



Modeling of copper removal from electroplating industry wastewaters using zinc oxide nano adsorbent supported on graphene oxide

Mahin Moradi¹, Soroor Sadeghi*², Sara Sharifi³

¹ Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

² Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

³ Department of Biology, College of Basic Sciences, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

*Corresponding Author email: soroorsadeghi@iauksh.ac.ir

© The Author(s) 2023

Received: 03 Sept 2023

Accepted: 08 Oct 2023

Published: 14 Oct 2023

Abstract

A new nano adsorbent was prepared using zinc oxide nanoparticles supported on graphene oxide to separate copper from electroplating industry wastewater. Graphene oxide was synthesized via Hummer's modified method, and its surface morphology was characterized through FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). A systematic study of the adsorption process was conducted, varying pH, initial copper concentration, contact time, adsorbent dosage, and temperature. The experimental results revealed that the maximum adsorption capacity, with 89.77% efficiency, was achieved at a pH of 7 when 0.5 g of adsorbent was in contact with a 200 mg/L copper solution at 20°C for 30 minutes. The nano adsorbent exhibited a high adsorption capacity in both simulated and real industrial wastewater samples, effectively removing up to 99% of copper from industrial samples. Adsorption isotherm, kinetic, and thermodynamic studies were performed to elucidate the adsorption mechanism. The adsorption process followed pseudo-second-order models and the Freundlich isotherm. Thermodynamic studies indicated that the adsorption of copper ions on ZnO/GO was a spontaneous and exothermic reaction with an enthalpy of -6361.21 J/mol. This study demonstrates that nano ZnO/GO can be utilized as an effective, low-cost, and environmentally friendly nano adsorbent for electroplating wastewater treatment.

Keywords: Graphene oxide, Nano zinc oxide, Copper, Nano-adsorbent, Electroplating wastewater



مدل سازی حذف مس از پساب صنایع آبکاری فلزات با استفاده از نانو جاذب اکسید روی تثبیت شده بر اکسید گرافن

مهین مرادی^۱، سرور صادقی^{۲*}، سارا شریفی^۳

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

۳. گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

* ایمیل نویسنده مسئول: soroorsadeghi@iauksh.ac.ir

© The Author(s) 2023

چاپ: ۱۴۰۲/۰۷/۲۲

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۶

دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۲

چکیده

یک نانوجاذب جدید با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر اکسید گرافن جهت جداسازی مس از پساب صنعت آبکاری تهیه شد. اکسید گرافن با روش اصلاح شده هامر تهیه شد و مورفولوژی سطح آن با طیف‌سنجی FTIR و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مشخص شد. یک مطالعه سیستماتیک از فرآیند جذب با تغییر pH، غلظت اولیه مس، زمان تماس، دوز جاذب و دما انجام شد. نتایج تجربی نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب با راندمان ۸۹/۷۷ درصد در pH برابر با ۷ زمانی بدست آمده است که ۰/۵ گرم جاذب به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با ۲۰۰ میلی گرم در لیتر محلول مس در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بوده است. نانوجاذب ظرفیت جذب بالایی در نمونه‌های پساب صنعتی شبیه‌سازی شده و واقعی نشان داد و در حذف تا ۹۹ درصد مس از نمونه‌های صنعتی مؤثر بود. مطالعات ایزوترم، جنبشی و ترمودینامیکی جذب برای توضیح مکانیسم جذب انجام شد. فرآیند جذب مطابق با مدل‌های مرتبه دوم شبه و ایزوترم فروندلیخ است. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که جذب یون‌های مس روی ZnO/GO یک واکنش خودبه‌خودی و گرمازا با مقدار انتالپی برابر با $-۶۳۶۱/۲۱ \text{ J mol}^{-1}$ بوده است. این مطالعه نشان داد که نانو ZnO/GO می‌تواند به عنوان یک نانوجاذب مؤثر، کم هزینه و سازگار با محیط زیست برای تصفیه پسابهای آبکاری استفاده شود.

کلمات کلیدی: اکسید گرافن، نانو اکسید روی، مس، نانوجاذب، پساب آبکاری فلزات

۱- مقدمه

پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین به دلیل تنوع مسیرهای ورود از صنایع و همچنین افزایش جمعیت رو به افزایش است. فلزات سنگین بسیار سمی و تجزیه ناپذیر بوده و در محیط زیست پایدار هستند و توانایی تجمع در اندام‌ها را داشته و کیفیت آب‌ها را تحت تاثیر قرار داده‌اند. روش‌های حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی عمدتاً شامل فناوری‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. فن آوری‌های مرسوم مانند رسوب شیمیایی، انعقاد آهک، استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس و تبادل یونی، برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود (Rafiq et al., 2014; Sulaiman et al., 2021). با این حال، این فناوری‌های مرسوم به دلیل استفاده از مواد غیر قابل احیا، هزینه بالا، نیاز به معرف و انرژی بالا و تولید لجن سمی گران هستند یا در حذف کامل فلزات دارای معایب خاصی هستند. مس دارای طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی مانند آبکاری، معدن، برق و الکترونیک، تولید آهن و فولاد، صنعت فلزات غیرآهنی، صنایع چاپ و عکاسی، فرآیندهای فلزکاری است. با افزایش فرایندهای صنعتی، مصرف مس به شدت افزایش یافته است و مقداری که وارد جریان‌های پسماند می‌شود و در نتیجه آلودگی آب‌های طبیعی را نیز به دنبال دارد (Bertram et al., 2002; Sulaiman et al., 2021). اثرات سمی و سرطان‌زایی مس به خوبی ثابت شده است و این اثرات در نتیجه ماهیت توان جمعی زیستی آن‌ها که این سموم را وارد زنجیره غذایی می‌کند چندین برابر می‌شود (Malamis et al., 2011).

