



Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color
Science & Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 13, 3(2023), 313-330
Article type: Research article
Open access

مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

Adsorption Thermodynamics, Isotherm and Kinetics of Cationic Dyes Using Different Synthesized Graphene Oxides

Narges Behzad¹, Omid Moradi^{2*}, Heydar Raeisi³, Mohammad Hakimi¹, Shahla Mozafari¹

1- Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box 19395-3697, Tehran, Iran.

2- Department of Chemistry, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 375-37541, Tehran, Iran.

3- Chemistry department, University of Birjand, P. O. Box: 97175-615, Birjand, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 10-03-2023

Accepted: 27-08-2023

Available online: -2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI:

Keywords:

Graphene oxide synthesis

Cationic dyes removal

Adsorption thermodynamics

Adsorption isotherm

Adsorption kinetics

ABSTRACT

Different graphene oxides (GO) (*GO1.5*, *GO3*, *GO4.5*, and *GO6*) were synthesized and characterized. Cationic dyes, including Methylene Blue (MB) and Crystal Violet (CV) were used as organic pollutants. The amount of dye adsorbed on the synthesized adsorbents increases by increasing the contaminant concentration. The results indicated that contaminant adsorption capacity is enhanced by enhancing the adsorbent dose and then decreases to some extent. As the adsorbent dose increases, the active sites will be more accessible. The adsorbent particles are agglomerated at values higher than the optimal value of the adsorbent. Thus, the amount of dye removal is reduced. The adsorption thermodynamic data presented that the negative ΔG of CV and MB removal by the synthesized adsorbents presented physical and spontaneous adsorption. Also, the positive values of ΔH and ΔS showed the endothermic properties of adsorption and the increase of dye irregularity on the adsorbent surface. The isotherm data indicated that MB and CV removal obeyed the Langmuir isotherm model. It means the adsorption process was carried out in specific homogeneous areas of the adsorbent. The results showed that MB and CV adsorption followed PSO kinetics.

Corresponding author: o.moradi@qodsiau.ac.ir
moradi.omid@gmail.com



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



ترمودینامیک، ایزوترم و سینتیک جذب مواد رنگزای کاتیونی با استفاده از اکسیدهای گرافن سنتز شده مختلف

نرگس بهزاد^۱، امید مرادی^{۲*}، حیدر رئیسی^۳، محمد حکیمی^۴، شهلا مظفری^۵

- ۱- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷
- ۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرقدس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۷۴-۳۷۵۴۱
- ۳- استاد، گروه شیمی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، صندوق پستی: ۹۷۱۷۵-۶۱۵
- ۴- استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷
- ۵- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷

چکیده

در این تحقیق، اکسیدهای گرافن مختلف ($GO_1.5$, GO_3 , GO_6 و $GO_{4.5}$) سنتز و شناسایی شدند. مواد رنگزای کاتیونی شامل متیلن آبی و بلور بنفش به عنوان آلاینده آلى استفاده شد. مقدار ماده رنگزای جذب شده روی جاذبهای سنتز شده با افزایش غلظت آلاینده افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب آلاینده با افزایش مقدار جاذب افزایش و سپس تا حدودی کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های فعلی در دسترس‌تر خواهند بود. ذرات جاذب در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه جاذب کلوخه‌ای می‌شوند. بنابراین میزان حذف مواد رنگزای کاهش می‌یابد. داده‌های ترمودینامیکی جذب نشان داد که ΔG منفی حذف بلور بنفش و متیلن آبی توسط جاذبهای سنتز شده، جذب فیزیکی و خودبه‌خودی را ارائه می‌دهد. همچنین مقادیر مثبت ΔH و ΔS خواص گرمایشی جذب و افزایش بی‌نظمی ماده رنگزا را در سطح جاذب نشان داد. نتایج ایزوترم نشان داد که حذف متیلن آبی و بلور بنفش از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. به این معنی که فرآیند جذب در نواحی همگن خاصی از جاذب انجام شده است. داده‌ها نشان دادند که جذب متیلن آبی و بلور بنفش از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

۱۴۰۱/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۶/۰۵

در دسترس به صورت الکترونیکی:

۱۴۰۲/۲۲۵۱-۷۷۷۸

شاپا چاپی:

۲۲۸۳-۲۲۲۳

شاپا الکترونیکی:

DOR:

واژه‌های کلیدی:

سنتز اکسید گرافن

حذف مواد رنگزای کاتیونی

ترمودینامیک جذب

ایزوترم جذب

سینتیک جذب



می باشد. در حال حاضر فرآیند جذب یک روش سبز در نظر گرفته می شود (۱۲).

در سال های اخیر، پیشرفت های زیادی در مطالعه مواد مبتنی بر گرافن (اولین بلور اتمی موجود به صورت اتمی) در کنار اقدامات قابل توجه در تولید انبوی انجام شده است. این ماده با ضخامت یک اتم کربن به طور منحصر بفرد و ویژگی هایی مانند مقاومت مکانیکی بسیار بالا، هدایت حرارتی و الکترونیکی ویژه، ظرفیت جذب بالا و سایر خواص فوق العاده را نشان می دهد. این ویژگی ها باعث شده است که به یک ماده بسیار جذاب برای کاربردهای مختلف تبدیل شود (۱۳). نانوذرات معدنی می توانند خواص مختلف بسترهای پلیمری مانند چگالی و پایداری حرارتی را بهبود بخشند و این می تواند راه را برای کاربردهای بیشتر باز کند (۱۴).

جاذب های مختلفی مانند نانو کامپوزیت خاک رس (رس/ Fe_2O_3) (برای حذف متیلن آبی^۱) (MB)، نانولوله کربنی چند جداره پوشش داده شده Fe_3O_4 یا $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (برای حذف متیلن آبی، قرمز خنثی، و آبی کرسیلی درخشان) (۱۶)، مغناطیسی ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) کربن فعال با گاس نیشکر (برای حذف متیلن آبی) (۱۷)، ZnO : Cr-AC (مالاکیت سبز، زرد اوزین و اورامین) (۱۸)، اسفنج های گلوکومانان اکسید گرافن کونیاک (برای حذف مالاکیت سبز) (۱۹)، و هیدرازین عامل دار شده با نانوذرات اکسید آهن کجالت (CoFeNPs1) (برای حذف آمارانت، نفتول آبی سیاه، نارنجی اسیدی ۷، نارنجی واکنش پذیر ۱۶ و اسید نارنجی ۵۲) (۲۰) سنتز و برای حذف مواد رنگزا استفاده شد.

بررسی منابع نشان داد که حذف رنگزا کاتیونی با استفاده از اکسیدهای گرافن^۲ (GO) مختلف با جزئیات مورد بررسی قرار نگرفته است. در اینجا، اکسیدهای مختلف گرافن GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 سنتز و شناسایی شدند. حذف متیلن آبی و بلور بنفش^۳ (CV) به عنوان ماده رنگزای کاتیونی انجام شد. سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک حذف MB و CV توسط جاذب های سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اثرات غلظت آلاینده، pH محلول و مقدار جاذب بر جذب MB و CV مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲- مواد شیمیایی

پودر گرافیت، KMnO_4 , H_2SO_4 , نیترات سدیم، H_2O_2 و هیدروکسید سدیم از شرکت Merck تهیه شد. متیلن آبی و بلور بنفش از سیگما آلدريچ خریداری گردید. مواد خردباری شده بدون هیچ گونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۱- مقدمه

سرعت بالای صنعتی شدن منابع آبی ما را در خطر نابودی قرار داده است. طیف عظیمی از مواد سمی و خطرناک به طور مداوم به محیط های آبی تخلیه می شود. یکی از دلایل این موضوع می تواند عدم کنترل موثر جریان خروجی در منبع تولید باشد. در این میان مواد رنگزای مصنوعی به دلیل رهاسازی سالانه ۲۸۰ هزار تن در محیط زیست تووجه زیادی را به خود جلب کرده است. بر اساس اطلاعات بانک جهانی، ۱۷ تا ۲۰ درصد از سهم آلودگی آب های صنعتی ناشی از فرآیندهای تصفیه و رنگرزی صنایع نساجی است. مواد رنگزا به دلیل خواص ذاتی خود حتی در غلظت های کم در آب های آلوده به راحتی قابل مشاهده هستند. ساختار پیچیده آروماتیک و منشا مصنوعی آنها باعث شده است که این مواد پایدار باشند و تجزیه زیستی آنها دشوار گردد. مواد رنگزا با جلوگیری از عبور نور می توانند بر فعالیت فوتوسنتزی (با بازتاب و جذب نور خورشید) تأثیر بگذارند، از این رو می توانند در محیط زیست آب های دریافت کننده اختلال ایجاد کنند. از سوی دیگر، برخی از مواد رنگزا ماهیت سمی، سلطان زا و جهش زا دارند و حتی می توانند به طور طبیعی در چرخه غذایی تجمع پیدا کنند. بنابراین می توان گفت که تخلیه مستقیم پساب رنگی به اکوسیستم آبی هم از نظر زیست محیطی نایامن و هم از نظر چشمی غیرقابل قبول است (۱-۶).

مواد رنگزای نساجی می توانند پتانسیل آلودگی محیط زیست را افزایش دهند. حدود ۵۰ درصد مواد رنگزای موجود در بازار از ترکیبات آزو هستند که دارای پیوند آزو هستند (N=N-). مواد رنگزای آزو در گروه های مختلف اسیدی، بازی، مستقیم، پراکنده و غیره یافت می شوند. برخی از مواد رنگزای آزو و مواد اولیه آنها برای انسان سلطان زا هستند زیرا آمین های آروماتیک سمی تولید می کنند. حدود ۱ تا ۲۰ درصد از کل تولید جهانی مواد رنگزا در طی فرآیند رنگرزی از چرخه حذف و به پساب تخلیه می شود. علاوه بر این، ترکیبات دیگری مانند پلی آکریلات ها، فسفونات ها و عوامل ضد انعقاد ممکن است در پساب نساجی وجود داشته باشد. به منظور حفظ تعادل محیط زیست، حذف مواد رنگزا و سایر آلاینده های سمی از پساب نساجی ضروری است. استفاده از روش های مرسوم تصفیه پساب رنگی به دلیل قوانین سختگیرانه موجود در مورد کیفیت پساب، به چالش بزرگی برای مهندسان تبدیل شده است. برخی از مواد رنگزا از مواد غیرقابل تجزیه زیستی تشکیل شده اند که به دلیل مقاومت برخی از مواد رنگزا در برابر تجزیه، روش های متداول تصفیه زیستی بی اثر بوده است. بنابراین یافتن راه حل مناسب و موثر برای حذف کامل مولکول های رنگزا ضروری به نظر می رسد (۷-۱۱).

