

مروری بر حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب با استفاده از روش فلوتاسیون یونی با

نانوکلکتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده

ابوطالب بینایی، آرش ثبوتی، بهرام رضایی*

دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

چکیده

توسعه تکنولوژی منجر به افزایش آلودگی ناشی از فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا و اثرات مخرب بر سلامت انسان و محیط‌زیست شده است. روش‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها وجود دارد. فلوتاسیون یونی، یک روش کارآمد، برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی، با بازدهی بالا و هزینه عملیاتی پایین است. این روش توانایی بالقوه‌ای در حذف آنیون‌ها و کاتیون‌های معدنی و آلی دارد و به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین فناوری‌های تصفیه پساب محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، استفاده از نانوکلکتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده در این فرآیند مورد توجه قرار گرفته است. این نانوکلکتورها به دلیل سطح ویژه بالا، پایداری مناسب، سنتز آسان، بازدهی بالا و امکان استفاده مجدد، عملکرد قابل توجهی در حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها دارند. مطالعات نشان دادند که اصلاح سطح گرافن اکساید با گروه‌های عاملی مناسب، موجب بهبود انتخاب‌پذیری و افزایش بازدهی فلوتاسیون یونی می‌شود. این مقاله، به بررسی پیشرفت‌های اخیر در حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها با روش فلوتاسیون یونی و همچنین به بررسی مکانیزم‌های جذب، تأثیر پارامترها و روش‌های بهینه‌سازی فرآیند فلوتاسیون یونی با استفاده از نانوکلکتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده پرداخته و پیشنهاداتی برای تحقیقات آتی در زمینه نانوکامپوزیت‌های گرافن و جاذب‌های طبیعی ارائه می‌دهد.

کلمات کلیدی

فلوتاسیون یونی، گرافن اکساید، مکانیزم جذب، واجذبی، یون‌های فلزات سنگین.

* Rezai@aut.ac.ir

۱- مقدمه

بخش‌های مختلف صنعتی با توسعه سریع خود، به طور روزافزون، مشکلاتی برای موجودات زنده و طبیعت به وجود آورده‌اند. یکی از این مشکلات، تولید حجم زیادی از پساب آلوده به فلزات سنگین است که به دلیل حلالیت بالا در محیط‌های آبی، تهدیدی جدی برای تمامی موجودات زنده محسوب می‌شود. منابع مختلف طبیعی و انسانی موجب ایجاد و رهاسازی فلزات سنگین در محیط زیست هستند. هوازگی سنگ‌ها و مواد معدنی، فعالیت‌های آتشفشانی و فرسایش خاک توسط موجودات زنده از جمله راه‌های طبیعی انتشار این فلزات در محیط به شمار می‌آیند. علاوه بر این، فلزات سنگین از طریق حمل‌ونقل، تولید برق، صنایع الکترونیک، پساب‌های صنعتی و معدنی، پساب‌های خانگی، آبکاری فلزات، کارخانه‌های تولید رنگ، تولید باتری، تولید چرم، زباله‌های آلی و سوزاندن زباله‌ها در محیط منتشر می‌شوند.

شایع‌ترین آلاینده‌ها که به‌عنوان فلزات سنگین شناخته می‌شوند شامل کادمیوم، روی، سرب، کروم، نیکل، مس، وانادیوم، پلاتین، نقره، قلع، جیوه، آرسنیک و تیتانیوم هستند که دارای چگالی برابر با 5 g/cm^3 می‌باشند. فلزات سنگین بر اساس سطح سمیت به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف) فلزات سنگین ضروری که در غلظت‌های کم بی‌ضرر یا نسبتاً کم‌ضرر هستند؛ مانند روی، مس، آهن و کبالت. ب) فلزات غیرضروری که حتی در غلظت‌های کم نیز بسیار سمی هستند؛ مانند کادمیوم، جیوه، آرسنیک و کروم. وجود مقادیر بیش از حد مجاز این فلزات در آب‌ها و محیط زیست و ورود آن‌ها به بدن انسان، می‌تواند منجر به بروز مشکلات متعددی مانند سرطان، اختلالات تنفسی، بیماری‌های پوستی، اختلالات گوارشی، کم‌خونی، نارسایی کلیه، آسیب‌های کبدی، بیماری‌های قلبی و مغزی و مشکلات حرکتی و ماهیچه‌ای شود. در جدول ۱، منابع و اثرات منفی برخی از فلزات سنگین بر سلامت انسان آورده شده است [۱، ۲].

جدول ۱: مشکلات ناشی از وجود برخی یون‌های سنگین فلزی [۳، ۴]

Table 1: Problems caused by the presence of certain heavy metal ions

نوع فلز سنگین	حد مجاز (mg/L)	منابع تولید	اثرات منفی بر سلامت انسان
کادمیوم	۰/۰۱	صنایع فولاد و پلاستیک، باتری‌های نیکل کادمیوم، آبکاری الکتریکی، آلیاژهای فلزی، قطعات الکترونیکی.	بیماری‌های تنفسی، بیماری‌های گوارشی، نارسایی کلیه، سرطان های معده و مثانه، فیبروز، آسیب‌های اسکلتی، کم‌خونی.
کروم	۰/۰۵	آبکاری فلز، عملیات پوشش، عکاسی، دباغی، سرامیک، صنایع شیشه، کاتالیزور، متالورژی.	حملات آسم، فیبروز ریوی، درد حاد گوارشی، آسیب کبد و کلیه، اسهال نکروز، سرطان‌های ریه، پروستات، معده و کلیه.
سرب	۰/۰۶	آفت کش‌ها، سیگار کشیدن، گازهای گلخانه‌ای، باتری های ذخیره سازی، سوخت و افزودنی رنگدانه.	نارسایی کلیه، اختلالات مغزی، کلیوی، عملکرد ارادی ماهیچه‌ها، آسیب به سیستم تولید مثل، قلبی عروقی و دستگاه گوارش، اختلال در توانایی فکری و مشکلات رفتاری کودکان.
روی	۰/۸	تولید آلیاژ، پوشش‌های ضد خوردگی، دستگاه‌های الکتریکی، آبکاری برنج، تولید خمیر چوب و کاغذ، فولادسازی با خطوط گالوانیزه.	افسردگی، تهوع معده، تحریکات پوستی، گرفتگی عضلات، استفراغ، کم‌خونی، علائم عصبی، بی‌حالی، افزایش تشنگی و سرگیجه.
آرسنیک	۰/۰۵	فعالیت‌های آتشفشانی، رسوب اتمسفر، رسوب گذاری سنگ، ذوب، رنگ، داروها، آفت کش‌ها، کودها، انتشار پساب‌های تصفیه نشده، آلودگی آب‌های زیرزمینی اکسیداسیون پیریت و آرسنوپیریت.	اثرات سیستم عصبی محیطی و مرکزی، دستگاه گوارش، بیماری های قلبی عروقی، ریوی، بیماری های خون ساز، پوست، جنین و تراوتوزنیک، بی‌اشتهایی، رنگدانه های قهوه ای، حالت تهوع و سرطان کبد، ریه، مثانه و کلیه.
جیوه	۰/۰۰۱	سوزاندن زباله های جامد شهری و باتری ها، صنایع رنگ، صنعت کاغذ، صنایع دباغی و آبکاری.	اختلال در رشد عصبی، کاهش ایمنی، از دست دادن حافظه، تحریک دستگاه گوارش، اثرات بر کلیه ها، ریه ها، پوست و چشم ها، افزایش بزاق دهان، فشار خون بالا.
منگنز	۰/۰۵	تولید فرو منگنز، سوزاندن مواد حاوی منگنز، جوشکاری الکترود دارای منگنز.	مسمومیت سیستم مرکزی عصبی، التهابات ریوی (از طریق تماس جذب و استنشاق).

برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، معدنی و خانگی، روش‌های مختلفی مانند انعقاد و لخته سازی، جذب، رسوب الکتروشیمیایی، رسوب شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس و روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به کار گرفته می‌شود. این روش‌ها، هرکدام به نحوی می‌توانند به کاهش آلودگی و بهبود کیفیت آب کمک کنند و بسته به نوع فلزات سنگین و شرایط پساب، انتخاب می‌شوند. اثربخشی این روش‌ها، به عوامل مختلفی مانند دما، pH، زمان تماس، میزان جاذب مورد استفاده و غلظت اولیه یون‌های فلزی در پساب بستگی دارد. همچنین هر روش مزایا و معایبی دارد که در نهایت بر اساس استانداردهای تعیین شده حداکثر سطح مجاز آلودگی (MCL^۲)، مقدار سمیت پساب‌های صنعتی را مشخص می‌کند. در جدول ۲، مزایا و معایب هر یک از روش‌های یاد شده، مقایسه می‌شود [۳-۶].

جدول ۲: مزایا و معایب روش‌های مختلف حذف یون از محلول [۳-۶]

Table 2: Advantages and disadvantages of different ion removal methods from solutions

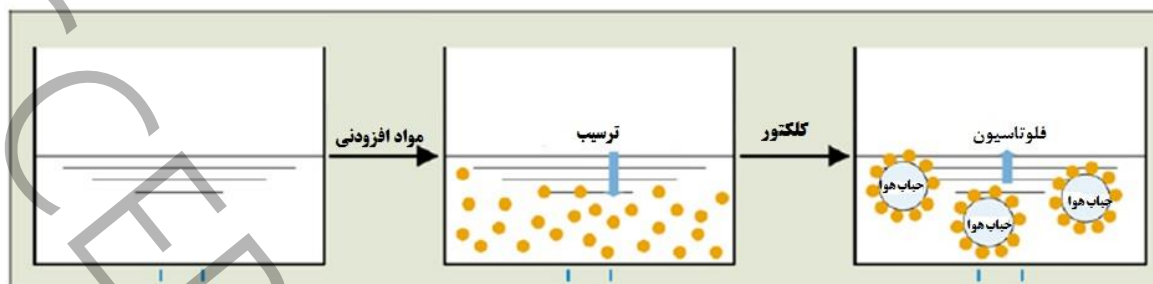
نام روش	مزایا	معایب
اسمز معکوس	قابل استفاده برای ذرات بسیار ریز، امکان حذف محدوده وسیعی از مواد محلول در آب	به تنهایی قادر به بازیابی محلول‌ها نیست، وابستگی به فشار، گرفتگی سریع حفره‌های کوچک غشا، مصرف زیاد انرژی
تبادل یونی	بازدهی بالا در غلظت‌های کم، انتخاب پذیری، تولید لجن کمتر	هزینه بالای رزین و نیاز به دسترسی به رزین تخصصی، در غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ mg/L هزینه عملیاتی بسیار زیاد، وابستگی عملکرد به pH
الکتروشیمیایی	مصرف کم مواد شیمیایی، تولید لجن بسیار کم، عدم نیاز به کنترل pH، تطبیق پذیری با انواع پساب‌ها	هزینه‌های سرمایه‌گذاری زیاد، هزینه‌های بالای برق، هزینه‌های بالای تصفیه لجن، نیاز به نیروهای متخصص
ترسیب	هزینه‌های سرمایه‌گذاری ارزان، سادگی فرآیند، مناسب برای غلظت‌های بالای فلز	کاهش کارایی در غلظت‌های کم فلز، تولید لجن زیاد و تحمیل هزینه و بحث مدیریت دفن لجن، فرآیند کند
کواگولاسیون - فلوکولاسیون	توانایی تصفیه جریان‌های غیرآلی، تولید لجن مناسب برای رسوب‌گیری	وابستگی شدید به pH، تولید لجن زیاد، مصرف زیاد مواد شیمیایی و افزایش هزینه‌های عملیاتی
فیلتراسیون	مناسب برای غلظت‌های مختلف، عملیات ساده و سریع، بازدهی و کیفیت بالا	هزینه‌های زیاد، مشکلات رسوب‌زدایی غشا، نرخ جریان پایین فرآیند
فتوکاتالیست	تولید محصولات جانبی مضر کمتر، حذف همزمان آلاینده‌های معدنی و آلی	زمان طولانی فرآیند، کاربرد محدود
جذب	بازدهی بالا، مناسب برای غلظت‌های پایین، هزینه عملیاتی کم، سینتیک سریع، فرآیندی آسان	هزینه‌های زیاد برای تهیه جاذب، نیازمند سرمایه‌گذاری زیاد، اشباع سریع جاذب
فلوتاسیون	بازدهی تقریباً ۱۰۰ درصدی، هزینه‌های عملیاتی پایین، سادگی فرآیند، انتخاب‌پذیری، زمان ماند پایین	مصرف بالای مواد شیمیایی از جمله کلکتور

یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، روش فلوتاسیون است. این روش مزایایی همچون بازدهی نزدیک به ۱۰۰ درصد، هزینه‌های عملیاتی کم، فرآیند ساده، انتخاب‌پذیری بالا و زمان ماند کوتاه را دارد [۷-۹]. فلوتاسیون به طور گسترده در تصفیه پساب برای حذف فلزات سنگین استفاده شده است. روش‌های مختلف فلوتاسیون، از جمله فلوتاسیون کف، فلوتاسیون هوای محلول (DAF^۳)، فلوتاسیون یونی و فلوتاسیون رسوبی برای حذف یون‌های فلزی از محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶، ۱۰].

فلوتاسیون رسوبی اولین بار توسط بارسون و رای در سال ۱۹۶۳ معرفی شد. اگر یون ابتدا رسوب کند و سپس شناور و به فاز کف منتقل شود، فرآیند فلوتاسیون رسوبی نامیده می‌شود. شکل ۱، نمایی از فرآیند فلوتاسیون رسوبی را نشان می‌دهد. فلوتاسیون رسوبی

1 . Advanced oxidation processes
2 . maximum contamination level
3. dissolved air flotation

یک سیستم کاملاً ناهمگن است که در آن، یون، قبل از اضافه شدن کلکتور، رسوب می‌کند. معمولاً یون با تنظیم pH و یا افزودن معرف رسوب دهنده، رسوب می‌کند. رسوب دهنده‌های رایج برای یون‌های فلزی شامل یون‌های سولفید فلز مورد نظر یا یون‌های هیدروکسید آن است [۱۱].



شکل ۱: نمایی از فرآیند فلوتاسیون رسوبی

Figure 1: An overview of the precipitation flotation process

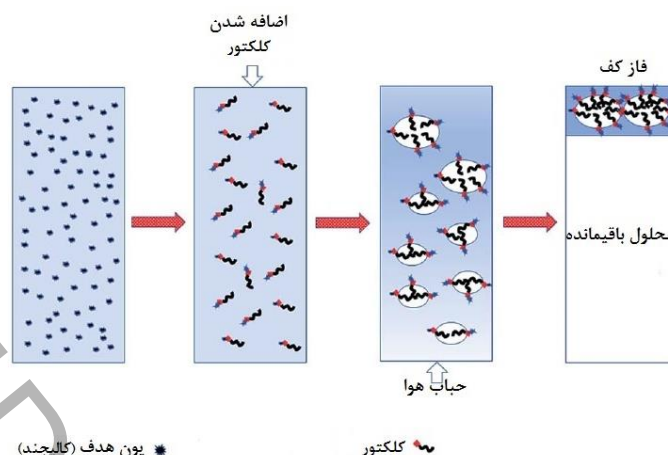
فلوتاسیون هوای محلول روشی برای جداسازی ذرات محلول از مایعات است که با حل کردن هوا در آب تحت فشار و سپس آزادسازی آن در فشار اتمسفری، حباب‌های میکروسکوپی ایجاد می‌کند. این حباب‌ها به ذرات معلق متصل شده و باعث می‌شوند که این ذرات به سطح مایع بایند و به صورت کف جمع‌آوری شوند. مطالعات نشان داده‌است که DAF در تصفیه آب و فاضلاب، به‌ویژه در حذف جلبک‌ها، مواد آلی طبیعی و کدورت، بسیار مؤثر است. همچنین، لجن تولید شده توسط DAF می‌تواند برای تولید بیوگاز مورد استفاده قرار گیرد که به تولید انرژی پاک کمک می‌کند. در دهه‌های اخیر، مدل‌های بنیادی برای بهبود درک و بهینه‌سازی این فرآیند توسعه یافته‌اند که منجر به کاهش زمان ماند و افزایش نرخ بارگذاری هیدرولیکی شده‌است. در مجموع، DAF با ارائه کیفیت بالاتر آب تصفیه‌شده، راه‌اندازی سریع‌تر، نرخ‌های عملیاتی بالاتر و نیاز به فضای کمتر نسبت به روش‌های ته‌نشینی سنتی، به‌عنوان یک فناوری مؤثر در تصفیه آب و فاضلاب شناخته می‌شود [۱۲، ۱۳].

فلوتاسیون یونی روشی کارآمد برای حذف و یا کاهش فلزات سنگین، یون‌های فلزات کمیاب و گرانبها و آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی است. فلوتاسیون یونی به عنوان یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای حذف آنیون‌ها و کاتیون‌های معدنی و آلی از محلول‌های آبی شناخته شده‌است. فلوتاسیون یونی به دلیل سادگی، انعطاف‌پذیری، مصرف انرژی کم، نیاز به فضای کم، حجم کم لجن، عملکرد انتخابی و کارایی بالا در کاربردهای صنعتی، به طور گسترده برای تصفیه پساب‌ها استفاده می‌شود این روش نسبت به روش‌هایی مثل جذب و ترسیب که لجن‌های سمی کمتری تولید می‌کند، مزایایی مانند سادگی، سرعت بالا، انتخاب‌پذیری خوب، هزینه پایین، توانایی حذف یون‌ها در غلظت پایین و بازده انرژی بالا دارد که به یکی از روش‌های امیدوارکننده در تصفیه پساب‌ها تبدیل شده‌است [۸، ۱۴].