در بین روش‌های حذف مس از پساب‌های صنعتی، جذب به دلیل سادگی روش، راندمان بالا، به حداقل رساندن لجن‌های شیمیایی، بازسازی جاذب‌ها و هزینه کم با قدرت انتخاب جاذب یکی از کاربردی‌ترین و مطالعه شده‌ترین روش‌ها است (Fu & Wang 2011; Rafiq et al. 2014, Zhang et al., 2020). جاذب مناسب باید دارای ویژگی‌های سطح ویژه بالا، حجم تخلخل قابل دسترس برای مولکول‌های جاذب و بازسازی و بازیابی آسان جاذب باشد. استفاده از ضایعات کشاورزی، کربن‌های فعال، زئولیت‌ها، خاک رس و بسیاری از مواد دیگر به عنوان جاذب توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما این مواد یا دارای راندمان جذب پایینی هستند یا زمانی که برای تصفیه پساب‌های صنعتی واقعی استفاده می‌شوند، چندان مؤثر نیستند (Aydin et al., 2008). برای حل این مسئله، تمرکز بر استفاده از نانومواد به عنوان جاذب‌های بالقوه برای حذف فلزات سنگین معطوف شد، زیرا آن‌ها پتانسیل جذب بهتری به دلیل مساحت سطح بالا، خواص الکتریکی و مغناطیسی دارند (Barakat 2011). بنابراین، نانومواد به طور کلی می‌توانند ظرفیت جذب بسیار بالایی داشته باشند و مقرون به صرفه باشند.

مواد کربنی مانند کربن فعال (Li et al., 2011)، نانولوله‌های کربنی (Fiyadh et al., 2019) و کامپوزیت‌های آن‌ها (Gong et al., 2010, Li et al., 2009) بیشترین کاربرد را به عنوان نانو جاذب دارند (Li et al., 2011). اخیراً، گرافن و اکسید گرافن به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند و ظرفیت جذب بالا و سینتیک مناسب و سرعت جذب سریع را نشان دادند (Chandra & Kim 2011; Deng et al., 2010; Serag et al., 2017; Vasudevan & Lakshmi 2012; Zhang et al., 2011). گرافن و کامپوزیت‌های آن به دلیل ماهیت دو بعدی منحصر به فرد و ساختار مرتبط (Rao et al., 2009) و خواص الکترونیکی (Mattevi et al., 2009) و مکانیکی (Lee et al., 2008) و تحرک عالی حامل‌های بار و هدایت حرارتی بالا (Balandin et al., 2008) بسیار کارآمد هستند. مهمترین و پرکاربردترین کاربرد گرافن و اکسید گرافن در پاکسازی و تصفیه آلاینده‌های محیطی است (Vasudevan & Lakshmi 2012)، و به دلیل سطح

ویژه بالا و ساختار دو بعدی برای طراحی کامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن عملکرد بسیار خوبی برای حذف آلاینده‌های خطرناک نشان دادند (Zhang et al., 2011). به عنوان مثال، کامپوزیت‌های اکسید گرافن احیا شده (RGO)-MnO₂ برای حذف یون های فلزی از آب سنتز شده‌اند (Sreeprasad et al., 2015). گرافن مورد استفاده برای طراحی کامپوزیت معمولاً به شکل احیا شده از اکسید گرافن (GO) تهیه شده توسط اکسیداسیون گرافیت است. RGO به طور طبیعی تمایل به تجمع غیرقابل بازگشت دارد و بصورت لایه‌هایی انباشته می‌شوند، یا از طریق برهمکنش واندروالس به سطح گرافیت متصل می‌شود (Fu et al., 2015; Zhang et al., 2020). گرافن اکساید یک سیستم به شدت اکسیژن دار بوده و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن صفحات پایه کربنی و همچنین مکان‌های لبه صفحات گرافنی را اشغال می‌کند. صفحات پایه عمدتاً توسط گروه‌های OH به همراه برخی دیگر از گروه‌های حاوی اکسیژن اشغال می‌شوند در حالی که گروه‌های COOH عموماً در لبه‌ها یافت می‌شوند (Kaniyoor et al., 2010).

هدف از این تحقیق تصفیه پساب‌های صنعت آبکاری مس با نانوجاذب نانو ZnO/GO کم هزینه و با پتانسیل جذب بسیار بالاتر و در نتیجه حذف تقریباً کامل مس از پساب می‌باشد. در این مطالعه، خواص جذب نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی GO از طریق بررسی پارامترهای تجربی، مانند pH، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت و دما مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ایزوترم جذب، جنبشی و ترمودینامیکی از نتایج تجربی برآورد شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

سولفات مس (CuSO₄)، کلرید هیدروژن، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، پرمنگنات پتاسیم و پراکسید هیدروژن از Merck (آلمان) خریداری شد. گرافیت (متوسط قطر ذرات > ۲۰ میکرومتر)، از سیگما آلدریج خریداری شد. نانوذرات ZnO دارای خلوص: ۹۹/۵٪، APS ۲۰ نانومتر، SSA برابر با ۵۰ m²/g، مورفولوژی تقریباً کروی، چگالی ۵/۶۰۶ (g/cm³) می‌باشند.

