به دلیل خواص منحصر به فرد کاربرد وسیعی در زمینه‌های زیست پزشکی و انرژی دارد که باعث شده در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار بگیرد [۱۸، ۱۹].

بردر و همکارانش از نانوذره اکسید گرافن برای حذف رنگزای کاتیونی سبز مالاشیت و متیلن آبی از آب استفاده کردند که ظرفیت جذب بدست آمده بر روی جاذب اکسید گرافن را به ترتیب ۲۴۸ و 351 mg/g گزارش کردند [۲۰]. لیو و همکارانش از نانوذره اکسید گرافن برای حذف رنگزای کاتیونی متیلن آبی و متیل بنفش استفاده کردند. اکسید گرافن تهیه شده کارایی و سرعت بسیار بالایی در جذب رنگزاهای بوده و همچنین قابلیت حذف بیش از ۹۸ درصد را در مدت حدود ۲ دقیقه از خود نشان داد [۲۱]. در سال ۲۰۱۴ برائی و



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای سافرانین.

Figure 1: The Chemical structure of Safranin dye.

آنالیت در فرآیند جذب رنگزای سافرانین مورد مطالعه قرار گرفت. اکسید گرافن، کربن فعال و نانوذره اکسید سریم و هیدروکسید آلومینیم به علت داشتن حفرات و گروه‌های عاملی متفاوت می‌توانند با تشکیل انواع برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، π - π و پیوندهای هیدروژنی در جذب رنگزای سافرانین موثر باشند. سازوکارهای اثرگذار بر حذف آلاینده‌ها با مدل‌های ایزوترمی فرندلیچ و لانگمویر مطالعه شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نانوذره اکسید سریم (CeO_2) با خلوص ۹۹٫۹ درصد و اندازه ذرات ۵۰ تا ۱۰۵ نانومتر و نانوذره هیدروکسید آلومینیم ($\text{Al}(\text{OH})_3$) با خلوص ۹۹٫۵ درصد و اندازه ذرات ۵۰ نانومتر از شرکت NANOAMOR و نانو ذره اکسید گرافن از شرکت USNANO تهیه شدند. کربن فعال، هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک و دیگر حلال‌های استفاده شده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شد. همچنین رنگزای سافرانین ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$) و تترا اتیل اورتو سیلیکات از شرکت سیگما آلدریج تهیه و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. آب دی‌یونیزه استفاده شده از شرکت زلال طب شیمی خریداری شد.

۲-۱- دستگاه‌های آنالیز

از دستگاه زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ساخت شرکت پراکین المر با مدل دستگاهی Spectrum Two برای شناسایی خواص و ترکیبات گروه‌های عاملی مواد نانوکامپوزیتی سنتز شده در محدوده $4500 - \text{cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه پراش پرتو X (XRD) به منظور ماهیت بلورینگی و اندازه بلورهای مواد سنتز شده با استفاده از X-Pert Pro (با مدل دستگاهی Panalytical) الگوی XRD ثبت شد. به منظور بررسی و مطالعه شکل، ساختار بلوری اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از مدل دستگاهی (FE-SEM, SIGMA PV ZEISS, Germany) استفاده شد. برای تعیین قطر هیدرودینامیکی و توزیع اندازه ذرات موجود در محلول‌ها و سوسپانسیون‌ها از دستگاه پراکندگی دینامیکی نور (DLS) با مدل دستگاهی Malver (autosizerv 4700) استفاده شد. محلول حاوی رنگزا با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV/Vis) مورد بررسی قرار گرفته و جذب نوری آنها خوانده شد.

۲-۲- سنتز

۲-۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن، کربن فعال

سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن / کربن فعال مطابق با گزارش‌های قبلی انجام شد [۳۰]. ابتدا مقدار ۱ گرم اکسید گرافن را در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه پخش کرده، در ادامه مخلوطی از ۵ میلی‌لیتر

همکارانش موفق به ساخت نانوکامپوزیت اکسید گرافن اصلاح شده با آلومینیوم اکسی هیدروکسید شدند. از نانوکامپوزیت تهیه شده برای جذب یون فلئورید از محلول‌های آبی استفاده کردند. نانوکامپوزیت تهیه شده دارای ظرفیت جذب 51.42 mg/g برای یون فلئورید از خود نشان داد [۲۲]. یو و همکارانش موفق به سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن اصلاح شده با نانوذرات اکسید سریم شدند. از نانوکامپوزیت تهیه شده برپایه اکسید گرافن برای جذب یون آرسنیک در محلول‌های آبی استفاده کردند. همچنین قابلیت حذف یون آرسنیک از محلول آبی را ۸۸ درصد گزارش کردند [۲۳]. در سال ۲۰۲۰ محمدی و همکارانش موفق به ساخت نانوکامپوزیت برپایه اکسید گرافن اصلاح شده با نانوذرات اکسید سریم شدند. از نانوکامپوزیت سنتز شده برای جذب و تخریب رنگزای متیلن آبی در محیط‌های آبی استفاده کردند [۲۴]. سانتی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ از کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف رنگزای سبز مالاشیت استفاده کردند. که عوامل مختلف از قبیل pH، دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس را مورد بررسی قرار دادند. با $\text{pH}=7$ بهینه و مقدار جاذب یک گرم، حداکثر حذف ۹۹٫۴٪ را گزارش دادند [۲۵]. قاسمی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ از نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه نانوذرات نقره و پالادیم تثبیت شده بر روی کربن فعال برای حذف رنگزای متیلن آبی استفاده کردند [۲۶]. سانگ چنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ با استفاده از نانوکامپوزیت کربن فعال / اکسید آهن / اکسید سریم برای جذب رنگزای متیلن آبی استفاده کردند. این گروه گزارش کردند در مقایسه با کربن فعال بدون نانو ذره، نانوکامپوزیت مورد نظر بر پایه نانوذرات آهن اکسید و اکسید سریم باعث افزایش ۲۷٫۳۱ درصد جذب رنگزا می‌شود [۲۷]. در سال ۲۰۱۳ چن و همکارانش از نانوکامپوزیت کربن فعال / اکسید گرافن برای جذب یون اورانیوم (VI) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. از نانوکامپوزیت مورد استفاده شده ظرفیت جذب بالایی در حدود 298 mg/g گزارش دادند [۲۸]. موجودی و همکارانش در سال ۲۰۱۹ از نانوکامپوزیت کربن فعال / نانو رس / اکسید گرافن برای جذب یون سرب از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند که مساحت سطح نانوکامپوزیت تهیه شده $1296 \text{ m}^2/\text{g}$ بود [۲۹].

در این پژوهش با ساخت نانو کامپوزیت‌هایی از اکسید گرافن / کربن فعال، اکسید گرافن / کربن فعال / اکسید سریم و اکسید گرافن / کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم برای حذف رنگزای کاتیونی سافرانین استفاده شد. برای شناسایی و مشخصه‌یابی جاذب‌های سنتز شده تجزیه و تحلیل (FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy)، SEM (scanning electron microscope)، XRD (X-ray powder diffraction) و EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) و DLS (Dynamic light scattering) استفاده شد. همچنین اثر عوامل مختلف مانند pH، غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب، زمان تماس و دمای

در نهایت رسوب حاصل با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد و سپس دو بار با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید.

۳-۲-۳- آزمایش‌های جذب سطحی

حذف آلاینده در سیستم ناپیوسته، با افزودن مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در غلظت معین در ظرف ۲۵ میلی‌لیتری در دمای محیط انجام شد. همچنین تنظیم pH محلول با افزودن اسید کلریدریک و سود رقیق انجام شد. سپس مقدار معینی از جاذب به محلول اضافه شد و در فواصل زمانی بر روی هم‌زن مغناطیسی بررسی شد. در پایان آزمایش، جاذب‌های موجود در محلول با سانتریفیوژ جدا شد. در ادامه میزان جذب نوری در محلول قبل و بعد از جذب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Visible خوانده شد. بیشینه پیک جذب برای رنگزای سافرانین در ۵۳۰ نانومتر ظاهر شد. پس از مشخص شدن غلظت رنگزا، درصد حذف آلاینده‌ها، توسط رابطه ۱ محاسبه شد [۳۱].

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

ظرفیت جذب q_t (mg/g) رنگزا در زمان t (دقیقه) و در حالت تعادل q_e (mg/g) از رابطه‌های ۲ و ۳ زیر محاسبه شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

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

که در آن C_0 غلظت اولیه رنگزا و C_e غلظت رنگزا در حالت تعادل است، 'V' حجم محلول بر حسب لیتر و 'm' مقدار جرم جاذب (گرم) است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی

۳-۱-۱- طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR)

برای بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی مواد نانوکامپوزیت سنتز شده از طیف‌سنجی زیر قرمز استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی برای نمونه‌های سنتز شده اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم قبل و پس از جذب رنگزای سافرانین در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل ۲-۱- الف، پیک‌های ظاهر شده برای نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال در ۳۴۰۰، ۱۶۵۰، ۱۲۵۰ و 1050 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی OH ، $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ و $\text{C}-\text{O}$ موجود در کربن فعال و اکسید گرافن هستند. همچنین پیک‌های مشاهده شده در ۳۱۰۰ - ۲۸۰۰ مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{H}$ آروماتیک و آلیفاتیک در ساختار می‌باشد. با توجه به شکل ۲-۱- ب

تترا اتیل اورتو سیلیکات به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی و ۵ میلی‌لیتر اتانل را به صورت قطره قطره به مخلوط بالا اضافه کرده و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت به هم زده شد. از طرفی مقدار ۱,۲۵ گرم کربن فعال به محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد در حالی که مخلوط واکنش به شدت هم‌زده می‌شد قرار داده شد. در ادامه محتویات ظرف دوم را به طرف اول اضافه کرده و ۲۴ ساعت به صورت تقطیر برگشتی جوشانده شد. رسوب محلول به دست آمده با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد و دو بار با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای محیط خشک شد.

