

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: ارزیابی کارایی نانو ورقه‌های گرافن در حذف رنگ‌های آلی از محلول‌های آبی

نویسندگان: شهریار مهدوی^{*}، صادق یوسفی، فیروزه نوروزی گلدیره، دکتر امین ترنجیان

JCST-2505-1259

شماره مقاله:

۱۴۰۴-۰۲-۳۰

تاریخ دریافت:

۱۴۰۴-۰۴-۱۷

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۴-۰۵-۰۷

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

Accepted Manuscript

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

Authors: Shahriar Mahdavi, Sadegh Yousefi, Firouzeh Norouzi Galdareh, Amin Toranjian⁴

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 20-05-2025

Revises date: 08-07-2025

Accepted date: 29-07-2025

Please cite this article as:

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): JCST-2505-1259.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



ارزیابی کارایی نانو ورقه‌های گرافن در حذف رنگ‌های آلی از محلول‌های آبی

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

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

ایمیل: sh.mahdavi@malayeru.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

۳- دانشجوی پسادکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

۴- استادیار منابع آب، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

چکیده

این پژوهش با هدف ارزیابی کارایی نانو صفحات گرافن در حذف رنگ‌های کاتیونی رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو از محلول‌های آبی انجام شد. آزمایش‌ها با بررسی اثر پارامترهایی 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. راندمان جذب مالاشیت سبز در شرایط بهینه (pH = 4، دما ۴۰ °C، جاذب ۲ گرم بر لیتر، زمان ۹۰ دقیقه) برابر ۸۸٫۱۵٪ و بالاتر از دو رنگ‌زا 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. بر اساس مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) برای رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو به ترتیب ۵٫۵۶، ۵٫۶۵ و ۱۱٫۷۸ 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. پارامترهای ترمودینامیکی نیز گرماگیر و خودبه‌خودی بودن فرایند جذب را تأیید کردند. نتایج نشان می‌دهد که نانو صفحات گرافن جاذبی کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف رنگ‌های کاتیونی از فاضلاب صنعتی هستند.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، رودامین B، مالاشیت سبز، متیلن بلو، نانو صفحات گرافن

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

Shahriar Mahdavi*, Sadegh Yousefi, Firouzeh Norouzi Galdareh, Amin Toranjian⁴

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.

Keywords: Surface adsorption, Rhodamine, Malachite green, Methylene blue, Graphene nano-sheets

۱- مقدمه

آب به عنوان اساسی‌ترین نیاز بشر، از اهمیت اقتصادی، اجتماعی، سیاسی و زیست‌محیطی برخوردار است (۱). رشد جمعیت، توسعه

مقاله پذیرفته شده

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 رنگ‌ها به محیط‌های آبی شده‌اند (۲-۳). طبق گزارش یونسکو در سال ۲۰۲۳، حدود ۲ میلیارد نفر (۲۶٪ 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 رنگ‌هایی باشند که وارد رودخانه‌ها و جریان‌های طبیعی می‌شوند (۵). در این میان، پسماندهای رنگ‌ها از بین آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین، سموم جلبکی، آفت‌کش‌ها، میکروارگانیسم‌ها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین آلاینده‌ها شناخته می‌شوند (۶). رنگ‌های سنتزی بر اساس بار یونی خود به سه دسته آنیونی، کاتیونی و غیر یونی تقسیم می‌شوند. رنگ‌های سنتزی متیلن بلو (MB)، رودامین B (RhB) و مالاشیت سبز (MG) از نوع رنگ‌های کاتیونی هستند و به طور گسترده در صنایع نساجی، پنبه، ابریشم، کاغذ، پشم و چرم استفاده می‌شوند (۷). همچنین، مالاشیت سبز به عنوان قارچ‌کش و داروی ضد پروتوزوا در صنعت آبی پروری و رودامین B در زمینه تصویربرداری مولکولی و رنگ‌های لیزری کاربرد دارند (۸، ۷). با وجود کاربردهای گسترده، رنگ‌ها به دلیل پایداری و تجزیه ناپذیری، دارای اثرات زیان‌باری مانند سرطان‌زایی، جهش ژنتیکی و سمیت برای انسان و محیط‌زیست هستند. از این‌رو، نیاز فوری به روشی پایدار، ساده و مقرون به صرفه برای حذف آن‌ها احساس می‌شود.

در میان روش‌های مختلف حذف رنگ‌ها و ترکیبات آلی از آب‌های آلوده، فرآیندهای جذب سطحی به عنوان روشی مؤثر، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه فاضلاب‌های رنگ‌ها معرفی شده‌اند (۹). استفاده از مواد خام و ترکیبات سنتزی متنوع در فرآیند جذب، علاقه‌مندی به علم مواد را به ویژه در زمینه تصفیه آب تقویت کرده است. در این میان، نانو مواد به دلیل سطح ویژه بالا و توانایی بالای خود در جداسازی آلاینده‌ها، نقش فزاینده‌ای در حذف رنگ‌ها و یون‌های فلزی ایفا می‌کنند (۱۰). در حال حاضر، نانو مواد 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 (promising) برای کاربرد در سیستم‌های تصفیه فاضلاب مطرح هستند (۱۱).

گرافن و مشتقات آن، به دلیل سطح ویژه بسیار بالا و دارا بودن گروه‌های عاملی متعدد، جاذب‌هایی بسیار مؤثر محسوب می‌شوند (۱۲). مطالعات متعددی به بررسی حذف رنگ‌ها با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها و نانو مواد گرافنی پرداخته‌اند. Rosli و همکاران (۲۰۲۱) در مطالعات خود نشان دادند که نانو صفحات گرافن (GNPs) در جذب داروهای آلاینده مانند سولفامتوکسازول و استامینوفن عملکرد

مقاله پذیرفته شده

بسیار بالایی (۹۹ درصد) داشته‌اند (۱۳). در مطالعه‌ای دیگر، طراحی آماری CCD برای حذف رودامین B و انروفلوکساسین توسط گرافن اکسید انجام شد و راندمان جذب ۹۲٫۵ درصد در شرایط بهینه برای هر دو رنگزا حاصل شد (۱۴). در پژوهشی دیگر، حذف متیلن بلو توسط نانوکامپوزیتی متشکل از کیتین، آلژینات، گرافن اکسید GO، نانوذرات SiO₂ و استرانسیم انجام شد و نتایج نشان داد که این نانو کامپوزیت توانست متیلن بلو را با راندمان ۹۸٫۵ درصد حذف کند (۱۵). در مطالعه‌ای گزارش شد که اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) توان جذب بسیار بالایی با راندمان جذب ۹۶٫۳ درصد برای مالاشیت سبز نشان داد (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 نانوصفات 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 سیستم‌های واقعی تصفیه، ضروری است. بنابراین هدف این تحقیق، ارزیابی عملکرد نانو صفحات گرافن در حذف سه رنگزا کاتیونی پرکاربرد صنعتی متیلن بلو، رودامین B و مالاشیت سبز از محلول‌های آبی است. این ارزیابی با تمرکز بر پارامترهای سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی و تحت شرایط کنترل شده انجام می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش، رنگزهای رودامین B، متیلن بلو و مالاشیت سبز (ساخت شرکت سانگ‌چون، کره) به عنوان آلاینده‌های مدل و گرافن با خلوص بالا (تولید شرکت نبوند، چین) به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفتند. برای تنظیم pH محلول‌ها، از محلول‌های ۰٫۱ مولار اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم ۳۷٪ (Merck Millipore، آلمان) استفاده شد. اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر مدل PM12 انجام شد. غلظت رنگزها به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Analytik Jena 205) اندازه‌گیری گردید. برای حفظ دمای یکنواخت و اختلاط مناسب در طول فرآیندهای جذب، از شیکر انکوباتور (مدل GFL 30303) استفاده شد. جداسازی ذرات جامد معلق از محلول‌ها با استفاده از سانتریفیوژ (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 آنالیز BET (مدل BELSORP Mini II Microtrac - ژاپن) صورت گرفت. برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه (Thermo Avatar، آمریکا) استفاده شد. همچنین، جهت بررسی ویژگی‌های بلورین 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

