

سنتز و اصلاح گرافن اکساید توسط لیگاندهای کیلیت کننده به منظور حذف یون کادمیوم از

محیط‌های آبی

خالده اقدم^{۱*}، همایون احمد پناهی^۲، ابراهیم علایی^۳، امیر حسام حسنی^۴ و الهام منیری^۵

۱- دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز

۳- پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی پژوهشگاه صنعت نفت

۵- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین (پیشوا)

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۰۴

چکیده

در مطالعه حاضر سنتز نانو گرافن اکساید به روش **Modified Hummers** انجام شد. اصلاح گرافن اکساید از طریق پیوند زدن پلیمری حاوی لیگاندهای کیلیت کننده آلایل استو استات صورت گرفت (GO-GAA). برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانو گرافن اکساید عامل دار شده، آنالیزهای FT-IR, XRD FESEM, TEM, صورت گرفت و مراحل عامل دار کردن را تایید نمود. بهینه سازی پارامترهای موثر در فرآیند جذب از جمله pH، دما و زمان برخورد انجام گردید. اندازه گیری فلز کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی انجام شد. نتایج آزمایش‌های pH نشان داد، pH بهینه برای حذف یون کادمیوم برابر ۷ می‌باشد. درصد حذف در این pH برابر ۹۹/۸ بود. واجذب یون فلزی از جاذب در ۱۰ مرحله توسط محلول ۱ مولار نیتریک اسید و در ده مرحله انجام گرفت. مطالعه زمان برخورد جاذب با یون فلزی نشان داد که در کمتر از ۲ دقیقه بیشترین میزان جذب حاصل گردیده است. در نهایت با استفاده از پارامترهای بهینه، جذب یون کادمیوم توسط جاذب سنتزی از نمونه‌های واقعی پساب صنعتی انجام گرفت. درصد جذب یون کادمیوم از نمونه‌ها برابر ۸۲ درصد بوده است.

واژه گان کلیدی: گرافن اکساید، پیوند زدن پلیمری، کیلیت کننده، کادمیوم، آلایل استو استات

*نگارنده پاسخگو: aghdam_khaledeh@yahoo.com

مقدمه

حذف یون‌های فلزی از محیط‌های آبی، به سبب مشکلات محیط زیستی آن‌ها توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. در این میان فلز زئو بیوتیک و سمی کادمیوم به علت اثرات مهم اکولوژیکی مرتبط با آن به صورت جهانی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. کادمیوم دارای اثر سمی و خاصیت تجمع پذیری است. فاضلاب‌های صنایع مختلف دارای فلزات سمی آلوده کننده بوم سازگارهای آبی هستند. حضور این فلزات سمی در محیط زیست به سمیت و اثر سلامتی انسان و موجودات زنده نگرانی مهم جهانی محسوب می‌شود، بنابراین حذف فلزات سمی از محیط زیست مورد توجه محققان قرار گرفته است (Zabihi *et al.*, 2009). برای حذف یون فلزی از فاضلاب قبل از رهاسازی به محیط زیست، به علت سمیت آن در غلظت‌های اندک و میل به تجمع زیستی به روش‌هایی کارآمد نیاز است (Pyrzy & Bystrzejewski, 2010). روش‌های متفاوتی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی وجود دارد که می‌توان به روش رسوب شیمیایی (Hutchison *et al.*, 2008)، انعقاد (Henneberry *et al.*, 2011)، تبادل یونی (Monteagudo *et al.*, 2000)، کاهش شیمیایی (Wiatrowski *et al.*, 2009)، جداسازی غشایی (Urgun-Demirtas *et al.*, 2012)، درمان بیولوژیکی (Skinner *et al.*, 2007, Schiewer & Balaria, 2009) و جذب (Yu *et al.*, 2010) Hamissa, 2011, اشاره نمود. فرآیند جذب، باتوجه به هزینه‌های اولیه پایین، سادگی در طراحی، سهولت بهره برداری و عدم حساسیت به مواد سمی یکی از تکنیک‌های مناسب می‌باشد. در بین روش‌های جذب یون‌های فلزی بر روی مواد جامد مانند رزین‌های تبادل یونی، زئولیت و کیلیت کننده‌های تثبیت شده بر مواد معدنی و کربن فعال، به علت توانایی باز جذب و تغلیظ یون فلزی و بازیافت جذب کارآیی بالا و صرفه اقتصادی از معمول‌ترین روش‌های کاهش آلودگی فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی است. به علاوه جذب‌های جامد