۲-۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن، کربن فعال، نانوذره

اکسید سریم

ابتدا مقدار ۱ گرم اکسید گرافن و ۰,۰۵ گرم نانو ذره اکسید سریم به مخلوط ۵۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و ۵ میلی‌لیتر اتانل اضافه کرده و به مدت یک ساعت به هم زده شد. در ادامه مخلوط واکنش به مدت ۱۸ ساعت تحت تقطیر برگشتی در حالی که در حال هم زدن بود قرار داده شد تا نانوذرات اکسید گرافن و اکسید سریم به صورت کامل پخش شوند. سپس به مدت یک ساعت ظرف حاوی مخلوط واکنش در دمای ۵۰ درجه قرار گرفت. از طرفی مقدار ۱,۲۵ گرم کربن فعال به محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه اضافه شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حالی که مخلوط واکنش به شدت هم‌زده می‌شد قرار داده شد. در ادامه محتویات ظرف دوم به طرف اول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت به صورت تقطیر برگشتی جوشانده شد. در نهایت رسوب حاصل با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد و سپس دو بار با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید.

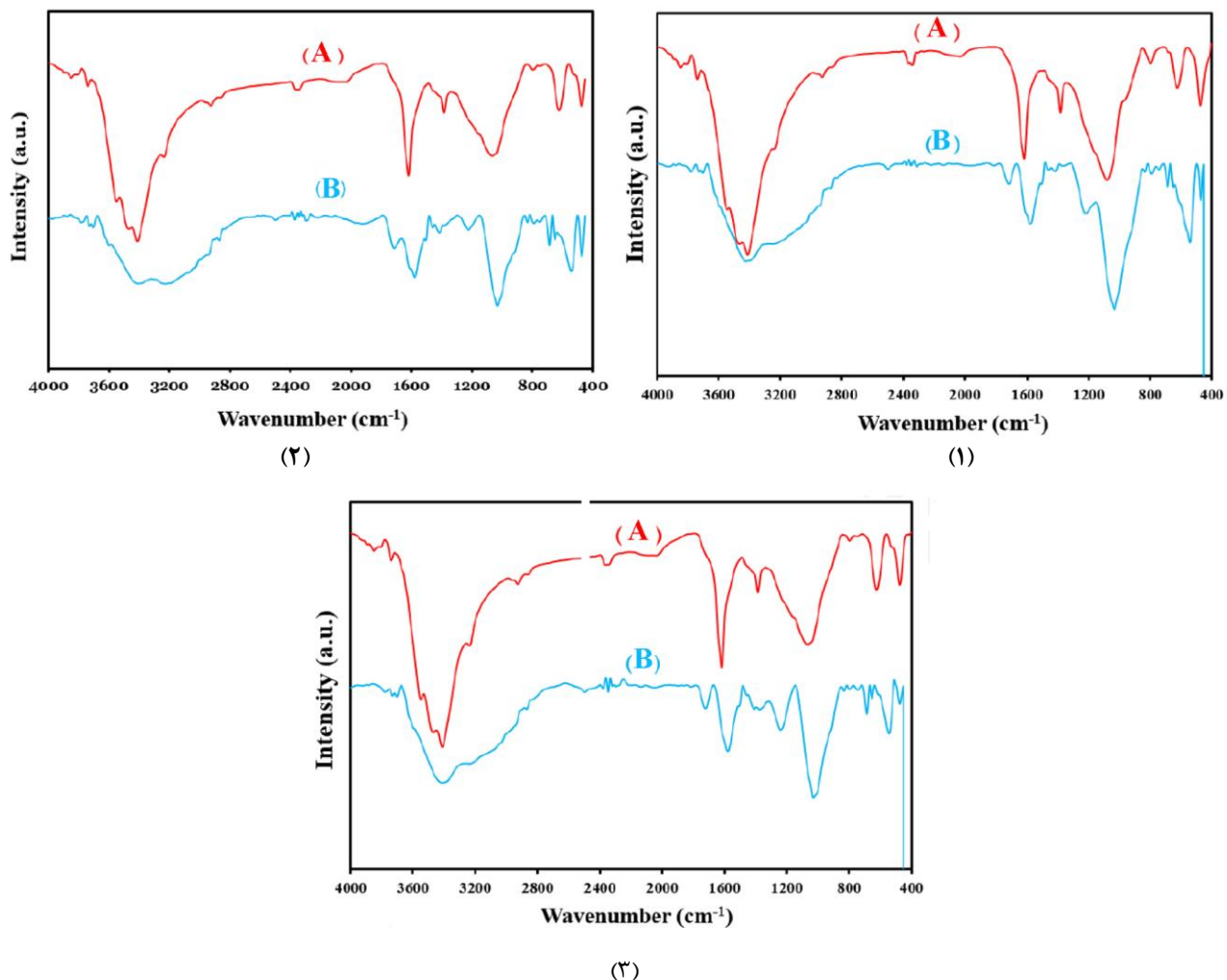
۲-۲-۳- نانو کامپوزیت سه جزئی اکسید گرافن، کربن فعال،

نانوذره هیدروکسید آلومینیم

مقدار ۱ گرم اکسید گرافن و ۰,۰۵ گرم نانوذره هیدروکسید آلومینیم به مخلوط ۵۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و ۵ میلی‌لیتر اتانل اضافه شد و به مدت یک ساعت هم خورد. در ادامه به مدت ۱۸ ساعت مخلوط واکنش تحت تقطیر برگشتی در حالی که مخلوط واکنش هم‌زده می‌شد قرار داده شد تا نانوذرات اکسید گرافن و هیدروکسید آلومینیم به طور کامل پخش شود. سپس به مدت یک ساعت ظرف حاوی اکسید گرافن و هیدروکسید آلومینیم در دمای ۵۰ درجه قرار داده شد. از طرفی مقدار ۱,۲۵ گرم کربن فعال به محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و ۵ میلی‌لیتر اتانل اضافه شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حالی که مخلوط واکنش به شدت هم زده می‌شد قرار داده شد. در ادامه محتویات ظرف دوم به طرف اول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت به صورت تقطیر برگشتی جوشانده شد.

طیف نانوکامپوزیت پس از جذب رنگزای سافرانین به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی $C=N$ و $C=C-H$ موجود در رنگزای سافرانین جذب شده می‌باشند. طیف‌سنجی زیر قرمز نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ هیدروکسید آلومینیم سنتز شده قبل و بعد از جذب رنگزای سافرانین در شکل ۲-۳ (الف-ب) نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در این نانوکامپوزیت مشابه نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ اکسید سریم می‌باشد که این تشابه به علت درصد زیاد کربن فعال و اکسید گرافن نسبت به نانو ذرات سریم اکسید و هیدروکسید آلومینیم می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در 1717 و 688 cm^{-1} در نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ هیدروکسید آلومینیم پس از جذب سافر به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی $C=N$ و $C=C-H$ موجود در سافرانین جذب شده می‌باشند [۳۲-۳۴].

اختلاف طیف نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال پس از جذب رنگزای سافرانین با طیف قبل از جذب رنگزا مربوط به سافرانین جذب شده در نانوکامپوزیت می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در 1715 و 685 cm^{-2} در طیف نانوکامپوزیت پس از جذب رنگزای سافرانین (شکل ۴-۱۶) به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی $C=N$ و $C=C-H$ موجود در سافرانین جذب شده می‌باشند. با توجه به شکل ۲-۲ (الف-ب) طیف‌سنجی زیر قرمز نانو کامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ اکسید سریم مشابه نانوکامپوزیت دوجزئی اکسید گرافن/کربن فعال است. با توجه به شکل ۲-۲-ب اختلاف طیف نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ اکسید سریم پس از جذب رنگزای سافرانین با طیف قبل از جذب رنگزا مربوط به سافرانین جذب شده در نانوکامپوزیت می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در 1713 و 682 cm^{-1} در



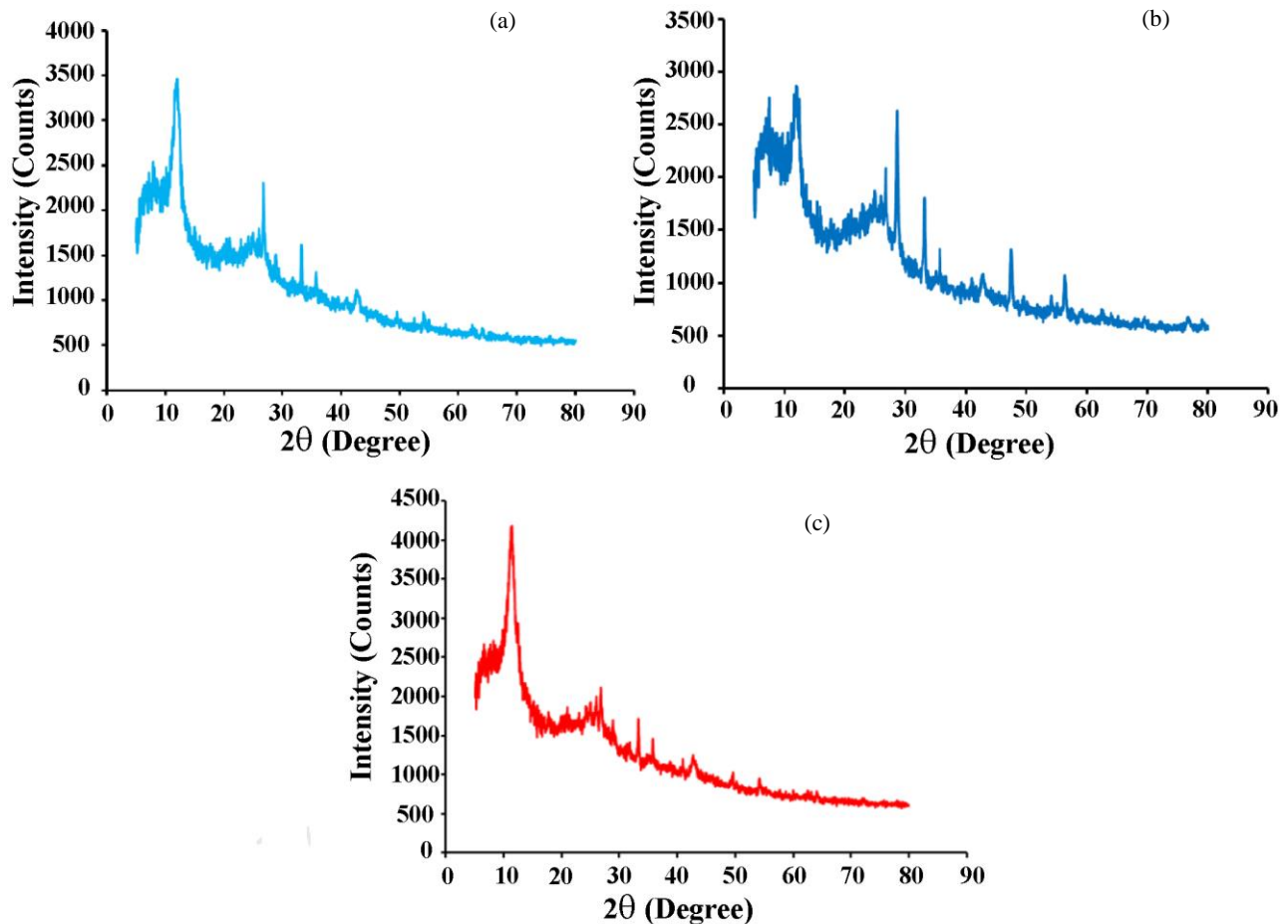
شکل ۲: طیف FTIR قبل از جذب (الف) و پس از جذب سافرانین (ب) ۱) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن ۲) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم ۳) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال هیدروکسید آلومینیم.