حذف مواد رنگزا با فرآیند جذب سطحی دارای مزایای بسیاری از جمله هزینه های عملیاتی پایین، شرایط عملیاتی ساده و غیره است. این فرآیند یکی از فرآیندهای پیشرو در تصفیه پساب در بخش های صنعتی، فعالیت های خانگی، شهرداری ها، فعالیت های کشاورزی و بیمارستان ها

¹ Methylene Blue

² Graphene oxide

³ Crystal Violet

که q_e ، C_e ، C_0 و R به ترتیب نشان دهنده غلظت اولیه آلاینده (mg/L)، غلظت تعادلی آلاینده (mg/L)، ظرفیت جذب تعادلی جاذب (L)، حجم محلول (L)، مقدار جاذب (g) و بازده حذف (%) می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب‌های سنتز شده GO1.5، GO3، GO1.5، GO4.5 و GO6

SEM - ۱-۱-۳

ریخت‌شناسی مواد توسط تصاویر SEM^۱ مورد مطالعه قرار می‌گیرد. شکل ۱ تصاویر SEM از جاذب‌های سنتز شده شامل GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 را نشان می‌دهد. به دلیل واکنش شدید بین صفحه‌های لایه‌های GO دیگر شبیه صفحات گرافیت صاف و مستقیم نیستند. لبه‌ها و صفحات GO خمیده و ناهموار هستند، این موضوع در تحقیقات دیگری نیز مشاهده شد (۲۰-۲۲). به طور کلی، GO دارای ساختار لایه نازک و شکل نامنظم است.

BET - ۲-۱-۳

مساحت سطح اکسیدهای گرافن مختلف را می‌توان با استفاده از تجزیه و تحلیل (Brunauer–Emmett–Teller) BET مطالعه کرد. در اینجا مساحت سطح جاذب‌های مبتنی بر GO سنتز شده اندازه‌گیری شد (جدول ۱). نتایج نشان داد که سطح مساحت سطح GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 به ترتیب $1964/2 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $1427/1 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $241/6 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1935/5 \text{ m}^2/\text{g}$ است. داده‌ها نشان داد که با افزایش پرمنگنات‌پتانسیم مساحت سطح افزایش یافت. این موضوع را می‌توان به این پدیده نسبت داد هر چقدر لایه‌های اکسید گرافن بیشتر اکسید شوند کمتر تجمع پیدا می‌کنند. افزایش سطح، توانایی جذب آلاینده‌ها را از طریق جذب در محیط آبی افزایش می‌دهد (۲۲، ۲۳).

TGA - ۳-۱-۳

آنالیز TGA^۲ برای تعیین پایداری حرارتی مواد مختلف استفاده می‌شود. تجزیه و تحلیل گرما وزن‌سنجی کاهش وزن مواد را اندازه‌گیری می‌کند. در شکل ۲ پایداری حرارتی اکسیدهای گرافن با آنالیز TGA بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که GO در سه مرحله تخریب می‌شود. مرحله اول و دوم کاهش وزن به ترتیب در دمای ۵۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد (از دست دادن مولکول‌های آب) و در دمای ۱۲۰ تا ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد (از دست دادن گروه‌های حاوی اکسیژن) است. مرحله سوم بالای ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به کربن ناپایدار باقیمانده در ساختار و تخریب ناشی از گرمای گروه‌های عاملی اکسیژن در ساختار اصلی و برای تولید CO و CO₂ است (۲۴-۲۶).

۲-۲- سنتز اکسیدهای گرافن مختلف

نانوصفحات GO با روش اصلاح شده هامر در آب سنتز شدن. برای این منظور، ۱ گرم پودر گرافیت پخش شده در ۱۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. در مرحله بعد به تدریج ۱/۵، ۳، ۴/۵ و ۶ گرم پرمنگنات پتانسیم و ۱ گرم نیترات سدیم برای تهیه نمونه‌های GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 به محلول اضافه شد. مخلوط کردن محلول به مدت ۷۲ ساعت انجام شد. پس از رقیق شدن محلول با ۶۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه، ۵ میلی لیتر H₂O₂ برای پایان دادن به واکنش اکسیدشدن اضافه شد. با این کار رنگ مخلوط از سبز مایل به قهوه‌ای به زرد تغییر کرد که نشان دهنده پایان واکنش است. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در گوشه‌ای بدون حرکت و پایدار نگه داشته شد تا رسوب کند و سپس به مدت دو دقیقه با دور ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شد و با ۱ مولار هیدروکلراید و آب دیونیزه سه بار شستشو شد.

۳-۲- شناسایی مواد سنتز شده

ریخت‌شناسی مواد توسط MIRA 3 TESCAN مدل FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز حرارتی وزن‌سنجی توسط دستگاه Mettler Toledo در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مساحت سطح جاذب‌ها با استفاده از دستگاه BELSORP-mini II، (BEL, Osaka, Japan) مطالعه شد. بار سطحی جاذب‌ها مثبت توسط ZETASIZER nano-NS through دستگاه پتانسیل زتا اندازه گیری شد (Malvern instrument UV-vis (CECIL 9000 دو پرتو 2000 UV-VIS)) اندازه گیری شد.

۴-۲- آزمایش رنگبری

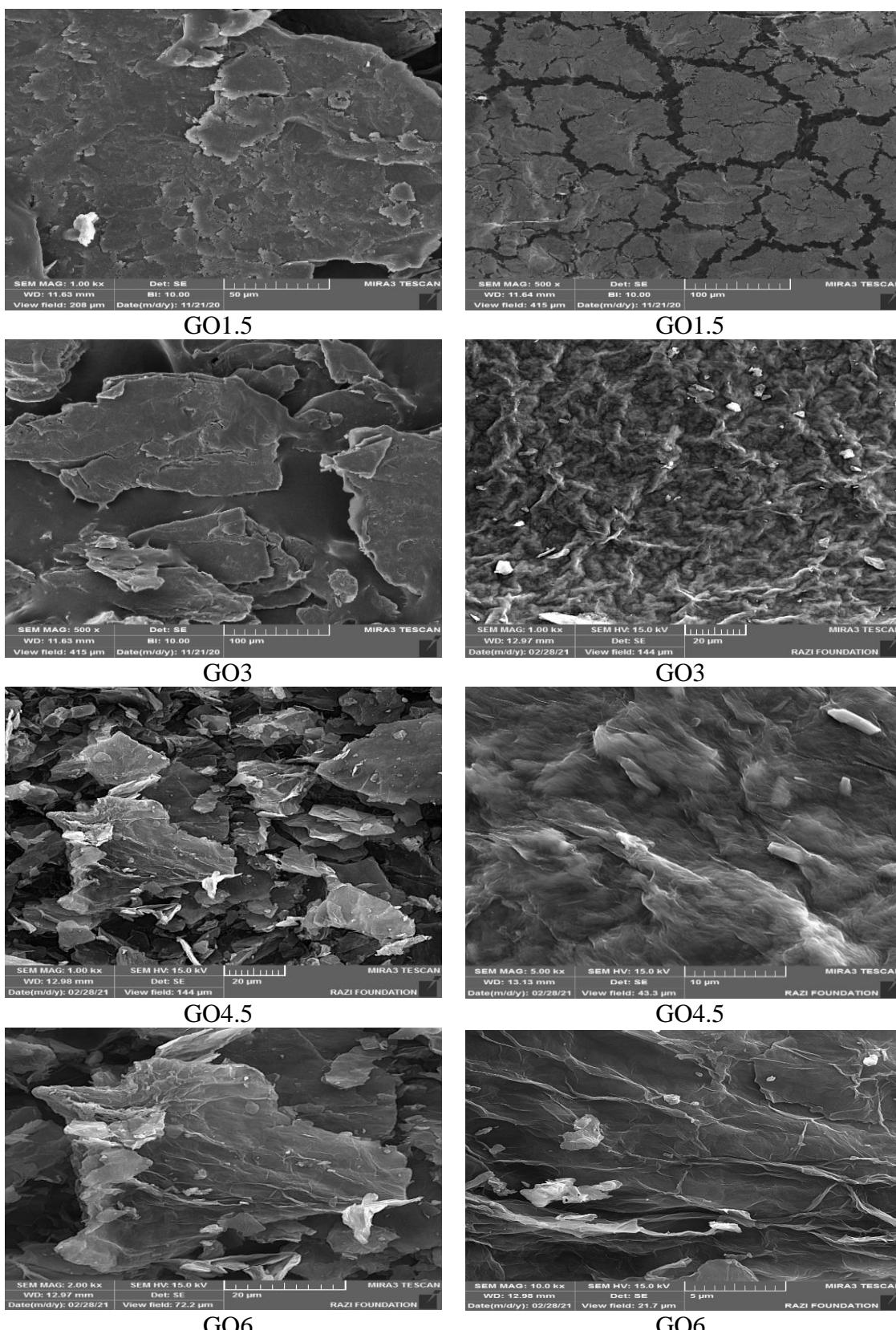
برای بررسی مقدار جذب مواد رنگزا با جاذب‌های سنتز شده، محلول‌های ۱۰۰ میلی لیتر) حاوی ۱۰ میلی گرم جاذب با آلاینده‌ها (۱۱ تا ۴۰ میلی گرم در pHهای مختلف (۳ تا ۱۱) تهیه شد. مقدار بهینه جاذب در لیتر (۰/۰۰۵ تا ۰/۰۱۵ گرم) در محلول با همان شرایط آزمایشگاهی ذکر شده در بالا و در pH بهینه اندازه گیری شد. آزمایش‌ها با غلظت آلاینده‌ها از ۱۰ تا ۸۰ میلی گرم در لیتر، زمان فرآیند جذب (از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه) و دمای محلول (۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد) و شرایط بهینه به دست آمد. پس از فرآیند جذب، نمونه برای جداسازی ذرات جاذب سانتریفیوژ شد. غلظت ماده رنگزا موجود در محلول پس از سانتریفیوژ با استفاده از طیفسنجی UV-Vis با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ اندازه گیری شد.

