

Evaluation of the Efficiency of Graphene Nano- sheets in the Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions

Shahriar Mahdavi*, Sadegh Yousefi, Firouzeh Norouzi Goldareh, Amin Toranjian

Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, P.O. Box: 65741-84621, Malayer, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-05-2025

Accepted: 29-07-2025

Available online: 01-10-2025

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2025.167552.1259

Keywords:

Adsorption

Rhodamine

Malachite green

Methylene blue

Graphene nano-sheets

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the efficiency of graphene nano-sheets in the removal of cationic dyes Rhodamine B, Malachite Green, and Methylene Blue from aqueous solutions. The experiments were conducted by investigating the effects of various parameters, including adsorbent dosage (1–5 g/L), pH (3–7), contact time (10–180 minutes), and temperature (20–60 °C). The adsorption efficiency of Malachite Green under optimal conditions (pH = 4, temperature = 40 °C, adsorbent dosage = 2 g/L, contact time = 90 minutes) was 88.15%, which was higher than that of the other dyes. Isotherm studies showed that the adsorption of Malachite Green and Methylene Blue followed the Langmuir model ($R^2 > 0.90$), while Rhodamine B followed the Freundlich model ($R^2 = 0.99$). According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacities (q_{max}) for Rhodamine B, Malachite Green, and Methylene Blue were found to be 5.56, 5.65, and 11.78 mg/g, respectively. The kinetic data best fitted the pseudo-second-order model ($R^2 > 0.98$), indicating chemisorption. Thermodynamic parameters also confirmed that the adsorption process was endothermic and spontaneous. Overall, the results demonstrated that graphene nano-sheets are an efficient, cost-effective, and environmentally friendly adsorbent for the removal of cationic dyes from industrial wastewater.

*Corresponding author: * sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



ارزیابی کارایی نانوصفحات گرافن در حذف رنگزاهای آلی از محلول‌های آبی

شهریار مهدوی^{۱*}، صادق یوسفی^۲، فیروزه نوروزی گلدره^۳، امین ترنجیان^۴

- ۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱
- ۳- دانشجوی پسا دکتري، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱
- ۴- استادیار منابع آب، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

چکیده

این پژوهش با هدف ارزیابی کارایی نانو صفحات گرافن در حذف رنگزاهای کاتیونی رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو از محلول‌های آبی انجام شد. آزمایش‌ها با بررسی اثر متغیرهایی مانند مقدار جاذب (۱ تا ۵ گرم بر لیتر)، pH (۳ تا ۷)، زمان تماس (۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه) و دما (۲۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد) انجام شد. بازده جذب مالاشیت سبز در شرایط بهینه (pH=۴، دما ۴۰ °C، جاذب ۲ گرم بر لیتر و زمان ۹۰ دقیقه) برابر ۸۸/۱۵ درصد و بالاتر از دو رنگزای دیگر بود. مطالعه ایزوترم‌ها نشان داد که جذب مالاشیت سبز و متیلن بلو از مدل لانگمویر ($R^2 > 0/90$) و رودامین B از مدل فروندلیچ ($R^2 = 0/99$) تبعیت می‌کند. براساس مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب (Q_{max}) برای رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو به ترتیب ۵/۵۶، ۵/۶۵ و ۱/۷۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. داده‌های سینتیکی نیز بهترین برازش را با مدل شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0/98$) داشتند که بیانگر جذب شیمیایی است. عوامل ترمودینامیکی نیز گرماگیر و خودبه‌خودی بودن فرایند جذب را تأیید کردند. نتایج نشان می‌دهد نانوصفحات گرافن جاذبی کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف رنگزاهای کاتیونی از فاضلاب صنعتی هستند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۳۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۰۷
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۷/۰۹
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2025.167552.1259

واژه‌های کلیدی:

جذب سطحی
رودامین B
مالاشیت سبز
متیلن بلو
نانو صفحات گرافن

*Corresponding author: * sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



۱- مقدمه

آب به‌عنوان اساسی‌ترین نیاز بشر، از اهمیت اقتصادی، اجتماعی، سیاسی و زیست‌محیطی برخوردار است (۱). رشد جمعیت، توسعه صنعتی، تغییرات اقلیمی و تولید فاضلاب‌های صنعتی، منجر به کاهش کمی و کیفی منابع آبی و ورود گسترده آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین، کودها، آفت‌کش‌ها، داروها و رنگزها به محیط‌های آبی شده‌اند (۲، ۳). طبق گزارش یونسکو در سال ۲۰۲۳، حدود ۲ میلیارد نفر (۲۶ درصد جمعیت جهان) به آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند و این رقم برای آب پاک و استریل به ۴ میلیارد نفر می‌رسد. با ادامه روند ورود آلاینده‌ها، بحران جهانی آب در آینده تشدید خواهد شد (۴). از این‌رو، تصفیه آب‌های آلوده و بازگرداندن منابع آبی به چرخه مصرف، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است.

فاضلاب‌های صنعتی ناشی از صنایع نساجی و رنگرزی، تولید خمیر کاغذ، صنایع غذایی و صنایع شیمیایی ممکن است حاوی رنگزهایی باشند که وارد رودخانه‌ها و جریان‌های طبیعی می‌شوند (۵). در این میان، پسماندهای رنگز از بین آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین، سموم جلبکی، آفت‌کش‌ها، ریزاندامگان به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین آلاینده‌ها شناخته می‌شوند (۶). رنگزهای سنتزی براساس بار یونی خود به سه دسته آنیونی، کاتیونی و غیریونی تقسیم می‌شوند. رنگزهای سنتزی متیلن بلو (MB)، رودامین B (RhB) و مالاشیت سبز (MG) از نوع رنگزهای کاتیونی هستند و به طور گسترده در صنایع نساجی، پنبه، ابریشم، کاغذ، پشم و چرم استفاده می‌شوند (۷). همچنین، مالاشیت سبز به‌عنوان قارچ‌کش و داروی ضد تک‌یاخته‌ای در صنعت آبزی پروری و رودامین B در زمینه تصویربرداری مولکولی و رنگزهای لیزری کاربرد دارند (۸، ۷). با وجود کاربردهای گسترده، برخی از رنگزها به‌دلیل پایداری و تجزیه‌ناپذیری، دارای اثرات زیان‌باری مانند سرطان‌زایی، جهش ژنتیکی و سمیت برای انسان و محیط‌زیست هستند. از این‌رو، نیاز فوری به روشی پایدار، ساده و مقرون‌به‌صرفه برای حذف آن‌ها احساس می‌شود.

در میان روش‌های مختلف حذف رنگزها و ترکیبات آلی از آب‌های آلوده، فرایندهای جذب سطحی به‌عنوان روشی مؤثر، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه فاضلاب‌های رنگز معرفیه شده‌اند (۹). استفاده از مواد خام و ترکیبات سنتزی متنوع در فرایند جذب، علاقه‌مندی به علم مواد را به ویژه در زمینه تصفیه آب تقویت کرده است. در این میان، نانوموادها به دلیل سطح ویژه بالا و توانایی بالای خود در جداسازی آلاینده‌ها، نقش فزاینده‌ای در حذف رنگزها و یون‌های فلزی ایفا می‌کنند (۱۰). در حال حاضر، نانوموادهای گوناگونی در مراحل مختلف تحقیق و توسعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند که در این میان، نانو مواد کربنی مانند گرافن

به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد، به‌عنوان گزینه‌ای امیدبخش^۱ برای کاربرد در سامانه‌های تصفیه فاضلاب مطرح هستند (۱۱). گرافن و مشتقات آن، به‌دلیل سطح ویژه بسیار بالا و دارا بودن گروه‌های عاملی متعدد، جاذب‌هایی بسیار مؤثر محسوب می‌شوند (۱۲). مطالعات متعددی به بررسی حذف رنگزها با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها و نانو مواد گرافنی پرداخته‌اند. روسلی و همکارانش در مطالعات خود نشان دادند که نانو صفحات گرافن (GNPs) در جذب داروهای آلاینده مانند سولفامتوکسازول و استامینوفن عملکرد بسیار بالایی (۹۹ درصد) داشته‌اند (۱۳). در مطالعه‌ای دیگر، طراحی مرکب مرکزی (CCD) برای حذف رودامین B و انروفلوکساسین توسط گرافن اکسید انجام شده و بازده جذب ۹۲/۵ درصد در شرایط بهینه برای هر دو رنگزا حاصل شده است (۱۴). در پژوهشی دیگر، حذف متیلن بلو توسط نانوکامپوزیتی متشکل از کیتین، آلژینات، گرافن اکسید (GO)، نانوذرات SiO₂ و استرانسیم انجام شده است و نتایج نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت متیلن بلو را با بازده ۹۸/۵ درصد حذف می‌کند (۱۵). در مطالعه‌ای گزارش شده است که اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) توان جذب بسیار بالایی با بازده جذب ۹۶/۳ درصد برای مالاشیت سبز دارد (۱۶). این مطالعات تأکید می‌کنند که نانو ساختارهای گرافنی، به‌ویژه در ترکیب با سایر مواد طبیعی و معدنی، جاذب‌های بسیار مؤثری برای حذف رنگزها و داروهای آلاینده از محیط آبی هستند. اگرچه عملکرد ترکیباتی مانند اکسید گرافن و نانو صفحات گرافن در حذف آلاینده‌های خاص به طور جداگانه بررسی شده‌اند، اما مطالعه هم‌زمان عملکرد نانوصفحات گرافنی در برابر رنگزهای مختلف کاتیونی به خصوص رنگزهای مورد مطالعه این پژوهش تحت شرایط یکسان (مقایسه‌ای) کمتر انجام شده است. این موضوع برای طراحی سامانه‌های واقعی تصفیه، ضروری است. بنابراین هدف این تحقیق، ارزیابی عملکرد نانو صفحات گرافن در حذف سه رنگزای کاتیونی پرکاربرد صنعتی متیلن بلو، رودامین B و مالاشیت سبز از محلول‌های آبی است. این ارزیابی با تمرکز بر عوامل سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی و تحت شرایط کنترل شده انجام می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، رنگزهای رودامین B، متیلن بلو و مالاشیت سبز (ساخت شرکت سانگچون، کره) به‌عنوان آلاینده‌های مدل و گرافن با خلوص بالا (تولید شرکت نبوند، چین) به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفتند. برای تنظیم pH محلول‌ها، از محلول‌های ۰/۱ مولار کلریدریک اسید و هیدروکسید سدیم ۳۷ درصد (Merck Millipore، آلمان) استفاده شد. اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر مدل

1. Promising

آن در محلول بعد از تماس با جاذب (mg/l)، W وزن جاذب (g)، V حجم محلول (L) و q_e ظرفیت جذب (mg/g) است که بیانگر مقدار رنگزا جذب شده به ازای واحد وزن جاذب در حالت تعادل می‌باشد.