می‌توانند برای تغلیظ و تعیین یون‌های فلزی در محیط‌های آبی برای روش‌های آنالیز خودکار به سادگی استفاده شوند. بنابراین تلاش برای یافتن جاذب‌های موثر جدید مورد توجه است (Pyrzy & Bystrzejewski, 2010). جاذب‌هایی با سطح ویژه بالاتر، کارایی بیشتری دارند و بنابراین در بسیاری از مطالعات از آن‌ها استفاده شده است (Shahbazi *et al.*, 2011). اخیراً پایه ترکیبات گرافنی برای جذب یون‌های فلزات سنگین بکار برده شده است (Chandra & Kim & 2011; Gao *et al.*, 2012). یکی از جدیدترین آلوترپ‌های کربن، گرافن می‌باشد که به عنوان یک ماده ترکیبی جدید، ارزان قیمت متشکل از ورقه‌های کربنی دو بعدی است که در آن اتم‌های کربن از طریق هیبریداسیون sp^2 پیوند خورده و به شکل شبکه بلوری دو بعدی فشرده شده لانه زنبوری است (Liu *et al.*, 2011). و دارای ساختار متخلخل با پایداری شیمیایی بالا می‌باشد (Li, 2008). گرافن دارای خواص مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فرد مانند عملکرد با سطح ویژه بالا (Allen *et al.*, 2009) Sutter، انعطاف پذیری زیاد (Stankovich *et al.*, 2006)، مقاومت مکانیکی بالا و هدایت الکتریکی زیاد می‌باشد که با توجه به این ویژگی‌ها به عنوان یک جاذب نانو ترکیب در بسیاری از موارد با وجود استفاده از آن در مقدار کم در عین حال از قدرت جذب بالایی برخوردار می‌باشد (Travlou *et al.*, 2013). Li و همکاران در سال ۲۰۱۳، نانو کامپوزیتی از گرافن اکساید کاهش یافته که توسط پلی آنیلین، عامل دار شده بود را سنتز نمود (PANI/RGO) و از این جاذب برای حذف یون جیوه (II) استفاده کردند. در تحقیقی مشابه Zhan و همکاران در سال ۲۰۱۴، جاذب پلی وینیل پیرولیدون بر روی پایه گرافن اکساید کاهش یافته شده را سنتز نموده و از آن برای جذب یون Cu از نمونه پساب استفاده نمودند. Zhao و همکاران در سال ۲۰۱۲، از نانو صفحات گرافن اکساید کم لایه برای پیش تغلیظ و جذب یون U(VI) از محلول‌های آبی استفاده نمودند. همینطور Madadrang و همکاران در سال

سونیکاتور قرار گرفت. سپس محلول پایدار بالایی از رسوب جدا شد و توسط دستگاه روتاری آبیگری شده و در دمای اتاق خشک گردید. صحت و درستی سنتز صورت گرفته توسط آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR, Alpha-Brucker) و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, D8 Advance, Bruker, AXS) مورد بررسی و تایید قرار گرفت.

برای پیوند زدن پلیمری (polymer grafting) سطح گرافن اکساید از لیگاند کیلیت کننده آلیل استواسات استفاده شد. برای این منظور، ابتدا به ۳ گرم از گرافن اکساید سنتز شده ۱۵ میلی لیتر از دی وینیل سولفون، در طی ۱۵ دقیقه اضافه گردید و اجازه داده شد به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم بخورد. سپس محلول صاف گردید و رسوب روی صافی با ۱۵ میلی لیتر اتانول شستشو داده شد. سپس رسوب روی صافی داخل سل دو جداره ریخته شد و ۳۰ میلی لیتر اتانول، ۱۵ میلی لیتر آلیل استواسات و ۲ میلی لیتر دی متیل آکریل آمید به آن اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه با گاز نیتروژن پرچ گردید. پس از این مرحله، به میزان ۰/۱ گرم از آغازگر ۲و۲-آزوبیس(۲-متیل پروپیونیتیل) به محلول اضافه گردید و در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد و اتمسفر نیتروژن به مدت ۷-۸ ساعت هم زده شد. محلول صاف گردید و توسط ۳۰ میلی لیتر اتانول شستشو داده شد. در نهایت برای اطمینان از سنتز انجام شده، جذب توسط آنالیزهای FT-IR, XRD و برای بررسی لایه ها و مورفولوژی سطح، از آنالیزهای دستگاه میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM, Zeiss-EM10c-100kV)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, Zeiss-Sigma 300 kV) استفاده شد.

