

## جذب مالاشیت گرین از محلول های آبی توسط نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی

عباس اسماعیلی<sup>۱</sup>، نادر بهرامی فر<sup>۲\*</sup>، بابک گل زاده<sup>۳</sup>، امید صداقت<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور واحد ساری، ساری، ایران  
<sup>۲</sup>گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران  
<sup>۳</sup>گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲

### چکیده

حضور ترکیب های شیمیایی در محیط زیست، تهدیدی جدی برای سلامتی انسان و سایر زیستمدان تلقی می شود؛ یکی از این ترکیبات مالاشیت گرین است که ورود آن به منابع آبی سبب مشکلاتی برای بشر و بهداشت عمومی می شود. استفاده از نانو جاذب ها روشی نوین و کارآمد جهت حذف آلاینده ها از محیط های آبی است. امروزه از گرافن به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی نظیر سطح بالا در حذف آلاینده ها، استفاده می شود. در این مطالعه گرافن از پسماند کاه برنج که به عنوان یک ماده دورریز محسوب می گردد تهیه شده و سپس به روش حلال گرمایی مغناطیسی گردید. آنالیزهای BET، SEM، Raman و FTIR به منظور تشخیص و بررسی ویژگی های نانوکامپوزیت سنتز شده صورت پذیرفت. سپس این نانوکامپوزیت برای حذف مالاشیت گرین از محلول های آبی در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل مؤثر بر میزان جذب مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه مالاشیت گرین و اثر دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای مالاشیت گرین ۹۹۳/۳۳ میلی گرم بر گرم است. و مدل همدمای تعادلی لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۴۷ مطابقت خوبی با داده های تجربی نشان دادند و مطالعات سینتیک بیانگر مطابقت مدل شبه مرتبه دوم برای جاذب مورد بررسی بود. همچنین مطالعات ترمودینامیک جذب نشان دادند که جذب مالاشیت گرین توسط نانوکامپوزیت  $G/Fe_3O_4$  به صورت گرماگیر است. بازیابی جاذب سنتز شده طی پنج چرخه متوالی جذب-واجذب توسط حلال متانول انجام شد. بر اساس نتایج حاصل از نانوکامپوزیت سنتز شده در مطالعه حاضر از ظرفیت جذب بسیار بالایی برای جذب مالاشیت گرین برخوردار بوده و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد این جاذب و بکارگیری آن را در سیستم تصفیه پساب از نظر اقتصادی توجیه پذیر می نماید.

**کلید واژگان:** گرافن مغناطیسی، مالاشیت گرین، نانوجاذب، تصفیه پساب، مطالعات سینتیکی

## مقدمه

با توسعه شهرها، افزایش جمعیت، گسترش روزافزون صنایع و کارخانه‌ها و انواع آلودگی‌هایی که حیات انسان و حیوانات را در معرض خطرات جدی قرار می‌دهند، اهمیت کنترل آلودگی محیط‌زیست بیش از پیش احساس می‌گردد. منابع آب در جهان به سرعت کاهش یافته و افزایش صنعتی شدن در سال‌های اخیر باعث آلودگی منابع آبی موجود شده است (Yıldırım *et al.*, 2021). پساب رهاشده بدون تصفیه اولیه به محیط‌های پذیرنده مانند خاک و رودخانه‌ها می‌رسد و پس از آن وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود و باعث ایجاد چالش جهانی محیط‌زیست، برای جامعه علمی و همچنین کشورها در زمینه اصلاح محیط‌زیست می‌گردد (Adeyi *et al.*, 2019).

رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی آب‌ها محسوب می‌شوند که در صنایعی از قبیل نساجی، چرم‌سازی، محصولات کاغذی و صنایع غذایی به سرعت در حال توسعه هستند. با افزایش مصرف رنگدانه‌ها، خارج کردن آن‌ها از آب غیر قابل کنترل شده است. یکی از این رنگ‌های آلاینده آلی مالاشیت‌گرین است که به عنوان دارو در درمان عفونت‌های قارچی، به ویژه ساپروولگنیا بسیار مفید است. این ماده شیمیایی کاربرد زیادی در درمان بیماری ویروسی لکه سفید دارد. مالاشیت‌گرین بر خلاف محاسن و کاربرد زیاد آن در بهبود آلاینده‌ها، به طور مستقیم و غیر مستقیم برای سلامت انسان مخاطره‌آمیز است و باعث تحریکات تنفسی و ایجاد سرطان در انسان می‌شود. استفاده از آن در دیگر کشورها ممنوع شده است ولی در ایران به طور گسترده‌ای در استخرهای پرورشی و سالن‌های تکثیر ماهی مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی بسیاری مانند انعقاد، فرآیندهای اسمزی، ازن زنی، فیلتراسیون و تبادل یونی به منظور حذف این آلاینده‌ها استفاده شده است اما بسیاری از این روش‌ها به دلایلی چون هزینه بالا، گرفتگی و انسداد فیلترها، زمان طولانی و عملکرد پایین کارایی لازم را ندارند (Guediri *et al.*, 2020). آلاینده‌های مقاوم به

تجزیه زیستی بایستی از طریق روش‌های پیشرفته دیگری تصفیه شوند تا قابل تخلیه به محیط‌زیست باشند. بسته به ماهیت و ساختار شیمیایی آلاینده، انتخاب روش تصفیه مؤثر، اهمیت ویژه‌ای دارد (Liu *et al.*, 2009). با توجه به ضرورت حذف آلاینده‌ها در محیط، روش‌های مختلفی برای حذف آن توسط محققین انجام شده که هر کدام مزیت‌ها و معایب خاص خود را دارند. عملیات فیزیکی مانند استخراج فاز مایع و جذب در حذف آلاینده‌ها بکار رفته است. جاذب‌های با مساحت سطح بالا بدون شک کارآمدتر هستند به همین دلیل موضوع بسیاری از مطالعات شده است (Kummerer, 2001). از آنجا که بازده جذب عمدتاً وابسته به خواص جاذب است، بنابراین توسعه جاذب کارآمد از اهمیت حیاتی بالا در فرآیند تصفیه پساب برخوردار است (Fu *et al.*, 2014).

تاکنون جاذب‌های بسیاری مانند کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، کیتوزان و مواد معدنی متخلخل مصنوعی برای حذف آلاینده‌ها از پساب مورد استفاده قرار گرفته است (Akhouri *et al.*, 2019). با این حال بسیاری از این جاذب‌ها مشکلات متعددی مانند ظرفیت جذب پایین با توجه به محدودیت انتشار و یا عدم سایت‌های سطح فعال کافی و همچنین برخی از مشکلات، از جمله هزینه‌بر بودن و مشکلات جدا نمودن جاذب از فاضلاب و ایجاد ضایعات ثانویه دارند. استفاده از گرافن مغناطیسی یکی از روش‌هایی است که اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته و این امر به دلیل ارزان بودن اکسید آهن و فراوان بودن این فلز در طبیعت است. همچنین این فلز از نظر محیط‌زیستی بی‌خطر محسوب می‌شود (Deliyanni *et al.*, 2004). برای پوشش دادن نانوذرات آهن می‌توان از موادی مانند سیلیس، گرافن و طلا استفاده کرد. گرافن، نانوصفحه‌ای با ساختار دوبعدی شامل کربن‌های هیبریدی  $sp^2$  و ضخامتی در حدود یک اتم کربن است که به موضوع مورد علاقه محققان رشته‌های مختلف تبدیل شده است (Yi *et al.*, 2011). گرافن با توجه به تحرک بالا از حامل‌های بار، انعطاف‌پذیری مکانیکی،

پایداری حرارتی و شیمیایی، مساحت سطح مخصوص بالا و ظرفیت جذب قوی، جاذبی بسیار کارآمد و فوتوکاتالیست برای حذف و تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها است (Li et al., 2013). هدف از پژوهش حاضر تهیه نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی از زیست‌توده قابل دسترس کاه برنج، جهت جذب مالاشیت‌گرین از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته و بررسی پارامتر مؤثر در فرآیند جذب مالاشیت‌گرین است.

### مواد و روش‌ها

در تحقیق حاضر نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی در محیط آزمایشگاه سنتز شد. تمامی آزمایش‌های جذب، به صورت ناپیوسته انجام شد. مواد شیمیایی بکار رفته در روند انجام تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است.