۲-۲-۱- تأثیر مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزاهای، مقادیر مختلفی از جاذب در محدوده ۱ تا ۵ گرم بر لیتر (معادل ۰/۲ تا ۰/۱ گرم در ۲۰ میلی لیتر محلول رنگزا) به محلول‌های رنگزا افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در شیکر انکوباتور قرار گرفتند و سپس جداسازی فاز جامد به کمک گریزانه (۵۰۰۰ rpm) انجام شد. غلظت نهایی رنگزا در محلول تعادلی با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری و میزان رنگزا جذب شده محاسبه گردید (۱۹).

۲-۲-۲- بررسی اثر pH بر روی جذب

برای بررسی تأثیر pH بر جذب رنگزا، آزمایش‌ها در دامنه pH بین ۳ تا ۷ (شامل مقادیر ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷) انجام شد. به هر محلول رنگزا با pH مشخص، مقدار بهینه‌ای از جاذب افزوده و نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در شیکر انکوباتور نگهداری شدند. پس از پایان واکنش، نمونه‌ها با گریزانه (۵۰۰۰ rpm) جداسازی و غلظت باقی‌مانده رنگزاهای با طیف‌سنج اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۳- تأثیر دما بر فرایند جذب و تعیین ثابت‌های ترمودینامیک

برای بررسی تأثیر دما بر جذب، آزمایش‌ها با ثابت نگه‌داشتن شرایط بهینه مراحل قبلی و در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه انکوباتور انجام شد. پس از پایان واکنش، غلظت رنگزا با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری و دمایی که بیشترین جذب را نشان داد، به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. همچنین، عوامل ترمودینامیکی شامل (ΔH^0) ، آنتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) برای هر سه رنگزا در دمای بهینه محاسبه شدند تا ماهیت فرایند جذب از نظر خودبه‌خودی بودن و تغییرات انرژی مشخص شود.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

K_d نشان‌دهنده ضریب توزیع ماده جاذب و C_e نشان‌دهنده

PM12 انجام شد. غلظت رنگزاهای به کمک دستگاه طیف‌سنج (مدل Analytik Jena 205) اندازه‌گیری گردید. برای حفظ دمای یکنواخت و اختلاط مناسب در طول فرایندهای جذب، از شیکر انکوباتور (مدل GFL 30303) استفاده شد. جداسازی ذرات جامد معلق از محلول‌ها با استفاده از گریزانه (مدل Centrifuge 5702 R) انجام گرفت. به منظور آنالیز دقیق‌تر سطح و تعیین ترکیبات عنصری، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) (TESCAN) - مدل MIRA III - جمهوری چک) استفاده شد. تعیین سطح ویژه جاذب‌ها به وسیله آزمون BET (مدل BELSORP Mini II Microtrac - ژاپن) صورت گرفت. برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه (Thermo مدل AVATAR، آمریکا) استفاده شد. همچنین، برای بررسی ویژگی‌های بلوری جاذب، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) (PHILIPS مدل PW1730 - هلند) مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری هیدرودینامیکی و بار سطحی نانو ذرات از دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتا (Matrix particle - مدل استینو آمریکا) استفاده شد.

۲-۲-۴- ارزیابی عملکرد جاذب در حذف رنگزا

آزمایش‌های جذب در سامانه ناپیوسته و در حضور اختلاط یکنواخت انجام گرفت. محلول‌هایی با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) از رنگزاهای مورد نظر تهیه شده و مقادیر مشخصی از جاذب به آن‌ها افزوده شد. نمونه‌ها در شیکر انکوباتور در شرایط کنترل‌شده و در بازه‌های زمانی معین نگهداری شدند. پس از پایان زمان تماس، جداسازی جاذب از محلول با استفاده از گریزانه انجام شد و غلظت نهایی رنگزا با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج‌های بیشینه جذب رودامین B (۵۵۲ nm)، مالاشیت سبز (۶۲۰ nm) و متیلن بلو (۶۶۳ nm) اندازه‌گیری گردید (۱۷، ۱۸). در هر مرحله از آزمایش، پس از بهینه‌سازی یک عامل، عامل بهینه به عنوان مقدار ثابت برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد. ظرفیت جذب جاذب و بازده جذب رنگزا به ترتیب با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند که به ترتیب بیانگر میزان جذب رنگزا بر حسب mg/g و درصد حذف از محلول هستند.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad (1)$$

$$\text{بازده} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این روابط C_0 غلظت اولیه رنگزا در محلول و C_e غلظت نهایی

(مرتبه یا شدت جذب)، b ثابت ایزوترم تمکین (مربوط به گرمای جذب) A ، (J/mol) ، ثابت تمکین اتصال تعادل ایزوترم (L/g) می‌باشد. q_e نشان‌دهنده جذب تعادلی وابسته به زمان (mg/g) ، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) ، K_1 ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول $(1/min)$ ، K_2 ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم $(g/mg \cdot min)$ و K_{id} ثابت سرعت جذب $(mg/g \cdot min^{1/2})$ را در معادلات نشان می‌دهند. C (mg/g) ثابتی است که به ضخامت لایه‌ای مرزی ربط دارد (۲۱).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات ساختاری جاذب

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب گرافن، آزمون طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه در بازه 4000 تا 400 cm^{-1} انجام شد (شکل ۱). در این طیف، قله مشاهده‌شده در ناحیه 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل ($-OH$) ناشی از مولکول‌های آب جذب‌شده بر سطح جاذب است. قله مشخصه در 2920 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای $C-H$ در گروه‌های اتری اختصاص دارد. جذب مشاهده شده در 1632 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور گروه عاملی کربونیل ($C=O$) از نوع کتون بوده و نوارهای واقع در محدوده 1052 تا 1385 نیز به ارتعاشات مربوط به پیوند $C-O$ نسبت داده می‌شود (۲۲). همچنین، نوارهای موجود در ناحیه 469 تا 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوندهای $C-H$ در ساختارهای اتری هستند. نتایج به‌دست‌آمده با یافته‌های گزارش‌شده توسط سوریخا و همکارانش تطابق دارد و بیانگر حضور ترکیبات اکسیژن‌دار متنوع بر سطح گرافن است (۲۳).

تصاویر SEM مربوط به جاذب گرافن در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس این تصاویر، ضخامت ذرات گرافن حدود $18/02$ نانومتر اندازه‌گیری شد که تأییدی بر ساختار نانومتری آن‌هاست. اندازه کوچک و ابعاد نانویی این ذرات نشان‌دهنده مساحت سطح ویژه بالا و ظرفیت مطلوب آن‌ها برای جذب رنگ‌زا از محلول‌های آبی است. این ویژگی‌ها با نتایج گزارش‌شده توسط الواسینا و همکارانش مطابقت دارد (۲۴). تصویر حاصل از آزمون EDX مربوط به جاذب گرافن در شکل ۲b نشان داده شده است. حضور قله با شدت بالا مربوط به عنصر کربن، بیانگر خلوص بالای نمونه گرافن مورد استفاده است. نتایج کمی ارائه شده نیز نشان می‌دهد که عناصر کربن، اکسیژن، آلومینیم، سیلیسیم و گوگرد به‌ترتیب با درصد‌های وزنی $79/34$ ، $16/72$ ، $1/27$ ، $1/62$ و $1/06$ درصد در ساختار جاذب شناسایی شده‌اند. در این میان، عناصر کربن و اکسیژن بیشترین سهم وزنی را به خود اختصاص داده‌اند.

غلظت تعادل در محلول (mg/g) و q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب (mg/L) می‌باشد. R نشان‌دهنده ثابت گاز $(8/314 J/mol.K)$ و T دما (K) است. مقادیر منفی ΔG^0 در دماهای مختلف نشانه‌ای از فرایند جذب خود به خودی است. اگر با افزایش دما، ΔG^0 کاهش یابد، به این معنی است که رابط کارآمدتری در طول جذب وجود دارد. مقدار ΔH^0 مثبت یک فرایند جذب گرماگیر و ΔH^0 منفی یک فرایند جذب گرمازا را نشان می‌دهد (۲۰).

۴-۲-۲- تأثیر زمان تماس

با تثبیت شرایط بهینه مراحل قبل، تأثیر زمان تماس در بازه‌های ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف با شیکر انکوباتور مخلوط و سپس با گریزانه (5000 rpm) جداسازی شدند. غلظت رنگ‌زا باقی‌مانده با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد و زمان تماس با بیشترین میزان جذب، به‌عنوان زمان بهینه تعیین گردید.