به منظور دستیابی به بهترین راندمان از جذب یون فلزی کادمیوم از محیطهای آبی توسط جاذب سنتزی در شرایط آزمایشگاهی، میزان بهینه پارامترهای تاثیر گذار در میزان جذب از جمله pH، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت. سپس در شرایط بهینه جذب یون فلزی توسط جاذب سنتزی، نمونههای آب واقعی مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه سازی pH، با هدف بررسی میزان

جذب EDTA-Graphene oxide را برای حذف یون سرب مورد استفاده قرار دادند. آن ها گروههای کیلیت کننده بر روی سطح گرافن اکساید را از واکنش بین N-تری متوکسی سیلیل پروپیل و EDTA ایجاد نمودند. سپس جذب یون سرب را توسط جاذب مورد بررسی قرار دادند.

در مطالعه ای توسط Wang و همکاران در سال ۲۰۱۴ بررسی جذب آروماتیکهای جایگزینی قطبی و غیر قطبی بر روی کلئید نانو ترکیب گرافن اکساید نشان داد این جاذب با پایداری بالا در محلولهای آبی و بصورت غیر انتخابی نسبت به سایر جاذبهای نانو کربن در آب ظرفیت بالایی از جذب را دارا می باشد. با توجه به اهمیت مطالعات انجام شده، هدف از انجام این تحقیق سنتز جاذب اصلاح شده گرافن اکساید توسط پیوند زدن لیگندهای کیلیت کننده به منظور حذف یون کادمیوم از محیطهای آبی می باشد.

مواد و روش ها

سنتز گرافن اکساید

برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر استفاده شد. در ابتدا ۳ گرم از پودر گرافیت وزن شد، سپس ۱۵۰ میلی لیتر از محلول سولفوریک اسید، به آن اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵ درجه سانتی گراد هم خورد. سپس ۱۸ گرم از پتاسیم پرمنگنات در عرض ۱ ساعت و به آرامی به محلول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اشاره شده، هم زده شد. پس از گذشت این مدت زمان، به دمای محیط بر گردانده شد و ۴۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه به محلول اضافه شد و ۱۵ دقیقه هم خورد. در ادامه، ۱۵۰ میلی لیتر محلول ۳۷ درصد وزنی آب اکسیژنه به یکباره به محلول اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم خورد. محلول بلافاصله توسط دستگاه سانتریفیوژ، آب گیری شده و رسوب حاصل توسط محلول ۵ درصد وزنی طی ۵ مرحله شستشو داده شد و پس از آن برای خنثی سازی pH محلول، شستشو با آب دیونیزه انجام گرفت. در نهایت هر ۱ گرم از گرافن اکساید بدست آمده، داخل ۱ لیتر آب دیونیزه حل شد و داخل دستگاه

یون کادمیوم حاوی بافر بهینه، مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب اضافه نموده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و محلول صاف گردید. محلول زیر صافی به نام محلول شماره ۱ در نظر گرفته شد. مجدداً رسوب روی صافی با ۵۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار، HNO_3 شستشو داده شد و ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. پس از آن محلول صاف شد و رسوب روی صافی با آب دیونیزه مکرر شستشو گردید تا pH آن از حالت اسیدی به سمت خنثی تغییر یابد. بعد از این مرحله مجدداً از جاذب شسته شده مطابق مراحل شرح داده شده، استفاده گردید و محلول زیر صافی شماره گذاری و نگهداری شد و در نهایت جاذب شستشو داده شد. این فرآیند ۱۰ بار تکرار شد. در نهایت تمامی محلول‌های بدست آمده از هر مرحله توسط دستگاه جذب اتمی از نظر میزان جیوه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت از نانو جاذب سنتز شده با اعمال شرایط بهینه در حذف یون کادمیوم از نمونه‌های واقعی استفاده شد. برای این کار، از پساب صنعتی پارس جنوبی و آب چاه تهران نمونه برداری شد. سپس محلول ۱۰۰ میلی لیتری که حاوی ۹۰ میلی لیتر از آب هر کدام از نمونه‌های اشاره شده بوده و pH آن توسط ۱۰ میلی لیتر از بافر بهینه (۷) تثبیت شده بود، تهیه گردید و میزان یون کادمیوم در هر کدام توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. سپس غلظت کادمیوم در هر کدام از نمونه‌های واقعی به ۵ ppm رسانده شد. مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب سنتزی به هر کدام اضافه نموده و در زمان بهینه ۲ دقیقه و در دمای اتاق هم زده شد. نهایتاً محلول صاف گردید و میزان جیوه جذب شده توسط جاذب، با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. درصد حذف یون جیوه و میزان جذب به ترتیب از دو رابطه (۱ و ۲) محاسبه گشت.