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

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

¹ Scanning electron microscopy

² Thermogravimetric analysis



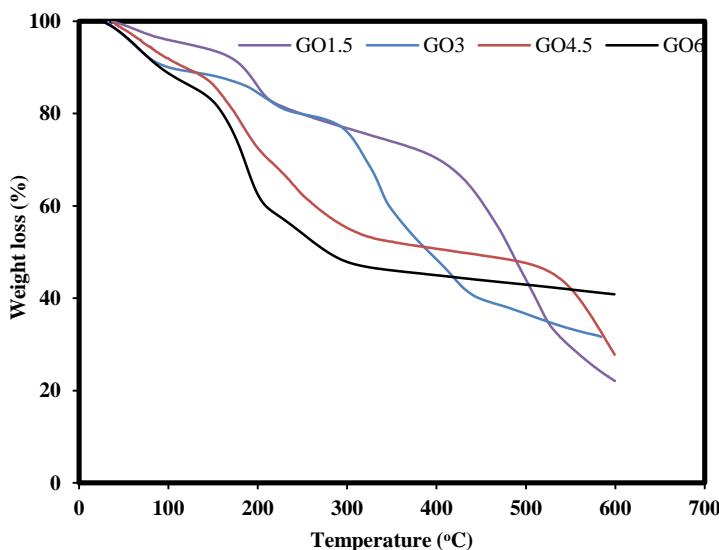
شکل ۱: تصاویر SEM از جاذب‌های سنتز شده (GO1.5, GO3, GO4.5, و GO6).

Figure 1: SEM images of synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5, and GO6).

جدول ۱: مساحت سطح جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5، و GO6).

Table 1: Surface area of synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5, and GO6).

Adsorbent	Mean pore diameter	Total pore diameter	$a_{s,BET}$
	[nm]	[cm ³ /g]	[m ² /g]
GO1.5	0.9621	0.1442	241.6
GO3	1.5861	0.6627	1427.1
GO4.5	2.0628	0.9982	1935.5
GO6	2.1824	1.0542	1964.2



شکل ۲: آنالیز TGA جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5، و GO6).

Figure 2: TGA analysis of synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5, and GO6).

مورد تعاملات بین جاذب و جذب شونده و همچنین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ارائه می‌دهد. سینتیک جذب وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب است. در این تحقیق سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذرهای برای بررسی فرآیند جذب به کار گرفته شد. انتخاب سیستم غالب بر فرآیند با مقایسه ضریب همبستگی (R^2) برای هر یک از مدل‌ها انجام شد (۳۲-۲۷).

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، بر جذب به دلیل اختلاف غلظت بین سطح جاذب و محلول آلاینده استوار است. بنابراین، این فرآیند تنها با ضریب انتقال حرم خارجی صورت می‌گیرد. معادله سرعت لاغرگرن اولین رابطه سرعت برای جذب، در یک سیستم مایع/جامد بر اساس ظرفیت جامد است که در ادامه آورده شده است (۲۹).

شكل خطی شده رابطه به صورت رابطه ۳ است.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

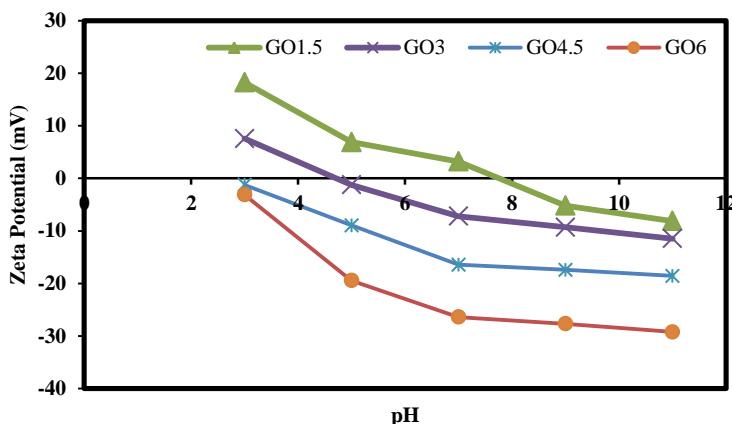
۴-۱-۳- پتانسیل زتا

هنگامی که بار سطحی جاذب مثبت باشد، می‌تواند مولکول‌های آلاینده با بار منفی را جذب کند. همچنین زمانی که بار سطحی جاذب منفی باشد، آلاینده با بار مثبت را جذب می‌کند. بار سطحی مواد با استفاده از پتانسیل زتا اندازه گیری می‌شود. شکل ۳ پتانسیل زتا جاذب‌های سنتز شده در مقادیر مختلف pH را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 دارای پتانسیل زتای $+3.21$ ، -7.21 ، -16.45 و -26.41 میلی ولت در pH=7 هستند. این نتایج می‌تواند به دلیل وجود مقدار زیاد گروه‌های عاملی مختلف مانند هیدروکسیل در سطح اکسیدهای گرافن سنتز شده باشد.

۳-۲-۳- رنگبری مواد رنگزای کاتیونی با GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6

۳-۲-۴- سینتیک جذب

در فرآیند جذب آلاینده‌ها، سینتیک و سازوکارها اطلاعات مفیدی در



شکل ۳: پتانسیل زتای جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5، و GO6).

Figure 3: Zeta potential of synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5, and GO6).

I عرض از مبدأ و k_p (mg/g.min^{1/2}) ثابت سرعت نفوذ درون جاذب را نشان می‌دهند.

I در مورد ضخامت لایه مرزی اطلاعات مفیدی می‌دهد: هرچه ضخامت بیشتر باشد، اثر لایه مرزی نیز بیشتر می‌شود. مطابق این مدل، اگر نفوذ درون ذره ای در فرایند جذب اتفاق بیفتد، نمودار جذب باید خطی باشد. اگر این خطوط از مبدأ عبور کنند، آنگاه نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل سرعت است. ولی اگر خطوط از مبدأ عبور نکنند، نشان دهنده درجه‌ای از کنترل لایه مرزی است (۳۲).

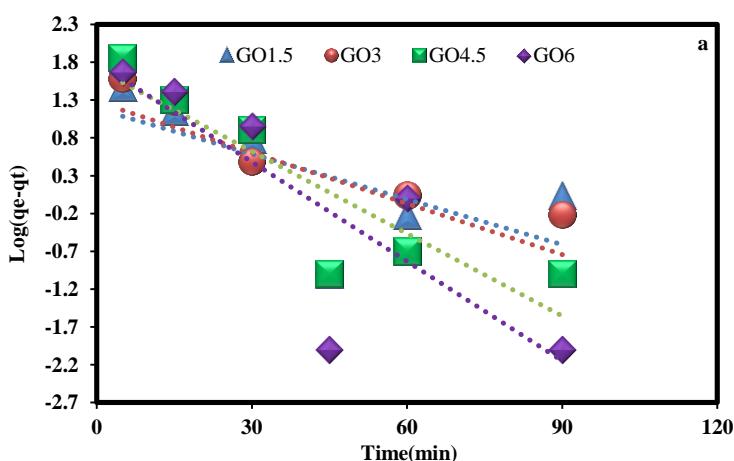
همچنین اطلاعات حاصل می‌تواند نشان دهد که که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت نیست، بلکه سرعت فرآیند جذب می‌تواند وابسته به سایر مدل‌های سینتیکی جذب باشد. در اینجا، مدل‌های سینتیکی (شکل‌های ۴-۶) برای بررسی فرآیند جذب استفاده شد. انتخاب سیستم غالب در فرآیند با مقایسه ضریب همبستگی (R^2) مدل‌ها انجام شد.

q_e (mg/g) مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل را نشان می‌دهد. q_t (mg/g) به مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t اشاره دارد. k_2 (min-1) نرخ ثابت تعادل معادله شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد. در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب، مناسب با محدود مکان‌های خالی است و با انتگرال گیری از طرفین و اعمال شرایط مرزی زیر حاصل می‌شود (۳۱).