مقاله پذیرفته شده

پتانسیل زتا (Matrix particle – مدل استیپنو آمریکا) استفاده شد.

۲-۲- ارزیابی عملکرد جاذب در حذف رنگزا

آزمایش‌های جذب در سیستم 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 کنترل شده و در بازه‌های زمانی معین نگهداری شدند. پس از پایان زمان تماس، جداسازی جاذب از محلول با استفاده از سانتریفیوژ انجام شد و غلظت نهایی رنگزا با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج‌های اختصاصی 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 پارامتر، پارامتر بهینه به عنوان مقدار ثابت برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد. ظرفیت جذب جاذب و راندمان 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.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\% \text{ راندمان} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این روابط C_0 غلظت اولیه رنگزا در محلول و C_e غلظت نهایی آن در محلول بعد از تماس با جاذب (mg/l)، W وزن جاذب (g)، V حجم محلول (Lit) و q_e ظرفیت جذب (mg/g) می‌باشد 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 رنگزاها، مقادیر مختلفی از جاذب در محدوده ۱ تا ۵ گرم بر لیتر (معادل ۰٫۰۲ تا ۰٫۱ گرم در ۲۰ میلی لیتر محلول رنگ) 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 سانتریفیوژ (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 سانتریفیوژ (۵۰۰۰ rpm) جداسازی و غلظت باقی‌مانده رنگزاها با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

مقاله پذیرفته شده

۲-۳- تأثیر دما بر فرآیند 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 آنکوباتور انجام شد. پس از پایان واکنش، غلظت رنگزا با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید و دمایی که بیشترین جذب را نشان داد، به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. همچنین، پارامترهای ترمودینامیکی شامل (ΔH^0) ، آنتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) برای هر سه رنگزا در دمای بهینه محاسبه شدند تا ماهیت فرآیند جذب از نظر خودبه‌خودی بودن و تغییرات انرژی مشخص شود.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{رابطه ۳}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{رابطه ۴}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{رابطه ۵}$$

K_d نشان دهنده ضریب توزیع ماده جاذب و C_e نشان دهنده غلظت تعادل در محلول (mg/g) و q_e نشان دهنده ظرفیت جذب (mg/L) می‌باشد. R نشان دهنده ثابت گاز (8.314 J/mol. K) و T دما (K) است. مقادیر منفی ΔG^0 در دماهای مختلف نشانه‌ای از فرآیند 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 فرآیند جذب گرماگیر و ΔH^0 منفی یک فرآیند جذب گرمازا را نشان می‌دهد (۲۰).

۲-۲-۴- 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 آنکوباتور مخلوط و سپس با سانتریفیوژ (۵۰۰۰ rpm) جداسازی شدند. غلظت رنگزا باقی‌مانده با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد و زمان تماس با بیشترین میزان جذب، به عنوان زمان بهینه تعیین گردید.

۲-۲-۵- ایزوترم و سینتیک جذب

ایزوترم جذب در محدوده غلظت اولیه ۵-۲۵ پی‌پی‌ام (ppm) رنگزا (تنظیم شده بر روی pH و مقدار جاذب معین) و زمان مشخص انجام شد. سینتیک جذب با محلول ۲۰ ppm رنگزا در محدوده زمانی ۱۰-۱۸۰ دقیقه انجام شد. برای تعیین کمیت و بررسی رابطه بین رنگزاها 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 رنگزاها توسط جاذب گرافن، داده‌های سینتیکی با معادلات سینتیک شبه مرتبه اول (رابطه ۹)، سینتیک شبه مرتبه دوم (رابطه ۱۰) و دیفیوژن (رابطه ۱۱) برازش داده شدند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{رابطه ۶}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{رابطه ۷}$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{رابطه ۸}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{رابطه ۹})$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$qt = K_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

که در آن q_e : نشان دهنده جذب تعادلی (mg/g)، C_e : غلظت تعادل جذب (mg/L)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر (mg/g)، K_L : ثابت لانگمویر (نشان دهنده میل جذبی و جاذب) (L/mg)، K_F : ثابت فروندلیچ (ظرفیت جذب) (L/mg) $^{1/n}$ ، n : ثابت فروندلیچ (مرتبه یا شدت جذب)، b : ثابت ایزوترم تمکین (مربوط به گرمای جذب) (J/mol)، A : ثابت تمکین اتصال تعادل ایزوترم (L/g) می باشد. q_t : نشان دهنده 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.min)، K_{id} : ثابت سرعت جذب (mg/g.min^{1/2}) را در معادلات نشان می دهند. C (mg/g) ثابتی است که به ضخامت لایه ای مرزی ربط دارد (۲۱).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات ساختاری جاذب

برای شناسایی گروه های عاملی موجود بر سطح جاذب گرافن، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) در بازه 400 تا 4000 سانتی متر معکوس انجام شد (شکل ۱). در این طیف، پیک مشاهده شده در ناحیه 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH-) ناشی از مولکول های آب جذب شده بر سطح جاذب است. باند مشخصه در 2920 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H در گروه های اتری اختصاص دارد. جذب مشاهده شده در 1632 cm^{-1} نشان دهنده حضور گروه عاملی کربونیل (C=O) از نوع کتون بوده و باندهای واقع در محدوده 1052 تا 1385 cm^{-1} نیز به ارتعاشات مربوط به پیوند C-O نسبت داده می شود (۲۲). همچنین، باندهای موجود در ناحیه 469 تا 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوندهای C-H در ساختارهای اتری هستند. نتایج به دست آمده با یافته های گزارش شده توسط سوریخا و همکاران (۲۰۲۰) تطابق دارد و بیانگر حضور ترکیبات اکسیژن دار متنوع بر سطح گرافن می باشد (۲۳).