۲- استفاده از فلوتاسیون یونی در حذف یون‌های سنگین فلزی

فلوتاسیون یونی اولین بار در سال ۱۹۵۹ توسط سبا برای حذف و جداسازی یون آلومینیوم معرفی شد. در این فرآیند، محلول حاوی یون هدف در ابتدا همگن است، اما پس از اضافه کردن کلکتور و به دلیل تعامل میان یون و کلکتور، محلول ناهمگن می‌شود. کمپلکس‌های نامحلول به وسیله حباب‌های در حال صعود به فاز کف منتقل می‌شود. به این فرآیند؛ فلوتاسیون یونی گفته می‌شود. شکل ۲، نمایی از فرآیند فلوتاسیون یونی را نشان می‌دهد. معمولاً یون هدف به عنوان کاليجند^۱ شناخته شده‌است و کمپلکس نامحلول کاليجند-کلکتور، سابلیت^۲ نامیده می‌شود. بار کلکتور معمولاً مخالف با بار کاليجند است، بنابراین یون‌های کاتیونی و آنیونی به ترتیب با کلکتورهای آنیونی و کاتیونی شناور می‌شوند [۱۵-۱۷].

1 : Colligend
2 : Sublate



شکل ۲: نمایی از فرآیند فلوتاسیون یونی

Figure 2: An overview of the ion flotation process

عملکرد فلوتاسیون یونی تحت تاثیر دو دسته پارامتر هیدرودینامیکی شامل سرعت همزنی، سطح حباب، نرخ دبی هوا، اندازه ستون، ماندگی گاز، هندسه اسپارجر و اندازه حباب و پارامترهای عملیاتی شامل pH، غلظت و نوع کلکتور، غلظت کالیجند، نسبت غلظت کلکتور به کالیجند، نوع و غلظت کف‌ساز، تأثیر الکترولیت‌ها، زمان شناورسازی، دما، شعاع و بار یونی، قدرت یونی، ضریب فعالیت، وجود یون‌های خارجی، نسبت بازیابی یون به بازیابی آب و نوع گاز است. بعد از pH، مهمترین پارامتر در فلوتاسیون یونی، تعیین نوع و غلظت کلکتور است که انتخاب کلکتور مناسب، ابزار مهمی برای گزینش پذیری و جداسازی انتخابی یون‌ها از پساب است. برخی از مطالعات نشان داده‌اند که گزینش پذیری یون‌های قلیایی و هالید در فلوتاسیون یونی بر اساس ترتیب کاهش شعاع یونی آن‌ها است [۱۸-۲۰].

مقدار کلکتور لازم در فرآیند فلوتاسیون یونی به طور مستقیم با میزان یون‌هایی که باید حذف شوند مرتبط است و از نظر تئوریک، حداقل به مقدار استوکیومتری یک به یک نیاز است. کلکتورهای مختلف برای حذف انواع یون‌ها از محلول با استفاده از کلکتورهای آنیونی و کاتیونی مختلف در فرآیند فلوتاسیون یونی استفاده شده است. جدول ۳، خلاصه‌ای از مطالعاتی که از روش فلوتاسیون یونی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب پرداخته‌اند، را نشان می‌دهد.

جدول ۳: حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب با روش فلوتاسیون یونی

Table 3: Removal of heavy metal ions from wastewater using ion flotation method

منبع	مقدار حذف یون (درصد)	نسبت غلظت کلکتور به یون	pH	کلکتور	کالیجند
[۲۱]	۹۰	۳/۴۵:۱	۴	TDA ^۱	آلومینیوم
[۲۲]	۹۹	۳:۱	۲/۷۵	α -SPA ^۲	ایتریم
[۲۳]	۱۰۰	۲:۱	۴/۲	EHDABr	کروم
[۲۴]	۹۹	۴:۱	۶-۱۱	EHDABr	مس
[۲۵]	۹۹	۵:۱	۲/۶-۱/۸	NaLS ^۳	توریم
[۲۶]	۹۸	۱:۱	۹-۷	HTAB	مس
[۲۷]	۹۴	۳:۱	۵	EHDABr	روی
[۲۸]	۸۷	۱۱:۱	۵	EHDABr	نیکل
[۲۹]		۲:۱	۵-۳/۵	PAX	مس

1 : Tetradecylamine

2 : α -sulphopalmitic acid

3 : Sodium Lauryl Sulphate

				DEC ^۱	روی
[۳۰]	۹۷ ۹۶ ۹۶	۱:۱	۷-۶	DDCA ^۲	کادمیوم نیکل روی
[۳۱]	۹۹	۳/۹ :۱	۷/۸	HOHX ^۳	زیر کونیم
[۳۲]	۹۴ ۹۹ ۹۹	۳:۱	۵	SDBS	رودیم پالادیوم پلاتینیوم
[۳۳]	۹۱	۵۷:۱	۱۰	CTAB	طلا
[۳۴]	۱۰۰	۴:۱	۱۱-۱۰	SDS ^۴	کادمیوم
[۳۵]	۹۹	۱:۱	۴	SDS	آرسنیک مولیبدن
[۳۶]	۹۹	۳:۱	۴	SDS	کادمیوم
[۳۷]	۹۰	۱۰:۱	۴	SDBS ^۵	کادمیوم روی
[۳۸]	۹۷	۲۰:۱	۴	SDBS CPCL ^۱	روی کادمیوم
[۳۹]	۹۶	۲:۱	۸	SDS	کروم
[۴۰]	۹۰	۱۴:۱	۱۰	SDS HTAB ^۷	مس روی کروم نقره
[۴۱]	۹۰ ۹۹ ۷۳	۵:۱	۴	SDS	روی منگنز مس
[۴۲]	۸۹ ۸۱ ۷۱	۳:۱	۶ ۷/۵ ۶	tea Saponin	سرب مس کادمیوم
[۴۳]	۱۰۰	۵:۱	۶ ۷	HOL ^۸	مس سرب
[۴۴]	۹۴	۱:۱	۱۰-۸	PAX ^۹	مس
[۴۵]	۹۹	۳:۱	۶ ۵	SDS	سزیم ایتیریم
[۴۶]	۹۵ ۱۰۰	۴:۱	۸,۳ ۷,۶	CTAB	رودامین تورون
[۴۷]	۹۶ ۹۷	۱۰:۱	۶/۵	SDS	کادمیوم کبالت

- 1 : Diethyldithio Carbamate
 2 : Dodecyl dithiocarbamic acid
 3 : Octylhydroxamic acid
 4 : Sodium Dodecyl Sulphate
 5 : Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate
 6 : hexadecyl pyridinium chloride
 7 : Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide
 8 : Oleic Acid
 9 : Potassium Amyl Xanthate

	۹۸				سرب
[۴۸]	۹۸ ۷۶	۰/۷۵ : ۱	۱۰	SDS HTAB	مس
[۴۹]	۹۲	۳ : ۱	۴	SDS	کادمیوم
[۵۰]	۹۵	۰/۵ : ۱	۸	SDS	سرب
[۵۱]	۹۷	۰/۵ : ۱	۹	CPB ^۱	مس
[۵۲]	۹۹	۱۰ : ۱	۷/۵	AEC ^۲	کادمیوم
[۵۳]	۹۹	۴ : ۱	۷/۸	CpyCL ^۳	کبالت
[۵۴]	۸۸ ۹۲	۴ : ۱	۳	SDS EHDABr ^۴	نیکل روی
[۵۵]	۸۷	۱۰ : ۱	۴/۵-۲	SDS	گالیوم
[۵۶]	۹۷ ۸۷ ۹۲	۱ : ۱	۹	SDS	مس سرب روی
[۵۷]	۱۰۰ ۱۰۰ ۷۰	۱ : ۱	۵ ۵ ۹-۷	C ₁₂ - DTPA ^۵	کادمیوم روی استرانسیوم
[۵۸]	۹۹	۲ : ۱	۸	^{۱۵} N-octanoyl-cys	آرسنیک سرب جیوه کادمیوم کروم
[۵۹]	۷۹	۱۰ : ۱	۱۲	HTAB	مس
[۶۰]	۸۵	۳ : ۱	۳	SDS	نئودیمیم
[۶۱]	۸۸	۲۵ : ۱	۱۰	D-mannitol	بورون
[۶۲]	۹۹ ۹۲	۰/۷ : ۱	۵/۳۵	SDBS Sodium alginate	سرب مس
[۶۳]	۹۹	۱۳/۵ : ۱	۹/۷	SDS	نیکل
[۶۴]	۸۸ ۸۵ ۹۹	۲ : ۱	۸	N-octanoyl-cys	آرسنیک سرب جیوه
[۶۵]	۹۹ ۹۷	۵ : ۱	۸	N-octanoyl-cys	کادمیوم کلسیم
[۶۶]	۸۵	۲ : ۱	۱۰	SDS	مس
[۶۷]	۹۹ ۸۸ ۸۰	۲ : ۱	۹/۵	SDS	کادمیوم منگنز روی
[۶۸]	۸۴	۲ : ۱	۲	CTAB	پالادیوم
[۶۹]	۱۰۰	۳ : ۱	۸	SDS	سرب

- 1 : Cetylpyridinium bromide
 2 : Sodium trideceth-4 carboxylate
 3 : cetylpyridinium chloride
 4 : Ethyl Hexadecyl Dimethyl Ammonium Bromide
 5 : 2-dodecyldiethylenetriamine pentaacetic acid
 6 : Octanoyl-cysteine

	۹۸ ۹۷ ۹۸ ۹۴	۴:۱			کادمیوم کروم مس نیکل
[۷۰]	۹۸ ۹۸ ۹۹	۵:۳	۷/۵	l-decanoyl-cys	کادمیوم کروم مس
[۷۱]	۹۹	۵:۱	۸	S-octanoyl-cys	آرسنیک سرب جیوه
[۷۲]	۸۲	۰/۷:۱	۶/۵-۵/۵	monorhamnolipids	اورانیوم
[۷۳]	۷۵ ۹۴ ۹۸	۱:۳	۷	biosurfactant	مس نیکل کیالت
[۷۴]	۹۵ ۹۳ ۵۵	۲:۱	۷	SDS	کادمیوم مس کروم
[۲۰]	۹۱	۲:۱	۱۰	CTAB	دی اتیل دی تیوفسفات
[۷۵]	۷۸	۱:۱	۸	SDBS	سزیم

یکی از معایب روش فلوتاسیون یونی، مصرف زیاد کلکتور و مواد شیمیایی است. به طوری که برای حذف تقریباً کامل کالچند با این روش، حداقل غلظت مناسب کلکتور باید برابر با مقدار استوکیومتری یک به یک و کمتر از غلظت میسل بخرانی کلکتور مورد نیاز است. بر اساس مطالعات صورت گرفته و جدول ۳، در برخی از مطالعات، میزان مصرف کلکتور سه تا ده برابر غلظت کالچند گزارش شده است. علاوه بر این، جهت صنعتی کردن این فناوری، چالش‌هایی از جمله نیاز به کلکتور با قابلیت جذب بالا یون‌ها و امکان استفاده مجدد از کلکتور نیز نیاز است [۷۶، ۷۷].

روش فلوتاسیون رسوبی توسط تعدادی از محققین برای حذف آلودگی‌های رادیواکتیو [۷۸]، یون‌های فلزی و سیانید استفاده شده است. در فرآیند فلوتاسیون یونی، افزایش غلظت کلکتور ممکن است منجر به رسوب محصول قبل از ورود حباب هوا به داخل محلول شود که فلوتاسیون یونی اجرا شده تحت این حالت را فلوتاسیون رسوبی می‌گویند. مقدار کلکتور مورد نیاز در فلوتاسیون یونی بطور مستقیم به مقدار یونی که باید حذف شود مربوط است و حداقل یک مقدار استوکیومتری یک به یک از لحاظ تئوری نیاز دارد. مزیت فلوتاسیون رسوبی نسبت به فلوتاسیون یونی عدم نیاز به مقدار کلکتور بسیار زیاد است. تشخیص واضح بین فلوتاسیون یونی و فلوتاسیون رسوبی وقتی یک کلکتور به عنوان یک معرف رسوب دهنده استفاده شده، مشکل است [۷۹].

گزارش‌های بسیار کمی در استفاده از پساب واقعی با روش فلوتاسیون یونی انتشار یافته است که خلاصه آنها بدین صورت است: در سال ۲۰۱۷، جعفری و همکاران، به بررسی میزان حذف یون مس از آب معدن و شناوه قم به روش فلوتاسیون یونی پرداختند که در شرایط پهنه، میزان بازیابی یون مس ۷۹ درصد بود [۵۹]. در سال ۲۰۲۱، زانتاپولوس و همکاران، با روش فلوتاسیون یونی برای جداسازی مس از محلول لیچینگ آمونیاکی نمونه‌های باطله سولفیدی تشویه شده در مایکروویو پرداختند که ۸۵ درصد مس به صورت انتخابی جدا شد [۶۶].

کلکتورهای مورد استفاده در فلوتاسیون یونی، نقش عمده‌ای ایفا می‌کند، امروزه، نانوکلیتورها به دلیل داشتن انرژی آزاد سطحی بالا، فعالیت شیمیایی قوی، واکنش‌پذیری بالای ناشی از اندازه کوچک ذرات و سطح ویژه بسیار بالا، توجه زیادی را در حوزه فلوتاسیون مواد معدنی و فلوتاسیون یونی به خود جلب نموده است [۱۴].

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات در فرآیند فلوتاسیون مورد توجه قرار گرفته است. از جمله نانوذرات به کار رفته، می‌توان به نانوذرات پلی‌استایرن با خاصیت هیدروفوبی بالا به عنوان کلکتور در جداسازی نیکل، نانوسلولزهای عامل‌دار که به عنوان کلکتور برای کوارتز و بازداشت‌کننده برای هماتیت از طریق آبدوستی در سطح عمل می‌کنند، همچنین، نانوذرات غیرآلی نظیر اکسیدهای آلومینیوم، تیتانیوم، سیلیسیم و آهن در نقش تثبیت‌کننده کف، از طریق افزایش پایداری آن و نانوذرات پایه گرافن به عنوان کلکتور در جداسازی یون‌های فلزات سنگین، استفاده شده‌اند. از جمله مزایای نانو ذرات کلکتور برای حذف یون به روش فلوتاسیون یونی، می‌توان به سنتز آسان نانو ذره، اقتصادی بودن، مقدار حذف بالا، پایداری در محلول‌های آبی، کاهش غلظت کلکتور مورد نیاز و قابلیت استفاده مجدد اشاره کرد [۸۰، ۸۱].

نانو ذرات گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید عامل‌دار شده نیز با توجه به ابعاد بسیار کوچک و به تبع آن افزایش نسبت سطح به حجم و چگالی بار سطحی جهت افزایش برخورد و اتصال در روش فلوتاسیون یونی گزینه بسیار مناسبی است. گرافن اکساید یک نانوکلکتور با قابلیت‌های زیاد در فلوتاسیون یونی است. مساحت سطح بالا ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$)، آبدوستی خوب، پایداری مناسب، سنتز آسان، آن را به کلکتوری ایده آل برای انواع کاربردهای فلوتاسیون یونی تبدیل کرده است. سطح بالای GO به آن اجازه می‌دهد تا مقادیر زیادی یون را جذب کند، که برای جذب یا شناورسازی یون ضروری است. آبدوستی و پایداری خوب GO بر خلاف گرافن، آن را با محلول‌های آبی سازگار می‌کند و برای استفاده در انواع شرایط جذب یونی مناسب است. و به علت سنتز آسان آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای جذب و فلوتاسیون یونی در مقیاس بزرگ تبدیل می‌کند [۸۲، ۸۳].

گرافن اکسید به عنوان نانوکلکتور با ویژگی‌های منحصر به فرد، پتانسیل بالایی در فلوتاسیون یونی دارد. سطح ویژه بسیار بالا، پایداری مناسب و سنتز نسبتاً ساده، این ماده را به گزینه‌ای ایده‌آل برای استفاده در استفاده از آن به عنوان کلکتور در فلوتاسیون یونی تبدیل کرده است. سطح بالای GO امکان جذب مقدار زیادی از یون‌ها را فراهم می‌آورد، که برای فرآیند جذب و یا شناورسازی یون‌ها ضروری است.

۳- روش سنتز گرافن اکساید

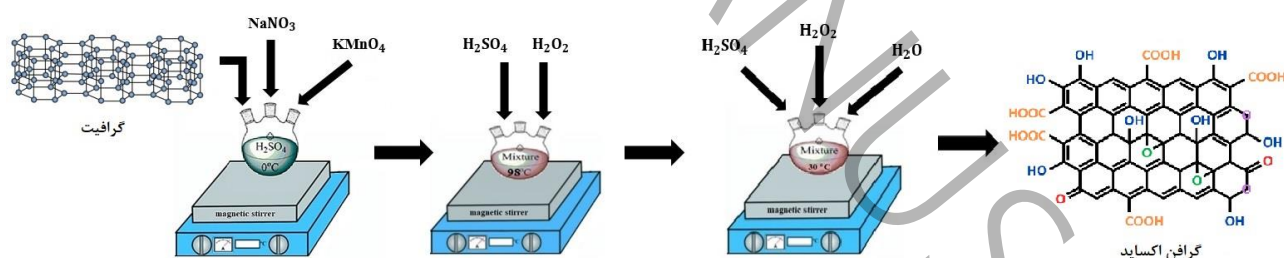
از آنجا که ابعاد، توزیع اندازه، مورفولوژی و خلوص نانوذرات به روش تولید آن‌ها وابسته است، انتخاب روش مناسب سنتز آن از اهمیت بالایی برخوردار است. طی چند دهه اخیر، تکنیک‌های مختلفی برای تولید نانو ذرات ابداع و توسعه یافته است. در کلیه این فرآیندها، از یک ماده اولیه یا آغازین که در آن یون‌های فلزی به صورت همگن توزیع شده‌اند، استفاده می‌شود. روش‌های شیمیایی از جمله رایج‌ترین روش‌ها در این حوزه محسوب می‌شوند که امکان دستیابی به ساخت شیمیایی مواد موجب همگنی ترکیب شیمیایی در سطح مولکولی می‌شود. با این حال، چالش‌هایی نظیر سمیت مواد شیمیایی، آلودگی محصولات نهایی، تمایل نانوذرات به تجمع و دشواری در تولید در مقیاس صنعتی، از جمله محدودیت‌های این روش‌ها محسوب می‌شوند که با اتخاذ تدابیر مناسب می‌توان تا حد زیادی آن‌ها را برطرف نمود. در مقابل، روش‌های سنتز در فاز گازی نیز مزایای فراوانی نسبت به روش‌های دیگر دارد. با این فرآیندها می‌توان موادی با درجه خلوص بالا و ساختار کنترل شده در مقیاس نانومتری تولید کرد. تنوع روش‌های مورد استفاده بسیار زیاد و گونه‌های مختلف، ویژگی‌ها و محدودیت‌های خاص دارند. به طور کلی این فرایندها را در چهار گروه سنتز فیزیکی بخار (PVD^1)، سنتز شیمیایی بخار (CVD^2)، سنتز در بستر شعله و آئروسول دسته بندی کرد [۸۳-۸۵].