۵-۲-۲- ایزوترم و سینتیک جذب

ایزوترم جذب در محدوده غلظت اولیه $5-25$ ppm رنگ‌زا (تنظیم شده بر روی pH و مقدار جاذب معین) و زمان مشخص انجام شد. سینتیک جذب با محلول 20 ppm رنگ‌زا در محدوده زمانی $10-180$ دقیقه انجام شد. برای تعیین کمیت و بررسی رابطه بین رنگ‌زاهای و ظرفیت جذب جاذب، از سه مدل ایزوترم لانگمویر (رابطه ۶)، فروندلیچ (رابطه ۷) و تمکین (رابطه ۸) استفاده شد. همچنین، به منظور تعیین روند سرعت حذف رنگ‌زاهای توسط جاذب گرافن، داده‌های سینتیکی با معادلات سینتیک شبه مرتبه اول (رابطه ۹)، سینتیک شبه مرتبه دوم (رابطه ۱۰) و نفوذ درون مولکولی (رابطه ۱۱) برازش داده شدند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

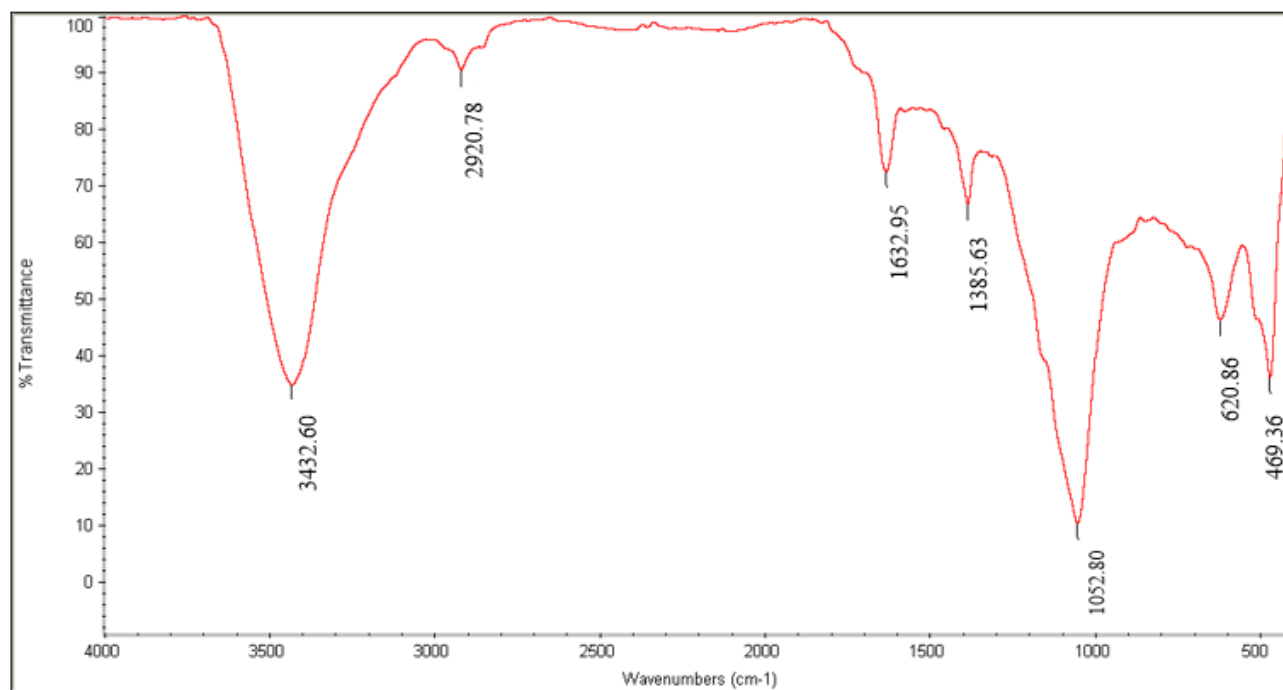
$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (8)$$

$$\ln(q_e - q_i) = \ln q_e - K_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

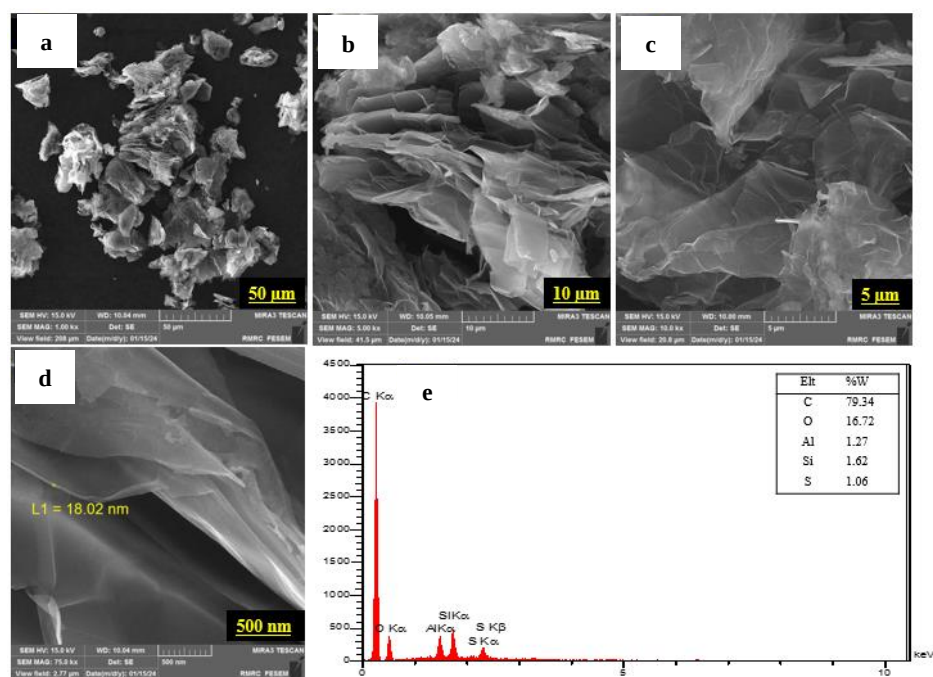
$$qt = K_{id} t^{1/2} + C \quad (11)$$

که در آن q_e نشان‌دهنده جذب تعادلی (mg/g) ، C_e غلظت تعادل جذب (mg/L) ، q_m حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر (mg/g) ، K_L ثابت لانگمویر (نشان‌دهنده تمایل جذبی و جاذب) (L/mg) ، K_F ثابت فروندلیچ (ظرفیت جذب) $(L/mg)^{1/n}$ ، n ثابت فروندلیچ



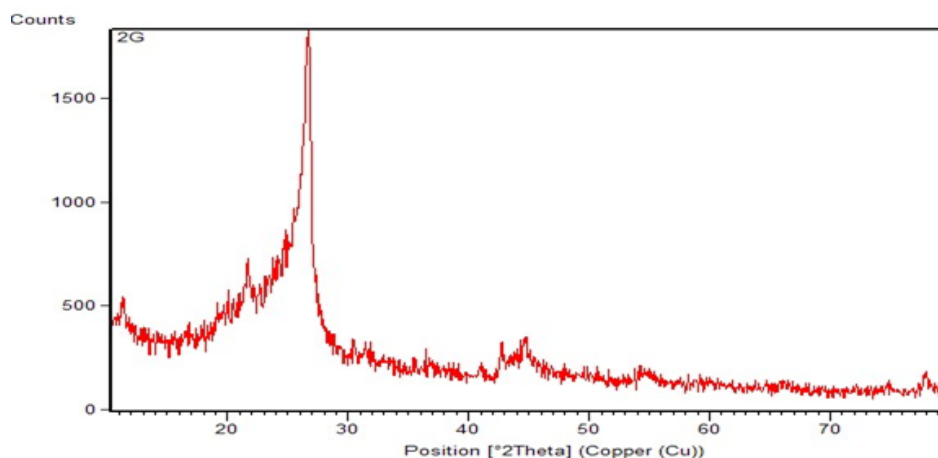
شکل ۱: نتایج آنالیز FTIR جاذب گرافن.

Figure 1: Results of FTIR analysis of graphene adsorbent.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جاذب گرافن در بزرگنمایی‌های مختلف و (e) نتایج طیف EDX.

Figure 2: a, b, c, d Scanning electron microscope (SEM) images of the graphene adsorbent at different magnifications, and e) EDX spectrum results.



شکل ۳: آزمون XRD جاذب گرافن.

Figure 3: XRD analysis of graphene adsorbent.

بیشترین مقدار رنگزاهای جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب در پایین‌ترین مقدار دوز جاذب مشاهده شد (شکل ۴a). درصد حذف رنگزاهای روند مستقیمی با مقدار جاذب نشان دادند، همان‌طور که در شکل ۴b نشان داده شده است، با افزایش مقدار جاذب، سطح کل و تعداد مکان‌های جذب در دسترس افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف رنگزاهای از محلول نیز افزایش یافت (۲۸). این افزایش ناشی از وجود جایگاه‌های فعال جذب نشده‌ای است که در غلظت‌های پایین‌تر به دلیل هم‌پوشانی و تجمع (کلوخه‌شدن) ذرات جاذب، در فرایند جذب شرکت نکرده‌اند. از آنجایی که در بازه ۲ تا ۵ g/l، تغییر قابل‌توجهی در بازده جذب مشاهده نشد، بنابراین مقدار ۲ g/l به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. این انتخاب علاوه بر کارایی مناسب، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه بوده و با نتایج گزارش‌شده توسط رشید و همکارانش مطابقت داشت (۲۹).

۳-۳-۳ اثر pH

pH محلول می‌تواند بر پروتون‌دار شدن مکان‌های اتصال جاذب‌ها تأثیر بگذارد و یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر پتانسیل زتا محسوب می‌شود (۳۰). پتانسیل زتا نقش کلیدی در تعیین نحوه برهم‌کنش بین مولکول‌ها و جاذب ایفا می‌کند و علاوه بر pH، عواملی مانند غلظت، قدرت یونی و دما نیز بر آن اثرگذار هستند (۳۱). از آنجا که جذب سطحی وابسته به بار سطحی جاذب است و معمولاً بین ترکیبات با بار مخالف اتفاق می‌افتد، آگاهی از ویژگی‌های بار سطحی اهمیت زیادی دارد. نتایج این مطالعه نشان داد که مقدار پتانسیل زتا در کل محدوده pH مورد بررسی منفی بوده و نشان می‌دهد که سطح گرافن عمدتاً دارای بار منفی هستند (شکل ۵a). این ویژگی به دلیل پروتون‌زدایی گروه‌های اکسیژنی موجود در ساختار گرافن در تمامی محدوده pH است (۳۲).