Figure 2: FTIR spectrum before adsorption (a) and after adsorption of safranin (b) 1) Graphene oxide / carbon nanocomposite 2) Graphene oxide / activated carbon nanocomposite / Cerium oxide 3) Graphene oxide / activated carbon nanocomposite / Aluminum hydroxide.

پراش پرتو X نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال می‌باشد که نشان دهنده تشکیل نانو ذره اکسید سریم بر روی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال است. الگوی پراش پرتو X نانوکامپوزیت سه جزئی چندین پیک دارد که مربوط به نانوذرات سریم اکسید می‌باشد. پیک‌های تیز در دو تتای در حدود 28° ، 33° ، 47° و 56° به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۳ c مشاهده می‌شود الگوی پراش اشعه X نانوکامپوزیت سه جزئی اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم بسیار شبیه به طیف پراش پرتو X نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال و نانوکامپوزیت سه جزئی اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم می‌باشد. پیک‌های مشخصه الگوی پراش پرتو X این نانوکامپوزیت مربوط به نانو ذرات هیدروکسید آلومینیم می‌باشد. که تایید کننده تشکیل نانوکامپوزیت می‌باشد.

۳-۱-۲- آنالیز پراش پرتو x (XRD)

ساختارهای بلوری نمونه‌های سنتز شده اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم توسط پراش پرتو X بررسی شد (شکل ۳) که مطابق با کارهای قبلی است [۲۷، ۳۵]. الگوی پراش اشعه X نشان داده شده در شکل ۳a برای نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال مطابق کارهای گزارش شده قبلی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک تیز در دو تتای در حدود 11° مربوط به صفحات بلوری اکسید گرافن است. همچنین پیک‌های الگوی توسط پراش پرتو X نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال در دو تتای در حدود 30° ، 43° و 53° درجه به ترتیب مربوط به پیک پهن کربن بی‌شکل (کربن فعال)، (۱۰۰) و (۰۰۴) صفحات بلوری کربن فعال در نانوکامپوزیت سنتز شده است. همان‌طور که در شکل ۳ b مشاهده می‌شود نانوکامپوزیت سه جزئی اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم بسیار شبیه به طیف



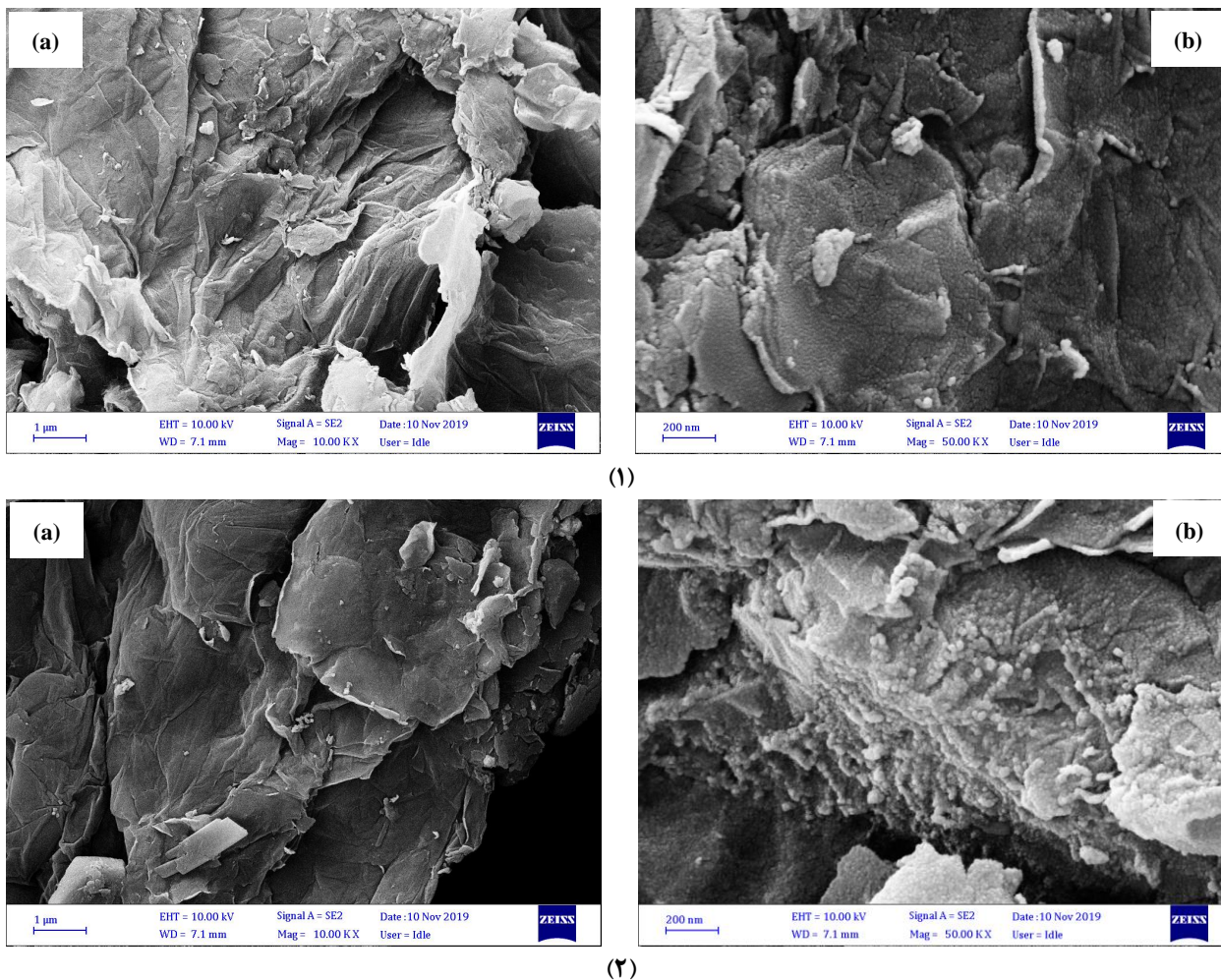
شکل ۳: الگوی XRD (a) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال (b) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم (c) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم.

Figure 3: XRD pattern (a) Graphene oxide / activated carbon nanocomposite (b) Graphene oxide / activated carbon nanocomposite / Cerium oxide (c) Graphene oxide / activated carbon nanocomposite / Aluminum hydroxide.

گرافن/کربن فعال/اکسید سریم را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این نانوکامپوزیت به وضوح صفحات اکسید گرافن را با ساختار چین خورده و تاخورده را نشان می‌دهد. شایان ذکر است تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات اکسید سریم در بستر اکسید گرافن را به خوبی نشان نمی‌دهد که با گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به وضوح نانو ذرات اکسید سریم دیده می‌شوند. شکل ۴-۳ (A, B) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ هیدروکسید آلومینیم را نشان می‌دهد. با توجه به شکل تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی صفحات اکسید گرافن و کربن فعال را به خوبی مشاهده می‌شوند. همچنین به علت کم بودن درصد نانو ذرات هیدروکسید آلومینیم در نمونه ذکر شده این نانو ذرات قابل تمایز با کربن فعال نمی‌باشند.

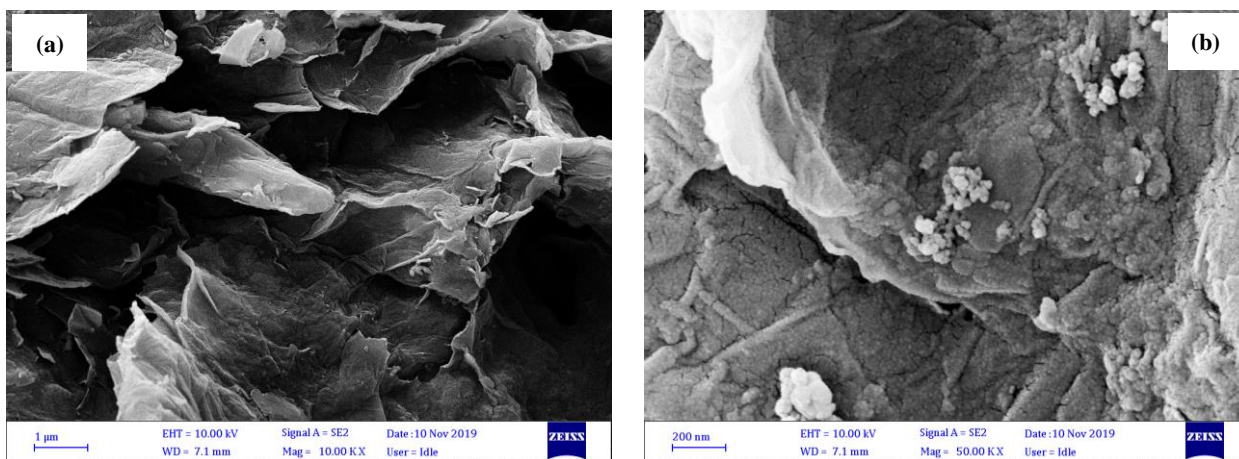
۳-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال/ اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال/ هیدروکسید آلومینیم تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد (شکل ۴). شکل ۴-۱ (A, B) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال را نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌بینیم صفحات اکسید گرافن با اندازه بزرگ ولی نازک و با ضخامت کم (در حد چند نانومتر) و ساختار چین خورده و تاخورده را نشان می‌دهد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به خوبی و با وضوح مناسب، حضور هم زمان کربن فعال و اکسید گرافن را نشان می‌دهد. شکل ۴-۲ (A, B) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت اکسید



شکل ۴: ۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال، ۲) نانو کامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم و ۳) نانو کامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ هیدروکسید آلومینیم با بزرگ‌نمایی مختلف.

