مقاله اصیل پژوهشی

بررسی کارایی نانوذرّات گرافن‌اکساید در حذف کروم و سرب از محلول‌های آبی

علی نقی‌زاده[1]، فاطمه مؤمنی[2]

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. نانوذرّات گرافن‌اکساید به‌دلیل پتانسیل بالا، ظرفیّت جذب و سطح ویژه بالا، مورد توجه می‌باشد. این مطالعه، با هدف بررسی کارایی نانوذرات گرافن‌اکساید 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 گرافن‌اکساید مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: بیشترین درصد حذف، برای سرب در pH=9 با غلظت اولیه 4میلی‌گرم در لیتر و برای کروم در pH=3 با غلظت اولیه 3میلی‌گرم در لیتر رخ داد؛ همچنین بیشترین راندمان جذب برای سرب و کروم در جرم جاذب 0/01گرم و در زمان تماس 15دقیقه به‌ترتیب برابر: 90درصد و 42/32درصد به‌دست 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.

نتیجه‌گیری: جاذب گرافن‌اکساید عملکرد خوبی در حذف دو آلاینده مهم کروم و سرب از منابع آبی و پساب فاضلاب دارد.

واژه‌های کلیدی: گرافن‌اکساید؛ کروم؛ سرب؛ ایزوترم جذب؛ ترمودینامیک

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

دریافت: 1393/11/17 **پذیرش: 1394/03/03**

[1] نویسنده مسؤول؛ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر 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، ازجمله آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که مواجهه انسان با آنها از طریق آب و مواد غذایی، می‌تواند مسمومیّت‌های مزمن و حادّ خطرناکی ایجاد نماید. آلودگی آب با فلزات سنگین، یک مشکل موجود و درحال‌توسعه در جهان است. فلزات سنگین مثل: سرب، مس، کادمیم، روی و نیکل، ازجمله بیشترین آلودگی‌های عمومی هستند که در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شوند. آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات‌متحده، حدّ مجاز کروم در آب‌های سطحی را 0/05میلی‌گرم بر لیتر (50ppb) و برای سرب 0/1میلی‌گرم بر لیتر (10ppb) تعیین کرده است (1). روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به‌کار 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. درحال حاضر به‌دلایل اقتصادی و فنّی، این روش‌ها اغلب در داخل و خارج از کشور پذیرفته نیستند. روش جذب سطحی به‌دلیل کارایی و کاربرد آسان، در سال‌های اخیر مورد توجّه زیادی قرار گرفته است. عملکرد فرآیند جذب سطحی، به پارامترهای مختلفی ازجمله: pH، دما، نوع و غلظت جاذب مورد استفاده و نوع ماده آلی یا معدنی بستگی دارد (2، 3).

در بین جاذب‌ها، نانوذرّات گرافن‌اکساید به‌دلیل پتانسیل بالا، ظرفیّت 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 ورقه‌ای‌شکل به‌ضخامت 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 120درجه می‌باشد؛ در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های 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 به‌دلیل 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 گرافن‌اکساید، 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 گرافن‌اکساید 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 نانوهیبریدهای گرافن‌اکساید و اکسید آهن منگنز، مشاهده کردند که گرافن‌اکساید کارآیی بسیاربالایی در حذف فلزات سنگین ازجمله سرب از محلول‌های آبی دارد (7). در مطالعه حاضر، کارآیی نانوذرّات گرافن‌اکساید 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

این پژوهش، یک مطالعه تجربی بود که در آن عملکرد نانوذرّات گرافن‌اکساید (GO) به‌عنوان یک جاذب در حذف فلزات سنگین سرب و کروم از محلول‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی، مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، نانوذرّات گرافن‌اکساید از پژوهشگاه صنعت نفت خریداری شد؛ همچنین کلّیه مواد شیمیایی موردنیاز در این مطالعه شامل: HCl، NaOH و نمک‌های نیترات‌سرب و دی‌کرومات پتاسیم به‌ترتیب با اعداد جرمی 331/21گرم 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-Meter765 ساخت کشور آلمان استفاده شد و برای هم‌زدن 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 (میلی‌گرم در لیتر)؛

C_e: غلظت ثانویه فلز سنگین پس از طی‌شدن زمان تماس (میلی‌گرم در لیتر)؛

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

R%: درصد جذب.