روش‌های اصلی ساخت نانو ذرات گرافن شامل لایه برداری مکانیکی، احیای GO، لایه برداری در فاز مایع، سنتز شیمیایی بخار، سنتز پایین به بالا و سنتز بر روی SiC می‌باشد. در حال حاضر رایج‌ترین روش صنعتی برای تولید گرافن، روش لایه‌برداری اکسید گرافیت است که پتانسیل بالایی در مقیاس‌پذیری، تولید انبوه و تفرق موثر در حلال‌های مختلف دارد و علاوه بر هزینه کم، تولید این ماده را برای کاربردهای مختلف تسهیل می‌سازد. اجرای این روش نیازمند تولید اکسید گرافیت است. اکسید گرافیت بطور معمول از طریق اکسیداسیون گرافیت با به کارگیری اکسایش‌های قوی و اسیدهای غلیظ به دست می‌آید [۸۶]. بر همین اساس، سه روش رایج

1: physical vapour deposition
2: chemical vapour deposition

استروندیمایر^۱، برادی^۲ و هامرز^۳ بر این اساس استوار شده‌اند. روش‌های برادی و استروندیمایر، گرافیت را با به‌کارگیری ترکیبی از پتاسیم کلرات ($KClO_3$) و اسید نیتریک (HNO_3) اکسید می‌کنند. در حالی که در روش هامرز، که امروزه پرکاربردترین پروتکل برای تولید اکسید گرافیت و گرافن اکسید محسوب می‌شود، از پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) به‌عنوان عوامل اکسنده استفاده می‌شود. در این روش، پس از انجام اکسایش، ساختار به‌دست‌آمده از طریق لایه‌لایه شدن توسط همگن‌سازی فراصوت در یک حلال مناسب به دست می‌آید. مدل‌های مختلفی برای توجیه ساختار اکسید گرافیت گزارش شده است. یکی از این مدل‌ها مدل پیشنهادی لرف-کلینوفسکی^۴ است. این مدل وجود گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی بر روی صفحات GO و گروه اسیدهای کربوکسیل و کربونیل در لبه‌های این صفحات را نشان می‌دهد [۸۷-۹۰].

در حال حاضر، رایج‌ترین روش سنتز GO، روش هامرز است که نخستین بار در سال ۱۹۵۸ معرفی شد. در این روش، از اسید سولفوریک در ترکیب با نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم برای اکسیداسیون گرافیت استفاده می‌شود. روش هامرز با به‌کارگیری پرمنگنات پتاسیم به عنوان عامل اکسیدکننده، محدودیت‌های موجود در روش برودی را رفع کرده و امکان انجام واکنش را در مدت زمان کوتاه‌تری، معمولاً طی چند ساعت، فراهم می‌آورد. یکی از مزایای قابل توجه این روش، حذف خطر تشکیل گاز دی‌اکسید کلر است، چرا که در فرایند از کلرات‌ها استفاده نمی‌شود. با این حال، این روش با چالش‌هایی نیز همراه است، از جمله تولید گازهای سمی مانند NO_2 و N_2O_2 به دلیل استفاده از $NaNO_3$ و همچنین امکان تشکیل مخلوطی از گرافیت و گرافن اکساید ناشی از اکسیداسیون ناقص [۹۰-۹۲]. فرایند سنتز گرافن اکساید با روش اصلاح شده‌ی هامرز بدین صورت است که ابتدا اسید سولفوریک و اسید فسفریک با نسبت حجمی ۹ به ۱ با یکدیگر مخلوط شده و به مدت چند دقیقه در حمام یخ تحت هم‌زدن قرار گرفتند. سپس پودر گرافیت و پرمنگنات پتاسیم به محلول اضافه شده و هم‌زدن ادامه می‌یابد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه به حمام روغن با دمای 85 ± 2 درجه سانتی گراد منتقل می‌شود. در ادامه، به تدریج ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مخلوط افزوده و به مدت ۳۰ تا ۹۰ دقیقه در همان دما نگهداری و هم زده می‌شود. پس از آن، محلول مجدداً به حمام یخ منتقل می‌شود و ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به همراه ۲۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید هیدروژن به آرامی برای خاتمه واکنش اضافه می‌گردد. در این مرحله، واکنش گرمایی رخ داده و تا مخلوط به دمای محیط بازگردد. محصول حاصل با محلول ۲۰ درصد اسید کلریدریک رقیق شده و به مدت ۲۰ دقیقه در ۷۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌گردد. مایع از رسوب جدا شده و رسوب باقیمانده چندین بار با آب دیونیزه شسته شد تا pH محلول به حالت خنثی برسد. در نهایت، رسوب باقیمانده در آون خشک می‌شود [۹۳، ۹۴]. شکل ۳ مراحل مختلف سنتز گرافن اکساید به روش اصلاح شده هامرز را نشان می‌دهد.



شکل ۳: مراحل تولید GO با روش هامرز اصلاح شده

Figure 3: GO production steps using the modified Hummers method

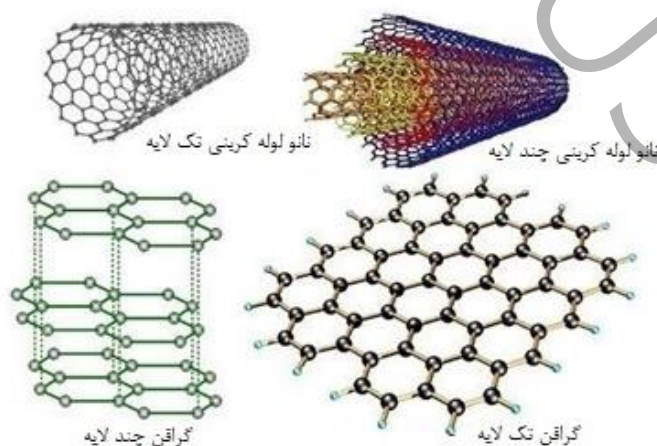
- 1: Straudenmair
- 2: Brodie
- 3: Hummers
- 4: Lurf- Klinowski

بین گرافن و گرافن اکسید، عمدتاً به دلیل ساختار شیمیایی و نقص‌ها و گروه‌های عاملی متفاوت است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: در طیف رامان، در گرافن، پیک G که در حوالی 1580 cm^{-1} است، مربوط به مود ارتعاشی E_{2g} در ساختار شبکه کربنی، که نشان‌دهنده پیوندهای sp^2 است. پیک D که در حوالی 1350 cm^{-1} است، معمولاً در گرافن، یا ضعیف است یا وجود ندارد؛ اگر در صورت وجود نقص یا لبه‌های زیاد در گرافن، پیک D نمایان می‌شود. در حالت کلی، گرافن خالص پیک D خیلی کمی دارد. در حالیکه، در گرافن اکساید، شدت پیک D بسیار افزایش می‌یابد، به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن (مانند هیدروکسیل، اپوکسید، کربونیل) که باعث ایجاد نقص و ناپیوستگی در شبکه کربنی می‌شوند. پیک G نیز در گرافن اکسید وجود دارد ولی ممکن است به دلیل اکسیداسیون و تغییرات ساختاری کمی جابجا شده یا پهن‌تر باشد. در آنالیز XRD، در گرافن، پیک اصلی $2\theta=26.5^\circ$ است، در حالیکه در گرافن اکساید، 2θ در حوالی ۱۱ تا ۱۲ درجه است. در آنالیز FTIR، در گرافن، پیک‌های ضعیف یا غایب (ساختار خالص کربنی) وجود دارد در حالیکه در گرافن اکسید، پیک‌های قوی برای گروه‌های $-OH$ ، $C=O$ ، $C-O$ ، $COOH$ وجود دارد که نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی اکسیژن است [۹۵].

به‌منظور ارتقاء ویژگی‌های عملکردی نانوذرات گرافن، تاکنون کامپوزیت‌های متنوعی از آن با استفاده از نانومواد اکسید مختلفی نظیر TiO_2 ، SnO_2 ، MnO_2 ، NiO ، ZnO_2 ، Co_3O_4 ، Fe_3O_4 ، RuO_2 ، Cu_2O و SiO_2 سنتز شده‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها، که به‌طور کلی به‌صورت ساختارهای GO/اکسید فلزی شناخته می‌شوند، مجموعه‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد از خود نشان می‌دهند. این خواص عمدتاً ناشی از اندازه محدود نانوذرات و چگالی بالا سایت‌های فعال سطحی به‌ویژه در نواحی گوشه‌ها و لبه‌های آن‌ها است. ترکیب گرافن اکساید با نانوذرات اکسیدی نه تنها موجب بهبود عملکرد آن‌ها در حوزه‌هایی نظیر کاهش مصرف انرژی، دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی، نانوالکترونیک و مواد رسانای نوین می‌شود، بلکه خواص ترکیبی و چندگانه‌ای را فراهم می‌آورد که در نمونه‌های تک‌جزئی نانو اکسیدها مشاهده نمی‌شود. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی در تولید این ساختارهای هیبریدی، دستیابی به توزیع یکنواخت و همگن گرافن در ماتریس نانو مواد اکسیدی است [۹۶، ۹۷]. در ادامه، تحقیقات صورت گرفته با نانو ذرات GO و نتایج و پیشنهادات حاصل از آن ارائه شده است.

۴- جاذب‌های پایه گرافن برای حذف یون‌های سنگین فلزی

نانومواد کربنی از جمله کربن فعال (AC)، نانو لوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) و تک جداره (SWCNTs) و گرافن، به عنوان جاذب‌هایی نوید بخش در فرآیند تصفیه و پالایش پساب، به‌ویژه پساب‌های صنعتی و دارویی حاوی فلزات سنگین، مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند [۹۸]. این مواد که از آرایش‌های متفاوت اتم‌های کربن به اشکال گوناگون (مطابق با شکل ۴) تشکیل شده‌اند، بسته به نوع پیوندهای شیمیایی و ویژگی‌های سطحی خود، دارای خواص منحصر به فردی هستند که آن‌ها را برای حذف یون‌های فلزات سنگین بسیار مناسب می‌سازد.



شکل ۴: ساختار انواع مواد پایه کربن [۹۸]

Figure 4: Structure of different carbon-based materials

مواد گرافنی به واسطه ویژگی‌های منحصر به فرد خود، از جمله سطح ویژه بالا، وجود پیوندهای π در کنار پیوندهای سیگما (σ)، و حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، در حذف انواع آلاینده‌ها به‌ویژه یون‌های فلزات سنگین از آب بسیار مؤثر عمل می‌کنند. گرافن اکساید، گرافن اکساید کاهش یافته (rGO) و نانولوله‌های کربنی از جمله مواد مبتنی بر گرافن هستند که از طریق پنج نوع برهم‌کنش شامل: (۱) برهم‌کنش‌های π - π (۲) پیوندهای هیدروژنی (۳) اثر آبگریزی (۴) برهم‌کنش‌های کووالانسی (۵) برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، قادر به جذب و حذف مؤثر فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی می‌باشند. این مواد به‌ویژه در جذب ترکیبات نیتروآروماتیک، نظیر نیتروبنزن و نیتروتولون که در ساخت مواد منفجره کاربرد دارند، عملکرد بسیار مطلوبی از خود نشان داده‌اند. در یکی از مطالعات، مشخص شد که ظرفیت جذب rGO نسبت به GO و گرافن بالاتر بوده و نانوصفحات rGO توانستند ۱۰ تا ۵۰ برابر بیشتر از نانولوله‌های کربنی ترکیباتی مانند نیتروبنزن و نیتروتولون را جذب کنند. این افزایش جذب به ساختار ویژه rGO نسبت داده می‌شود که شامل تعداد بیشتر محل‌های نقص و برهم‌کنش‌های پیچیده‌تری نظیر تعاملات π - π و الکترواستاتیکی است. در مجموع، این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در افزایش توانایی جذب آلاینده‌ها توسط نانوصفحات گرافنی ایفا می‌کنند [۸۵].

بر اساس نظریه پراکنده‌گای چاپمن^۱، که برای تحلیل رفتار یون‌ها در محلول و بررسی لایه‌های دوگانه الکتریکی در نزدیکی سطح مواد جاذب مانند گرافن اکساید به‌کار می‌رود، یون‌ها در ناحیه‌ای موسوم به "لایه دوگانه پراکنده"^۲ در مجاورت سطح ذرات قرار می‌گیرند. این لایه متشکل از یون‌های مثبت و منفی است که به‌واسطه نیروهای الکترواستاتیکی به سطح جذب می‌شوند. طبق این نظریه، میزان جذب یون‌ها به سطح، به ویژگی‌هایی همچون ظرفیت یونی و شعاع کریستالی آن‌ها وابسته است. به طور کلی؛ (۱) یون‌هایی با ظرفیت بار بیشتر (مانند Pb^{2+} و Cu^{2+}) تمایل بیشتری به جذب بر سطح دارند در مقایسه با یون‌هایی با ظرفیت پایین‌تر (مانند Na^+) این امر به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیکی قوی‌تر بین یون‌های پر بار و گروه‌های عاملی سطح است و منجر به گزینش‌پذیری در فرآیند جذب سطحی می‌شود. (۲) یون‌هایی با شعاع کریستالی بزرگ‌تر نیز معمولاً تمایل بیشتری به برهم‌کنش با سطوح جاذب یا سورفکتانت‌ها دارند. این ویژگی به‌ویژه در فرایند انتخاب‌پذیری یونی از اهمیت بالایی برخوردار است. بر اساس ایزوترم جذب لانگمیر، که رفتار جذب سطحی را مدل‌سازی می‌کند، ظرفیت جذب نهایی یون‌ها ($Q_{\max}$) به ترتیب زیر افزایش می‌یابد: $\text{Na}^+ < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$

این ترتیب نشان‌دهنده تمایل بیشتر یون‌های پر بار و شعاع بالاتر به جذب سطحی است. در نتیجه، مواد کربنی مبتنی بر گرافن مانند GO و نانولوله‌های کربنی (CNTs) با توجه به ویژگی‌های سطحی خاص خود، از جمله ساختار لایه دوگانه پراکنده و قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، قابلیت جذب انتخابی یون‌های فلزات سنگین را دارند و می‌توانند به‌طور مؤثر در حذف یون‌هایی با بار بیشتر و شعاع کریستالی بزرگ‌تر عمل کنند [۹۹].

با کشف نانولوله‌های کربنی و شناسایی ویژگی‌های برجسته آن‌ها در جذب آلاینده‌ها، فناوری تصفیه آب با پیشرفت قابل‌توجهی همراه بوده است. به‌دلیل شباهت‌های ساختاری و عملکردی میان CNTها و نانوذرات گرافنی، این نانوساختارها به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب‌های مؤثر در حذف یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. CNTها به‌واسطه دارا بودن تعداد زیادی سایت فعال سطحی، پتانسیل بالایی در فرآیندهای جذب از خود نشان می‌دهند. در این میان، نواحی مختلفی در ساختار آن‌ها به‌عنوان محل‌های بالقوه برای جذب یون‌ها شناسایی شده‌اند، از جمله سطح خارجی SWCNTs، نواحی بین‌لایه‌ای و محل‌های اتصال در MWCNTs، شیارهای لبه‌ای و فضای درونی استوانه‌ای SWCNTها. این تنوع در ساختار سطحی، ظرفیت جذب بالای CNTها را برای یون‌های فلزات سنگین به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۱۰۰].

۴-۱- تأثیر تعداد لایه‌های نانولوله‌های کربنی و گرافن بر جذب یون‌های فلزات سنگین

با افزایش تعداد لایه‌های نانولوله‌های کربنی یا گرافن، میزان جذب به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد. این کاهش عمدتاً به دلیل محدودیت‌های مکانیکی و فضایی است که منجر به کاهش تعداد سایت‌های فعال جذب در سطح ماده می‌شود. این پدیده می‌تواند به‌عنوان مبنایی برای جداسازی یون‌ها با تفاوت قابل‌توجه در شعاع یونی مورد استفاده قرار گیرد. در همین راستا، مطالعات متعددی به

1: Gouy-Chapman
2: Double Layer

بررسی تفاوت عملکرد SWCNT و MWCNT پرداخته‌اند. به عنوان مثال، آنجوم و همکاران نشان دادند که مساحت سطح ویژه SWCNT ها برابر با $861 \text{ m}^2/\text{g}$ است، درحالیکه این مقدار برای MWCNT ها $16/21 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شده است. همچنین، لو و همکاران، ظرفیت جذب یون نیکل را برای SWCNT ها و MWCNT ها به ترتیب برابر با $22/9 \text{ m}^2/\text{g}$ و $7/53 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش کرده‌اند. در مطالعه‌ای دیگر، لو و همکاران، حداکثر ظرفیت جذب یون روی (II) را با استفاده از مدل لانگمویر، در محدوده غلظت ۱۰ تا ۸۰ mg/L برای SWCNT و MWCNT به ترتیب برابر با $43/66 \text{ m}^2/\text{g}$ و $32/68 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش کرده‌اند [۱۰۱-۱۰۳].

مواد پایه گرافن، که از نظر ساختاری شباهت زیادی با نانولوله‌های کربنی دارند و در برخی روش‌های سنتز، از باز کردن ساختار نانولوله‌ها برای تولید آن‌ها استفاده می‌شود، نیز نشان داده‌اند که تعداد لایه‌ها نقش مؤثری در ظرفیت جذب یونی آن‌ها ایفا می‌کند. کاهش تعداد لایه‌های GO موجب افزایش مساحت سطح ویژه و به دنبال آن افزایش ظرفیت جذب یون‌ها به ازای واحد جرم می‌شود. نتایج جین و همکاران نشان داد که کاهش ضخامت لایه‌های GO به طور مستقیم با افزایش ظرفیت جذب یون‌های فلزی در ارتباط است. این یافته‌ها تأکید می‌کنند که کاهش تعداد لایه‌های گرافنی می‌تواند عملکرد جذبی آن‌ها را در حذف یون‌ها از محلول‌های آبی بهبود بخشد. استفاده از GO، به ویژه در فرم تک لایه، برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد توجه قرار گرفته و ساختار لایه‌ای باز و سطح ویژه بالای آن، نقش کلیدی در افزایش بازده جذب ایفا می‌کند [۱۰۴].