**سنتز گرافن:** در پژوهش حاضر از ضایعات کاه برنج، به عنوان پیش ماده برای تهیه گرافن استفاده شد. این مواد ابتدا خرد سپس برای از بین بردن ناخالصی‌ها به خوبی شسته و در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در آن خشک گردید، سپس برای به دست آوردن اندازه ذرات یکنواخت آسیاب و الک شدند. مقداری از نمونه آسیاب شده در کوره پیرولیز با دمای  $600^{\circ}\text{C}$  با نرخ حرارت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در حضور گاز آرگون به مدت ۱ ساعت کربونیزه شد. پس از کربونیزه شدن، نمونه تا دمای اتاق در حضور جریان گاز آرگون سرد و سپس از رآکتور خارج شد. ۵ گرم از نمونه کربونیزه شده با ۲۵ گرم KOH (نسبت ۱:۵) مخلوط شده و به مدت ۱ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در آن خشک شد. برای به دست آوردن گرافن نمونه فعال شده به کوره پیرولیز منتقل شده و در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت با نرخ حرارت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در حضور گاز آرگون حرارت داده شد (Muramatsu et al., 2014). سپس، نمونه تا دمای اتاق در حضور جریان گاز آرگون سرد شد و به منظور حذف ترکیبات پتاس موجود، نمونه با آب مقطر شسته شد تا زمانی که pH آب شستشو به ۶ الی ۷ رسید و در نهایت نمونه در آن تحت دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴

ساعت خشک گردید.

**آماده‌سازی نانو کامپوزیت گرافن مغناطیسی:** نانو کامپوزیت  $\text{G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  با روش حلال گرمایی سنتز شد (Ai et al., 2011). به طور مشخص،  $0.5$  گرم گرافن در  $70$  میلی‌لیتر اتیلن گلیکول در حمام فراصوت به مدت ۳ ساعت پخش شد. سپس  $1/5$  گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به مخلوط بالا اضافه شد. پس از هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه، مخلوط به درون ظرف تفلونی  $100$  میلی‌لیتری اتوکلاو ضدزنگ منتقل و در  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. نانو کامپوزیت به دست آمده به طور کامل با آب مقطر و اتانول شستشو و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت قرار داده تا کاملاً خشک شود.

**جذب مالاشیت‌گرین در سیستم جذب ناپیوسته:** کارایی جذب مالاشیت‌گرین توسط نانوکامپوزیت سنتز شده در سیستم ناپیوسته، مطالعه و نتایج آن مورد بحث و بررسی قرار گرفت. در این راستا جذب مالاشیت‌گرین با نانوکامپوزیت سنتزی  $\text{G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  انجام شد. ابتدا با انجام آزمایش جذب در pHهای مختلف، بهترین pH که در آن جذب حداکثر است، به دست آمد. سپس زمان تماس، میزان جاذب و غلظت اولیه مالاشیت‌گرین مورد آزمایش بررسی شد. همچنین هم‌دماهای جذب، ترمودینامیک و سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفت. پس از پایان هر آزمایش جذب، ابتدا دو فاز مایع و جامد از یکدیگر جدا شده و غلظت مالاشیت‌گرین باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه فتومتر Hach مدل DR 1900 در طول موج  $617$  نانومتر اندازه‌گیری شد. به دلیل این‌که ذرات جاذب خاصیت مغناطیسی دارند برای جداسازی جاذب از یک آهن‌ربای مغناطیسی قوی ( $1/4$  تسلا) استفاده شد. در ادامه از طریق بازیابی مجدد جاذب طی چندین چرخه متوالی جذب-واجذب، جذب مالاشیت‌گرین و پایداری جاذب بررسی شد. در هر آزمایش جذب، دو پارامتر اصلی ظرفیت جذب تعادلی (qe) برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب و درصد جذب (R%) اندازه‌گیری شد (رابطه ۱ و ۲). منظور از ظرفیت جذب تعادلی،

جدول ۱- مواد شیمیایی و حلال‌های استفاده شده در تحقیق.

نام فارسی	نام لاتین	درجه خلوص	فرمول شیمیایی
آهن کلرید ۶ آبه	Iron(III) chloride hex hydrate	%۹۷	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
اتیلن گلیکول	Ethylene glycol	%۹۹	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
اسید نیتریک	Nitric acid	%۶۵	HNO <sub>3</sub>
متانول	Methanol	۹۹%	CH <sub>3</sub> OH
اتانول	Ethanol	۹۶%	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
هیدروکسید سدیم	Sodium Hydroxide	-	NaOH
پتاسیم هیدروکسید	Potassium hydroxide	۸۵%	KOH

(2009). رابطه غیریخطی آن به صورت زیر تعریف گردید.

رابطه (۳)

$$q_e = \frac{q_e - bC_e}{1 + bC_e}$$

در این رابطه  $q_e$ : مقدار یون‌های ماده جذب شده بر حسب  $C_e$  mg/g: غلظت تعادلی یون‌های ماده در محلول بر حسب  $q_m$  mg/l: مقدار حداکثر،  $q_e$ : در جذب تک لایه بر حسب mg/g و  $b$ : ثابت تعادل بر اساس l.mg/g است (Sun et al., 2015). علاوه بر این، ویژگی اساسی از ایزوترم لانگمویر را می‌توان با یک ثابت بدون بعد، که همان فاکتور تفکیک RL است؛ مشخص کند که آیا جذب مطلوب است یا خیر، که به صورت رابطه ۴ محاسبه می‌شود:

رابطه (۴)

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0}$$

$b$ : بیانگر ثابت همدمای مدل لانگمویر بر حسب l/mg و  $C_0$ : غلظت اولیه مالاشاریت‌گرین (mg/l) است. در این مفهوم، هر چه مقدار RL کمتر باشد نشان‌دهنده جذب مطلوب جذب‌شونده توسط جاذب است. به طور کلی، مقدار RL ماهیت جذب را به صورت غیرمطلوب ( $RL > 1$ )، خطی ( $RL = 1$ )، مطلوب ( $0 < RL < 1$ ) و غیرقابل برگشت ( $RL = 0$ ) مشخص می‌کند (Yu et al., 2015).

مدل همدمای فروندلیخ: فرندلیخ در سال ۱۹۰۹ مدل همدمایی را تعریف کرد که بر اساس جذب چند لایه روی

مقدار مالاشاریت‌گرین جذب شده به‌ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (تعادل بین فاز جامد و مایع) است.

رابطه (۱)

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

رابطه (۲)

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی مالاشاریت‌گرین (mg/l)،  $V$  حجم محلول مالاشاریت‌گرین (mL) و  $W$  مقدار جاذب (g) مورد استفاده است.

**همدماهای جذب:** همدماهای جذب نقش مهمی در بهینه‌سازی مصرف مواد جاذب دارند. در این پژوهش به سه مورد از مهم‌ترین این مدل‌ها یعنی همدماهای لانگمویر، فرندولیک و ردلیج-پیترسون پرداخته شده است. این مدل‌ها به منظور بررسی مکانیسم جذب، خواص سطحی و توصیف داده‌های تجربی مورد استفاده قرار گرفت. به همین دلیل تشکیل ارتباطی مناسب بین نمودارهای تعادل جهت بهینه‌سازی شرایط و طراحی سیستم‌های جذب بسیار ضروری است (Young et al., 2009).

**مدل همدمای لانگمویر:** مدل همدمای جذب لانگمویر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و فرض بر این است که جذب در جایگاه‌های ویژه یکسان رخ می‌دهند (Nemr, )

<sup>1</sup> Multilayer

سطح ناهمگن جاذب است که برهمکنش مولکول‌های جاذب شده را نشان می‌دهد و با افزایش غلظت آلاینده ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با پیوستن یک یون فلزی بر سطح جاذب، اثرات متقابل بین جاذب و یون فلزی نیروی محرکه‌ای برای جذب یون‌های دیگر بر روی سطح جاذب است. این مدل به صورت رابطه ۵ بیان می‌گردد.

رابطه (۵)

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

که در آن  $q_e$  و  $C_e$ : پارامترهای لانگمویر هستند. مقدار  $k_f$  ثابت ایزوترم فروندلیچ در ارتباط با مقدار جذب بر حسب لیتر بر گرم و  $1/n$  شدت جذب است که با غیر یکنواختی مواد تغییر می‌کند.  $n$  بزرگ‌تر از یک و بدون واحد است (Freundlich, 1906).

**مدل همدمای ردلیچ-پیترسون:** با در نظر گرفتن محدودیت‌های مدل‌های قبلی در سال ۱۹۵۹ مدل ایزوترم ردلیچ-پیترسون ارائه شد (Peterson, 1959). این مدل متغیرها را در یک ایزوترم تجربی ترکیب می‌کند، که از رابطه ۶ محاسبه می‌گردد.