$$\text{رابطه (۱)} \quad \text{Removed\%} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

$$\text{رابطه (۲)} \quad q = (C_0 - C_t) V / m$$

در رابطه ها q میزان جذب بر اساس mg/g ، C_0 ، C_t غلظت کادمیوم در زمان 0 و t بر حسب میکروگرم بر لیتر،

جذب فلز توسط جاذب به بافر هایی نیاز است که در محدوده $pH = 3/5 - 8$ باشند. به همین منظور بافرهایی از محلول‌های استیک اسید و سدیم استات ۰/۰۱ مولار همچنین محلول‌های دی سدیم هیدروژن فسفات و دی هیدروژن سدیم فسفات تهیه شدند. ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm کادمیوم نترات که حاوی ۱۰ میلی لیتر هم از هر کدام از بافرها می‌باشند، تهیه شد. با استفاده از دستگاه pH متر (Metrohm model 744) عدد محلول با pHهای مختلف (۳/۵، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸) آماده شد که به هریک از این محلول‌ها ۰/۰۵ گرم از جاذب سنتزی اضافه نموده و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق مخلوط گردید. در ادامه محلول‌ها صاف شده و توسط دستگاه جذب اتمی شعله (AAS-MHS)، میزان یون موجود اندازه گیری شد.

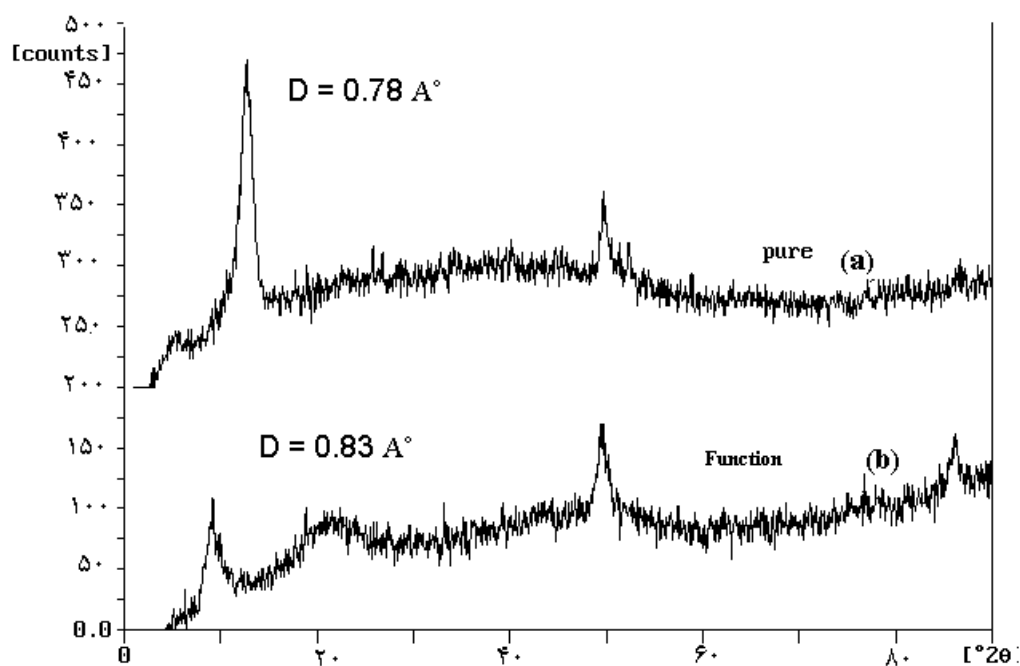
در تعیین زمان بهینه، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌هایی به غلظت ۱۰ ppm از یون کادمیوم حاوی ۱۰ میلی لیتر از بافر بهینه ۷، تهیه گردید. به هر کدام از محلول‌ها ۰/۰۵ گرم از جاذب اضافه شد. سپس هر کدام از محلول‌ها در مدت زمان‌های مختلف (۲، ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰) دقیقه در محیط اتاق هم خوردند و سپس صاف شدند. در نهایت میزان یون کادمیوم موجود در محلول‌های زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی مورد اندازه گیری قرار گرفتند. برای تعیین بهینه دما، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm یون کادمیوم که حاوی ۱۰ میلی لیتر بافر بهینه تهیه شد و ۰/۰۵ گرم جاذب سنتزی به آن‌ها اضافه گردید و هر کدام، در دماهای مختلف (۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۵) درجه سانتی گراد و در زمان بهینه ۲ دقیقه هم خوردند. نهایتاً پس از صاف کردن محلول‌ها، غلظت یون جیوه در محلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی مورد اندازه گیری قرار گرفت. برای بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب، به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm

V حجم محلول و m مقدار جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

نتایج

در این بخش نتایج حاصل از سنتز و اصلاح گرافن اکساید، و شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گرافن اکساید خالص و عامل دار شده. همچنین بررسی اثر بخشی pH، زمان و دما بر روی میزان جذب فلز کادمیوم توسط جاذب سنتزی ارائه می‌شود.