Figure 4: 1) Scanning electron microscope image of graphene oxide / activated carbon nanocomposite, 2) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / cerium oxide and 3) graphene oxide / activated carbon / Aluminum hydroxide nanocomposite with different magnification.



(۳)

شکل ۴: ادامه.

Figure 4: Continue.

گرفته می‌شود باعث شود فراوانی عنصری را کم یا زیاد نشان دهد. براساس نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری، حدود ۷۲٫۸ درصد وزنی اتم کربن و ۲۷٫۲ درصد وزنی اکسیژن در نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم وجود دارد. همچنین همان‌طور که در جدول ۱ داده شده است نتایج آنالیز عنصری برای نمونه اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم به وضوح حضور آلومینیم هیدروکسید را تایید می‌کنند. بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری، حدود ۵۵٫۹ درصد وزنی اتم کربن، ۳۵٫۳ درصد وزنی اکسیژن و ۷٫۸ درصد وزنی آلومینیم در نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم وجود دارد.

۴-۱-۳- آنالیز عنصری (EDX)

نتایج آنالیز EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) نمونه‌های سنتز شده مواد نانوکامپوزیتی در جدول ۱ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری، حدود ۶۴٫۸ درصد وزنی اتم کربن و ۳۵٫۲ درصد وزنی اکسیژن در نانوکامپوزیت تهیه شده وجود دارد. همان‌طور که از جدول ۱ مشخص است نتایج آنالیز عنصری نمونه اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم حضور اکسید سریم را تایید می‌کنند. البته کاهش میزان سریم در نانوکامپوزیت سه‌جزئی اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم به علت حضور کربن فعال و پوشش نمونه می‌باشد که دستگاه قادر به تشخیص آن نیست. همچنین به دلیل اینکه از مقطعی از نمونه آنالیز

جدول ۱: نتایج آنالیز عنصری نانوکامپوزیت‌های سنتز شده.

Table 1: Elemental analysis results of synthesized nanocomposites.

Graphene oxide / activated carbon	C	64.8
	O	35.2
Graphene oxide / activated carbon / cerium oxide	C	72.8
	O	27.2
Graphene oxide / activated carbon / aluminum hydroxide	C	55.9
	O	35.3
	Al	7.8

۳-۱-۵- قطر هیدرودینامیکی (DLS)^۱

میلی لیتر محلول رنگزا با مقدار جاذب بهینه (۰,۰۵ گرم) در فواصل زمانی مشخص بر روی هم‌زن مغناطیسی در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت. نمودار غلظت اولیه رنگزا با جاذب‌های نانوکامپوزیتی اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم در شکل ۶ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۶ (a, b, c) مشاهده می‌شود، برای هر سه جاذب نانوکامپوزیت با افزایش غلظت اولیه رنگزای سافرانین، درصد حذف افزایش یافته به نحوی که میزان جذب رنگزای سافرانین تحت تاثیر غلظت اولیه آن است. اما در غلظت‌های اولیه بالاتر از ۲۰ ppm تقریباً ظرفیت جذب به مقدار بیشینه خود می‌رسد و مقدار آن ثابت می‌ماند و مستقل از غلظت اولیه می‌شود. در غلظت پایین (۱۰ ppm) مولکول‌های رنگزای سافرانین به مکان‌های خالی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال متصل شده و با افزایش غلظت این مکان‌های خالی پر می‌شوند و در نتیجه پس از یک غلظت مشخص میزان جذب تغییر نکرده و ثابت می‌ماند [۳۶].

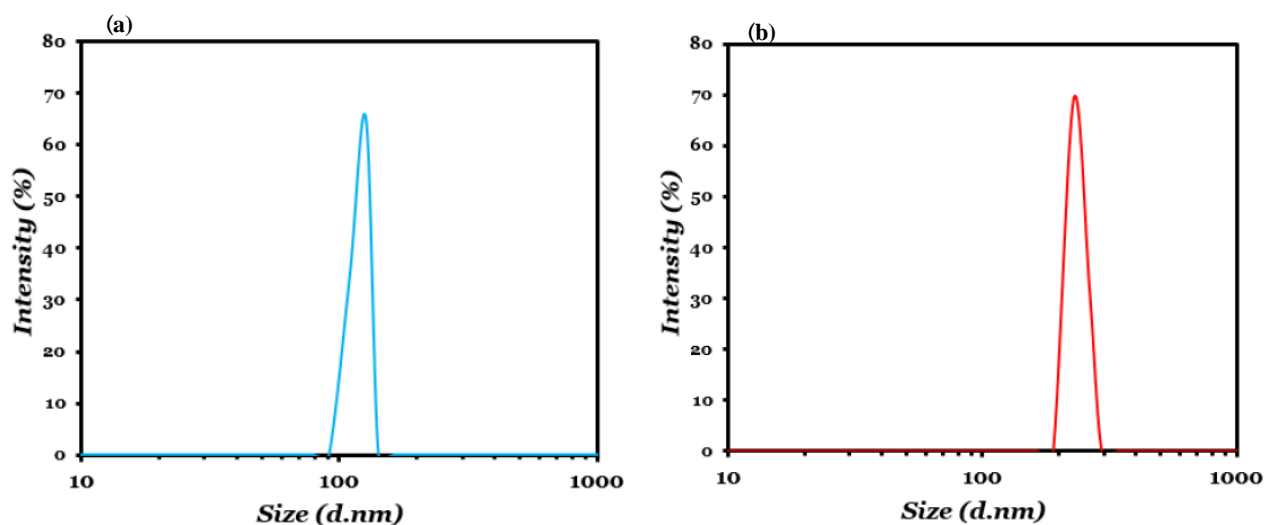
نتایج قطر هیدرودینامیکی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم در شکل ۵ نشان ارائه شده است. این آزمون در دمای ۲۵ °C و در pH=۷,۴ انجام شد. قطر هیدرودینامیکی نانوکامپوزیت سه‌جزئی اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سریم تهیه شده در حالت آب پوشیده در حدود ۱۲۱ نانومتر است (شکل ۵ a). با توجه به شکل ۵ b قطر هیدرودینامیکی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم در حالت آب پوشیده در حدود ۲۴۰ نانومتر است. بزرگ‌تر بودن اندازه نانو ذرات هیدروکسید آلومینیم نسبت به نانو ذرات اکسید سریم می‌تواند یا به علت آب‌پوشی بالای این نانو ذرات در مقایسه با نانو ذرات اکسید سریم باشد و یا به دلیل تجمع نانو ذرات در حین آزمون قطر هیدرودینامیکی باشد. در اغلب موارد مقادیر اندازه نانو ذرات بر اساس نتایج قطر هیدرودینامیکی بیشتر از مقدار واقعی اندازه ذرات است، زیرا در حین آزمون شعاع آب‌پوشی نیز محاسبه می‌شود.

1- Dynamic Light Scattering

۳-۳- بررسی مشخصه‌های جذب

۳-۳-۱- اثر غلظت اولیه

اثر غلظت اولیه بر روی رنگزای سافرانین با جاذب‌های سنتز شده در غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) در ۲۵



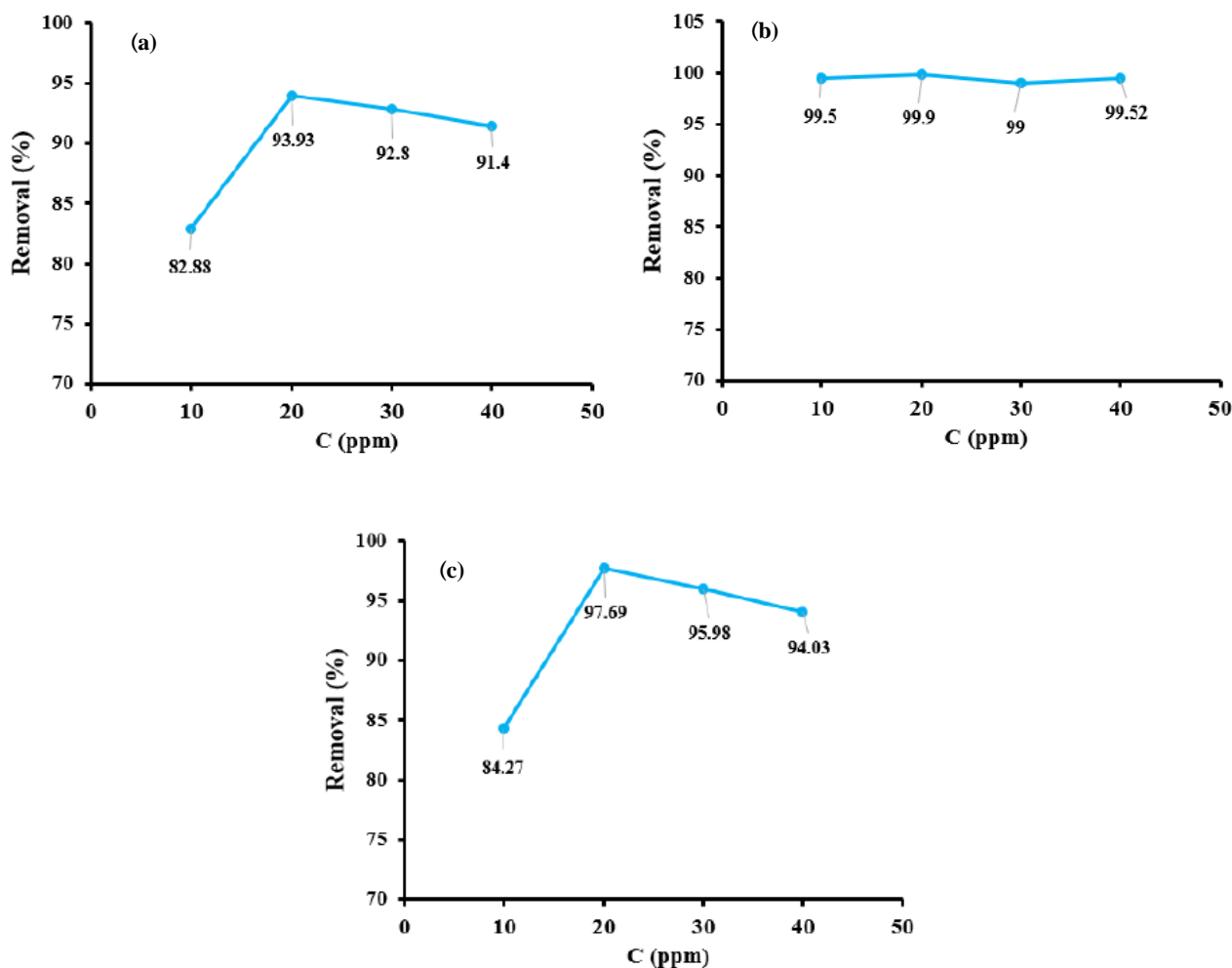
شکل ۵: (a) قطر هیدرودینامیکی (DLS: Dynamic light scattering) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم (b) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/ هیدروکسید آلومینیم.