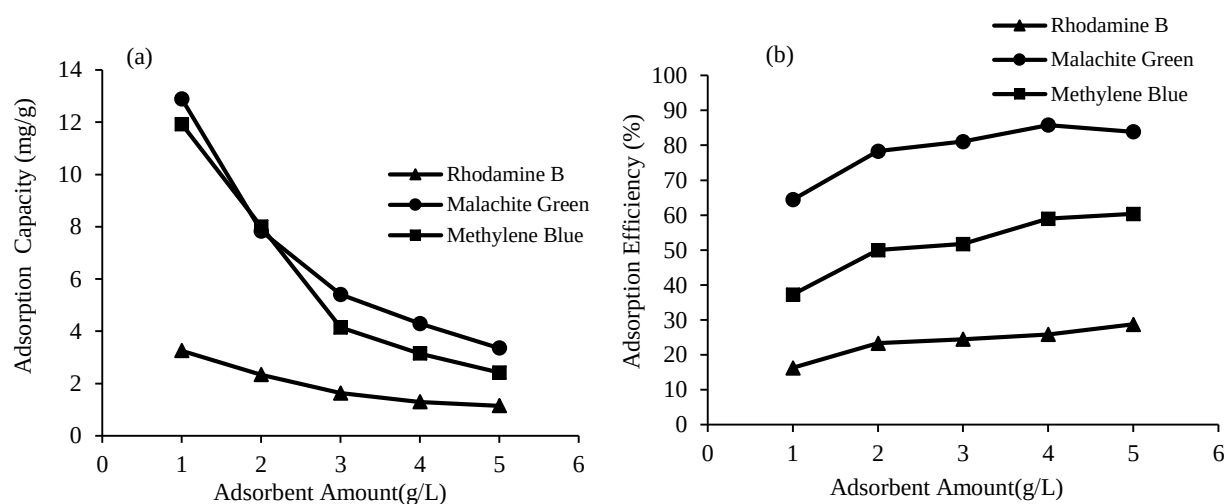
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه جاذب گرافن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، یک قله تیز و برجسته در زاویه ۲۶/۶۲ درجه ظاهر شده است که بر اساس کارت استاندارد JCPDS-23-0064 و همچنین مقایسه با گزارش‌های پیشین (۲۵)، تأییدی بر وجود ساختار لایه‌ای گرافن می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌های گرافن با استفاده از معادله دبای-شرر (رابطه ۱۳) قابل محاسبه است (۲۶).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

که در آن D ، β ، λ و θ به ترتیب اندازه متوسط نانوبلورک، طول موج پرتو ایکس اعمال شده، پهنای نصف قله و زاویه براگ می‌باشد. بر اساس این رابطه، اندازه متوسط بلورک گرافن برابر با ۶۱،۱۲ نانومتر محاسبه شده است.

۳-۲-۲ بررسی اثر مقدار جاذب

در این مرحله، به منظور بررسی مقدار بهینه جاذب گرافن در حذف رنگزاهای رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو، محلولی با غلظت ثابت از رنگزاهای (۲۰ ppm)، با مقادیر مختلفی از جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج، کاهش تدریجی در مقدار جذب رنگزاهای رودامین B (از ۳/۲۶ به ۱/۱۵ mg/g)، مالاشیت سبز (از ۱۲/۸۹ به ۳/۵۶ mg/g) و متیلن بلو (از ۱۱/۹۲ به ۲/۴۱ mg/g) را با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ g/l نشان دادند (شکل ۴a). با افزایش مقدار جاذب، رنگزاهای موجود بین تعداد زیادی مکان پخش می‌شوند و به ازای هر گرم جاذب، مقدار رنگزای جذب‌شده کم‌تر می‌شود. این کاهش ممکن است ناشی از هم‌پوشانی یا تجمع مولکول‌های رنگزا به دلیل افزایش مقدار جاذب باشد که می‌تواند منجر به کاهش مکان‌های فعال در دسترس برای حذف ماده جذب شونده شود. از طرفی کاهش سطح کل جاذب با افزایش مسیر نفوذ مولکول‌های رنگزا در جاذب همراه است (۲۷).



شکل ۴: (a) ظرفیت جذب و (b) بازده جذب بر سه رنگزا رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت رنگزا: ۲۰ ppm، حجم عصاره: ۲۰ میلی‌لیتر و زمان تماس: ۳۰ دقیقه).

Figure 4: a) Adsorption capacity, and b) Adsorption efficiency on three dyes: Rhodamine B, Malachite Green, and Methylene Blue (temperature 25°C, dye concentration: 20 ppm, extract volume: 20 mL, and contact time: 30 min).

مثبت نسبی بر سطح غالب شده و موجب دفع رنگزهای کاتیونی می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط هی و همکارانش با استفاده از نانو هیبرید کربن انجام شد، نتایج مشابهی در زمینه تأثیر pH بر جذب رنگزا متیلن بلو به دست آمد (۳۴).

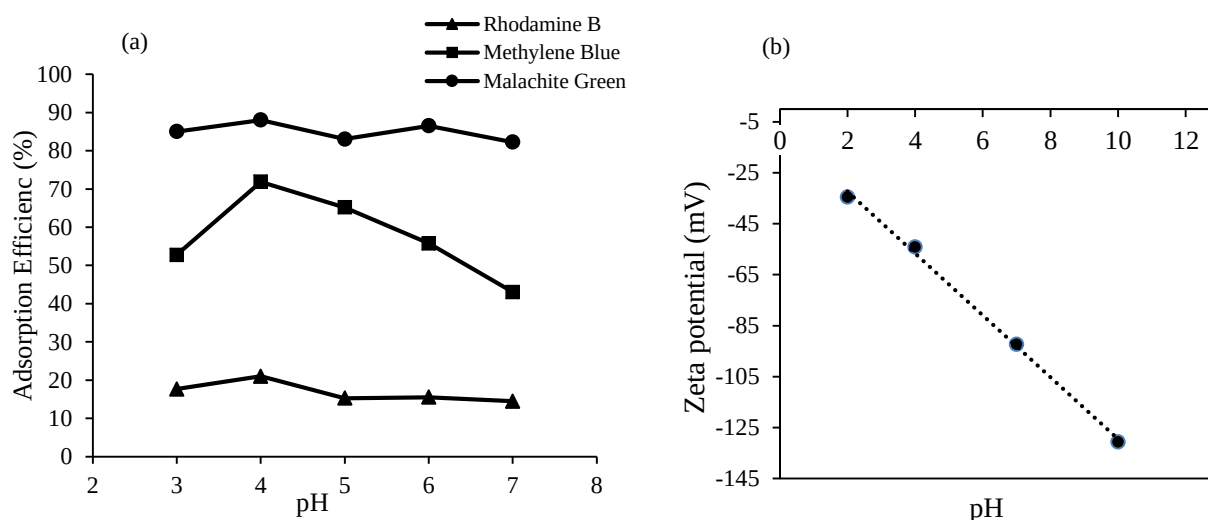
۴-۳- اثر دما

دما یکی از عوامل مهم در مطالعه فرایندهای فیزیکی- شیمیایی است، جذب رنگزهایی مانند مالاشیت سبز، متیلن بلو و رودامین B روی گرافن تحت تأثیر دما قرار می‌گیرد که بر سازوکارهای برهم‌کنش و ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد (۳۵). در شکل ۶، نتایج بررسی اثر دما بر حذف سه رنگزا رودامین B، متیلن بلو و مالاشیت سبز با استفاده از جاذب گرافنی، به صورت جداگانه در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط بهینه دیگر، ارائه شده است. با افزایش دما، بازده جذب هر سه رنگزا به طور کلی روند افزایشی داشت، اما دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه برای فرایند جذب هر سه رنگزا شناسایی شد. در این دما، بازده جذب برای رنگزهای مالاشیت سبز، متیلن بلو و رودامین B به ترتیب برابر با ۹۱/۲، ۶۶/۴۵ و ۲۷/۲ درصد به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که افزایش دما موجب بهبود جذب می‌شود که احتمالاً به دلیل افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های رنگزا و فعال شدن مکان‌های جذب روی سطح جاذب است (۲۷). این نتایج با تحقیقات انجام شده توسط ماری و همکارانش، کیم و همکارانش مطابقت دارد، زیرا

همچنین، کاهش پتانسیل زتا با افزایش pH ناشی از تغییرات بار سطحی ذرات و رفتار یون‌ها در محیط آبی است (۳۳). این نتایج با گزارش‌های پیشین مربوط به گرافن و سایر مواد کربنی مطابقت دارد (۳۲). بنابراین می‌توان گفت که سطح منفی گرافن برای جذب رنگزهای کاتیونی بسیار مناسب است (۷). در نمودار جذب رنگزها (شکل ۵b)، مشاهده می‌شود که بازده جذب رنگزهای کاتیونی مانند رودامین B، متیلن بلو و مالاشیت سبز در pH حدود ۴ به حداکثر رسید. این امر به دلیل تعادل بین بار سطحی گرافن و بار مثبت رنگزها است که منجر به جذب مؤثرتر می‌شود. در pH پایین‌تر (برابر ۲)، بار سطحی گرافن کمتر منفی است و در pH بالاتر، تجمع رنگزها و رقابت یون‌های OH^- می‌تواند جذب را کاهش دهد. با توجه به هر دو نمودار، نتایج تجربی بازده جذب نشان داد که بیشینه جذب هر سه رنگزا در محدوده‌ی pH برابر ۴ اتفاق افتاد، جایی که تعادل مناسبی بین بار سطحی منفی گرافن و بار مثبت رنگزها وجود دارد. افزایش بیشتر pH نه تنها باعث بهبود جذب نشد، بلکه در برخی موارد مانند متیلن بلو و رودامین B، تا حدودی موجب کاهش بازده جذب نیز گردید. این تناقض ظاهری را می‌توان با در نظر گرفتن عواملی نظیر احتمال تجمع رنگزها (دوپارش)، کاهش قابلیت نفوذ رنگزهای حجیم به درون منافذ گرافن، و رقابت یون‌های OH^- در محیط‌هایی با pH بیشتر برای اشغال مکان‌های فعال سطح توجه نمود (۲۷). از سوی دیگر، در محیط‌هایی با pH برابر ۳ به دلیل پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی سطح گرافن، بار