تصاویر SEM مربوط به جاذب گرافن در بزرگنمایی های مختلف در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس این تصاویر، ضخامت ذرات گرافن حدود 18.02 نانومتر اندازه گیری شد که تأییدی بر ساختار نانومتری آن هاست. اندازه کوچک و ابعاد نانویی این ذرات نشان دهنده مساحت سطح ویژه بالا و ظرفیت مطلوب آن ها برای جذب رنگزا از محلول های آبی است. این ویژگی ها با نتایج گزارش شده توسط Oluwasina و همکاران (۲۰۲۴) مطابقت دارد (۲۴). تصویر حاصل از آنالیز EDX مربوط به جاذب گرافن در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است. حضور پیک با شدت بالا مربوط به عنصر کربن، بیانگر خلوص بالای نمونه گرافن مورد استفاده است. نتایج کمی ارائه شده

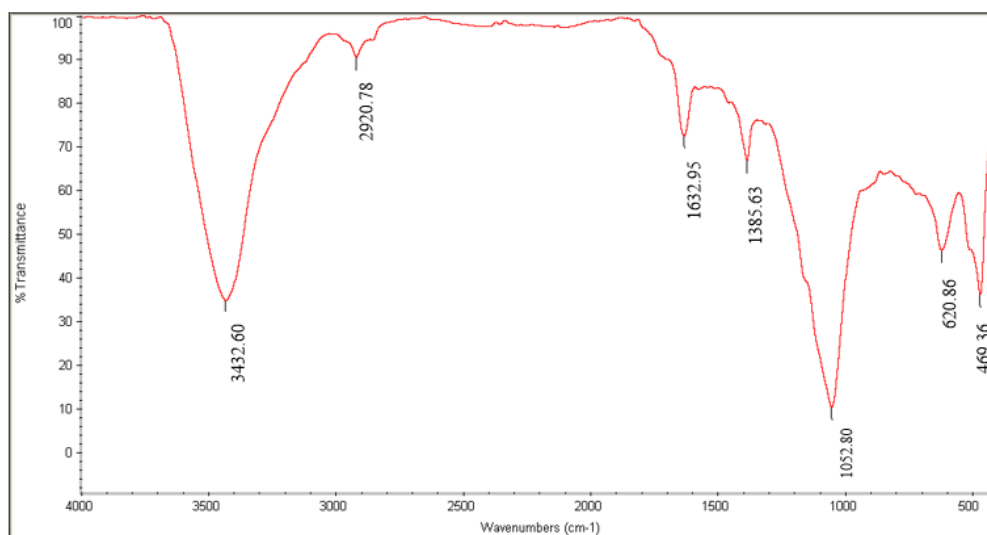
مقاله پذیرفته شده

در جدول نیز نشان می‌دهد که عناصر کربن، اکسیژن، آلومینیوم، سیلیسیم و گوگرد به ترتیب با درصد‌های وزنی ۱۶,۷۲، ۷۹,۳۴، ۱,۲۷، ۱,۶۲ و ۱,۰۶ درصد در ساختار جاذب شناسایی شده‌اند. در این میان، عناصر کربن و اکسیژن بیشترین سهم وزنی را به خود اختصاص داده‌اند.

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه جاذب گرافن را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، یک پیک تیز و بر جسته 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):

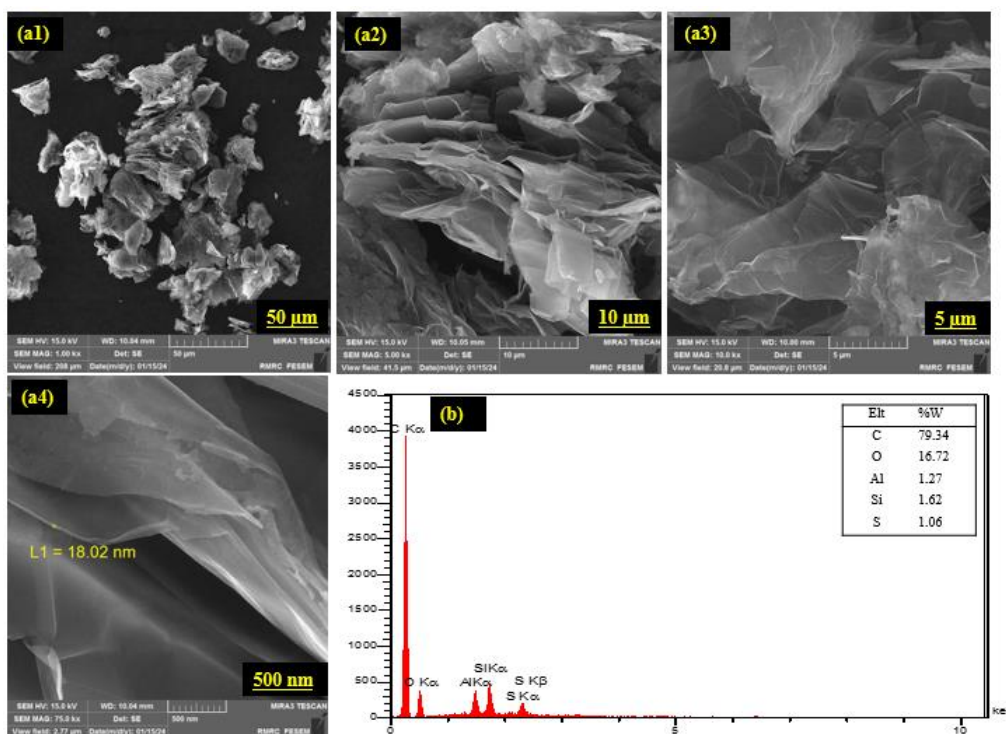
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

که در آن D ، λ ، β و θ به ترتیب اندازه متوسط نانو بلورک، 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.

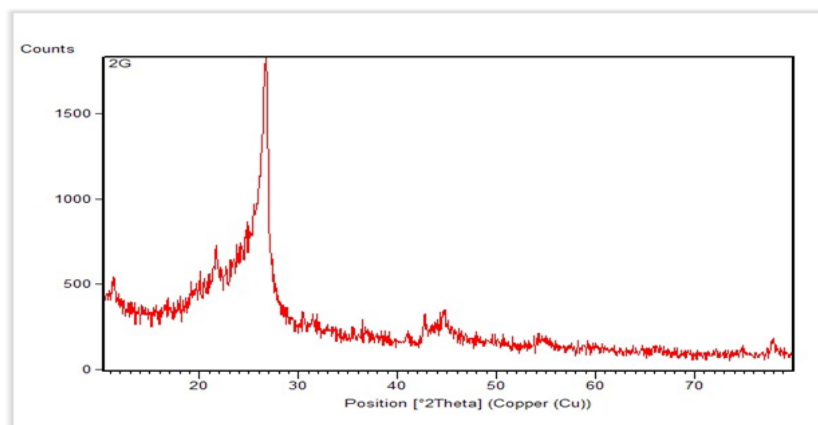


شکل ۱. نتایج آنالیز FTIR جاذب گرافن

Figure 1. Results of FTIR analysis of graphene adsorbent.



شکل ۲. (a1-4) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جاذب گرافن در بزرگنمایی‌های مختلف و (b) نتایج طیف EDX. Figure 2. a1-4) Scanning electron microscope (SEM) images of the graphene adsorbent at different magnifications and b) EDX spectrum results.