Figure 5: (a) Hydrodynamic diameter (DLS: Dynamic light scattering) of graphene oxide / activated carbon nanocomposite / cerium oxide (b) of graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.

۳-۲-۳- اثر pH

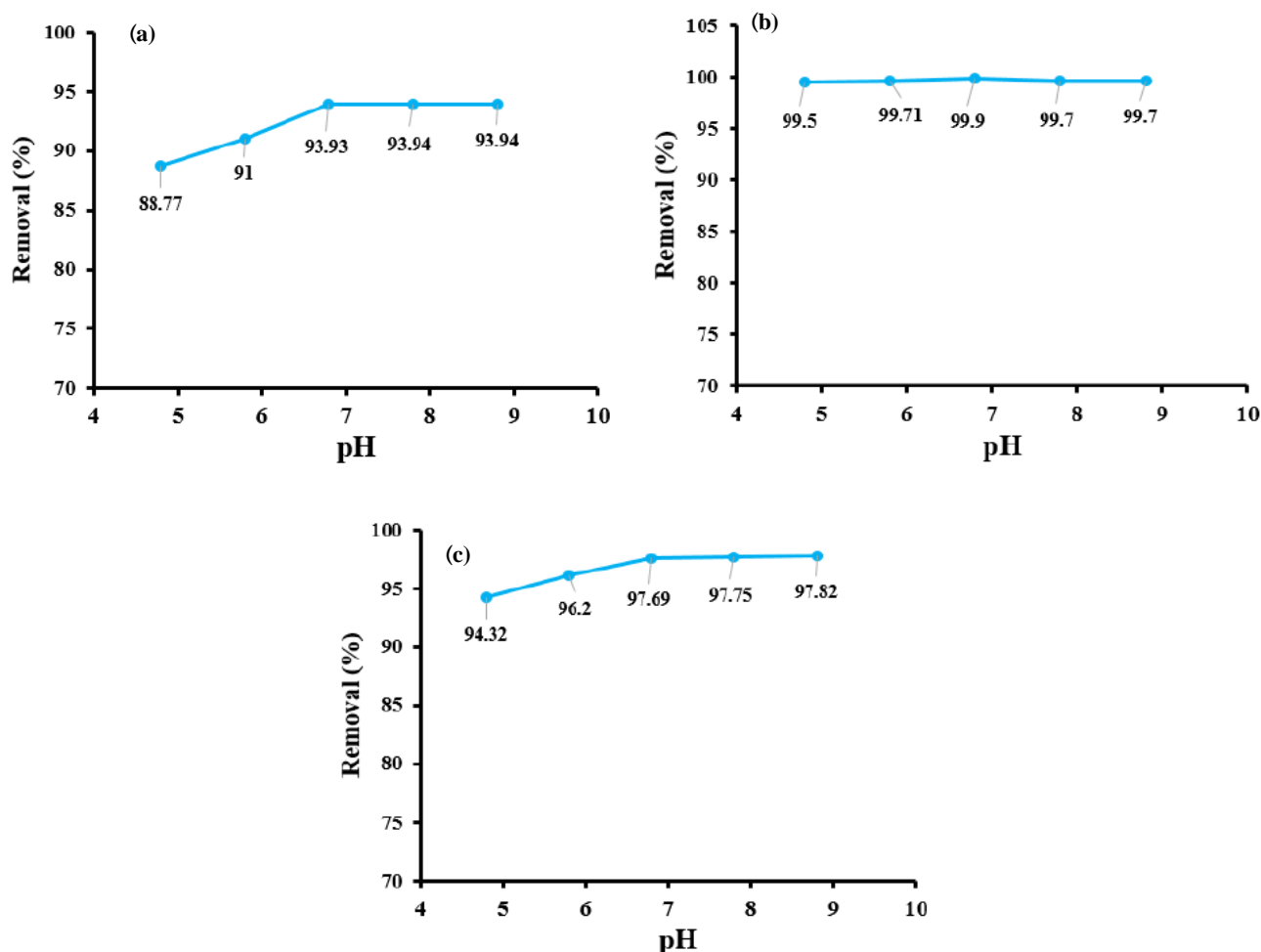
دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۸ آمده است. همان‌طور که در شکل ۷ (a, b, c) برای هر سه جاذب نانوکامپوزیت به کار برده مشاهده می‌شود میزان درصد جذب رنگزای سافرانین با افزایش pH محلول از ۴٫۸ به ۶٫۸ افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش pH از ۶٫۸ به ۸٫۸ مقدار درصد جذب بسیار کم می‌شود. این را می‌توان به رقابت یون‌های H^+ و رنگزای سافرانین در pHهای پایین برای اتصال به سطح جاذب نسبت داد که به برتری یون‌های H^+ منجر می‌شود اما با افزایش pH مقدار جذب به علت کاهش غلظت یون‌های H^+ افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش pH و کاهش تعداد گروه‌های با بار مثبت روی سطح جاذب، میزان جذب رنگزا افزایش یافته و در $pH = 6.8$ به بیشینه مقدار خود می‌رسد [۳۷]. بنابراین، pH مؤثر 6.8 ± 0.1 در نظر گرفته شد.

pH محلول از مهم‌ترین عوامل مؤثر در فرآیند جذب سطحی است که می‌تواند تغییری در درجه یونیزاسیون، بار سطحی جاذب‌ها و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال جذبی جاذب ایجاد کند. زیاد بودن یون‌های هیدروژن نه تنها بر مقدار درجه یونی شدن مولکول‌های رنگزا، بلکه بر مقدار بار سطحی جاذب اثر گذارند. از این رو بررسی تاثیر pH بر فرآیند حذف رنگزا بسیار مهم و ضروری است. اثر pH محلول بر روی رنگزای سافرانین با جاذب‌های سنتز شده (اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم) در pH های مختلف (۴٫۸، ۵٫۸، ۶٫۸، ۷٫۸ و ۸٫۸) در ۲۵ میلی‌لیتر محلول رنگزا با مقدار جاذب بهینه (۰٫۰۵ گرم) و با غلظت بهینه (۲۰ ppm) در فواصل زمانی مشخص بر روی هم‌زن مغناطیسی در



شکل ۶: اثر غلظت اولیه بر روی رنگزای سافرانین با نانوکامپوزیت‌های: (a) اکسید گرافن/کربن فعال (b) اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سریم (ب) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم.

Figure 6: Effect of initial concentration on safranin dye with nanocomposites: (a) graphene oxide / activated carbon (b) graphene oxide / activated carbon / cerium oxide (b) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.



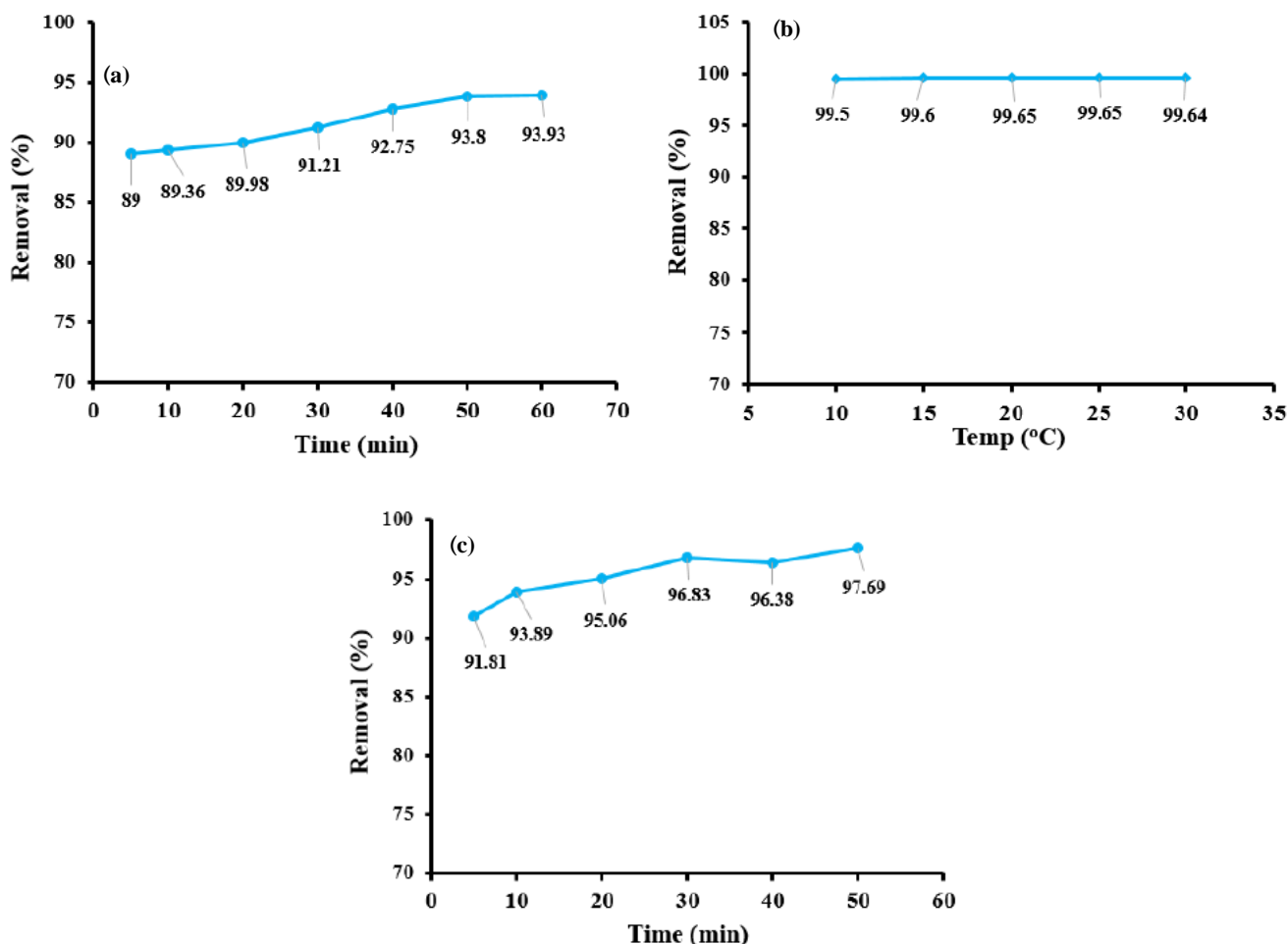
شکل ۷: اثر pH محلول بر روی رنگزای سافرانین با نانوکامپوزیت‌های: (a) اکسید گرافن/کربن فعال (b) اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سربیم (c) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم.