آماده‌سازی نانوذرّات گرافن اکساید:

برای اصلاح نانوذرّات، این ماده در محلول اسیدهیدروکلریدریک 0/1 نرمال به‌مدّت 1- 2 ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری شد. بعد از این زمان، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شد تا pH نمونه به‌حدود خنثی برسد.

آزمایش‌های جذب:

محلول استوک 100میلی‌گرم در لیتر کروم و سرب، با اضافه‌کردن مقدار مشخصی از نمک‌های دی‌کرومات پتاسیم و نیترات‌سرب به یک لیتر آب بدون یون تهیه گردید؛ سپس با رقیق‌سازی آنها، محلول‌هایی با غلظت اولیه 2، 3 و 4 میلی‌گرم در لیتر ساخته شد. پارامترهای مختلفی از قبیل: غلظت اولیه فلزات سنگین (2، 3 و 4 میلی‌گرم 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 به‌منظور بررسی دمای واکنش بر روی کارآیی فرآیند حذف، محلول‌های کروم با غلظت اولیه 4میلی‌گرم در لیتر و سرب با غلظت اولیه 6میلی‌گرم در لیتر ساخته شد. در این مرحله pH محلول‌ها بر روی pH بهینه تنظیم شد. به هر کدام از محلول‌های کروم و سرب، 0/01گرم در لیتر گرافن‌اکساید اضافه گردید و سپس در دماهای 30، 35 و40درجه سلسیوس در داخل شیکر انکوباتور به‌مدّت60دقیقه به‌هم 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 ارلن‌مایر 250میلی‌لیتری، مقدار 0/01گرم از جاذب گرافن‌اکساید توزین و داخل هر یک از ارلن‌ها ریخته شد؛ سپس محلول‌های فلزی با غلظت اولیه 4میلی‌گرم در لیتر کروم به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد. برای تنظیم pHهای 3، 5، 7، 9 و 11، از محلول‌های NaOH و HCl 0/01 نرمال استفاده گردید. محلول‌ها به‌مدّت 60 دقیقه با سرعت 300دور در دقیقه روی دستگاه شیکر قرار گرفت و پس از عبور از صافی‌های 0/2میکرومتر، توسط دستگاه جذب اتمی سنجش شد و میزان جذب محاسبه گردید. این مراحل برای فلز

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

آزمایش‌های تعیین مقدار بهینه جاذب:

مقادیر مختلف جاذب 0/01، 0/015 و 0/05 گرم در لیتر، به 250میلی‌لیتر از نمونه که در pH بهینه تنظیم شده بود، اضافه گردید. آزمایش‌ها با یکسان‌بودن سایر شرایط انجام شد و بعد از عبور از صافی 0/2میکرومتر، 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، متغیّر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد. میزان جذب سرب و کروم با غلظت‌های 2، 3 و 4 میلی‌گرم در لیتر، در زمان‌های 15، 30، 45 و 60 دقیقه، با pH و مقدار جاذب بهینه تعیین‌شده در مراحل قبل بررسی شد و بعد از عبور از صافی‌های 0/2میکرومتر، میزان جذب توسط دستگاه جذب اتمی سنجش شد.

آزمایش ایزوترم‌های جذب:

ایزوترم، مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب تک‌لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب می‌باشد. آزمون‌های لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه 20 ± 2^{oC} و pH برابر با 3 برای کروم و همچنین pH برابر با 9 برای سرب و زمان 45دقیقه و غلظت‌های اولیه 4، 3، 2 و 1 میلی‌گرم در لیتر برای سرب و 3، 2 و 1 میلی‌گرم در لیتر برای کروم، با استفاده از غلظت جاذب 0/01گرم انجام گرفت.