رابطه (۶)

$$q_e = \frac{K_r \times C_{eq}}{1 + a_r \times C_{eq}^\beta}$$

که  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)،  $K_r$ : ثابت تعادل ردلیچ-پیترسون (l/g)،  $C_{eq}$ : غلظت محلول در حالت تعادل (mg/l)، و  $a_r$  و  $\beta$ : ثابت‌های ایزوترم ردلیچ-پیترسون هستند.

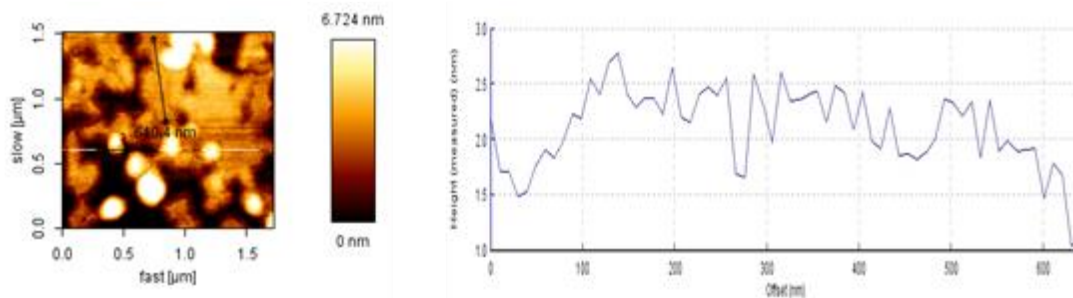
## نتایج و بحث

**شناسایی ویژگی‌های نانوکامپوزیت سنتز شده:** آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی یک ابزار قدرتمند برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه است. نمایه ارتفاع در سراسر لبه‌های گرافن نشان می‌دهد که ضخامت گرافن سنتز شده در محدوده ۱ تا ۲/۸ نانومتر است که بیانگر تک و دو لایه بودن و کیفیت بالای گرافن سنتز شده است.

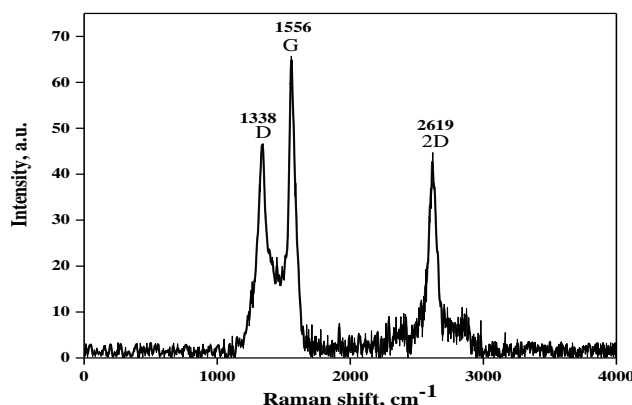
**طیف سنج رامان:** با بررسی مکان و چگالی پیک‌های به‌دست

آمده می‌توان ساختار گرافن را شناسایی کرد. طیف‌های به‌دست آمده از گرافن سنتز شده در شکل ۲ ارائه شده است. پیک مشاهده شده در طول موج  $1338 \text{ cm}^{-1}$  در این آزمایش مربوط به فوتون‌های نقطه  $k$  تقارن  $A_{1g}$  بوده و به‌عنوان باند  $D$  شناسایی می‌شود. این باند در صورت غیرمنظم بودن مواد کربنی ظاهر می‌شود و متعلق به اتم‌های  $sp^3$  بوده و با کوچک شدن و کاهش آروماتیکی موجود در ساختار، شدت این باند افزایش می‌یابد. موقعیت باند  $2D$  از تک لایه گرافن  $2670 \text{ cm}^{-1}$  است، در حالی که برای چند لایه گرافن (حاوی ۲-۴ لایه)، موقعیت باند  $2D$  به اعداد بزرگ‌تر متمایل می‌شود (Graf et al., 2015). علاوه بر این، نسبت  $I_{2D}/I_G$  به ترتیب برای تک، دو، سه و چند ( $>4$ ) لایه گرافن معمولاً  $1/6$ ،  $1/8$ ،  $1/3$  و  $1/7$  است (Calizo et al., 2007). در این روش، گرافن سنتز شده دارای یک باند  $2D$  واقع در  $2619 \text{ cm}^{-1}$ ، که نشان‌دهنده حضور ورقه‌های گرافن تک و دولایه در نمونه‌هاست. علاوه بر این، نسبت  $I_{2D}/I_G$  گرافن سنتز شده برابر  $0/6$  شد که نشان از تک و دولایه بودن صفحات گرافن است و با نتایج AFM مطابقت خوبی دارد.

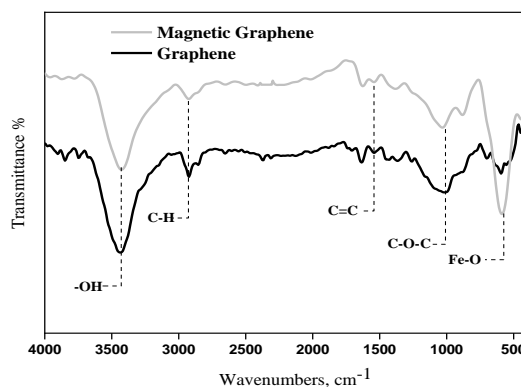
**آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه:** نتایج طیف FTIR در نمونه گرافن سنتز شده از کاه برنج در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $3436 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی OH- است، باند  $1535 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C=C و پیک‌های  $2923$ - $2848$  نشان‌دهنده گروه‌های کششی C-H است. همچنین ارتعاش‌های کششی  $1100$  تا  $1300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-O-C از گروه اپوکسی است که نشان می‌دهد گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در سطح نانوصفحه‌های G وجود دارد (Xue et al., 2015). در نمونه گرافن مغناطیسی در ناحیه  $593 \text{ cm}^{-1}$  پیک جدید ظاهر شده است که مربوط به ارتعاش کششی Fe-O است که تأییدکننده نشست ذرات آهن روی صفحه‌های گرافن است (Saleh et al., 2017). آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی: اندازه و ریخت‌شناسی



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از گرافن سنتز شده و نمایه ارتفاع آن.



شکل ۲- تصویر طیف سنجی رامان از نمونه گرافن.

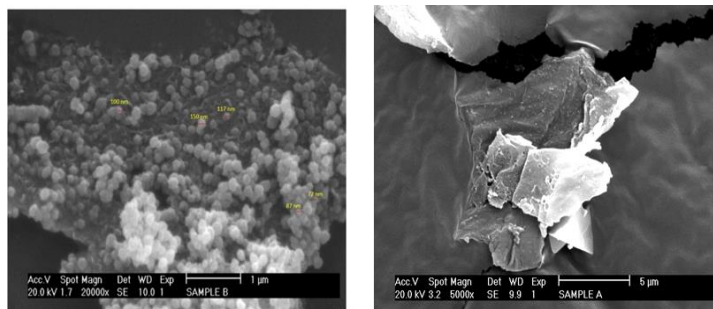


شکل ۳- طیف FTIR مربوط به گرافن و گرافن مغناطیسی سنتز شده.

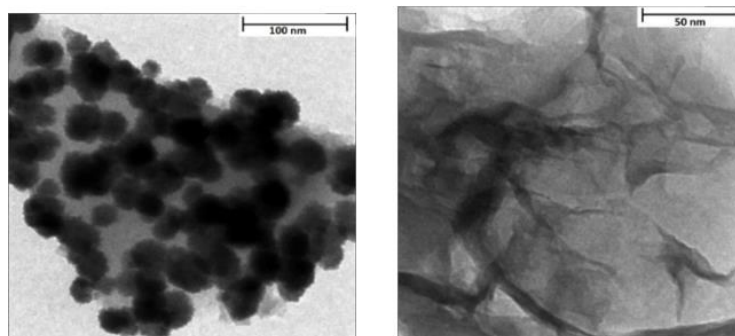
شتاب داده شده از یک نمونه بسیار نازک عبور می نماید و تصویری با بزرگنمایی بسیار بالا بر روی ابزار نمایش تشکیل می شود. همان گونه که در شکل (۵، الف) قابل مشاهده است، نقاط تاریک تر نشان دهنده حضور گرافن چندلایه و نقاط روشن تر نیز تأییدکننده حضور گرافن تک و دولایه است. با توجه به این مسئله، مساحت پایین کم نقاط تاریک نشان دهنده آن است که گرافن سنتز شده به صورت کم لایه تولید شده است (Liu et al., 2011). برای بررسی بیشتر ساختار ریختی جاذب سنتز شده، نمونه پس از قرار گرفتن ذرات آهن نیز مورد آنالیز TEM قرار گرفت، تصویر

سطح نمونه گرافن و گرافن مغناطیسی سنتز شده با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل (۴، الف) مشاهده می شود تصویر SEM از گرافن ساختار لایه لایه و صفحه ای را به خوبی نشان داده است. شکل (۴، ب) نانوذرات کروی شکل  $Fe_3O_4$  را نشان می دهد که به خوبی روی لایه های گرافن قرار گرفته اند و دارای اندازه های نسبتاً یکسان و بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند (Guo et al., 2014).

