

بررسی کارایی نانوذرات گرافن اکساید در حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی

علی نقی زاده¹، فاطمه مؤمنی²

چکیده

زمینه و هدف: امروزه از روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از منابع آب استفاده می‌شود که فرآیند جذب سطحی یکی از آنها می‌باشد. نانوذرات گرافن اکساید به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا، مورد توجه می‌باشد. این مطالعه، با هدف بررسی کارایی نانوذرات گرافن اکساید در حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی انجام گرفت. **روش تحقیق:** این مطالعه از نوع تجربی بود. در این پژوهش، اثرات غلظت اولیه آلاینده، pH، مقدار جاذب، دما و زمان‌های مختلف بر راندمان حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی توسط گرافن اکساید مورد بررسی قرار گرفت. **یافته‌ها:** بیشترین درصد حذف، برای سرب در pH=9 با غلظت اولیه 4 میلی گرم در لیتر و برای کروم در pH=3 با غلظت اولیه 3 میلی گرم در لیتر رخ داد؛ همچنین بیشترین راندمان جذب برای سرب و کروم در جرم جاذب 0/01 گرم و در زمان تماس 15 دقیقه به ترتیب برابر 90 درصد و 42/32 درصد به دست آمد. نتایج نشان داد، جذب سرب و کروم از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیک واکنش نیز نشان داد که واکنش حذف کروم، از لحاظ دمایی از نوع واکنش‌های گرمازا و واکنش حذف سرب از نوع واکنش‌های گرماگیر می‌باشد. **نتیجه گیری:** جاذب گرافن اکساید عملکرد خوبی در حذف دو آلاینده مهم کروم و سرب از منابع آبی و پساب فاضلاب دارد.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکساید؛ کروم؛ سرب؛ ایزوترم جذب؛ ترمودینامیک

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، 1394؛ 22 (1): 27-38.

پذیرش: 1394/03/03

دریافت: 1393/11/17

¹ نویسنده مسؤول؛ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران؛ آدرس: بیرجند - خیابان غفاری - دانشگاه علوم پزشکی بیرجند - دانشکده بهداشت - گروه مهندسی بهداشت محیط
تلفن: 056-32395346 نمابر: 056-32440117 پست الکترونیکی: Al.naghizadeh@yahoo.com
² دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

مقدمه

فلزات سنگین، از جمله آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که مواجهه انسان با آنها از طریق آب و مواد غذایی، می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و حاد خطرناکی ایجاد نماید. آلودگی آب با فلزات سنگین، یک مشکل موجود و در حال توسعه در جهان است. فلزات سنگین مثل: سرب، مس، کادمیم، روی و نیکل، از جمله بیشترین آلودگی‌های عمومی هستند که در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شوند. آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده، حد مجاز کروم در آب‌های سطحی را 0/05 میلی‌گرم بر لیتر (50ppb) و برای سرب 0/1 میلی‌گرم بر لیتر (10ppb) تعیین کرده است (1). روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به کار رفته است که از آن جمله می‌توان به تبادل یون، جذب سطحی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبخیر غلظتی، حذف زیستی، استخراج حلال، لخته‌شدن و فرآیند تفکیک پیوسته اشاره نمود. در حال حاضر به دلایل اقتصادی و فنی، این روش‌ها اغلب در داخل و خارج از کشور پذیرفته نیستند. روش جذب سطحی به دلیل کارایی و کاربرد آسان، در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. عملکرد فرآیند جذب سطحی، به پارامترهای مختلفی از جمله: pH، دما، نوع و غلظت جاذب مورد استفاده و نوع ماده آلی یا معدنی بستگی دارد (2، 3).

در بین جاذب‌ها، نانوذرات گرافن اکساید به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالایی که دارند، برای حذف فلزات سنگین از آب مورد استفاده قرار می‌گیرند (3). گرافن، یک ماده دوبعدی کریستالی است که در سال‌های اخیر شناسایی و تحلیل شده است. صفحه‌ای ورقه‌ای شکل به ضخامت اتم کربن را گرافن تک‌لایه می‌نامند. صفحات گرافن، با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با 3 اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند، در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آنها با یکدیگر مساوی و برابر با 120 درجه می‌باشد؛ در

این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منظم را ایجاد می‌کنند. البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن، یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد. این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی از گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است (3). همان‌طور که گفته شد، یکی از ویژگی‌های گرافن، جذب آلاینده‌های آب و خاک است. از میان این آلاینده‌ها، سرب و کروم به دلیل فراوانی مصرف آنها در صنعت، یکی از مهم‌ترین آلوده‌کننده‌های محیط‌زیست در جهان امروزی به‌شمار می‌آیند (4). Rafal Sitko و همکاران در سال 2013 با بررسی جذب یون‌های فلزات دوظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از گرافن اکساید، مشاهده نمودند که حداکثر جذب در محدوده‌ای از pH بین 3-7 برای مس، 5-8 برای روی، 4-8 برای کادمیم و 3-7 برای سرب به‌دست می‌آید (5). Fan و همکاران در سال 2013، مخلوطی از گرافن اکساید و کیتوزان مغناطیسی (Magnetic Chitosan Graphene Oxide) (MCGO) را به‌عنوان جاذب مورد آزمایش قرار داده و دریافتند که حداکثر ظرفیت جذب برای یون‌های سرب، حدود 96/74% می‌باشد (6). Kumar و همکاران در سال 2014 با بررسی حذف سرب و آرسنیک با استفاده از نانوهیپیدریدهای گرافن اکساید و اکسید آهن منگنز، مشاهده کردند که گرافن اکساید کارایی بسیار بالایی در حذف فلزات سنگین از جمله سرب از محلول‌های آبی دارد (7). در مطالعه حاضر، کارایی نانوذرات گرافن اکساید در جذب فلزات سنگین سرب و کروم از آب مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه اثرات pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و کروم و زمان، در میزان جذب بررسی شد و همچنین با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ، ایزوترم جذب نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش تحقیق