۲-۲- تهیه و شناسایی ساختار اکسید گرافن

اکسید گرافن با استفاده از روش هامر اصلاح شده تهیه شد (Humers & Offeman, 1958). در این روش، ۱۲۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در یک فلاسک حاوی پودر گرافیت (۵ گرم) اضافه شده و سپس KMnO₄ (۱۷/۵ گرم) به آرامی در دمای صفر درجه سانتیگراد اضافه شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد و سپس با آب در دمای نزدیک به صفر درجه سانتی‌گراد رقیق شد. پس از آن، H₂O₂ (۳۰ درصد حجمی در آب) به مخلوط اضافه شد تا حباب زدن گاز کامل شود. پودر اکسید گرافن (GO) با سانتریفیوژ محلول جمع آوری شد و متعاقباً تحت خلاء در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. مورفولوژی و ساختار GO توسط SEM (MIRA TESCAN SEM) مشخص شد. طیف FTIR GO از ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ بر روی دستگاه Bruker- FTIR (Germany) مدل ALPHA (در محل آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه) انجام شد.

۲-۳- تثبیت نانو ذرات اکسید روی بر اکسید گرافن

برای سنتز کامپوزیت ZnO/GO، ۰/۵ میلی‌گرم نانو اکسید روی در ۵۰ میلی‌لیتر آب با سونیکاسیون ۳۰ دقیقه‌ای حل شد، سپس ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط اکسید گرافن (۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به محلول اضافه شد. پس از ۱ ساعت هم زدن، کامپوزیت سانتریفیوژ شد، شسته و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد (Zhang et al., 2011). مورفولوژی سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف FTIR آنالیز شد.

۲-۴- جذب مس توسط کامپوزیت نانو ذرات روی تثبیت شده بر گرافن اکساید

برای بررسی قابلیت جذب جاذب، آزمایش‌ها با قرار دادن وزن معینی از جاذب در ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی مس انجام شد. محلول در طول آزمایش به صورت مغناطیسی روی میله همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس در یک بازه زمانی مشخص، سوسپانسیون خارج شد و با سانتریفیوژ جدا شد. سپس میزان باقیمانده یون مس در نمونه‌های محلول آزمایشگاهی به کمک روش اندازه‌گیری جذب نوری UV-Vis توسط طیف سنج نوری Varian (USA) مدل Cary 100 Bio (در محل آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری تغییر غلظت از جذب یون مس در طول موج ۳۲۴ نانومتر استفاده شد. مقدار جذب یون مس با رابطه زیر محاسبه شد:

$$qt = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

که M جرم جاذب بر حسب گرم است، V حجم محلول‌های یون فلز بر حسب L و C₀ و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر هستند. منحنی استاندارد با استفاده از محلول‌های استاندارد مس ترسیم شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی ساختار و مورفولوژی سطح جاذب

شکل‌گیری GO و نانو ZnO/GO توسط طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. شکل ۱ قسمت a طیف FTIR اکسید گرافن را نشان می‌دهد، همانطور که انتظار می‌رفت، طیف GO سیگنال‌هایی را در ۳۳۵۸/۵۵، ۱۷۲۸/۵۵ و ۱۶۲۸/۳۵، ۱۲۸۸ و ۱۱۷۵/۰۴ و ۱۰۶۸/۹۶، ۱۰۰۷/۸۱ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به کشش ارتعاشی OH، C=O از گروه کربوکسیلیک، C-O از گروه اپوکسی و C-O از گروه آلکوکسی، نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که این پیک‌ها شدت نسبتاً کمتری در طیف کامپوزیت ZnO/GO نشان داده یا در مواردی ناپدید شده‌اند (شکل قسمت b). طیف ۳۳۸۰/۷۱ cm⁻¹ نشان می‌دهد که می‌تواند به عنوان کشش ارتعاش OH که شدت کمتری دارد نسبت داده شود. علاوه بر این، این طیف همچنین دو پیک مشخص برای ZnO در ۱۵۱۷/۷ و ۱۳۹۱/۹ cm⁻¹ را نشان می‌دهد. این پیک‌ها در طیف GO مشاهده نشدند، که نشان دهنده عملکرد موفقیت آمیز سطحی گرافن اکساید است.