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (4)$$

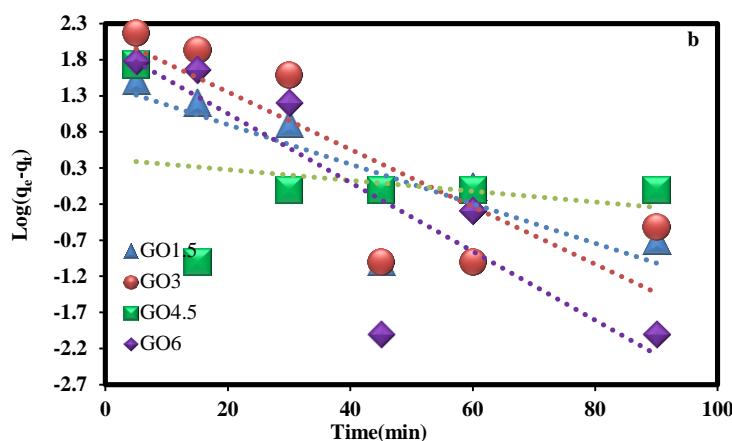
k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد. بررسی نفوذ درون ذره‌ای توسط معادله زیر انجام می‌شود (۳۲).

$$q_t = k_p t^{0.5} + I \quad (3)$$



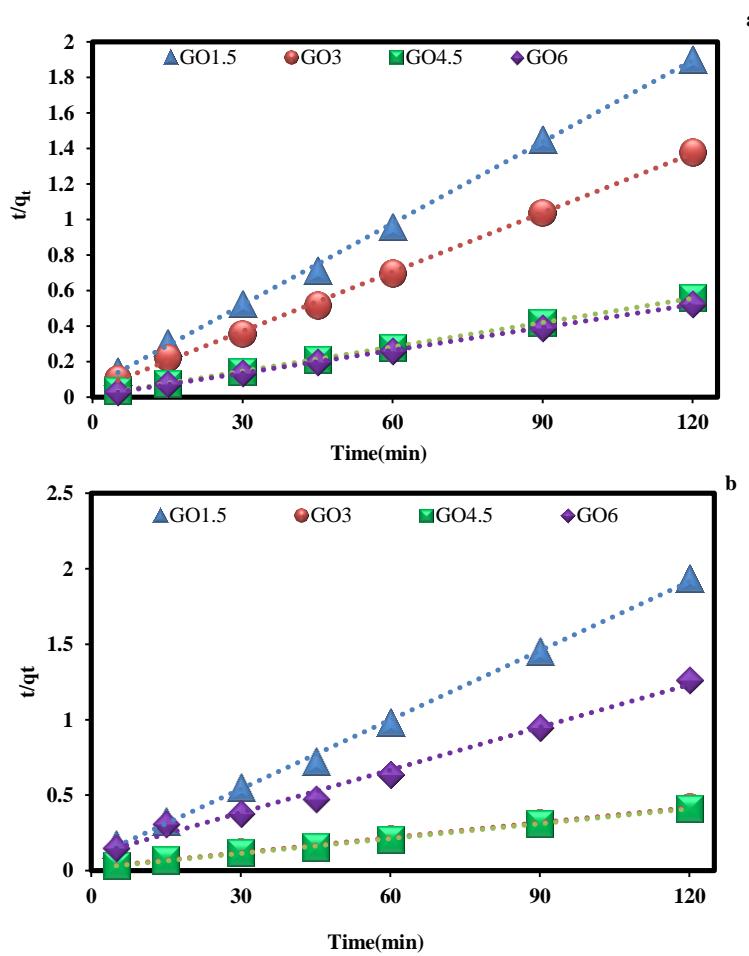
شکل ۴: سینتیک شبه مرتبه اول جذب مواد رنگزای توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6) (الف) MB و (ب) CV.

Figure 4: Pseudo-first-order kinetics of dyes adsorption by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6) (a) MB and (b) CV.

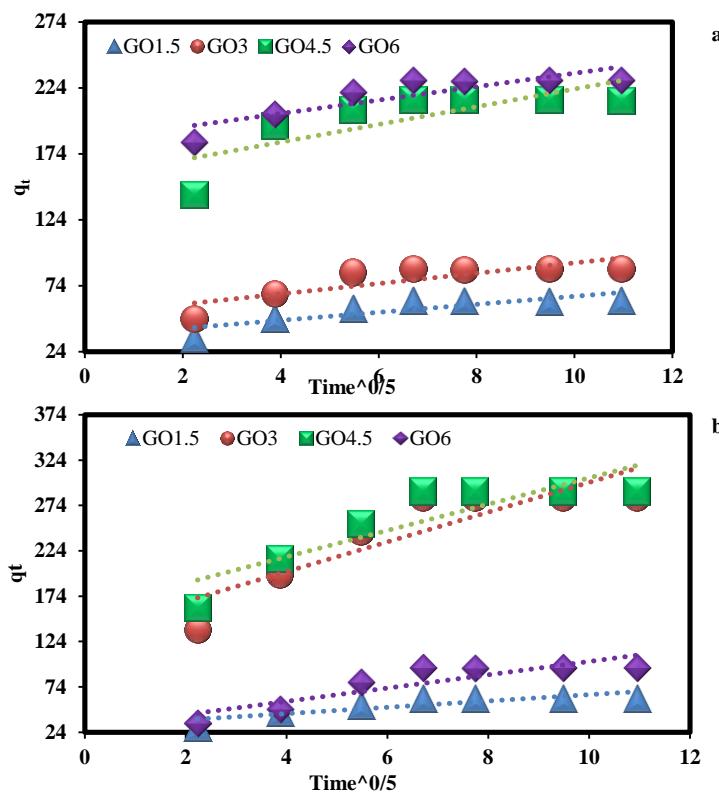


شکل ۴: ادامه.

Figure 4: Continued.



شکل ۵: سینتیک شبیه مرتبه دوم جذب مواد رنگزای سنتز شده (GO6، GO4.5، GO3، GO1.5) (الف) MB و (ب) CV
Figure 5: Pseudo second-order kinetics of dyes adsorption by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6) (a) MB and (b) CV.



شکل ۶: سینتیک نفوذ درون ذره‌ایی جذب مواد رنگزا توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5, GO3, GO4.5, GO6) (الف) MB و (ب) CV.

Figure 6. Intraparticle diffusion kinetics of dyes adsorption by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6) (a) MB and (b) CV.

(L/mg) C_e غلظت تعادل آلینده در محلول می‌باشد. K_L به ثابت لانگمویر اشاره می‌کند. q_0 بیشینه طرفیت جذب q_e تعداد کل مکان‌های جذب) و q_{e_0} تعداد مکان‌هایی که توسط ماده جذب شده در غلظت C_e اشغال شده اند، را نشان می‌دهد.

مدل فروندلیش بر اساس فرضیه‌های جذب برگشت‌پذیر بر روی مکان‌های ناهمگن، وجود برهم‌کنش بین مولکول‌های جذب شده و کاهش نمایی انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطح جاذب توسط جذب شونده استوار است. معادله فروندلیش به صورت ۵ ارایه شده است (۳۷):

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

K_F ثابت فروندلیش است و $1/n$ میزان شدت جذب را بیان می‌کند، مقادیر $1/n$ نشانگر نوع ایزوترم است. اگر غیرقابل برگشت‌پذیر باشد ($1/n=0$)، مطلوب ($1/n < 0$) و نامطلوب ($1/n > 0$) است. همچنین اگر $n=1$ باشد، جذب به صورت خطی کاهش می‌باید در واقع مستقل از غلظت می‌شود. ایزوترم تمپکین برای تفسیر فعل و انفعالات بین جاذب و جذب شونده استفاده می‌شود.

نتایج جدول ۲ نشان داد که حذف MB و CV از سینتیک شب مرتبه دوم پیروی می‌کند. به این معنی که فرآیند جذب به غلظت آلینده و مقدار جاذب بستگی دارد.

۲-۲-۳- ایزوترم جذب

توصیف واکنش جاذب و جذب شونده (آلینده‌های آلی) با ایزوترم‌های جذب امکان‌پذیر می‌شود. فاز سطح جاذب ممکن است به صورت یک لایه یا چند لایه وارد عمل گردد. مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین جهت توصیف ایزوترم جذب در این تحقیق استفاده شده است (۳۳-۳۷، ۲۷).

مدل جذب لانگمویر ساده‌ترین مدل برای جذب تک‌لایه در محلول‌های مایع است، که بر اساس چندین فرضیه شامل جذب در مکان‌های خاص همگن جاذب، مکان‌های جذب یکسان و جذب تنها یک مولکول در مکان جذب شونده استوار است.

با وجود محدودیت‌ها، این مدل برای توصیف شرایط تعادل و رفتار جذبی سیستم‌های مختلف جاذب- جذب شونده مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل خطی مدل ایزوترمی لانگمویر به صورت ۴ است (۲۷):

$$q_e = q_0 K L C_e / (1 + K L C_e) \quad (4)$$

جدول ۲: پارامترهای سینتیکی جذب رنگزا (MB و CV) توسط جاذبهای سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6).

Table 2: Kinetic parameters of dye adsorption (MB and CV) by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6).

Dye	Adsorbent	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Intraparticle Diffusion		
		q	k ₁	R ²	q	k ₂	R ²	k _p	I	R ²
MB	GO1.5	15	0.04588	0.44837	65	0.00384	0.999074	35.74805	3.017607	0.722775
	GO3	19	0.051701	0.52838	89.95994	0.003364	0.999156	52.18385	3.9201	0.679205
	GO4.5	51	0.0836	0.78744	218.8958	0.002613	0.999744	155.9104	6.73441	0.608113
	GO6	63	0.100901	0.681973	233.4056	0.002923	0.999857	184.242	5.101064	0.741233
CV	GO1.5	28	0.062987	0.670985	65.4991	0.002812	0.998661	30.42335	3.505388	0.746311
	GO3	141	0.09157	0.667513	300.4011	0.000582	0.997932	135.6494	16.38609	0.768846
	GO4.5	3	-0.01704	0.069	304.0662	0.000721	0.998581	159.4318	14.49337	0.772988
	GO6	101	0.109813	0.715992	106.1739	0.000869	0.990522	28.57094	7.347046	0.777065

آزمایشات حذف رنگزا در دماهای ۲۸۸، ۲۹۸ و ۳۰۸ کلوین برای بررسی اثر آن بر جذب CV و MB انجام شد. مقدار $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ در شکل ۷ ارائه شده است. مقدار ΔG (J/mol) در دماهای ۲۸۸، ۲۹۸ و ۳۰۸ کلوین برای GO1.5 به ترتیب -۴۳۲، -۴۰۰ و -۳۶۴ می‌باشد. برای ماده رنگزای متیلن آبی و -۳۲۳ ماده رنگزای بلور بنفسج برای جاذب GO3 به ترتیب -۱۰۰ و -۱۰۴ می‌باشد. برای ماده رنگزای متیلن آبی و -۳۶۵ ماده رنگزای بلور بنفسج برای جاذب GO4.5 به ترتیب -۴۰۱ و -۴۶۰ می‌باشد. برای ماده رنگزای متیلن آبی و GO6 به ترتیب -۳۸۲۲ و -۴۵۹۶ می‌باشد. برای ماده رنگزای بلور بنفسج و برای جاذب GO6 به ترتیب -۳۷۳۸ و -۴۸۸۵ می‌باشد. برای ماده رنگزای متیلن آبی و یک واکنش خود به خود و فیزیکی است. مقادیر مثبت ΔH و ΔS نیز به ترتیب بیانگر خواص گرمایگر جذب و افزایش بی نظمی ماده رنگزا در سطح جاذب است.