آزمایش‌های جذب:

محلول استوک 100 میلی گرم در لیتر کروم و سرب، با اضافه کردن مقدار مشخصی از نمک‌های دی کرومات پتاسیم و نیترات سرب به یک لیتر آب بدون یون تهیه گردید؛ سپس با رقیق سازی آنها، محلول‌هایی با غلظت اولیه 2، 3 و 4 میلی گرم در لیتر ساخته شد. پارامترهای مختلفی از قبیل: غلظت اولیه فلزات سنگین (2، 3 و 4 میلی گرم در لیتر)، مقادیر pH برابر 3، 5، 7، 9 و 11، مقادیر زمان تماس 15، 30، 45 و 60 دقیقه و مقادیر دوز جاذب 0/01، 0/015 و 0/05 گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر هر پارامتر در کلیه مراحل آزمایش با تغییر پارامتر موردنظر و ثابت درنظرگرفتن سایر پارامترهای ذکرشده بررسی شد؛ سپس مدل‌های ایزوترم جذب تعیین گردید. همچنین به منظور بررسی دمای واکنش بر روی کارایی فرآیند حذف، محلول‌های کروم با غلظت اولیه 4 میلی گرم در لیتر و سرب با غلظت اولیه 6 میلی گرم در لیتر ساخته شد. در این مرحله pH محلول‌ها بر روی pH بهینه تنظیم شد. به هر کدام از محلول‌های کروم و سرب، 0/01 گرم در لیتر گرافن اکساید اضافه گردید و سپس در دماهای 30، 35 و 40 درجه سلسیوس در داخل شیکر انکوباتور به مدت 60 دقیقه به هم زده شد. در پایان، بشرهای مورد استفاده از داخل شیکر انکوباتور خارج و غلظت نهایی کروم و سرب تعیین شد.

آزمایش‌های مربوط به تعیین pH بهینه جذب:

در 5 ارلن مایر 250 میلی لیتری، مقدار 0/01 گرم از جاذب گرافن اکساید توزین و داخل هر یک از ارلن‌ها ریخته شد؛ سپس محلول‌های فلزی با غلظت اولیه 4 میلی گرم در لیتر کروم به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد. برای تنظیم pH های 3، 5، 7، 9 و 11، از محلول‌های NaOH و HCl 0/01 نرمال استفاده گردید. محلول‌ها به مدت 60 دقیقه با سرعت 300 دور در دقیقه روی دستگاه شیکر قرار گرفت و پس از عبور از صافی‌های 0/2 میکرومتر، توسط دستگاه جذب اتمی سنجش شد و میزان جذب محاسبه گردید. این مراحل برای فلز

این پژوهش، یک مطالعه تجربی بود که در آن عملکرد نانوذرات گرافن اکساید (GO) به عنوان یک جاذب در حذف فلزات سنگین سرب و کروم از محلول‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی، مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، نانوذرات گرافن اکساید از پژوهشگاه صنعت نفت خریداری شد؛ همچنین کلیه مواد شیمیایی موردنیاز در این مطالعه شامل: HCl، NaOH و نمک‌های نیترات سرب و دی کرومات پتاسیم به ترتیب با اعداد جرمی 331/21 گرم بر مول و 294/19 گرم بر مول، از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. آنالیز نمونه‌های حاوی فلزات سنگین کروم و سرب، با استفاده از دستگاه جذب اتمی Varian انجام گرفت. برای تعیین pH از دستگاه pH-Meter 765 ساخت کشور آلمان استفاده شد و برای هم زدن نمونه‌ها از شیکر IKA-werke-KS260C ساخت کشور آلمان استفاده گردید.

درصد حذف فلزات سنگین کروم و سرب، با استفاده از معادله یک محاسبه شد.

معادله (1):

C_0 : غلظت اولیه فلز سنگین در محلول (میلی گرم در لیتر)؛
 C_e : غلظت ثانویه فلز سنگین پس از طی شدن زمان تماس (میلی گرم در لیتر)؛

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

%R: درصد جذب.

آماده سازی نانوذرات گرافن اکساید:

برای اصلاح نانوذرات، این ماده در محلول اسید هیدروکلریک 0/1 نرمال به مدت 1-2 ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری شد. بعد از این زمان، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شد تا pH نمونه به حدود خنثی برسد.

بررسی ترمودینامیک واکنش حذف کروم و سرب توسط نانوذرات گرافن اکساید:

به منظور بررسی ترمودینامیک فرآیند در دمای 30، 35 و 40 درجه سلسیوس از روابط زیر استفاده گردید:

$$K_c = \frac{C_{Ad}}{C_e}$$

معادله 2:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

که در این روابط:

K_c : ثابت تعادل؛

C_{Ad} : غلظت فلزات سنگین جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل (mg/L)؛

C_e : غلظت تعادلی فلزات سنگین (mg/L)؛

R: نشان دهنده ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K)؛

T: نشان دهنده دمای مطلق بر حسب کلوین.