شکل ۱. (a) طیف FTIR اکسید گرافن، (b) طیف FTIR اکسید روی تثبیت شده بر اکسید گرافن

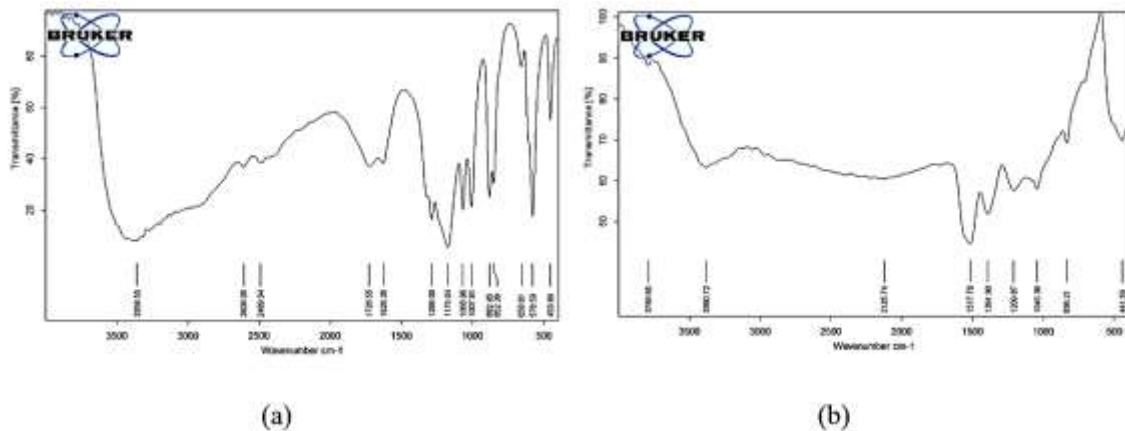


Fig 1. (a) FT-IR spectrum of GO, (b) FT-IR spectrum of nano ZnO/GO

شکل ۲ مورفولوژی GO سنتز شده و اکسید روی تثبیت شده بر اکسید گرافن با روش هامر اصلاح شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل ب، ZnO/GO مورفولوژی کاملاً متفاوتی در مقایسه با GO دارد، نانوذرات ZnO شکل خوشه‌ای تجمع یافته را نشان می‌دهند و روی سطح صفحه‌ای GO دیده می‌شوند. در سطح کامپوزیت، می‌توان توزیع یکنواخت نانوذرات اکسید روی را مشاهده نمود.

شکل ۲. (a) تصویر SEM از اکسید گرافن، (b) تصویر SEM از نانو جاذب ZnO/GO

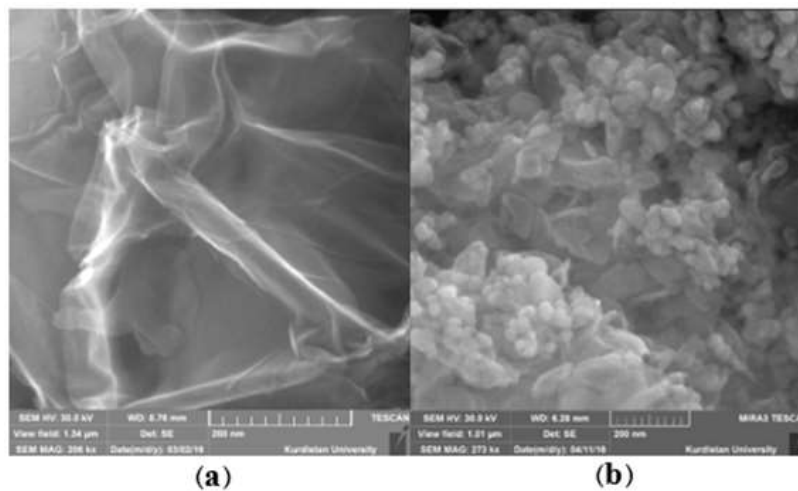


Fig 2. (a) SEM images of GO, (b) SEM images of ZnO/GO nano-adsorbent

۲-۳- مطالعات جذب مس توسط کامپوزیت

مطالعات جذب مس بوسیله نانوجاذب با استفاده از نمونه‌های شبیه سازی شده انجام شد. پنج پارامتر برای حداکثر جذب یون-های فلزی بهینه شدند. به منظور ارزیابی اثر غلظت اولیه مس، آزمایش‌هایی در غلظت‌های اولیه متفاوت از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم

در لیتر انجام شد. از جدول ۱، مشخص است که مقدار فلز جذب شده در هر گرم جاذب (q_t) با افزایش غلظت یون فلزی جذب شده به مقدار جاذب موجود، افزایش می‌یابد.

جدول ۱. اثر غلظت اولیه بر جذب مس، زمان تماس ۳۰ دقیقه، مقدار نانو جاذب ۰/۱ گرم، دما ۲۰ درجه سانتیگراد، pH=7

Table 1. Effect of initial concentration on copper adsorption by 0.1 g nano-adsorbent Temperature was 20°C and pH=7.

ظرفیت جذب (mg.g^{-1})	غلظت باقیمانده (mg.L^{-1})	زمان تماس (min)	دوز جاذب (g)	غلظت اولیه (mg.L^{-1})
۵/۱۲۰	۲۹/۵۲۳	۳۰	۰/۱	۵۰
۱۷/۱۴۵	۳۱/۴۲۰	۳۰	۰/۱	۱۰۰
۲۹/۱۷۰	۳۳/۳۲۰	۳۰	۰/۱	۱۵۰
۳۹/۳۹۱	۴۲/۴۳۴	۳۰	۰/۱	۲۰۰

تغییر در جذب یون‌های مس بر ZnO/GO به عنوان تابعی از زمان تماس در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور ۰/۱ گرم از جاذب در تماس با ۲۵ میلی‌لیتر محلول یون مس (II) برای زمان‌های مختلف تماس ۳۰-۱۲۰ دقیقه، به منظور دستیابی به تعادل و رسیدن به زمان تماس بهینه استفاده شد. جدول ۲ روند جذب Cu(II) روی نانوجاذب‌های ZnO/GO را برای زمان‌های تماس مختلف نشان می‌دهد و مشاهده شد که تعادل در ۶۰ دقیقه به دست آمد اما جذب اولیه $۳۹/۳۹۱ \text{ mg.g}^{-1}$ در ۳۰ دقیقه اول سریع بوده است که به آرامی به $۴۰/۲۶۲ \text{ mg.g}^{-1}$ افزایش می‌یابد.