۴-۲- تأثیر اصلاح یا عامل دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی و گرافن در جذب یون‌های فلزات سنگین

اگرچه MWCNT از نظر مساحت سطح در مقایسه با انواع اصلاح نشده دارای مقدار قابل توجهی هستند، اما پتانسیل جذب آن‌ها نسبت به نانولوله‌های کربنی عامل دار یا اصلاح شده پایین‌تر است. این موضوع عمدتاً به عواملی مانند پراکندگی ضعیف در محیط‌های آبی، ماهیت هیدروفوبیک سطح و فقدان گروه‌های عاملی فعال بازمی‌گردد. به منظور بهبود عملکرد جذبی CNT ها، اصلاحات شیمیایی، به ویژه اصلاحات کووالانسی، ضروری تلقی می‌شود. این اصلاحات می‌توانند منجر به افزایش تعداد سایت‌های فعال جذب، بهبود پایداری در حلال‌های قطبی و ارتقای تعامل با یون‌های فلزی شوند. اثرگذاری این تغییرات شیمیایی به عواملی نظیر دما، pH محیط، قدرت پیوندهای یونی، غلظت یون‌های فلزی موجود و نسبت CNT های اصلاح شده بستگی دارد [۱۰۵].

از آنجا که بار سطحی یون‌های مختلف در محلول متفاوت است، یکی از روش‌های مؤثر برای جداسازی یون‌ها، تغییر شدت بار ناحیه آبدوست کلکتور است. این فرایند که به عنوان عامل‌دارسازی شناخته می‌شود، با تأثیر بر شدت و سینتیک جذب، امکان جداسازی مؤثر یون‌ها را فراهم می‌سازد. ساختار مولکولی کلکتورها معمولاً از سه بخش شامل ناحیه قطبی، ناحیه غیرقطبی و بخش پیوند دهنده تشکیل شده است. به منظور بهره‌برداری از مواد جدید به عنوان کلکتور، ضروری است که ویژگی‌های آن‌ها با اجزای یاد شده سازگاری داشته باشد؛ یا اینکه از ترکیبی از مواد آبدوست و آبگریز به همراه یک ماده واسطه برای ایجاد اتصال بین آن‌ها استفاده شود. عامل‌دارسازی تاکنون به طور موفقیت‌آمیزی برای حذف انواع متعددی از یون‌های فلزات سنگین از محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱].

برای افزایش ظرفیت جذب یون‌ها از محلول‌های آبی، سطح CNT می‌تواند از طریق اصلاحات شیمیایی، مانند اکسیداسیون گروه‌های عاملی نظیر هیدروکسیل (OH-) و کربوکسیل (COOH-)، یا از طریق روش‌های فیزیکی اصلاح گردد. این اصلاحات موجب ارتقاء عملکرد جذبی نانولوله‌ها می‌شود، به طوری که CNT های اصلاح شده قادرند یون‌های فلزات سنگین را با کارایی بالاتری جذب کرده و حتی پس از چندین چرخه استفاده، بدون نیاز به شست‌وشوی مکرر، کارایی خود را حفظ کنند. یکی از روش‌های نوین در این زمینه، بهره‌گیری از CNT های مغناطیسی به عنوان جاذب است. این نانوساختارها به دلیل سهولت در تولید، ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین، پتانسیل بالایی در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی دارند. به عنوان نمونه، CNT های مغناطیسی عامل دار شده با اسید سیتریک توانسته‌اند عملکرد مؤثری در حذف کادمیوم از پساب‌های صنعتی نشان دهند؛ با این حال، اصلاحات شیمیایی بیشتر می‌تواند به بهبود کارایی آن‌ها کمک کند [۱۰۶].

در مطالعه‌ای توسط سینک و همکاران، با عامل‌دار کردن SWCNTs، افزایش قابل توجهی در سطح ویژه و در نتیجه ظرفیت جذب این نانوساختارها مشاهده شد، که بر اساس نتایج آن‌ها، سطح ویژه SWCNT های خام برابر با $861 \text{ m}^2/\text{g}$ و برای SWCNT های عامل دار شده برابر با $1587 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد [۱۰۷]. علاوه بر نانولوله‌ها، مطالعات متعددی نشان داده‌اند که ساختار گرافن اکساید نیز با تغییر تعداد لایه‌های به کار رفته می‌تواند ظرفیت جذب متفاوتی ارائه دهد. با افزایش تعداد

لایه‌ها، تعداد سایت‌های فعال سطحی نیز تغییر یافته و میزان جذب نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. بر این اساس، گرافن به دو دسته کلی تقسیم می‌شود: گرافن تک‌لایه و گرافن چندلایه. گرافن اکساید تولید شده می‌تواند به صورت حرارتی یا شیمیایی احیا گردد تا rGO حاصل شود؛ که برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه گرافن نسبت به CNT، از مزایای بیشتری برای جذب برخوردار است، اما اصلاح سطح آن برای ایجاد ترکیب‌های عملکردی با گروه‌های عاملی متنوع، نانوذرات فلزی یا پلیمرها، همواره چالش‌برانگیز بوده است. افزون بر این، جاذب‌های گرافنی معمولی با محدودیت‌هایی مانند تمایل به تجمع ناشی از برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و نیروهای واندروالسی دارند [۱۰۸].

یکی از راهکارهای بهبود عملکرد جذبی، افزایش تعداد و تنوع سایت‌های فعال جذب است که می‌تواند انتقال جرم را تسهیل کرده و در نتیجه بازدهی حذف را به شکل محسوسی افزایش دهد. به منظور بهبود ساختارهای GO و rGO با استفاده از ترکیباتی نظیر فلزات واسطه‌ای (مانند تیتانیوم، نیکل و آهن)، مواد آلی (مانند کیتوزان)، ترکیبات غیرآلی (مانند سیلیکا و مونوموریلونیت) و پلیمرها (مانند پلی ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات و β -سیکلودکسترین) انجام شده است. به عنوان مثال؛ GO اصلاح شده با نیکل عملکرد جذبی بالایی از خود نشان داده است و در چهار چرخه جذب متوالی، ظرفیت بازیابی بالایی را حفظ کرده که حداکثر ظرفیت جذب آن برابر با ۷۲۵ mg/g گزارش شده است. همچنین، نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی لایه‌ای-کربنی اخیراً به دلیل عملکرد بهبودیافته نسبت به کربن‌های معمولی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. در مطالعه‌ای دیگر توسط زو و همکاران، جاذبی متشکل از مونوموریلونیت/کربن با حداکثر ظرفیت جذب ۲۴۷/۸۵ mg/g برای حذف یون سرب سنتز شد که نشان داد افزایش قابل توجه عملکرد جذبی این ترکیب است [۱۰۹، ۱۱۰].

علاوه بر این، نانوساختارهای ترکیبی شامل گرافن نقطه کوانتومی نیتروژن-دوپ شده و کیتوزان (CCS/NGQD) اصلاح شده به همراه مونوموریلونیت rGO، بازیابی بالایی را در چرخه جذب واجذب نشان داده‌اند؛ به‌طوری‌که ظرفیت جذب آن‌ها تا چرخه سوم ۸۶ درصد و در چرخه چهارم، ۸۳/۸ درصد حفظ شد. دیگر روش عاملدار کردن نیز شامل گرافن عامل‌دار شده با سیلیکا بود که ظرفیت جذب قابل توجهی برای کادمیوم نشان داده‌اند؛ به‌طوری‌که مقادیر ۲۶۲/۷۹ mg/g و ۴۳/۴۵ mg/g به‌ترتیب برای دو نوع مختلف گزارش شده است [۱۱۱، ۱۱۲]. در نهایت، اصلاح سطح گرافن با استفاده از پلیمرها، از جمله β -سیکلودکسترین، جاذب‌هایی مؤثر برای حذف فلزات سنگین ارائه داده است. ظرفیت جذب β -سیکلودکسترین GO، برابر با ۱۹۶ mg/g است که نشان‌دهنده پتانسیل بالای این ترکیب است [۱۱۳]. در زمینه بررسی تأثیر اکسیداسیون سطحی بر رفتار جذب یون‌های فلزی، مطالعات نشان داد که افزایش میزان اکسیدشدگی سطحی در CNTها و گرافن، موجب افزایش جذب یون‌ها می‌شود. در پژوهشی که توسط کارر و همکاران انجام شد، مشخص گردید که گرافن و GO دارای رفتارهای متفاوتی در جذب یون‌ها و آب هستند که این امر، ناشی از تفاوت در ساختار و ترکیب شیمیایی سطح آن‌هاست. نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش محتوای اکسیژن در سطح گرافن اکساید، جذب الکترواستاتیکی را تقویت کرده و فرآیند هیدراتاسیون یون‌ها را بهبود می‌بخشد. این ویژگی‌ها بسته به شرایط سطحی و تعداد لایه‌های GO قابل تنظیم هستند [۱۱۴].

۴-۳- تأثیر فاصله لایه‌های نانولوله‌های کربنی و گرافن چند لایه بر جدایش انتخابی یون‌های فلزات سنگین

در ساختار نانولوله‌های کربنی و گرافن اکسید چندلایه، افزایش تعداد لایه‌ها منجر به کاهش فاصله میان‌لایه‌ای می‌شود. این کاهش فاصله، تأثیر مستقیمی بر نفوذپذیری یون‌ها به نواحی داخلی جاذب دارد که می‌تواند منجر به ایجاد رفتار جذب انتخابی شود. در چنین شرایطی، یون‌هایی با شعاع اتمی کوچک‌تر، نسبت به یون‌هایی با شعاع اتمی بزرگ‌تر، با سهولت بیشتری به لایه‌های داخلی نفوذ کرده و در نتیجه با راندمان بالاتری جذب می‌شوند [۱۱۵]. در مطالعه‌ای توسط ابراهام و همکاران، نشان داده شد که فاصله بین لایه‌های GO قابلیت تنظیم دارد و این ویژگی امکان جداسازی انتخابی یون‌ها را فراهم می‌سازد. نتایج آن‌ها حاکی از آن بود که با افزایش تعداد لایه‌ها و در نتیجه کاهش فاصله میان‌لایه‌ای، جذب یون‌های کوچک‌تر مانند Na^+ و K^+ بهینه شده، در حالیکه نفوذ یون‌های با شعاع بزرگ‌تر مانند Mg^{2+} به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۱۶]. همچنین، مطالعه‌ای دیگر توسط چن و همکاران تأیید کرد که با کنترل دقیق فاصله میان‌لایه‌ای در ساختار GO می‌توان جذب یا دفع یون‌های خاص را مدیریت کرد. آن‌ها دریافتند که کاهش فاصله میان‌لایه‌ای موجب دفع مؤثرتر یون‌های چندظرفیتی نظیر Ca^{2+} می‌شود، در حالی‌که یون‌های تک‌ظرفیتی مانند Na^+ همچنان

به خوبی جذب می شوند. این نتایج درک بهتری از مکانیزم های جذب ارائه می دهند، بلکه در طراحی جاذب ها و فیلترهای جداسازی پیشرفته برای تصفیه آب و جداسازی انتخابی یون ها نیز کاربرد دارند [۱۱۷].

۴- استفاده از کامپوزیت گرافن و مواد فوتوکاتالیستی برای حذف یون های فلزات سنگین

مواد فوتوکاتالیست با جذب نور فرابنفش (UV) موجب تحریک الکترون ها در سطح خود می شوند و این تحریک الکترونی تابعی از شدت، طول موج و میزان نور تابشی است. بهره گیری از این ویژگی، به ویژه زمانی که این مواد در ساختارهای قطبی به همراه یک بایندر به موادی نظیر گرافن متصل شوند، امکان طراحی سامانه هایی با انتخاب پذیری کنترل پذیر را فراهم می سازد؛ امری که می تواند منجر به توسعه کلکتورهای شیمیایی با عملکردی ارتقاء یافته شود. از سوی دیگر، مواد فوق آبدوست^۱ تمایل بیشتری به جذب مولکول های آب دارند. به عنوان مثال، زمانی که یک لایه نازک از دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) در فاز آناز، تحت تابش نور UV قرار گیرد، زاویه تماس سطحی آن با آب به کمتر از ۱۰ درجه کاهش می یابد. علاوه بر TiO₂، اکسیدها و سولفیدهای فلزی دیگری نیز وجود دارند که دارای خاصیت فوق آبدوستی هستند؛ از جمله می توان به WO₃، CuO، ZnO، SnO₂، CdS و پلی اکسی متالات ها اشاره کرد. در این ترکیبات، خاصیت تولید زوج های الکترون-حفره در اثر تابش نور، اساس عملکرد آن ها است. تفاوت در گاف انرژی این نیمه هادی ها منجر به تفاوت در میزان آبدوستی و ویژگی های فوتوکاتالیستی آن ها می شود. در میان این مواد، TiO₂ دارای بالاترین میزان آبدوستی و پس از آن WO₃ از بازده فوتوکاتالیستی بالاتری برخوردار است [۱۱۸-۱۲۰].

در یک واکنش فوتوکاتالیستی ساده، الکترون موجود در یک ماده نیمه رسانا، بسته به ساختار الکترونی آن، می تواند از باند پر الکترون (VB) به باند خالی از الکترون (CB) منتقل شود، مشروط بر اینکه تابشی با طول موج مناسب به آن اعمال گردد. اختلاف انرژی بین این دو باند که به گاف انرژی (E_g) معروف است، حداقل انرژی لازم برای ایجاد یک جفت الکترون-حفره و شروع هدایت الکتریکی در نیمه هادی ها را مشخص می کند. زمانی که فوتونی با انرژی hν بیشتر از گاف انرژی به نیمه رسانا تابیده شود، طبق واکنش شماره ۱، یک الکترون (e⁻) از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل شده و در نتیجه یک حفره (h⁺) در باند ظرفیت باقی می ماند. برخلاف فلزات که در آن ها این جفت الکترون-حفره به سرعت باز ترکیب می شود، در نیمه هادی ها این زوج برانگیخته شده به سطح ذرات فوتوکاتالیست منتقل می شود، در آن جا به دام افتاده و وارد واکنش های شیمیایی با گونه های دهنده (D) یا گیرنده (A) الکترون می شود (مطابق واکنش شماره ۲). در این فرآیند، حفره ها قادر به اکسید کردن مولکول های دهنده الکترون هستند، در حالیکه الکترون های منتقل شده به باند هدایت می توانند موجب کاهش مولکول های گیرنده الکترون شوند [۱۲۱].



یکی از ویژگی های اکسیدهای نیمه رسانا، توانایی بالای حفره های ایجاد شده در آن ها برای انجام واکنش های اکسیداسیون است. این حفره ها دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بالایی هستند و می توانند در واکنش های اکسیداسیون تک الکترونی شرکت کنند. به عنوان نمونه، یک حفره می تواند با مولکول آب وارد واکنش شده و یک رادیکال هیدروکسیل بسیار فعال تولید کند (مطابق واکنش ۳). از سوی دیگر اکسیژن به عنوان پذیرنده الکترون و تولید یون سوپر اکسید (مطابق واکنش ۴) عمل می کند [۱۲۱].



جاذب های مبتنی بر نانو مواد نقش قابل توجهی در حذف یون های فلزات سنگین از پساب های صنعتی و محیطی دارند. در این زمینه، بسیاری از اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو، از جمله نانوالومینا، نانو اکسید سریم، نانو اکسید آهن، نانو اکسید منیزیم، نانو اکسید منگنز و نانو اکسید تیتانیوم، به عنوان جاذب های مؤثر و امیدبخش برای حذف یون های فلزات سنگین از محلول های آبی شناسایی شده اند. در میان این مواد، دی اکسید تیتانیوم به واسطه خاصیت فوتوکاتالیستی بالای خود بسیار مورد توجه قرار گرفته است؛

1 Superhydrophilic

2 Valence Band

3 Conduction Band

4 Energy Gap

با این حال، به دلیل گاف انرژی نسبتاً بالا، استفاده از آن به عنوان جاذب، نیازمند عامل دار یا کامپوزیت شدن است تا مقدار گپ انرژی آن کاهش یابد؛ در پژوهش‌های مختلف، این اصلاحات با استفاده از مواد گوناگون انجام گرفته است و نتایج حاصل از فرآیند دوپ شدن در جدول ۴ ارائه شده است [۱۲۳، ۱۲۲].

