



## نانومواد گرافن - بنیان و کاربرد آنها در حذف مواد رنگزا از محلول آبی

مهساسادات میرعلینقی<sup>۱\*</sup>، طاهره سیری<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۲۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۱۱/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۱۲ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۴/۱۱/۱۸

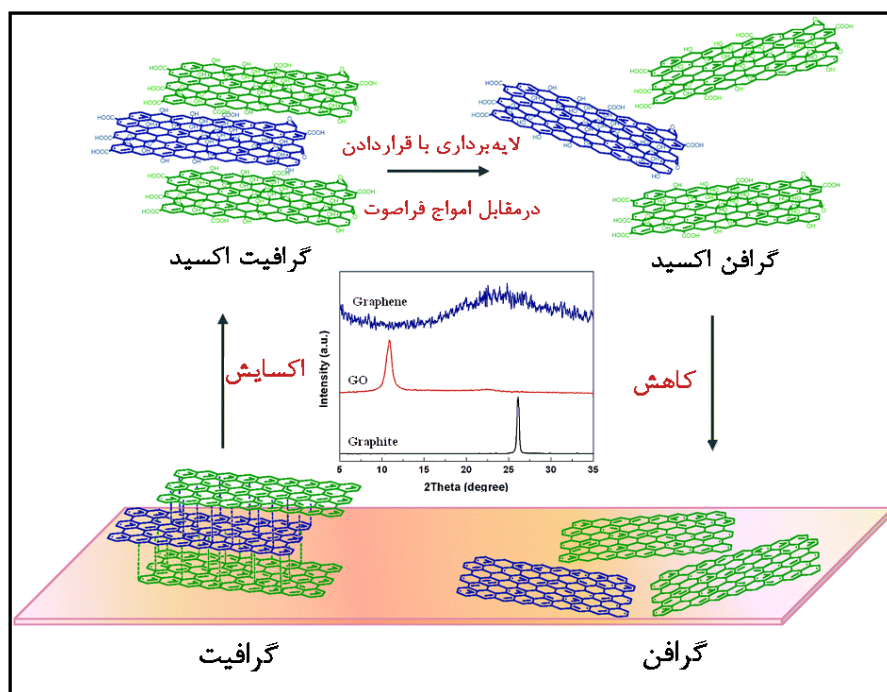
### چکیده

آلودگی محیط زیست یکی از مسائل مهمی است که با صنعتی شدن سریع جوامع، افزایش تصاعدی جمعیت و شهرسازی بدون برنامه با آن روبرو هستیم. مواد رنگزا، آلاینده‌های مهم محیط‌زیست هستند که به دلیل سمی بودن، جهش‌زایی، و سرطان‌زایی، حیات حیوانات، انسان‌ها و میکروارگانیسم‌ها را در معرض خطرات جدی قرار می‌دهند. از این رو حذف آنها از فاضلاب‌های صنعتی و خانگی بسیار مورد توجه است. جذب سطحی به دلیل انعطاف‌پذیری، طراحی و اجرای ساده و کارایی بالا بر سایر روش‌های رنگ‌زدایی ارجحیت دارد. پیشرفت‌های عظیم در علم و فناوری نانو، سنتز نانوجاذب‌های ممتاز و موثری را امکان‌پذیر می‌سازد که به گسترش سامانه‌های جذب سطحی برای تصفیه‌ی آب/پساب کمک می‌کند. در سالیان اخیر، کاربرد مواد گرافن- بنیان به عنوان موادی نوید بخش در فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. مساحت بسیار بالای سطح، الکترون‌های پای (π) نامستقر، خواص شیمیایی قابل تنظیم، و سهولت اصلاح سطح، استفاده از گرافن و مواد وابسته به آن را به عنوان جاذب مطلوب ساخته است. در این مقاله به اختصار، جدیدترین روش‌های سنتز مواد گرافن- بنیان نظیر گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهش یافته و نانوکامپوزیت‌های آنها بیان می‌شود. علاوه بر این، مروری بر کاربردهای بالقوه این نانو مواد کم هزینه و بادوام برای حذف مواد رنگزا از سامانه‌های آبی ارائه می‌شود. در نهایت، چالش‌های موجود در این حوزه تحقیقاتی به منظور شناخت مسیرهای آتی در آلودگی‌زدایی و احیای پساب‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### واژه‌های کلیدی

رنگزا، فاضلاب‌های رنگی، خالص‌سازی آب، جذب سطحی، نانوجاذب، گرافن.

### چکیده تصویری



سنتز گرافن اکسید و گرافن از گرافیت و الگوی پراش اشعه ایکس آنها [۱۲].



## Graphene- based nanomaterials and their application in the removal of dyes from aqueous solution

Mahsasadat Miralinaghi\*, Tahere Siri

Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Vramin-Pishva Branch,  
P. O. Box: 33817-7489, Varamin, Iran.

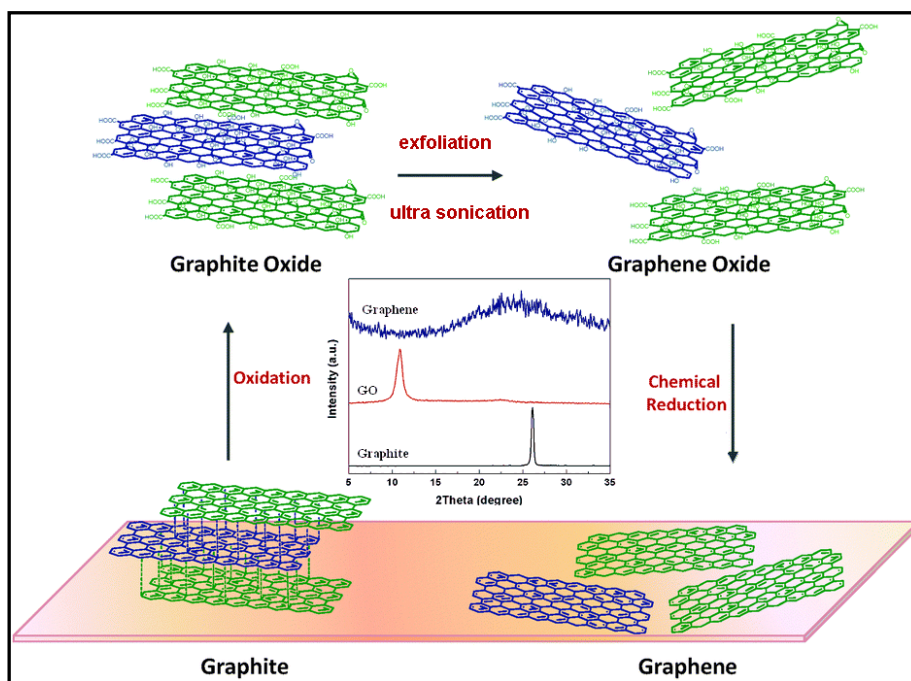
### Abstract

Environmental pollution is one of the considerable issues that we are encountered by rapid industrialization, exponential population growth and incompetently planned urbanization. Dyes are momentous pollutants which due to toxicity, carcinogenesis and mutagenesis lead to producing major perils to the human and other animals and microorganisms. Therefore, their removal from industrial and household effluents before discharge into the environment requires drastic attention. Adsorption is superior to other dechlorination techniques because of simple design, easy operation, and high efficiency. Tremendous progresses in nanoscience and nanotechnology, enabling the synthesis of prominent and effective nanoadsorbents, have led to the enlargement of a variety of novel adsorption systems. In the past few years, graphene- based materials as the promising materials have been extensively explored for adsorption applications. The extremely high surface area, large delocalized pi ( $\pi$ ) electrons, tunable chemical properties and easily modified surfaces of graphene and its related materials make them intriguing for use as adsorbents. In this paper, the most recent synthesis methods of graphene-based materials such as graphene oxide and nanocomposites of them are concisely described. Additionally, an overview of the potential applications of these viable and inexpensive nanomaterials for removal of dyes from aquatic systems involved in this research field is examined to identify future trends in the decontamination and reclamation of wastewater.

### Keywords

Dye, Coloured effluents, Water purification, Adsorption, Nanoadsorbent,

### Graphical abstract

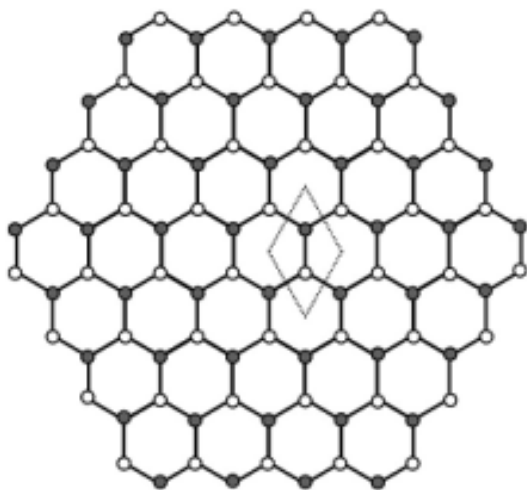


Synthesise of graphene oxide and graphene along with their X-ray diffraction patterns [82].

\*Corresponding author: [msmiralinaghi@gmail.com](mailto:msmiralinaghi@gmail.com), [m\\_miralinaghi@iauaramin.ac.ir](mailto:m_miralinaghi@iauaramin.ac.ir)

۱- مقدمه

هیبرید  $sp^2$  است که به صورت فشرده در یک شبکه لانه زنبوری دو بعدی و منظم قرار گرفته‌اند (شکل ۱) [۱۲]. این آلوتروپ با ضخامتی به اندازه تک اتم کربن<sup>۹</sup> می‌تواند به صورت واحد ساختاری اصلی سایر آلوتروپ‌های کربن در نظر گرفته شود (شکل ۲). این ساختار می‌تواند به صورت توپ‌های باکی<sup>۱۰</sup> (معروف به فولرن‌ها) پیچیده شود، به صورت نانولوله‌های کربنی یک بعدی لوله شود یا به صورت گرافیت سه بعدی روی هم انباشته شود [۱۳]. یک واحد سلولی شش ضلعی از گرافن شامل دو زیرشبکه هم ارز از اتم‌های کربن است که با پیوندهای سیگما ( $\sigma$ ) به یکدیگر متصل شده‌اند. طول پیوند کربن-کربن در گرافن  $0.142 \text{ nm}$  است [۱۴]. اتم کربن در شبکه دارای یک اوربیتال ( $\pi$ ) است که در یک شبکه نامستقر از الکترون‌ها شرکت کرده و موجب پایداری مناسب گرافن در مقایسه با دیگر سامانه‌های نانو می‌شود. تحقیقات نظری و تجربی ثابت کرده‌اند که گرافن دارای ویژگی‌های منحصر بفردی نظیر مساحت سطح ویژه بالا، استحکام مکانیکی و انعطاف پذیری عالی، گذردهی نوری<sup>۱۱</sup> قابل ملاحظه، رسانایی الکتریکی و گرمایی فوق‌العاده، نفوذناپذیری در مقابل گازها و نیز بسیاری دیگر از ویژگی‌های برجسته است، بنابراین اطلاق نام "ماده اعجاب آور"<sup>۱۲</sup> به آن امری موجه است [۱۵]. برخی از این ویژگی‌های برجسته در جدول ۱ آمده است. از این رو، مایه شگفتی نیست که گرافن قابلیت استفاده در حوزه‌های مختلف از جمله فناوری جذب سطحی را داشته باشد. برای اطلاعات دقیق‌تر در مورد شیمی گرافن می‌توان به مراجع ۱۶ و ۱۷ مراجعه کرد.



شکل ۱- تصویر نمایشی از شبکه لانه زنبوری گرافن و واحدهای سلولی آن (که با خط چین نشان داده شده‌اند). واحد سلولی شامل دو اتم است که هر یک به یک زیر شبکه مختلف تعلق دارند [۴].

فناوری جذب سطحی به عنوان روشی موثر و نوید بخش برای خالص‌سازی آب با هزینه‌ی پایین و کارایی بالا، مورد توجه گسترده قرار گرفته است [۳-۱]. مواد کربن- بنیان<sup>۱</sup> به دلیل پایداری شیمیایی مناسب، تنوع ساختاری، چگالی پایین و قابلیت تولید در مقیاس انبوه به طور گسترده در فرآیند جذب سطحی به کار برده شده‌اند [۵، ۴]. گرافن<sup>۲</sup> یک تک‌لایه اتمی گرافیت- جدیدترین عضو خانواده آلوتروپ‌های کربن است و به عنوان ماده‌ی پرآوازه<sup>۳</sup> قرن بیست و یکم ظهور یافته است. از زمان کشف گرافن توسط نووسلو<sup>۴</sup>، گیمل<sup>۵</sup> و همکارانشان [۶]، در سال ۲۰۰۴ این ماده به دلیل ویژگی‌های بی‌نظیر الکتریکی، مکانیکی، گرمایی، نوری، و انتقالی در طیف وسیعی از کاربردها، توجه پژوهشگران را به خود معطوف کرده است [۸، ۷]. نسبت بسیار بالای سطح به حجم گرافن موجب شده است که تحقیقات گسترده‌ای در مورد کاربرد آن به عنوان یک جاذب بالقوه برای خالص‌سازی آب صورت گیرد. به تازگی، سایر مواد وابسته به گرافن مانند گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO)، ورقه‌های گرافن اکسید چند لایه<sup>۶</sup> (FGO) و نیز نانوکامپوزیت‌های مواد گرافنی به عنوان جاذب‌های نویدبخش برای حذف آلاینده‌های مختلف زیست محیطی از فاضلاب‌ها تولید شده‌اند. در این مقاله، روش‌های سنتز خانواده گسترده و متنوع نانو مواد گرافنی و کاربرد آنها در حذف مواد رنگزا از سیستم‌های آبی ارائه شده است. همچنین، چالش‌های موجود در توسعه این نانوجاذب‌های نوین برای رفع آلودگی پساب‌ها به منظور شناسایی مسیرهای آتی این حوزه نوظهور مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- سنتز و ویژگی‌های نانوجاذب‌های خانواده گرافن