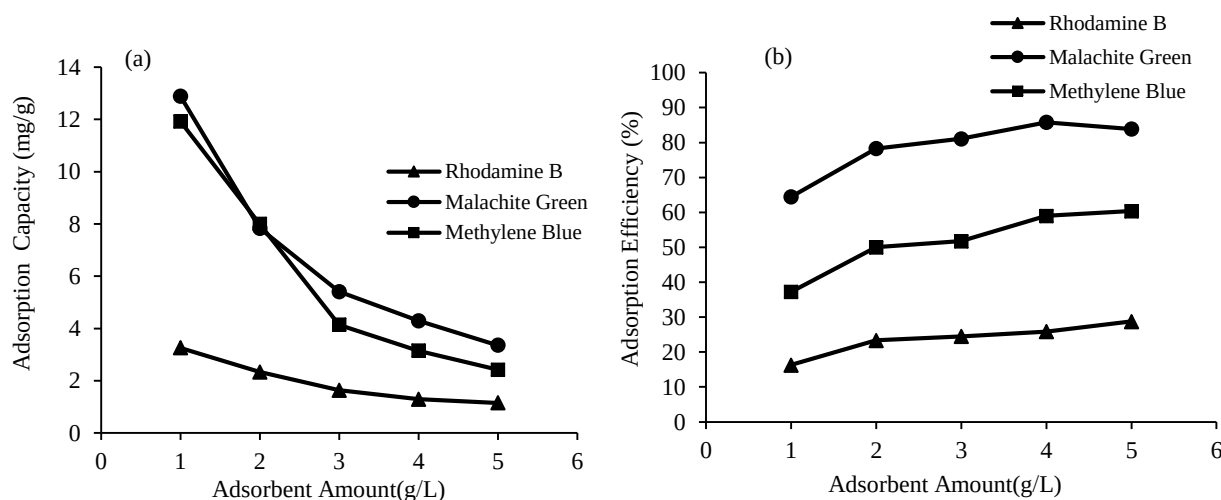
شکل ۳. آنالیز XRD جاذب گرافن.

Figure 3. XRD analysis of graphene adsorbent.

۳-۲- بررسی اثر مقدار جاذب

در این مرحله، به منظور بررسی مقدار بهینه جاذب گرافن در حذف رنگزهای رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو، محلولی با غلظت ثابت از رنگزها (۲۰ ppm)، با مقادیر مختلفی از جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج، کاهش تدریجی در مقدار جذب رنگزهای 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 دوز

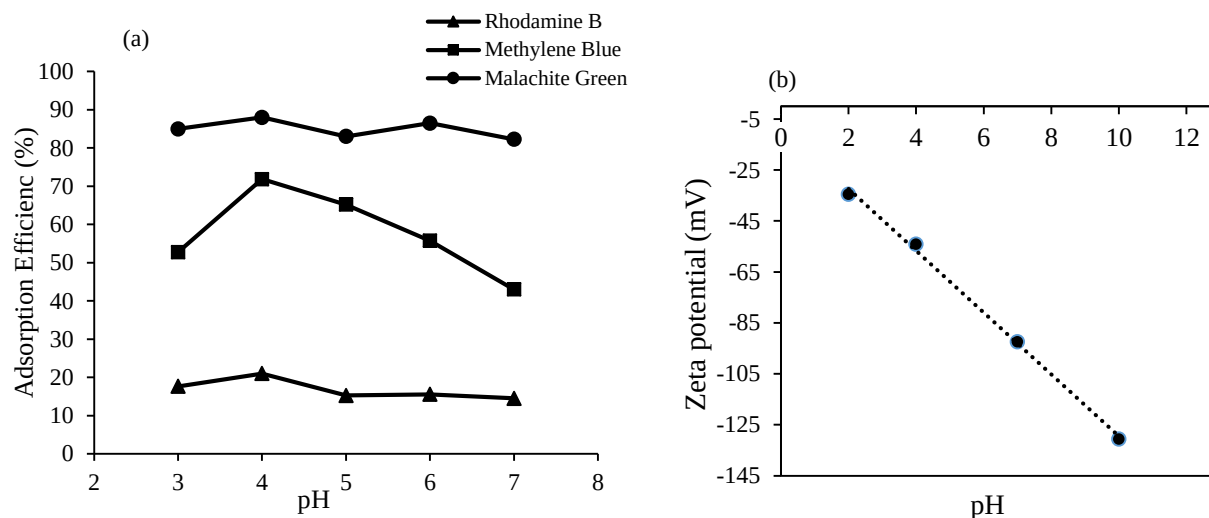
جاذب از ۱ تا ۵ g/l نشان دادند (شکل ۴ الف). با افزایش مقدار جاذب، رنگزاهای موجود بین تعداد زیادی سایت پخش می‌شوند و به ازای هر گرم جاذب، مقدار رنگزای جذب شده کم‌تر می‌شود. این کاهش ممکن است ناشی از هم‌پوشانی یا تجمع مولکول‌های رنگزا به دلیل افزایش مقدار جاذب باشد که می‌تواند منجر به کاهش سایت‌های فعال 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). بیشترین مقدار رنگزاهای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در پایین‌ترین مقدار دوز جاذب مشاهده شد (شکل ۴ الف). درصد حذف رنگزاها روند مستقیمی با مقدار دوز جاذب نشان دادند، همان‌طور که در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است، با افزایش مقدار دوز جاذب، سطح کل و تعداد سایت‌های جذب در دسترس افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف رنگزاها 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 فرآیند جذب شرکت نکرده‌اند. از آنجایی که در بازه ۲ تا ۵ g/l، تغییر قابل توجهی در راندمان جذب مشاهده نشد، بنابراین مقدار ۲ g/l به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. این انتخاب علاوه بر کارایی مناسب، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه بوده و با نتایج گزارش شده توسط رشید و همکاران مطابقت داشت (۲۹).



شکل ۴. (a) ظرفیت جذب و (b) راندمان جذب بر سه رنگزا رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن‌بلو (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت رنگزا: ۲۰ ppm، حجم عصاره: ۲۰ میلی لیتر، 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, 30 min).

pH محلول می‌تواند بر پروتونه شدن سایت‌های 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 ۵، الف). این ویژگی به دلیل دپروتونه شدن گروه‌های اکسیژنی موجود در ساختار گرافن در تمامی محدوده pH است (۳۲). همچنین، کاهش پتانسیل زتا با افزایش pH ناشی از تغییرات بار سطحی ذرات و رفتار یون‌ها در محیط آبی می‌باشد (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 ۵، ب)، مشاهده می‌شود که راندمان 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 راندمان 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 راندمان جذب نیز گردید. این تناقض ظاهری را می‌توان با در نظر گرفتن عواملی نظیر احتمال تجمع رنگزها (دیمریزاسیون) کاهش قابلیت نفوذ رنگزهای حجیم به درون منافذ گرافن، و رقابت یون‌های OH^- در محیط‌هایی با pH بیشتر برای اشغال سایت‌های فعال سطح توجیه نمود (۲۷). از سوی دیگر، در محیط‌هایی با pH برابر ۳ به دلیل پروتوناسیون گروه‌های عاملی سطح گرافن، بار مثبت نسبی بر سطح غالب شده و موجب دفع رنگزهای کاتیونی می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط He و همکاران (۲۰۲۳) با استفاده از نانوهیبرید کربن انجام شد، نتایج مشابهی در زمینه تأثیر pH بر جذب رنگزا متیلن بلو به دست آمد (۳۴).