پارامترهای انتالپی (H^0) و انتروپی (S^0) مربوط به فرآیند جذب از طریق معادله زیر به دست می آید:

معادله 4:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند، مقادیر $1/T$ در مقابل $\ln K_d$ رسم می گردد. شیب خط حاصل شده، نشان دهنده مقدار H^0 بر حسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدأ نشان دهنده پارامتر S^0 بر حسب کیلوژول بر مول است.

مطالعات سینتیکی جذب:

مطالعات تعادلی، در یک ارلن مایر به حجم 250 میلی لیتر حاوی 4 میلی گرم در لیتر غلظت اولیه سرب و 3 میلی گرم در لیتر برای کروم در زمان‌های 10، 15، 30، 45 و 60 دقیقه انجام گرفت؛ سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شدند و ظرفیت جذب آنها با استفاده از معادله 5 تعیین گردید.

سنگین سرب با غلظت اولیه 3 میلی گرم در لیتر نیز تکرار شد.

آزمایش‌های تعیین مقدار بهینه جاذب:

مقادیر مختلف جاذب 0/01، 0/015 و 0/05 گرم در لیتر، به 250 میلی لیتر از نمونه که در pH بهینه تنظیم شده بود، اضافه گردید. آزمایش‌ها با یکسان بودن سایر شرایط انجام شد و بعد از عبور از صافی 0/2 میکرومتر، میزان جذب با دستگاه جذب اتمی قرائت شد.

آزمایش‌های مربوط به تعیین زمان و غلظت بهینه

یون‌های فلزی:

در این مرحله، زمان و غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و کروم، متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد. میزان جذب سرب و کروم با غلظت‌های 2، 3 و 4 میلی گرم در لیتر، در زمان‌های 15، 30، 45 و 60 دقیقه، با pH و مقدار جاذب بهینه تعیین شده در مراحل قبل بررسی شد و بعد از عبور از صافی‌های 0/2 میکرومتر، میزان جذب توسط دستگاه جذب اتمی سنجش شد.

آزمایش ایزوترم‌های جذب:

ایزوترم، مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب تک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب می باشد. آزمون‌های لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه $20 \pm 2^\circ\text{C}$ و pH برابر با 3 برای کروم و همچنین pH برابر با 9 برای سرب و زمان 45 دقیقه و غلظت‌های اولیه 4، 3، 2 و 1 میلی گرم در لیتر برای سرب و 3، 2 و 1 میلی گرم در لیتر برای کروم، با استفاده از غلظت جاذب 0/01 گرم انجام گرفت.

معادله (5):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

q ، مقدار فلز سنگین جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم در گرم)، C_0 غلظت اولیه فلز سنگین (میلی گرم در لیتر)، C_e غلظت نهایی فلز سنگین در زمان t (میلی گرم در لیتر) و V عبارت از حجم محلول (میلی لیتر) و M جرم جاذب برحسب گرم می باشد.

یافته ها

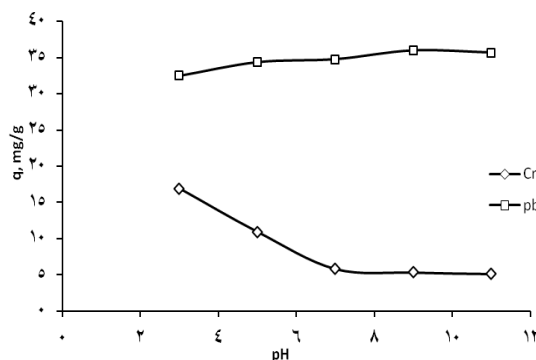
اثر pH محلول بر میزان جذب سرب و کروم:

نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب یون های فلزی، در نمودار یک نشان داده شده است. در مورد سرب، با افزایش pH محلول از 3 به 9، کارایی فرآیند حذف افزایش یافت؛ به طوری که در pH برابر با 9 بیشترین درصد حذف سرب برابر با 89/9% حاصل شد؛ همچنین با افزایش pH محلول از 3 به 11 کارایی فرآیند حذف کروم کاهش یافت و بیشترین درصد حذف در pH برابر با 3 در حدود 42/32% بود. بین جذب سرب و pH، رابطه مستقیم و بین جذب کروم و pH رابطه عکس وجود دارد (نمودار 1).

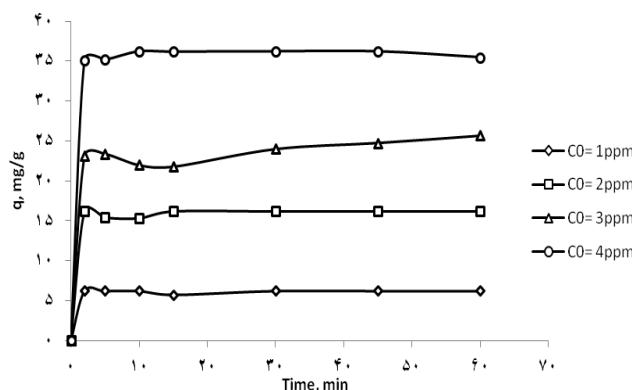
اثر زمان و غلظت اولیه بر میزان جذب کروم و سرب:

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و

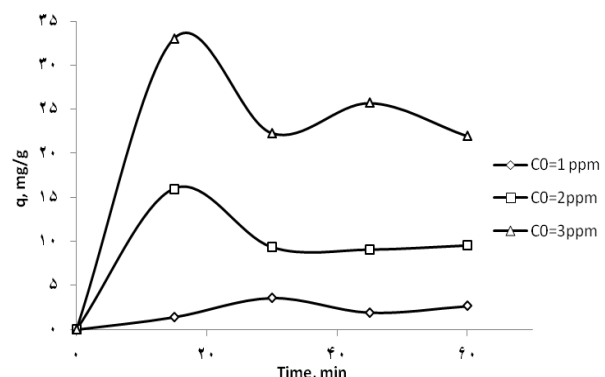
کروم بر روی کارایی فرآیند حذف، در نمودارهای 2 و 3 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در غلظت های 1، 2 و 3 میلی گرم در لیتر از کروم، با افزایش زمان تماس تا 15 دقیقه میزان حذف کروم به ترتیب: 14%، 40% و 55/3 درصد بود و با افزایش زمان تماس از 15 تا 60 دقیقه میزان حذف به ترتیب به: 7%، 34% و 40 درصد رسید؛ همچنین در غلظت های 1، 2، 3 و 4 میلی گرم در لیتر از سرب، با افزایش زمان تماس تا 5 دقیقه میزان حذف سرب به ترتیب: 63%، 81%، 85% و 90 درصد بود و با افزایش زمان تماس از 5 تا 60 دقیقه میزان حذف به ترتیب به: 58%، 77/53%، 81/5% و 88/5 درصد رسید. بنابراین مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و کروم، کارایی فرآیند حذف افزایش و با افزایش زمان تماس کاهش می یابد.



نمودار 1- اثر pH بر میزان حذف یون های فلزی (غلظت اولیه سرب و کروم به ترتیب 4 و 3 میلی گرم بر لیتر و زمان تعادل 45 دقیقه)



نمودار 3- تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه سرب بر روی کارایی فرآیند حذف (pH=9، دوز جاذب 0/01 گرم در لیتر)



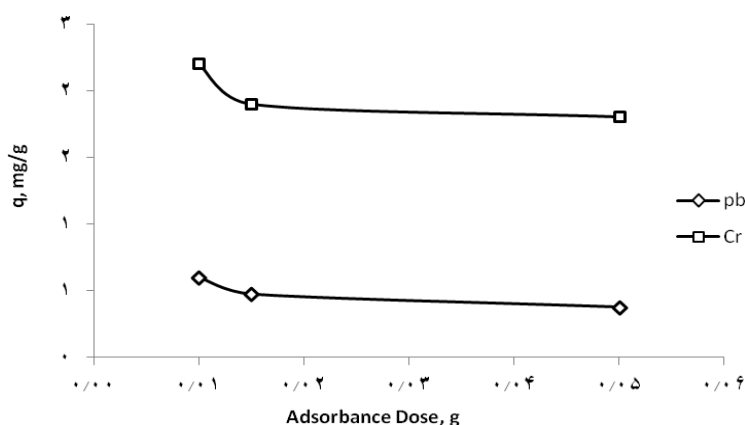
نمودار 2- تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه کروم بر روی کارایی فرآیند حذف (pH=3، دوز جاذب 0/01 گرم در لیتر)

اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کروم و سرب:

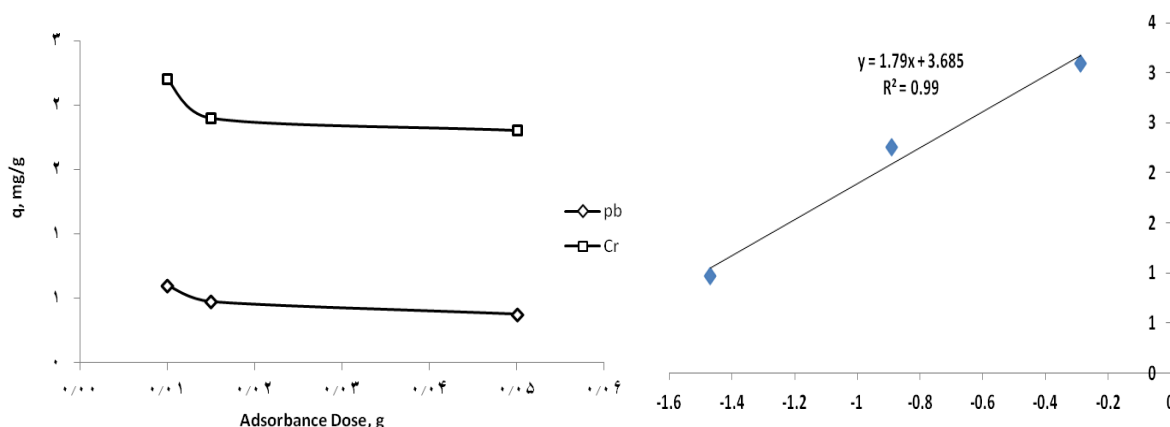
نتایج حاصل از تأثیر مقادیر مختلف ماده جاذب (گرافن اکساید) (0/01، 0/015 و 0/05 گرم در لیتر) بر حذف سرب و کروم در pH های بهینه به ترتیب برابر با: 9 و 3 و زمان های تعادل به ترتیب: 5 و 15 دقیقه، در نمودار 4 مشاهده می شود. غلظت بهینه برای نانوذرات گرافن اکساید به میزان 0/01 گرم در لیتر تعیین گردید. در این مرحله از آزمایش در مقدار بهینه جاذب، 80% از سرب و 26/6% از کروم حذف گردید.