۱-۲- گرافن

اصطلاح گرافن نخستین بار، توسط بوهم<sup>۷</sup> و همکاران وی در سال ۱۹۸۶ برای توصیف یک ورقه اتمی گرافیت ابداع شد [۹]. تا سال ۲۰۰۴ تصور می‌شد که بلورهای دو بعدی مانند گرافن از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند و در شرایط محیطی وجود ندارند [۱۰]. از این رو، جداسازی و شناسایی یک تک‌لایه گرافن که به روش لایه‌برداری مکانیکی از گرافیت تهیه شد [۶]، یکی از برجسته‌ترین دستاوردهای زمان ما است. اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی<sup>۸</sup> گرافن را به صورت "یک تک‌لایه کربنی از ساختار گرافیت که دارای ماهیتی مشابه با یک هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای با ابعاد تقریباً بی‌نهایت است" تعریف می‌کند [۱۱]. از این رو، گرافن اساساً یک تک‌لایه مسطح از اتم‌های کربن با

<sup>1</sup> Carbon- based materials

<sup>2</sup> Graphene

<sup>3</sup> Celeb

<sup>4</sup> Novoselov

<sup>5</sup> Geim

<sup>6</sup> Few-layered graphene oxide sheets

<sup>7</sup> Boehm

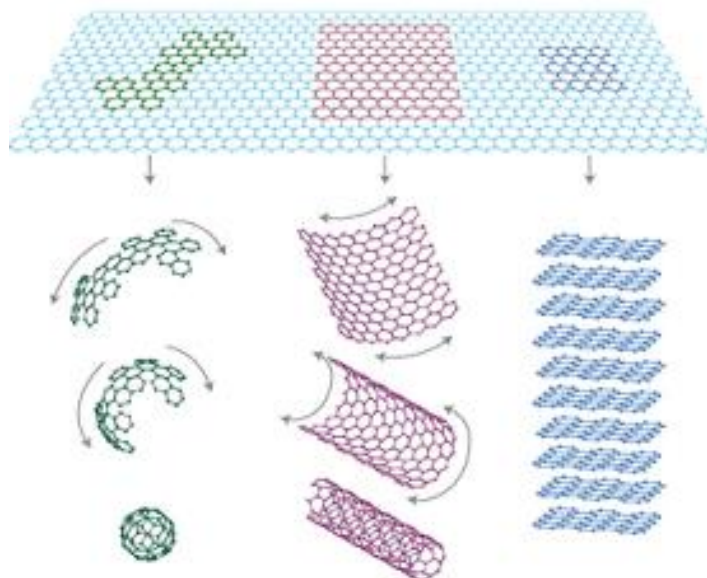
<sup>8</sup> IUPAC

<sup>9</sup> One-atom thc allotrope of carbon

<sup>10</sup> Bucky balls

<sup>11</sup> Optical transmittance

<sup>12</sup> Miracle material



شکل ۲- گرافن به عنوان بلوک اصلی ساختمانی (Building block) مواد گرافیتی. گرافن می‌تواند به صورت توپ‌های باکی بال صفر- بعدی پیچیده، به صورت نانولوله‌های کرینی یک- بعدی لوله، یا به صورت گرافیت سه بعدی انباشته شود [۱۸].

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی گرافن تک‌لایه در دمای اتاق [۴].

مرجع	اندازه	خاصیت
۷۲	۰/۱۴۲ nm	طول پیوند C-C
۷۳	۰/۷۷ mg m <sup>-۲</sup>	چگالی
۷۴	۲۶۳۰ m <sup>۲</sup> g <sup>-۱</sup>	مساحت سطح ویژه نظری - BET
۷۵	۱۱۰۰ Gpa	مدول یانگ
۲۷	۱۲۵ Gpa	مقاومت در برابر شکست
۷۳	۱۰ <sup>۱۲</sup> cm <sup>-۲</sup>	چگالی حامل
۷۶	۱۰ <sup>-۶</sup> Ω cm	مقاومت ویژه
۷۷	۲۰۰۰۰۰ cm <sup>۲</sup> V <sup>-۱</sup> s <sup>-۱</sup>	تحرک الکترونی
۷۸	۵۰۰۰ W m <sup>-۱</sup> K <sup>-۱</sup>	رسانایی گرمایی
۷۹	٪۹۷/۷	شفافیت نوری

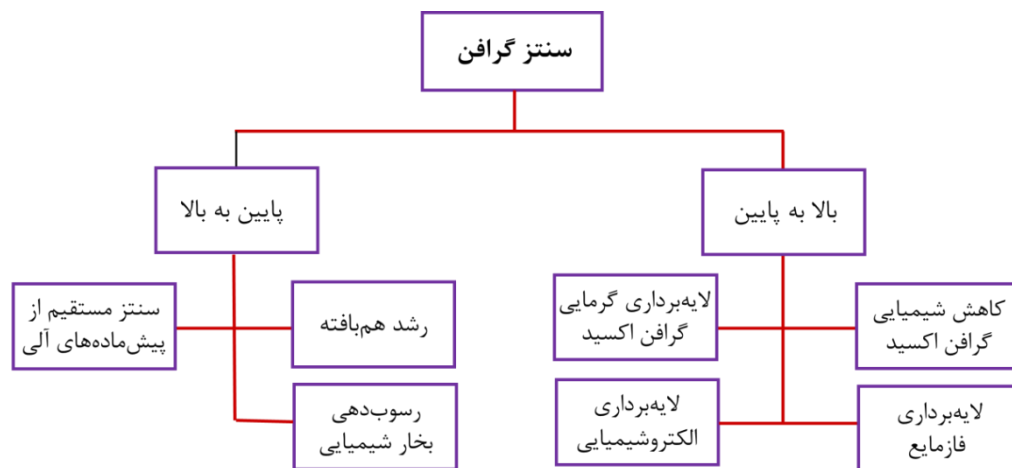
ورقه‌های گرافنی با کیفیت با استفاده از گرافیت به عنوان منبع فراوان و قابل دسترس توسعه یافته‌اند. این روش‌ها را می‌توان به دو گروه عمده رویکرد "بالا به پایین"<sup>۴</sup> و رویکرد "پایین به بالا"<sup>۵</sup> طبقه‌بندی کرد (شکل ۳).

گرافن "خالص"<sup>۱</sup> نخستین بار به روش لایه‌برداری (ورقه-ورقه کردن) با استفاده از یک "چسب نواری"<sup>۲</sup> به دست آمد. در این فرآیند، لایه گرافن از یک تکه گرافیت با یک نوار چسب به طور مکرر برداشته و به یک بستر<sup>۳</sup> سیلیکونی منتقل می‌شود [۱۹]. اگر چه این روش ساده، کم هزینه و به دلیل تولید ورقه‌های گرافن با کیفیت معتبر است، اما مقدار گرافن حاصل بسیار کم است، به طوری که برای سنتز روزمره در مقیاس آزمایشگاهی با هدف مطالعات بنیادی و در مقیاس عظیم برای سایرکاربردها مناسب نیست [۱۶]. روش‌های بسیاری برای تولید نانو

<sup>۱</sup> Pristine  
<sup>۲</sup> Scotch tape  
<sup>۳</sup> Substrate

<sup>۴</sup> Top-down approach

<sup>۵</sup> Bottom-up approach



شکل ۳- روش‌های سنتر گرافن.

جدول ۲- مزایا و معایب روش‌های سنتر گرافن [۷].

معایب	مزایا	روش اجرا
بازده اندک مقیاس ناپذیر غیر قابل انتقال دمای بالا خلا کم	کیفیت بالا فیلم پیوسته دارای مساحت زیاد	لایه‌برداری میکرومکانیکی رشد SiC هم‌بافته
ویژگی الکتریکی ضعیف فلس‌های با سطح کوچک	فرآوری در محلول بازدهی بالا	کاهش GO
دمای بالا خلا کم مقیاس پذیری دشوار	کیفیت بالا مساحت سطح زیاد قابل انتقال	رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)
فلس‌های گرافنی با سطح کوچک پایداری کلونیدی	کیفیت بالا مقیاس پذیری مطلوب دمای پایین	لایه‌برداری در محلول

[۲۳]. رویکردهای بالا به پایین امکان تولید مقادیر زیاد گرافن با هزینه پایین را فراهم می‌سازند. با این وجود، تهیه ورقه‌های گرافن با کیفیت به دلیل نقایصی که در طی لایه‌برداری به وجود می‌آیند، دشوار است [۱۹]. در مقابل، رویکردهای پایین به بالا می‌توانند ماده‌ای بی‌نقص با ویژگی‌های فیزیکی استثنایی تولید کنند. این رویکردها شامل سنتر مستقیم گرافن از پیش‌ماده‌های<sup>۵</sup> آلی نظیر متان و دیگر منابع هیدروکربنی، رشد هم‌بافته<sup>۶</sup> و رسوب‌دهی بخار شیمیایی<sup>۷</sup> (CVD) است. در هر صورت، هزینه اجرای رویکردهای پایین به بالا، زیاد است. مزایا و معایب برخی از روش‌های سنتر گرافن، بسته به کاربرد مورد نظر، در جدول ۲ خلاصه شده است. نکته مهمی که باید مورد توجه قرار گیرد،

رویکرد بالا به پایین معمولاً شامل لایه‌برداری از گرافیت طبیعی یا سنتری<sup>۱</sup> است که به تولید مخلوطی از نانو ورقه‌های گرافن تک‌لایه یا چندلایه منجر می‌شود. رایج‌ترین روش، در رویکرد بالا به پایین برای تولید گرافن بدین صورت است که ابتدا گرافیت را با استفاده از عوامل اکسیدکننده و اسیدهای قوی به گرافن اکسید تبدیل می‌کنند و سپس با کاهش شیمیایی گرافن اکسید (به وسیله عوامل کاهنده نظیر هیدرازین) یا لایه‌برداری گرمایی<sup>۲</sup> آن، گرافن به دست می‌آورند [۲۰]. دیگر روش‌های بالا به پایین عبارتند از: لایه‌برداری فازمایع<sup>۳</sup> [۲۱]، استفاده از ترکیبات میان لایه‌ساز گرافیتی<sup>۴</sup> [۲۲] و لایه‌برداری الکتروشیمیایی

1 Synthetic  
2 Thermal exfoliation  
3 Liquid-phase exfoliation  
4 Graphite intercalation compounds

5 Precursors  
6 Epitaxial growth  
7 Chemical vapour deposition



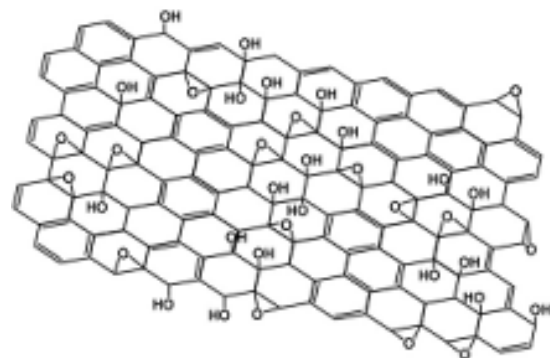
[۲۹] یا هامرز<sup>۱۱</sup> [۳۰] و یا با تغییراتی در این روش‌ها تهیه کرد. در اصل، تمام این روش‌ها شامل لایه‌برداری شیمیایی گرافیت با یک عامل اکسیدکننده قوی در حضور یک اسید معدنی قوی است. در روش‌های برودی و استودن مایر از پتاسیم کلرات همراه با نیتریک اسید برای اکسایش گرافیت استفاده می‌شود، در صورتی که در روش هامرز، گرافیت با پتاسیم پرمنگنات و سولفونیک اسید تحت واکنش قرار می‌گیرد. اکسایش گرافیت، شبکه کربنی صفحات گرافن انباشته شده با هیبرید  $sp^2$  را به شدت تغییر می‌دهد و آن را به صورت‌های اکسیدشده بسیار نامنظم (C-C  $sp^3$ ) و همچنین نقایص جای خالی کربن<sup>۱۲</sup> تبدیل می‌کند. ورقه‌های GO حاصله، دارای گروه‌های فنلی، هیدروکسیلی و اپوکسیدی بسیار در سطح خود و گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی روی لبه‌ها هستند. حضور این گروه‌های عاملی قطبی، GO را به شدت آب‌دوست می‌سازد و در نتیجه این ماده به آسانی در آب و حلال‌های آلی قطبی پخش می‌شود و یک سوسپانسیون تک‌لایه‌ای پایدار به رنگ قهوه‌ای روشن در آب تشکیل می‌دهد [۳۱]. GO به دلیل قابلیت فرآوری<sup>۱۳</sup>، پایداری و سهولت سنتز یک پیش‌ماده بسیار جذاب برای تولید گرافن در مقیاس بالا می‌باشد.

GO علاوه بر آن که یک پیش‌ماده مورد نیاز برای تهیه گرافن است، خود ویژگی‌های برجسته بسیاری دارد. GO را می‌توان به صورت یک ماده نرم غیرمرسوم مانند پلیمر دو بعدی، کلئید ناهمسانگرد<sup>۱۴</sup>، و غشای نرم<sup>۱۵</sup> درآورد یا حتی به آن خاصیت دوگانه دوستی<sup>۱۶</sup> [۳۱] بخشید. حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر سطح و لبه‌های GO آن را به گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای مختلف از جمله خالص‌سازی آب تبدیل می‌کند. این گروه‌های عاملی مکان‌های فعالی برای انجام واکنش‌های اصلاح سطح در GO و سایر مواد گرافن-بنیان فراهم می‌سازند که به توسعه کاربردهای آن در عرصه‌های مختلف کمک می‌کند. علاوه بر این، گروه‌های عاملی با ایجاد اختلال در شبکه پیوند  $sp^2$ ، GO را از نظر الکتریکی، نارسا می‌سازند [۳۱]. هرچند که، رسانایی الکتریکی را تا اندازه‌ای می‌توان با ترمیم شبکه‌ی  $\pi$  از طریق احیای شیمیایی، گرمایی، یا الکتروشیمیایی GO به ورقه‌های گرافن مانند<sup>۱۷</sup> (یعنی گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) مجدداً به دست آورد [۲۴]. RGO دارای نقص ساختاری بیشتر و رسانایی الکتریکی کمتری از گرافن خالص است، اما رسانایی آن برای بسیاری از کاربردها کافی است. ترمیم شبکه گرافیتی در صفحات پایه‌ای<sup>۱۸</sup> RGO، امکان اصلاح آن به وسیله جذب فیزیکی پلیمرها و نیز مولکول‌های کوچک از طریق برهم‌کنش‌های انباشتگی  $\pi-\pi$ <sup>۱۹</sup> یا برهم‌کنش‌های واندروالسی را فراهم می‌سازد [۲۴]. در نتیجه،

این است که رویکرد اتخاذ شده برای ساخت<sup>۱</sup> گرافن، تعیین‌کننده ویژگی‌ها و در نتیجه کاربرهای آن است.