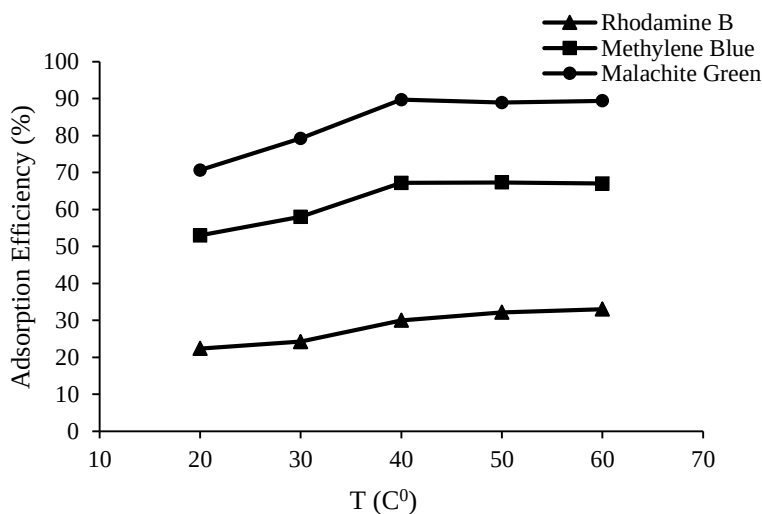


شکل ۵. (a) اثر pH بر راندمان جذب رنگزها توسط نانو جاذب گرافن، (b) اثر pH بر تغییرات پتانسیا زتای نانو جاذب گرافن در pH های متفاوت
 Figure 5. a) Effect of pH of dye adsorption by graphene nano adsorbent at different pH-nano and b) Effect of pH on the zeta potential of graphene adsorbent

۳-۴- 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 می گیرد که بر مکانیسم های برهمکنش و ظرفیت جذب تأثیر می گذارد (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 سانتی گراد و در شرایط بهینه دیگر، ارائه شده است. با افزایش دما، راندمان جذب هر سه رنگزا به طور کلی روند افزایشی داشت. اما دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه برای فرآیند جذب هر سه رنگزا شناسایی شد. در این دما، راندمان 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 می دهند که افزایش دما موجب بهبود جذب می شود که احتمالاً به دلیل افزایش انرژی جنبشی مولکول های رنگزا و فعال شدن سایت های جذب روی سطح جاذب است (۲۷). این نتایج با تحقیقات انجام شده توسط ماری و همکاران (۲۰۱۹)، کیم و همکاران (۲۰۲۱) مطابقت دارد، زیرا آن ها نیز دمای بهینه برای حذف رنگزهای مالاشیت سبز و رودامین B را ۴۰ درجه سانتی گراد به دست آورده اند (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 فرآیند جذب خودبه خودی بوده است. همچنین جذب هر سه رنگزا توسط جاذب گرافن فرایندی گرماگیر ($\Delta H > 0$) است و با افزایش بی نظمی ($\Delta S > 0$) همراه بوده است (جدول ۱). در فرآیندهای جذب گرماگیر، افزایش دما معمولاً منجر به بهبود

ظرفیت جذب می شود که این امر ناشی از افزایش تحرک مولکولی و سرعت انتشار ذرات جذب شونده است (۳۷). این نتایج با نتایج سایر محققان مطابقت داشت (۲۷،۳۶).



شکل ۶. اثر دما بر راندمان جذب رنگزها توسط نانو جاذب گرافن (مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، غلظت رنگزا: ۲۰ ppm، حجم عصاره: ۲۰ میلی لیتر، pH برابر ۴، 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, contact time: 30 min).

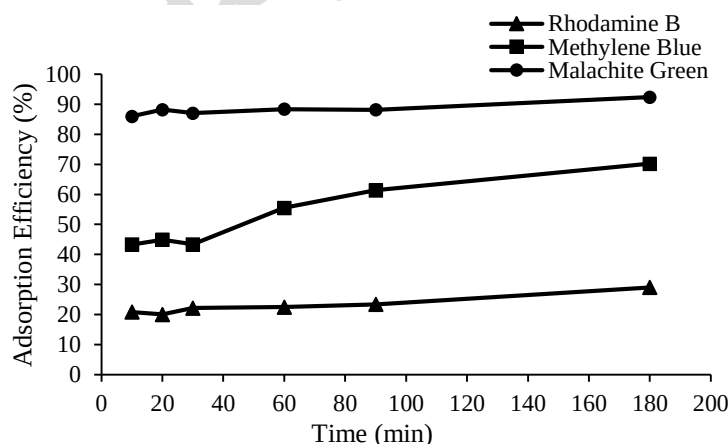
جدول ۱. نتایج پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزهای ماشیت سبز، رودامین B و متیلن بلو توسط جاذب گرافن.

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

side eyes by graphene adsorbent						T(K)
ΔG(KJ /mol)						
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
ΔH (KJ/ mol)	20.85	ΔH (Kj.J/ mol)	15	ΔH (KJ /mol)	78.16	
ΔS (J/mol)	125.32	ΔS (J/mol)	92.03	ΔS (J/mol)	361.63	

۳-۵- اثر زمان تماس

فرآیند جذب رنگزهای متیلن بلو (MB) و مالاشیت سبز (MG) بر روی جاذب گرافن در شرایط pH اولیه و به عنوان تابعی از زمان بررسی شد. آزمایش‌ها با استفاده از ۲ گرم بر لیتر جاذب (معادل ۰,۰۴ گرم در ۲۰ میلی لیتر محلول)، غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۲۰ میلی لیتر و دمای ۳۱۳ کلوین انجام شد. نتایج نشان داد جذب رنگزها در دقایق اولیه بسیار سریع بوده و سپس با اشباع تدریجی سایت‌های 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 راندمان جذب بین زمان‌های ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه ناچیز بود که این خود نشانه‌ای از اشباع شدن سایت‌های جذب در زمان‌های طولانی‌تر است. بنابراین، به منظور صرفه جویی در زمان، زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل مناسب انتخاب و در مراحل بعدی استفاده شد. زمان تعادل ۹۰ دقیقه‌ای در این مطالعه به طور قابل توجهی کمتر از زمان تعادل گزارش شده برای نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی-فریت کبالت (۶ ساعت) است که برای حذف رودامین B بی از محلول‌های آبی استفاده شده‌اند (۳۹). در مقایسه عملکرد رنگزها، مالاشیت سبز با راندمان جذب بالای ۸۸,۱۵ درصد بهترین عملکرد را داشت، متیلن بلو (۶۱,۳۵ درصد) و در رتبه بعدی قرار گرفت و رودامین B بی راندمان جذب کمی (۲۳,۴ درصد) را نشان داد. این تفاوت‌ها به ساختار مولکولی رنگزها، تمایل آن‌ها به دیمریزاسیون، اندازه مولکولی، و همچنین کاهش بار سطحی جاذب در محیط اسیدی مرتبط است (۴۰).