جدول ۴: تغییرات مقدار باند گپ تیتانیا دوپ شده با مواد مختلف [۱۲۳]

Table 4: Changes in the band gap of titania doped with different materials

ماده	مقدار گپ انرژی (eV)
TiO ₂	۳/۰۹
TiO ₂ /Clinoptilolite	۲/۸۸
BiOCl/TiO ₂ /Clinoptilolite	۲/۵۶
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	۲/۵۹
Ag ₃ PO ₄ /TiO ₂	۲/۰۵

نانوذرات معدنی معمولاً به طور مستقیم به عنوان کلکتور استفاده نمی‌شوند، زیرا دارای برهم‌کنش ضعیفی با سطح کانی‌ها هستند و در نتیجه، آب‌گریزی کافی را برای ذرات معدنی فراهم نمی‌کنند. مطالعات مختلف نیز این موضوع را تأیید کرده‌اند و نشان داده‌اند که در این شرایط، جذب نانوذرات سیلیکا (SNPs) بسیار ناچیز است. در مطالعه‌ای که با هدف ارتقای بازیابی کانسنگ‌های اکسیدی-سولفیدی مس انجام شد، استفاده از نانوذرات به دلیل عملکرد مناسب، مطلوب‌تر شناخته شد. در این راستا، نانوذرات اکسید روی با بهره‌گیری از کلکتور SDS سنتز و اصلاح سطحی شدند. بررسی‌ها نشان داد که استفاده از نانوذرات ZnO منجر به افزایش بازیابی از ۲۷/۳۷ درصد به ۳۸ درصد شد. همچنین، تغییرات pH تأثیر قابل‌توجهی بر میزان بازیابی دارد؛ این مسئله به دلیل تغییر بار سطحی نانوذرات در اثر تغییر pH و تأثیر کلکتور SDS می‌باشد. علاوه بر این، افزایش غلظت نانوذرات اصلاح‌شده از ۲/۲۵ ml به ۷/۵ ml، بازیابی را از ۷۷ درصد به ۸۸ درصد افزایش داد [۸۱، ۱۲۴]. در مقایسه با سایر نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیستی نظیر اکسید روی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ظرفیت جذب بسیار بالاتری برای یون‌های سرب از خود نشان می‌دهند، به‌طوری‌که این مقدار برای TiO₂ برابر با ۴۰۱/۷ mg/g و برای ZnO، ۶/۷ mg/g گزارش شده است. ترکیب گرافن اکساید-دی اکسید تیتانیوم (GO-TiO₂) نیز به عنوان جاذبی مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم و روی عملکرد بسیار بهتری نسبت به استفاده تکی از هر یک از اجزا داشته و ظرفیت جذب قابل‌توجهی را نشان داده است؛ بطوریکه پس از ۱۲ ساعت تماس، مقادیر جذب به ترتیب برابر با ۶۵/۶ mg/g، ۷۲/۸ mg/g و ۸۸/۹ mg/g می‌باشد [۱۲۰، ۱۲۵]. در یک مطالعه دیگر، از فوتوکاتالیست مرکب جدیدی (G/TiO₂GO/TiO₂) با استفاده از روش هیدروترمال برای تخریب آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات TiO₂ به‌طور یکنواخت روی GO توزیع شده و نانوکامپوزیت‌های (G/TiO₂) و (GO/TiO₂) سنتز شده، دارای سطح ویژه بالا، اندازه منافذ کوچک و نرخ کمپلکس شدن جفت الکترون-حفره پایین می‌باشند. در مقایسه با GO و TiO₂، تحت تابش نور شبیه‌سازی‌شده، راندمان تخریب نوری در نمونه با استفاده از ترکیب جدید از ۱۸ درصد به ۹۷/۰۳ درصد در ۱۰۰ دقیقه رسید. همچنین، دامنه پاسخ نوری (TiO₂GO/G/TiO₂) گسترش یافت (از ۲۰۰-۳۸۰ نانومتر به ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر). این مطالعه همچنین به توسعه یک سیستم فوتوالکتریکی بالقوه برای تصفیه پساب واقعی فرآوری مواد معدنی اشاره دارد که منجر به حذف ۹۷ درصدی گزینتات باقی‌مانده در پساب‌های معدنی شده است [۱۲۶]. نانوکامپوزیت‌های دی اکسید تیتانیوم TiO₂-rGO نیز برای جذب کادمیوم مورد استفاده قرار گرفتند، که از مزایای ذرات TiO₂ بهره می‌برند. این مزایا به‌واسطه ساختار موجی و چین‌خورده GO و همچنین وجود گروه‌های حاوی اکسیژن در سطح نانوکامپوزیت‌ها، به‌طور مؤثری به یکدیگر متصل می‌شوند. این ویژگی‌ها موجب افزایش عملکرد الکتروشیمیایی و جذب یون‌های فلزی می‌شوند [۱۲۷]. در مطالعه‌ای دیگر، از پلیمر پلی (۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) برای اصلاح گرافن استفاده شد که منجر به حذف ۷۹ درصدی کادمیوم گردید که ظرفیت بازیابی و استفاده مجدد تا پنج چرخه مشخص شد [۱۲۸].

نانوجاذب‌های کربنی، CNT، به دلیل داشتن سطح وسیع و خواص قابل تنظیم، ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های فلزات سنگین در فرآیند تصفیه پساب از خود نشان می‌دهند. اصلاح شیمیایی این نانو لوله‌ها می‌تواند جذب را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود

بخشد، اما در عین حال چالش‌هایی نظیر تجمع و پراکندگی نانولوله‌ها همچنان وجود دارد. به‌طور کلی، CNT‌های عملکردی به‌عنوان گزینه‌ای مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها شناخته می‌شوند، با این حال، بهینه‌سازی بیشتر آن‌ها برای کاربردهای عملی ضروری به نظر می‌رسد. علاوه بر این، گرافن و مشتقات آن نیز به‌عنوان جاذب‌های قوی در فرآیند فلوتاسیون یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها معرفی شده‌اند [۱۲۹]. این نانوذرات به‌ویژه در فرآیند فلوتاسیون به‌عنوان کلکتور، بازداشت‌کننده، تثبیت‌کننده کف و اصلاح‌کننده سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند و استفاده از آن‌ها در این زمینه همچنان یک حوزه نو و در حال گسترش است.

۵- استفاده از گرافن اکساید در فلوتاسیون یونی برای حذف یون‌های فلزات سنگین

در دهه‌های اخیر، توجه ویژه‌ای به روش‌های نوین تصفیه پساب‌های صنعتی، با استفاده از روش فلوتاسیون یونی شده است. در این راستا، نانوذرات GO و GO عاملدار شده، به‌عنوان کلکتورهای جدیدی با قابلیت جذب بیشتر و حذف یون‌های فلزی نظیر مس، سرب، نیکل، روی، منگنز و کادمیوم از پساب‌ها معرفی شده است. استفاده از GO به‌عنوان کلکتور در فرآیند فلوتاسیون یونی، عملکرد بالایی در حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها نشان داده است. یکی از چالش‌های کلیدی در استفاده از این نانوکلکتورها، نحوه استفاده مجدد از آن‌ها در چرخه‌های متوالی فرآیند تصفیه است. با این حال، مطالعات نشان داده‌اند که GO و GO عاملدار شده پس از چندین مرحله استفاده، همچنان توانایی بالایی در جذب و حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب را دارند.

پنگ و همکاران در سال ۲۰۱۸، از GO به‌عنوان کلکتور برای حذف یون سرب از پساب سنتزی استفاده کردند. نتایج نشان داد که در pH‌های ۰ تا ۲، جذب سرب پایین است، اما با افزایش pH به ۸، حداکثر جذب رخ می‌دهد. در pH‌های بالاتر از ۸، جذب کاهش می‌یابد زیرا یون‌های $Pb(OH)_3^-$ به دلیل بار منفی، از سطح GO دفع می‌شوند. همچنین، با افزایش غلظت GO، میزان حذف یون سرب افزایش یافت، اما در غلظت‌های بالاتر از ۶۰ mg/L به حالت اشباع رسید و با افزایش بیشتر غلظت GO، تأثیری بر میزان حذف مشاهده نشد. پارامتر دیگر مورد بررسی زمان تماس بود که در ۳۰ دقیقه اول، مقدار حذف سرب از محلول، سریع بود [۱۳۰].

حسینیان و همکاران از گرافن اکساید عاملدار شده به‌عنوان نانوکلکتور جدید در فلوتاسیون یونی نیکل استفاده کردند. آن‌ها GO را با ۶۰۲-دی‌آمینوپیریدین عامل‌دار کردند که موجب افزایش گروه‌های نیتروژنی و تغییر در مورفولوژی GO شده و ماده AFGO با قابلیت بالای تشکیل پیوند با یون‌های فلزی ایجاد گردید. سپس تأثیر پارامترهای مختلف بر فلوتاسیون یون نیکل بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت کلکتور AFGO باعث بهبود حذف یون نیکل می‌شود، این بهبود به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال جذب در AFGO است که قادر به تشکیل کمپلکس با یون‌های نیکل می‌باشند. AFGO دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند COOH و OH و نیتروژن دار مانند NH_2 است که از طریق پیوندهای دوقطبی و هیدروژنی با یون‌های نیکل تعامل می‌کنند. در pH=۹، نیکل کمپلکس‌های مستحکمی تشکیل داده است. در شرایط بهینه: pH=۹، دور موتور: ۸۰۰ rpm، غلظت AFGO: ۰/۱ g/L و غلظت SDS: ۰/۰۵ g/L که تقریباً ۱۰۰٪ یون نیکل از پساب سنتزی حذف شد [۱۴].

چانگ و همکاران در تحقیقات خود، به بررسی کاربرد نانوذرات کلکتور GO در فرآیند فلوتاسیون یونی برای حذف یون مس (II) پرداختند. آنها با استفاده از طیف سنجی FTIR نشان دادند که با افزایش درجه اکسیداسیون GO، تعداد گروه‌های اکسیژنی سطح GO بیشتر می‌شود و اندازه ذرات با افزایش درجه اکسیداسیون کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که با افزایش pH و استفاده از CTAB، فرآیند حذف یون مس (II) افزایش می‌یابد. نتایج جذب یون‌ها بر سطح نانوذرات GO نشان داد که افزایش pH به دلیل کاهش رقابت یون‌های H^+ با مس (II) برای اتصال به سایت‌های اکسیژنی و تقویت اتصال الکترواستاتیکی به علت منفی‌تر شدن پتانسیل زتا، باعث افزایش جذب مس (II) می‌شود. در pH=۶، بیشترین جذب برای تمامی نمونه‌ها مشاهده شد و نمونه‌های با درجه اکسیداسیون بالاتر (GO3 و GO4) عملکرد بهتری داشتند. در بررسی پارامترهای موثر بر فلوتاسیون یونی، مشخص شد که CTAB با افزایش هیدروفوبیسیته سطوح GO-Cu(II)، فرآیند حذف را تسهیل می‌کند. غلظت بهینه CTAB برای GO1 تا GO4 به ترتیب ۱۵، ۲۰، ۱۰ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. همچنین نمونه‌های با درجه اکسیداسیون بالاتر (GO3 و GO4) به دلیل هیدروفوبیسیته بالاتر و مورفولوژی زبرتر، کارایی بیشتری در حذف مس (II) داشتند. در نهایت، نتیجه گرفتند که درجه اکسیداسیون GO تأثیر قابل توجهی بر حذف یون‌های مس در فرآیند فلوتاسیون یونی دارد و می‌توان با تنظیم درجه اکسیداسیون GO، میزان حذف مس از پساب را افزایش داد [۱۳۱].

در سال ۲۰۲۱، چانگ و همکاران سطح GO را با گروه آمیدوکسیم (AMID@GO) عامل‌دار کردند. این فرآیند با استفاده از ۱،۳-دی‌آمینو-۱،۲،۳-تری‌اکسیمیدوپروپان به‌عنوان عامل کی‌لیت‌کننده انجام شد. محصول نهایی به‌عنوان نانوکلتوری کارآمد برای افزایش کارایی جذب و بازیابی انتخابی یون‌های مس (II) از پساب مورد استفاده قرار گرفت. اثر عواملی همچون pH محلول، زمان تماس، غلظت AMID@GO و کلکتور هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (HTAB) و همچنین نرخ هوادهی بر میزان بازیابی یون‌های مس (II) و کدورت باقی‌مانده در محلول مورد ارزیابی قرار گرفت. یون‌های مس (II) در محدوده pH بین ۳ تا ۶ به‌طور مؤثر بر سطح AMID@GO جذب شدند. در pH‌های پایین، به دلیل رقابت یون‌های H^+ برای اشغال سایت‌های فعال سطحی، ظرفیت جذب یون‌های مس کاهش یافت. با افزایش pH، بسیاری از گروه‌های عاملی سطحی دی‌پروتونه شده و در نتیجه تعداد سایت‌های در دسترس برای جذب یون‌های مس (II) افزایش می‌یابد، که موجب بهبود کارایی جذب می‌شود. علاوه بر این، سینتیک جذب نشان داد که میزان جذب در ۲۰ دقیقه ابتدایی به‌سرعت افزایش می‌یابد و پس از حدود ۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. نتایج نشان داد که عامل‌دار شدن گرافن اکسید با گروه‌های آمیدوکسیم موجب افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به GO، در جذب یون‌های مس (II) شد. در حضور چندین یون فلزی رقابتی، AMID@GO توانست یون‌های مس (II) را به‌طور مؤثر از سایر فلزات جدا کند. نتایج تجربی نشان داد که هم ظرفیت جذب و هم گزینش‌پذیری AMID@GO برای مس (II) در مقایسه با GO افزایش قابل توجهی یافته است، به‌طوری‌که حدود ۹۹/۲۶ درصد از یون‌های مس با ضرایب انتخاب به ترتیب ۱۶۱/۵۴، ۴۳۰/۷۳، ۳۶۵/۵ و ۶۳۰/۲۱ در برابر یون‌های Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} و Cd^{2+} بازیابی شدند. همچنین، بازیابی نسبی مس (II) پس از پنج چرخه متوالی فلوتاسیون-واجذب، بیش از ۹۰/۴۵ درصد حفظ شد، که حاکی از پایداری و قابلیت استفاده مجدد بالای AMID@GO به‌عنوان نانوکلتور در فرآیند فلوتاسیون یونی است [۱۳۲].

در مطالعه‌ای دیگر، چانگ و همکاران با عامل‌دار کردن GO با اسید ایمینودی استیک (IDA@GO)، نانوکلتوری جدید برای حذف انتخابی یون‌های سرب از محلول‌های الکترولیتی ضایعاتی با اسیدیته بالا، از طریق فرایند فلوتاسیون یونی طراحی کردند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش pH از ۰/۵۸ به ۲/۵، ظرفیت جذب یون‌های سرب توسط IDA@GO و GO به ترتیب از ۹/۳۰ و ۶/۸۰ به ۱۳۱/۵۰ و ۱۰۸/۷۰ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. این افزایش، به کاهش رقابت بین یون‌های H^+ و $Pb(II)$ برای اشغال مکان‌های فعال جذب در pH‌های بالاتر نسبت داده شد. در مقایسه با GO، نانوکلتور IDA@GO ظرفیت جذب بالاتری از خود نشان دادند که موجب بهبود عملکرد بازیابی یون‌های سرب گردید. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که فرآیند جذب در هر دو گرافن اکساید، طی ۲۰ دقیقه نخست به سرعت انجام شد و سپس به تعادل رسید، به‌طوری‌که زمان رسیدن به تعادل برای IDA@GO حدود ۴۰ دقیقه و برای GO حدود ۶۰ دقیقه بود. ظرفیت جذب نهایی سرب برای IDA@GO و GO به ترتیب ۹۱/۲۱ و ۶۱/۸۹ میلی‌گرم بر گرم اندازه‌گیری شد که کارایی بالاتر IDA@GO را تایید می‌کند [۱۳۳].

حسینیان و همکاران، یک نانوکلتور مبتنی بر گرافن اکسید عامل‌دار شده (FGO) با استفاده از ۲،۶-دی‌آمین پیریدین سنتز کردند و به منظور حذف یون‌های فلزات سنگین شامل سرب، مس، نیکل، کادمیوم و روی از پساب مورد استفاده قرار دادند. این تحقیق اثر پارامترهای مختلف عملیاتی مانند pH، نوع و غلظت کلکتور و کف‌ساز، نوع گاز و انرژی ورودی بر کارایی فلوتاسیون یونی بررسی کردند. در این راستا از SDS به عنوان کمک‌کلکتور و عامل کف‌ساز همراه با FGO استفاده شد. شرایط بهینه برای حذف یون‌های فلزات سنگین شامل pH=۹، غلظت FGO: ۰/۱ g/L، غلظت SDS: ۰/۰۳ g/L، استفاده از گاز اکسیژن با دبی ۱ L/min و انرژی ورودی ۳ وات بر کیلوگرم تعیین شد. در این حالت، درصد حذف برای یون‌های سرب، مس، نیکل، کادمیوم و روی از پساب به ترتیب ۹۷/۰۷ درصد، ۹۹/۰۲ درصد، ۹۸/۳۸ درصد، ۹۵/۲ درصد و ۹۸/۹۴ درصد و بازیابی آب ۸ درصد بدست آمد [۱۳۴].

ثبوتی و همکاران از نانوکلتور GO به همراه کمک کلکتور SDS برای حذف یون‌های روی از محلول‌های آبی استفاده کردند. تایید نشان داد که کارایی حذف یون روی به شدت به pH وابسته است. در شرایط بهینه، غلظت GO برابر با ۴۰ mg/L، pH=۸/۵، غلظت SDS برابر با ۳۷/۵ mg/L، نرخ دبی هوا برابر با ۲ L/min و سرعت همزنی ۸۰۰ دور در دقیقه مشخص شد. تحت این شرایط، درصد حذف یون روی حدود ۹۰ درصد و بازیابی آب ۳۶ درصد گزارش شد. این یافته‌ها نشان‌دهنده کارایی بالایی به عنوان نانوکلتور در فرآیند فلوتاسیون یونی برای حذف یون روی از محلول‌های آبی دارد [۱۳۵].

در تحقیقی دیگر، ثبوتی و همکاران، به بررسی حذف یون منگنز از پساب سنتزی با استفاده از GO و SDS از طریق فرآیند فلوتاسیون یونی پرداختند. در شرایط بهینه، pH=۱۰، غلظت GO : ۲۵ ppm، غلظت SDS : ۴۳ ppm، سرعت همزنی: ۸۰۰ دور در دقیقه و نرخ دبی هوا برابر با ۲ L/min بود که مقدار حذف یون منگنز از پساب ۸۲/۶ درصد و بازیابی آب ۴۵ درصد بدست آمد [۱۳۶].

ساداتی پور و حسینیان، به بررسی حذف یون کروم سه ظرفیتی از محلول‌های آبی از طریق فرآیند فلوتاسیون یونی با استفاده از نانوکلیکتور GO و SDS به عنوان کمک کلکتور و عامل کف‌ساز پرداختند. پارامتر pH در بازه ۲ تا ۹ بر فرآیند حذف یون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که pH پارامتر کلیدی بر مکانیزم غالب فلوتاسیون یونی است. در pH های ۲ تا ۳/۷، مکانیسم فلوتاسیون عمدتاً از نوع کف بود، در حالیکه در pH های نزدیک به ۹، فلوتاسیون از نوع رسوبی مشاهده شد. حداکثر حذف یون در pH=۶/۳، بدست آمد که در آن، مکانیسم فلوتاسیون یونی غالب بود. در شرایط بهینه؛ pH=۶/۳، غلظت GO : ۰/۱ g/L، غلظت SDS : ۰/۰۵ g/L بود که ۸۶/۰۷ درصد یون کروم از محلول حذف شد و بازیابی آب حدود ۲۱/۲۹ درصد بود [۱۳۷].