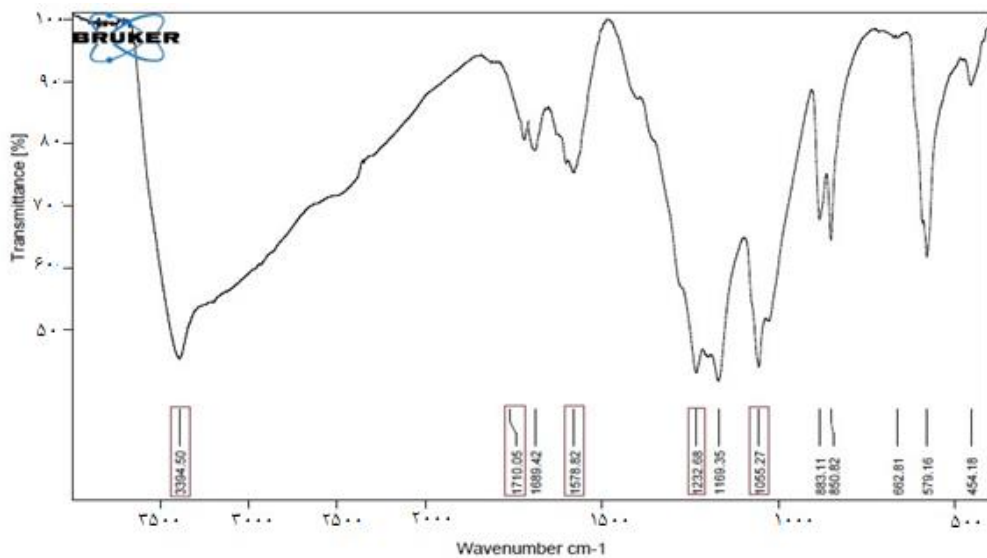
مطابق شکل (a-1)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید عامل دار (GO-GAA) شده نشان می‌دهد. GO در زاویه $2\theta \sim 12^\circ$ متناظر با نقطه 0.2/0، الگوی پراش واضحی را نشان می‌دهد. همچنین در نمودار مربوط به گرافن اکساید عامل دار (GO-GAA)، پیک پهن نسبتاً کوچک در ناحیه $20^\circ \sim 2\theta$ قابل مشاهده است که این پیک شدت بسیار کمتری نسبت به گرافن اکساید خالص دارد.



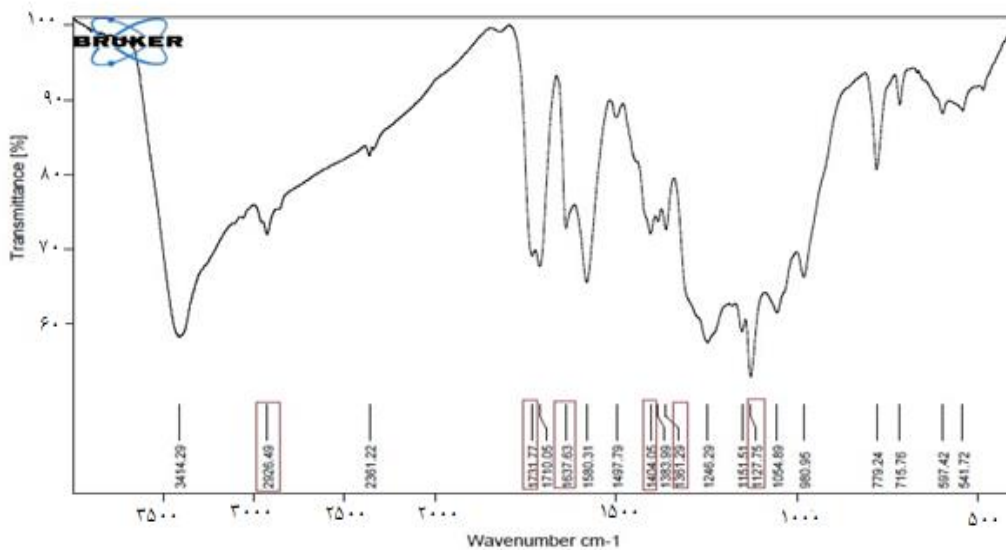
شکل ۱- (a) الگوی طیف XRD مربوط به GO و (b) GO-GAA

مشاهده می‌شود پیک‌های اضافه شده در طیف مربوط به نمونه اصلاح شده بیانگر اضافه شده گروه‌های عاملی روی گرافن اکساید پس از عامل دار شدن است.