شکل ۷. اثر زمان تماس بر راندمان جذب رنگزها توسط نانو جاذب گرافن (مقدار جاذب: ۲ گرم بر لیتر، غلظت رنگزا: ۲۰ ppm، حجم عصاره:

۲۰ میلی لیتر، pH برابر ۴، دمای واکنش ۴۰ درجه سانتی گراد).

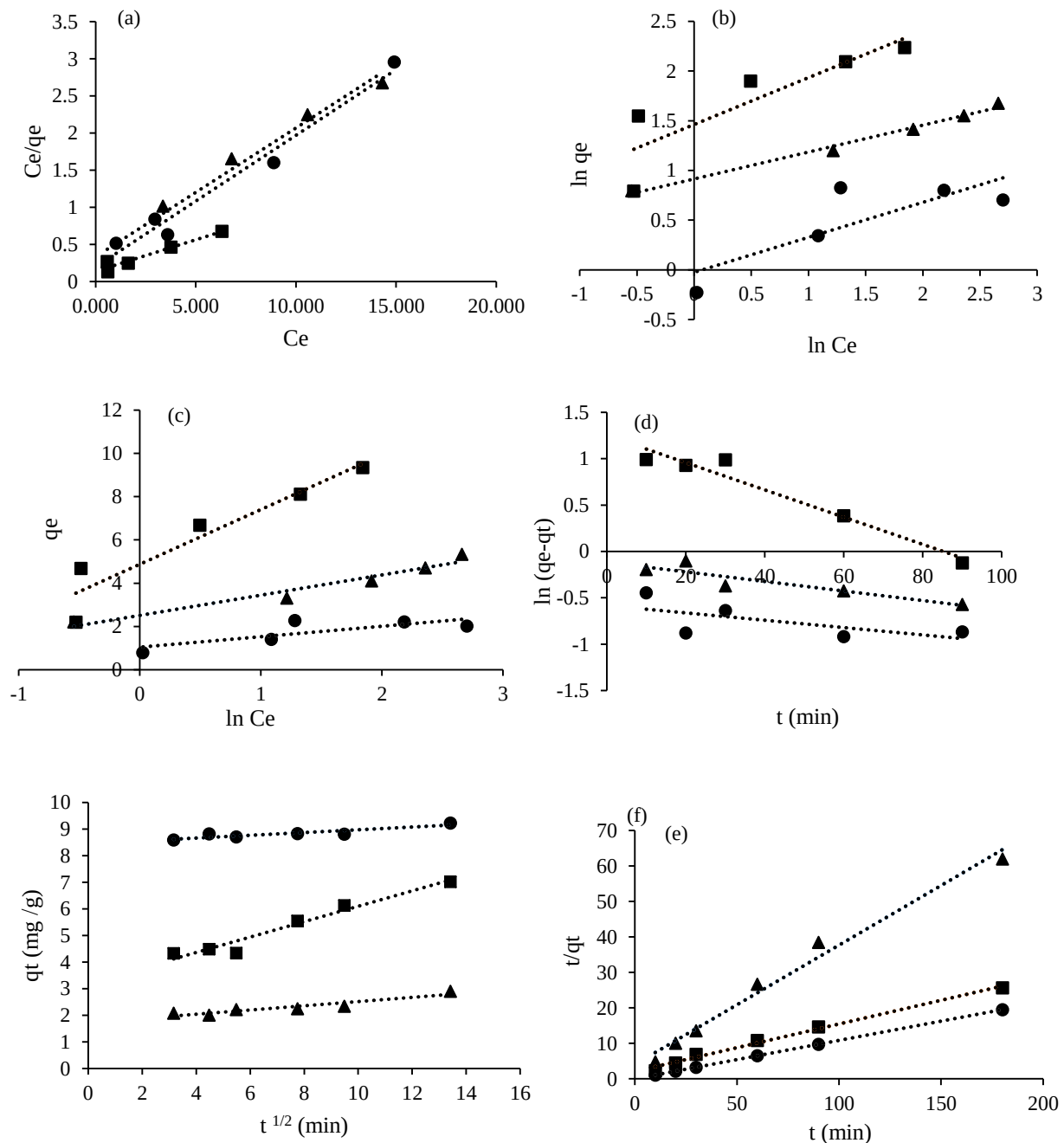
Figure 7. Effect of contact time on the efficiency of dye adsorption by graphene nano-adsorbent (adsorbent amount: 2 g, dye concentration: 20 ppm, extract volume: 20 ml, pH 4, reaction temperature 40 °C).

۳-۶- ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب سطحی

برای بررسی ایزوترم جذب رنگزا توسط جاذب، آزمایش‌ها در مقدار جاذب برابر ۰,۰۴ گرم در حجم ثابت ۲۰ میلی لیتر و در غلظت‌های

مقاله پذیرفته شده

مختلف رنگزا ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم 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 فرآیند 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 رنگزا رودامین B با تمامی مدل‌ها برازش خوبی را نشان داد ($R^2 < 0.90$). 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، فرآیند جذب مطلوب است (۴۱). از آنجایی که $1/n$ برای این رنگزا برابر ۰.۲۷ است، فرآیند جذب به صورت مطلوب انجام می‌شود که با نتایج هارونا و همکاران (۲۰۲۴) مطابقت داشت (۴۲). داده‌های حاصل از ایزوترم رنگزا مالاشیت سبز بهترین برازش را با مدل لانگمویر با ضریب تعیین (R^2) برابر ۰.۹۷، را داشت که نشان‌دهنده جذب یکنواخت و تک‌لایه‌ای با ظرفیت بالا است. این یافته با انرژی جذب بالاتر مالاشیت سبز (نشان داده شده توسط پارامترهای مدل تمکین) نیز هم‌راستا است. که با نتایج حمید و همکاران (۲۰۲۰) مطابقت دارد (۴۳). همچنین متیلن بلو نیز رفتار جذب خوبی را با مدل لانگمویر ($R^2 = 0.94$) نشان داد. به‌طور کلی، برازش داده‌ها با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهد که جذب رنگزاها بر روی جاذب به صورت تک لایه و ناهمگن اتفاق افتاده است. بر اساس پارامترهای محاسبه شده لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب (q_m) رنگزاهای 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.



شکل ۸. ایزوترم و سینتیک جذب رنگزاهای مالاچیت سبز (●)، رودامین B (▲) و متیلین 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.