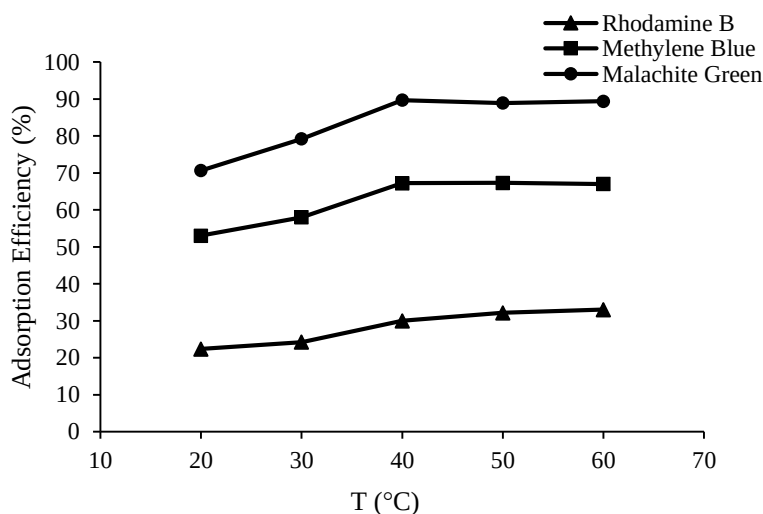
آنها نیز دمای بهینه برای حذف رنگزهای مالا شیت سبز و رودامین B را ۴۰ درجه سانتی گراد به دست آورده‌اند (۱۹، ۳۶). با توجه به نتایج جدول ۱، مقادیر ΔG جذب هر سه رنگزا بر روی جاذب گرافن در تمامی دماها منفی بوده که نشان دهنده فرایند جذب خودبه‌خودی بوده است. همچنین جذب هر سه رنگزا توسط جاذب گرافن فرایندی گرماگیر

است و با افزایش بی‌نظمی ($\Delta S > 0$) همراه بوده است (جدول ۱). در فرایندهای جذب گرماگیر، افزایش دما معمولاً منجر به بهبود ظرفیت جذب می‌شود که این امر ناشی از افزایش تحرک مولکولی و سرعت انتشار ذرات جذب‌شونده است (۲۷، ۳۶، ۳۷).



شکل ۵: (a) اثر pH بر بازده جذب رنگزها توسط نانو جاذب گرافن و (b) اثر pH بر تغییرات پتانسیل زتای نانو جاذب گرافن در pHهای متفاوت.

Figure 5: a) Effect of pH on the efficiency of dye adsorption by graphene nano-adsorbent, and b) Effect of pH on the zeta potential of graphene nano-adsorbent at different pH.



شکل ۶: اثر دما بر بازده جذب رنگزها توسط نانو جاذب گرافن (مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، غلظت رنگزا: ۲۰ ppm، حجم عصاره: ۲۰ میلی لیتر، pH برابر ۴ و زمان تماس: ۳۰ دقیقه).

Figure 6: Effect of temperature on the efficiency of dye adsorption by graphene nano-adsorbent (adsorbent amount: 2 g, dye concentration: 20 ppm, extract volume: 20 ml, pH = 4, and contact time: 30 min).

جدول ۱: نتایج عوامل ترمودینامیکی جذب رنگزاهای ماشیت سبز، رودامین B و متیلن بلو توسط جاذب گرافن.

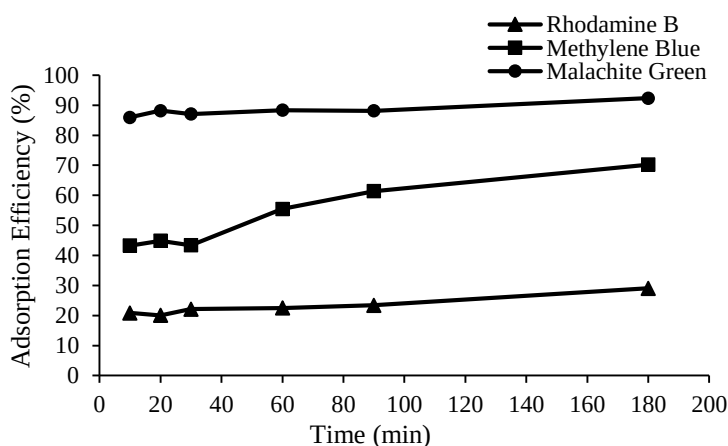
Table 1: Results of thermodynamic parameters of the adsorption of Machete green, Rhodamine B and Methylene blue dyes by graphene adsorbent

$\Delta G(KJ/mol)$						T(K)
Methylene blue		Rhodamine B		Green malachite		
-16.01		-12.10		-17.27		393
-16.46		-12.78		-22.14		303
-17.95		-13.62		-24.44		313
-18.57		-14.68		-25.8		323
-21.28		-15.79		-26.32		333
$\Delta H(KJ/mol)$	20.85	$\Delta H(KJ/mol)$	15	$\Delta H(KJ/mol)$	78.16	
$\Delta S(J/mol)$	125.32	$\Delta S(J/mol)$	92.03	$\Delta S(J/mol)$	361.63	

صرفه‌جویی در زمان، زمان ۹۰ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل مناسب انتخاب و در مراحل بعدی استفاده شد. زمان تعادل ۹۰ دقیقه‌ای در این مطالعه به‌طور قابل‌توجهی کمتر از زمان تعادل گزارش‌شده برای نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی - فریت کبالت (۶ ساعت) است که برای حذف رودامین B از محلول‌های آبی استفاده شده‌اند (۳۹). در مقایسه عملکرد رنگزاهای مالاشریت سبز با بازده جذب بالای ۸۸/۱۵ درصد بهترین عملکرد را داشت، متیلن بلو (۶۱/۳۵ درصد) و در رتبه بعدی قرار گرفت و رودامین B راندمان جذب کمی (۲۳/۴ درصد) را نشان داد. این تفاوت‌ها به ساختار مولکولی رنگزاهای، تمایل آن‌ها به دپارزش، اندازه مولکولی، و همچنین کاهش بار سطحی جاذب در محیط اسیدی مرتبط است (۴۰).

۵-۳- اثر زمان تماس

فرایند جذب رنگزاهای متیلن بلو (MB) و مالاشریت سبز (MG) بر روی جاذب گرافن در شرایط pH اولیه و به‌عنوان تابعی از زمان بررسی شد. آزمایش‌ها با استفاده از ۲ گرم بر لیتر جاذب (معادل ۰/۰۴ گرم در ۲۰ میلی‌لیتر محلول)، غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم محلول ۲۰ میلی‌لیتر و دمای ۳۱۳ درجه کلوین انجام شد. نتایج نشان داد جذب رنگزاهای در دقایق اولیه بسیار سریع بوده و سپس با اشباع تدریجی مکان‌های فعال سطح جاذب، نرخ جذب کاهش یافت (شکل ۷). پس از مدتی، سطح جاذب اشباع شده و توانایی جذب بیشتر را از دست می‌دهد (۳۸). تفاوت بازده جذب بین زمان‌های ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه ناچیز بود که این خود نشانه‌ای از اشباع شدن مکان‌های جذب در زمان‌های طولانی‌تر است. بنابراین، به‌منظور