## ۲-۲- گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته

گرافن اکسید (GO) محصول لایه‌برداری شیمیایی گرافیت و یک شکل بسیار اکسایشی<sup>۲</sup> از گرافن است که شامل گروه‌های عاملی مختلف اکسیژن‌دار می‌باشد و به دلیل نقش محوری‌اش به عنوان پیش‌ماده اولیه برای تولید انبوه و مقرون به صرفه مواد گرافن بنیان فعالیت‌های تحقیقاتی بسیاری را به خود اختصاص داده است [۲۴]. با این وجود، ساختار شیمیایی دقیق GO، به ویژه نوع گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و چگونگی توزیع آن‌ها موضوعی مورد بحث و اختلاف نظر است [۲۵]. دلیل آن، پیچیدگی ماده (از جمله تغییرپذیری ساختار آن از نمونه‌ای به نمونه دیگر) و البته ویژگی برتولیدی<sup>۳</sup> و بی‌شکل<sup>۴</sup> آن است [۲۴]. برتولیدها ترکیبات شیمیایی غیراستوکیومتری هستند که نسبت اتم‌های عناصر سازنده آنها را نمی‌توان با اعداد صحیح<sup>۵</sup> بیان کرد. مدل‌های مختلفی برای شناختن ساختار GO پیشنهاد شده‌اند، مهم‌ترین آنها مدل لرف کلینووسکی<sup>۶</sup> است که براساس داده‌های طیف‌سنجی NMR توسعه یافته است. برطبق این مدل صفحات<sup>۷</sup> کربنی در GO با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی مزین شده<sup>۸</sup> است (شکل ۴) [۲۶]. گروه‌های کربونیل نیز عمدتاً به صورت کربوکسیلیک اسیدها در لبه‌های صفحه حضور دارند [۲۷].



شکل ۴- تصویر نمایشی ساختار شیمیایی یک تک ورقه GO بر طبق مدل لرف-کلینووسکی [۲۶].

GO را می‌توان با استفاده از روش‌های برودی<sup>۹</sup> [۲۸]، استودن مایر<sup>۱۰</sup>

- 1 Fabrication
- 2 Oxidative
- 3 Berthollide
- 4 Amorphous
- 5 Integers
- 6 Lorf-Klinowski
- 7 Plane
- 8 Decorate
- 9 Brodie
- 10 Staudenmaier

<sup>11</sup> Hummers  
<sup>12</sup> Defects of carbon vacancies  
<sup>13</sup> Processability  
<sup>14</sup> Anisotropic  
<sup>15</sup> Soft membrane  
<sup>16</sup> Amphiphilic  
<sup>17</sup> Graphene-like sheets  
<sup>18</sup> Basal plane  
<sup>19</sup>  $\pi-\pi$  stacking

علاقه به RGO در میان بسیاری از شاخه‌های علوم و فناوری رو به افزایش است. مقالات مروری در مراجع ۱۷، ۲۴ و ۳۱ اطلاعات بیشتری در مورد GO و RGO در اختیار علاقه‌مندان قرار می‌دهد.

## ۲-۳- مواد گرافنی اصلاح شده

کاربرد بالقوی مواد گرافنی به عنوان نانوجاذب در فرآیند جذب سطحی به میزان پراکندگی<sup>۱</sup> یکنواخت آنها در فاز مایع و توانایی‌شان در حذف انواع مختلف مواد آلاینده وابسته است. با این وجود، گرافن به عنوان یک ماده توده‌ای<sup>۲</sup> تمایل به تجمع در محلول و تشکیل مجدد گرافیت دارد، از سوی دیگر، ورقه‌های GO درون آب دارای بار منفی هستند و به دلیل ایجاد نیروی دافعه قوی الکتروستاتیکی، تمایل<sup>۳</sup> اندکی برای پیوند با ترکیبات آنیونی نشان می‌دهند. به علاوه، گرافن و GO نمی‌توانند به آسانی از آب تصفیه شده، جمع‌آوری و جدا شوند به طوری که برای صاف کردن محلول حاوی آنها به سانتریفوژهای با دور بالا نیاز است. این امر منجر به ایجاد آلودگی ثانویه جدی آب می‌شود. عامل‌دار کردن شیمیایی مواد گرافنی رویکردی موثر و عملی است که می‌تواند با بهبود قابلیت پراکندگی، پایداری آنها در آب را افزایش دهد و از تجمع آن جلوگیری کند [۳۲]. عامل‌دار کردن شیمیایی، همچنین، قابلیت فرآوری مواد گرافنی و در نتیجه برهم‌کنش آنها با آلاینده‌های آلی و معدنی را بهبود می‌بخشد. این گروه‌های عاملی می‌توانند اکسیدهای فلزی با ابعاد نانو یا پلیمرهای آلی باشند [۳۳]. شایان ذکر است که ورقه‌های گرافنی را می‌توان مستقیماً و به آسانی با انواع مختلف پلیمرها و نانومواد مزین کرد، بدون آن‌که به اتصال دهنده‌های مولکولی<sup>۴</sup> برای ایجاد پل میان پلیمرها/نانوذرات و ورقه‌های گرافنی نیاز باشد [۱۷]. نانوکامپوزیت حاصله صرفاً مجموعه‌ای از اجزای سازنده‌اش نیست، بلکه ماده جدیدی با کاربردها و ویژگی‌های جدید است [۳۴]. پلیمرها یا نانو اکسیدهای فلزی نگه داشته شده<sup>۵</sup> روی ساختار دو بعدی گرافن مانع از انباشتگی و تجمع آن می‌شوند. در عین حال، مساحت سطح قابل دسترس ورقه‌ها را افزایش می‌دهند و عملکردشان را به عنوان جاذب در فرآیند جذب سطحی بهبود می‌بخشند. این امر، همچنین، موجب افزایش گزینش‌پذیری ورقه‌ها و توانایی اتصال آنها به آلاینده مورد نظر بسته به ساختار، اندازه و میزان بلورینگی<sup>۶</sup> آن می‌شوند. در مقابل، مواد گرافنی به دلیل داشتن عوامل مختلف شیمیایی و سازگارپذیری، قرارگیری پلیمرها/نانواکسید فلزهای روی سطح خود را تسهیل و تشکیل کامپوزیت‌های مختلف را امکان‌پذیر می‌سازند.

سازوکارهای متعددی که در حال حاضر برای ساختن نانو کامپوزیت‌های مواد گرافنی<sup>۷</sup> (NGMs) وجود دارد، توسط هوانگ و دیگران در مرجع ۳۳

- 1 Dispersion
- 2 Bulk
- 3 Affinity
- 4 Molecular linkers
- 5 Anchored
- 6 Crystallinity
- 7 Nanocomposites of graphene materials

ارائه شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

## ۲-۴- سمیت<sup>۸</sup> مواد گرافنی

کشف گرافن تحولی عظیم در پژوهش‌های مربوط به علم مواد پدید آورد. توسعه این پژوهش‌ها مستلزم مطالعات اختصاصی در مورد ایمنی و اثرات آن بر سلامتی انسان است. ارزیابی‌های اولیه بیانگر سمیت سلولی گرافن در شرایط برون‌تنی است [۷]. در میان مشتقات گرافن، GO، به دلیل انحلال‌پذیری و قابلیت پراکندگی از سمیت و خطر کمتر و در نتیجه، سازگاری زیستی بیشتری برخوردار است. آسان‌ترین مسیر ورود ترکیبات شیمیایی به بدن انسان، دستگاه تنفسی است. در هر صورت، GO پس از تزریق وریدی به موش‌های صحرایی<sup>۹</sup> و موش‌های کوچک<sup>۱۰</sup> به مدت طولانی در شش‌ها باقی می‌ماند و سمیت ریوی وابسته به دوز ایجاد می‌کند. علاوه بر این، مشخص شده است که GO و گرافن انباشته<sup>۱۱</sup> پس از تزریق مستقیم به موش کوچک (۵۰ µg به هر حیوان) موجب آسیب شدید و مزمن شش‌ها می‌شوند. این پدیده شگفت‌آوری نیست، زیرا GO اصلاح نشده در محیط‌های فیزیولوژی به دلیل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی و اتصال غیراختصاصی به پروتئین‌ها پایدار نیست [۷]. توده‌های<sup>۱۲</sup> GO پس از ورود به جریان خون در شش‌ها به دام می‌افتند. احتمال آسیب‌رسانی نانورقه‌های گرافن خالص<sup>۱۳</sup> به دستگاه تنفسی نیز گزارش شده است. واکنش بیولوژیکی نسبت به گرافن بسته به تعداد لایه، بعد جانبی، سختی<sup>۱۴</sup>، آب‌گریزی<sup>۱۵</sup>، گروه‌های عاملی سطحی و دوز تغییر می‌کند. تاکنون، روشن نشده است که تنفس فلس‌های پراکنده گرافن در هوا، خطرناک است یا خیر [۷].

## ۳- جذب سطحی مواد رنگزا

تولید منسوجات شامل فرآیندهای متعددی (مانند آهارگیری<sup>۱۶</sup>، شستشو<sup>۱۷</sup>، سفیدکنندگی<sup>۱۸</sup>، آب‌کشی<sup>۱۹</sup>، مرسریزه کردن<sup>۲۰</sup>، رنگریزی<sup>۲۱</sup> و پرداخت<sup>۲۲</sup> است که به تولید حجم انبوهی از پساب‌های رنگی می‌انجامد [۳۴]. وجود رنگزاها و رنگدانه‌ها<sup>۲۳</sup> حتی در غلظت‌های بسیار اندک، به شدت ناخوشایند است و به دلیل اثرات منفی اکولوژیکی و انباشت در حیات وحش معضلات زیست محیطی جدی ایجاد می‌کنند [۳۵]. از این

<sup>8</sup> Cytotoxicity

<sup>9</sup> Rat

<sup>10</sup> Mice

<sup>11</sup> Aggregated graphene

<sup>12</sup> GO agglomerates

<sup>13</sup> Pristine graphene

<sup>14</sup> Stiffness

<sup>15</sup> Hydrophobicity

<sup>16</sup> Desizing

<sup>17</sup> Scouring

<sup>18</sup> Bleaching

<sup>19</sup> Rinsing

<sup>20</sup> Mercerizing

<sup>21</sup> Dyeing

<sup>22</sup> Finishing

<sup>23</sup> Pigments

غلظت اولیه متیل آبی وابسته است و فرآیند جذب سطحی پس از یک ساعت به تعادل می‌رسد. داده‌های ترمودینامیکی بیانگر ماهیت خود به خودی و گرماگیر فرآیند جذب بود. ظرفیت بسیار بالای گرافن در جذب رنگزا ( $1/52 \text{ g g}^{-1}$ ) عمدتاً ناشی از برهم‌کنش‌های انباشتگی  $\pi-\pi$  بود که با مطالعات طیف سنجی فلورئورسانس تایید شد. محققان امکان بازیابی و استفاده مجدد گرافن را بررسی کردند و هیچ‌گونه تغییر محسوسی در کارایی آن، حداقل در طی پنج چرخه متوالی فرآیند جذب-واجذب مشاهده نکردند. به منظور بازیابی جاذب، آنها گرافن مصرفی برای جذب سطحی مواد رنگزا را به مدت  $100 \text{ min}$  در  $450^\circ \text{C}$  حرارت دادند تا مواد شیمیایی روی آن کاملاً سوزانده و نابود شود.

رو، اخیراً توجه بسیاری به بررسی قابلیت کاربرد گرافن و مواد وابسته آن در رنگ‌زدایی پساب‌های رنگی به روش جذب سطحی معطوف شده است [۱۸]. در این بخش به چند نمونه از مطالعات جدید برای ارزیابی عملکرد نانوجاذب‌های خانواده گرافن<sup>۱</sup> (GFNAs) در فرآیند جذب سطحی اشاره می‌شود. در جدول ۳ خلاصه‌ای از ظرفیت‌های جذب GFNAs‌ها برای حذف مواد رنگزای مختلف از آب فهرست شده است. وو<sup>۲</sup> و همکارانش، کارایی گرافن را برای حذف رنگزای آنیونی متیل آبی مورد بررسی قرار دادند [۳۸]. یافته‌ها نشان داد که مقدار رنگزای جذب شده به شدت به

<sup>1</sup> Graphene-family nanoadsorbents<sup>2</sup> Wu

جدول ۳- نتایج گزارش شده در مطالعات جذب سطحی ناپیوسته مواد رنگزا از آب به وسیله GFNAs‌ها.