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب رنگزاها 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	$(\text{mg/g})q_m$	5.56	5.65	11.78
	$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	5.34	5.04	9.35
	$(\text{g}) (LK_L)$	0.53	28.62	0.62
	R^2	0.98	0.97	0.94
Freundlich isotherm	$((\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n} K_F)$	2.95	0.98	4.32
	$1/n$	0.27	0.35	0.47
	R^2	0.99	0.67	0.75
Tamkin isotherm	$(\text{L/g})A$	14.91	8.16	6.86
	$B (\text{J/mol})$	0.93	0.48	2.53
	R^2	0.94	0.63	0.90

بررسی سینتیکی فرآیند جذب، اطلاعات مفیدی برای شناسایی شرایط بهینه جذب رنگزا فراهم می‌آورد. در این مطالعه از مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دیفیوژن برای ارزیابی فرآیند جذب استفاده شد. مطالعات سینتیکی مشخص کرد جذب هر سه برازش خوبی ($R^2 > 0.98$) را با مدل شبه مرتبه دوم نشان دادند بنابراین مکانیسم جذب هر سه رنگزا را می‌توان به بهترین شکل با جذب شیمیایی توصیف کرد. سایر محققان بهترین مکانیسم جذب این سه رنگزا توسط جاذب‌های مختلف از جمله گرافن اکسید را مدل شبه مرتبه دوم گزارش کردند (۷،۲۴،۳۲). برای مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد آزمایش با سایر پژوهش‌ها جدول ۴ ارائه گردیده است.

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب رنگزاها 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	$(\text{mg/g})q_e$	0.89	0.56	4.33
	$(1/\text{min})k_1$	0.005	0.004	0.03
	R^2	0.82	0.41	0.79
Pseudo-Second -order	$(\text{mg/g})q_e$	2.98	9.23	7.49
	$(\text{g/mg. min})k_2$	0.08	2.17e13	0.06
	R^2	0.98	1	0.99
Diffusion	$(\text{mg/g})C$	1.72	8.46	3.19
	$\text{kin } ((\text{mg/g. min}^{1/2}))$	0.08	0.05	0.29
	R^2	0.88	0.81	0.95

جدول ۴. مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف رنگ‌ها.

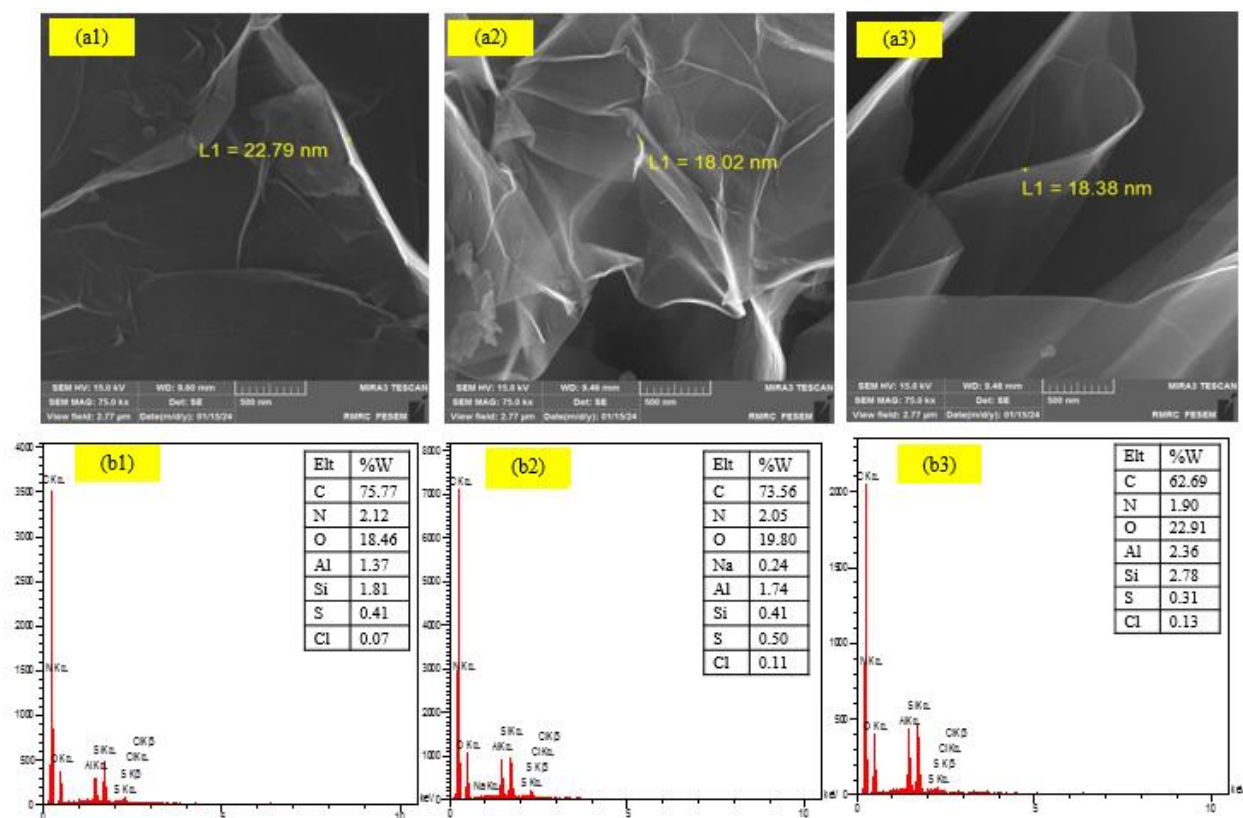
Table 4. Comparison of the adsorption capacity of different adsorbents in removing dyes.

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

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

نتایج آنالیز 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 رنگزاهای رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو بر روی نانو جاذب، تغییر چندانی در ساختار و مورفولوژی 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 و ۲۲,۷۹ تغییر داشته است اما بعد از جذب رنگزا مالاشیت سبز اندازه متوسط ذرات گرافن تغییر نکرده است. دلیل این تغییرات ممکن است نشانگر جذب سطحی رنگزاهای رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو توسط مکان‌های فعال بر روی سطح نانو ذرات و کلوخه شدن آن‌ها باشد. نتایج آنالیز (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 رنگزاها هستند. این مشاهدات، جذب سطحی رنگزاها بر روی سطوح نانو جاذب گرافن را تایید می‌کند.

مقاله پذیرفته شده



شکل ۹. نتایج آنالیز (SEM) (a1) رنگزا متیلین بلو، (a2) رنگزا مالاشریت سبز و (a3) رنگزا رودامین B و نتایج EDS (b1) متیلین بلو، (b2) مالاشریت سبز و (b3) رودامین B.

Figure 9. SEM analysis results of a1) methylene blue, a2) malachite green and a3) rhodamine B and EDS results of b1) methylene blue, b2) malachite green and b3) rhodamine B.