۴-۲-۳- تاثیر غلظت مواد رنگزا کاتیونی بر کارایی رنگبری با GO6 و GO4.5، GO3 و GO1.5

مطالعه اثر غلظت آلاینده بر حذف مواد رنگزا برای کارایی جاذب در غلظتهای مختلف آلاینده مطالعه شد. اثر غلظت مواد رنگزا کاتیونی MB و CV بر ظرفیت جذب تعادلی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). توانایی حذف مواد رنگزا با افزایش غلظت مواد رنگزای کاتیونی از ۱۰ به ۸۰ میلی گرم در لیتر افزایش می‌یابد.

در این مدل با نادیده گرفتن غلظت‌های بسیار کم و یا بسیار زیاد آلاینده، گرمای جذب مولکول‌های موجود در لایه، به طور خطی با پوشش سطح، به دلیل اثر متقابل جاذب-جذب شونده کاهش می‌یابد. رابطه ایزوترم تمپکین به صورت رابطه ۶ است (۳۷):

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (6)$$

در این ثابت‌های ایزوترم تمپکین می‌باشند. در این تحقیق، مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فرونولیش، و تمپکین برای مطالعه فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفتند. انتخاب سیستم غالب بر روی فرآیند با مقایسه ضریب همبستگی (R^2) برای هر یک از مدل‌ها انجام شد. نتایج جدول ۳ نشان داد که حذف MB و CV از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. به این معنی که فرآیند جذب در نواحی همگن خاصی از جاذب انجام شده است.

۳-۲-۳- ترمودینامیک جذب مواد رنگزا با GO1.5، GO3، GO6 و GO4.5

در فرآیند جذب، بررسی انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر و نحوه توزیع آن بین فازها در حالت ترکیب جالب است. در بیشتر موارد، آلاینده‌ها از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌شوند. مطالعه انتقال جرم برای هر آلاینده با پتانسیل‌های شیمیایی تعیین می‌شود. پتانسیل شیمیایی انرژی آزاد گیبس (ΔG : J/mol) آلاینده در فازهای برتر است (۳۸-۴۰). ΔG : آنتروپی (ΔS : J/mol K) و آنتالپی (ΔH : J/mol) با استفاده از رابطه‌های ۷ و ۸ به دست می‌آیند.

$$K_d = q_e / C_e \quad (7)$$

$$\ln K_d = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (8)$$

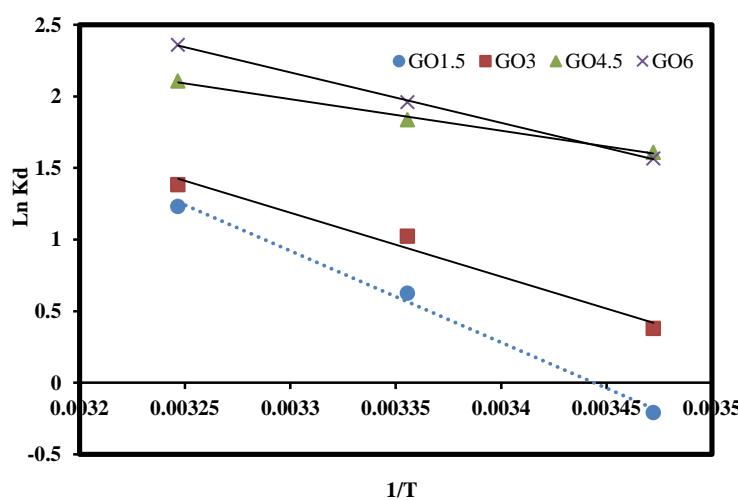
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

جدول ۳: مشخصه‌های ایزوترم جذب مواد رنگزای CV و MB توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6).

Table 3: Isotherm parameters of dyes (MB and CV) adsorption by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6).

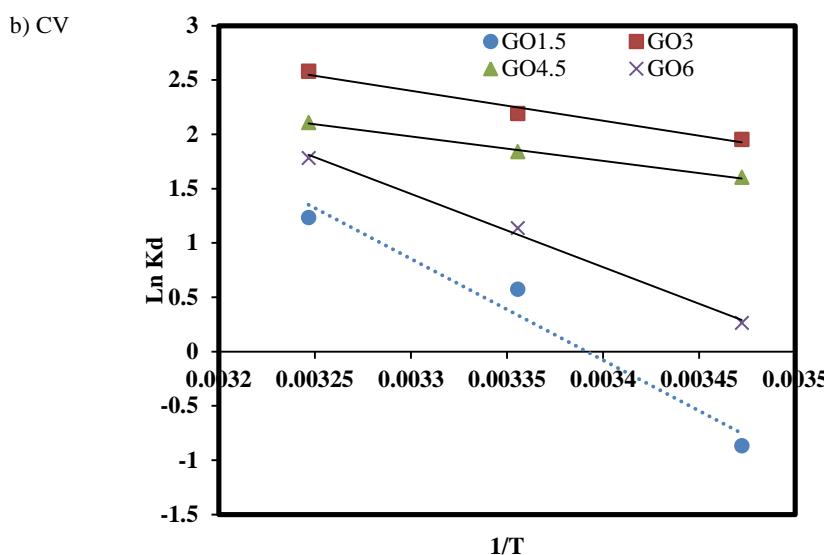
Isotherm	Parameter	Adsorbents			
		CV-GO1.5	CV-GO3	CV-GO4.5	CV-GO6
Langmuir	Q0	128	327	321	108
	KL	0.0168	0.1932	0.2348	0.1369
	R2	0.7995	0.9914	0.9937	0.9930
Freundlich	KF	2	60	72	22
	1/n	0.8604	0.5064	0.4479	0.3972
	R2	0.9384	0.9122	0.9331	0.9399
Temkin	KT	0.1979	1.7885	2.4858	1.3659
	B1	26	71	66	23
	R2	0.9299	0.8891	0.8988	0.9103
Isotherm	Parameter	Adsorbents			
		MB-GO1.5	MB-GO3	MB-GO4.5	MB-GO6
Langmuir	Q0	65	93	217	233
	KL	0.4399	0.2395	3.1946	1.97122
	R2	0.9970	0.9975	0.9998	0.9999
Freundlich	KF	34	35	149	133
	1/n	0.1691	0.2418	0.1010	0.1741
	R2	0.9866	0.9534	0.4910	0.6548
Temkin	KT	77	7	49074	354
	B1	7.5981	14.6077	14.7755	24.6409
	R2	0.8995	0.9227	0.6512	0.7895

a) MB



شکل ۷: ترمودینامیک جذب مواد رنگزای CV (b) و MB (a) توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6).

Figure 7: Thermodynamics of dyes adsorption by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6) a) MB and b) CV.



شکل ۷: ادامه.

Figure 7: Continued.

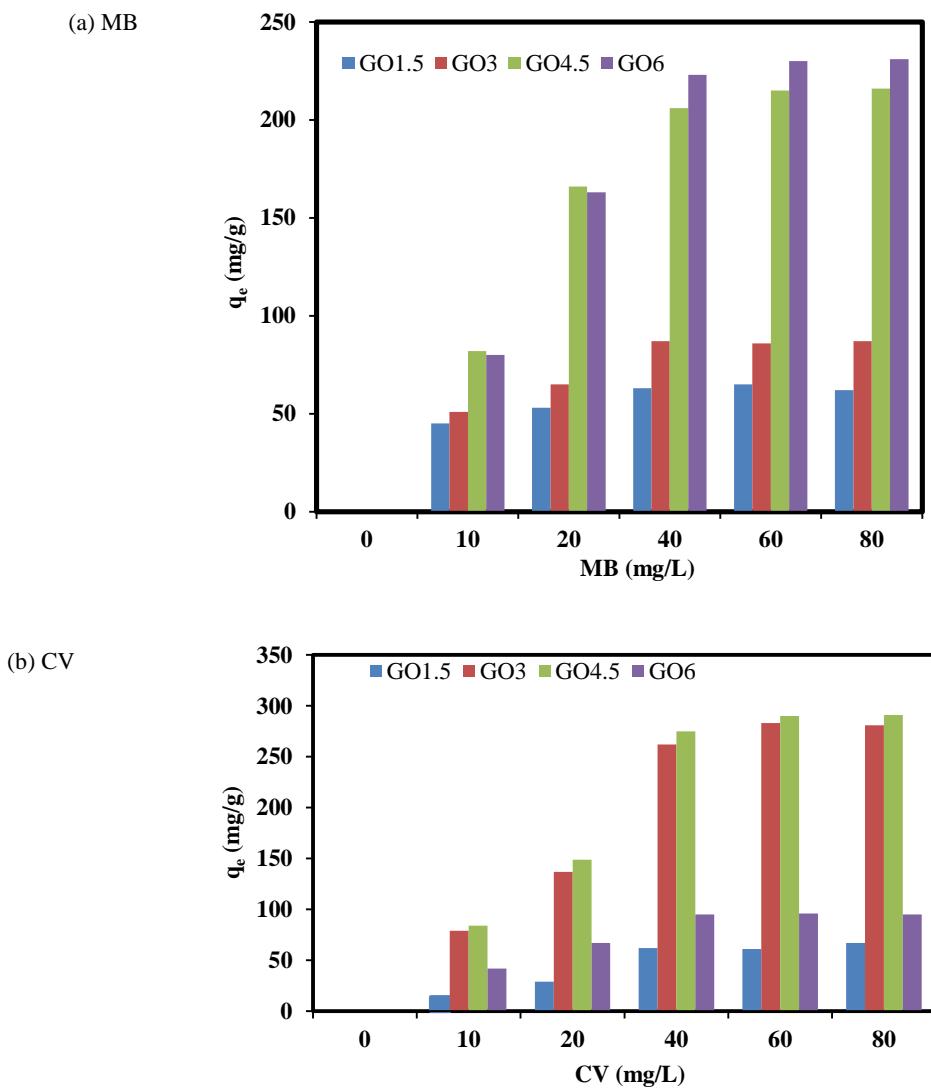
جدول ۴: مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب مواد رنگرا (CV و MB) توسط جاذب‌های سنتز شده (GO6 ، GO4.5 ، GO3 ، GO1.5).