جدول ۲. اثر زمان تماس بر جذب مس، غلظت اولیه فلز ۲۰۰ (mg/L)، مقدار جاذب ۰/۱ گرم؛ دما ۲۰ درجه سانتیگراد و pH=7

Table 2. Effect of contact time on copper adsorption, Initial concentration of copper solutions was 200 (mg/L), temperature was 20°C, adsorbent dosage was 0.1 g, and pH=7

زمان تماس (min)	دوز جاذب (g)	غلظت باقیمانده (mg.L^{-1})	ظرفیت جذب (mg.g^{-1})	t/q_t	$\log (q_e - q_t)$
۳۰	۰/۱	۴۲/۴۳۴	۳۹/۳۹۱	۰/۷۶۲	-۰/۰۶۰
۶۰	۰/۱	۳۹/۷۳۷	۴۰/۰۶۷	۱/۴۹۷	-۰/۷۱۰
۹۰	۰/۱	۳۹/۵۱۷	۴۰/۱۲۰	۲/۲۴۳	-۰/۸۴۸
۱۲۰	۰/۱	۳۸/۹۵۰	۴۰/۲۶۲	۲/۹۸۰	t_e

این نتیجه را می‌توان به جذب سریع یون‌ها در سطح بزرگ کامپوزیت ZnO/GO نسبت داد که با افزایش زمان تماس اشغال می‌شود و با نزدیک شدن به تعادل باعث کاهش سرعت می‌شود. سرعت حذف فلز در ابتدا زیاد است زیرا سطح بزرگتر جاذب برای جذب فلز در دسترس است، اما پس از رسیدن به تعادل، حذف فلز نیز کند می‌شود زیرا سطح جاذب توسط فلز استفاده می‌شود. مدل‌های سینتیکی برای بررسی نتایج به دست آمده از نظر سرعت جذب Cu (II) روی نانوجاذب ZnO/GO استفاده شد. داده‌های بدست آمده با معادله شبه مرتبه اول (PFO) و شبه مرتبه دوم بررسی شدند. جدول ۲ پارامترهای مربوط به این دو معادله را نمایش می‌دهد و پردازش داده‌ها برای جذب یون‌های مس در ZnO/GO نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم به خوبی مطابقت دارد. بنابراین جذب مس (II) روی نانوجاذب از سینتیک مرتبه دوم شبه پیروی کرد و دخالت فرآیند جذب

شیمیایی را در تعیین سرعت آن مشخص می‌نماید، همچنین سینتیک‌های شبه مرتبه دو نشان می‌دهند که میزان اشغال سایت‌های فعال نانو جاذب به تعداد مجذور مکان‌های فعال اشغال نشده روی سطح نانوجاذب مرتبط است. دوز جاذب پارامتر مهمی است که بر جذب یون‌های فلزی تأثیر می‌گذارد. مقادیر مختلفی از جاذب‌ها در حجم یکسانی از محلول یون فلزی در pH، زمان تماس و دمای ثابت در نظر گرفته شد تا دوز جاذب بهینه به دست آید. مطابق با جدول ۳ جذب مس (II) با افزایش دوز جاذب به دلیل افزایش تعداد محل جذب افزایش می‌یابد، اما مقدار مس جذب شده در هر گرم نانوجاذب q_e ، با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد. جذب بسیار سریع بر روی سطح جاذب منجر به غلظت کمتر جاذب در محلول می‌شود و هنگامی که غلظت جاذب در محلول کمتر است، مکان‌های جذب جاذب غیر اشباع باقی می‌مانند، بنابراین با افزایش دوز جاذب، مقدار مس جذب شده در واحد وزن جاذب کاهش می‌یابد (Hu et al. 2010).

جدول ۳. اثر میزان جاذب بر جذب مس، غلظت اولیه فلز ۲۰۰ (mg/L)، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دما ۲۰ درجه سانتیگراد و pH=7

Table 3. Effect of adsorbent dosage on copper adsorption, Initial concentration of copper solutions was 200 (mg/L), the contact time was 30 min, the temperature was 20°C, and the pH=7

دوز جاذب (g)	غلظت اولیه (mg.L ⁻¹)	غلظت باقیمانده (mg.L ⁻¹)	ظرفیت جذب (mg.g ⁻¹)	راندمان جذب (%)
۰/۱	۲۰۰	۴۲/۴۳۴	۳۹/۳۹۱	۷۸/۷۸
۰/۲	۲۰۰	۳۶/۲۶۸	۲۰/۴۶۶	۸۱/۸۷
۰/۳	۲۰۰	۳۲/۱۵۸	۱۳/۹۸۷	۸۳/۹۲
۰/۴	۲۰۰	۲۷/۰۴۷	۱۰/۸۰۹	۸۵/۹۸
۰/۵	۲۰۰	۲۰/۴۵۸	۸/۹۷۷	۸۹/۷۷

شکل ۳ نشان دهنده مقایسه دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ است. با توجه به میزان ضریب همبستگی محاسبه شده از این نمودارها، مشخص شده است که مدل ایزوترم فروندلیخ توصیف کننده فرایند جذب مس توسط نانو جاذب ZnO/GO است. مدل ایزوترم فروندلیخ یک معادله تجربی است که بر اساس جذب سطحی روی سطح ناهمگن یا جذب سطحی بر روی سطح-های حاوی مکان‌هایی فعال با تمایل‌های مختلف برای جذب است. فرض بر این است که ابتدا محل اتصال قوی‌تر توسط جذب شونده اشغال می‌شود و با افزایش اشغال محل‌های فعال، قدرت اتصال جذب شونده کاهش می‌یابد.