مطابق شکل (۳و۲) شناسایی گروه‌های عاملی در گرافن اکساید خالص و گرافن اکساید عامل دار شده توسط طیف FT-IR صورت گرفته و ارائه شده است. همانطور که



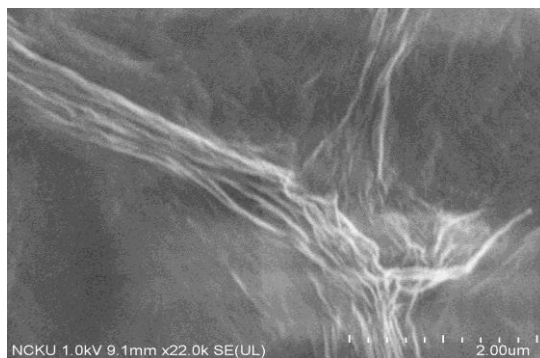
شکل ۲- آنالیز FT-IR مربوط به گرافن اکساید بدون عامل (GO)



شکل ۳- آنالیز FT-IR مربوط به گرافن اکساید عامل دار شده (GO-GAA)

مورفولوژی از سطح نمونه ارائه شده و ذرات بصورت آگلومره هستند که در طول بصورت ماکرو دیده می‌شوند.

شکل (۴) تصویر FE-SEM از گرافن اکساید عامل دار شده (GO-GAA) را نشان می‌دهد. که در آن



شکل ۴- تصویر FE-SEM گرافن اکساید عامل دار (GO-GAA)

همچنین بر اساس آنالیز XRD تعداد لایه ها در ساختار، زیر ۱۰ لایه می باشد.

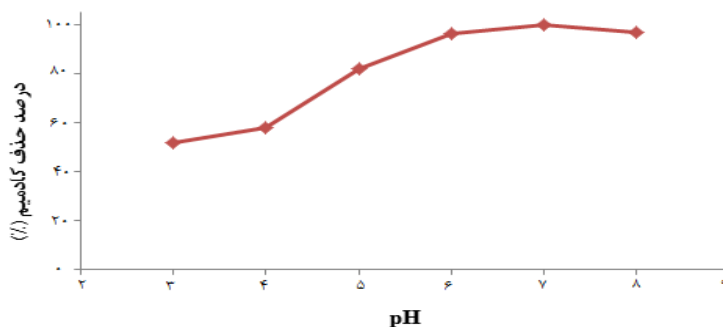
در شکل (۵) تصویر TEM از گرافن اکساید عامل دار شده (GO-GAA) ارائه شده است. که مطابق آن و



شکل ۵- تصویر TEM از گرافن اکساید عامل دار شده (GO-GAA)

میزان جذب در هر pH متفاوت است. همانطور که در شکل (۶) مشاهده می شود، در pH های خنثی و بخصوص pH برابر ۷، بیشترین جذب یون کادمیوم بدست آمد.

در این تحقیق جاذب سنتز شده، با محلول یون Cd در pH های مختلف (۳-۸) مورد بررسی قرار گرفت. pH بهینه برای جذب فلز کادمیوم برابر ۷ و درصد بازیافت برابر ۹۹/۸٪ در pH بهینه بوده است. جاذب سنتزی قادر است جیوه را در pH های مختلف جذب کند. ولیکن

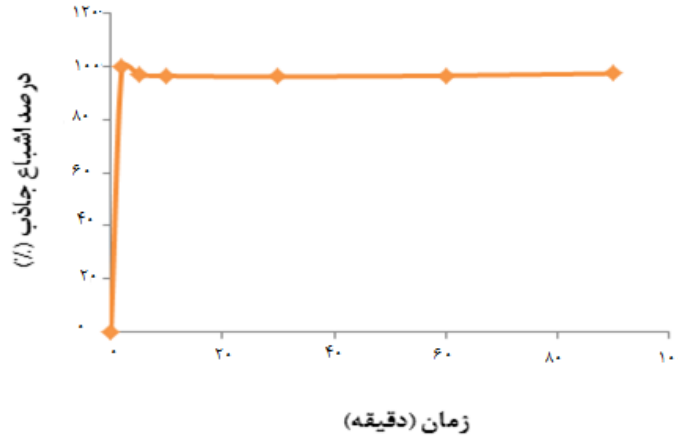


شکل ۶- اثر pH بر میزان جذب یون فلزی کادمیوم

(شرایط کار: غلظت جیوه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

بطوریکه در زمان ۲ دقیقه تمام کادمیوم را جذب نموده است.