Figure 7: Effect of solution pH on safranin dye with nanocomposites: (a) graphene oxide / activated carbon (b) graphene oxide / activated carbon / cerium oxide (c) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.

می‌یابد و در زمان ۶۰ دقیقه به بیشترین مقدار جذب خود می‌رسد. بعد از گذشت ۴۰ دقیقه، تغییر بسیار جزئی در میزان جذب مشاهده می‌شود و می‌توان گفت جاذب اشباع شده و فرآیند جذب به حالت تعادل رسیده است. به عبارت دیگر می‌توان بیان کرد که فراوانی و در دسترس بودن مکان‌های فعال خالی جاذب منجر به جذب بسیار سریع مولکول‌های رنگزای سافرانین از محلول آبی در دقایق اولیه می‌شود. روند تغییرات بر حسب زمان را می‌توان به اشباع شدن تدریجی محل‌های جذبی جاذب توسط مولکول‌های رنگزا نسبت داد. نتایج بررسی زمان تماس بر جاذب‌های ذکر شده به وضوح نشان داد که فرآیند جذب برای رنگزای سافرانین بسیار سریع است [۳۹، ۴۰].

۳-۳-۳- زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر جذب رنگزای سافرانین با جاذب‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سربیم و اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم در گستره زمانی ۵-۶۰ دقیقه و با ثابت نگهداشتن سایر مشخصه‌ها (غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم و pH=۶٫۸) در دمای محیط بررسی شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۸ آمده است. همان‌طور که در شکل ۸ (a, b, c) برای هر سه جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده مشاهده می‌شود میزان درصد جذب رنگزا با گذشت زمان افزایش



شکل ۸: اثر زمان تماس بر روی رنگزای سافرانین با نانوکامپوزیت‌های: (a) اکسید گرافن/کربن فعال (b) اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سریم (c) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم.

Figure 8: Effect of contact time on safranin dye with nanocomposites: (a) graphene oxide / activated carbon (b) graphene oxide / activated carbon / cerium oxide (c) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.

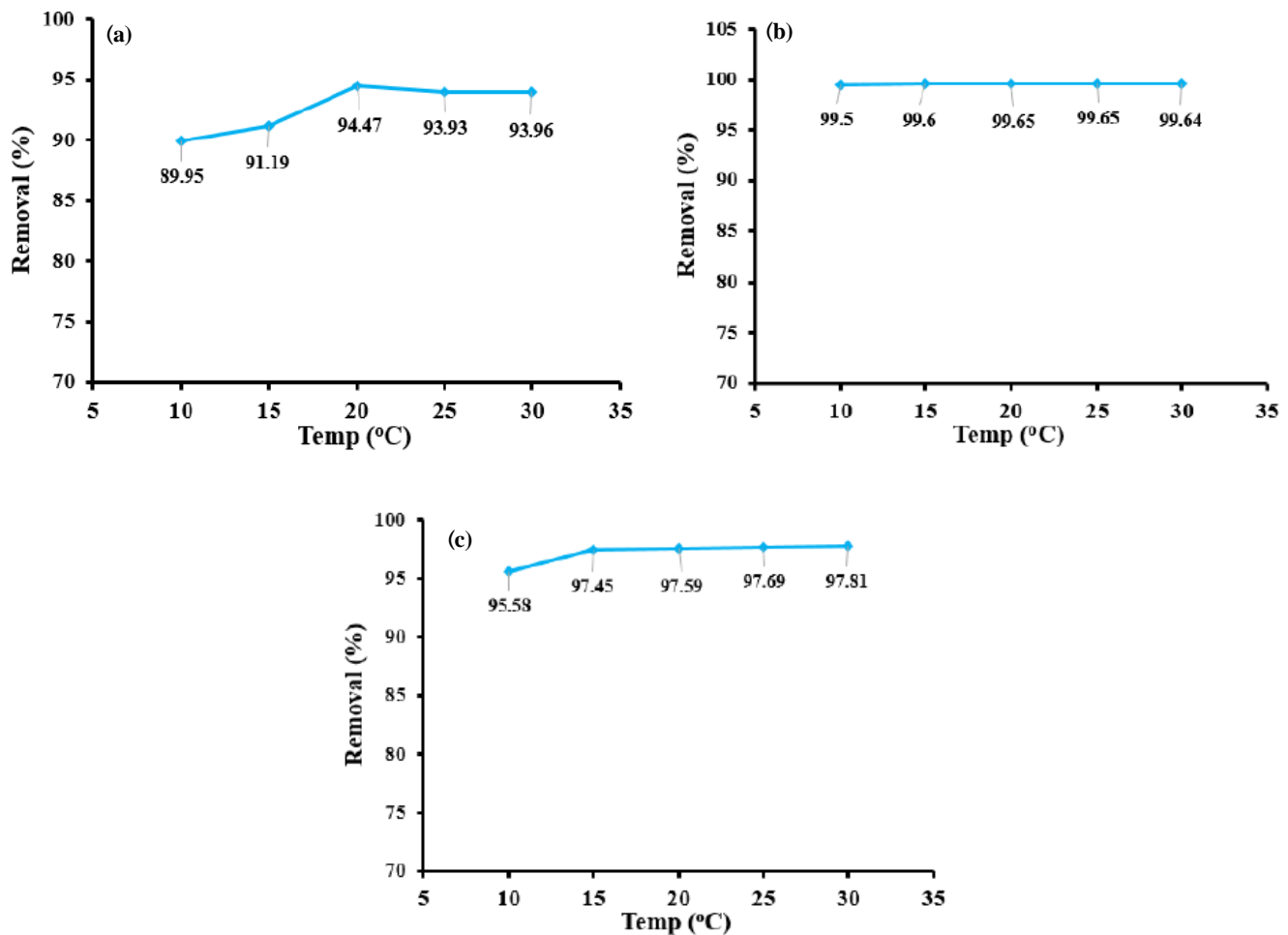
می‌باشند [۴۲، ۴۱]. با توجه به شکل ۹ با افزایش دما از ۲۰ به ۳۰ °C مقدار جذب ثابت می‌ماند.

۴-۳-۴ مطالعه ایزوترم جذب

ایزوترم جذب سطحی مقدار تعادلی ماده جذب شده بر روی سطح جذب را به صورت فیزیکی و یا شیمیایی بیان می‌کند و نقش اساسی در توصیف رفتار برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده دارند و در طراحی سیستم‌های جذب نقش پراهمیتی دارند [۴۳]. برای درک بهتر نتایج به‌دست آمده، از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. نتایج محاسبه شده از مدل‌های ایزوترمی ذکر شده در جدول ۲ آورده شده است. در مدل لانگمویر فرض می‌شود جذب بر روی مکان‌ها به صورت یکنواخت انجام شده و به صورت تک‌لایه می‌باشد.

۴-۳-۳ اثر دما

تأثیر دما بر جذب رنگزای سافرانین با جاذب‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سریم و اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم در گستره زمانی مشخص (۵-۶۰ دقیقه) و با ثابت نگهداشتن سایر مشخصه‌ها (غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰.۰۵ گرم و pH=۶.۸) در دماهای مختلف (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰) بررسی شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌طور که از شکل ۹ (a, b, c) برای هر سه جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده مشخص است با افزایش دما تا ۲۰°C درصد حذف رنگزای سافرانین با جاذب‌های ذکر شده افزایش یافته که نشان از برهم‌کنش بین جاذب و آنالیت و همچنین ماهیت گرماگیر سازوکار حذف



شکل ۹: اثر دما بر روی رنگزای سافرانین با جاذب‌های نانوکامپوزیتی: (a) اکسید گرافن/کربن فعال (b) اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سربیم (c) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم.

Figure 9: Effect of temperature on safranin dye with nanocomposite adsorbents: (a) graphene oxide / activated carbon (b) graphene oxide / activated carbon / cerium oxide (c) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.

ایزوترمی فرندلیش تبعیت می‌کند. رابطه لانگمیر و فرندلیش به ترتیب مطابق رابطه‌های ۴ و ۵ به صورت زیر بیان می‌شوند [۳۱]:

$$1/Q_e = 1/(K_L \cdot Q_m) \cdot 1/C_e + 1/Q_m \quad (4)$$

در رابطه فوق Q_m برحسب میلی گرم بر گرم، K_L ثابت لانگمویر برحسب لیتر بر میلی گرم (l/mg) به ترتیب ظرفیت جذب و انرژی جذب هستند. همچنین C_e غلظت تعادلی محلول برحسب میلی گرم در لیتر (mg/l)، Q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل برحسب میلی گرم بر گرم (mg/g) هستند.