بررسی ترمودینامیک واکنش حذف کروم و سرب توسط نانوذرّات گرافن‌اکساید:

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

معادله 2:

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

معادله 3:

$$\Delta G^{\circ} = -RT Ln\, K_c$$

که در این روابط:

K_c: ثابت تعادل؛

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

C_e: غلظت تعادلی فلزات سنگین (mg/L)؛

R: نشان‌دهنده ثابت جهانی گازها (8.314j/mol.K)

T: نشان‌دهنده دمای مطلق برحسب کلوین.

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

معادله 4:

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

به‌منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند، مقادیر 1/T در مقابل Ln K_d رسم می‌گردد. شیب خط حاصل‌شده، نشان‌دهنده مقدار H^0 بر حسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدأ نشان‌دهنده پارامتر S^0 بر حسب کیلوژول بر مول است.

مطالعات سینتیکی جذب:

مطالعات تعادلی، در یک ارلن مایر به حجم 250میلی‌لیتر حاوی 4میلی‌گرم در لیتر غلظت اولیه سرب و 3میلی‌گرم 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.

معادله (5):

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

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

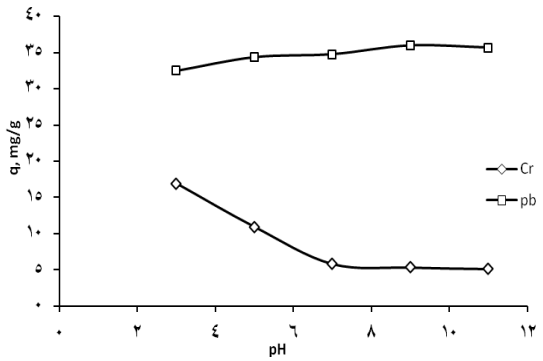
یافته‌ها

اثر pH محلول بر میزان جذب سرب و کروم:

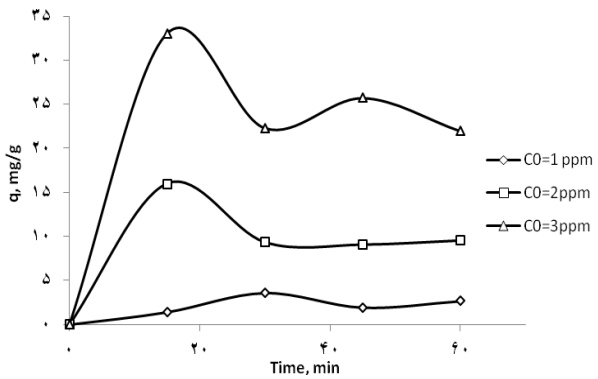
نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب یون‌های فلزی، در نمودار یک نشان داده شده است. در مورد سرب، با افزایش pH محلول از 3 به 9، کارآیی فرآیند حذف افزایش یافت؛ به‌طوری‌که در pH برابر با 9 بیشترین درصد حذف سرب برابر با 89/9% حاصل شد؛ همچنین با افزایش pH محلول از 3 به 11 کارآیی فرآیند حذف کروم 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:

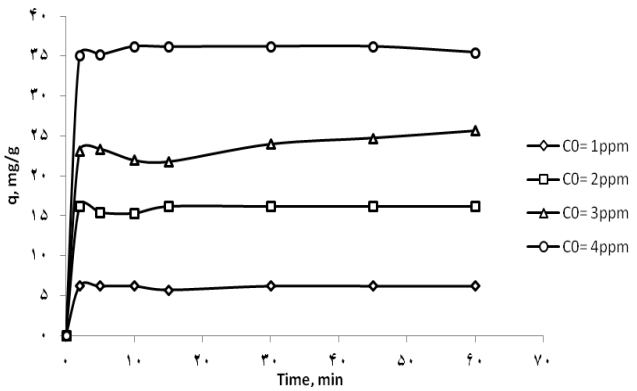
تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و کروم بر روی کارآیی فرآیند حذف، در نمودارهای 2 و 3 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در غلظت‌های 1، 2 و 3میلی‌گرم در لیتر از کروم، با افزایش زمان تماس تا 15دقیقه میزان حذف کروم به‌ترتیب: 14%، 40% و 55/3درصد بود و با افزایش زمان تماس از 15 تا 60دقیقه میزان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