Table 4: Thermodynamic parameters of adsorption of dyes (MB and CV) by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6).

Adsorbent	T	MB			CV		
		ΔG	Parameters	Value	ΔG	Parameters	Value
GO1.5	288	-432	R ²	0.9947	-1805	R ²	0.9637
	298	-1400	ΔH	53181	-829	ΔH	77670
	308	-3231	ΔS	183.2	-3464	ΔS	263.4
GO3	T	ΔG	Parameters	Value	ΔG	Parameters	Value
	288	-1004	R ²	0.9800	-4608	R ²	0.9751
	298	-2327	ΔH	37104	-5566	ΔH	22985
	308	-3651	ΔS	132.3	-6524	ΔS	95.8
GO4.5	T	ΔG	Parameters	Value	ΔG	Parameters	Value
	288	-3832	R ²	0.9957	-3818	R ²	0.9968
	298	-4601	ΔH	18321	-4596	ΔH	18587
	308	-5370	ΔS	76.9	-5373	ΔS	77.80
GO6	T	ΔG	Parameters	Value	ΔG	Parameters	Value
	288	-3738	R ²	0.9994	-696	R ²	0.9954
	298	-4885	ΔH	29297	-2668	ΔH	56091
	308	-6032	ΔS	114.7	-4639	ΔS	197.2

جذب در غلظت‌های بالاتر آلاینده کاهش می‌یابد. بعید است که آلاینده تنها در یک لایه در سطح خارجی جاذب جذب شود. در واقع، انتشار مولکول‌های تبادلی در سطح جاذب ممکن است میزان جذب را کنترل کند (۳۲-۳۹).

علت این پدیده افزایش نیروی محرکه گردایان غلظت در غلظت آلاینده اولیه بالاتر است. حذف مواد رنگرا توسط جاذب سریع است و به دلیل تشکیل یک پوشش تک لایه‌ای از مولکول‌ها در سطح خارجی جاذب، به سرعت به حالت تعادل می‌رسد. تعداد مکان‌های



شکل ۸: اثر غلظت آلاینده بر جذب مواد رنگزا توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5, GO3, GO4.5 و GO6) (الف) MB و (ب) CV (حجم محلول (۱۰۰ mL)، مقدار جاذب (۱۰ mg) و ((V) pH ۷)).

Figure 8: Effect of pollutant concentration on the adsorption of dyes by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6) (a) MB and (b) CV (solution volume (100 mL), adsorbent amount (10 mg) and pH (7)).

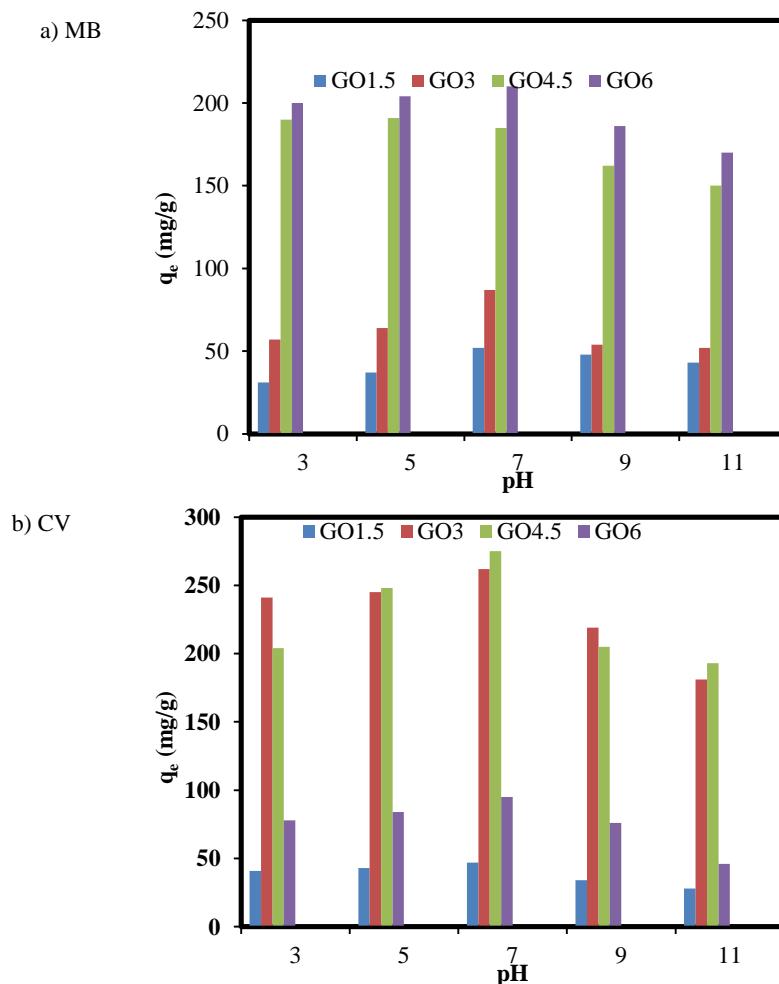
بین مواد رنگزای کاتیونی و سیستم π مزدوج در GO به عنوان سازوکار غالب عمل می‌کند (۳۷).

۶-۲-۳- تأثیر مقدار جاذب بر کارایی رنگبری با GO1.5, GO3 و GO4.5, GO3 و GO6 و GO4.5.

برای بررسی تأثیر مقدار جاذب، مقدار جاذب در محدوده ۰/۰۱۵ - ۰/۰۰۵ گرم مورد بررسی قرار گرفت. راکتورهای ۱۰۰ میلی لیتری محلول مواد رنگزا (MB و CV) (۴۰ میلی گرم در لیتر) به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شدند. شکل ۱۰ میزان حذف MB و CV توسط جاذب‌های سنتز شده را نشان می‌دهد و مقدار q_e در مقادیر مختلف جاذب ارائه شده است.

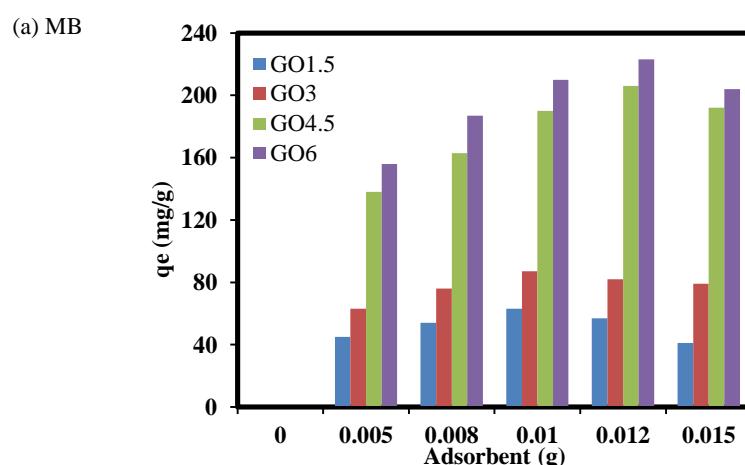
۳-۲-۵- تأثیر pH محلول بر کارایی رنگبری با GO1.5, GO3 و GO6 و سازوکار جذب

در این پژوهش، اثر pH محلول بر کارایی حذف آلاینده بررسی شد. برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد اثر pH بر بازده حذف، آزمایش‌هایی در محدوده pH=۳-۱۱ انجام شده است که در شکل ۹ قابل مشاهده است. حذف مواد رنگزا توسط جاذب‌های مورد استفاده به طور قابل توجهی توسط pH محلول تغییر نمی‌کند. می‌توان نتیجه گرفت که توسط جاذبه الکترواستاتیکی انجام نشده است. چون سازوکار برهم‌کنش توسط برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین GO و مواد رنگزای کاتیونی به مقدار زیادی کنترل نمی‌شود، برهم‌کنش‌های π - π



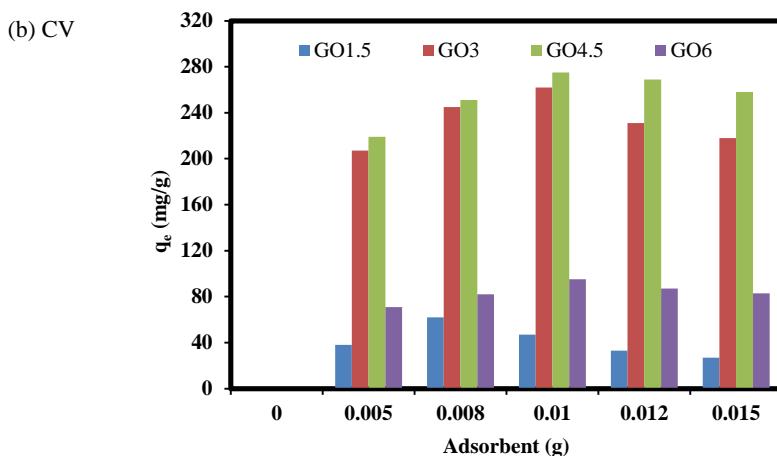
شکل ۹: اثر pH بر حذف آلاینده‌ها توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5, GO3, GO4.5, GO6) a) MB و b) CV (حجم محلول (۱۰۰ mL)، مقدار جاذب (۱۰ mg/L) و غلظت مواد رنگزای (۴۰ mg/L)).

Figure 9: Effect of pH on the removal of pollutants by the synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5 and GO6) a) MB and b) CV (solution volume (100 mL), adsorbent amount (10 mg) and dye concentration (40 mg/L)).



شکل ۱۰: اثر مقدار جاذب بر جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5, GO3, GO4.5, GO6) a) MB و b) CV (حجم محلول (۱۰۰ mL)، غلظت رنگزای (۴۰ mg/L) و pH (7)).