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

در مدل فرندلیچ فرض می‌شود که جذب به صورت برگشت پذیر بر روی مکان‌های ناهمگن انجام شده و برای جذب چند لایه‌ای مناسب است و بین مولکول‌های جذب شده برهم کنش وجود دارد. شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب ایزوترم جذب رنگزای سافرانین را برای نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سربیم و اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم با استفاده از مدل لانگمویر و فرندلیچ نشان می‌دهند. میزان سازگاری و تطبیق هر ایزوترم با فرآیند جذب، با ضریب همبستگی R^2 سنجیده می‌شود. به این صورت که بیش‌تر بودن ضریب R^2 ایزوترم‌ها به عنوان ایزوترم سازگار با فرآیند جذب انتخاب می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲، جذب رنگزای سافرانین بر روی جاذب‌های سنتز شده از مدل

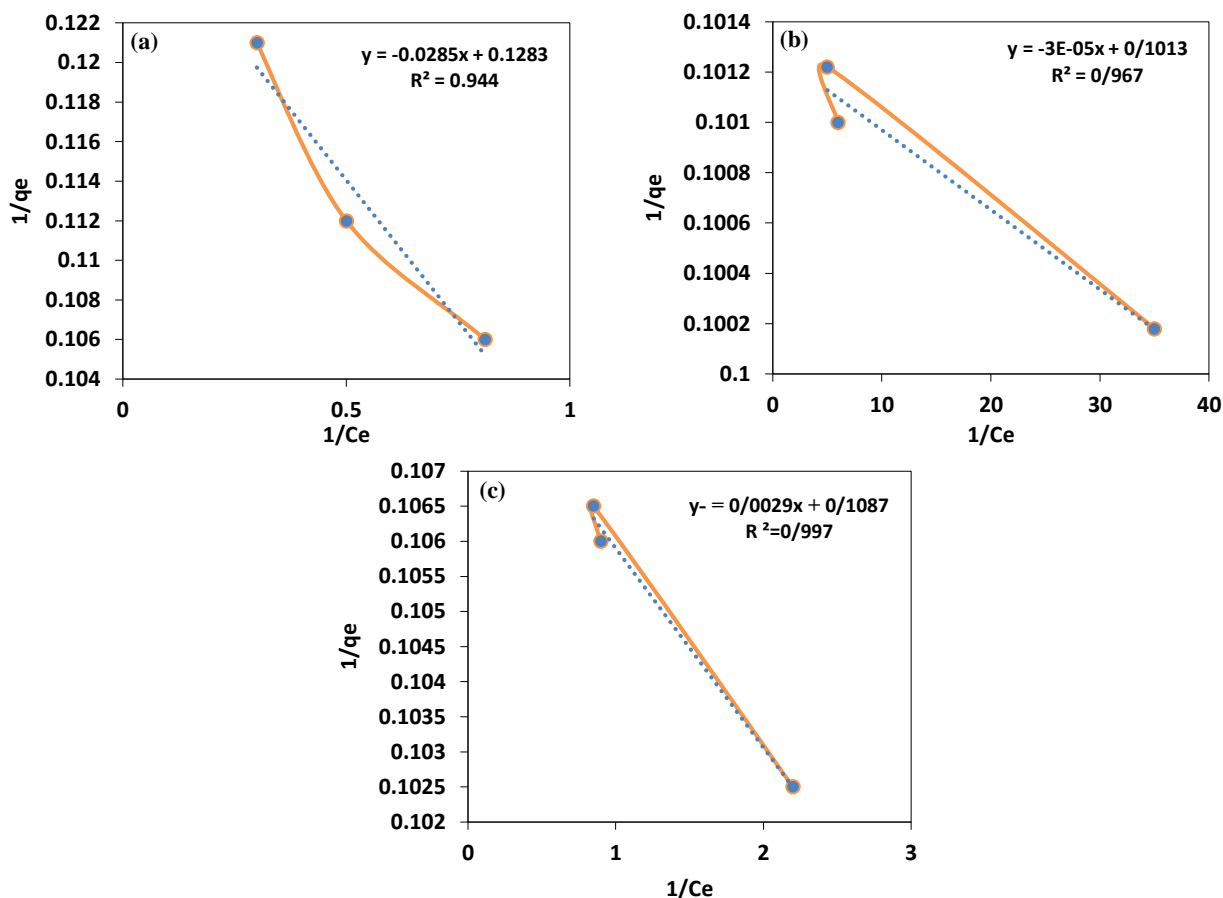
در رابطه $5 K_F (L/g)$ و $1/n (mg/L)$ به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و میزان شدت جذب هستند. مقادیر $1/n$ نشانگر نوع ایزوترم هستند اگر؛ غیرقابل برگشت پذیر ($1/n = 0$)، مطلوب می‌شود.

در رابطه $5 K_F (L/g)$ و $1/n (mg/L)$ به ترتیب ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و میزان شدت جذب هستند. مقادیر $1/n$ نشانگر نوع ایزوترم هستند اگر؛ غیرقابل برگشت پذیر ($1/n = 0$)، مطلوب می‌شود.

جدول ۲: نتایج به دست آمده از مدل‌های ایزوترمی برای نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سربیم و اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم.

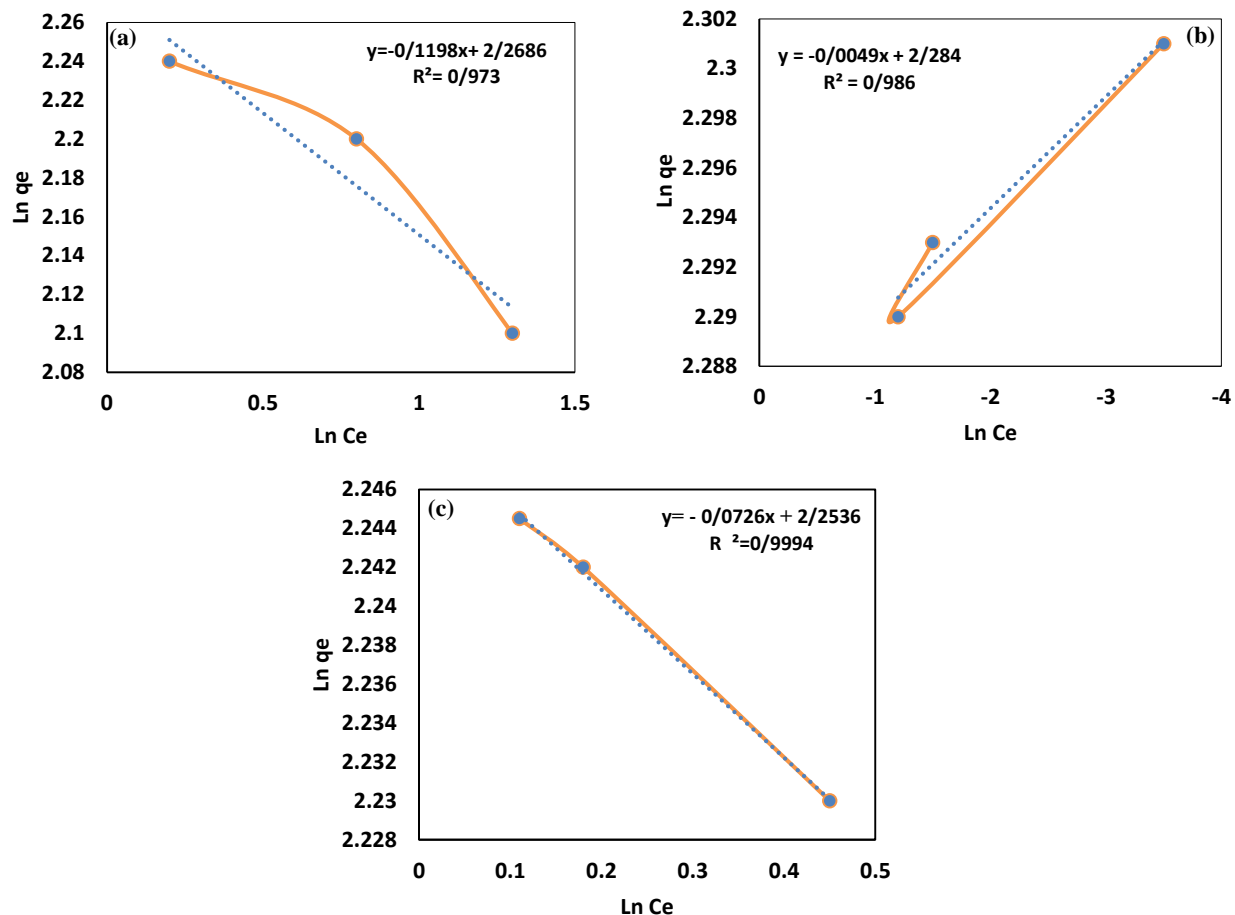
Table 2: Results obtained from isothermal models for graphene oxide / activated carbon nanocomposites, graphene oxide / activated carbon / cerium oxide and graphene oxide / activated carbon / aluminum hydroxide.

	K_L	Q_m	R^2	K_F	n	R^2	
Safranin	۵	۷,۹۱۷	۰,۸۹۹	۹,۶۶۶	۸,۳۴۷	۰,۹۷۳	GO@AC
Safranin	۷	۹,۸۷۴	۰,۹۶۷	۹,۸۱۶	۲۰۴,۰۸	۰,۹۸۶	GO@AC@Ce
Safranin	۳۷	۹,۱۹۷	۰,۹۹۷	۹,۵۲۲	۱۳,۷۷۰	۰,۹۹۱	GO@AC@Al



شکل ۱۰: نمودار ایزوترم لانگمویر با جاذب‌های نانوکامپوزیتی (a) اکسید گرافن/کربن فعال (b) اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سربیم (c) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم.

Figure 10: Langmuir isotherm diagram with nanocomposite adsorbents (a) graphene oxide / activated carbon (b) graphene oxide / activated carbon / cerium oxide (c) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.



شکل ۱۱: نمودار ایزوترم فروندلیچ با جاذب‌های نانوکامپوزیتی (a) اکسید گرافن/کربن فعال (b) اکسید گرافن/کربن فعال / اکسید سربیم (c) نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کربن فعال / هیدروکسید آلومینیم.

Figure 11: Freundlich isotherm diagram with nanocomposite adsorbents (a) graphene oxide / activated carbon (b) graphene oxide / activated carbon / cerium oxide (c) graphene oxide / activated carbon nanocomposite / aluminum hydroxide.

جاذب‌های S2 و S3 برای اولین بار سنتز و در این مقاله گزارش شده است.