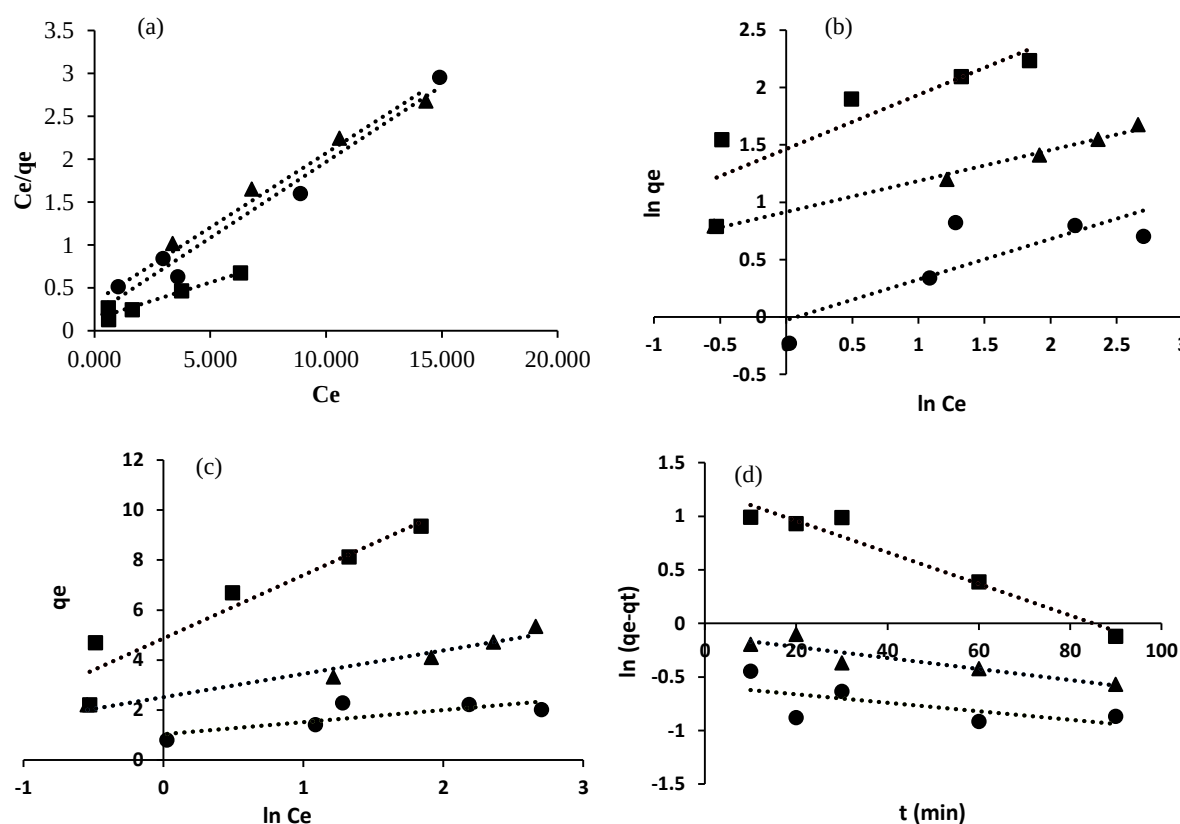
شکل ۷: اثر زمان تماس بر راندمان جذب رنگزاهای توسط نانو جاذب گرافن (مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، غلظت رنگزاهای: ۲۰ ppm، حجم عصاره: ۲۰ میلی‌لیتر، pH برابر ۴ و دمای واکنش ۴۰ درجه سانتی‌گراد).

Figure 7: Effect of contact time on the efficiency of dye adsorption by graphene nano-adsorbent (adsorbent amount: 2 g, dye concentration: 20 ppm, extract volume: 20 ml, pH= 4, and reaction temperature: 40 °C).

است، فرایند جذب به صورت مطلوب انجام می‌شود که با نتایج هارونا و همکارانش مطابقت داشت (۴۲). داده‌های حاصل از ایزوترم رنگزا مالاشیت سبز بهترین برازش را با مدل لانگمویر با ضریب تعیین (R^2) برابر ۰/۹۷ داشت که نشان دهنده جذب یکنواخت و تک‌لایه‌ای با ظرفیت بالا است. این یافته با انرژی جذب بالاتر مالاشیت سبز (نشان داده شده توسط عوامل مدل تمکین) نیز هم راستا است، که با نتایج حامد و همکارانش مطابقت دارد (۴۳). همچنین متیلن بلو نیز رفتار جذب خوبی را با مدل لانگمویر ($R^2=0/94$) نشان داد. به طور کلی، برازش داده‌ها با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهد که جذب رنگزها بر روی جاذب به صورت تک‌لایه و ناهمگن اتفاق افتاده است. بر اساس عوامل محاسبه شده لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب (q_m) رنگزهای مالاشیت، رودامین B و متیلن بلو توسط جاذب به ترتیب برابر ۵/۶۵، ۵/۵۶ و ۷۸/۱۱ mg/g بود که تقریباً نزدیک به مقادیر تجربی (۵/۰۴، ۵/۳۴ و ۹/۳۵ mg/g) به دست آمده است.

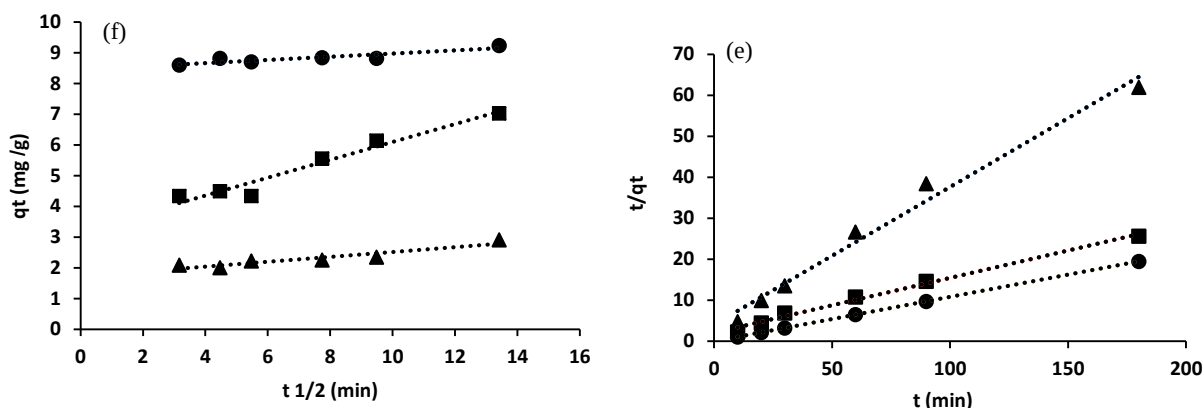
۳-۶- ایزوترم و سینتیک فرایند جذب سطحی

برای بررسی ایزوترم جذب رنگزا توسط جاذب، آزمایش‌ها در مقدار جاذب برابر ۰/۰۴ گرم در حجم ثابت ۲۰ میلی‌لیتر و در غلظت‌های مختلف رنگزا ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۴ و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. آزمایشات سینتیک نیز در زمان‌های ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه‌ای انجام شد. در این مطالعه، مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و مدل‌های سینتیک جذب برای توصیف فرایند جذب سه رنگزا متیلن‌بلو، رودامین B و مالاشیت سبز توسط جاذب گرافن مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۸). نتایج حاصل در جدول ۲ نشان داد که جذب رنگزای رودامین B با تمامی مدل‌ها برازش خوبی را نشان داد ($R^2 < 0/99$)، اما با مدل فروندلیچ بهترین برازش دارد ($R^2 = 0/99$) را نشان داد که بیانگر سطح ناهمگن جاذب و جذب چندلایه می‌باشد. طبق مدل فروندلیچ، اگر $1/n$ بین یک و صفر باشد، فرایند جذب مطلوب است (۴۱). از آنجایی که $1/n$ برای این رنگزا برابر ۰/۲۷



شکل ۸: ایزوترم و سینتیک جذب رنگزهای مالاشیت سبز (●)، رودامین B (▲) و متیلن بلو (■) توسط جاذب گرافن، (a) ایزوترم جذب لانگمویر، (b) ایزوترم جذب فروندلیچ، (c) ایزوترم جذب تمکین، (d) سینتیک جذب شبه مرتبه اول، (e) سینتیک جذب شبه مرتبه دوم و (f) دیفیوژن.

Figure 8: Isotherms and kinetics of the adsorption of Malachite green (●), Rhodamine B (▲) and Methylene blue (■) dyes by graphene adsorbent, a) Langmuir adsorption isotherm, b) Freundlich adsorption isotherm, c) Temkin adsorption isotherm, d) pseudo-first-order adsorption kinetics, e) pseudo-second-order adsorption kinetics, and f) diffusion.



شکل ۸: ادامه.

Figure 8: Continue.

جدول ۲: مدل‌های ایزوترم جذب رنگزها توسط جاذب گرافن.

Table 2: Parameters of isotherm models for dye adsorption by graphene adsorbent.

Models	Parameters	Rhodamine B	Malachite Green	Methylene Blue
Langmuir isotherm	$q_m(\text{mg/g})$	5.56	5.65	11.78
	$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	5.34	5.04	9.35
	$K_L (\text{L/g})$	0.53	28.62	0.62
	R^2	0.98	0.97	0.94
Freundlich isotherm	$K_F ((\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n})$	2.95	0.98	4.32
	$1/n$	0.27	0.35	0.47
	R^2	0.99	0.67	0.75
Tamkin isotherm	$A (\text{L/g})$	14.91	8.16	6.86
	$B (\text{J/mol})$	0.93	0.48	2.53
	R^2	0.94	0.63	0.90

بنابراین سازوکار جذب هر سه رنگزا را می‌توان به بهترین شکل با جذب شیمیایی توصیف کرد. سایر محققان بهترین سازوکار جذب این سه رنگزا توسط جاذب‌های مختلف از جمله گرافن اکسید را مدل شبه مرتبه دوم گزارش کردند (۳۲، ۲۴، ۷). برای مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد آزمایش با سایر پژوهش‌ها جدول ۴ ارائه گردیده است.

بررسی سینتیکی فرایند جذب، اطلاعات مفیدی برای شناسایی شرایط بهینه جذب رنگزا را فراهم می‌آورد. در این مطالعه از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون مولکولی برای ارزیابی فرایند جذب استفاده شد. مطالعات سینتیکی مشخص کرد جذب هر سه برازش خوبی ($R^2 > 0.98$) با مدل شبه مرتبه دوم نشان دادند.

جدول ۳: مدل‌های سینتیکی جذب رنگ‌زاهای توسط جاذب گرافن.

Table 3: Parameters of kinetic models of dye adsorption by graphene adsorbent.

Kinetics Models	Parameters	Rhodamine B	Malachite Green	Methylene Blue
Pseudo-first-order	q_e (mg/g)	0.89	0.56	4.33
	k_1 (1/min)	0.005	0.004	0.03
	R^2	0.82	0.41	0.79
Pseudo-Second -order	q_e (mg/g)	2.98	9.23	7.49
	k_2 (g/mg. min)	0.08	2.17e13	0.06
	R^2	0.98	1	0.99
Diffusion	C (mg/g)	1.72	8.46	3.19
	kin ((mg /g.min ^{1/2}))	0.08	0.05	0.29
	R^2	0.88	0.81	0.95

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف رنگ‌زاهای.