آزمایش ایزوترم های جذب:

نتایج حاصل از آزمایشات جذب، استخراج و با استفاده از منحنی های ایزوترم رسم شد که در منحنی های 5، 6، 7 و 8 آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می شود که جذب سرب و کروم از مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی $R^2=0/99$ برای کروم و $R^2=0/97$ برای سرب تبعیت می کنند.

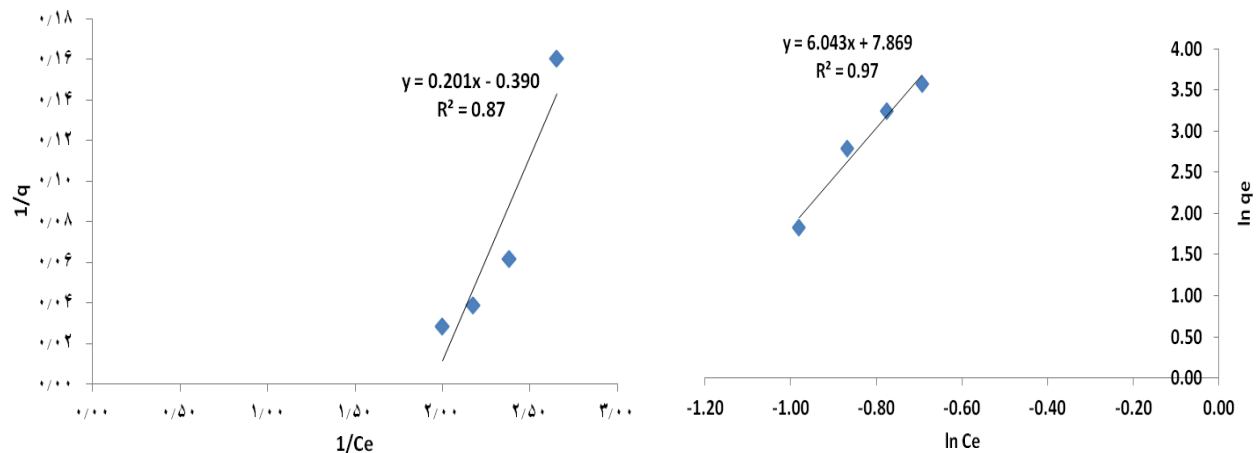


نمودار 4- تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی فرایند حذف سرب (pH=9 و غلظت اولیه 4 میلی گرم در لیتر) و کروم (pH=3 و غلظت اولیه 3 میلی گرم در لیتر)



نمودار 5- ایزوترم فروندلیچ (کروم)

نمودار 6- ایزوترم لانگمویر (کروم)



نمودار 8- ایزوترم لانگمویر (سرب)

نمودار 7- ایزوترم فروندلیچ (سرب)

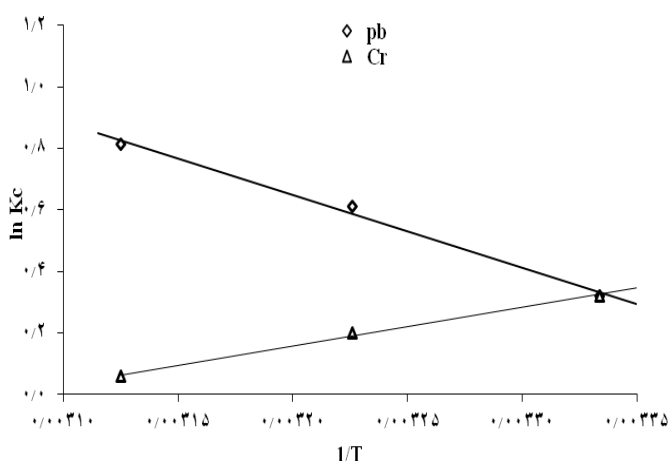
جدول 1- نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب سرب و کروم با استفاده از نانوذرات گرافن اکساید

Metal ions	C ₀ (mg/L)	Freundlich			Langmuir		
		K _f (mg/g) (mg/L) ⁿ	n	R ²	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²
Cr	1						
	2	39/85	0/56	0/99	22/3	0/81	0/95
	3						
pb	1						
	2	4/16	1/08	0/97	36/2	4/13	0/87
	3						
	4						

دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ با استفاده از معادلات جدول یک برای بررسی نتایج تجربی مدل شده‌اند.

بررسی تأثیر دما و تعیین پارامترهای ترمودینامیک واکنش:

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دمای محلول بر روی کارایی فرآیند حذف کروم و سرب در نمودار 9 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، افزایش دمای محلول باعث افزایش میزان جذب سرب و کاهش جذب کروم گردیده است که این امر نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش حذف سرب و گرمازا بودن واکنش حذف کروم می‌باشد. پارامترهای حاصل از معادله ترمودینامیکی در جدول 2 نشان داده شده‌اند.