در پژوهشی که توسط کاظمی و همکاران انجام شد، به بررسی حذف همزمان یون‌های روی و منگنز از پساب با استفاده از نانوکلیکتور GO و کمک‌کلکتور SDS پرداختند. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای حذف یون‌ها شامل pH=۹/۵، غلظت GO : ۳۰ mg/L، غلظت SDS : ۵۰ mg/L، سرعت همزنی: ۸۰۰ دور در دقیقه و نرخ دبی هوا برابر با ۲ L/min بود. در این حالت، مقدار حذف یون‌های روی و منگنز به ترتیب ۹۱/۳، ۹۰/۱۴ درصد بود که مقدار بازیابی آب ۱۳/۸۸ درصد بدست آمد [۱۳۸].

در جدول شماره ۵، خلاصه‌ای از نتایج به‌دست‌آمده از مطالعات مختلف پیرامون استفاده از نانوکلیکتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده برای حذف یون‌های فلزات سنگین از روش فلوتاسیون یونی ارائه شده است.

جدول ۵: خلاصه‌ای از مطالعات فلوتاسیون یونی با استفاده از نانوکلیکتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده

Table 5: A summary of ion flotation studies using graphene oxide and functionalized graphene oxide nanocollectors

یون	کلکتور	pH	درصد حذف یون (%)	منبع
سرب	GO	۸	۹۹	[۱۳۰]
نیکل	SDS+AFGO	۹	۱۰۰	[۱۴]
مس	CTAB+GO	۶	۹۹	[۱۳۱]
مس	CTAB+AMID@GO	۶	۹۹	[۱۳۲]
سرب	HTAB + IDA@GO	۲	۹۵	[۱۳۳]
یون‌های فلزات سنگین	SDS +FGO	۹	۹۹-۹۵	[۱۳۴]
روی	SDS+GO	۸/۵	۹۰	[۱۳۵]
منگنز	SDS+ GO	۱۰	۸۲	[۱۳۶]
کروم	SDS+ GO	۶/۳	۸۶	[۱۳۷]
روی و منگنز	SDS+ GO	۹/۵	۹۱-۹۰	[۱۳۸]

چالش‌های زیادی برای استفاده از روش فلوتاسیون یونی با استفاده از کلکتورهای پایه گرافن در مقیاس صنعتی وجود دارد از جمله این چالش‌ها می‌توان به این موارد اشاره کرد:

فرآیند فلوتاسیون یونی، به pH و حضور یون‌های مزاحم مانند کلسیم و منیزیم وابسته است که این یون‌ها می‌توانند با یون‌های هدف رقابت کنند و باعث کاهش درصد حذف یون هدف شوند. یکی از معایب فلوتاسیون یونی مصرف زیاد مواد شیمیایی (کلکتور) است که این مواد شیمیایی معمولاً علاوه بر خاصیت کلکتوری، خاصیت کف‌سازی هم دارند که باعث افزایش میزان کف تولید شده می‌شود که امکان صنعتی شدن فرآیند را سخت می‌کند. پس از فرآیند فلوتاسیون یونی، واجدبلی نانوذرات گرافن اکساید استفاده شده در فرآیند، می‌تواند یک چالش فنی باشد. اگر این نانوذرات به درستی واجدبلی نشوند، ممکن است خود به عنوان یک آلاینده جدید وارد محیط زیست شوند که باعث افزایش هزینه عملیاتی می‌شوند. یکی از چالش‌های فرآیند فلوتاسیون یونی، مقیاس پذیری فرآیند از مقیاس آزمایشگاهی به یک فرآیند پیوسته و صنعتی است. از دیگر چالش‌های موجود، میزان درصد حذف یون از پساب‌های صنعتی واقعی است. چالش دیگر استفاده از نانوذرات گرافن و گرافن اکساید، هزینه بالای تولید نانوذرات است که در مقیاس صنعتی، بسیار

پیچیده و پرهزینه است، همچنین سمیت احتمالی نانوذرات گرافن برای سلامت انسان و محیط زیست به طور کامل شناخته نشده است.

۵-۵- مکانیزم جذب بین نانوکلتور و یون

مکانیزم جذب یون بر روی GO به pH، گونه غالب یون و گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح GO بستگی دارد. pH محلول یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر مکانیزم و کارایی جذب یون‌ها بر روی جاذب‌های نانوساختار، به‌ویژه GO است. GO دارای گروه‌های عاملی متعددی از جمله کربوکسیل (COOH)، هیدروکسیل (OH) و اپوکسید (O) است که قابلیت بالایی برای جذب یون‌های فلزات سنگین دارد. pH محلول علاوه بر بار سطحی GO، گونه غالب یون را نیز تعیین می‌کند، همچنین تعیین‌کننده نوع اندرکنش (فیزیکی یا شیمیایی) بین یون و GO نیز هست. در محیط‌های اسیدی (pH پایین)، گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل بر روی سطح GO، عمدتاً به صورت پروتون‌دار (COOH و OH) باقی می‌ماند، که بار سطحی جاذب را خنثی یا کمی مثبت می‌کند. در این شرایط، یون‌های هیدروژن (H^+) به شدت با یون‌های فلزی برای اشغال سایت‌های جذب رقابت می‌کنند. بنابراین، کارایی جذب بر روی GO به دلیل غیرفعال بودن گروه‌های عاملی و رقابت یون‌های H^+ کاهش می‌یابد. با افزایش pH، گروه‌های کربوکسیل به فرم یونیزه‌شده COO^- و گروه‌های هیدروکسیل به O^- تبدیل می‌شوند که موجب افزایش بار منفی سطح جاذب می‌شود. این بار منفی موجب جذب یون‌های مثبت به صورت کاتیونی (M^{2+}) می‌گردد. این فرآیند به عنوان یکی از اصلی‌ترین مکانیزم‌ها در جذب یون‌ها توسط گرافن اکساید شناخته شده است که جذب الکترواستاتیکی گویند. این مکانیزم جذب به شدت به pH و قدرت یونی محلول وابسته است و عموماً جذب فیزیکی^۱ محسوب می‌شود [۱۳۹-۱۴۱].

فرآیند تبادل یونی یکی از مکانیزم‌های مؤثر در جذب یون‌ها توسط GO محسوب می‌شود. در برخی شرایط، گروه‌های عاملی روی سطح GO می‌تواند یون‌های اولیه خود را با یون‌های حاضر در محلول، به‌ویژه یون‌هایی با بار، اندازه یا ویژگی‌های شیمیایی متفاوت، تعویض کنند. عملکرد این مکانیزم وابسته به حضور گروه‌های عاملی متحرک نظیر یون‌های H^+ یا Na^+ بر سطح جاذب است. برای نمونه، گروه‌های کربوکسیل (COOH) قادرند یون H^+ را آزاد کرده و به جای آن کاتیون‌های دیگر را از محلول جذب کنند. این نوع مکانیزم معمولاً در حذف یون‌های فلزی گروه‌های قلیایی و قلیایی خاکی از محلول‌های آبی مشاهده می‌شود [۱۴۲].

مکانیزم تشکیل کمپلکس سطحی^۲ شامل واکنش‌های شیمیایی بین یون‌های موجود در محلول و گروه‌های عاملی فعال بر سطح GO است. گروه‌هایی نظیر کربوکسیل و هیدروکسیل قادرند با یون‌های فلزی، به‌ویژه یون‌های فلزات سنگین مانند Pb^{2+} ، Fe^{3+} ، Cu^{2+} و Cr^{3+} کمپلکس‌های کووالانسی پایداری تشکیل دهند. این نوع جذب به دلیل تمایل بالای یون‌های فلزی سنگین به برقراری پیوند با گروه‌های حاوی اکسیژن، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در مقایسه با جذب الکترواستاتیکی، کمپلکس سطحی، مکانیزمی قوی‌تر و پایدارتر بوده و حساسیت کمتری نسبت به تغییرات pH و قدرت یونی محیط دارد [۱۴۳].

با افزایش pH، گونه غالب یون‌های موجود در محلول به صورت هیدروکسید تبدیل می‌شود. گروه‌های هیدروکسیل موجود در M(OH)_2 می‌توانند با گروه‌های حاوی اکسیژن در سطح GO، پیوند هیدروژنی تشکیل دهند که این امر موجب افزایش ظرفیت جذب GO نسبت به یون‌های موجود در محلول می‌گردد [۱۴۴]. در جدول ۶، خلاصه‌ای از مکانیزم‌های جذب صورت گرفته بین یون با نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده نگارش شده است. شکل ۵، شمای کلی از مکانیزم‌های جذب صورت گرفته بین یون با نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده در فلوتاسیون یونی را نشان می‌دهد.

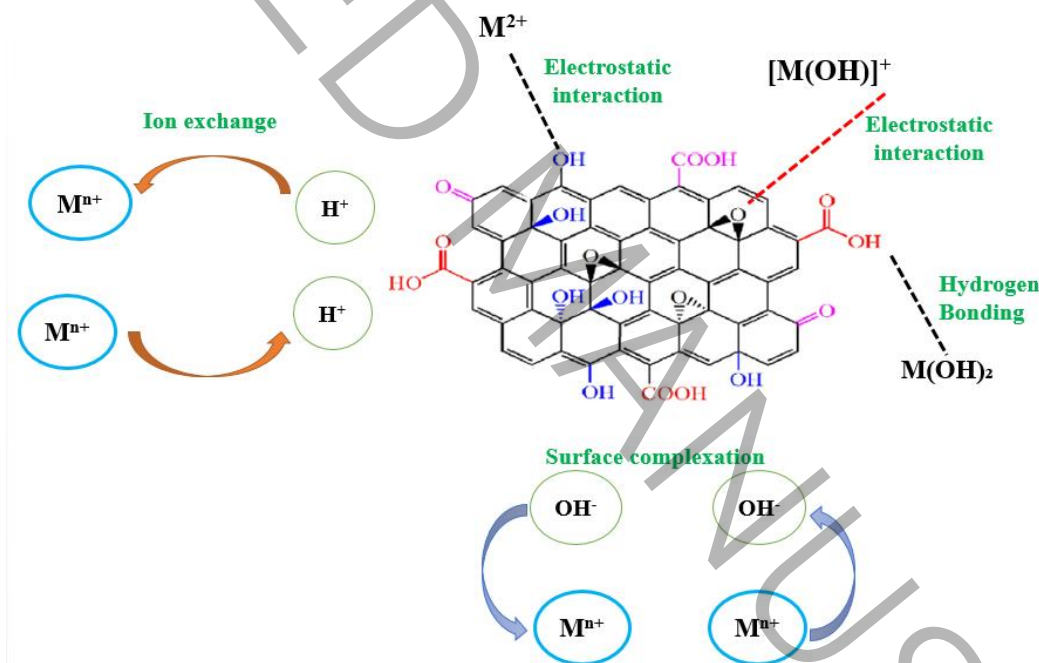
جدول ۶: خلاصه‌ای از مکانیزم جذب صورت گرفته بین یون با نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده در فلوتاسیون یونی

Table 6: A summary of the adsorption mechanism between ions and graphene oxide and functionalized graphene oxide nanocollectors in ion flotation

¹ physical adsorption
² Surface Complexation

یون	نانوکلکتور	مکانیزم جذب	منبع
نیکل	AFGO	جذب الکترواستاتیکی و پیوند کوئوردیناسیونی بین AFGO و یون	[۱۴]
مس	GO	جذب الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی، کمپلکس سطحی	[۱۳۱]
مس	AMID@GO	جذب الکترواستاتیکی، تبادل یونی، کمپلکس سطحی	[۱۳۲]
سرب	IDA@GO	جذب الکترواستاتیکی، تبادل یونی، کمپلکس سطحی	[۱۳۳]
یون های فلزات سنگین	FGO	جذب الکترواستاتیکی و پیوند کوئوردیناسیونی	[۱۳۴]
روی	GO	جذب الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی، کمپلکس سطحی	[۱۳۵]
منگنز	GO	جذب الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی یا کوئوردیناسیون، پیوند هیدروژنی	[۱۳۶]
کروم	GO	بررسی نشده	[۱۳۷]
کادمیوم	GO	پیوند هیدروژنی، کمپلکس سطحی، جذب الکترواستاتیکی	[۱۴۵]

این مکانیزم‌ها با همدیگر باعث می‌شوند که گرافن اکساید به عنوان یک نانوکلکتور قدرتمند در کاربردهایی نظیر تصفیه آب، حذف فلزات سنگین و کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، شرایط محیطی مانند pH، دما و غلظت یون‌های محلول می‌توانند تأثیر قابل توجهی بر روی عملکرد دقیق این فرآیندها داشته باشند.



شکل ۵: شمای کلی از مکانیزم‌های جذب صورت گرفته بین یون با نانوکلکتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده در فلوئاسیون یونی.

Figure 5: An overview of the adsorption mechanisms between ions and graphene oxide and functionalized graphene oxide nanocollectors in ion flotation

۵-۶- واجدبی

جاذبی که به عنوان نانوکلکتور، استفاده می‌شود، زمانی ایده‌آل است که امکان جذب و واجدبی یون‌های فلزات سنگین از آن، آسان باشد تا هزینه‌ها به حداقل برسد. یکی از مزایای قابل توجه گرافن اکساید، امکان واجدبی یون و استفاده مجدد آن در فرآیند است که به طور چشمگیری، ظرفیت جذب گرافن اکساید را افزایش می‌دهد. قابلیت استفاده مجدد، در کاربردهایی مانند بازسازی محیط زیست و ذخیره‌سازی انرژی بسیار سودمند است. واجدبی این یون‌های فلزات سنگین به عوامل زیر بستگی دارد:

الف) pH محیط

در شرایط pH اسیدی (معمولاً pH کمتر از ۴)، پروتون‌های H^+ موجود در محیط با یون‌های Zn^{2+} رقابت می‌کنند و این یون‌ها را از سطح گرافن اکساید جایگزین می‌کنند. به طور مشابه، یون‌های منگنز نیز در pH پایین جذب سطحی می‌شوند، اما به دلیل پیوند قوی‌تر با گروه‌های عاملی سطح گرافن اکساید، ممکن است نیاز به pH اسیدی‌تر (بین ۲ تا ۳) داشته باشند. از طرف دیگر، یون‌های کادمیوم به دلیل میل ترکیبی بالا با گروه‌های کربوکسیلیک اسید، معمولاً در pH بسیار اسیدی (بین ۱ تا ۲) یا با استفاده از لیگاندهای کمپلکس‌ساز مانند EDTA جذب می‌شوند [۱۴۶].

(ب) تبادل یونی

یون‌هایی با بار مشابه (Na^+ و Ca^{2+}) می‌توانند جایگزین یون‌های فلزی جذب شده شوند. برای مثال استفاده از محلول نمک غلیظ (NaCl) منجر به جابه‌جایی یون‌های فلزی از سطح گرافن اکساید می‌شود [۱۴۷].

(ج) شستشو با حلال‌های آلی، اسیدی یا کمپلکس‌سازها

استفاده از حلال‌های اسیدی مانند اسید کلریدریک و اسید نیتریک یا لیگاندهایی مانند EDTA و اسید سیتریک با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با فلزات، موجب بهبود این فرآیند می‌شود. به عنوان مثال، EDTA با تشکیل کمپلکس پایدار با یون سرب، آن را از سطح گرافن اکساید جدا می‌کند و این روش در مقایسه با دو یون دیگر برای سرب کارآمدتر است [۱۴۸].

(د) الکترودهاژ (الکتروسوریشن)

اعمال پتانسیل الکتریکی معکوس (منفی) به گرافن اکساید منجر به آزادسازی یون‌های فلزی جذب شده بر سطح آن می‌شود. این تکنیک به عنوان روشی مؤثر برای بازیابی انتخابی فلزات از سطح گرافن اکساید مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴۹].

(ه) حرارت دهی

گرما دادن به گرافن اکساید تا دماهای بیش از ۱۰۰ درجه سانتی گراد می‌تواند منجر به تخریب پیوندهای میان فلزات و گروه‌های عاملی شود. با این حال، این فرآیند ممکن است تغییراتی در ساختار گرافن اکساید نیز ایجاد کند که بر ویژگی‌های آن تأثیر بگذارد [۱۵۰].

در میان روش‌های مختلف واجد یون از سطح گرافن اکساید، استفاده از حلال‌های اسیدی، رایج‌ترین و پرکاربردترین روش به شمار می‌رود. اساس عملکرد این روش، رقابت پروتون‌های اسیدی (H^+) با یون‌های فلزی برای جایگزینی در سطح گرافن اکساید است. در محیط‌های اسیدی، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح گرافن اکساید پروتونه شده و بار منفی خود را از دست می‌دهند. این کاهش بار منجر به تضعیف برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین سطح گرافن اکساید و یون‌های فلزی با بار مثبت مانند روی، منگنز و کادمیوم شده و در نتیجه، موجب آزادسازی یون‌های فلزی از سطح می‌شود. میزان و کارایی واجذب تحت تأثیر عواملی چون غلظت اسید، زمان تماس، نوع یون فلزی (کاهش واجذب با افزایش میل ترکیبی فلز نسبت به گروه‌های عاملی)، و ساختار سطحی گرافن اکساید (به‌ویژه حضور گروه‌های کربوکسیلی که حساسیت به محیط اسیدی را افزایش می‌دهند) متغیر است [۱۵۱].

• عملکرد انواع اسیدهای معدنی:

اسید کلریدریک (غلظت ۰/۱ تا ۱ مولار): با جایگزینی یون‌های فلزی توسط پروتون (H^+) و تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین یون Cl^- و کادمیوم، از بازجذب فلز جلوگیری می‌کند و منجر به واجذب مؤثر یون‌های Zn^{2+} و Cd^{2+} می‌شود. اسید نیتریک (غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ مولار): علاوه بر مکانیزم رقابتی پروتون، با تشکیل کمپلکس پایدار بین یون NO_3^- و منگنز و با اکسید کردن گروه‌های عاملی سطحی گرافن اکساید به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی، باعث افزایش بازدهی واجذب یون منگنز می‌شود [۱۴۶]. اسید سولفوریک (غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ مولار): با تشکیل کمپلکس پایدار بین یون SO_4^{2-} و منگنز، واجد یون منگنز را تسهیل می‌کند. هرچند این اسید به دلیل قیمت پایین و دسترسی آسان گزینه مناسبی محسوب می‌شود، اما ممکن است به دلیل پتانسیل ایجاد فرآیند سولفوناسیون، ساختار سطحی گرافن اکساید را تغییر دهد. اسید سیتریک (غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ مولار): با تشکیل کمپلکس‌های پایدار و به عنوان یک اسید ضعیف، موجب افزایش جدایش مؤثر یون‌های روی، منگنز و کادمیوم از سطح گرافن اکساید می‌شوند [۱۵۲]. در جدول ۷، خلاصه‌ای از شرایط واجد یون‌های صورت گرفته بر روی نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده نگارش شده است.