در شکل (۷) نتایج تأثیر زمان تماس در فرآیند جذب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود جذب کادمیوم توسط جاذب با سرعت بالا صورت گرفته

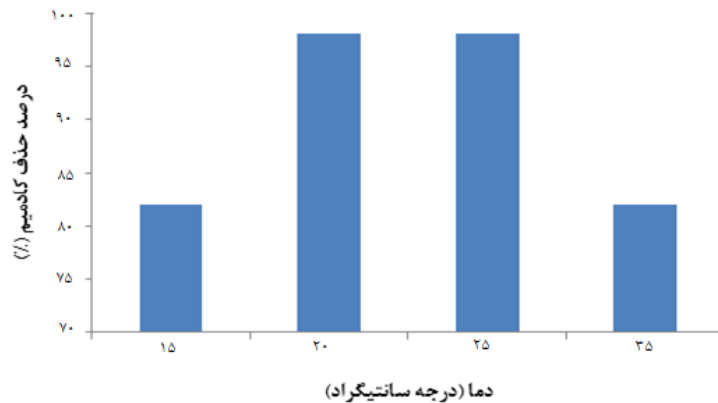


شکل ۷- اثر زمان تماس بر جذب کادمیوم روی جاذب (GO-GAA)

(شرایط آزمایش: غلظت آلاینده، ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛ حجم محلول، ۱۰۰ میلی لیتر؛ مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم؛ $pH = 7$ و انجام آزمایش در دمای محیط)

شکل (۸) دیده می‌شود، بیشترین جذب (۹۸٪) در دمای ۲۰ الی ۲۵ درجه سانتی گراد (دمای محیط) اتفاق افتاده است.

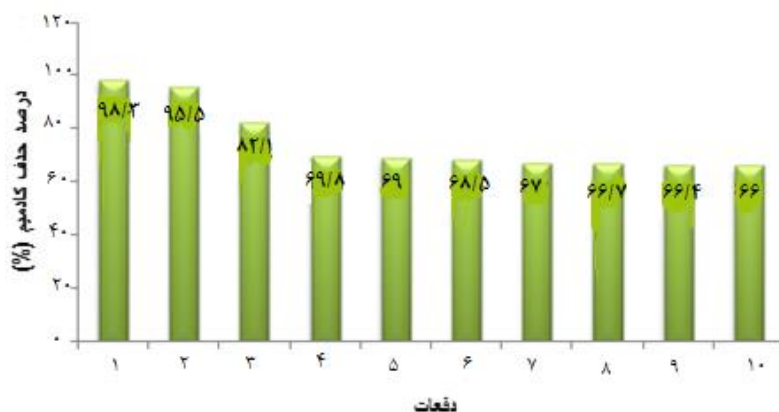
در مرحله بررسی اثر دما، جذب یون کادمیوم توسط جاذب در دماهای مختلف (۳۵-۱۵ درجه سانتی گراد) و در pH بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در



شکل ۸- اثر دما در میزان جیوه جذب شده توسط جاذب

می‌باشد مقدار کادمیوم جذب شده تنها ۳ درصد نسبت به حالت اولیه (۹۸/۳ درصد) کاهش یافته بود. گرچه تا مرحله ۴ شستشو به میزان ۳۰ درصد افت جذب مشاهده می‌شود.

به منظور احیا و استفاده مجدد از جاذب سنتزی از محلول نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده استفاده شد و در هر مرحله پس از استفاده مجدد از جاذب و پس از فرآیند جذب، میزان یون کادمیوم جذب شده اندازه گیری شد. همانطور که در شکل (۹) قابل ملاحظه



شکل ۹- مطالعات بازده احیا جاذب (GO-GAA) بعد از پنج مرحله جذب و واجذب

گرفت. همانطور که در جدول (۱) آورده شده نتایج نشان می‌دهند که نانو جاذب سنتزی توان بالایی در حذف یون کادمیوم از نمونه‌های واقعی و پساب‌های صنعتی را دارد.