شکل ۳. (a) مدل ایزوترم لانگمویر و (b) مدل ایزوترم فروندلیخ برای جذب مس بوسیله نانو جاذب ZnO/GO

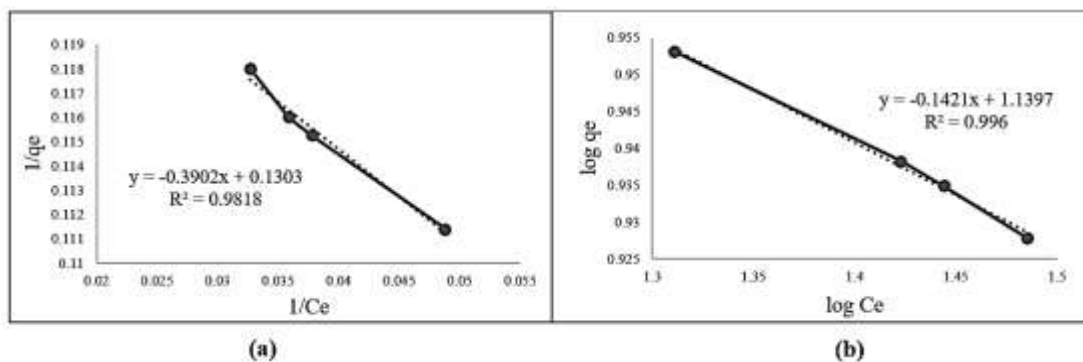


Fig 3. (a) Langmuir isotherm model, and (b) Freundlich isotherm model for adsorption of copper ions on ZnO/GO nano-adsorbent

در فرآیند جذب، دما نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند زیرا پساب‌ها در دماهای مختلف در صنایع مختلف خارج می‌شوند. برای بررسی اثر دما بر جذب فلز روی نانو جاذب، ۰/۵ گرم جاذب اجازه داده شد تا در تماس با ۲۵ میلی‌لیتر محلول یون فلز مس برای زمان‌های تماس بهینه با تغییر دما از ۲۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد باقی بماند. جدول ۴ نشان دهنده این است که جذب یون‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد، زیرا جذب یون‌های مس روی نانوجاذب یک فرآیند گرمازا است. در این مطالعه بیشترین مقدار q_e به میزان ۳۹/۷۲ میلی‌گرم بر گرم با میزان حذف ۸۹/۷۷ درصد در ۲۹۳ کلوین رسید.

جدول ۴. اثر دما بر جذب مس توسط کامپوزیت و پارامترهای ترمودینامیکی، غلظت اولیه فلز ۲۰۰ (mg/L)، دوز جاذب ۰/۵ گرم، زمان تماس ۳۰ دقیقه، و $pH=7$

Table 4. Effect of temperature on copper adsorption, initial concentration of copper solutions was 200 (mg/L), the adsorbent dosage was 0.5 g, the contact time was 30 min, and $pH=7$

دما (K)	غلظت باقیمانده (mg.L ⁻¹)	ثابت تعادل Kc	Ln Kc	ΔG (J.mol ⁻¹)	1/T (K ⁻¹)
۲۹۳	۲۰/۴۵۸	۸/۷۷۶	۲/۱۷۲	-۵۲۹۰/۹۹	۰/۰۰۳۴
۳۱۳	۲۶/۴۶۶	۶/۵۵۷	۱/۸۸۱	-۴۸۹۴/۸۹	۰/۰۰۳۲
۳۳۳	۲۷/۸۲۰	۶/۱۸۹	۱/۸۲۳	-۵۰۴۶/۵۳	۰/۰۰۳۰
۳۵۳	۳۰/۵۷۷	۵/۵۴۱	۱/۷۱۲	-۵۰۲۴/۴۵	۰/۰۰۲۸

رفتار ترمودینامیکی جذب یون‌های مس بر ZnO/GO با پارامترهای ترمودینامیکی، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) ارزیابی شد. این پارامترها با استفاده از معادلات ۲ و ۳ محاسبه شدند:

$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (۲)$$

$$\ln Kc = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۳)$$

که در آن Kc ثابت تعادل، R ثابت گاز ایده‌آل و T دمای جذب بر حسب کلوین است. مقدار منفی ΔG ماهیت خود به خودی جذب را نشان می‌دهد. این مطلب که جذب در دماهای پایین‌تر راندمان بهتری دارد علاوه بر گرمازا بودن فرآیند جذب نشان دهنده مزیت دیگر این نانوجاذب در جذب مس است که علی‌رغم بسیاری از جاذب‌های شیمیایی نیاز به تنظیم دماهای بالا و صرف انرژی و زمان برای افزایش راندمان وجود ندارد.