۴- نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این پژوهش از نانوکامپوزیت اکسید سربیم و هیدروکسید آلومینیم برپایه اکسید گرافن و کربن فعال برای حذف رنگزای کاتیونی سافرانین از محیط آبی استفاده شد. حضور نانو ذرات هیدروکسید آلومینیم و اکسید سربیم باعث افزایش جذب رنگزای سافرانین شد. اکسید گرافن، کربن فعال و نانو ذره اکسید سربیم و هیدروکسید آلومینیم به علت داشتن حفرات و گروه‌های عاملی متفاوت می‌توانند با تشکیل انواع برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی در جذب رنگزای سافرانین موثر باشند. اثر

مهم‌ترین دستاورد این پژوهش این است که جاذب‌های سنتز شده شامل موارد زیر می‌باشد: GO-AC- S1 یا GO-AC- S1، GO-AC- S1، GO-AC- S1 یا S2 و GO-AC-CeO₂NPs یا S3. اولاً سنتز نانوذرات بر روی جاذب S1 براحتی انجام شده و وجود نانوذرات هیدروکسید آلومینیم و نانوذره اکسید سربیم بررسی و اثبات شده است. ثانیاً حذف آلاینده رنگ در این سه جاذب مورد بررسی قرار گرفته که نتایج نشان می‌دهند که حذف رنگ در مقایسه با جذب مرجع یا S1 نسبت به دو جاذب دیگر اختلاف زیادی دارد و درصد مقدار جزئی نانو ذره باعث افزایش بازده حذف آلاینده می‌شود. همچنین نانوذرات هیدروکسید آلومینوم نسبت به اکسید سربیم با توجه به بزرگ بودن ابعاد این مولکول، بازده کمتری نسبت به نانوذرات اکسید سربیم دارند. بنابراین با افزایش ابعاد مولکول، مقدار بازده حذف بخاطر کاهش نسبت حجم به سطح، کاهش می‌یابد. لازم بذکر است که

کامپوزیت‌ها عملکرد بهتری نشان دادند اما نسبت به هم اختلاف کمی داشتند.

تشکر و قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرقدس تشکر می‌گردد.

عوامل مختلف مانند pH، غلظت اولیه رنگزا، زمان تماس و دمای آنالیت در فرآیند جذب رنگزای سافرانین بررسی شد. سازوکارهای اثرگذار بر حذف آلاینده‌ها با مدل‌های ایزوترمی فرن‌دلیچ و لانگمویر مطالعه شد که نتایج نشان داد حذف رنگزای سافرانین از ایزوترم فرن‌دلیچ تبعیت می‌کند و مقدار ضریب همبستگی R^2 برای نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/کربن فعال، اکسید گرافن/کربن فعال/اکسید سیریم و اکسید گرافن/کربن فعال/هیدروکسید آلومینیم به ترتیب ۰.۹۷۳، ۰.۹۸۶ و ۰.۹۹۹ به دست آمد. آزمایش رنگبری با کربن فعال انجام شد. درصد رنگبری ۵۰ درصد بود. در نتیجه

۵- مراجع

- E. Kumar, A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpää, Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media - A Review. *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 443–456.
- S. Lata, S. R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A Review. *J. Environ. Manage.* 166 (2016), 387–406.
- M. Gascon, E. Morales, J. Sunyer, M. Vrijheid, Effects of persistent organic pollutants on the developing respiratory and immune systems: A systematic review. *Environ. Int.* 52 (2013), 51–65.
- I. Nilsson, A. Möller, B. Mattiasson, M. S. T. Rubindamayugi, U. Welander, Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi. *Enzyme Microb. Technol.* 38 (2006) 94–100.
- M. Doğan, Y. Özdemir, M. Alkan, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dye. Pigment.* 75 (2007), 701–713.
- Y. R. Zhang, S.Q. Wang, S. L. Shen, B. X. Zhao, A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition. *Chem. Eng. J.* 233 (2013), 258–264.
- T. Feng, L. Xu, Adsorption of Acid red onto chitosan/rectorite composites from aqueous solution. *RSC Adv.* 3 (2013), 21685–21690.
- K. H. Didehban, S. A. Mirshokraie, J. Azimvand, Safranin-O dye removal from aqueous solution using super-absorbent lignin nanoparticle/polyacrylic acid hydrogel. *Bulg. Chem. Commun.* 50 (2018), 180–187.
- S. V. Mohan, Y. V. Bhaskar, J. Karthikeyan, Biological decolourisation of simulated azo dye in aqueous phase by algae *Spirogyra* species. *Int. J. Environ. Pollut.* 21 (2004), 211–222.
- Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dye. Pigment.* 77 (2008), 16–23.
- I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008), 337–346.
- M. J. Kim, G. H. Chea, Study on the PV Driven Dehumidifying System with Oyster Shell and Thermoelectric Device. *J. Korean Soc. Mar. Environ. Saf.* 18 (2012), 287–293.
- F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J. Compos. Mater.* 40 (2006), 1511–1575.
- J. Ortiz Balbuena, P. Tutor De Ureta, E. Rivera Ruiz, S. Mellor Pita, Enfermedad de Vogt-Koyanagi-Harada. *Med. Clin. (Barc.)* 146 (2016), 93–94.
- D. K. James, J. M. Tour, Chemical Makeup and Hydrophilic Behavior of Graphene Oxide Nanoribbons after Low-Temperature Fluorination, *ACS Nano* 9(7) (2015), 7009–7018.
- A. M. Mollaei, Sh. Salem, Synthesis of Magnesium Aluminate-Graphene Oxide Composite for Dye Removal. *J. Color. Sci. Tech.* 14(3), (2020), 173–190.
- D. R. Dreyer, A. D. Todd, C. W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), 5288–5301.
- K. S. Lin, S. Chowdhury, Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: A review, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010), 3226–3251.
- A. A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Incorporation of Graphene Oxide Nanoparticles Modified with Benzimidazole into an Epoxy Polyamide Coating to Enhance the Physical-Mechanical Properties, *J. Color. Sci. Tech.* 13(4), (2020), 341–352.
- S. Ram, S. Ram, A. K. Ghosh, Removal of a cationic dye from aqueous solution using bentonite, *Clay Res.* 31 (2012), 109–119.
- F. Liu, S. Chung, G. Oh, T.S. Seo, Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. *ACS Appl. Mater. Interfac.* 4 (2012) 922–927. <https://doi.org/10.1021/am201590z>.
- M. Barathi, A. S. Krishna Kumar, C. U. Kumar, N. Rajesh, Graphene oxide-aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride. *RSC Adv.* 4 (2014), 53711–53721.
- L. Yu, Y. Ma, C.N. Ong, J. Xie, Y. Liu, Rapid adsorption removal of arsenate by hydrous cerium oxide-graphene composite. *RSC Adv.* 5 (2015), 64983–64990.
- S. Mohamadi, M. Ghorbanali, Adsorption and UV-assisted photodegradation of methylene blue by CeO₂-decorated graphene sponge. *Sep. Sci. Technol.* 00 (2020), 1–11.
- T. Santhi, S. Manonmani, T. Smitha, Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. *J. Hazard. Mater.* 179 (2010), 178–186.
- M. Ghaedi, S. Heidarpour, S. Nasiri Kokhdan, R. Sahraie, A. Daneshfar, B. Brazesh, Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technol.* 228 (2012), 18–25.
- S. Cheng, L. Zhang, A. Ma, H. Xia, J. Peng, C. Li, J. Shu, Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. *J. Environ. Sci. (China)*. 65 (2018), 92–102.
- S. Chen, J. Hong, H. Yang, J. Yang, Adsorption of uranium

- (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite, *J. Environ. Radioact.* 126 (2013), 253–258.
29. F. Mojoudi, A. H. Hamidian, Y. Zhang, M. Yang, Synthesis and evaluation of activated carbon/nanoclay/ thiolated graphene oxide nanocomposite for lead (II) removal from aqueous solution. *Water Sci. Technol.* 79 (2019), 466–479.
30. A. I. Abd-Elhamid, E. A. Kamoun, A. A. El-Shanshory, H. M. A. Soliman, H. F. Aly, Evaluation of graphene oxide-activated carbon as effective composite adsorbent toward the removal of cationic dyes: Composite preparation, characterization and adsorption parameters. *J. Mol. Liq.* 279 (2019), 530–539.
31. A. Bagheri, H. Hoseinzadeh, B. Hayati, N. M. Mahmoodi, E. Mehraeen, Post-synthetic functionalization of the metal-organic framework: Clean synthesis, pollutant removal, and antibacterial activity. *Biochem. Pharmacol.* 3437 (n.d.) 104590.
32. M. Kumar Sahu, R. Kishore Patel, Removal of safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: Kinetic and equilibrium studies. *RSC Adv.* (2015).
33. S. Mallakpour, M. Dinari, H. Hadadzadeh, Insertion of fluorophore dyes between Cloisite Na+ layered for preparation of novel organoclays, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 77 (2013), 463–470.
34. M. K. Sahu, U. K. Sahu, R. K. Patel, Adsorption of safranin-O dye on CO₂ neutralized activated red mud waste: Process modelling, analysis and optimization using statistical design. *RSC Adv.* 5 (2015), 42294–42304.
35. K. R. Alhooshani, Adsorption of chlorinated organic compounds from water with cerium oxide-activated carbon composite. *Arab. J. Chem.* 12 (2019), 2585–2596.
36. M. R. Fathi, A. Asfaram, A. Farhangi, Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 135 (2015), 364–372.
37. N. M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant removal modeling. *J. Mol. Liq.* 277 (2019), 310–322.
38. N. M. Mahmoodi, M. Oveisi, M. Bakhtiari, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A. Bagheri, S. Rahimi, Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework - Graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water. *J. Mol. Liq.* 282 (2019), 115–130.
39. N. M. Mahmoodi, S. M. Maroofi, M. Mazarji, G. Nabi-Bidhendi, Preparation of Modified Reduced Graphene Oxide nanosheet with Cationic Surfactant and its Dye Adsorption Ability from Colored Wastewater. *J. Surfactants Deterg.* 20 (2017), 1085–1093.
40. J. Abdi, N. M. Mahmoodi, M. Vossoughi, I. Alemzadeh, Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@SiO₂@MnFe₂O₄) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019), 177–188.
41. S. Wong, N.A. Ghafar, N. Ngadi, F.A. Razmi, I. M. Inuwa, R. Mat, N. A. S. Amin, Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Sci. Rep.* 10 (2020).
42. prasad2017.pdf, (n.d.).
43. J. H. Potgieter, Adsorption of methylene blue on activated carbon: An experiment illustrating both the langmuir and freundlich isotherms. *J. Chem. Educ.* 68 (1991) 349–350.

How to cite this article:

O. Moradi, S. Maraghe, S. Arab-Salmanabadi, Removal of Safranin Dye Using Graphene Oxide, Activated Carbon Nanocomposites, Aluminum Hydroxide and Oxide Graphene Nanoparticles, Activated Carbon and Cerium Oxide Nanoparticles. *J. Color Sci. Tech.* 16, 1(2022), 39-56.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.1.4.6