نتیجه گیری

بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش، نانوصفحات گرافن عملکرد بسیار مطلوبی در حذف رنگزاهای کاتیونی رودامین B، مالاشریت سبز و متیلین بلو از محلول‌های آبی نشان دادند. بیشترین راندمان جذب در شرایط بهینه شامل pH برابر ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه به دست آمد. بررسی مدل‌های ایزوترمی نشان داد که جذب رنگزا به صورت تک‌لایه‌ای و چندلایه‌ای بسته به نوع رنگزا اتفاق می‌افتد و مدل لانگمویر و فروندلیچ به خوبی فرآیند جذب را توصیف کردند. همچنین، انطباق مناسب داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم، بر غالب بودن مکانیسم شیمیایی در فرآیند جذب دلالت داشت. نتایج ترمودینامیکی نیز بیانگر گرماگیر و خودبه‌خودی بودن جذب بودند. به طور کلی، این مطالعه نشان می‌دهد که نانوصفحات گرافن به دلیل سطح ویژه بالا، ساختار مناسب و دارا بودن گروه‌های عاملی مؤثر، جاذبی کارآمد، اقتصادی و دوستدار محیط‌زیست برای حذف رنگزاهای آلی کاتیونی محسوب می‌شوند و می‌توانند در سامانه‌های تصفیه پساب‌های صنعتی به کار گرفته شوند.

1. Naghipour D, Taghavi K, Ashournia M, Jaafari J, Movarreh RA. A study of Cr (VI) and NH₄⁺ adsorption using greensand (glaucanite) as a low-cost adsorbent from aqueous solutions. *Water Environ J*. 2020;34(1):45–56. doi:10.1111/wej.12489
2. 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):5811–21. doi:10.1080/03067319.2020.1862176
3. 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. doi:10.1016/j.jwpe.2021.102009
4. 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. doi:10.1016/j.envres.2024.118947
5. 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. doi:10.1016/j.seppur.2021.119435
6. Scaria J, Nidheesh PV, Kumar MS. Synthesis and applications of various bimetallic nanomaterials in water and wastewater treatment. *J Environ Manage*. 2020;259:110011. doi:10.1016/j.jenvman.2019.110011
7. Yildirim A, Acay H. Methylene blue and malachite green dyes adsorption onto *Russula delica*/bentonite/tripolyphosphate. *Heliyon*. 2025;11(1):e19768. doi:10.1016/j.heliyon.2024.e19768
8. 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. doi:10.1016/j.biori.2019.03.001
9. Vedula SS, Yadav GD. Wastewater treatment containing methylene blue dye as pollutant using adsorption by chitosan lignin membrane: Development of membrane, characterization and kinetics of adsorption. *J Indian Chem Soc*. 2022;99(1):100263. doi:10.1016/j.jics.2021.100263
10. Gehrke I, Geiser A, Somborn-Schulz A. Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnol Sci Appl*. 2015;8:1–17. doi:10.2147/NSA.S50733
11. 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. doi:10.1021/am3000744
12. 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):5313–24. doi:10.1039/C8RA09786C
13. 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. doi:10.1098/rsos.201076
14. 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. doi:10.1038/s41545-022-00154-1
15. Moradi O, Taghavi S, Sedaghat S. Synthesis and characterization of nanocomposites of biodegradable polymers based on chitin, alginic, Sr, SiO₂ and graphene oxide nanoparticles to remove some colored contaminants. *J Color Sci Technol*. 2022;16(3):185–95. [Persian]. DOR:10.22105/jcst.2022.387160.1251
16. 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. doi:10.1016/j.matpr.2021.04.625.

17. Han, H., Wei, W., Jiang, Z., Lu, J., Zhu, J., & Xie, J. (2016). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 539-549.
18. De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
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. doi: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. [Persian] DOR:10.22105/jscw.2023.390169.1326.
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. doi:10.1016/j.molstruc.2009.12.030
23. Surekha G, Krishnaiah KV, Ravi N, Suvana RP. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. In: *J Phys Conf Ser*. 2020;1495(1):012012. doi: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. doi: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. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.068
26. Kiziltaş H, Tekin T, Tekin D. Synthesis, characterization of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO composite with a core-shell structure and evaluation of its photocatalytic activity. *J Environ Chem Eng*. 2020;8(5):104160. doi: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. doi: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. doi: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. doi:10.1016/j.chemosphere.2024.141363.
31. Bukackova, M., Rusnok, P., & Marsalek, R. (2018). Mathematical methods in the calculation of the zeta potential of BSA. *Journal of Solution Chemistry*, 47, 1942-1952.
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. doi:10.1155/2022/7385541.
33. Manafi, D. M., Hadad, K. M., AZADMARD, D. S., Valizadeh, H., & Tabatabaei, Y. F. (2018). Preparation and some characteristics of nano liposomes containing olive leaf extract.
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. *Nanomaterials*. 2023;13(19):2627. doi: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. doi: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. doi: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. doi:10.2166/aqua.2024.123
38. Mthombo, P. (2020). The preparation and catalytic activity of iron oxide silica nanofibers for the Fenton degradation of methylene blue (Doctoral dissertation, Vaal University of Technology).
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. doi:10.1039/C4RA15111A.
40. Chen M, Kumrić KR, Thacker C, et al. Selective Adsorption of Ionic Species Using Macroporous Monodispersed Polyethylene Glycol Diacrylate/Acrylic Acid Microgels with Tunable Negative Charge. *Gels.* 2023;9(11):849. doi:10.3390/gels9110849.
41. Ghaedi M, ed. *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. 1st ed. Academic Press; 2021.
42. Haruna MS, Scholartica CE, Tijani JO, et al. Adsorptive removal of rhodamine B dye from aqueous solutions using carbon, nanotubes–iron tungstate nanocomposites: A box–Behnken design study. *Nano Struct Nano Objects.* 2024;37:101101. doi:10.1016/j.nanoso.2023.101101.
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. doi:10.5004/dwt.2020.25402.
44. Kuśmierk, K., Fronczyk, J., & Świątkowski, A. (2023). Adsorptive removal of rhodamine B dye from aqueous solutions using mineral materials as low-cost adsorbents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(8), 531.
45. Muinde, V., Onyari, J. M., Wamalwa, B. M., & Wabomba, J. (2017). Adsorption of malachite green from aqueous solutions onto rice husks: kinetic and equilibrium studies.
46. Savcı, S., Dönmez, S., & Mazmancı, M. A. (2023). PERFORMANCE AND MECHANISMS OF MALACHITE GREEN DYE ADSORPTION USING INDUSTRIAL SOLID WASTE AS ADSORBENT. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 22(1).
47. Naseeruteen, F., Hamid, N. S. A., Suah, F. B. M., Ngah, W. S. W., & Mehamod, F. S. (2018). Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *International journal of biological macromolecules*, 107, 1270-1277.
48. Jock, A. A., Joel, A. S., Olubajo, O. O., Zang, C. U., Ayuba, M. S., & Wakili, P. T. (2021). Development of activated carbon from sawdust by pyrolysis and methylene blue adsorption. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 19(5), 473-481.
49. Neolaka, Y. A., Kalla, E. B., Malelak, G. A., Rukman, N. K., Supriyanto, G., & Puspaningsih, N. N. T. (2018). Adsorption of methylene blue using acid activated green color natural zeolite from Ende-Flores, Indonesia. *Rasayan Journal of Chemistry*, 11(2), 494-504.
50. Saha, P. (2010). Assessment on the removal of methylene blue dye using tamarind fruit shell as biosorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213, 287-299.
51. Wahyuni, E. T., Rendo, D., & Suherman, S. (2021). Removal of methylene blue dye in water by using recoverable natural zeolite/Fe₃O₄ adsorbent.