نمودار 1- اثر pH بر میزان حذف یون‌های فلزی (غلظت اولیه سرب و کروم به‌ترتیب 4 و 3 میلی‌گرم بر لیتر و زمان تعادل 45دقیقه)



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



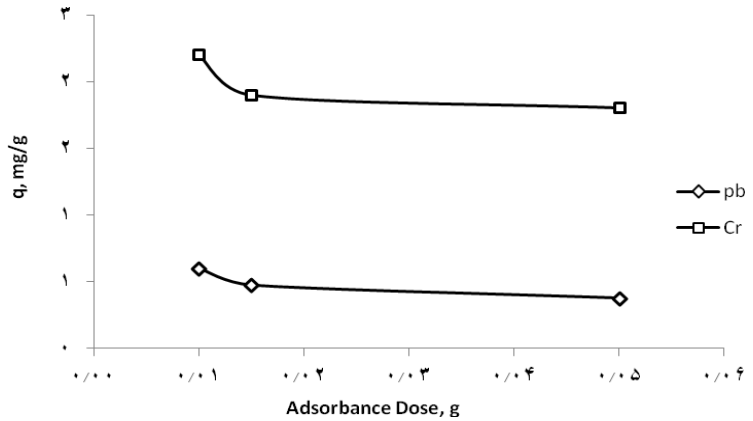
نمودار 3- تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه سرب بر روی کارایی فرآیند حذف (pH=9، دوز جاذب 0/01گرم در لیتر)

اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کروم و سرب:

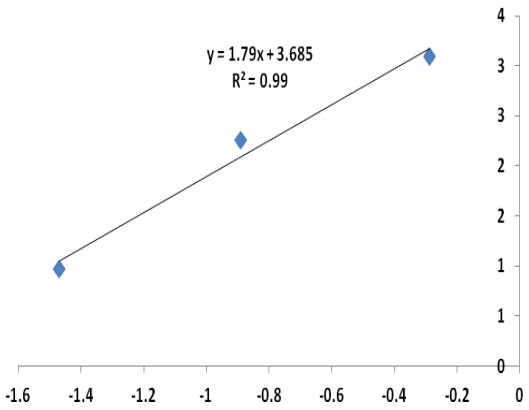
نتایج حاصل از تأثیر مقادیر مختلف ماده جاذب (گرافن‌اکساید)(0/01، 0/015 و 0/05 گرم در لیتر) بر حذف سرب و کروم در pHهای بهینه به‌ترتیب برابر با: 9 و 3 و زمان‌های تعادل به‌ترتیب: 5 و 15دقیقه، در نمودار 4 مشاهده می‌شود. غلظت بهینه برای نانوذرّات گرافن‌اکساید به‌میزان 0/01گرم در لیتر تعیین گردید. در این مرحله از آزمایش در مقدار بهینه جاذب، 80% از سرب و 26/6% از کروم حذف گردید.

آزمایش ایزوترم‌های جذب:

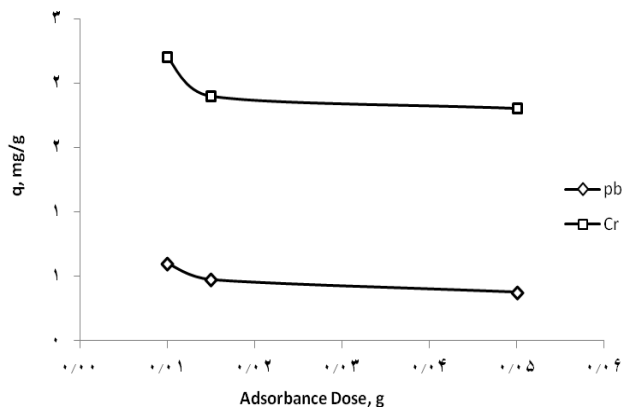
نتایج حاصل از آزمایشات جذب، استخراج و با استفاده از منحنی‌های ایزوترم رسم شد که در منحنی‌های 5، 6، 7 و 8 آمده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، مشاهده می‌شود که جذب سرب و کروم از مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی R^2=0/99 برای کروم و R^2=0/97 برای سرب تبعیت می‌کنند.



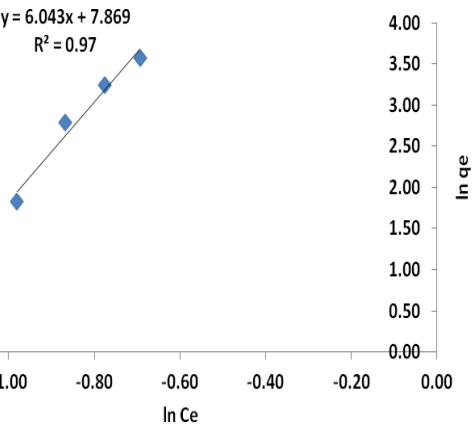
نمودار 4- تأثیر دوز جاذب بر روی کارآیی فرایند حذف سرب (pH=9 و غلظت اولیه 4 میلی‌گرم در لیتر) و کروم (pH=3 و غلظت اولیه 3 میلی‌گرم در لیتر)



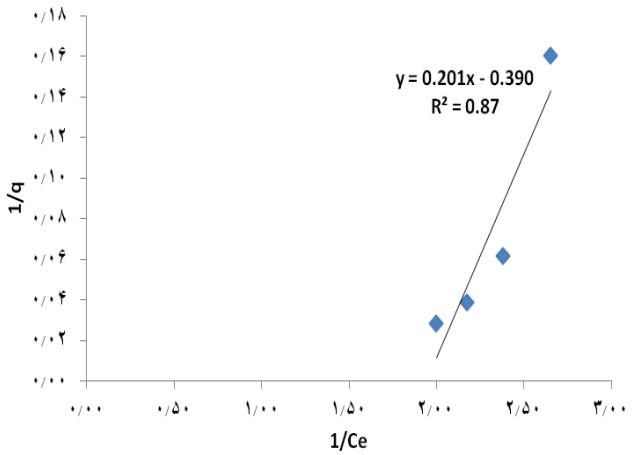
نمودار 5- ایزوترم فروندلیچ (کروم)



نمودار 6- ایزوترم لانگمویر (کروم)



نمودار 7- ایزوترم فروندلیچ (سرب)



نمودار 8- ایزوترم لانگمویر (سرب)

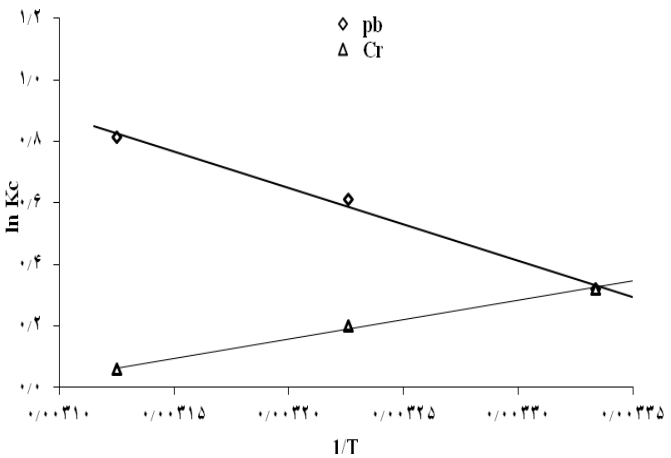
جدول 1- نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب سرب و کروم با استفاده از نانوذرّات گرافن‌اکساید

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 3	39/85	0/56	0/99	22/3	0/81	0/95
pb	1 2 3 4	4/16	1/08	0/97	36/2	4/13	0/87

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 گرماگیربودن واکنش حذف سرب وگرمازابودن واکنش حذف کروم می‌باشد. پارامترهای حاصل از معادله ترمودینامیکی در جدول 2 نشان داده شده‌اند.