نمودار 9- رسم خطی $\ln K_c$ در برابر $1/T$ برای جذب سطحی کروم و سرب توسط نانوذرات گرافن اکساید

جدول 2- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب یون‌های فلزی

Metal ions	Thermodynamic parameters	Temperature (K)			R ²
		300	310	320	
pb	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-0/81	-1/58	-2/17	0/99
	ΔH° (kJ mol ⁻¹)		-2368		
	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		8/23		
Cr	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-0/80	-0/51	-0/16	0/99
	ΔH° (kJ mol ⁻¹)		1259		
	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		-3/87		

بحث

اثر pH محلول بر جذب

در محدوده اسیدی و pH برابر با 3 می‌باشد و با افزایش pH، میزان حذف کروم کاهش می‌یابد و در pH خنثی به کمترین میزان خود می‌رسد. افزایش نسبتاً سریع در بازه جذب را می‌توان ناشی از دو عامل دانست: 1) در pH های کم، مقادیر یون‌های H⁺ موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مثبت کروم رقابت می‌کنند، به اندازه کافی وجود دارند؛ 2) برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز، یک دامنه pH بحرانی - جایی که بازه جذب فلز از مقدار خیلی کم به مقدار ماکزیمم می‌رسد - وجود دارد؛ به این مقدار، آستانه جذب سطحی گفته می‌شود (14). کاهش در جذب یون‌های کروم در pH های بالاتر احتمالاً به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیل قابل حل است (15، 16).

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه

مطالعه تعیین تأثیر زمان تعادل و غلظت تعادل، در نمودارهای 2 و 3 به ترتیب برای آلاینده‌های کروم و سرب نشان داده شده است. میزان حذف کروم در زمان تماس 15 دقیقه و غلظت 3 میلی گرم در لیتر، بیشترین راندمان حذف را نشان داد؛ همچنین برای سرب نیز بیشترین راندمان حذف در زمان تماس 5 دقیقه و غلظت 4 میلی گرم در لیتر به دست آمد. در غلظت‌های بالا به دلیل تجمع زیاد یون‌های فلزی در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد فلز با جاذب، مدت زمان کمی طول می‌کشد تا ظرفیت جاذب اشباع شود و فرآیند به تعادل برسد (15)؛ بنابراین به نظر می‌رسد که در این حالت، عامل تعیین کننده زمان تعادل، غلظت محلول بوده و نقش

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فلزات سنگین سرب و کروم توسط نانوذرات گرافن اکساید، تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. در فرآیند جذب، OH⁻ و H⁺ دو یون مسئول و تعیین کننده برای بار سطحی هستند (8). خاصیت جذب، به تعداد گروه‌های سیلانول (گروه‌های هیدروکسیل) موجود در سطح نانوذرات و خاصیت واجبی به ترکیب یون‌های محلول و خاصیت فیزیکوشیمیایی ماکرومولکول‌ها بستگی دارد (9، 10). در این مطالعه میزان حذف سرب در محدوده pH 3 تا 9، روند افزایشی نشان داد اما در محدوده 9 تا 11 یک محدوده کاهشی را نشان داد که با نتایج مطالعه Shipley و همکاران (11) (2012) و ششمانی و همکاران (2013) همخوانی دارد (3). در مقادیر pH پایین‌تر، بین یون‌های مثبت H و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید؛ در نتیجه میزان حذف فلز در pH های پایین کم است. به عبارت بهتر، در pH های پایین، یون‌های مثبت H بر روی سایت‌های جذب غلبه کرده و دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها در نتیجه نیروی دافعه، محدود و سبب کاهش درصد جذب می‌شود. با افزایش pH جذب نیز دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها افزایش می‌یابد (12، 13).

اما در مورد فلز سنگین کروم، شرایط متفاوتی دارد و برخلاف سرب که بیشترین جذب در محدوده بازی می‌باشد،

فلزی مربوط است. در گرافن اکساید، شبکه کربنی گرافیت با هیبریداسیون $2sp$ به شدت برهم خورده و گروه های هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحه کربنی و گروه های کربوکسیل روی لبه ها قرار می گیرند. وجود گروه های عاملی OH و $COOH$ در گرافن اکساید، کوئوردینه شدن به یون فلزی را ممکن می کند. لازم به ذکر است که یون های فلزی، در ایجاد این برهم کنش ها با یکدیگر در رقابت هستند (19) که نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج مطالعه Shipley و همکاران در سال 2013 در رابطه با حذف یون های فلزات مس، کروم، کادمیوم و روی با استفاده از نانوذرات هماتیت مطابقت دارد (11).

ایزوترم جذب

آزمون های لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه pH، دوز جاذب و زمان بهینه با غلظت های اولیه متفاوت برای هر دو فلز سنگین بررسی شد.

داده های نمودارهای 5، 6، 7 و 8 نشان می دهد که مدل فروندلیچ به صورت فیزیکی توصیف قابل اعتمادتری برای جذب آلاینده ها بر روی نانوذرات ارائه می کند. داده های نمودارهای 5 و 6 نشان می دهد که برای کروم، ایزوترم فروندلیچ به علت ضریب همبستگی بالای به دست آمده ($R^2=0/99$) نسبت به ایزوترم لانگمویر ($R^2=0/95$) و همچنین برای سرب ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0/97$) نسبت به ایزوترم لانگمویر ($R^2=0/87$)، جذب کروم و سرب را بر روی نانوذرات گرافن اکساید بهتر نشان می دهد که می توان نتیجه گرفت، جذب سرب و کروم با استفاده از نانوذرات گرافن اکساید، به صورت تک لایه انجام می شود که با نتایج مطالعه مهراسبی و همکاران که جذب سرب و کادمیم را بر روی پوست موز اصلاح شده مورد بررسی قرار دادند، مطابقت دارد (20)؛ همچنین با نتایج مطالعه اصغری و همکاران در سال 2008 که به این نتیجه دست یافتند، جذب کروم با گرانوله های هیدروکسیدفریک از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت می کند، همخوانی دارد (21).