مراجع	شناسایی جاذب	مدل سینتیکی	مدل هم‌دمایی	ظرفیت جذب سطحی	زمان تماس (h)	دما (K)	pH	غلظت	جذب شونده	جاذب
۳۶	TEM, BET, FTIR, XRD, RS	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$153/85 \text{ mg g}^{-1}$ $185/19 \text{ mg g}^{-1}$ $204/08 \text{ mg g}^{-1}$	-	۲۹۳ ۳۱۳ ۳۳۳	۱۰	$20-120 \text{ mg l}^{-1}$	متیل آبی	گرافن
۳۷	TEM, BET, AFM, RS	شبه مرتبه دوم	-	$217/39 \text{ mg g}^{-1}$ $227/27 \text{ mg g}^{-1}$ $238/10 \text{ mg g}^{-1}$	-	۲۸۸ ۳۱۳ ۳۳۳	-	$20-140 \text{ mg l}^{-1}$	کانیونی قرمز-X GRL	گرافن
۳۸	TEM, SEM, FTIR, BET, RS, XPS, FS	-	-	$1/52 \text{ g g}^{-1}$	۹۶	۳۰۳	-	$5 \text{ mg l}^{-1}$	متیل آبی	گرافن
۳۹	SEM, XPS	-	-	$184 \text{ mg g}^{-1}$	۴	۲۹۸	-	$0/0002 \text{ mol l}^{-1}$	متیل آبی	اسفنج گرافنی
۳۹	SEM, XPS	-	-	$72/5 \text{ mg g}^{-1}$	۴	۲۹۸	-	$0/0002 \text{ mol l}^{-1}$	رودامین B	اسفنج گرافنی
۳۹	TEM, AFM, FTIR, XPS	-	فروندلیچ	$11/5 \text{ mg g}^{-1}$	۲۴	۲۹۸	-	$0/0002 \text{ mol l}^{-1}$	متیل نارنجی	اسفنج گرافنی
۴۰	ZPM	-	لانگمویر	$714 \text{ mg g}^{-1}$	۱	۲۹۸	۶	$0/188-1/000 \text{ g l}^{-1}$	متیل آبی	GO
۴۱	FTIR, RS, UV-vis, ZPM	-	لانگمویر	$1/939 \text{ mg g}^{-1}$	۲	۲۹۳	۷	$0/33-3/3 \text{ mg l}^{-1}$	متیل آبی	GO
۴۲	FTIR, RS, UV-vis, ZPM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$17/3 \text{ mg g}^{-1}$	-	-	۱۰	$10-50 \text{ mg l}^{-1}$	متیل آبی	GO
۴۲	FTIR, RS, UV-vis, ZPM	شبه مرتبه دوم	فروندلیچ	$2/47 \text{ mg g}^{-1}$	-	-	۶	$10-50 \text{ mg l}^{-1}$	متیل بنفش	GO
۴۲	RS, SEM, FTIR, AFM, XPS, TGA	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$1/24 \text{ mg g}^{-1}$	-	-	۶	$1-10 \text{ mg l}^{-1}$	رودامین B	GO
۴۳	TEM, SEM, FTIR, BJH, ZPM	-	لانگمویر	$1428 \text{ mg g}^{-1}$	۳	دمای اتاق	-	$0/1 \text{ g l}^{-1}$	آکریدین نارنجی	GO



ادامه جدول ۳

مراجع	شناسایی جاذب	مدل سینتیکی	مدل همدمای	ظرفیت جاذب سطحی	زمان تماس (h)	دما (K)	pH	غلظت	جذب شونده	جاذب	
۴۴	DRIFTS	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$240/65 \text{ mg g}^{-1}$	۵	۲۹۸	۶	$40-120 \text{ mg l}^{-1}$	متیلن آبی	GO	
۴۵	RS, SEM, FTIR, AFM, XPS, TGA	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$4/821 \text{ mmol g}^{-1}$	۱	۲۹۸	۴	-		متیل سبز	GO
				$5/496 \text{ mmol g}^{-1}$			۵				
				$6/167 \text{ mmol g}^{-1}$			۶				
				$6/628 \text{ mmol g}^{-1}$			۷				
				$7/613 \text{ mmol g}^{-1}$			۹				
۴۳	SEM, FTIR, AFM, ZPM	-	لانگمویر	$3333 \text{ mg g}^{-1}$	۳	دمای اتاق	-	$0/1 \text{ g l}^{-1}$	آکریدین نارنجی	GO کاهش یافته درجا	
۴۶	FTIR, RS, UV-vis, ZPM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$62/50 \text{ mg g}^{-1}$	۶۰	۳۰۳	۷	$50-250 \mu \text{ mol l}^{-1}$	متیلن آبی	PES / GO	
۴۲	TEM, HRTEM, SEM, FTIR, BET, XPS, RS	شبه مرتبه دوم	فروندلیچ	$5/98 \text{ mg g}^{-1}$	-	-	-	$1-60 \text{ mg l}^{-1}$	نارنجی G	RGO	
۴۷	TEM, HRTEM, SEM, FTIR, BET, XPS, RS	شبه مرتبه دوم	فروندلیچ	$7/85 \text{ mg g}^{-1}$	۲	۲۹۸	۶/۴	$0/5-10 \text{ mg l}^{-1}$	مالاشیت آبی	RGO بر پایه هیدروژل	
۴۷	SEM, XRD, VSM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$29/44 \text{ mg g}^{-1}$	۲	۲۹۸	۶/۴	$20-60 \text{ mg l}^{-1}$	رودامین B	RGO بر پایه هیدروژل	
۴۸	SEM, XPS, XRD, VSM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$89/4 \text{ mg g}^{-1}$	۱	۲۹۸	۶/۶	$10-25 \text{ mg l}^{-1}$	فوشین	گرافن- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	
۴۹	TEM, EDS, FESEM, FTIR, BET, XRD, TGA	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$43/82 \text{ mg g}^{-1}$	-	۲۹۸	-	-	متیلن آبی	گرافن/ مگنتیت	
۵۰	TEM, EDS, FESEM, FTIR, BET, XRD, TGA	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$33/66 \text{ mg g}^{-1}$	-	۲۹۸	-	-	کنگو قرمز	مگنتیت @ گرافن	
۵۰	TEM, SEM, XRD, BET, VSP	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	$45/27 \text{ mg g}^{-1}$	-	۲۹۸	-	$20-60 \text{ mg l}^{-1}$	متیلن آبی	مگنتیت @ گرافن	

ادامه جدول ۳

مراجع	شناسایی جاذب	مدل سینتیکی	مدل همدمايي	ظرفیت جذب سطحی	زمان تماس (h)	دما (K)	pH	غلظت	جذب شونده	جاذب
۵۱	TEM, SEM, XRD	شبه مرتبه دوم	فروندلیچ	۱۹۸/۲۳ mg g <sup>-1</sup>	۱	۲۹۸	۶/۶	۲۰-۲۵۰ mg l <sup>-1</sup>	پاراروسوانیلین	گرافن / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۵۲	TEM, SEM, XRD	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۱۹۹/۳ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	۶	۲۰-۲۵۰ mg l <sup>-1</sup>	سافرانین T	گرافن - SO <sub>3</sub> H / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۵۲	TEM, SEM, XRD	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۲۱۶/۸ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	۶	۲۰-۲۵۰ mg l <sup>-1</sup>	نوترال قرمز	گرافن - SO <sub>3</sub> H / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۵۲	TEM, SEM, XRD	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۲۰۰/۶ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	۶	۵۰-۴۰۰ mg l <sup>-1</sup>	ویکتوریا آبی	گرافن - SO <sub>3</sub> H / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۵۳	TEM, HRTEM, FESEM, FTIR, XPS, SAED, VSM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۲۰۳/۵۱ mg g <sup>-1</sup> ۲۵۸/۳۹ mg g <sup>-1</sup> ۳۱۲/۸۰ mg g <sup>-1</sup>	-	۲۹۸ ۳۱۳ ۳۲۳	-	۱۰ mg l <sup>-1</sup>	متیل سبز	گرافن - CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
۵۴	HRTEM, SEM/EDA X, XPS, AFM, RS, EM	شبه مرتبه دوم	-	۷۱/۵۴ mg g <sup>-1</sup>	-	-	-	۵ mg l <sup>-1</sup>	متیل نارنجی	-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> گرافن عامل دار شده
۵۵	TEM, SEM, EDAX, XRD, XPS, RS	شبه مرتبه دوم	-	۵۵ mg g <sup>-1</sup>	۸	۳۰۳	-	-	رودامین 6G	گرافن / شن
۵۶	TEM, SEM, FTIR, BJH, XRD	شبه مرتبه دوم	-	۷۵/۴ mg g <sup>-1</sup>	۶	۳۰۳	-	-	رودامین 6G	گرافن / شن
۵۷	TEM, SEM, XRD, BET, BJH, XPS, RS, UV-vis	شبه مرتبه دوم	فروندلیچ	۸۱/۹۷ mg g <sup>-1</sup>	۳	-	-	۱۰-۳۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	گرافن / CNT
۵۸	TEM, SEM, XRD, BET, BJH, XPS, RS, UV-vis	شبه مرتبه دوم	-	۱۵۰/۲ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	-	۲۰ mg l <sup>-1</sup>	رودامین B	گرافن / c-MWCNT
۵۸	TEM, SEM, XRD, BET, BJH, XPS, RS, UV-vis	شبه مرتبه دوم	-	۱۹۱ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	-	۲۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	گرافن / c-MWCNT
۵۸	TEM, SEM, XRD, BET, BJH, XPS, RS, UV-vis	شبه مرتبه دوم	-	۱۸۰/۸ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	-	۲۰ mg l <sup>-1</sup>	فوشین	گرافن / c-MWCNT
۵۸	TEM-EDS, FESEM, XRD, FTIR, TGA	شبه مرتبه دوم	-	۳۵/۸ mg g <sup>-1</sup>	-	دمای اتاق	-	۲۰ mg l <sup>-1</sup>	فوشین اسید	گرافن / c-MWCNT

ادامه جدول ۳

مراجع	شناسایی جاذب	مدل سینتیکی	مدل همدمايي	ظرفیت جاذب سطحی	زمان تماس (h)	دما (K)	pH	غلظت	جذب شونده	جاذب
۵۹	TEM, SEM, FTIR, AFM, XPS,	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۹۷ mg g <sup>-1</sup> ۱۰۲/۶ mg g <sup>-1</sup> ۱۱۱/۱ mg g <sup>-1</sup>	-	۲۹۸ ۳۱۸ ۳۳۳	-	-	متیلن آبی	-/ SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> GO
۶۰	TGA, RS, SQUIDM	-	-	۱۳/۸ mg g <sup>-1</sup>	۲۴	دمای اتاق	-	۰-۱۵۰ mg l <sup>-1</sup>	رودامین B	پلی استایرن @ GO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @
۶۱	SEM, XRD	-	-	۳۹۰ mg g <sup>-1</sup>	۵۸	۲۹۴	۶/۵	۰-۸۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	گرافن- کیتوسان
۶۱	SEM, XRD	-	-	۳۲۶ mg g <sup>-1</sup>	۳۶	۲۹۴	۷	۰-۸۰ mg l <sup>-1</sup>	ایوسین Y	گرافن- کیتوسان
۶۲	SEM, FTIR, XRD	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۹۵/۳۱ mg g <sup>-1</sup>	۱	۳۰۳	۵/۳	۶۰-۲۰۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	GO کیتوسان مغناطیسی
۶۳	SEM, FTIR, XRD	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۱۸۰/۸۳ mg g <sup>-1</sup>	-	۳۰۳	-	۵۰-۱۰۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	GO کیتوسان مغناطیسی
۶۴	TEM, SEM, FTIR, BJH, WA XD, VSM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۸۴/۳۲ mg g <sup>-1</sup>	-	۲۹۸	-	-	متیلن آبی	-β سیکلودکسترین- کیتوسان/GO مغناطیسی
۶۵	TEM, SEM, FTIR	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۱۸۱/۸۱ mg g <sup>-1</sup>	۵	۲۹۸	-	۳۰-۸۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	GO / کلسیم آلژینات
۶۶	TEM, EDX, XRD, XPS, FTIR, TGA, RS, SQUIDM	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۱۳/۱۵ mg g <sup>-1</sup>	۲	۲۹۸	۷	۰/۵-۴ mg l <sup>-1</sup>	رودامین B	RGO / مگنتیت
۶۶	TEM, EDX, XRD, XPS, FTIR, TGA, RS, SQUIDM	شبه مرتبه دوم	فرونلیچ	۲۲۰ mg g <sup>-1</sup>	۲	۲۹۸	۷	۰/۵-۴ mg l <sup>-1</sup>	مالاشیت سبز	RGO / مگنتیت
۶۷	TEM, SEM, FTIR, AFM, XPS, TGA, RS, SQUIDM	-	-	۳۲/۶ mg g <sup>-1</sup>	-	۲۹۳	-	۴-۷۵۰ mg l <sup>-1</sup>	رودامین B	RGO@ZnO
۶۸	HRTEM, FESEM, EDX, XPS, RS	شبه مرتبه دوم	-	۸۳/۲۶ mg g <sup>-1</sup>	-	-	-	۱۰ mg l <sup>-1</sup>	متیلن آبی	RGO / تیتانات

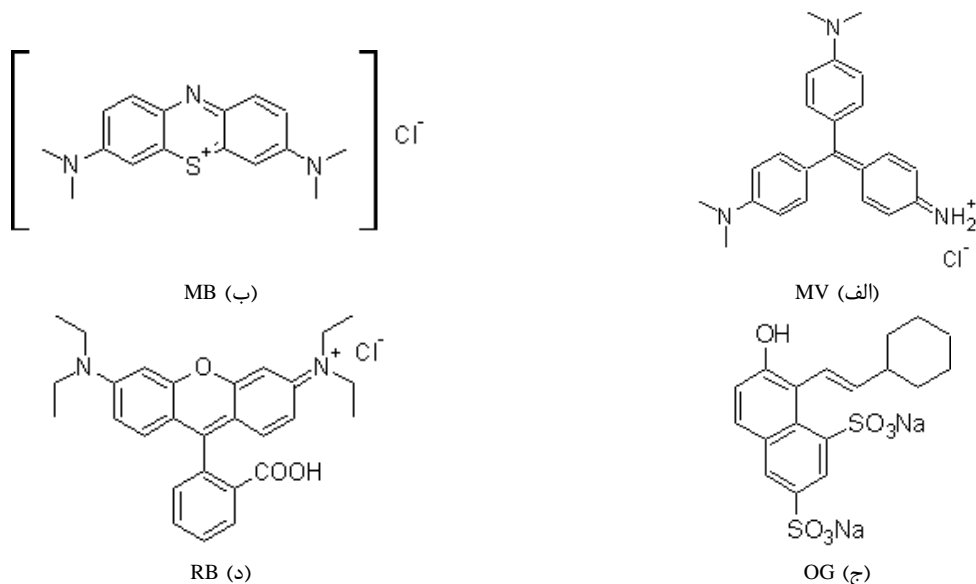
بار مثبت رنگزاهای متیلن آبی و متیل بنفش است، اما رودامین B که دارای هر دو بار مثبت و منفی در فرمول ساختاری خود است، در مقایسه با دو رنگزای دیگر، برهم کنش الکتروستاتیکی بسیار ضعیف تری با EGO برقرار می‌سازد. در مقابل، در مقابل، رنگزای آنیونی نارنجی G، به دلیل داشتن دو گروه سولفونیک اسید با بار منفی و برقراری نیروی دافعه الکتروستاتیکی به وسیله EGO جذب نمی‌شود.