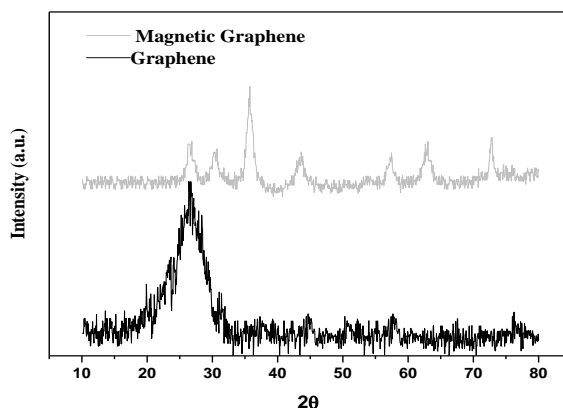
**آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری:** عملکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) پرتوی الکترونی



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی. الف (گرافن)، ب (گرافن مغناطیسی).



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، گرافن (الف) و گرافن مغناطیسی (ب).



شکل ۶- آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس گرافن و گرافن مغناطیسی.

نشان می‌دهد که سنتز گرافن از گاه برنج را تأیید می‌کند. در نمونه گرافن مغناطیسی ( $G/Fe_3O_4$ ) وجود شش پیک  $30/28$ ،  $35/28$ ،  $43/48$ ،  $57/28$ ،  $62/68$  و  $72/38$  مربوط به حضور نانوذرات  $Fe_3O_4$  روی نانوصفحه‌های گرافن است (Guo *et al.*, 2015). هم‌چنین مشخص شد که کاهش پیک گرافن در نمونه گرافن مغناطیسی نشان‌دهنده پوشیده شدن سطح گرافن توسط ذرات آهن است.

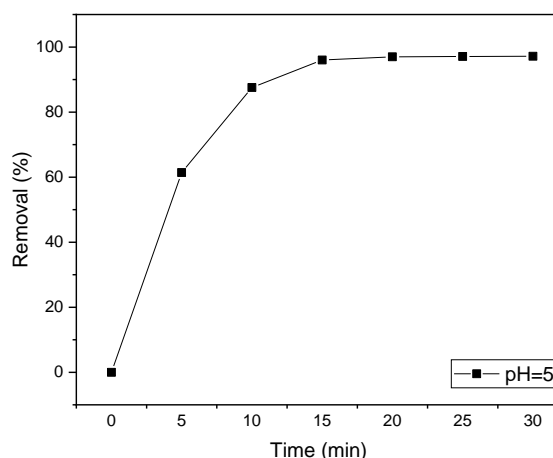
**آنالیز جذب و واجذب نیتروژن:** ویژگی‌های ساختاری جاذب تهیه شده، شامل سطح ویژه (SBET)، حجم ریزحفره ( $V_{mic}$ )، حجم میان‌حفره ( $V_{mes}$ ) و حجم کلی ( $V_{total}$ ) در

به‌دست آمده با نتایج Fu و همکاران (۲۰۱۴)، مطابقت داد. با توجه به تصاویر می‌توان مشاهده کرد که نانوذرات  $Fe_3O_4$  به‌طور تقریباً یکنواخت و مساوی روی سطح ورقه‌های گرافن پراکنده شده‌اند. با توجه به این تصاویر، نتایج به‌دست آمده از آنالیز TEM تأییدکننده تصاویر حاصل از آنالیز SEM هستند.

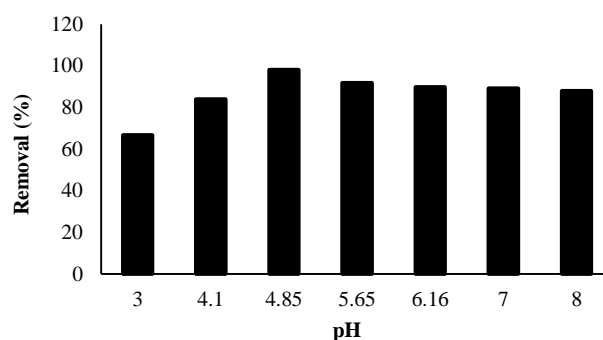
**آنالیز پراش اشعه ایکس:** در این تحقیق آنالیز پراش اشعه ایکس برای دو نمونه گرافن و گرافن مغناطیسی انجام شد که نتایج آن را در شکل ۶ ارائه شده است. در این تحقیق، الگوی XRD از نمونه گرافن پیک پهنی در  $2\theta = 26^\circ$  را

جدول ۲- ویژگی‌های ساختاری نمونه گرافن و گرافن مغناطیسی تهیه شده.

نمونه	پارامترهای ساختاری				
	$S_{BET}, m^2/g$	$V_{mic}, cm^3/g$	$V_{mes}, cm^3/g$	$V_{total}, cm^3/g$	$R, nm$
گرافن	۲۳۱۷/۵	۱/۲۳۷۹	۰/۰۴۹۲	۱/۲۸۷۱	۱/۲۹
گرافن مغناطیسی	۱۹۰۵/۵	۱/۰۴۸۶	۰/۱۴۳۳	۱/۱۹۱۹	۱/۲۹



شکل ۷- اثر مدت زمان تماس جاذب با محلول مالاشیت‌گرین (pH = ۵، مقدار جاذب ۵ mg، غلظت اولیه مالاشیت‌گرین ۵ mg/l، حجم محلول ۱۰۰ ml و دما ۲۵°C).

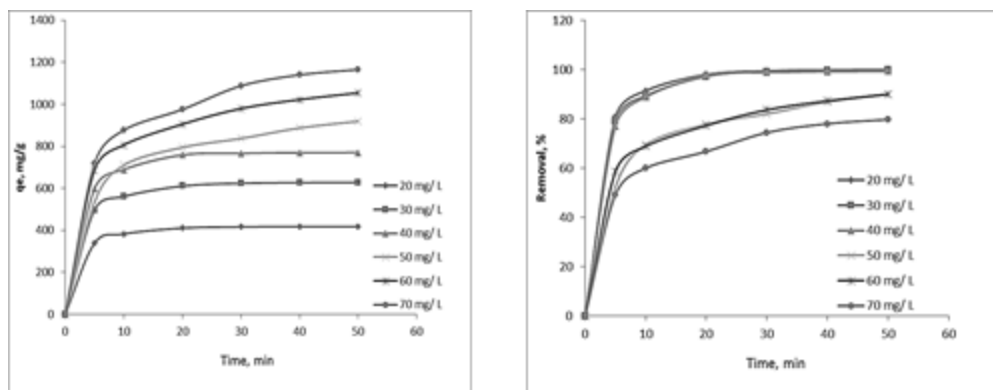


شکل ۸- اثر pH محلول بر درصد حذف مالاشیت‌گرین.

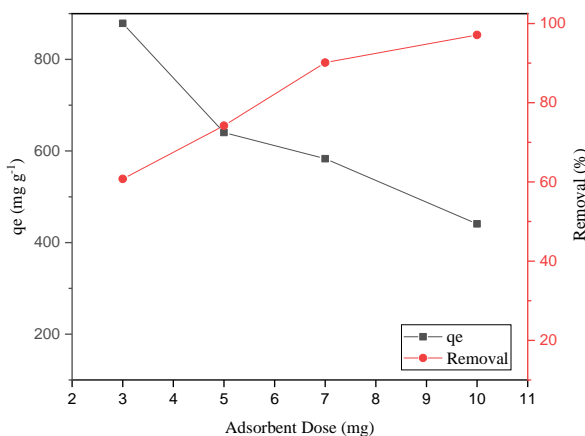
جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج، که بیش از ۸۰ درصد حجم کل منافذ در این گستره قرار دارد به گونه‌ای برای نمونه گرافن این عدد معادل ۹۶ درصد و برای گرافن مغناطیسی برابر ۸۷ درصد بوده است. پایین آمدن سطح گرافن مغناطیسی نسبت به گرافن نشان‌دهنده قرار گرفتن ذرات آهن روی گرافن و کاهش سطح نانو کامپوزیت است. بررسی عوامل مؤثر بر جذب مالاشیت‌گرین بررسی اثر زمان تماس بر جذب مالاشیت‌گرین: به‌منظور دستیابی به زمان تعادلی فرآیند جذب، اثر زمان تماس از طریق نمونه‌برداری لحظه‌ای از پساب، مورد مطالعه قرار گرفت. جذب مالاشیت‌گرین روی جاذب  $G/Fe_3O_4$  مطابق شکل (۷) ابتدا سریع، سپس با یک شیب ملایم افزایش می‌یابد و سپس به تعادل رسیده است. زمان تماس تعادلی جذب مالاشیت‌گرین ۲۰ دقیقه به‌دست آمد که درصد حذف مالاشیت‌گرین ۹۷ درصد بوده است. در مطالعه حاضر با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش نشان داده است که