مقدار جاذب کاهش می یابد. با کاهش غلظت اولیه محلول پیش بینی می شود که به دلیل کاهش شانس برخورد فلز با جاذب، زمان رسیدن به تعادل افزایش یابد؛ ولی با توجه به اینکه در غلظت های کم، مقدار کل یون های فلزی موجود در محلول کم می شوند، این مقدار محدود یون، در مدت زمان کمی جذب خلل و فرج جاذب می شوند (11)؛ از این رو با کاهش غلظت اولیه کروم، زمان به تعادل رسیدن نیز کاهش می یابد. در این حالت (در غلظت های کم)، عامل تعیین کننده زمان تعادل نیز غلظت محلول است نه مقدار جاذب؛ زیرا با کاهش غلظت محلول، زمان تعادل همگرا می شود. نتایج مطالعه رحمانی و همکاران که در سال 1387 در خصوص بررسی حذف کروم 6 ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از نانوذرات آهن انجام شد، نشان داد که در $pH=3$ و غلظت اولیه کروم 10 میلی گرم در لیتر و با اضافه نمودن 0/5 میلی گرم در لیتر جاذب با زمان تماس 2 دقیقه، 100% کروم حذف می شود و کارایی حذف با pH رابطه عکس دارد که این نتیجه با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد (17).

تأثیر مقدار دوز جاذب

مطالعه تعیین تأثیر دوز بهینه جاذب در نمودار 4 برای آلاینده های سرب و کروم نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش مقدار جاذب از 0/01 تا 0/03 گرم در لیتر، میزان حذف سرب افزایش می یابد. در مورد کروم نیز با افزایش مقدار جاذب از 0/01 تا 0/05، میزان حذف کروم افزایش می یابد که به دلیل زیاده بودن تعداد جایگاه های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن می باشد که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند: افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است (18). به طور کلی، جذب یون های فلزی از محلول های آبی با استفاده از جاذب، به دو نوع برهم کنش الکتروستاتیک و اندروالسی نسبت داده می شود. برهم کنش الکتروستاتیک، به بارهای سطحی ایجاد شده روی سطح جاذب برهم کنش و اندروالسی به کوئوردینه شدن گروه های عاملی با یون های

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، از نانوذرات گرافن اکساید (GO) به‌عنوان جاذب به‌منظور حذف فلزات سنگین سرب و کروم از محلول‌های آبی استفاده گردید. بالاترین کارایی حذف سرب در pH برابر 9 و کروم در pH برابر با 3 مشاهده شد؛ همچنین مشاهده گردید که افزایش غلظت اولیه سرب و کروم و مقدار جاذب، باعث افزایش کارایی فرآیند حذف افزایش زمان تماس منجر به کاهش کارایی فرآیند حذف می‌گردد. نتایج ایزوترم جذب نشان داد که جذب سرب و کروم از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که حذف کروم بر روی گرافن اکساید گرم‌آزاده و با کاهش دمای محیط، میزان جذب افزایش می‌یابد؛ همچنین حذف سرب گرم‌آزاده و با افزایش دمای محیط میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. به‌طور کلی نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که نانوذرات گرافن اکساید قابلیت بسیار بالایی برای حذف فلزات سنگین سرب و کروم از محلول‌های آبی دارند.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی بیرجند با کد 982 است. بدین‌وسیله نویسندگان مراتب قدردانی و سپاس‌گزاری خود را از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بیرجند برای تصویب و حمایت مالی این طرح اعلام می‌کنند.

در جدول یک که مقادیر q_m ایزوترم لانگمویر نشان‌دهنده مقدار یون فلزی موردنیاز برای جذب تک‌لایه است، بیان می‌نماید که مقدار بیشتری از سرب و کروم برای تکمیل این لایه‌های جذب مورد نیاز بوده است. مقدار $1/n$ در ایزوترم فروندلیچ، نشان‌دهنده انرژی جذب می‌باشد که مشاهده می‌گردد، انرژی جذب کروم توسط نانوذرات گرافن اکساید بیشتر از سرب می‌باشد.

تأثیر ترمودینامیک واکنش:

با افزایش دمای محیط از 25 تا 35 درجه سلسیوس، کارایی حذف کروم کاهش و کارایی حذف سرب افزایش یافت که این امر نشان‌دهنده گرم‌آزاد بودن واکنش حذف کروم و گرم‌آزاد بودن واکنش حذف سرب می‌باشد؛ همچنین با توجه به جدول 2، مقادیر منفی پارامتر ΔG^0 نشان می‌دهد که فرآیند حذف کروم و سرب توسط نانوذرات گرافن اکساید، از لحاظ استوکیومتری امکان‌پذیر بوده و خودبه‌خودی انجام خواهد گرفت؛ همچنین مقادیر منفی ΔH^0 نشان می‌دهد که فرآیند مورد نظر گرماده بوده و با کاهش دمای محیط، میزان حذف بالا خواهد رفت؛ همچنین مقادیر مثبت ΔH^0 نشان‌دهنده گرم‌آزاد بودن فرآیند مورد نظر می‌باشد. مقادیر مثبت ΔS^0 نیز نشان می‌دهد که میزان غیرمترقبه بودن جذب در سطح مایع جامد در طول فرآیند جذب افزایش خواهد یافت. در مطالعات صورت‌گرفته، محققان مختلفی نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند. از جمله می‌توان به مطالعات Hubichki و همکاران (22) و Yan و همکاران (23) اشاره کرد.