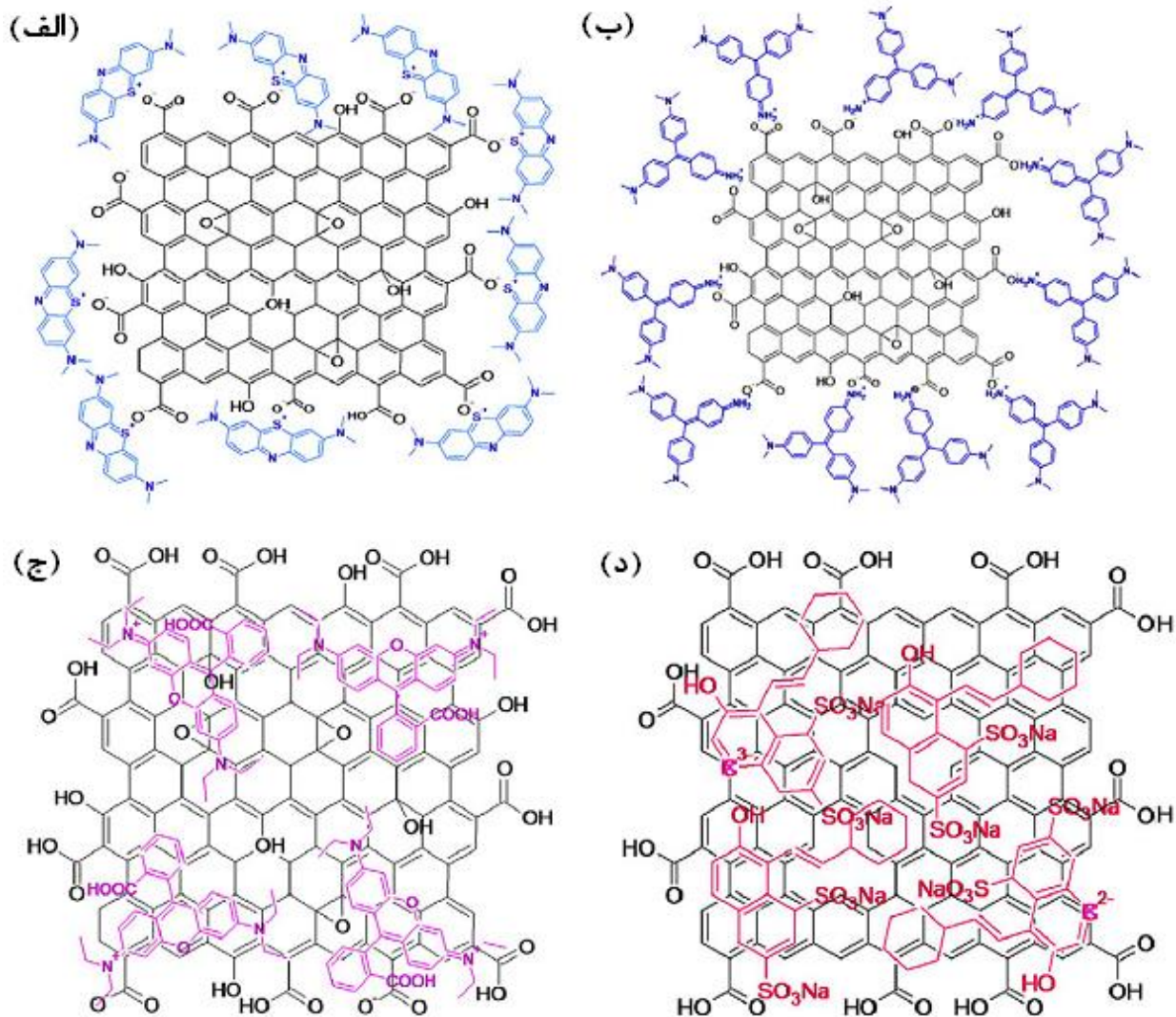
RGO که با کاهش EGO در محلول هیدرازین / آمونیاک به دست می‌آید به صورت کلونیدی و بسیار پایدار است. گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی روی EGO به صورت کامل در فرآیند احیاء، کاهش می‌یابند از این رو، گرانروی بار منفی در RGO، در مقایسه با EGO بسیار کمتر و کلونید آن پایدار است، اگر چه گروه‌های عاملی کربوکسیل در RGO همچنان حفظ می‌شوند. به دلیل کاهش گرانروی بار منفی در RGO، جذب نارنجی G (OG) روی آن عمدتاً از طریق برهم کنش‌های واندروالسی انجام می‌گیرد و سهم برهم کنش‌های الکتروستاتیکی در جذب OG روی RGO در مقایسه با EGO، کم‌تر است. در شکل ۶ برهم کنش‌های احتمالی (الف) EGO/MB، (ب) EGO/MV، (ج) EGO/RB و (و) RGO/OG نمایش داده شده است [۴۲]. جابه جایی مکان نوار G در طیف‌های رامان نشان داد که انتقال بار از MB، MV و RB به EGO صورت می‌گیرد، در صورتی که بار از OG به RGO منتقل می‌شود (شکل ۶).

در یک تحقیق بسیار جالب یک ماده گرافنی جدید به نام "اسفنج گرافنی" با واکنش هیدروترمال ورقه‌های GO در حضور تیو اوره تهیه شد [۳۹]. این ماده دارای یک ساختار بسیار متخلخل بود و شبیه به اسفنج عمل می‌کرد. قابلیت کاربرد اسفنج گرافنی برای حذف رنگزاهای کاتیونی (متیلن آبی و رودامین B) و آنیونی (متیل نارنجی) از محلول‌های آبی با انجام آزمایش‌های جذب ناپیوسته بررسی شد حداکثر ظرفیت جذب اسفنج گرافنی برای متیلن آبی، رودامین B، و متیل نارنجی به ترتیب، ۱۸۴، ۷۲/۵،  $11/5 \text{ mg g}^{-1}$  به دست آمد. ظرفیت جذب سطحی برای رنگزاهای بازی به مراتب بیش از رنگزاهای اسیدی است و دلیل آن بارهای یونی روی مواد رنگزا و ویژگی‌های سطحی اسفنج گرافنی است. در پژوهشی دیگر، GO ورقه شده<sup>۲</sup> (EGO) و GO کاهش‌یافته (RGO) برای حذف مواد رنگزای نساجی مختلف مانند متیلن آبی، متیل بنفش، رودامین B و نارنجی G از محلول‌های آبی حاوی آنها به کار برده شد [۴۲]. ساختار مواد رنگزا در شکل ۵ مشاهده می‌شود. پس از جذب سطحی رنگزاهای جابه جایی نوار G در طیف‌های رامان (جابه‌جایی‌های قرمز و آبی) رخ می‌دهد. بررسی‌ها نشان داد که EGO دارای میل جذبی خوبی نسبت به مواد رنگزای کاتیونی است و ترتیب جذب مواد رنگزا روی سطح آن از این قرار است: رودامین B > متیل بنفش > متیلن آبی. چنین روندی ناشی از

<sup>1</sup> Graphene sponge

<sup>2</sup> Exfoliated





شکل ۶- تصویر نمایشی برهم کنش‌های (الف) EGO/MB، (ب) EGO/MV، (ج) EGO/RB و (د) RGO/OG [۴۲].

آن بود که افزایش ظرفیت جذب در RGO، احتمالاً ناشی از کاهش گروه‌های کربنیل به هیدروکسیل است. واضح است که GO ظرفیت بالایی برای جذب مواد رنگزای کاتیونی مختلف دارد. با این وجود، کاربرد عملی آن در تصفیه پساب، به دلیل قابلیت پراکندگی بالا در آب محدود است. زیرا برای حذف GO مصرفی پس از فرآیند جذب به روش‌های جداسازی پرهزینه نظیر سانتریفوژ با دور بالا نیاز داریم. برای رفع این مشکل، محققان GO را با پلی اتر سولفون (PES) که یک ماتریس پلیمری شناخته شده است پوشش دادند [۴۶] و ذرات متخلخل PES/GO را با روش آسان جداسازی فاز مایع-مایع<sup>۳</sup> تهیه کردند. این ذرات دارای یک ساختار متخلخل درونی با یک لایه سطحی ضخیم<sup>۴</sup> بودند. در واقع، PES یک تکیه‌گاه<sup>۵</sup> بایست برای تثبیت GO را فراهم می‌سازد و از پراکندگی آن در محلول پیشگیری می‌کند. ذرات PES/GO

سان و دیگران کارایی GO اصلاح شده را برای حذف آکریلین نارنجی (یک رنگزای غیر یونی) از محلول آبی مورد بررسی قرار دادند [۴۳]. در این پژوهش، تلاش شد که کارایی GO به عنوان یک جاذب از طریق کاهش درجه<sup>۱</sup> با سدیم هیدروسولفیت بهبود یابد. سدیم هیدروسولفیت ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) سمیت و خوردگی اندکی دارد و با محیط زیست بسیار سازگار<sup>۲</sup> است. آزمایش‌های جذب سطحی در شرایط تجربی مشابهی با هر دو جاذب (GO خالص و GO کاهش یافته به صورت درجا) انجام شد و نتایج نشان داد که گونه‌ی کاهش یافته ظرفیت جذب بالاتری  $3333 \text{ mg g}^{-1}$  در مقایسه با GO خالص  $142 \text{ mg g}^{-1}$  به منظور تشخیص علت افزایش قابل ملاحظه ظرفیت جذب سطحی، ساختار و مورفولوژی GO پیش و پس از کاهش با روش‌های مختلف (RS, TGA, SEM, FTIR, AFM, XPS) شناسایی و مقایسه شد. نتایج بررسی بیانگر

<sup>3</sup> Liquid – liquid phase separation

<sup>4</sup> Dense skin layer

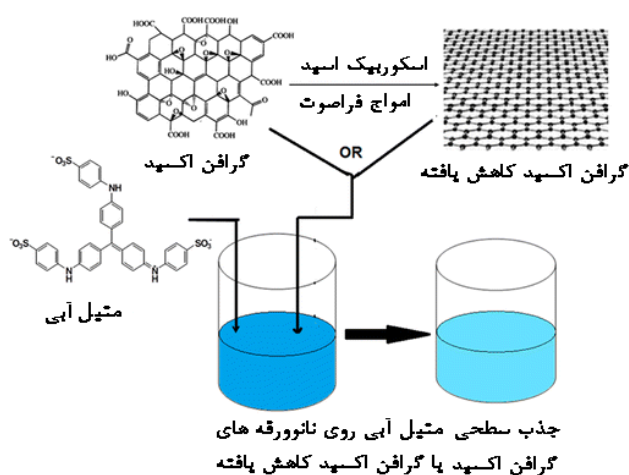
<sup>5</sup> Support

<sup>1</sup> In situ reduction

<sup>2</sup> Eco-friendly



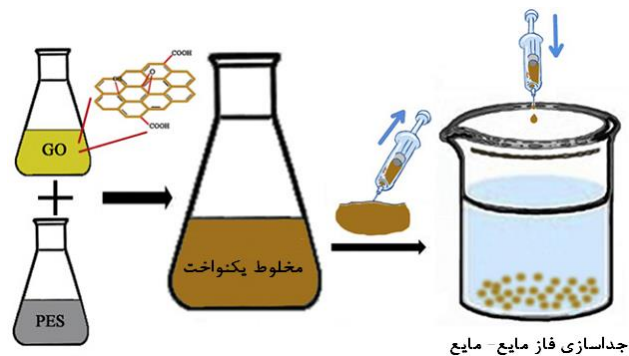
شد. نتایج نشان داد که هیدروژل بر پایه RGO را می‌توان بازیابی و مجدداً مورد استفاده قرار داد. حتی پس از سه چرخه جذب-واجذب، درصد حذف رنگ برای متیلن آبی ۱۰۰٪ و برای رودامین بیش از ۸۰٪ بود. سرانجام، آزمایشات سمیت سنجی روی سلول‌های باکتری با استفاده از هیدروژل‌های مورد استفاده برای خالص‌سازی متیلن آبی و رودامین B از محلول آبی انجام شد. مقایسه نتایج این آزمایش‌ها با آزمایش‌های کنترل که در آب مقطر انجام شد، نشان داد که هیدروژل بر پایه RGO به دلیل ظرفیت جذب بالا، قابلیت بازیابی و نداشتن سمیت می‌تواند در کاربردهای صنعتی و برای پاکسازی محیط زیست به کار رود. شارما<sup>۴</sup> و داس<sup>۵</sup> با مطالعه جذب سطحی رنگزای آنیونی متیل آبی (MB) روی نانو ورقه‌های GO و RGO در پیچه نوینی در بهینه‌سازی شرایط جذب مواد رنگزای آنیونی روی ترکیبات گرافن - بنیان گشودند. ساختار شیمیایی MB در شکل ۸ نشان داده شده است. آنها رفتار جذبی رنگزای متیل آبی را روی نانو ورقه‌های GO و RGO در مقادیر مختلف pH، زمان تماس، دما، و حضور یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $SO_4^{2-}$  آزمودند [۶۹]. سنتز RGO به روش سبز<sup>۶</sup> در حضور آسکوربیک اسید به عنوان عامل کاهش‌دهنده در شرایط فراصوت انجام گرفت (شکل ۸).



شکل ۸- ساختار شیمیایی رنگزای آنیونی متیل آبی (MB) و جذب سطحی آن روی نانورقه‌های GO / RGO [۶۹].