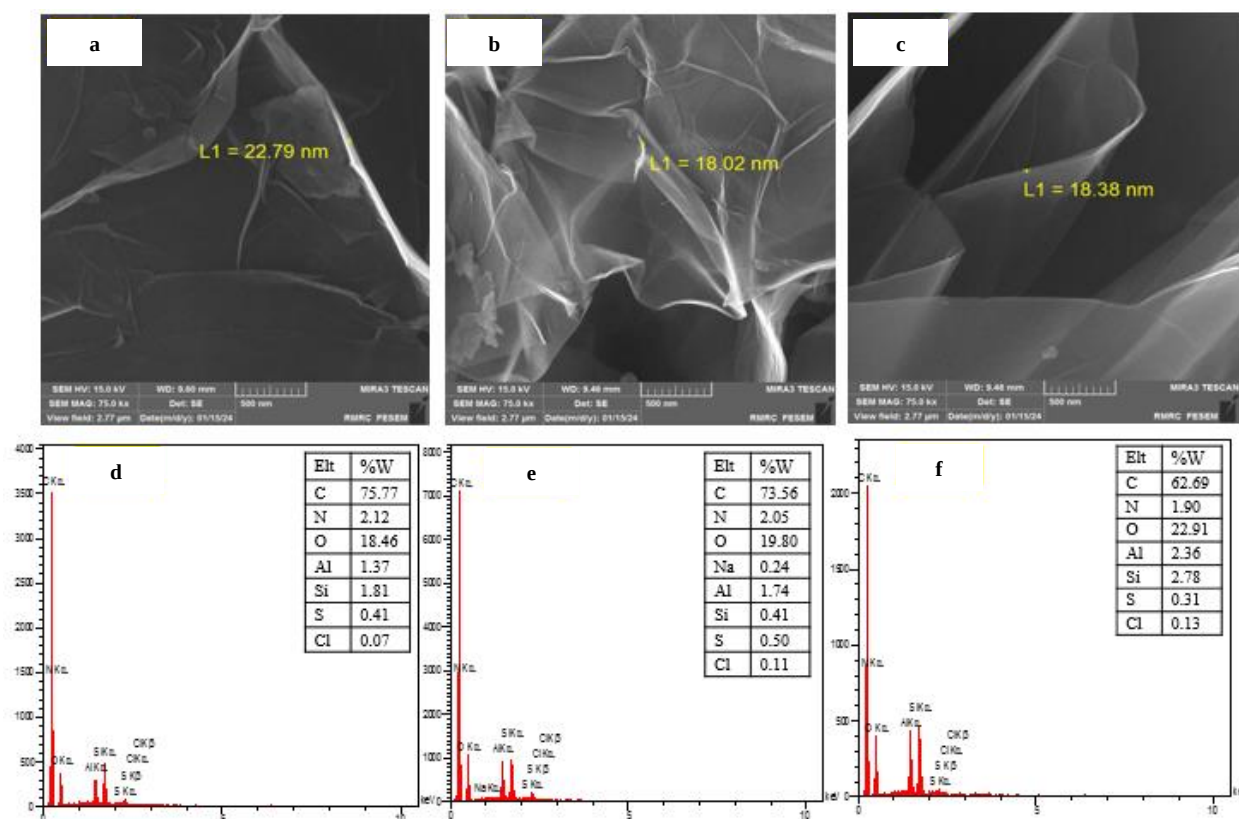
Table 4: Comparison of the adsorption of capacity of different adsorbents in removing dyes.

Dyes	Adsorbent	q_m (mg/g)	Reference
Rhodamine B	Devonian sand	0.35	(44)
	Chalcedonite	2.71	(44)
	Halloysite	4.25	(44)
	Graphene oxide	5.56	This study
	Rice husks	6.5	(45)
Malachite Green	Factory solid waste	10.06	(46)
	Chitosan ionic liquid beads	8.07	(47)
	Graphene oxide	5.65	This study
	Saw dust activated carbon	0.30	(48)
	Natural zeolite	0.25	(49)
	Activated zeolite	0.67	(49)
Methylene Blue	Tamarind fruit shell	1.27	(50)
	zeolite/Fe ₃ O ₄	3.55	(51)
	Graphene oxide	11.78	This study

مالاشیت سبز اندازه متوسط ذرات گرافن تغییر نکرده است. دلیل این تغییرات ممکن است نشانگر جذب سطحی رنگ‌های رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو توسط مکان‌های فعال بر روی سطح نانو ذرات و کلوخه شدن آن‌ها باشد. نتایج آزمون EDS بر روی نانو جاذب گرافن پس از انجام واکنش جذب رنگزا در مرحله همدمای جذب در شکل‌های ۸ آورده شده است. طبق نتایج، عناصری به‌جز اجزای اصلی نانو جاذب در آنالیز مشاهده می‌شوند که مربوط به عناصر سازنده رنگ‌ها هستند. این مشاهدات، جذب سطحی رنگ‌ها را بر روی سطوح نانو جاذب گرافن تایید می‌کند.

۷-۳- نتایج آزمون SEM و EDAX جاذب گرافن بعد از جذب رنگزا

نتایج آزمون SEM بر روی نانو جاذب گرافن بعد از انجام واکنش جذب رنگزا (مرحله همدمای جذب) در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بعد از اعمال واکنش جذب رنگ‌های رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو بر روی نانو جاذب، تغییر چندانی در ساختار و ریخت نانو ذرات ایجاد نشده است، اما متوسط اندازه ذرات تغییر کرده است. به‌عنوان مثال، اندازه متوسط ذرات در گرافن بعد از جذب رنگزا رودامین B و متیلن بلو به ترتیب برابر ۱۸/۳۸ nm و ۲۲/۷۹ nm تغییر داشته است، اما بعد از جذب رنگزا



شکل ۹: نتایج آنالیز (SEM) (a) رنگزا متیلن بلو، (b) رنگزا مالاشیت سبز و (c) رنگزا رودامین B و نتایج EDS (d) متیلن بلو، (e) مالاشیت سبز و (f) رودامین B.

Figure 9: SEM analysis results of a) methylene blue, b) malachite green and c) rhodamine B and EDS results of d) methylene blue, e) malachite green and f) rhodamine B.

۴- نتیجه‌گیری

براساس نتایج حاصل از این پژوهش، نانوصفحات گرافن عملکرد بسیار مطلوبی در حذف رنگ‌های کاتیونی رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو از محلول‌های آبی نشان دادند. بیشترین بازده جذب در شرایط بهینه شامل pH برابر ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار جذب ۲ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه به‌دست آمد. بررسی مدل‌های ایزوترمی نشان داد که جذب رنگ‌ها به‌صورت تک‌لایه‌ای و چندلایه‌ای بسته به نوع رنگزا اتفاق می‌افتد و مدل لانگمویر و فروندلیچ به‌خوبی فرایند جذب را توصیف کردند. همچنین، انطباق مناسب داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم، بر غالب بودن سازوکار شیمیایی در فرایند جذب دلالت داشت. نتایج ترمودینامیکی نیز بیانگر گرماگیر و خودبه‌خودی بودن جذب بودند. به‌طور کلی، این مطالعه نشان می‌دهد که نانوصفحات گرافن به‌دلیل سطح ویژه بالا،

ساختار مناسب و دارا بودن گروه‌های عاملی مؤثر، جاذبی کارآمد، اقتصادی و دوست‌دار محیط‌زیست برای حذف رنگ‌های آلی کاتیونی محسوب می‌شوند و می‌توانند در سامانه‌های تصفیه پساب‌های صنعتی به کار گرفته شوند.

تقدیر و تشکر

این پژوهش در آزمایشگاه پژوهشی شیمی خاک، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر انجام شده است که بدینوسیله مراتب تشکر خود را از همکاران محترم اعلام می‌داریم.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- مراجع

- Naghipour D, Taghavi K, Ashournia M, Jaafari J, Movarrekha RA. A study of Cr (VI) and NH_4^+ adsorption using greensand (glauconite) as a low-cost adsorbent from aqueous solutions. *Water Environ J*. 2020;34(1):45-56. <https://doi.org/10.1111/wej.12440>.
- Naghipour D, Rouhbakhsh E, Jaafari J. Application of the biological reactor with fixed media (IFAS) for removal of organic matter and nutrients in small communities. *Int J Environ Anal Chem*. 2022;102(17):5811-5821. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1803851>.
- Mustafa S, Bhatti HN, Maqbool M, Iqbal M. Microalgae biosorption, bioaccumulation and biodegradation efficiency for the remediation of wastewater and carbon dioxide mitigation: Prospects, challenges and opportunities. *J Water Process Eng*. 2021;41:102009. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102009>.
- Iqbal MA, Akram S, Lal B, et al. Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review. *Environ Res*. 2024;118947. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118947>.
- Li W, Xie Z, Xue S, et al. Studies on the adsorption of dyes, Methylene blue, Safranin T, and Malachite green onto Polystyrene foam. *Sep Purif Technol*. 2021;276:119435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119435>.
- Scaria J, Nidheesh PV, Kumar MS. Synthesis and applications of various bimetallic nanomaterials in water and wastewater treatment. *J Environ Manage*. 2020;259:110011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110011>.
- Yildirim A, Acay H. Methylene blue and malachite green dyes adsorption onto *Russula delica*/bentonite/tripolyphosphate. *Heliyon*. 2025;11(1):e19768. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e19768>.
- Lellis B, Fávaro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol Res Innov*. 2019;3(2):275-90. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.03.001>.
- Vedula SS, Yadav GD. Wastewater treatment containing methylene blue dye as pollutant using adsorption by chitosan lignin membrane: Development of membrane, characteri-
- zation and kinetics of adsorption. *J Indian Chem Soc*. 2022; 99(1):100263. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100263>.
- Gehrke I, Geiser A, Somborn-Schulz A. Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnol Sci Appl*. 2015;8:1-17. <https://doi.org/10.2147/NSA.S50733>.
- Madadrang CJ, Kim HY, Gao G, et al. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012;4(3):1186-93. <https://doi.org/10.1021/am201645g>.
- Zhang X, Qin C, Gong Y, et al. Co-adsorption of an anionic dye in the presence of a cationic dye and a heavy metal ion by graphene oxide and photoreduced graphene oxide. *RSC Adv*. 2019;9(10):5313-5324. <https://doi.org/10.1039/C8RA09438A>.
- Rosli FA, Ahmad H, Jumbri K, et al. Efficient removal of pharmaceuticals from water using graphene nanoplatelets as adsorbent. *R Soc Open Sci*. 2021;8(1):201076. <https://doi.org/10.1098/rsos.201076>.
- Yang J, Shojaei S, Shojaei S. Removal of drug and dye from aqueous solutions by graphene oxide: Adsorption studies and chemometrics methods. *NPJ Clean Water*. 2022;5(1):5. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00154-1>.
- Moradi O, Taghavi S, Sedaghat S. Synthesis and characterization of nanocomposites of biodegradable polymers based on chitin, alginate, Sr, SiO_2 and graphene oxide nanoparticles to remove some colored contaminants. *J Color Sci Technol*. 2022;16(3):185-195. DOR:10.22105/jcst.2022.387160.1251 [Persian].
- Rout DR, Jena HM. Removal of malachite green dye from aqueous solution using reduced graphene oxide as an adsorbent. *Mater Today Proc*. 2021;47:1173-82. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.625>.
- Han H, Wei W, Jiang Z, Lu J, Zhu J, Xie J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*. 2016;509, 539-549. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.056>.
- De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Mater*