دستیابی به زمان تعادلی فرآیند جذب، اثر زمان تماس از طریق نمونه‌برداری لحظه‌ای از پساب، مورد مطالعه قرار گرفت. جذب مالاشیت‌گرین روی جاذب  $G/Fe_3O_4$  مطابق شکل (۷) ابتدا سریع، سپس با یک شیب ملایم افزایش می‌یابد و سپس به تعادل رسیده است. زمان تماس تعادلی جذب مالاشیت‌گرین ۲۰ دقیقه به‌دست آمد که درصد حذف مالاشیت‌گرین ۹۷ درصد بوده است. در مطالعه حاضر با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش نشان داده است که





شکل ۹- اثر غلظت اولیهٔ محلول بر میزان ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف (pH=۵، میزان جاذب=۵ mg و دما=۲۵°C).



شکل ۱۰- اثر میزان جاذب بر جذب مالاشیت‌گرین.

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های غیرخطی لانگمویر، فرن‌دلیچ و برای جذب مولکول‌های مالاشیت‌گرین روی

جاذب  $G/Fe_3O_4$ .

هم‌دمای جذب	پارامتر	مقدار	R
لانگمویر	$q_m$ (mg/g)	۹۹۳/۳۳	۰/۹۹۴۷
	$b$ (L.mg)	۰/۱۸۴	
	$R_L$	۰/۰۱۴ - ۰/۰۹۰	
فرن‌دلیچ	$K_f$	۷/۳۷۴۲۹۳	۰/۹۵۱۴
	$n$	۱/۹۳۴۲	
	$K_{RP}$	۱/۰۴	
ردلیچ-پیترسون	$\alpha$	۰/۹۹	۰/۹۷۹

در مطالعه محققان دیگر روری جذب آنتی‌بیوتیک‌ها نیز گزارش شده است (Acharya *et al.*, 2009; Alrozi, 2011). جذب سریع مالاشیت‌گرین در زمان‌های تماس ابتدایی را می‌توان به دلیل وجود مساحت سطحی بالای  $G/Fe_3O_4$  دانست که می‌تواند جایگاه‌های فعال زیادی را در دسترس مولکول‌های مالاشیت‌گرین قرار داده و از سوی

دلیل آن افزایش احتمال برخورد مولکول مالاشیت‌گرین با سطح جاذب است. جذب مالاشیت‌گرین در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان، سرعت به شدت کاهش یافته است که این امر می‌تواند ناشی از پرشدن منافذ جاذب و یا دسترسی کمتر مولکول‌های مالاشیت‌گرین به مکان‌های فعال روی سطح جاذب باشد. مشابه این مشاهدات

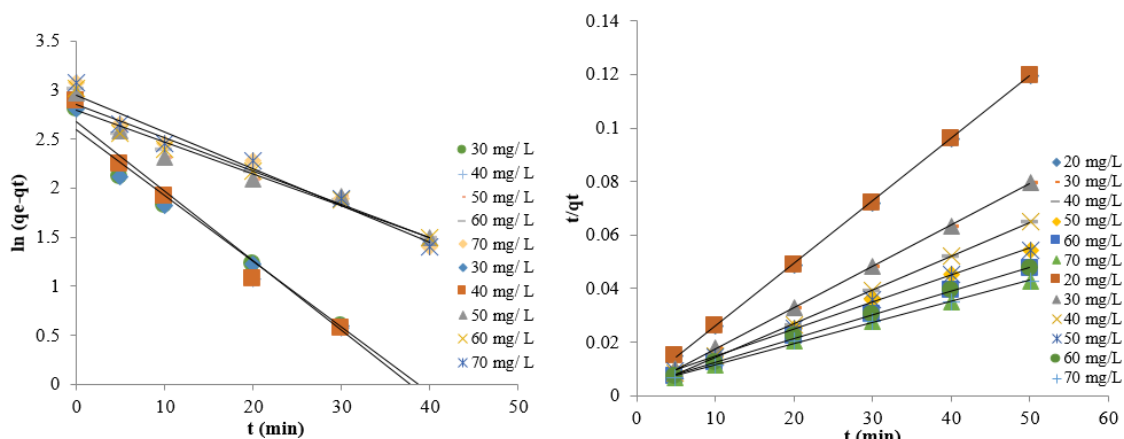
دیگر تمایل بالای مالاشیت‌گرین به قرار گرفتن بر این سطح بوده، که می‌تواند جایگاه‌های فعال زیادی را در دسترس مولکول‌های مالاشیت‌گرین قرار دهد.

**بررسی اثر pH بر جذب مالاشیت‌گرین:** تأثیر pH محلول بر میزان جذب مالاشیت‌گرین توسط نانوکامپوزیت در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، در pH‌های اسیدی بازدهی حذف مالاشیت‌گرین بالا و در pH‌های قلیایی بازدهی حذف کمتر بود. دلیل بالا بودن بازدهی حذف در pH‌های اسیدی را می‌توان این‌گونه بیان نمود که در pH‌های پایین سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب پروتونه شده و چگالی بار موجود در سطح جاذب افزایش می‌یابد. در مقابل در pH‌های بالاتر، دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های منفی موجود در سطح جاذب و مالاشیت‌گرین ایجاد شده که دلیل آن را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در pH‌ها قلیایی سایت‌های فعال روی سطح جاذب به شکل هیدروکسید ( $\text{OH}^-$ ) در می‌آیند و در نتیجه نیروی دافعه بین مالاشیت‌گرین و جاذب افزایش یافته و بازدهی حذف کاهش می‌یابد. نکته قابل توجه دیگر این است که در pH‌های قلیایی سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب به صورت غیرفعال درآمده و نمی‌توانند از طریق مکانیسم تعویض یون سبب کاهش مالاشیت‌گرین گردند (Aksu et al., 2005). مقدار بهینه pH برای مالاشیت‌گرین ۵ در نظر گرفته شد که در این محدوده، ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف مالاشیت‌گرین به ترتیب ۹۹۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم ( $R=99/33\%$ ) به دست آمد.

**اثر غلظت اولیه مالاشیت‌گرین بر جذب:** نتایج اثر غلظت اولیه محلول مالاشیت‌گرین بر ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف در شکل ۹ ارائه شده است. با توجه به شکل با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب تعادلی برای جذب مالاشیت‌گرین، افزایش یافته است. نتایج هم‌چنین نشان می‌دهد افزایش غلظت اولیه مالاشیت‌گرین روی کارایی حذف تأثیر منفی داشته، یعنی با افزایش غلظت اولیه آلاینده، بازدهی جذب کاهش یافته که امری طبیعی است، زیرا با

افزایش غلظت اولیه آلاینده، مقدار باقی‌مانده آن نیز افزایش می‌یابد و بنابراین بازدهی حذف آن کاهش می‌یابد و علت دیگر آن اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای مالاشیت‌گرین است. به‌طور کلی در یک غلظت مشخص از جاذب، با افزایش غلظت محلول، درصد جذب و مقدار ماده جذب شده به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه پایین‌تر مالاشیت‌گرین نسبت تعداد اولیه مولکول‌های ماده جذب شونده نسبت به جایگاه‌های فعال در دسترس کم است در نتیجه مقدار جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود (Karagozoglu et al., 2007). اما در غلظت‌های بالاتر ماده جذب شونده، میزان دسترسی به مکان‌های جذب کمتر؛ بنابراین حذف مالاشیت‌گرین وابسته به غلظت اولیه خواهد بود (Gengeç, 2017).