نانورقه‌های RGO در مقایسه با GO، عملکرد بهتری در حذف مولکول‌های رنگزای متیل آبی نشان دادند. کارایی جذب در هر دو سامانه‌ی متیل آبی - GO و متیل آبی - RGO کاملاً به pH و دما وابسته بود. گرانشی جذب متیل آبی روی GO با افزایش pH سوسپانسیون افزایش یافت (شکل ۹ الف)، در صورتی که افزایش pH موجب کاهش جذب رنگزا روی RGO شد (شکل ۹ ب). وابستگی جذب رنگزا به pH را می‌توان با توجه

از پایداری قابل ملاحظه‌ی اکسایشی<sup>۱</sup>، گرمایی و هیدرولیتیکی<sup>۲</sup> و نیز خواص مطلوب مکانیکی برخوردار بودند. تصویر نمایشی تهیه این ذرات در شکل ۷ نشان داده شده است. متیلن آبی به عنوان آلاینده مدل برای بررسی کارایی جذبی این ذرات متخلخل انتخاب شد. نتایج نشان داد که دما و pH هر دو اثر قابل ملاحظه‌ای بر جذب متیلن آبی دارند. داده‌های تعادلی جذب سطحی با مدل هم‌دمای لانگمویر برازش مناسبی داشت و حداکثر ظرفیت جذب  $62/50 \text{ mg g}^{-1}$  به دست آمد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول همبستگی بیشتری با داده‌های تجربی سینتیکی نشان داد. فرآیند جذب سطحی رنگزا با نفوذ درون ذره‌ای کنترل می‌شد. به منظور بررسی دقیق‌تر ظرفیت جذب گزینشی این ذرات، نظیر متیل بنفش (کاتیونی)، کنگو قرمز (آنیونی)، بیس فنول A (غیریونی) و بی فنیل (غیریونی) مورد آزمایش قرار گرفت. گزینش‌پذیری ذرات متخلخل PES/GO برای جذب آلاینده‌های کاتیونی مناسب بود. علاوه بر این، پوشش دادن GO با PES، جداسازی آن از محیط آبی را پس از جذب سطحی آسان کرد.



شکل ۷- تصویر نمایشی تهیه ذرات PES / GO [۴۶].

کارایی RGO در حذف مواد رنگزا از محلول‌های آبی در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. تیواری<sup>۳</sup> و همکارانش با کاهش شیمیایی GO به وسیله سدیم آسکوربات یک هیدروژل سه بعدی بر پایه RGO را سنتز کردند و به عنوان جاذب برای حذف متیلن آبی و رودامین B از محلول‌های آبی در یک سیستم ناپیوسته به کار بردند [۴۸]. نتایج نشان داد که با  $0/6 \text{ g L}^{-1}$  دوز می‌توان در طی دو ساعت در دمای اتاق درصد حذف بسیار بالا تا ۱۰۰٪ برای متیلن آبی و ۹۷٪ برای رودامین B به دست آورد. این ظرفیت جذب بالا حاصل از برهم‌کنش‌های قوی انباشتگی  $\pi-\pi$  و برهم‌کنش‌های آنیونی - کاتیونی بین سطح جاذب و مولکول‌های رنگزاست. سرعت جذب رنگزا از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کرد. مدل هم‌دمای فروندلیچ برازشی عالی با داده‌های تعادلی جذب سطحی متیلن آبی و رودامین B نشان داد. برای بررسی امکان بازیابی هیدروژل تولیدی از یک حلال ارزان مانند اتیلن گلیکول استفاده

<sup>4</sup> Sharma

<sup>5</sup> Das

<sup>6</sup> Green chemistry approach

<sup>1</sup> Oxidative

<sup>2</sup> Hydrolytic

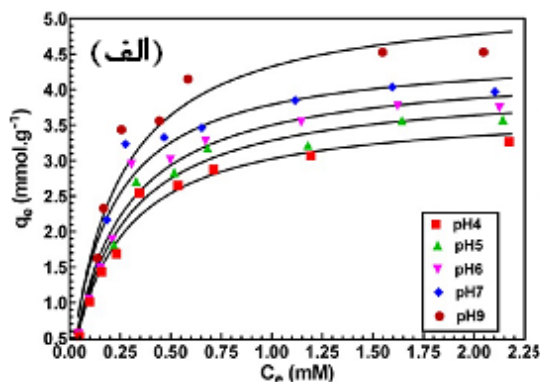
<sup>3</sup> Tiwari

بیش از محلول فاقد نمک آن بود. دلیل آن را می‌توان به حضور یون‌های  $\text{Na}^+$  نسبت داد که با انحلال نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در آب تولید می‌شود. هرچندکه، میزان جذب در حضور یون‌های  $\text{SO}_4^{2-}$  کمتر از محلول‌های حاوی کاتیون‌های فلزی است [۶۹]. قابلیت جذب بسیاری از نانوکامپوزیت‌های مواد گرافنی (NGMs) در رنگزایی فاضلاب‌های نساجی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. NGMs ها به دلیل ویژگی‌هایی مانند انعطاف‌پذیری مکانیکی، پایداری شیمیایی و مساحت سطحی بزرگ توجه بسیاری را به خود معطوف کرده‌اند. به تازگی وانگ<sup>۵</sup> و دیگران یک نانو کامپوزیت مگنتیک-سولفونیک گرافن ( $\text{G-SO}_3\text{H}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) را سنتز کردند و آن را به عنوان جاذب برای حذف سه رنگزای کاتیونی: سافرانین T، نوترال قرمز، ویکتوریا آبی و سه رنگزای آنیونی: متیل نارنجی، بریلیان زرد و آلیزارین قرمز از محلول آبی به روش ناپیوسته به کار بردند [۵۳]. جاذب سنتز شده ظرفیت فوق‌العاده‌ای برای جذب مواد رنگزای کاتیونی در مقایسه با آنیونی داشت. به طوری که بیش از ۹۳٪ رنگزاهای کاتیونی پس از ۱۵ دقیقه تماس با جاذب حذف شدند. این برهم‌کنش قوی، عمدتاً ناشی از اثرات الکترون‌دهندگی گروه‌های آمین موجود در رنگزاهای کاتیونی است. برهم‌کنش‌های قوی  $\pi$ - $\pi$  الکترون‌دهنده-پذیرنده (EDA) میان جذب‌شونده و نواحی خالی از الکترون  $\pi$  سطح جاذب  $\text{G-SO}_3\text{H}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  کارایی فرآیند جذب را به شدت افزایش می‌دهند. سینتیک جذب سطحی همبستگی قابل ملاحظه‌ای با مدل شبه مرتبه دوم داشت. داده‌های تعادلی جذب با استفاده از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ ارزیابی شدند. بیشینه ظرفیت جذب سافرانین T و ویکتوریا آبی > نوترال قرمز. مطالعات بازیابی نشان داد که این نانوکامپوزیت را می‌توان با استفاده از اتانل به عنوان شوینده (با تغییر pH به ۲ با استفاده از  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) بازیابی کرد و کمینه برای شش چرخه جذب - واجذب، بدون کاهش چشمگیر در ظرفیت جذب مورد استفاده قرار داد.

به تاثیر pH روی برهم‌کنش الکتروستاتیکی بار-بار<sup>۱</sup> میان گروه‌های قطبی مولکول‌های MB و نانو ورقه‌های GO/RGO چنین توضیح داد: اگر چه، MB یک رنگزای آنیونی است، اما دارای گروه‌های با بار مثبت ( $\text{N}^+\text{H}-$ ) در ساختار خود (شکل ۸) است که می‌توانند با نانوورقه‌های دارای بار منفی GO برهم‌کنش کنند. با افزایش pH سوسپانسیون، تعداد یون‌های  $\text{OH}^-$  افزایش می‌یابد، در نتیجه بار منفی صفحات GO نیز زیاد می‌شود. بنابراین، با افزایش pH محیط برهم‌کنش بار-بار میان مولکول‌های MB و سطح GO، افزایش می‌یابد و ظرفیت جذب بالا می‌رود. حداکثر ظرفیت جذب MB روی GO در  $\text{pH} = 9$ ،  $4/528 \text{ mmol g}^{-1}$  به دست آمد. در صورتی که حداکثر ظرفیت آن روی RGO در این pH،  $1/644 \text{ mmol g}^{-1}$  گزارش شد. مطابق شکل ۹ (ب) با کاهش pH جذب MB روی RGO افزایش می‌یابد، به طوری که در  $\text{pH} = 4$ ، جذب آن به  $4/853 \text{ mmol g}^{-1}$  می‌رسد. در pH پایین، یون‌های دارای بار مثبت  $\text{H}^+$  به وفور روی نانوورقه‌های RGO یافت می‌شوند و جذب بخش دارای بار منفی مولکول‌های رنگزا ( $-\text{SO}_3^-$ ) را تسهیل می‌سازند. با افزایش pH، تعداد یون‌های  $\text{OH}^-$  روی RGO زیاد می‌شود و در نتیجه جذب مولکول‌های رنگزای MB به وسیله آن کاهش می‌یابد. مطالعه DFTIR تایید کرد که برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی، عامل محرکه<sup>۲</sup> جذب MB روی GO/RGO است. مقدار منفی  $\Delta G^\circ$  برای فرآیند جذب به وسیله هر دو جاذب، بیانگر ماهیت خودبخودی آن بود، هر چند که مقدار  $\Delta G^\circ$  برای جذب MB روی RGO منفی‌تر و در نتیجه جذب رنگزا روی آن مطلوب‌تر بود. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  و افزایش ظرفیت جذب بالا رفتن دما نشان داد که جذب سطحی از نوع فیزیکی است [۶۹]. کارایی جذب به ویژه در مورد RGO، به میزان قابل ملاحظه‌ای در حضور کاتیون‌هایی نظیر  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  در محیط آبی تقویت شد. قطبش‌پذیری<sup>۳</sup> نقش برجسته‌ای در جذب MB روی مرز آبی<sup>۴</sup> GO/RGO ایفا کرد. حضور چنین کاتیون‌هایی در مرز آبی - GO، یک لایه‌ی دوگانه الکتريکی روی GO ایجاد و بار منفی روی سطح آن را خنثی می‌سازد. میزان جذب متیل آبی روی نانو ورقه‌های GO/RGO در محلول حاوی یون‌های  $\text{SO}_4^{2-}$

<sup>5</sup> Wang

<sup>6</sup> Magnetic-sulfonic graphene

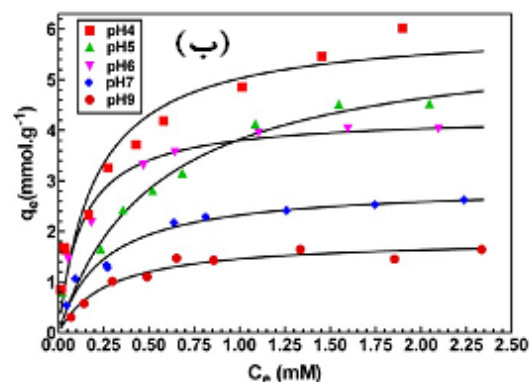


<sup>1</sup> Electrostatic charge – charge interaction

<sup>2</sup> Driving force

<sup>3</sup> Polarizability

<sup>4</sup> Water interface



شکل ۹- نمودار ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب غلظت تعادلی ( $C_e$ ) در فرآیند جذب سطحی متیل آبی روی سطح نانوورقه‌های (الف) GO (ب) RGO [۶۹].

سطحی MCGO برای جذب متیلن آبی انجام شد. pH بهینه برای جذب سطحی متیلن آبی در حدود ۴/۵-۶/۵ بود. داده‌های تعادلی با مدل هم‌دمای لانگمویر برازش بهتری نشان دادند و حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای بر طبق این مدل  $95/31 \text{ mg g}^{-1}$  به دست آمد. سینتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کرد. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی نشان‌دهنده ماهیت خود به خودی و گرماده فرآیند جذب بود. MCGO به آسانی با استفاده از  $0/5 \text{ mol}^{-1} \text{ NaOH}$  قابل بازیابی بود و ظرفیت جذب سطحی پس از چهار چرخه متوالی جذب-واحد همچنان حدود ۹۰٪ ظرفیت اشباع اولیه<sup>۹</sup> باقی ماند.

نانوکامپوزیت‌های RGO-بنیان نیز توسعه یافته‌اند و کارایی آنها برای حذف مواد رنگزا بررسی شده است. سان<sup>۱۰</sup> و دیگران، نانوکامپوزیت‌های مگنتیت/RGO را با یک روش ساده سولو‌ترمال تک مرحله‌ای تهیه و از آن به عنوان جاذب برای حذف رنگزاهای رودامین B و مالاشیت سبز از محلول‌های آبی استفاده کردند [۵۰]. کارایی نانوکامپوزیت‌های MRGO در حذف مواد رنگزا قابل ملاحظه بود، به طوری که بیش از ۹۱٪ رودامین B و بیش از ۹۴٪ مالاشیت سبز پس از دو ساعت تماس با MRGO در دمای اتاق حذف شدند. هم‌دمای جذب با هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داشت. حداکثر ظرفیت جذب رنگزا با نانوکامپوزیت MRGO،  $13/15$  و  $22/0 \text{ mg g}^{-1}$  به ترتیب، برای رودامین B و مالاشیت سبز به دست آمد. مطالعات بازیابی نشان داد که با یک حلال ارزان مانند اتیلن گلیکول می‌توان MRGO را چندین بار، بازیابی و از آن مجدداً استفاده کرد، بدون آن که تغییر معناداری در ظرفیت جذب مشاهده شود. برای ارزیابی قابلیت کاربرد جاذب تهیه شده، نمونه‌های واقعی شامل پساب‌های صنعتی محلی از آب دریاچه تای<sup>۱۱</sup> در چین جمع‌آوری و ابتدا با مواد رنگزا آلوده و سپس با جاذب MRGO تصفیه شدند. نتایج نشان داد که نمونه‌های آبی واقعی از نظر بازده حذف رنگ تفاوت چندانی با محلول‌های آبی آزمایشگاه ندارند. علاوه بر این، مشخص شد که MRGO از کارایی بسیار خوبی برای حذف سایر آلاینده‌های رنگی از جمله بلور بنفش و متیلن آبی از پساب صنعتی برخوردار است. از مجموع تحقیقات انجام شده می‌توان دریافت که GFNA به صورت گسترده به عنوان جاذب‌های بسیار موثر برای حذف مواد رنگزا (به ویژه متیلن آبی) به کار برده شده‌اند با این وجود، توسعه کاربرد عملی آنها در حذف آلاینده‌های صنایع نساجی و چاپ مستلزم تحقیقات بیشتری است، به ویژه لازم است کارایی آنها در حذف گروه‌های مختلف مواد رنگزا از جمله رنگزاهای آزو مورد مطالعه قرار گیرد. همچنین، شناسایی سازوکار دقیق جذب سطحی رنگزا به وسیله گرافن و مواد وابسته به آن نیازمند مطالعات جامع‌تری است، زیرا در حال حاضر اطلاعات اندکی در مورد سازوکارهای احتمالی جذب مواد رنگزا روی سطح GFNA وجود دارد.