Figure 10: Effect of adsorbent amount on adsorption of pollutants by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5, and GO6) (a) MB and (b) CV (solution volume (100 mL), dye concentration (40 mg/L) and pH (7)).



شکل ۱۰: ادامه.
Figure 10: Continued.

(رس/Fe₂O₃) برای حذف متیلن آبی (۱۹/۹۹ میلی گرم بر گرم) استفاده شد [۱۵]. نانولوله کربنی چند جداره پوشش داده شده γ-Fe₂O₃ یا Fe₃O₄ یا γ-Fe₂O₃ (15.87 MB میلی گرم بر گرم)، قرمز خنثی (۲۰.۵۱ میلی گرم بر گرم)، و آبی کرسیلی درخشنان (۲۳ میلی گرم بر گرم) استفاده شد [۱۶]. کربن فعال با گاس نیشکر مغناطیسی (γ-Fe₂O₃) برای جذب (۳۶ میلی گرم بر گرم) استفاده شد [۱۷]. ZnO: Cr-AC به عنوان جاذب مالاکیت سبز (MG) (۹۸.۳۶٪) میلی گرم بر گرم، آئوزین زرد (۹۷.۲۴٪) میلی گرم در گرم، و Auramine O (99.26٪) میلی گرم بر گرم) استفاده شد [۱۸]. اسفنج کونیاک گلوکومانان/ اکسید گرافن (KGM/GO) برای جذب MG (۱۹۰ میلی گرم بر گرم) استفاده شد [۱۹]. نانوذرات اکسید کبالت-آهن عامل دار هیدرازین (CoFeNPs1) برای جذب آمارانت (۱۱ میلی گرم بر گرم)، نفتول آبی سیاه (۱۴ میلی گرم بر گرم)، اسید نارنجی ۷٪ (۸ میلی گرم بر گرم)، نارنجی راکتیو ۱۶ (۶۸ میلی گرم در گرم) و اسید نارنجی ۵۲ (۶۸ میلی گرم در گرم) استفاده شد. (۲۰٪). توانایی جذب جاذب‌های سنتر شده در این تحقیق نیز تعیین شده است. داده‌ها نشان می‌دهد که (CV: 127 MB: 65 mg/g) و GO1.5 (CV: 321 MB: 93 mg/g) و GO4.5 (CV: 327 MB: 217 mg/g) و GO3 (CV: 108 MB: 233 mg/g) و GO6 (CV: 321 MB: 223 mg/g) در مقایسه با جاذب‌های دیگر، قابلیت حذف بالایی دارند.

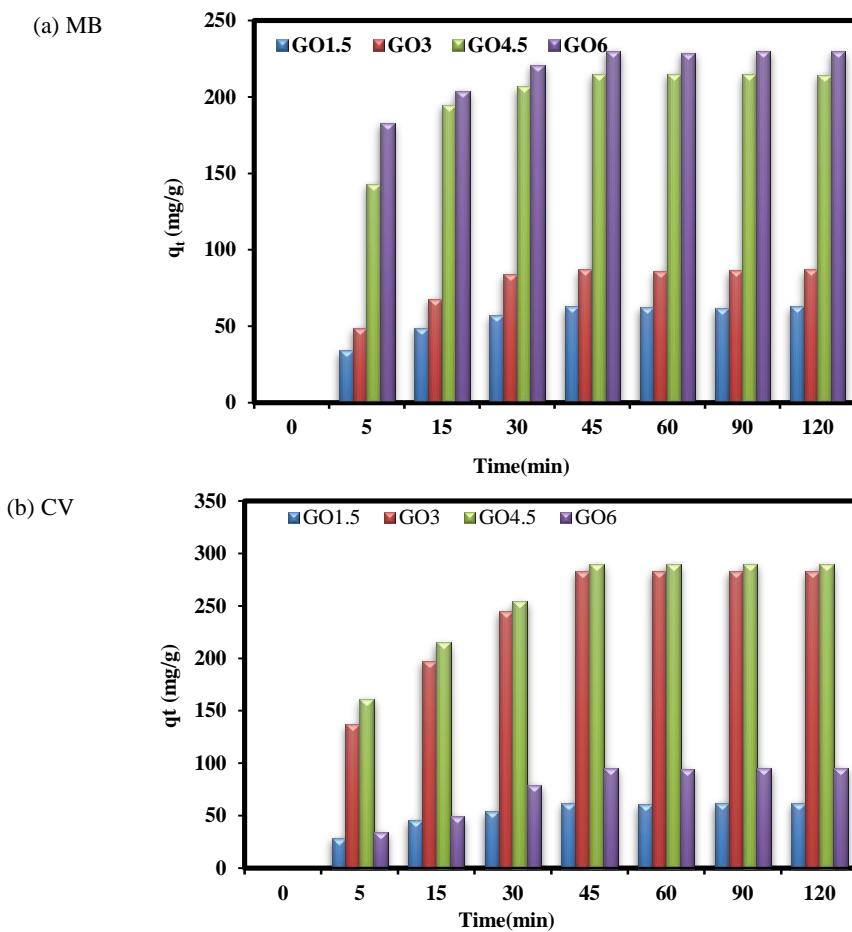
ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 محاسبه شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب رنگزا با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد و سپس تا حدودی کم می‌شود. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های فعال سطح جاذب در دسترس تر خواهد بود (۳۶٪). در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه جاذب، ذرات کلوخه‌ای می‌شوند و در نتیجه میزان حذف مواد رنگزا کاهش می‌یابد.

۳-۲-۷- تاثیر زمان تماس بر کارایی رنگبری با GO1.5، GO3، GO6 و GO4.5

در این قسمت، تاثیر زمان تماس بر کارایی رنگبری مواد رنگزا MB و CV با جاذب‌های GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6 بررسی شد (شکل ۱۱). نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس مقدار رنگبری مواد رنگزا MB و CV با جاذب‌های مورد استفاده تا زمان تماس بهینه افزایش می‌یابد ولی بعد از آن، افزایش خاصی در مقدار رنگبری مشاهده نمی‌شود. علت این پدیده این است که با افزایش زمان تماس، مقدار اشغال مکان‌های جذب در سطح جاذب توسط مولکول‌های جذب شونده افزایش می‌شود و جاذب دیگر نمی‌تواند مولکول آلائینده‌ای را جذب نماید. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند زمان تماس بهینه، ۴۵ دقیقه می‌باشد. در نتیجه این زمان برای بررسی سایر مشخصه‌ها نیز استفاده شد.

۳-۲-۸- مقایسه کارایی جذب جاذب‌های مختلف با جاذب‌های سنتز شده GO1.5، GO3، GO4.5 و GO6

ترکیبات گوناگونی سنتز و به عنوان جاذب برای جذب آلائینده‌ها استفاده می‌شوند (۴۱-۴۶٪). از نانوکامپوزیت خاک رس



شکل ۱۱: اثر زمان تماس بر جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌های سنتز شده (GO1.5، GO3، GO4.5، GO6)، a) MB و b) CV (حجم محلول (۱۰۰ mL)، مقدار جاذب (۱۰ mg) و غلظت مواد رنگار (۴۰ mg/L) و pH (۷)).

Figure 11: Effect of contact time on adsorption of pollutants by synthesized adsorbents (GO1.5, GO3, GO4.5, and GO6), a) MB and b) CV (Solution volume (100 mL), adsorbent amount (10 mg), dye concentration (40 mg/L) and pH (7)).

افزایش غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد. ایزوترم حذف MB و CV توسط جاذب‌های سنتز شده مطابق مدل ایزوترم لانگمویر است. همچنین داده‌ها نشان دادند که جذب مواد رنگزای MB و CV روی جاذب‌های سنتز شده از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از رساله دکتری دانشجوی پیام نور تهران می‌باشد. نویسنده‌گان این مقاله از حمایت‌هایی مادی و معنوی این دانشگاه قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافعی توسط نویسنده‌گان گزارش نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش، اکسیدهای گرافن مختلف به عنوان جاذب سنتز و شناسایی شدند. از متیلن آبی و بلور بنفس که دو مواد رنگزای کاتیونی هستند به عنوان آلاینده آلی استفاده شد. نتایج نشان داد میزان پرمنگنات در خصوصیات سطح گرافن اکسید تولید شده تاثیر دارد. ظرفیت حذف آلاینده‌ها با افزایش مقدار جاذب (۰/۰۵-۰/۰۱۵ گرم) افزایش می‌یابد و سپس تا حدودی کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های فعال سطح جاذب در دسترس‌تر هستند. ذرات جاذب در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه جاذب تجمع پیدا می‌کنند و حذف مواد رنگزا کاهش می‌یابد. مقدار ΔG منفی حذف می‌کند و حذف مواد رنگزا کاهش می‌یابد. مقدار ΔG منفی حذف مواد رنگزا نشان دهنده جذب فیزیکی و خود به خودی بود. مقادیر مثبت ΔH و ΔS به ترتیب نشان دهنده خواص گرمایگر جذب و افزایش بی‌نظمی مواد رنگزا در سطح جاذب‌های مورد استفاده می‌باشد. مقدار مواد رنگزای جذب شده روی جاذب‌های سنتز شده با