تغییر آنتالپی ($\Delta H = -6361.21 \text{ J.mol}^{-1}$) و تغییر آنتروپی ($\Delta S = 3.99 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) از شیب و عرض از مبدا نمودارهای خطی وانت هاف در شکل ۴ به دست آمد. مقدار منفی تغییر آنتالپی نشان می‌دهد که فرآیند جذب طبیعت گرمازا دارد و مقادیر منفی تغییر آنتروپی کاهش تصادفی بودن رابط محلول را در طول جذب یون‌های مس روی جاذب نشان می‌دهد.

شکل ۴. دیاگرام ترمودینامیکی جذب مس بوسیله نانو جاذب ZnO/GO

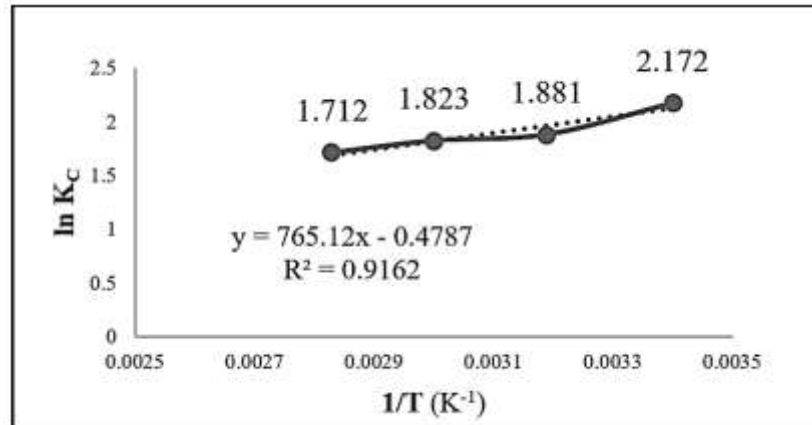


Fig 4. Thermodynamic diagram for copper adsorption by ZnO/GO nano-adsorbent

pH محلول فلزی یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترل کننده فرآیند جذب یون است. برای بررسی این اثر، یک سری آزمایش با استفاده از محلول‌های مس، با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در شرایط بهینه بدست آمده از قبل، با pH اولیه در محدوده ۴-۷ انجام شد و نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. ظرفیت جذب با pH در محدوده اسیدی افزایش می‌یابد و به حداکثر راندمان حذف ۸۹/۷۷ درصد در pH برابر با ۷ می‌رسد. به دلیل رسوب فلز، و پس از ۷، مقدار بیشتری نمی‌توان ثبت کرد. در حالی که در pH پایه، افزایش در محلول‌های بار مثبت رخ می‌دهد که نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین سطح یون‌های جاذب و فلزات را افزایش می‌دهد، بنابراین نتیجه آن کاهش جذب یون‌های فلزات است (Nassar 2010). در مقایسه با برخی جاذب‌ها که در میزان‌های اسیدی یا قلیایی کارایی بهتری دارند، این مطلب که pH بهینه عملکرد جاذب مورد نظر در نزدیکی pH خنثی است مزیت بسیار مهمی از نکته نظر عملکرد پذیری، سرعت عمل و عدم نیاز به تنظیم pH در بسیاری از موارد است.