در پژوهشی دیگر، از گرافن تثبیت شده روی ماسه به عنوان جاذب برای حذف رودامین 6G استفاده شد [۵۶]. گرافن با سنتز درجا از نیشکر به دست آمد و بدون نیاز به عامل چسباننده اضافی (ملاط)<sup>۱</sup> روی ماسه رودخانه نگهداشته شد آزمایش‌های جذب ناپیوسته با استفاده از گرافن-ماسه<sup>۲</sup> (GSC) برای حذف رودامین 6G از محلول آبی انجام شد. فرآیند جذب پس از ۸ ساعت به تعادل رسید و سینتیک جذب سطحی با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت داشت. ظرفیت جذب تعادلی رودامین 6G در  $30.3 \pm 2K$ ،  $55 \text{ mg g}^{-1}$  گزارش شد. آزمایشات جذب سطحی به روش جریان پیوسته<sup>۳</sup> نیز انجام گرفت و منحنی‌های رخنه<sup>۴</sup> در عمق‌های مختلف بستر دریا به دست آمد. منحنی رخنه، تغییرات غلظت جریان خروجی را بر حسب زمان در یک ستون جاذب نشان می‌دهند. طراحی مناسب و بهینه یک ستون جاذب مستلزم پیش‌بینی تغییرات غلظت-زمان به دست می‌آید. مدل زمان سرویس عمق بستر (BDST)<sup>۵</sup> مطابقت مطلوبی با داده‌های تجربی جریان ترمودینامیکی<sup>۶</sup> داشت. مطالعات بازیابی نشان داد که GSC با استن به آسانی قابل بازیابی و استفاده مجدد است. بر اساس نتایج حاصله با مهندسی مناسب می‌توان GSC را برای تصفیه پساب‌های رنگی به کاربرد. در سال‌های اخیر، اهمیت کیتوسان در تصفیه پساب‌های صنعتی به روش جذب سطحی مشخص شده است [۷۰، ۷۱]. کارایی کیتوسان به عنوان یک جاذب برای آلاینده‌های آبی مختلف به قیمت ارزان و تعدد گروه‌های عاملی آمینو و هیدروکسیل آن باز می‌گردد [۷۰]. کیتوسان یک ماده غیرسمی و زیست‌سازگار، زیست‌تجزیه‌پذیر و مناسب برای اصلاحات شیمیایی است. از این رو، پژوهشگران در تلاشند تا آبدوستی و زیست‌سازگاری گرافن را با اصلاح غیرکوالانسی آن با کیتوسان بهبود بخشند و بدین ترتیب اهمیت گرافن را در تصفیه آب و پساب برجسته سازند. کارایی هیدروژل کامپوزیتی -GO کیتوسان (GOCS) برای حذف مواد رنگزای اسیدی (ائوزین Y)<sup>۷</sup> و بازی (متیلن آبی) از آب مورد بررسی قرار گرفته است [۶۲]. ظرفیت‌های جذب تعادلی برای متیلن آبی و ائوزین Y به ترتیب  $390$  و  $326 \text{ mg g}^{-1}$  گزارش شد. سازوکار جذب سطحی رنگزا با روش‌های طیفی بررسی و مشخص شد که برهم‌کنش میان رنگزاهای یونی و هیدروژل، عمدتاً از نوع الکتروستاتیکی است. محققان همچنین گزارش کردند که از هیدروژل GO-CS می‌توان به عنوان ماده پرکننده ستون برای انجام پیوسته فرآیند خالص‌سازی آب استفاده کرد. نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان-GO<sup>۸</sup> (MCGO) با ایجاد پیوند کوالانسی میان کیتوسان و نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و سپس، اصلاح کوالانسی GO با کیتوسان مغناطیسی تهیه شد [۶۳]. مطالعات جذب سطحی به صورت ناپیوسته برای ارزیابی ویژگی‌های

<sup>1</sup> Additional birder

<sup>2</sup> Graphene-sand composite

<sup>3</sup> Continuous flow

<sup>4</sup> Breakthrough curves

<sup>5</sup> Bed depth service time

<sup>6</sup> Dynamic flow experimental data

<sup>7</sup> Eosin

<sup>8</sup> Magnetic chitosan-GO

<sup>9</sup> Initial saturation adsorption capacity

<sup>10</sup> Sun

<sup>11</sup> Lake Tai

#### ۴- مقایسه ظرفیت جذب مواد گرافنی با سایر جاذبها

سطح هموار و یکنواخت گرافن در مقایسه با سایر مواد کربنی شرایط مناسبتری را برای جذب مواد رنگزا فراهم می‌سازد. برهم‌کنش میان الکترون‌های  $\pi$  نامستقر گرافن و حلقه بنزن موجود در ساختار اغلب مواد رنگزا، همراه با نیروهای ضعیف واندروالسی میان آرایه‌های ۶ تایی<sup>۱</sup> اتم‌های کربن و چارچوب آروماتیک کامپوزیت موجب حذف انواع مواد رنگزای آلی از آب می‌شود. ژو<sup>۲</sup> و همکارانش حذف رنگزای غیریونی بیس فنول A (BPA) به وسیله گرافن را از محلول آبی مورد مطالعه قرار دادند [۸۰]. حداکثر ظرفیت جذب گرافن برای این آلاینده رنگی  $181/6 \text{ mg g}^{-1}$  در دمای  $30/18 \text{ K}$  به دست آمد که بسیار بیشتر از ظرفیت جذب سایر جاذب‌های کربن بنیان از جمله انواع کربن‌های فعال و نانولوله‌های کربنی بود. ساختار شیمیایی BPA و سازوکار جذب آن روی گرافن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مطابق این شکل، برهم‌کنش انباشتگی  $\pi$ <sup>۳</sup> و تشکیل پیوندهای هیدروژنی عامل اصلی جذب BPA روی گرافن است. حضور نمک NaCl در محلول فرآیند جذب را تسهیل می‌ساخت، در صورتی که pHهای قلیایی و دماهای بالای محلول اثر نامطلوب بر جذب سطحی داشت.

یک مطالعه تطبیقی برای جذب رنگزای متیلن آبی (MB) روی جاذب‌های کربنی مختلف (کربن فعال (AC)، GO و نانولوله‌های کربنی (CNT)) از محلول آبی انجام گرفت [۸۱]. هر یک از جاذب‌ها به مدت  $30 \text{ min}$  در دمای  $140^\circ \text{C}$  با نیتریک اسید تقطیر برگشتی و اکسید شدند. ظرفیت جذب MB روی سطح AC، GO، CNT به ترتیب  $270/27$ ،  $243/90$ ،  $188/68 \text{ mg g}^{-1}$  به دست آمد (شکل ۱۱-الف). بدین ترتیب، جاذب‌ها از نظر ظرفیت چنین

مرتب می‌شوند:  $\text{AC} > \text{GO} > \text{CNT}$ . مساحت سطح جاذب‌ها به روش BET<sup>۴</sup> برای AC، GO، CNT به ترتیب، برابر  $1688$ ،  $32$ ،  $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  اندازه‌گیری شد که از ترتیب  $\text{AC} > \text{CNT} > \text{GO}$  پیروی می‌کند. به نظر می‌رسد که AC به دلیل داشتن مساحت سطح بالاتر در مقایسه با دو جاذب دیگر مقادیر بیشتری از MB را از محلول حذف می‌کند. با این وجود، مساحت سطح تنها عامل تعیین کننده در توانایی جذب یک جاذب نیست. زیرا CNTها با وجود برخورداری از سطح بیشتر در مقایسه با GO، MB کمتری را جذب می‌کنند. شکل ۱۰ (ب) ظرفیت نرمال شده به سطح BET<sup>۵</sup> ( $\text{qm}^2 / \text{SBET}$ ) را نشان می‌دهد. بر طبق این نمودار، روند ظرفیت جذب نرمال شده برای جاذب‌های فوق چنین است:  $\text{GO} > \text{CNT} > \text{AC}$ . از آنجا که MB دارای ابعاد  $0.4$  نانومتر  $\times$   $0.61$  نانومتر  $\times$   $1/43$  نانومتر است متوسط عرض کوچکترین حفره AC،  $2/5$  نانومتر است، نفوذ MB به درون میکرو-ریز حفره‌های AC دشوار است. اثر غربال‌گری مولکولی<sup>۶</sup> به میزان قابل ملاحظه‌ای ظرفیت جذب نرمال شده AC را کاهش می‌دهد، زیرا عرض حفرات کمتر از اندازه مولکول MB است. از سویی، شکل حفرات نیز امکان نفوذ مولکول‌های MB را به درون میکروریز حفرات AC نمی‌دهد. در محلول آبی، CNTها میان حفرات انعطاف‌پذیری<sup>۷</sup> با عرض بیش از  $12/1$  نانومتر را تشکیل می‌دهند. این حفرات مساحت سطح قابل دسترس را افزایش می‌دهد. از این رو، ظرفیت جذب نرمال شده CNTها بهبود می‌یابد و بیشتر از مقدار متناظر برای AC می‌شود. GO به دلیل ساختار ویژه تک اتمی - لایه‌ای، بزرگترین مساحت سطح و ظرفیت جذب نرمال شده را داراست.

<sup>4</sup> Brunauer - Emmett - Teller

<sup>5</sup> Adsorption capacity by the surface

<sup>6</sup> Micro - mesopores

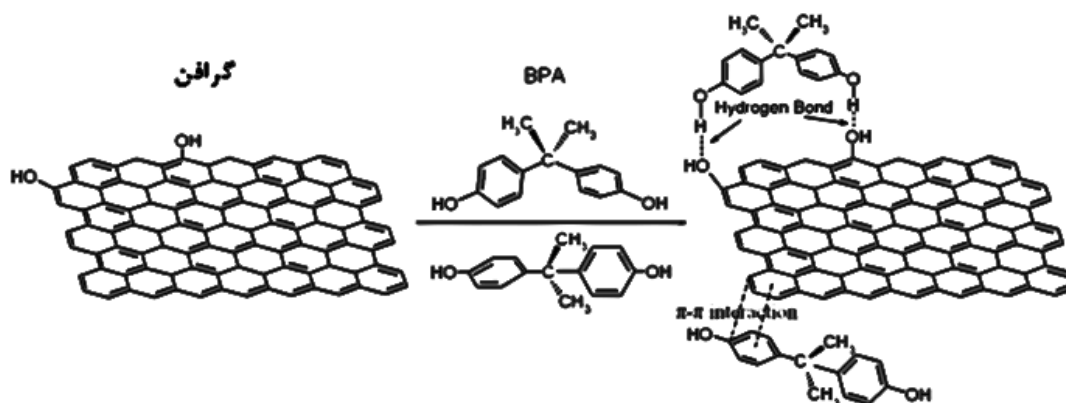
<sup>7</sup> Molecular sieving effect

<sup>8</sup> Flexible mesoporous intersticks

<sup>1</sup> Hexagonal arrays

<sup>2</sup> Zhu

<sup>3</sup>  $\pi$  - Stacking interaction



شکل ۱۰- تصویر نمایشی برهم‌کنش  $\pi$ - $\pi$  و تشکیل پیوند هیدروژنی میان بیس فنول A و گرافن [۸۰].

یون‌های دارای بار مثبت در محلول‌های آبی وجود دارد. اندازه‌گیری پتانسیل زتا<sup>۳</sup> نشان داد که هر سه جاذب در محدوده pHهای مورد بررسی دارای بار منفی هستند. بنابراین برهم‌کنش الکتروستاتیکی نیز در جذب MB به وسیله AC، GO و CNTها موثر هستند [۸۱].

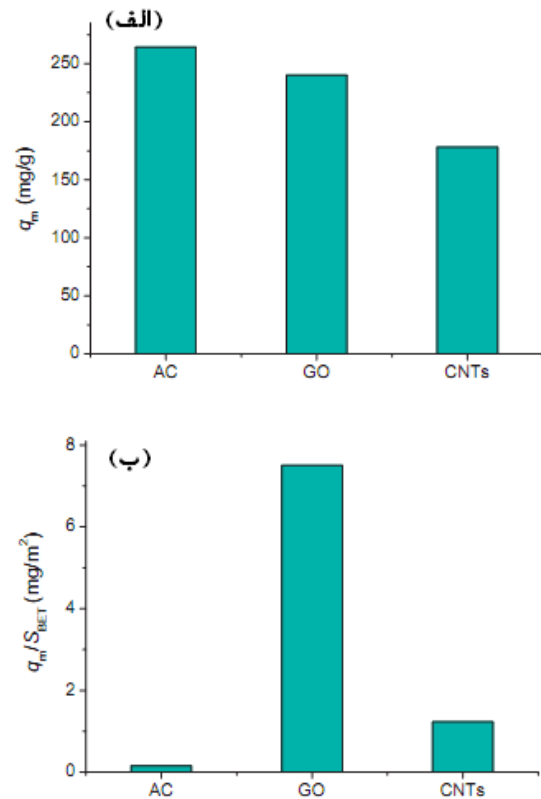
### ۵- نتیجه‌گیری

در چند دهه گذشته، روند سریع صنعتی‌شدن، شهری‌سازی بدون برنامه، تغییرات فراوان سبک زندگی و کاربرد بی‌رویه منابع، همراه با گسترش روزافزون جمعیت، منجر به افت شدید کیفیت آب شده است. کمبود منابع آب پاک و سیستم تخلیه فاضلاب مشکلی فراگیر در سراسر جهان است. از این رو، پژوهش‌های بسیاری برای رفع معضل جهانی آلودگی آب در حال انجام است. از میان روش‌های متعددی که برای تصفیه آب توسعه یافته است، فناوری جذب سطحی به دلیل هزینه پایین و کارایی بالا به عنوان موثرترین فناوری در تصفیه آب شناخته می‌شود. برای سال‌ها، مواد کربنی به دلیل مساحت سطح ویژه بالا و پایداری شیمیایی مناسب‌ترین گزینه برای کاربردهای جذب سطحی محسوب شده‌اند. انواع بسیاری از مواد کربنی تولید و به عنوان جاذب‌های کارآمد برای تصفیه و خالص‌سازی آب استفاده شده‌اند: از جمله این مواد کربنی، کربن فعال و نانو لوله‌های کربنی هستند که متاسفانه کاربرد عملی آنها به دلیل ملاحظات اقتصادی محدود است. به تازگی، گرافن، مواد وابسته به آن و نیز نانو کامپوزیت‌های گرافنی به عنوان جاذب‌های بادوام و کم هزینه برای تصفیه آب آلوده توجه بسیاری را به خود معطوف کرده‌اند. در این مقاله، برخی روش‌های سنتز و کاربرد GFNAها برای حذف مواد رنگزا از محلول آبی مرور شده است. این تحقیقات نشان می‌دهند که مواد گرافن بنیان به دلیل داشتن ظرفیت جذب بالا، گزینش‌پذیری، و قابلیت بازیابی جاذب‌های بالقوه مناسبی برای اهداف زیست محیطی هستند، اگر چه به منظور تحقق کاربرد عملی آنها در تصفیه فاضلاب‌ها لازم است مطالعات بیشتری در مورد سمیت و سازگاری زیستی آنها انجام شود و تاثیرات آنها در شرایط برون تنی<sup>۴</sup> و درون تنی<sup>۵</sup> مورد ارزیابی قرار گیرد.