منابع:

- 1- Shahmohammadi Heydari Z, Moazed H, Jafarzadeh Haghighifard NE, Haghighat Jou P. Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk. Water and Wastewater. 2008;19(3):27-33. [Persian]
- 2- Malkoc E, Nuhoglo Y. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. J Hazard Mater. 2005;127(1-3):120-8.
- 3- Sheshmani SH, Arab Fashapoyeh M, Amini R. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC). 2013;6(4):17-23. [Persian]
- 4- Mahvi AH, Maleki A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. Am J Appl Sci. 2004;1(4):321-6.

- 5- Rafal Sitko A, Edyta Turek A, Beata Zawisza A, Ewa Malicka A, Ewa Talik B, Jan Heimann B, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Trans.* 2013;42: 5682-9.
- 6- Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Qiu H. Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2013;103:523-9.
- 7- Kumar S, Nair RR, Pillai PB, Gupta SN, Iyengar M, Sood AK. Graphene Oxide–MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014; 6(20): 17426-36.
- 8- Lu J, Li Y, Yan X, Shi B, Wang D, Tang H. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2009; 347(1-3):90–6.
- 9- Zhuravlev LT. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev mode. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2000; 173(1-3):1-38.
- 10- Chen KL, Elimelech M. Interaction of fullerene (C₆₀) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications. *Environ Sci Technol.* 2008;42(20):7607-14.
- 11- Shipley HJ, Engates KE, Grover VA. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2013;20(3):1727-36.
- 12- Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci.* 2012;368(1):540-6.
- 13- Estevez AJP, Valdman E, Leite SGF. Repeated removal of cadmium and zinc from an industrial effluent by waste biomass *Sargassum* sp. *Biotechnol Lett.* 2000; 22(6): 499-502.
- 14- Kyzas GZ, Travlou NA, Deliyanni EA. The role of chitosan as nanofiller of graphite oxide for the removal of toxic mercury ions. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2014. 113:467-76.
- 15- Li L, Fan L, Sun M, Qiu H, Li X, Duan H, et al. Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2013;107(1):76-83.
- 16- Gupta VK, Agarwal S, Saleh TA. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Res.* 2011; 45(6): 2207-12.
- 17- Rahmani AR, Nourouzi R, Samadi M, Afkhami A. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by produced iron nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment.* 2009; 1(2):67-74. [Persian]
- 18- Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *J Colloid Interface Sci.* 2010;349(1):256-64.
- 19- Hizal J, Apak R. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *J Colloid Interface Sci.* 2006;295(1):1-13.
- 20- Mehrasbi MR, Farahmand Kia Z. Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Banana Shell. *Iranian Journal of Health And Environment.* 2008;1(1):57-66. [Persian]
- 21- Asgari AR, Vaezi F, Nasser S, D?rdelmann O, Mahvi AH, Dehghani Fard E. Removal of hexavalent chromium from drinking water by granular ferric hydroxide. *Iran J Environ Health Sci Eng.* 2008;5(4):277-82.
- 22- Hubicki Z, Wolowicz A, Leszczynska M. Studies of removal of palladium (II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers. *J Hazard Mater.* 2008;159(2-3):280-6.

Evaluation of graphen oxide nanoparticles efficacy in chromium and lead removal from aqueous solutions

Ali Naghizadeh¹, Fatemeh Momeni²

Background and Aim: Currently, several methods are used to remove heavy metals from aqueous solutions; one of which is the adsorption process. Graphene oxide nanoparticles, due to their high adsorption capacity, have caused major concerns. The current study aimed at assessing the role of these particles in removing Chromium and Lead from aqueous solutions.

Materials and Methods: This empirical study investigated the effect of the initial concentration of pollutants, their PH, adsorbent dose, time and temperature on graphen oxide nanoparticles capacity in removing Chromium and Lead from aqueous solutions.

Results: Maximum adsorption efficiency occurred at PH=9 with initial concentration of 4 mg/L and at PH=3 with initial concentration of 3 mg/L for Lead and chromium, respectively. Maximum efficiency of Lead and Chromium adsorption by graphen oxide occurred at 0.01 g dosage of the adsorbent and after 15 minutes of contact time; i.e. 90% and 42.33%, respectively. Results showed that adsorption of the two metals was better in accord with Freundlich isotherm. Thermodynamic reaction results revealed that Cr adsorption reaction was exothermic and that of Pb was endothermic.

Conclusion: The adsorbent Graphen Oxide has got a favorable role in removal of the two contaminants; Lead and Chromium from aqueous solutions and waste waters.

Key Words: Graphene Oxide; Chromium; Lead; Adsorption; Isotherm; Thermodynamics

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2012; 22 (1): 27-38.

Received: February 6, 2015

Accepted: May 24, 2015

¹ Corresponding Author; PhD in Environmental Health Engineering, Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Member of Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran Al.naghizadeh@yahoo.com

² Postgraduate Student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.