- Technol. 2016;9, 10-40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
19. Mary Ealias A, Saravanakumar MP. A critical review on ultrasonic-assisted dye adsorption: Mass transfer, half-life and half-capacity concentration approach with future industrial perspectives. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2019;49(21):1959-2015. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1547622>.
 20. Behzad N, Moradi O, Raeisi H, Hakimi M, Mozafari S. Adsorption thermodynamics, isotherm and kinetics of cationic dyes using different synthesized graphene oxides. *J Stud Color World*. 2023;13(3):313-30. DOR:10.22105/jscw.2023.390169.1326 [Persian].
 21. Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., & Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and mesoporous materials*, 111(1-3), 276-284.
 22. Zhang YL, Chen JB, Lei Y, Zhou Q, Sun SQ, Noda I. Discrimination of different red wine by Fourier-transform infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *J Mol Struct*. 2010;974(1-3):144-50. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.030>
 23. Surekha G, Krishnaiah KV, Ravi N, Suvarna RP. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. In: *J Phys Conf Ser*. 2020 ;1495(1):012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>.
 24. Oluwasina OO, Adelodun AA, Oluwasina OO, Duarte HA, Olusegun SJ. Experimental and computational studies of crystal violet removal from aqueous solution using sulfonated graphene oxide. *Sci Rep*. 2024;14(1):6207. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-46702-9>.
 25. Geng D, Yang S, Zhang Y, Yang J, Liu J, Li R, et al. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Appl Surf Sci*. 2011;257(21):9193-8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.068>.
 26. Kiziltaş H, Tekin T, Tekin D. Synthesis, characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ composite with a core-shell structure and evaluation of its photocatalytic activity. *J Environ Chem Eng*. 2020;8(5):104160. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104160>.
 27. Bankole OM, Oyeneyin OE, Olaseni SE, et al. Kinetics and thermodynamic studies for rhodamine B dye removal onto graphene oxide nanosheets in simulated wastewater. *Am J Appl Chem*. 2019;7(1):10-24. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20190701.12>.
 28. Aragaw TA, Alene AN. A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Emerg Contam*. 2022;8:59-74. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2022.02.001>.
 29. Rashed MN, Arfeen ASAG, El-Dowy FA. Removal of Rhodamine-B dye using chemically modified activated Muscovite: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *J Chem Technol Metall*. 2023;58(1):143-52.
 30. Wang M, Yan R, Shan M, Liu S, Tang H. Fabrication of crown ether-containing copolymer porous membrane and their enhanced adsorption performance for cationic dyes: experimental and DFT investigations. *Chemosphere*. 2024; 352: 141363. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141363>.
 31. Bukackova M, Rusnok P, Marsalek R. Mathematical methods in the calculation of the zeta potential of BSA. *J Solution Chem*. 2018;47, 1942-1952. <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0830-0>
 32. Ederer J, Ecorchard P, Slušná MŠ, Tolasz J, Smržová D, Lupínková S, et al. A study of methylene blue dye interaction and adsorption by monolayer graphene oxide. *Adsorpt Sci Technol*. 2022;2022:7385541. <https://doi.org/10.1155/2022/7385541>.
 33. Manafi Dan M, Hadad Khodaparast MH, Azadmard Damirchi S, Valizadeh H, Tabatabaei Yazdi F. Preparation and some characteristics of nano liposomes containing olive leaf extract. *Iranian J Food Sci Technol*. 2018;14(72):155-63. Available from: <https://sid.ir/paper/72446/en> [In Persian].
 34. He Q, Qi J, Liu X, et al. Carbon-in-silicate nanohybrid constructed by in situ confined conversion of organics in rectorite for complete removal of dye from water. *Nanomater*. 2023;13(19):2627. <https://doi.org/10.3390/nano13192627>.
 35. Zubair Arshad HM, Imran M, Haider A, et al. Dye degradation, antimicrobial activity, and molecular docking analysis of carbon sphere and graphene oxide-doped aluminum oxide. *Front Environ Sci*. 2023;11:1180229. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1180229>.
 36. Kim M, Sharma N, Chung J, Yun K. Activated graphene with fractal structure for the adsorption of malachite green with high removal rate. *Microporous Mesoporous Mater*. 2021;322:111166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111166>.
 37. Khan A, Ju P, Han Z, Ni C. A comprehensive review on adsorptive removal of azo dyes using functional materials. *Aqua*. 2024;73(2):266-85. <https://doi.org/10.2166/aqua.2024.123>
 38. Mthombo P. The preparation and catalytic activity of iron oxide silica nanofibers for the fenton degradation of methylene blue [master's thesis]. Vaal University of Technology (South Africa); 2020.
 39. Oyetade OA, Nyamori VO, Martincigh BS, Jonnalagadda SB. Effectiveness of carbon nanotube-cobalt ferrite nanocomposites for the adsorption of rhodamine B from aqueous solutions. *RSC Adv*. 2015;5(29):22724-39. <https://doi.org/10.1039/C4RA15111A>.
 40. Chen M, Kumrić KR, Thacker C, Prodanović R, Bolognesi G & Vladislavljević GT. Selective Adsorption of Ionic Species Using Macroporous Monodispersed Polyethylene Glycol Diacrylate/Acrylic Acid Microgels with Tunable Negative Charge. *Gels*. 2023;9(11): 849. <https://doi.org/10.3390/gels9110849>.
 41. Ghaedi M, ed. *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. 1st ed. Academic Press; 2021.
 42. Haruna MS, Scholartica CE, Tijani JO, Mustapha S, Oladapo BH, Abdulkareem, AS, Et Al (2024). Adsorptive removal of rhodamine b dye from aqueous solutions using carbon, nanotubes-iron tungstate nanocomposites: A box-behnken design study. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2024;37: 101101. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101101>.
 43. Hameed SA, Abdel-Fadeel MA, Al-Saidi HM, Salam MA. Simultaneous removal of the toxic tungsten ions and rhodamine B dye by graphene nanosheets from model and real water. *Desal Water Treat*. 2020;188:266-76. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25402>.
 44. Kuśmierk K, Fronczyk J, Świątkowski A. Adsorptive removal of rhodamine B dye from aqueous solutions using mineral materials as low-cost adsorbents. *Water Air Soil Pollut*. 2023;234(8):531. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06511-5>.
 45. Muinde VM, Onyari JM, Wamalwa BM, Wabomba J.

- Adsorption of malachite green from aqueous solutions onto rice husks: kinetic and equilibrium studies. *J Environ Prot.* 2017;8(3):215-230. <https://doi.org/10.4236/jep.2017.83017>.
46. Savcı S, Dönmez S, Mazmancı MA. Performance and mechanisms of malachite green dye adsorption using industrial solid waste as adsorbent. *Environ Eng Manag J.* 2023;22(1):97-104. <https://doi.org/10.30638/eemj.2023.009>.
47. Naseeruteen F, Hamid NSA, Suah FBM, Ngah WSW, Mehamod FS. Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *Int J Biol Macromol.* 2018;107:1270-1277. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.111>.
48. Jock AA, Joel AS, Olubajo OO, Zang CU, Ayuba MS, Wakili PT. Development of activated carbon from sawdust by pyrolysis and methylene blue adsorption. *Int J Chem React Eng.* 2021;19(5):473-481. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0239>.
49. Neolaka YAB, Kalla EBS, Malelak GA, Rukman NK, Supriyanto G, Puspaningsih NNT. Adsorption of methylene blue using acid activated green color natural zeolite from Ende-Flores, Indonesia. *Rasayan J Chem.* 2018;11(2):494-504. <https://doi.org/10.7324/RJC.2018.1121994>.
50. Saha P. Assessment on the removal of methylene blue dye using tamarind fruit shell as biosorbent. *Water Air Soil Pollut.* 2010;213(1-4):287-299. doi:10.1007/s11270-010-0384-2.
51. Wahyuni ET, Rendo D, Suherman S. Removal of methylene blue dye in water by using recoverable natural zeolite/Fe₃O₄ adsorbent. *Global NEST J.* 2021;23(1):119-126. <https://doi.org/10.30955/gnj.003249>.

How to cite this article:

Mahdavi Sh, Yousefi S, Norouzi Galdareh F, Toranjian A. Evaluation of the efficiency of graphene nano- sheets in the removal of organic dyes from aqueous solutions. *J Color Sci Tech.* 2025;19(1):49-65. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167552.1259> [In Persian]