<sup>3</sup> Zeta potential

<sup>4</sup> In vitro

<sup>5</sup> In viro



شکل ۱-۱ مقایسه ظرفیت جذب AC، GO، CNTها: (الف) مقادیر محاسبه شده از مدل لانگمویر (ب) مقادیر نرمال شده به وسیله مساحت سطح BET [۸۱].

دلیل دیگر، افزایش ظرفیت جذب نرمال شده MB روی GO، CNTها، برقراری برهم‌کنش‌های از نوع الکترون  $\pi$ - $\pi$  گیرنده‌دهنده میان مولکول‌های رنگزا با سطح گرافنی است. MB دارای پیوندهای دوگانه  $C=C$  و شامل الکترون‌های  $\pi$  است. الکترون‌های  $\pi$  به آسانی با حلقه‌های بنزن روی سطح GO و CNT از طریق جفت شدن الکترون  $\pi$ - $\pi$  برهم‌کنش می‌کنند. در مقایسه با CNTها، GO سطح بزرگتر و هموارتری دارد که برهم‌کنش از نوع گیرنده‌دهنده الکترون  $\pi$ - $\pi$  را مساعدتر می‌سازد و در نتیجه، موجب افزایش ظرفیت جذب نرمال شده GO را در مقایسه با CNT می‌شوند [۸۱].

از سوی دیگر، متیلن آبی (MB) یک رنگزای کاتیونی است که به صورت

<sup>1</sup>  $\pi$ - $\pi$  Electron donor acceptor interactions

<sup>2</sup> Electron coupling

### ۶- مراجع

- R. C. Bansal, M. Goyal, "Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group", Boca Raton, **2005**.
- K. Imamura, E. Ikeda, T. Nagayasu, T. Sakiyama, K. Nakanishi, "Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface", J. Colloid Interface Sci, 245:50-57, **2002**.
- F. Quignon, F. Thomas, C. Gantzer, A. Huyard, L. Schwartzbrod, "Virus adsorption in a complex system: an experimentally designed study", Water Res: 32, 1222-1230, **1998**.
- S. Chowdhury, R. Balasubramanian, "Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater", Adv. Colloid Interface Sci, 204:35-56, **2014**.
- X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang, "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review", Chem. Eng. J., 170: 395-410, **2011**.
- K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films Science", 306:666, **2004**.



7. M. Yusuf, F. M. Elfgi, S. Abbas Zaidi, E. C. Abdullah, M. Ali Khan, "Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview", *RSC Adv.*, 5: 50392–50420, **2015**.
8. F. Perreault, A. Fonseca de Faria, M. Elimelech, "Environmental applications of graphene-based nanomaterials", *Chem. Soc Rev.*, 44: 5861-5896, **2015**.
9. H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds", *Carbon*, 24:241-245, **1986**.
10. P. Nemes-Incze, Z. Osvath, K. Kamaras, L. P. Biro, "Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy", *Carbon*, 46:1435-1442, **2008**.
11. IUPAC, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations **1995**), 67, 1995 491 (473).
12. A. L. Ivanovskii, "Graphene-based and graphene-like materials", *Russ Chem Rev*, 81: 571-605, **2012**.
13. D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris, C. E. Banks, "An overview of graphene in energy production and storage applications", *J. Power Sources*, 196: 4873-4885, **2011**.
14. P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, "Graphene: synthesis and applications", *Mater. Today*, 15:86-97, **2012**.
15. K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature*, 490:192, **2012**.
16. K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, "The chemistry of grapheme", *J. Mater Chem.*, 20:2277-2289, **2010**.
17. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, "Graphene based materials: past, present and future", *Prog Mater. Sci.*, 56: 1178-1271, **2011**.
18. A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of grapheme", *Nat Mater.*, 6:183-191, **2007**.
19. A. Iwan, A. Chuchmala, *Prog Polym. Sci.*, 37:1805-1828, **2012**.
20. S. Park, R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes", *Nat Nanotechnol*, 4:217-224, **2009**.
21. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, et al, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat Nanotechnol*, 3:563-568, **2008**.
22. N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, et al, "Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of grapheme", *Nat Nanotechnol*, 5:406-411, **2010**.
23. Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, "Graphene based new energy materials", *Energy Environ Sci*, 4:1113-1132, **2011**.
24. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide", *Chem Soc Rev*, 39:228-240, **2010**.
25. O. C. Compton, S. T. Nguyen, "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials", *Small*, 6:711-723, **2010**.
26. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, "Structure of graphite oxide revisited", *J Phys Chem B*, 102:4477-4482, **1998**.
27. S. Pei, H-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, 50:3210-3228, **2012**.
28. B. C. Brodie, "On the atomic weight of graphite", *Philos Trans R Soc Lond*, 149: 249-259, **1859**.
29. L. Staudenmaier, Verfahren zur darstellung der Graphitsäure", *Ber Dtsch Chem Ges*, 31:1481-1487, **1898**.
30. W. S. Hummers, R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am Chem. Soc.*, 80: 1339-1339, **1958**.
31. D. Krishnan, F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, H. D. Jang, et al, "Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities", *Nano Today*, 7: 137-152, **2012**.
32. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites", *Prog Polym Sci*, 35: 1350-1375, **2010**.
33. X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, "Graphene-based composites", *Chem Soc Rev*, 41:666-686, **2012**.
34. P. A. Pekakis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Water Res.*, 40:1276-1286, **2006**.
35. P. Saha, S. Chowdhury, S. Gupta, I. Kumar, "Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin", *Chem Eng J*, 165:874-882, **2010**.
36. T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jio, G. Yang, et al, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme", *Colloids Surf B Biointerfaces.*, 90: 197-203, **2012**.
37. Y. H. Li, T. Liu, Q. Du, J. Sun, Y. Xia, Z. Wang, et al, "Adsorption of cationic red x-grl from aqueous solutions by graphene: equilibrium, kinetics and thermodynamics study", *Chem. Biochem. Eng. Q*, 25:483-491, **2011**.
38. T. Wu, X. Cai, S. Tan, H. Li, J. Liu, W. Yang, "Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions", *Chem. Eng J.*, 173:144-149, **2011**.
39. J. Zhao, W. Ren, H-M. Cheng, "Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations", *J. Mater. Chem.*, 22:20197-20202, **2012**.
40. S-T. Yang, S. Chen, Y. Chang, A. Cao, Y. Liu, H. Wang, "Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide", *J. Colloid Interface Sci.*, 359: 24-29, **2011**.
41. W. Zhang, C. Zhou, W. Zhou, A. Lei, Q. Zhang, Q. Wan, et al, "Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide", *Bull Environ Contam Toxicol*, 87:86-90, **2011**.
42. G. K. Ramesha, A. V. Kumara, H. B. Muralidhara, S. Sampath, "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes", *J. Colloid Interface. Sci.*, 361:270-277, **2011**.
43. L. Sun, H. Yu, B. Fugetsu, "Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution", *J. Hazard Mater.*, 101: 203-204, **2012**.
44. Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, et al, "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes", *Chem. Eng Res Des*, 91:361-368, **2013**.
45. P. Sharma, M. R. Das, "Using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters", *J. Chem. Eng Data*, 58:151-158, **2013**.
46. X. Zhang, C. Cheng, J. Zhao, L. Ma, S. Sun, C. Zhao, "Polyethersulfone enwrapped graphene oxide porous particles for water treatment", *Chem. Eng J.*, 72: 215-216, **2013**.
47. J. N. Tiwari, K. Mahesh, N. H. Le, K. C. Kemp, R. Timilsina, R. N. Tiwari, et al, "Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions", *Carbon*, 56:173-182, **2013**.
48. C. Wang, C. Feng, Y. Gao, X. Ma, Q. Wu, Z. Wang *Chem. Eng J.*, 173:92-97, **2011**.
49. L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, "Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite", *J. Hazard Mater*, 192:1515-1524, **2011**.
50. Y. Yao, S. Miao, S. Liu, L. P. Ma, H. Sun, S. Wang, "Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sup>3+</sup>@graphene nanocomposite", *Chem. Eng. J.*, 184:326-332, **2012**.
51. Q. Wu, C. Feng, C. Wang, Z. Wang, "A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution", *Colloids Surf B Biointerfaces.*, 101:210-214, **2013**.

52. S. Wang, J. Wei, S. Lv, Z. Guo, F. Jiang, *Clean*, 41:935-938, **2013**.
53. A. A. Farghali, M. Bahgat, W. M. A. El Rouby, M. H. Khedr, "Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption", *J. Alloys Compd.*, 555:193-200, **2013**.
54. N. Li, M. Zheng, X. Chang, G. Ji, H. Lu, L. Xue, et al, "Preparation of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties", *J. Solid State Chem.*, 184:953-958, **2011**.
55. S. Sen Gupta, T. S. Sreepasad, S. M. Maliyekkal, S. K. Das, T. Pradeep, "Graphene from sugar and its application in water purification", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4:4156-4163, **2012**.
56. T. S. Sreepasad, S. Sen Gupta, S. M. Maliyekkal, T. Pradeep, "Immobilized graphene-based composite from asphalt: Facile synthesis and application in water purification", *J. Hazard Mater.*, 246-247:213-220, **2013**.
57. L. Ai, J. Jiang, "Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid", *Chem. Eng. J.*, 192:156-163, **2012**.
58. Z. Sui, Q. Meng, X. Zhang, R. Ma, B. Cao, "Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification", *J. Mater. Chem.*, 22:8767-8771, **2012**.
59. Y. Yao, S. Miao, S. Yu, L. P. Ma, H. Sun, S. Wang, "Fabrication of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent", *J. Colloid Interface. Sci.*, 379:20-26, **2012**.
60. J. Wang, B. Tang, T. Tsuzuki, Q. Liu, X. Hou, L. Sun, "Synthesis, characterization and adsorption properties of superparamagnetic polystyrene/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene oxide", *Chem. Eng. J.*, 204/206:258-263, **2012**.
61. Y. Chen, L. Chen, H. Bai, L. Li, "Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification", *J. Mater. Chem.*, 1:1992-2001, **2013**.
62. L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, "Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue", *J. Hazard Mater.*, 215-216:272-279, **2012**.
63. L. Fan, C. Luo, M. Sun, X. Li, F. Lu, H. Qiu, "Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue", *Bioresour Technol.*, 114:703-706, **2012**.
64. L. Fan, C. Luo, M. Sun, H. Qiu, X. Li, "Synthesis of magnetic  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal", *Colloids Surf B Biointerfaces*, 103:60-607, **2013**.
65. Y. Li, Q. Du, T. Liu, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, et al, "Methylene Blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites", *Carbohydr Polym.*, 95:501-507, **2013**.
66. H. Sun, L. Cao, L. Lu, "Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants", *Nano Res.*, 4:550-562, **2011**.
67. J. Wang, T. Tsuzuki, B. Tang, X. Hou, L. Sun, X. Wang, "Reduced graphene oxide/ZnO composite: reusable adsorbent for pollutant management", *ACS Appl Mater Interfaces*, 4:3084-3090, **2012**.
68. T-D. Nguyen-Phan, V. H. Pham, E. J. Kim, E-S. Oh, S. H. Hur, J. S. Chung, et al, *Appl. Surf. Sci.*, 258:4551, **2012**.
69. P. Sharma, N. Hussain, D. J. Borah, M. R. Das, "Kinetics and adsorption behavior of the methyl blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet-water interface: a comparative study", *J. Chem. Phys.*, 58:3477-3488, **2013**.
70. G. Crini, P-M. Badot, "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature", *Prog. Polym. Sci.*, 33:399-447, **2008**.
71. A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, "Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater--a short review", *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, 152:26-38, **2009**.
72. S. V. Tkachev, E. Y. Buslaeva, S. P. Gubin, "Graphene: A novel carbon nanomaterial", *Inorg. Mater.*, 47:1-10, **2011**.
73. S. Basu, P. Bhattacharya, "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors", *Sens. Actuators B*, 173:1-21, **2012**.
74. M. D. Stoller, S. Park, Zhu Y, An J, R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett.*, 8:3498-3502, **2008**.
75. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme", *Science*, 321:385-388, **2008**.
76. W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, "Critical reviews in solid state and materials sciences", *Rev. Solid. State. Mater. Sci.*, 35:52-71, **2010**.
77. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Funderberg, J. Hone, et al, "Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme", *Solid. State. Commun.*, 146:351-355, **2008**.
78. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Cailzo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al, "Superior thermal conductivity of single-layer grapheme", *Nano. Lett.*, 8:902-907, **2008**.
79. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, et al, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.*, 22:3906-3924, **2010**.
80. J. Xu, L. Wang, Y. Zhu, "Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption", *Langmuir*, 28(22):8418-8425, **2012**.
81. Y. Lia, Q. Dua, T. Liua, X. Pengb, J. Wanga, J. Suna, Y. Wanga, S. Wua, Z. Wanga, Y. Xiaa, "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes", *Chem. Eng. Res. Des.*, 91: 361-368, **2013**.
82. C. K. Chuua, M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", *Chem. Soc. Rev.*, 43:291-312, **2014**.