نمودار 9- رسم خطی ln Kc در برابر 1/T برای جذب سطحی کروم و سرب توسط نانوذرات گرافن‌اکساید

جدول 2- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه‌شده 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

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارآیی حذف فلزات سنگین سرب و کروم توسط نانوذرّات گرافن‌اکساید، تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. در فرآیند جذب، OH^- و H^+ دو یون مسئول و تعیین‌کننده برای بار سطحی هستند (8). خاصیّت جذب، به تعداد گروه‌های سیلانول (گروه‌های هیدروکسیل) موجود در سطح نانوذرّات و خاصیت واجذبی 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 به‌وجود می‌آید؛ در نتیجه میزان حذف فلز در pHهای پایین کم است. به‌عبارت بهتر، در pHهای پایین، یون‌های مثبت H بر روی سایت‌های جذب غلبه کرده و دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها درنتیجه نیروی دافعه، محدود و سبب کاهش درصد جذب می‌شود. با افزایش pH جذب نیز دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها افزایش می‌یابد (13،12).

اما در مورد فلز سنگین کروم، شرایط متفاوتی دارد و برخلاف سرب که بیشترین جذب در محدوده بازی می‌باشد، 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 بازده جذب را می‌توان ناشی از دو عامل دانست: 1) در pHهای کم، مقادیر یون‌های H^+ موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مثبت کروم رقابت می‌کنند، به‌اندازه کافی وجود دارند؛ 2) برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز، یک دامنه pH بحرانی- جایی که بازده 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 pHهای بالاتر احتمالاً به‌دلیل 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 به‌ترتیب برای آلاینده‌های کروم و سرب نشان داده شده است. میزان حذف کروم در زمان تماس 15دقیقه و غلظت 3میلی‌گرم در لیتر، بیشترین راندمان حذف را نشان داد؛ همچنین برای سرب نیز بیشترین راندمان حذف در زمان تماس 5دقیقه و غلظت 4میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد. در غلظت‌های بالا به‌دلیل تجمّع زیاد یون‌های فلزی در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد فلز با جاذب، مدت‌زمان کمی طول می‌کشد تا ظرفیت جاذب اشباع شود و فرآیند به تعادل برسد (15)؛ بنابراین به نظر می‌رسد که در این حالت، عامل تعیین‌کننده زمان تعادل، غلظت محلول بوده و نقش