**اثر میزان جاذب بر جذب مالاشیت‌گرین:** میزان جاذب یک پارامتر مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب بوده از این‌رو تعیین‌کننده ظرفیت جاذب برای غلظت اولیه مشخصی از مالاشیت‌گرین است. نتایج اثر میزان جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب تعادلی مولکول‌های مالاشیت‌گرین مورد مطالعه در شکل ۱۰ ارائه شده است. با افزایش میزان جاذب، درصد حذف برای مالاشیت‌گرین از ۷۶/۱۶٪ به ۹۸/۱۷٪ افزایش یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که افزایش میزان کارایی جذب با افزایش میزان جاذب به دلیل افزایش سطح مخصوص و هم‌چنین منافذ داخلی جاذب رابطه مستقیم دارد. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد هرچند با افزایش دوز جاذب، بازدهی افزایش می‌یابد ولی میزان مالاشیت‌گرین جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال بر روی جاذب است. به‌طوری که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب به‌طور کامل مورد استفاده قرار نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌گردد (Zhang et al., 2011).  
**مطالعات هم‌دماهای جذب:** هم‌دماهای جذب داده‌های تعادلی هستند که به‌منظور تشریح چگونگی واکنش بین ماده



شکل ۱۱- مدل سینتیکی خطی شبه مرتبه اول (راست) و دوم (چپ) برازش یافته برای داده‌های جذبی مالاشیت‌گرین روی جاذب  $G/Fe_3O_4$ .

جدول ۴- پارامترهای مورد مطالعه در مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب مالاشیت‌گرین توسط  $G/Fe_3O_4$ .

$C_0$ , mg/L	$q_e^{exp}$ , mg/g	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول			مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم		
		$q_e$ , mg/g	$k_1$ , $min^{-1}$	$R^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$ , $mg^{-1}min^{-1}$	$R^2$
۲۰	۴۱۷/۱۲	-	-	-	۴۳۴/۷۸	۰/۰۰۲۰۳	۰/۹۹۹۹
۳۰	۶۲۸/۲۶	۶۲۸/۰۶	۰/۰۷۵	۰/۹۵۱۳	۶۶۶/۶۷	۰/۰۰۱۰۲	۰/۹۹۹۹
۴۰	۷۶۹/۷۸۶	۳۹۲/۶۴	۰/۱۵۴	۰/۹۸۶۵	۱۰۰۰/۰۰	۰/۰۰۰۲۲	۰/۹۹۸۷
۵۰	۹۱۹/۴۲	۴۷۲/۰۶	۰/۱۶۳	۰/۹۸۲۵	۷۶۹/۲۳	۰/۰۰۰۹۴	۰/۹۹۹۷
۶۰	۱۰۵۲/۶۶	۷۰۴/۶۹	۰/۰۷۸	۰/۹۵۹۲	۱۱۱۱/۱۱	۰/۰۰۰۲۳	۰/۹۹۸۷
۷۰	۱۱۶۵/۳۶	۸۸۱/۰۵	۰/۰۶۸	۰/۹۶۹۸	۱۲۵۰/۰۰	۰/۰۰۰۱۸	۰/۹۹۸۳

ظرفیت جذب را تعیین می‌کند، پارامتر  $qm$  به بیشترین یون‌های جذب‌شده با اشباع کامل جاذب نسبت داده می‌شود و  $b$  ضریبی است که بر تمایل بین جاذب و ماده جذب شده اشاره دارد و مقدار بالای آن میل ترکیبی برای اتصال مالاشیت‌گرین را نشان می‌دهد. هم‌دمای لانگمویر نشانگر جذب تک‌لایه‌ای، یکنواخت و با حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب‌شده است. معادله هم‌دمای فرندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای

جذب‌شونده و جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. مدل‌های هم‌دمای بیان‌کننده ظرفیت جذب یک جاذب هستند (Hadavifar *et al.*, 2014). در مطالعه حاضر به منظور بررسی تحلیل داده‌های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از هم‌دمای لانگمویر، فرندلیچ و ردلیچ-پیترسون استفاده گردید. ایزوترم‌های جذب دارای پارامترهای ثابتی هستند که بر خصوصیات و تمایل جاذب دلالت دارند. در مدل هم‌دمایی لانگمویر که بیشترین مقدار

G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مطالعه گردید. به منظور بررسی سینتیک جذب مالاشریت‌گرین روی جاذب سنتز شده، آزمایش جذب با اضافه نمودن ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول مالاشریت‌گرین در غلظت‌های مختلف بین ۱۰ تا ۷۰ میلی‌گرم برلیتر، pH و میزان جاذب بهینه برای مالاشریت‌گرین انجام شد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

سینتیک مدل شبه مرتبه اول برای واکنش‌های برگشت‌پذیر که بین فاز مایع و جامد تعادل برقرار است و واکنش ضعیفی بین جاذب شونده و سطح جاذب به صورت فیزیکی انجام می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد (Naushad *et al.*, 2019). داده‌های تجربی به دست آمده از سینتیک جذب با دو مدل سینتیکی خطی شبه مرتبه اول و دوم برازش داده شدند. پارامترهای هر مدل به همراه ضریب همبستگی مدل در جدول ۴ نشان داده شده است. طبق نتایج به دست آمده به دلیل این که ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای مالاشریت‌گرین بیشتر است و تفاوت بین مقادیر ظرفیت جذب تعادلی تجربی و برآورد شده به وسیله این دو مدل نیز برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم کمتر از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. سرعت فرآیند جذب مالاشریت‌گرین از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (Wekoye *et al.*, 2020).

**ترمودینامیک جذب:** پارامترهای ترمودینامیکی ( $\Delta S^\circ$ ،  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta H^\circ$ ) برای به دست آوردن اطلاعات در مورد تغییرات انرژی مربوط به فرآیند جذب استفاده می‌شوند و به طور کلی توضیح می‌دهد که آیا فرآیند جذب در جاذب‌ها، به چه صورتی (گرماگیر یا گرمازا و یا خود به خودی) است (Chen *et al.*, 2011). برای بررسی اثر دما در فرآیند جذب مالاشریت‌گرین توسط G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> فرآیند جذب با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول جذب‌شونده با غلظت بهینه که در مراحل قبل به دست آمدند به مدت زمان ۹۰ دقیقه و در دماهای ۱۵ الی ۵۵ درجه سانتی‌گراد به انجام رسید. پارامترهای آنتالپی و آنتروپی با استفاده از رابطه وانت هوف

جذب در روی سطح به دست می‌آید. این معادله برپایه داده‌های تجربی در طبیعت است و برای جذب سطوح ناهمگن یا سطوحی با مکان‌های جذب با انرژی متفاوت قابل ارائه است. به طوری که kf به عنوان یک سنجش نسبی از ظرفیت جذب و n دیگر ثابت فرندلیچ است که بیانگر شدت جذب سطحی است.

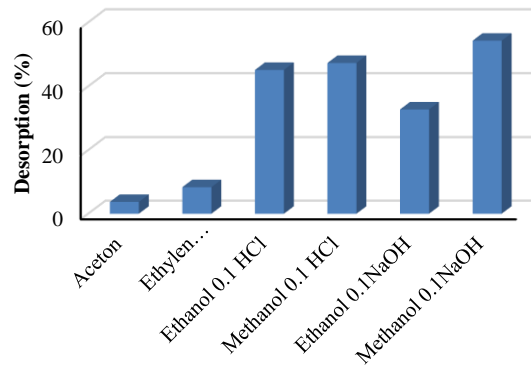
پارامترهای مربوط به هم‌دمای جذب در جدول ۳ ارائه شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی بین دو مدل فرندلیچ و لانگمویر، مشخص شد که R مدل هم‌دمای لانگمویر برای فرآیند جذب مالاشریت‌گرین بیشتر از هم‌دمای فرندلیچ است. در نتیجه مدل لانگمویر برازش بهتری از خود نشان داده و می‌تواند رفتار جذب مالاشریت‌گرین را به خوبی توصیف کند. میزان qm در مدل لانگمویر، برای مالاشریت‌گرین ۹۹۳/۳۳ mg/g شد که نشان می‌دهد جاذب سنتز شده قابلیت جذب بسیار بالایی برای جذب مالاشریت‌گرین در مقایسه با سایر جاذب‌ها دارد. همچنین پارامتر بدون بعد RL برای مالاشریت‌گرین در محدوده صفر تا یک قرار دارد که بیانگر مکانیسم جذب به صورت مطلوب است.

همچنین برای تعیین تطابق دقیق فرآیند جذب با مدل‌های جذب لانگمویر و فرندلیچ، از مدل هم‌دمای ردلیچ-پیترسون R-P که ترکیبی از این دو مدل است، استفاده شد. این مدل ایزوترم ترکیبی از فرضیه‌های هر دو مدل لانگمویر و فرندلیچ است. از این رو، نتایج مدل ایزوترم ردلیچ-پیترسون نشان داد که مکانیسم جذب برای جاذب سنتز شده با مدل لانگمویر دارای هماهنگی و تأیید بالاتری است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جذب مالاشریت‌گرین توسط جاذب سنتز شده نشان‌دهنده جذب یکنواخت تک لایه‌ای بدون تداخل بین یون‌های جذب شده است (Argun *et al.*, 2017).