جدول ۷: خلاصه‌ای از شرایط واجدبی‌های صورت گرفته بر روی نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده در فلوتاسیون یونی

Table 7: A summary of the desorption conditions on graphene oxide and functionalized graphene oxide nanocollectors in ion flotation

منبع	شرایط واجدبی	نانوکلتور	یون
[۱۳۰]	اسید کلریدریک ۰/۱ مولار	GO	سرب
[۱۳۱]	اسید نیتریک ۲ مولار	GO	مس
[۱۳۲]	اسید کلریدریک ۲ مولار و شستشو با اتیل الکل	AMID@GO	مس
[۱۳۳]	اسید کلریدریک ۲ مولار	IDA@GO	سرب
[۱۳۸]	اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و شستشو با استون و اتانول	GO	روی و منگنز
[۱۴۵]	اسید کلریدریک ۱ مولار و شستشو با استون	GO	کادمیوم

تحقیقات آتی می‌تواند بر یافتن روش‌ها و کلتورهای جدید با قابلیت جذب بالاتر یون‌ها متمرکز شود تا میزان مصرف کلتور به حداقل برسد و فرآیند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر شود.

برای تحقیقات آتی در زمینه حذف یون‌های فلزات سنگین، بررسی عملکرد نانوکلتورها در شرایط پساب واقعی و صنعتی و ارزیابی انتخاب‌پذیری آن‌ها در محیط‌های چند یونی از جمله مواردی هستند که در برخی از مطالعات پیشین مورد توجه قرار نگرفته‌اند. از این‌رو، پیشنهاد می‌شود این جنبه‌ها در تحقیقات آینده به طور جامع مورد بررسی قرار گیرند.

برای تحقیقات آتی در زمینه حذف یون‌های فلزات سنگین، استفاده از نانوکامپوزیت‌های گرافن/اکسید فلزی فوتوکاتالیستی، ترکیبات گرافن/جاذب‌های طبیعی و بررسی تأثیر شدت اکسیداسیون سطح گرافن استفاده شود.

در تمامی مطالعات انجام‌شده، از نانوذرات گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده به‌عنوان کلتور مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در حالی‌که نانوساختارهایی نظیر بنتونیت، مونتموریلونیت و نانوذرات مولیبدنیت نیز به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، پتانسیل لازم برای استفاده به عنوان نانوکلتور را دارا هستند.

بازیابی آب یکی از پارامترهای اساسی در ارزیابی عملکرد فرآیند فلوتاسیون یونی محسوب می‌شود. افزایش بازیابی آب معمولاً بیانگر با افزایش دنباله روی همراه است که می‌تواند تأثیر منفی بر بازدهی فرآیند داشته باشد. فرآیندی مطلوب است که با بیشینه شدن میزان حذف یون مورد نظر از پساب، بازیابی آب به حداقل مقدار خود برسد؛ زیرا در این شرایط، امکان کنترل کف در مقیاس صنعتی آسان‌تر خواهد بود.

بیشتر کلتورهای مورد استفاده در فرآیند فلوتاسیون یونی در مقیاس آزمایشگاهی SDS، CTAB و موارد مشابه بوده‌اند که علاوه بر خاصیت کلتوری، خاصیت کف‌سازی نیز دارند. افزایش غلظت این کلتورها موجب تشکیل بیش از حد کف شده و در نتیجه، بازیابی آب را افزایش دهد که امکان صنعتی شدن فرآیند را مختل می‌سازد. در مقابل، نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده، فاقد خاصیت کف‌سازی هستند. این ویژگی موجب می‌شود که بتوان از گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده در غلظت‌های بالاتر، بدون نگرانی از تشکیل تشکیل بیش از حد کف استفاده کرد که امکان صنعتی شدن فرآیند را آسانتر می‌سازد.

۶- نتیجه گیری

روش‌های مختلف حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، معدنی و خانگی، اهمیت ویژه‌ای در حفظ محیط زیست و سلامت انسان دارند. روش‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها معرفی شده‌اند که شامل انعقاد و لخته‌سازی، جذب، رسوب الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته و فلوتاسیون یونی می‌باشد که در میان این روش‌ها، فلوتاسیون یونی به دلیل بازدهی بالا، هزینه عملیاتی پایین، سرعت حذف بالا، به‌عنوان یک روش کارآمد مطرح شده است. استفاده از نانوکلتورهای گرافن اکساید و گرافن اکساید عاملدار شده در این فرآیند، به‌دلیل سطح ویژه بالا، پایداری مناسب، سنتز آسان، بازدهی بالا و امکان استفاده مجدد، عملکرد قابل توجهی در حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها دارد.

بررسی مکانیزم‌های جذب، تأثیر پارامترها و روش‌های بهینه‌سازی این فرآیند، نشان می‌دهد که اصلاح سطح گرافن اکساید با گروه‌های عاملی مناسب موجب افزایش انتخاب‌پذیری و مقدار حذف یون از محلول‌های آبی با فلوتاسیون یونی می‌شود. نتایج تحقیقات نشان داده‌اند که این نانوکلتورها پتانسیل بالایی در حذف یون‌هایی نظیر مس، سرب، نیکل، روی، منگنز و کادمیوم دارند. بر اساس گزارش‌های متعدد در زمینه یون‌های فلزات سنگین، مشخص شده است که تغییر در تعداد لایه‌های نانولوله‌های کربنی می‌تواند بر تعداد سایت‌های فعال سطحی و در نتیجه بر ظرفیت جذب آن‌ها تأثیرگذار باشد. به‌طور خاص، با افزایش تعداد لایه‌ها، میزان جذب یون‌ها به ازای واحد جرم به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این کاهش عمدتاً به دلیل محدود شدن دسترسی یون‌ها به نواحی داخلی نانولوله‌ها است. از آنجا که یکی از روش‌های رایج برای تولید گرافن و گرافن اکساید، باز کردن ساختار نانولوله‌ها از طریق فرآیند "آنزیم کردن" است؛ انتظار می‌رود که رفتار مشابهی نیز در فرآیند جذب یون‌های فلزی توسط این مواد مشاهده شود. با وجود مزایای قابل توجه فلوتاسیون یونی، چالش‌هایی مانند مصرف زیاد کلکتور و امکان صنعتی‌سازی فرآیند همچنان وجود دارد. تحقیقات آتی می‌توانند بر یافتن کلکتورهای جدید با قابلیت جذب بالاتر، کاهش مصرف مواد شیمیایی و بهبود شرایط عملیاتی متمرکز شوند تا این روش به‌عنوان راهکاری پایدار و مقرون‌به‌صرفه در تصفیه پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

۷- منابع

- [1] J.-J. Kim, Y.-S. Kim, V. Kumar, Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies, *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, 54 (2019) 226-231.
- [2] O.S. Bello, O.S. Agboola, K.A. Adegoke, Sources of various heavy metal ions, in: *Heavy Metals in the Environment: Management Strategies for Global Pollution*, ACS Publications, 2023, pp. 59-69.
- [3] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, T. Kumar Mallick, A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment, *The Chemical Record*, 21(7) (2021) 1570-1610.
- [4] R.H. Krishna, M. Chandrababha, K. Samrat, T.K. Murthy, C. Manjunatha, S.G. Kumar, Carbon nanotubes and graphene-based materials for adsorptive removal of metal ions-a review on surface functionalization and related adsorption mechanism, *Applied Surface Science Advances*, 16 (2023) 100431.
- [5] M.A.M. El Zeftawy, Use of rhamnolipid to remove heavy metals from aqueous streams via micellar enhanced ultrafiltration, Concordia University, 2006.
- [6] T.A. Saleh, M. Mustaqeem, M. Khaled, Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17 (2022) 100617.
- [7] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, A review of the application of nanoparticles as collectors in ion flotation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 59(6) (2023).
- [8] L. Chang, Y. Cao, G. Fan, C. Li, W. Peng, A review of the applications of ion floatation: Wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy, *RSC advances*, 9(35) (2019) 20226-20239.
- [9] M.C. Fuerstenau, G.J. Jameson, R.-H. Yoon, *Froth flotation: a century of innovation*, SME, 2007.
- [10] N.A. Qasem, R.H. Mohammed, D.U. Lawal, Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review, *Npj Clean Water*, 4(1) (2021) 1-15.
- [11] R.B. Grieves, Foam separations: A review, *The Chemical Engineering Journal*, 9(2) (1975) 93-106.
- [12] J.A. Muñoz-Alegría, E. Muñoz-España, J.F. Flórez-Marulanda, Dissolved air flotation: a review from the perspective of system parameters and uses in wastewater treatment, *TecnoLógicas*, 24(52) (2021) 281-303.
- [13] Y. Fei, Y.H. Hu, Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review, *Chemosphere*, 335 (2023) 139077.
- [14] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, Synthesis and characterization of a novel nanocollector for the removal of nickel ions from synthetic wastewater using ion flotation, *Separation and Purification Technology*, 240 (2020) 116639.
- [15] F. Sebba, Concentration by ion flotation, *Nature*, 184(4692) (1959) 1062-1063.
- [16] S. Nicol, K. Galvin, M. Engel, Ion flotation-potential applications to mineral processing, *Minerals Engineering*, 5(10-12) (1992) 1259-1275.

- [17] P. Xanthopoulos, K. Binnemans, Removal of trace concentrations of heavy metals from simulated dilute mine streams via ion and precipitate flotation, in: 2020 International AMD online conference "Mine-impacted Water: From Waste to Resource", Date: 2020/11/10-2020/11/24, Location: South Africa (online), 2020.
- [18] A.W. Nafi, M. Taseidifar, Removal of hazardous ions from aqueous solutions: Current methods, with a focus on green ion flotation, *Journal of Environmental Management*, 319 (2022) 115666.
- [19] M.Z. Khatir, M. Abdollahy, M.R. Khalesi, B. Rezai, The selective separation of neodymium from aluminum using ion flotation, *Minerals Engineering*, 180 (2022) 107480.
- [20] Z. Bahri, T. Razaghi Zonoz, M. Zakeri Khatir, Removal of organic reagent from synthetic wastewater using ion flotation, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 42(3) (2023).
- [21] J.A. Lusher, F. Sebba, The separation of aluminium from beryllium by ion flotation of an oxalato-aluminate complex, *Journal of Applied Chemistry*, 15(12) (1965) 577-580.
- [22] M. Rose, F. Sebba, Removal of yttrium ions from aqueous solution by ion flotation, *Journal of Applied Chemistry*, 19(7) (1969) 185-187.
- [23] R.B. Grieves, D. Bhattacharyya, J.K. Ghosal, Ion flotation of chromium (VI) species: pH, ionic strength, mixing time, and temperature, *Separation Science*, 8(4) (1973) 501-510.
- [24] C. McDonald, A. Suleiman, Ion flotation of copper using ethylhexadecyldimethyl-ammonium bromide, *Separation Science and Technology*, 14(3) (1979) 219-225.
- [25] K. Shakir, S. Samy, Kinetic studies on the foam separation of thorium (IV) with sodium lauryl sulphate, *Colloid and Polymer Science*, 257 (1979) 420-426.
- [26] N.A. Mumallah, D.J. Wilson, Precipitate flotation studies with monolauryl phosphate and monolauryldithiocarbamate, *Separation Science and Technology*, 16(3) (1981) 213-228.
- [27] C.W. McDonald, O.A. Ogunkeye, Ion flotation of zinc using ethylhexadecyldimethylammonium bromide, *Microchemical Journal*, 26(1) (1981) 80-85.
- [28] C. McDonald, J. Jaganathan, Ion flotation of nickel using ethylhexadecyldimethylammonium bromide, *Microchemical Journal*, 27(2) (1982) 240-245.
- [29] G. Stalidis, K. Matis, N. Lazaridis, Selective separation of Cu, Zn, and As from solution by flotation techniques, *Separation Science and Technology*, 24(1-2) (1989) 97-109.
- [30] V. Srinivasan, M. Subbaiyan, Electroflotation studies on Cu, Ni, Zn, and Cd with ammonium dodecyl dithiocarbamate, *Separation Science and Technology*, 24(1-2) (1989) 145-150.
- [31] E. Jdid, P. Blazy, A. Mahamadou, R. Durand, Selective separation of zirconium from uranium in carbonate solutions by ion flotation, *Separation Science and Technology*, 25(6) (1990) 701-710.
- [32] X.-C. He, Ion flotation of rhodium (III) and palladium (II) with anionic surfactants, *Talanta*, 38(3) (1991) 319-323.
- [33] K. Galvin, S. Nicol, A. Waters, Selective ion flotation of gold, *Colloids and surfaces*, 64(1) (1992) 21-33.
- [34] A.I. Zouboulis, K.A. Maris, Removal of cadmium from dilute solutions by flotation, *Water Science and Technology*, 31(3-4) (1995) 315-326.
- [35] Y. ZHAO, A. Zouboulis, K. Matis, Removal of molybdate and arsenate from aqueous solutions by flotation, *Separation science and technology*, 31(6) (1996) 769-785.
- [36] I. Scorzelli, A. Fragomeni, M. Torem, Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation, *Minerals Engineering*, 12(8) (1999) 905-917.
- [37] M. Ulewicz, W. Walkowiak, Y. Jang, J.S. Kim, R.A. Bartsch, Ion flotation of cadmium (II) and zinc (II) in the presence of proton-ionizable lariat ethers, *Analytical chemistry*, 75(10) (2003) 2276-2279.
- [38] M. Ulewicz, W. Walkowiak, Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes, *physicochemical problems of mineral processing*, 37 (2003) 77-86.
- [39] B. Medina, M. Torem, L. De Mesquita, On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol, *Minerals Engineering*, 18(2) (2005) 225-231.
- [40] H. Polat, D. Erdogan, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *Journal of hazardous materials*, 148(1-2) (2007) 267-273.

- [41] M. Doğutan Yenidünya, Recovery of Zn (II), Mn (II) and Cu (II) in aqueous solutions by foam fractionation with sodium dodecyl sulphate in combination with chelating agents, *Separation science and technology*, 41(8) (2006) 1741-1756.
- [42] X. Yuan, Y. Meng, G. Zeng, Y. Fang, J. Shi, Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3) (2008) 256-261.
- [43] S. Ghazy, S. El-Morsy, A. Ragab, Ion flotation of copper (II) and lead (II) from environmental water samples, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 12(3) (2008).
- [44] M. Reyes, F. Patiño, F.J. Tavera, R. Escudero, I. Rivera, M. Pérez, Kinetics and recovery of xanthate-copper compounds by ion flotation techniques, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(1) (2009) 15-22.
- [45] D. Chirkst, O. Lobacheva, I. Berlinskii, M. Sulimova, Recovery and separation of Ce 3+ and Y 3+ ions from aqueous solutions by ion flotation, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 82 (2009) 1370-1374.
- [46] K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G.E. Beheir, M. Refaat, Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation, *Water research*, 44(5) (2010) 1449-1461.
- [47] H. Tavallali, S. Laleparvar, A.R. Nekoei, K. Niknam, Ion-flotation Separation of Cd (II), Co (II) and Pb (II) Traces Using a New Ligand before Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations in Colored Hair and Dryer Agents of Paint, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 58(2) (2011) 199-206.
- [48] A.A. Mohammed, F.I. Abed, Removal of copper ion from wastewater by flotation, *Journal of Engineering*, 17(06) (2011) 1483-1491.
- [49] M.H. Salmani, M. Davoodi, M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, M.H. Fallahzadah, Removal of cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 10 (2013) 1-5.
- [50] A.A. Mohammed, S.E. Ebrahim, A.I. Alwared, Flotation and Sorptive-Flotation Methods for Removal of Lead Ions from Wastewater Using SDS as Surfactant and Barley Husk as Biosorbent, *Journal of Chemistry*, 2013(1) (2013) 413948.
- [51] L. Stoica, A.-M. Stanescu, C. Constantin, O. Oprea, G. Bacioiu, Removal of copper (II) from aqueous solutions by biosorption-flotation, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226 (2015) 1-11.
- [52] J. Lu, Y. Li, S. Zhang, Y. Sun, Removal of trace Cd²⁺ from aqueous solution by foam fractionation, *Journal of hazardous materials*, 286 (2015) 466-473.
- [53] M.A. Soliman, G.M. Rashad, M.R. Mahmoud, Kinetics of ion flotation of Co (II)-EDTA complexes from aqueous solutions, *Radiochimica Acta*, 103(9) (2015) 643-652.
- [54] F.S. Hoseinian, M. Irannajad, A.J. Nooshabadi, Ion flotation for removal of Ni (II) and Zn (II) ions from wastewaters, *International Journal of Mineral Processing*, 143 (2015) 131-137.
- [55] Z. Bahri, B. Rezai, E. Kowsari, Selective separation of gallium from zinc using flotation: Effect of solution pH value and the separation mechanism, *Minerals Engineering*, 86 (2016) 104-113.
- [56] Ü. Yenial, G. Bulut, Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation, *Journal of Molecular Liquids*, 241 (2017) 130-135.
- [57] A. Eivazihollagh, J. Tejera, I. Svanedal, H.k. Edlund, A. Blanco, M. Norgren, Removal of Cd²⁺, Zn²⁺, and Sr²⁺ by ion flotation, using a surface-active derivative of DTPA (C12-DTPA), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(38) (2017) 10605-10614.
- [58] M. Taseidifar, F. Makavipour, R.M. Pashley, A.M. Rahman, Removal of heavy metal ions from water using ion flotation, *Environmental Technology & Innovation*, 8 (2017) 182-190.
- [59] M. Jafari, A.A. Abdollahzadeh, F. Aghababaei, Copper ion recovery from mine water by ion flotation, *Mine Water and the Environment*, 36(2) (2017) 323-327.
- [60] M. Zakeri Khatir, M. Abdollahy, M.R. Khalesi, B. Rezai, Selective separation of neodymium from synthetic wastewater by ion flotation, *Separation Science and Technology*, 56(10) (2021) 1802-1810.
- [61] C. Bai, M. Guo, Z. Liu, Z. Wu, Q. Li, A novel method for removal of boron from aqueous solution using sodium dodecyl benzene sulfonate and D-mannitol as the collector, *Desalination*, 431 (2018) 47-55.