مقدار جاذب کاهش می‌یابد. با کاهش غلظت اولیه محلول پیش‌بینی می‌شود که به‌دلیل کاهش شانس برخورد فلز با جاذب، زمان رسیدن به تعادل افزایش یابد؛ ولی با توجه به اینکه در غلظت‌های کم، مقدار کل یون‌های فلزی موجود در محلول کم می‌شوند، این مقدار محدود یون، در مدت‌زمان کمی جذب خلل و فرج جاذب می‌شوند (11)؛ ازاین‌رو با کاهش غلظت اولیه کروم، زمان به تعادل‌رسیدن نیز کاهش می‌یابد. در این حالت (در غلظت‌های کم)، عامل تعیین‌کننده زمان تعادل نیز غلظت محلول است نه مقدار جاذب؛ زیرا با کاهش غلظت محلول، زمان تعادل همگرا می‌شود. نتایج مطالعه رحمانی و همکاران که در سال 1387 در خصوص بررسی حذف کروم 6 ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از نانوذرّات آهن انجام شد، نشان داد که در pH=3 و غلظت اولیه کروم 10میلی‌گرم در لیتر و با اضافه‌نمودن 0/5میلی‌گرم در لیتر جاذب با زمان تماس 2دقیقه، 100% کروم حذف می‌شود 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 آلاینده‌های سرب و کروم نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، با افزایش مقدار جاذب از 0/01 تا 0/03 گرم در لیتر، میزان حذف سرب افزایش می‌یابد. در مورد کروم نیز با افزایش مقدار جاذب از 0/01 تا 0/05، میزان حذف کروم افزایش می‌یابد که به‌دلیل زیادبودن تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن می‌باشد که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند: افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است (18). به‌طورکلی، جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب، به دو نوع برهمکنش الکتروستاتیک و واندروالسی نسبت داده می‌شود. برهمکنش الکتروستاتیک، به بارهای سطحی ایجادشده روی سطح جاذب برهمکنش واندروالسی به کوئوردینه‌شدن گروه‌های عاملی با یون‌های فلزی مربوط است. در گرافن‌اکساید، شبکه کربنی گرافیت با هیبریداسیون $2sp$ به‌شدّت برهم‌خورده و گروه‌های هیدروکسیل‌واپوکسی روی صفحه کربنی و گروه‌های کربوکسیل روی لبه‌ها قرار می‌گیرند. وجود گروه‌های عاملی OH و COOH در گرافن‌اکساید، کوئوردینه‌شدن به یون فلزی را ممکن می‌کند. لازم به ذکر است که یون‌های فلزی، در ایجاد این برهم‌کنش‌ها 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 یون‌های فلزات مس، کروم، کادمیوم و روی با استفاده از نانوذرّات هماتیت مطابقت دارد (11).

ایزوترم جذب

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

داده‌های نمودارهای 5، 6، 7 و 8 نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ به‌صورت فیزیکی توصیف قابل اعتمادتری برای جذب آلاینده‌ها بر روی نانوذرّات ارائه می‌کند. داده‌های نمودارهای 5 و 6 نشان می‌دهد که برای کروم، ایزوترم فروندلیچ به‌علّت ضریب همبستگی بالای به‌دست‌آمده (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 نانوذرّات گرافن‌اکساید بهتر نشان می‌دهد که می‌توان نتیجه گرفت، جذب سرب و کروم با استفاده از نانوذرّات گرافن‌اکساید، به‌صورت تک‌لایه انجام می‌شود که با نتایج مطالعه مهراسبی و همکاران که جذب سرب وکادمیم را بر روی پوست موز اصلاح‌شده 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 گرانوله‌های هیدروکسیدفریک از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند، همخوانی دارد (21).

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 نانوذرّات گرافن‌اکساید بیشتر از سرب می‌باشد.

تأثیر ترمودینامیک واکنش:

با افزایش دمای محیط از 25 تا 35درجه سلسیوس، کارایی حذف کروم کاهش و کارایی حذف سرب افزایش یافت که این امر نشان‌دهنده گرمازابودن واکنش حذف کروم و گرماگیربودن واکنش حذف سرب می‌باشد؛ همچنین باتوجه به جدول 2، مقادیر منفی پارامتر ΔG^0 نشان می‌دهد که فرآیند حذف کروم و سرب توسط نانوذرات گرافن‌اکساید، 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 گرمازابودن فرآیند مورد نظر می‌باشد. مقادیر مثبت ΔS^0 نیز نشان می‌دهد که میزان غیرمترقّبه‌بودن 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.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، از نانوذرّات گرافن‌اکساید (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 و 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 گرافن‌اکساید گرمازابوده و با کاهش دمای محیط، میزان جذب افزایش می‌یابد؛ همچنین حذف سرب گرماگیربوده و با افزایش دمای محیط میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. به‌طورکلی نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که نانوذرّات گرافن‌اکساید 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.

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 (c_{60}) 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, Nasseri 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.

Abstract *Original Article*

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

Ali Naghizadeh[1], Fatemeh Momeni[2]

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: Graghene 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.*