**مطالعات سینتیک جذب:** از طریق نمونه‌برداری لحظه‌ای از سیستم جذبی ناپیوسته و محاسبه میزان جذب مالاشریت‌گرین در هر لحظه، سرعت فرآیند جذب مولکول‌های مالاشریت‌گرین روی جاذب سنتز شده

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیک برای جذب مالاشیت‌گرین توسط نانوکامپوزیت  $G/Fe_3O_4$ .

$R^2$	$\Delta G$ (kJ/mol)				$\Delta S^\circ$ (J/(K.mol))	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
	۳۲۸,۱۵ K	۳۱۸,۱۵ K	۳۰۸,۱۵K	۲۹۸,۱۵ K		
۰/۹۷۱۳	-۱۱/۷۲	-۱۴/۰۹	-۱۶/۴۶	-۱۸/۸۳	۲۳۶/۹۲	۵۸/۹۲



شکل ۱۲- مقایسه میزان درصد واجذب مالاشیت‌گرین با حلال‌های مختلف.

جدول ۶- اثر حجم‌های مختلف حلال بر واجذب مالاشیت‌گرین.

حجم متانول cc	Desorption%
۵	۸
۱۰	۱۷/۱
۲۰	۲۷/۰۶

جدول ۷- مقایسه جاذب سنتز شده با مطالعات مشابه قبلی.

$q_{ma}$	زمان (min)	pH	مقدار جاذب (mg)	نوع جاذب	مطالعات قبلی
۱۷۲/۴۱	۱۵	۵	۵	گرافن مغناطیسی	Nodeh <i>et al.</i> , 2015
۸/۰۷۱	۲۰	۴	۸	کیتوزان	Ou <i>et al.</i> , 2015
۱۱۳/۵	۶۰۰	۸	۲۰	گرافن	Chen <i>et al.</i> , 2020
۱۴۲/۸۵	-	۱۱	۸	نانوتیوب کربنی	Azarpira <i>et al.</i> , 2016
۲۷/۱۶	۱۰۰	۳	۲۰	گرافن اکسید	Robati <i>et al.</i> , 2016
۴۷۶/۲	۷۵	۸/۹	۵۰۰	گرافن اکسید	Gupta <i>et al.</i> , 2017
۹۹۳/۳۳	۲۰	۵	۵	گرافن مغناطیسی	مطالعه حاضر

جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول مشخص است، مقادیر  $\Delta G^\circ$  منفی است که نشان می‌دهد فرآیند جذب مالاشیت‌گرین روی نانوکامپوزیت مطلوب و خودبه‌خودی است (Hadavifar *et al.*, 2014). هم‌چنین کاهش مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما بیانگر این است که با افزایش دما، تمایل مولکول‌های مالاشیت‌گرین به سمت جاذب و اتصال مولکول‌ها با سطح جاذب، کمتر شده و در نتیجه جذب

( $\ln k_d$  در مقابل  $T^{-1}$ ) محاسبه شدند. منفی بودن شیب منحنی وانت هوف بیانگر گرماگیر بودن واکنش جذب مالاشیت‌گرین روی نانوکامپوزیت  $G/Fe_3O_4$  است. بنابراین با افزایش دما ظرفیت جذب و در نتیجه میزان  $k_d$  افزایش یافته است.

پارامترهای محاسبه شده ترمودینامیک در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و ضریب همبستگی در

## نتیجه گیری

در پژوهش حاضر ابتدا نانوکامپوزیت  $G/Fe_3O_4$  سنتز شد. آنالیز AFM نشان داد که صفحه‌های گرافن سنتز شده بین ۱ تا  $2/8$  نانومتر است که نشان از سنتز گرافن با کیفیت مطلوب دارد و همچنین آنالیز رامان برای بررسی ساختار کربنی نانوصفحه‌های گرافن انجام شد که نتایج آن سنتز گرافن تک و دولایه را نشان داد. آنالیز BET نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه گرافن و گرافن مغناطیسی به ترتیب  $2317$  و  $1905$  سانتی‌مترمربع بر گرم بوده است که نشان‌دهنده مساحت سطح ویژه بالای گرافن سنتز شده است. آنالیز SEM و TEM نشان دادند سطح نانوصفحه گرافن به خوبی با نانوذرات  $Fe_3O_4$  پوشانده شده و اندازه ذرات  $Fe_3O_4$  بین  $50$  تا  $100$  نانومتر هستند که نشان‌دهنده سنتز این ذرات در ابعاد نانو است. با استفاده از آنالیزهای FTIR ایجاد لیگاندهای آلی در سطح گرافن مغناطیسی تأیید شد. همچنین آنالیز XRD به منظور تأیید سنتز گرافن و تأیید پیوند نانوذرات  $Fe_3O_4$  با گرافن انجام شد. سپس به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده، حذف مالاشیت‌گرین در شرایط بهینه pH محلول، میزان جاذب، دما، غلظت اولیه محلول مالاشیت‌گرین و زمان تماس انجام شد. نتایج نشان داد که بهترین pH برای مالاشیت‌گرین  $5$  است. حداکثر ظرفیت جذب  $993/33$  در غلظت‌های  $50$  میلی‌گرم بر لیتر و مقدار جاذب  $5$  میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان  $20$  دقیقه است، همچنین مدل‌های جذب هم‌دما و سینتیک نیز مورد بررسی قرار گرفتند. در این مطالعه مدل‌های هم‌دمای جذب فرندلیچ، لانگمویر و ردلیچ - پیترسون مورد بررسی قرار گرفتند و از آن‌جا که ضریب همبستگی مدل لانگمویر نسبت به مدل‌های فرندلیچ و ردلیچ - پیترسون بیشتر بود، این مدل به عنوان مدل مناسب برای جذب مالاشیت‌گرین تعیین شد. مطالعات سینتیک جذب به منظور بررسی سرعت جذب مالاشیت‌گرین توسط نانوکامپوزیت سنتز شده بکار گرفته شدند. مدل‌های مختلفی برای ارزیابی سرعت فرآیند جذب ابداع شده است که در این تحقیق دو مدل سینتیکی شبه

کاهش می‌یابد. مقادیر منفی  $\Delta H^\circ$  نشان‌دهنده گرماده بودن فرآیند جذب است.  $\Delta S^\circ$  بیانگر بی‌نظمی فرآیند جذب در سطح مشترک جاذب-جذب شونده است. مقادیر منفی  $\Delta S^\circ$  نیز بیانگر کاهش بی‌نظمی با افزایش دما در سطح مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب می‌باشد (Murthy et al., 2019).

**بازیابی جاذب:** از نقطه نظر عملی، بازیابی و یا دفع آلاینده‌ها از سطح جاذب در یک فرآیند جذب مفید و سودمند است. بازیابی و استفاده مجدد از مواد جاذب یک عامل مهم برای ارزیابی عملکرد آن‌ها برای کاربردهای عملی است (Radmehr et al., 2021). در این بخش از تحقیق پس از جذب مولکول‌های مالاشیت‌گرین از محلول‌های آبی با جاذب  $G/Fe_3O_4$ ، این جاذب به وسیله شستشو با حلال بازیابی و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. در ابتدا در شرایط یکسان واجذب مالاشیت‌گرین با غلظت  $50$  میلی‌گرم بر لیتر به وسیله حلال‌های مورد نظر انجام شد. توانایی  $G/Fe_3O_4$  در واجذب مولکول‌های مالاشیت‌گرین از سطح آن توسط حلال‌های اتانول، متانول، استون و اتیلن‌گلیکول (حجم‌های  $50$  mL) صورت پذیرفت. براساس نتایج به دست آمده محلول  $0/1$  مولار سود متانولی به عنوان یک حلال کارآمد جهت واجذب مالاشیت‌گرین انتخاب شد (شکل ۱۲). پس از انتخاب حلال مورد نظر برای واجذب مالاشیت‌گرین که متانول با سود  $0/1$  مولار بود، عمل واجذب در حجم‌های  $5$ ،  $10$  و  $20$  میلی‌لیتر انجام شد. نتایج مربوط به این بررسی‌ها در جدول ۶ نمایش داده شده است. در حجم  $20$  میلی‌لیتر از حلال بیشترین میزان واجذب مالاشیت‌گرین صورت گرفت در نتیجه این حجم به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.

در مرحله بعد شرایط بهینه حلال بهینه گردید که بدین منظور از محلول‌های  $0/1$ ،  $0/5$ ،  $1$  و  $2$  مولار در دمای  $50$  درجه سانتی‌گراد استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده بهترین حلال برای واجذب متانول با سود  $1$  مولار تعیین شد. در جدول ۷، مقایسه‌ای بین این تحقیق و موارد مشابه دیگر آمده است.