- [62] A.G. Corpuz, P. Pal, F. Banat, M.A. Haija, Enhanced removal of mixed metal ions from aqueous solutions using flotation by colloidal gas aphrons stabilized with sodium alginate, *Separation and Purification Technology*, 202 (2018) 103-110.
- [63] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, Kinetic study of Ni (II) removal using ion flotation: Effect of chemical interactions, *Minerals Engineering*, 119 (2018) 212-221.
- [64] M. Taseidifar, M. Ziaee, R.M. Pashley, B.W. Ninham, Ion flotation removal of a range of contaminant ions from drinking water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4) (2019) 103263.
- [65] M. Taseidifar, Environmental applications of a biodegradable cysteine-based surfactant, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 206 (2020) 111389.
- [66] P. Xanthopoulos, D. Kalebić, N. Kamariah, J. Busse, W. Dehaen, J. Spooren, K. Binnemans, Recovery of copper from ammoniacal leachates by ion flotation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(4) (2021) 1552-1564.
- [67] P. Xanthopoulos, K. Binnemans, Removal of cadmium, zinc, and manganese from dilute aqueous solutions by foam separation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(1) (2021) 78-86.
- [68] L.H. Thanh, J.-C. Liu, Ion flotation of palladium by using cationic surfactants-Effects of chloride ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616 (2021) 126326.
- [69] G. Pooja, P.S. Kumar, G. Prasannamedha, S. Varjani, D.-V.N. Vo, Sustainable approach on removal of toxic metals from electroplating industrial wastewater using dissolved air flotation, *Journal of Environmental Management*, 295 (2021) 113147.
- [70] F. Ziaee, M. Ziaee, M. Taseidifar, Synthesis and application of a green surfactant for the treatment of water containing PFAS/hazardous metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 407 (2021) 124800.
- [71] M. Ziaee, M. Taseidifar, R.M. Pashley, B.W. Ninham, Selective removal of toxic ions from water/wastewater: using a novel surfactant, *Substantia*, (2021) 79-88.
- [72] D.E. Hogan, R.M. Stolley, C. Boxley, M.K. Amistadi, R.M. Maier, Removal of uranium from contaminated groundwater using monorhamnolipids and ion flotation, *Journal of environmental management*, 301 (2022) 113835.
- [73] I. Schlebusch, R.W.M. Pott, M. Tadie, The ion flotation of copper, nickel, and cobalt using the biosurfactant surfactin, *Discover Chemical Engineering*, 3(1) (2023) 7.
- [74] M.R. Benmansour, R. Taakili, M. Gaysinski, F. Orange, M. Makan, A. Etahiri, H. Mazouz, R. Benhida, Efficient removal of heavy metals from aqueous solutions using ion flotation technique, *Minerals Engineering*, 216 (2024) 108857.
- [75] W. Han, Q. Zhang, K. Li, Y. Wang, D. Fang, H. Liu, Z. Wu, X. Ye, Selective removal of Cs⁺ from aqueous solution by ion flotation using SDBS and the flotation mechanism, *Separation and Purification Technology*, 360 (2025) 131000.
- [76] N.H.A. Hamid, A.I. Rushdan, A.H. Nordin, S.M.N. Husna, M.N. Faiz Norrrahim, V.F. Knight, M.I.H.M. Tahir, G.X. Li, T.L. Quan, A.M. Abdullah, A state-of-art review on the sustainable technologies for cadmium removal from wastewater, *Water Reuse*, 14(3) (2024) 312-341.
- [77] F. Arslan, G. Bulut, Ion flotation and its applications on concentration, recovery, and removal of metal ions from solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58 (2022).
- [78] B. Davis, F. Sebba, The removal of radioactive caesium contaminants from simple aqueous solutions, *Journal of Applied Chemistry*, 17(2) (1967) 40-43.
- [79] K. Matis, P. Mavros, Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions, *Separation and Purification methods*, 20(1) (1991) 1-48.
- [80] S. Yang, R. Pelton, M. Montgomery, Y. Cui, Nanoparticle flotation collectors III: the role of nanoparticle diameter, *ACS applied materials & interfaces*, 4(9) (2012) 4882-4890.
- [81] K.J. Legawiec, I. Polowczyk, Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation reagents, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56 (2020).
- [82] X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, L.Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby, Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98 (2019) 163-180.
- [83] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *nature*, 442(7100) (2006) 282-286.

- [84] C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, (2003).
- [85] P. Brisebois, M. Siaj, Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation, *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5) (2020) 1517-1547.
- [86] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nature materials*, 14(3) (2015) 271-279.
- [87] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphene via wet chemical routes, *Synthetic Metals*, 210 (2015) 123-132.
- [88] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering: B*, 215 (2017) 9-28.
- [89] J.Y. Lim, N. Mubarak, E. Abdullah, S. Nizamuddin, M. Khalid, Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals-A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66 (2018) 29-44.
- [90] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano*, 4(8) (2010) 4806-4814.
- [91] L. Sun, Structure and synthesis of graphene oxide, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10) (2019) 2251-2260.
- [92] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the american chemical society*, 80(6) (1958) 1339-1339.
- [93] A. Alkhouzaam, H. Qiblawey, M. Khraisheh, M. Atieh, M. Al-Ghouti, Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method, *Ceramics International*, 46(15) (2020) 23997-24007.
- [94] A. Pareek, J. Shanthi Sraavan, S. Venkata Mohan, Graphene modified electrodes for bioelectricity generation in mediator-less microbial fuel cell, *Journal of Materials Science*, 54 (2019) 11604-11617.
- [95] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid state communications*, 143(1-2) (2007) 47-57.
- [96] S. Guo, S. Dong, Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications, *Chemical Society Reviews*, 40(5) (2011) 2644-2672.
- [97] W. Li, F. Wang, Y. Liu, J. Wang, J. Yang, L. Zhang, A.A. Elzatahry, D. Al-Dahyan, Y. Xia, D. Zhao, General strategy to synthesize uniform mesoporous TiO₂/graphene/mesoporous TiO₂ sandwich-like nanosheets for highly reversible lithium storage, *Nano letters*, 15(3) (2015) 2186-2193.
- [98] A. Borode, T. Tshephe, P. Olubambi, A critical review of the thermophysical properties and applications of carbon-based hybrid nanofluids in solar thermal systems, *Frontiers in Energy Research*, 12 (2025) 1509437.
- [99] Q. Kong, S. Preis, L. Li, P. Luo, C. Wei, Z. Li, Y. Hu, C. Wei, Relations between metal ion characteristics and adsorption performance of graphene oxide: A comprehensive experimental and theoretical study, *Separation and Purification Technology*, 232 (2020) 115956.
- [100] S. Adil, W.S. Kim, T.H. Kim, S. Lee, S.W. Hong, E.-J. Kim, Defective, oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes as an efficient peroxydisulfate activator for degradation of organic pollutants, *Journal of hazardous materials*, 396 (2020) 122757.
- [101] H. Anjum, K. Johari, A. Appusamy, N. Gnanasundaram, M. Thanabalan, Surface modification and characterization of carbonaceous adsorbents for the efficient removal of oil pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 379 (2019) 120673.
- [102] C. Lu, C. Liu, Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(12) (2006) 1932-1940.
- [103] C. Lu, H. Chiu, Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes, *Chemical Engineering Science*, 61(4) (2006) 1138-1145.
- [104] X. Jin, X. Wen, S. Lim, R. Joshi, Size-dependent ion adsorption in graphene oxide membranes, *Nanomaterials*, 11(7) (2021) 1676.

- [105] M. Alimohammady, M. Jahangiri, F. Kiani, H. Tahermansouri, A new modified MWCNTs with 3-aminopyrazole as a nanoadsorbent for Cd (II) removal from aqueous solutions, *Journal of environmental chemical engineering*, 5(4) (2017) 3405-3417.
- [106] A.H. El-Sheikh, E.M. Elayyan, B.A. Salameh, Magnetic solid phase extraction of cadmium and lead from water prior to FAAS determination: Which is better? Sorbent modification with organic acids or adding organic acids to the extraction medium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5) (2019) 103377.
- [107] M. Cinke, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, Pore structure of raw and purified HiPco single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 365(1-2) (2002) 69-74.
- [108] Q. Kong, X. Shi, W. Ma, F. Zhang, T. Yu, F. Zhao, D. Zhao, C. Wei, Strategies to improve the adsorption properties of graphene-based adsorbent towards heavy metal ions and their compound pollutants: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 415 (2021) 125690.
- [109] Shivangi, S. Bhardwaj, T. Sarkar, Simultaneous removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions by nickel oxide-decorated reduced graphene oxides, *International Journal of Environmental Science and Technology*, (2022) 1-16.
- [110] K. Zhu, H. Jia, F. Wang, Y. Zhu, C. Wang, C. Ma, Efficient removal of Pb (II) from aqueous solution by modified montmorillonite/carbon composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(1) (2017) 333-340.
- [111] S. Zhou, J. Yin, Q. Ma, B. Baihetiyaer, J. Sun, Y. Zhang, Y. Jiang, J. Wang, X. Yin, Montmorillonite-reduced graphene oxide composite aerogel (M-rGO): a green adsorbent for the dynamic removal of cadmium and methylene blue from wastewater, *Separation and Purification Technology*, 296 (2022) 121416.
- [112] E. Mahmoudi, S. Azizkhani, A.W. Mohammad, L.Y. Ng, A. Benamor, W.L. Ang, M. Ba-Abbad, Simultaneous removal of Congo red and cadmium (II) from aqueous solutions using graphene oxide-silica composite as a multifunctional adsorbent, *Journal of Environmental Sciences*, 98 (2020) 151-160.
- [113] M.S. Samuel, E. Selvarajan, K. Subramaniam, T. Mathimani, S. Seethappan, A. Pugazhendhi, Synthesized β -cyclodextrin modified graphene oxide (β -CD-GO) composite for adsorption of cadmium and their toxicity profile in cervical cancer (HeLa) cell lines, *Process Biochemistry*, 93 (2020) 28-35.
- [114] A.J. Carr, S.E. Lee, A. Uysal, Ion and water adsorption to graphene and graphene oxide surfaces, *Nanoscale*, 15(35) (2023) 14319-14337.
- [115] J. Ma, D. Ping, X. Dong, Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review, *Membranes*, 7(3) (2017) 52.
- [116] J. Abraham, K.S. Vasu, C.D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C.T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S.J. Haigh, I.V. Grigorieva, Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes, *Nature nanotechnology*, 12(6) (2017) 546-550.
- [117] L. Chen, G. Shi, J. Shen, B. Peng, B. Zhang, Y. Wang, F. Bian, J. Wang, D. Li, Z. Qian, Highly efficient ion rejection by graphene oxide membranes via ion-controlling interlayer spacing, *arXiv preprint arXiv:1610.06369*, (2016).
- [118] S. Sepeur, *Nanotechnology: technical basics and applications*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008.
- [119] Q. Chang, J.-e. Zhou, Y. Wang, J. Liang, X. Zhang, S. Cerneaux, X. Wang, Z. Zhu, Y. Dong, Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion, *Journal of Membrane Science*, 456 (2014) 128-133.
- [120] R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A.P. Tiwari, H.Y. Kim, M.K. Joshi, Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4) (2021) 105688.
- [121] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass, Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials, *Lacer*, 5 (2000) 157-168.
- [122] N. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, L. Sana, M. Ahmed, Enhanced photocatalytic activity of graphene-TiO₂ composite under visible light irradiation, *Current Applied Physics*, 13(4) (2013) 659-663.
- [123] S. Meng, S. Wen, G. Han, X. Wang, Q. Feng, Wastewater treatment in mineral processing of non-ferrous metal resources: a review, *Water*, 14(5) (2022) 726.

- [124] M. Eskandari, Z. Fakhroueian, M. Dastjerdi, Z. Bahri, M. Kaman, Improving copper recovery from oxide sources in flotation process using sodium dodecyl sulfate modified ZnO nanoparticles as new collector, *Chemical Papers*, 75(8) (2021) 4371-4379.
- [125] K.E. Engates, H.J. Shipley, Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion, *Environmental Science and Pollution Research*, 18 (2011) 386-395.
- [126] M. Jiang, M. Zhang, L. Wang, Y. Fei, S. Wang, A. Núñez-Delgado, A. Bokhari, M. Race, A. Khataee, J.J. Klemeš, Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO₂/graphene nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*, 431 (2022) 134104.
- [127] F. Vajedi, H. Dehghani, The characterization of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites and their performance in electrochemical determination for removing heavy metals ions of cadmium (II), lead (II) and copper (II), *Materials Science and Engineering: B*, 243 (2019) 189-198.
- [128] A.O. Salawudeen, B.S. Tawabini, A.M. Al-Shaibani, T.A. Saleh, Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) grafted graphene oxide for cadmium removal from water with interaction mechanisms, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13 (2020) 100288.
- [129] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: a review, *Chemical Engineering Journal*, 306 (2016) 1116-1137.
- [130] W. Peng, G. Han, Y. Cao, K. Sun, S. Song, Efficiently removing Pb (II) from wastewater by graphene oxide using foam flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556 (2018) 266-272.
- [131] L. Chang, Y. Cao, W. Peng, Y. Miao, G. Fan, C. Li, Y. Huang, X. Song, Enhancing the ion flotation removal of Cu (II) via regulating the oxidation degree of nano collector-graphene oxide, *Journal of Cleaner Production*, 295 (2021) 126397.
- [132] L. Chang, Y. Cao, W. Peng, Y. Miao, S. Su, G. Fan, Y. Huang, C. Li, X. Song, Highly efficient and selective recovery of Cu (II) from wastewater via ion flotation with amidoxime functionalized graphene oxide as nano collector, *Separation and Purification Technology*, 279 (2021) 119674.
- [133] L. Chang, W. Peng, Y. Cao, Y. Miao, G. Fan, Y. Huang, X. Song, X. Chen, Selective recovery of Pb (II) from a waste electrolyte via ion flotation with iminodiacetic acid-functionalized graphene oxide as a nanocollector, *Minerals and Mineral Materials*, 1(2) (2022) N/A-N/A.
- [134] F.S. Hoseinian, S. Ramshini, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, Toxic heavy metal ions removal from wastewater by ion flotation using a nano collector, *Minerals Engineering*, 204 (2023) 108380.
- [135] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, Removal of Zn Ions from Synthetic Wastewater Using Graphene Oxide as a Nanocollector in Ion Flotation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, (2024) 1-14.
- [136] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, Removal of Mn ions from synthetic wastewater by a nanocollector of graphene oxide in ion flotation, *Amirkabir Journal of Civil Engineering*, 56(12) (2025) 1605-1622.
- [137] M. Sadatipour, F.S. Hoseinian, Trivalent chromium ion removal from synthetic wastewater using graphene oxide nanocollector by various flotation mechanisms, *Separation Science and Technology*, (2025) 1-12.
- [138] N. Kazemi, B. Rezai, F.S. Hoseinian, Recycling of graphene oxide nanocollector used in ion flotation for reusing in the wastewater treatment, *Separation Science and Technology*, (2025) 1-12.
- [139] Y. Zhang, Y. Tang, S. Li, S. Yu, Sorption and removal of tetrabromobisphenol A from solution by graphene oxide, *Chemical Engineering Journal*, 222 (2013) 94-100.
- [140] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, *Journal of Molecular Liquids*, 230 (2017) 496-504.
- [141] R. Sitko, E. Turek, B. Zawisza, E. Malicka, E. Talik, J. Heimann, A. Gagor, B. Feist, R. Wrzalik, Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *Dalton transactions*, 42(16) (2013) 5682-5689.
- [142] A.J. Carr, R.R. Kumal, W. Bu, A. Uysal, Effects of ion adsorption on graphene oxide films and interfacial water structure: A molecular-scale description, *Carbon*, 195 (2022) 131-140.

- [143] G. Li, R. Du, Z. Cao, C. Li, J. Xue, X. Ma, S. Wang, Research Progress in Graphene-Based Adsorbents for Wastewater Treatment: Preparation, Adsorption Properties and Mechanisms for Inorganic and Organic Pollutants, *C*, 10(3) (2024) 78.
- [144] M. Zubair, R. Syamaladevi, A. Ullah, Challenges and prospects: graphene oxide-based materials for water remediation including metal ions and organic pollutants, *Environmental Science: Nano*, (2024).
- [145] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, Adsorptive removal of cadmium ions using graphene oxide nanocollector in ion flotation: Experimental studies and mechanism, *Separation and Purification Technology*, 366 (2025) 132849.
- [146] L. Ni, Y. Li, Role of graphene oxide in mitigated toxicity of heavy metal ions on *Daphnia magna*, *RSC advances*, 8(72) (2018) 41358-41367.
- [147] S.Z.N. Ahmad, W.N.W. Salleh, A.F. Ismail, N. Yusof, M.Z.M. Yusop, F. Aziz, Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms, *Chemosphere*, 248 (2020) 126008.
- [148] C.J. Madarang, H.Y. Kim, G. Gao, N. Wang, J. Zhu, H. Feng, M. Gorrng, M.L. Kasner, S. Hou, Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal, *ACS applied materials & interfaces*, 4(3) (2012) 1186-1193.
- [149] C. Liu, T. Wu, P.-C. Hsu, J. Xie, J. Zhao, K. Liu, J. Sun, J. Xu, J. Tang, Z. Ye, Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode, *ACS nano*, 13(6) (2019) 6431-6437.
- [150] X. Liu, R. Ma, X. Wang, Y. Ma, Y. Yang, L. Zhuang, S. Zhang, R. Jehan, J. Chen, X. Wang, Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review, *Environmental pollution*, 252 (2019) 62-73.
- [151] K. Yang, B. Chen, X. Zhu, B. Xing, Aggregation, adsorption, and morphological transformation of graphene oxide in aqueous solutions containing different metal cations, *Environmental science & technology*, 50(20) (2016) 11066-11075.
- [152] R.R. Amirov, J. Shayimova, Z. Nasirova, A. Solodov, A.M. Dimiev, Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(4) (2018) 2320-2329.

ACCEPTED MANUSCRIPT