۵- مراجع

1. Naeini AH, Kalaee MR, Moradi O, Mahmoodi NM. investigating factors affecting the removal of dyestuff from wastewater using different nanocomposites: a review study. *J. Stud. Color world*. 2023; 12: 343-368.
<https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.4.4.5> [In Persian].
2. Moradi O, Taghavi S, Sedaghat S. synthesis and characterization of nanocomposites of biodegradable polymers based on chitin, alginic, sr, sio₂ and graphene oxide nanoparticles to remove some colored contaminants. *J. Color Sci. Tech.* 2022;16:185-195.
<https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1401.16.3.2.8> [In Persian].
3. Moradi O, Maraghe S, Arab-Salmanabadi S. Removal of safranin dye using graphene oxide, activated carbon nanocomposites, aluminum hydroxide and oxide graphene nanoparticles, activated carbon and cerium oxide nanoparticles. *J. Color Sci. Tech.* 2022; 16: 39-56, <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1401.16.1.4.6> [In Persian].
4. Mahmoodi NM, Moghimi F, Arami M, Mazaheri F. Silk degumming using microwave irradiation as an environmentally friendly surface modification method. *Fibers Polym.* 2010; 11: 234-240, <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0234-2>
5. Mahmoodi NM. Photodegradation of dyes using multiwalled carbon nanotube and ferrous ion. *J. Environ. Eng.* 2013; 139: 1368-1374.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000762](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000762)
6. Asefi D, Arami M, Sarabi AA, Mahmoodi NM. The chain length influence of cationic surfactant and role of nonionic co-surfactants on controlling the corrosion rate of steel in acidic media. *Corrosion Sci.* 2009;51:1817-1821.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.007>
7. Mahmoodi NM, Bashiri M, Moeen SJ. Synthesis of nickel-zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation. *Mater. Res. Bull.* 2012;47:4403-4408, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.036>
8. Mahmoodi NM, Arami M, Zhang J. Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon), *J. Alloys Compd.* 2011;509:4754-4764.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.146>
9. Mahmoodi NM, Abdi J, Taghizadeh M, Taghizadeh A, Hayati B, Shekarchi AA, et al., Activated carbon/metal-organic framework nanocomposite: Preparation and photocatalytic dye degradation mathematical modeling from wastewater by least squares support vector machine. *J. Environ. Manage.* 2019;233:660-672.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.026>
10. Hosseini SA, Vossoughi M, Mahmoodi NM, Sadrzadeh M. Clay-based electrospun nanofibrous membranes for colored wastewater treatment. *Appl. Clay Sci.* 2019; 168: 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.003>
11. Gharanjig K, Arami M, Bahrami H, Movassagh B, Mahmoodi NM, Rouhani S. Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1, 8-naphthalimide to polyester. *Dyes Pig.* 2008; 76: 684-689.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.024>
12. Joshi NC, Gururani P. Advances of graphene oxide based nanocomposite materials in the treatment of wastewater containing heavy metal ions and dyes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2022;5:100306.
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100306>
13. Novoselov KS, Falko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene, *Nature*. 2012; 490: 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
14. Moghadam A, Mobarakeh MS, Safaei M, Kariminia S. Synthesis and characterization of novel bio-nanocomposite of polyvinyl alcohol-Arabic gum-magnesium oxide via direct blending method, *Carbohyd. Polym.* 2021;260: 117802, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117802>
15. Farooq N, Khan MI, Shanableh A, Qureshi AM, Jabeen S, Rehman A. Synthesis and characterization of clay graphene oxide iron oxide (clay/GO/Fe2O3)-nanocomposite for adsorptive removal of methylene blue dye from wastewater”, *Inorg. Chem. Commun.* 2022;145:109956.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109956>
16. Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, et al., Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *J. Hazard Mater.* 164,1517–1522,2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.072>
17. Jiang W, Zhang L, Guo X, Yang M, Lu Y, Wang Y, et al., Adsorption of cationic dye from water using an iron oxide/activated carbon magnetic composites prepared from sugarcane bagasse by microwave method, *Environ. Technol.* 2021;42:337–350.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1627425>
18. Jamshidi M, Ghaedi M, Dashtian K, Hajati S, Bazrafshan AA. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of ZnO: Cr nanoparticles loaded activated carbon for simultaneous ultrasound-assisted adsorption of ternary toxic organic dye: derivative spectrophotometric, optimization, kinetic and isotherm study. *Ultrason. Sonochem.* 2016;32:119–131, <https://doi.org/10.1016/j.ulstsonch.2016.03.004>
19. Chen T, Shi P, Zhang J, Li Y, Duan T, Dai L, et al., Natural polymer konjac glucomannan mediated assembly of graphene oxide as versatile sponges for water pollution control. *Carbohydr. Polym.* 2018;202:425–433, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.133>
20. Ain Q, Khurshid S, Gul Z, Khatoon J, Shah MR, Hamid I, et al., Anionic azo dyes removal from water using amine functionalized cobalt-iron oxide nanoparticles: a comparative time-dependent study and structural optimization towards the removal mechanism. *RSC Adv.* 2019;10:1021–1041. <https://doi.org/10.1039/C9RA07686G>
21. Su X, Wang G, Li W, Bai J, Wang H. A simple method for preparing graphene nano-sheets at low temperature”. *Adv. Powder Technol.* 2013;24:317–23.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.08.003>
22. Zhang H, Wang X, Li N, Xia J, Meng Q, Ding J, Lu J. Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate. *RSC Advances* 2018;8:34241–34251. <https://doi.org/10.1039/C8RA06681G>
23. Kashinath L, Namratha K, Byrappa K. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis and characterization of hybrid ZnS-RGO nanocomposite for efficient photodegradation of dyes, *J. Alloys Compd.* 2017;695:799–809.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.063>
24. Fan Z, Wang K, Wei T, Yan J, Song L, Shao B. An

- environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder, *Carbon* 2010; 48: 1686–1689. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.063>.
25. El Achaby M, Arrakhiz FZ, Vaudreuil S, Essassi EM, Qaiss A. Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide—PVDF nanocomposite films, *Appl. Surf. Sci.* 2012;258:7668–7677. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.118>
26. Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal YJ, Chhowalla M, Shenoy VB. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, *Nature Chem.* 2010;2: 581–587. <https://doi.org/10.1038/nchem.686>
27. Crimi G, Badot PM. 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.* 2008; 33: 399–447, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
28. Hayati B, Mahmoodi NM, Maleki A. Dendrimer-titania nanocomposite: synthesis and dye-removal capacity, *Res. Chem. Intermed.* 2015; 41: 3743–3757, <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1486-4>
29. Mahmoodi NM. Dendrimer functionalized nanoarchitecture: Synthesis and binary system dye removal, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014;45:2008–2020. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.12.010>
30. Hosseini F, Sadighian S, Hosseini-Monfared H, Mahmoodi NM. Dye removal and kinetics of adsorption by magnetic chitosan nanoparticles, *Desalin. Water Treat.* 2016; 57: 24378–24386, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1143879>
31. Rabeie B, Mahkam M, Mahmoodi NM, Lan CQ. Graphene quantum dot incorporation in the zeolitic imidazolate framework with sodalite (SOD) topology: Synthesis and improving the adsorption ability in liquid phase". *J. Environ. Chem. Eng.* 2021; 9: 106303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106303>
32. Rabeie B, Mahmoodi NM, Mahkam M. Morphological diversity effect of graphene quantum dot/MIL88A (Fe) composites on dye and pharmaceuticals (tetracycline and doxycycline) removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022; 10: 108321. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108321>
33. Hayati B, Mahmoodi NM, Arami M, Mazaheri F. Dye removal from colored textile wastewater by poly (propylene imine) dendrimer: operational parameters and isotherm studies. *Clean—Soil, Air, Water* 2011;39:673–679. <https://doi.org/10.1002/clen.201000182>
34. Almasian A, Olya ME, Mahmoodi NM. Preparation and adsorption behavior of diethylenetriamine/polyacrylonitrile composite nanofibers for a direct dye removal, *Fib. Polym.* 2015;16:1925–1934. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-4624-3>
35. Mahmoodi NM, Ghezelbash M, Shabanian M, Aryanasab F, Saeb MR. Efficient removal of cationic dyes from colored wastewaters by dithiocarbamate-functionalized graphene oxide nanosheets: From synthesis to detailed kinetics studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017; 81: 239–246, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.011>
36. Almasian A, Mahmoodi NM, Olya ME. Tectomer grafted nanofiber: Synthesis, characterization and dye removal ability from multicomponent system, *J. Ind. Eng. Chem.* 2015;32:85–98, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.002>
37. Mahmoodi NM. Nickel ferrite nanoparticle: synthesis, modification by surfactant and dye removal ability, *Water, Air, Soil Pollut.* 2013;224:1419. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1419-7>.
38. Nanthamathee C, Dechatiwongse P. Kinetic and thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues, *Mater. Chem. Phys.* 2021;258:123924. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123924>
39. Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer, *Ind. Crops Prod.* 2012;35:295–301, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.015>
40. Rheima AM, Khadom AA, Kadhim MM. Removal of Cibacron Blue P-6B dye from aqueous solution using synthesized anatase titanium dioxide nanoparticles: Thermodynamic, kinetic, and theoretical investigations. *J. Mole. Liq.* 357, 119102, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119102>
41. Thakkar H, Bhatt M, Thakore S. Barbituric acid derived covalent organic framework and its CNT composite as high-performance adsorbents for organic dye removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023; 11: 109890. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109890>
42. Salama HE, Aziz MSA. Non-toxic chitosan-pyrazole adsorbent enriched with greenly synthesized zinc oxide nanoparticles for dye removal from wastewater. *Int. J. Biol. Macromole.* 2023;241:124632. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124632>
43. Kazak O, Akkaya GK, Tor A. Sustainable and efficient removal of cationic, anionic and neutral dyes from water by pre-deposited vinasse biochar membrane. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023; 11: 110042. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110042>
44. Wei Y, Ding A, Chen Y. A novel titanium sulfate modified poly-magnesium-silicate coagulant with improved pH range for dye removal. *J. Environ. Manage.* 2023; 343: 118168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118168>
45. Yadav J, Sahu O. Dye removal of cationic dye from aqueous solution through acid functionalized ceramic. *Total Environment Research Themes* 2023;6:100038, <https://doi.org/10.1016/j.totert.2023.100038>
46. Mu B, Xu L, Yang Y. Rational fabrication of completely amorphous chitosan-formyl-sucrose sorbents with excellent durability and regenerability for high-throughput dye removal. *Chem. Eng. J.* 2023;461:142134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142134>.

How to cite this article:

Behzad N, Moradi O, Raeisi H, Hakimi M, Mozafari Sh, Adsorption Thermodynamics, Isotherm and Kinetics of Cationic Dyes Using Different Synthesized Graphene Oxides. *J Stud color world.* 2023;13(3):301-311. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.3.6.2> [In Persian].