از این مراحل مورد توجه است. استفاده مجدد از جاذب مورد نظر نشانه پایداری قابل توجه جاذب و عدم تخریب ساختار جاذب طی چندین مرحله استفاده است. این موضوع اقتصادی بودن سنتز و بکارگیری این جاذب در تصفیه‌ی پساب‌های مالاشیت‌گرین را تأیید می‌کند. از سوی دیگر می‌توان به واجذب و تغلیظ مالاشیت‌گرین جذب‌شده از سطح جاذب اشاره کرد که باعث می‌گردد بار آلودگی از حجم بسیار زیادی از آب و پساب آلوده به حجم اندکی انتقال یابد و راه برای تیمار و دفع قابل قبول آن بازگردد که این از مزایای خوب فرآیند جذب نسبت به سایر روش‌ها در تصفیه آب و پساب است. به‌طور کلی با توجه به ظرفیت جذب مناسب نانوکامپوزیت سنتز شده  $G/Fe_3O_4$  و همچنین قابلیت بازیابی جاذب می‌توان نتیجه گرفت که این جاذب می‌تواند جاذب مناسبی برای حذف مالاشیت‌گرین از محلول‌های آبی محسوب شود. لذا گرافن سنتز شده، با دارا بودن خصوصیتی چون سطح ویژه بالا، دوستدار محیط‌زیست و عملکرد مناسب در جذب مالاشیت‌گرین، می‌تواند به نحو مؤثری در سیستم‌های تصفیه پساب رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به بیشتر بودن ضریب تشخیص مدل شبه مرتبه دوم سرعت فرآیند جذب مالاشیت‌گرین روی  $G/Fe_3O_4$  به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم برازش یافت. این امر نشان دهنده این است که سرعت جذب در مراحل ابتدایی کند و سپس به تدریج افزایش یافته و به میزان ثابتی می‌رسد. مطالعات ترمودینامیک یکی دیگر از عوامل مؤثر بر میزان جذب مالاشیت‌گرین توسط نانوکامپوزیت است. نتایج نشان داد که با افزایش دما میزان ظرفیت جذب تعادلی برای مالاشیت‌گرین افزایش می‌یابد که این امر نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. همچنین مطالعات ترمودینامیک نشان دادند که فرآیند جذب خود به خودی و برخورد جاذب با مولکول‌های مالاشیت‌گرین به صورت تصادفی است. یکی از راه‌های بررسی میزان پایداری جاذب و بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب، انجام آزمایش جذب-واجذب با استفاده از حلال‌های مختلف است. در این تحقیق چهار نوع حلال مورد بررسی قرار گرفتند. فرآیند جذب-واجذب طی ۵ چرخه مورد تکرار قرار گرفت که کاهش اندک ظرفیت جذب و بازدهی حذف مالاشیت‌گرین

## References

- Adeyi, A.A., Jamil, S.N., Abdullah, L.C., Choong, T.S., 2019. Adsorption of malachite green dye from liquid phase using hydrophilic thiourea-modified poly (acrylonitrile-co-acrylic acid): kinetic and isotherm studies. *Journal of Chemistry* 28(6): 483-491.
- Ai, L., Zhang, C., Chen, Z. 2011. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by a Solvothermal-Synthesized Graphene/Magnetite Composite, *Journal of Hazardous Materials* 192(3), 1515-1524.
- Akhouairi, S., Ouachtak, H., Addi, A.A., Jada, A., Douch, J., 2019. Natural sawdust as adsorbent for the eriochrome black T dye removal from aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution* 230(8), 1-15.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141(1), 77-85.
- Calizo, I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F., Lau, C.N., 2007. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano Letters* 7(9), 2645-2649.
- Chen, H., Liu, T., Meng, Y., Cheng, Y., Lu, J., Wang, H., 2020. Novel graphene oxide/aminated lignin aerogels for enhanced adsorption of malachite green in wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 603, 125281.
- Deliyanni, E.A., Lazaridis, N.K., Peleka, E.N., Matis, K.A. 2004. Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents. *Environmental Science and Pollution Research* 11(1): 18-21

- Fu, C., Zhao, G., Zhang, H., Li, S., 2014. A facile route to controllable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites and their application in lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 9, 46-90.
- Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., Wirtz, L., 2007. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters* 7(2), 238-242.
- Guediri, A., Bouguettoucha, A., Chebli, D., Chafai, N., Amrane, A., 2020. Molecular dynamic simulation and DFT computational studies on the adsorption performances of methylene blue in aqueous solutions by orange peel-modified phosphoric acid. *Journal of Molecular Structure* 1202, 127290.
- Gündüz, F., Bayrak, B., 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids* 243, 790-798.
- Guo, F. Y., Liu, Y. G., Wang, H., Zeng, G. M., Hu, X. J., Zheng, B. H., Zhang, M. M., 2015. Adsorption behavior of Cr (VI) from aqueous solution onto magnetic graphene oxide functionalized with 1, 2-diaminocyclohexanetetraacetic acid. *RSC Advances* 5(56), 45384-45392.
- Guo, X., Du, B., Wei, Q., Yang, J., Hu, L., Yan, L. and Xu, W., 2014. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of hazardous materials* 278, 211-220.
- Gupta, K., Khatrri, O.P., 2017. Reduced graphene oxide as an effective adsorbent for removal of malachite green dye: plausible adsorption pathways. *Journal of Colloid and Interface Science* 501 11-21.
- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H., Li, Q., 2014. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal* 237, 217-228.
- Karagozoglou, B., Tasdemir, M., Demirbas, E. and Kobya, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2), 297-306.
- Karagozoglou, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Kobya, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2), 297-306.
- Kümmerer, K. ed., 2008. *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*. Springer Science & Business Media.
- Liu, M., Chen, C., Hu, J., Wu, X. and Wang, X., 2011. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(51), 25234-25240.
- Liu, M., Chen, C., Hu, J., Wu, X., Wang, X., 2011. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(51), 25234-25240.
- Liu, Q., Bei, Y., Zhou, F., 2009. Removal of lead (II) from aqueous solution with amino-functionalized nanoscale zero-valent iron. *Open Chemistry* 7(1), 79-82.
- Lü, M., Li, J., Yang, X., Zhang, C., Yang, J., Hu, H., Wang, X., 2013. Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection. *Chinese Science Bulletin* 58(22), 2698-2710.
- Muramatsu, H., Kim, Y.A., Yang, K.S., Cruz-Silva, R., Toda, I., Yamada, T., Terrones, M., Endo, M., Hayashi, T., Saitoh, H., 2014. Rice husk-derived graphene with nano-sized domains and clean edges. *Small* 10(14), 2766-2770.
- Murthy, T.K., Gowrishankar, B.S., Prabha, M.C., Kruthi, M. and Krishna, R.H., 2019. Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated coffee husk: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Microchemical Journal* 146, 192-201.
- Naushad, M., Alqadami, A.A., Al-Kahtani, A.A., Ahamad, T., Awual, M.R., Tatarchuk, T., 2019. Adsorption of textile dye using para-aminobenzoic acid modified activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Molecular Liquids* 296, 112075.
- Radmehr, S., Sabzevari, M.H., Ghaedi, M., Azghandi, M.H.A., Marahel, F., 2021.



- Adsorption of nalidixic acid antibiotic using a renewable adsorbent based on Graphene oxide from simulated wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(5), 105975.
- Robati, D., Rajabi, M., Moradi, O., Najafi, F., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2016. Kinetics and thermodynamics of malachite green dye adsorption from aqueous solutions on graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids* 214, 259-263.
- Saleh, T.A., Tuzen, M. and Sari, A., 2017. Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* 117, 218-227.
- Tang, Y., Guo, H., Xiao, L., Yu, S., Gao, N., Wang, Y., 2013. Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 424, 74-80.
- Wekoye, J.N., Wanyonyi, W.C., Wangila, P.T., Tonui, M.K., 2020. Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2, 24-31.
- Xue, B., Zhu, J., Liu, N. and Li, Y., 2015. Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Catalysis Communications* 64, 105-109.
- Yi, J.W., Park, J., Kim, K.S., Kim, B.H., 2011. pH-Responsive self-duplex of Py A-substituted oligodeoxyadenylate in graphene oxide solution as a molecular switch. *Organic & Biomolecular Chemistry* 9(21), 7434-7438.
- Yıldırım, G.M., Bayrak, B., 2021. The synthesis of biochar-supported nano zero-valent iron composite and its adsorption performance in removal of malachite green. *Biomass Conversion and Biorefinery* pp.1-13.
- Yu, F., Sun, S., Ma, J. and Han, S., 2015. Enhanced removal performance of arsenate and arsenite by magnetic graphene oxide with high iron oxide loading. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(6), 4388-4397.