شکل ۵. اثر pH بر جذب مس بوسیله نانو جاذب ZnO/GO

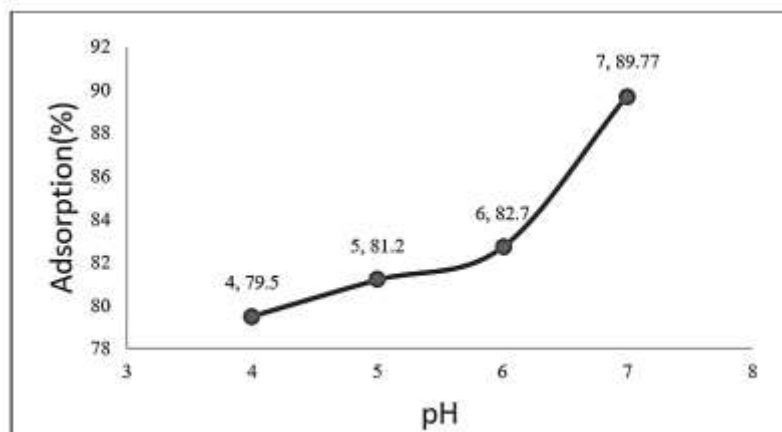


Fig 5. Effect of pH on copper adsorption by ZnO/GO nano-adsorbent

۳-۳- مطالعات جذب مس از نمونه حقیقی پساب صنعتی

پس از بهینه‌سازی پارامترها، نانوجاذب تهیه شده برای نمونه پساب صنایع آبکاری فلزات مورد استفاده قرار گرفت. غلظت مس نمونه قبل و بعد از عملیات جذب بررسی شد. نتایج به دست آمده به اندازه نمونه‌های شبیه‌سازی شده مؤثر بود. درصد راندمان حذف به دست آمده ۹۹/۹۵ درصد بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر به استفاده از نانوذرات اکسید روی و تثبیت آن‌ها بر روی اکسید گرافن به عنوان یک نانوجاذب موثر برای حذف مس (II) از پساب صنایع آبکاری فلزات می‌پردازد. گرافن با استفاده از روش اصلاح شده هامر با موفقیت تهیه شده است. در مقایسه با جاذب‌های گران قیمت با ظرفیت جذب محدود، روش تهیه ساده نانوجاذب ZnO/GO، فرایند جذب آسان و سریع مس و ظرفیت بالای جاذب از مزایای این روش است. فرآیند جذب از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند، که نشان می‌دهد جذب یک فرآیند کنترل کننده شیمیایی است. مدل ایزوترم فروندلیچ جذب سطحی مس را روی سطح ناهمگن حاوی مکان‌هایی فعال برای جذب تایید کرده است. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که واکنش جذب یک واکنش خودبه‌خود و گرمازا بود. نانوجاذب ظرفیت جذب بالایی را در نمونه‌های شبیه‌سازی شده و نمونه حقیقی پساب صنعتی نشان داد. بر اساس این روش، فرآیند جذب آسان و ظرفیت جذب بالا، کامپوزیت نانو ZnO/GO یک روش جداسازی ساده و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده‌های یون فلزی از سیستم‌های آبی و پساب‌های صنعتی ارائه می‌کند.

۵- سپاسگزاری

این مطالعه در دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه انجام شد که بدینوسیله مورد تقدیر و تشکر قرار می‌گیرد.

۶- تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

۷- منابع

- Aydin, H., Bulut, Y., & Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.005>
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902-907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2010.07.019>
- Bertram, M., Graedel, T.E., Rechberger, H. & Spataro, S. (2002). The contemporary European copper cycle: waste management subsystem. *Ecological Economics*, 42(1), 43-57. [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(02\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(02)00100-3)

- Chandra, V. & Kim, K. S. (2011). Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. *Chemical Communication*, 47(13), 3942-3944. <https://doi.org/10.1039/C1CC00005E>
- Deng, X., Lü, L., Li, H. & Luo, F. (2010). The adsorption properties of Pb (II) and Cd (II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1), 923-930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.117>
- Fiyadh, S.S., AlSaadi, M.A., Jaafar, W.Z., AlOmar, M.K., Fayaed, S.S., Mohd, N.S., & El-Shafie, A. (2019). Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, 230, 783-793. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.05.154>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-18. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gong, J. L., Wang, B., Zeng, G. M., Yang, C. P., Niu, C. G., Niu, Q. Y., Zhou, W.J. & Liang, Y. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1517-1522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.072>
- Hu, J., Song, Z., Chen, L., Yang, H., Li, J. & Richards, R. (2010). Adsorption properties of MgO (111) nanoplates for the dye pollutants from wastewater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3742-3748. <https://doi.org/10.1021/jc100274e>
- Humers, W. S. & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Kaniyoor, A., Baby, T. T. & Ramaprabhu, S. (2010). Graphene synthesis via hydrogen induced low-temperature exfoliation of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 20(39), 8467-8469. <https://doi.org/10.1039/C0JM01876G>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Qi, Y., Zhang, P., Wang, Z., & Xia, Y. (2011). Preparation of activated carbon from *Enteromorpha prolifera* and its use on cationic red X-GRL removal. *Applied Surface Science*, 257(24), 10621-10627. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.060>
- Li, Y., Liu, F., Xia, B., Du, Q., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z. & Xia, Y. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 876-880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.114>
- Malamis, S., Katsou, E. & Haralambous, K.J. (2011). Study of Ni (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) removal using sludge and minerals followed by MF/UF. *Water, Air, & Soil Pollution*, 218(1-4), 81-92. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0625-4>
- Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E. & Chhowalla, M. (2009). Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577-2583. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>
- Nassar, N. N. (2010). Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nano adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 538-546. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.069>
- Rafiq, Z., Nazir, R., Shah, M.R. & Ali, S. (2014). Utilization of magnesium and zinc oxide nano-adsorbents as potential materials for treatment of copper electroplating industry wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 642-651. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.004>

- Rao, C. E. E., Sood, A. E., Subrahmanyam, K. E. & Govindaraj, A. (2009). Graphene: the new two- dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(42), 7752-7777. <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>
- Serag, E., El Nemr, A., & El-Maghraby, A. (2017). Synthesis of highly effective novel graphene oxide-polyethylene glycol-polyvinyl alcohol nanocomposite hydrogel for copper removal. *Journal of Water and Environment Nanotechnology*, 2, 223–234. <https://doi.org/10.22090/JWENT.2017.04.001>
- Sulaiman, S., Azis, R.S., Ismail, I., et al. (2021). Adsorptive Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solution Using a Magnetite Nano-Adsorbent from Mill Scale Waste: Synthesis, Characterization, Adsorption and Kinetic Modelling Studies. *Nanoscale Research Letters*, 16, 168. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03622-y>
- Sreeprasad, T. S., Maliyekkal, S. M., Lisha, K. P. & Pradeep, T. (2011). Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 921-931. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.100>
- Vasudevan, S. & Lakshmi, J. (2012). The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution. *Rsc Advanced.*, 2(12), 5234-5242. <https://doi.org/10.1039/C2RA20270K>
- Zhang, N., Qiu, H., Si, Y., Wang, W. & Gao, J. (2011). Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions. *Carbon*, 49(3), 827-837. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.024>
- Zhang, J., Lin, S., Han, M., Qing, Su., Xia, L., & Hui, Z. (2020). Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr (VI) and Cu (II) in Mixed Solution. *Water*, 12, 446–459. <https://doi.org/10.3390/w12020446>