به منظور بررسی و اثبات کارایی روش پیشنهاد شده، آنالیز یون جیوه بر روی نمونه‌های پساب صنعتی پارس جنوبی و آب چاه شهر تهران تحت شرایط بهینه انجام

جدول ۱- نتایج جذب یون کادمیوم از نمونه‌های واقعی

RDS	درصد حذف* (%)	میانگین کادمیوم باقی مانده (میلی گرم بر لیتر)	میزان کادمیوم اضافه شده در نمونه (میلی گرم بر لیتر)	مقدار یون کادمیوم در نمونه واقعی (میلی گرم بر لیتر)	نمونه
۰/۰۶	۸۲/۸۲	۷۳	۵	۲۰ >	پساب صنعتی
۰/۰۴	۸۲/۹۶	۶۸	۵	۴۰	آب چاه تهران

در شرایط بهینه، ۱۰۰ میلی لیتر نمونه و ۰/۰۵ گرم جاذب

بحث و نتیجه گیری

لیگاندهای کی لیت کننده طی یک روش دو مرحله ای برای سنتز جاذب جدید (گرافن اکساید- آلایل استو استات) با توان جذب بالا در حذف یون کادمیوم از نمونه‌های محیط زیستی به کار برده شده است. نتایج به دست آمده از جمله سنتز گرافن اکساید، آنالیزهای شناسایی ساختار آن، اصلاح گرافن اکساید از طریق گرافت آلایل استو استات بر روی بدنه آن و شناسایی و تایید آن، همچنین بررسی اثر بخشی pH، زمان و دما بر روی میزان جذب فلز کادمیوم توسط جاذب سنتزی

پیوند زدن پلیمرها بر روی گرافن اکساید یکی از روش‌های موثر برای تهیه ترکیبات پلیمری با گرافن اکساید می‌باشد (Fang et al., 2010). تاکنون با هدف جذب کادمیوم، روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است که هر کدام به دلیل وجود گروه‌های عاملی عملکردی به عنوان سایت‌های جاذب برای کادمیوم کاربرد داشته است. در تحقیق حاضر، برای اولین بار از طریق گرافن اکساید پیوند داده شده با پلیمرهای حاوی

محدوده 1710 cm^{-1} نمایان شده است. اتصال C-O در گروه‌های اپوکسی یا الکل (COC/COH) در محدوده 1055 cm^{-1} و 1232 cm^{-1} ظاهر شده است (Vukovi *et al.*, 2010). مطابق شکل (۳) پس از پیوند زدن پلیمری روی گرافن اکساید، ارتعاشات کششی مربوط به پیوند C=O استری در ناحیه 1731 cm^{-1} ظاهر گردیده که بیانگر حضور آلایل استو استات می‌باشد. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیه 1637 cm^{-1} مربوط به C=O متصل به گروه آمیدی در ساختار دی متیل آکریل آمید و پیک 1404 cm^{-1} مربوط به پیوند C-N می‌باشد (Jos *et al.*, 2009). پیک ظاهر شده در ناحیه 1127 cm^{-1} و 1361 cm^{-1} نشانگر حضور پیوند S=O در ساختار دی وینیل سولفون می‌باشد.

میکروسکوپ روبش الکترونی یکی از ابزار مشاهده سطوح با بزرگ نمایی برای نمونه‌های ضخیم است. تصاویر FE-SEM اصولاً برای مطالعه ساختار نمونه‌های حجیم در سطح یا نزدیک سطح استفاده می‌شود. براساس شکل (۴)، طول صفحات بین ۱۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر می‌باشند. همچنین لایه‌ها به شکل کاغذ مچاله شده و دارای خلل و فرج بسیار می‌باشند که به جذب بالا کمک خواهند کرد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای تصویر گرفتن از ریزساختار در بزرگنمایی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر به کار می‌رود و جزئیات ساختاری با قدرت تفکیک کمتر از یک نانومتر نمایش داده می‌شوند. هم چنین برای تعیین ساختار و جهت کریستالی اجزایی به کوچکی ۳۰ نانومتر و تهیه تصویر صفحات کریستالی با فاصله بیشتر از ۰/۱۲ نانومتر از یکدیگر از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می‌شود. طبق شکل (۵) و همچنین بر اساس آنالیز XRD تعداد لایه‌ها در ساختار، زیر ۱۰ لایه و سایز ذرات در حد نانو می‌باشد.

در بررسی اثر pH در میزان جذب کادمیوم، بر اساس شکل (۶)، هدف تعیین بهینه مقدار pH محلول جهت انجام بهترین و بیشترین جذب توسط جاذب سنتزی می‌باشد. مطالعات زیادی نشان داده اند که مهم ترین پارامتر در حذف فلزات سنگین توسط جاذب، pH محلول

دلالت دارد، در این بخش به بحث گذاشته شده و ضمن ارائه توجیه علمی، نتیجه گیری کلی از این تحقیق به عمل آمده است. پس از سنتز و عامل دار نمودن گرافن اکساید، جهت شناسایی و تایید صحت آن از آنالیزهای XRD، FT-IR، FE-SEM، TEM صورت گرفت.

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده‌ی بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین میزان عناصر به دست آورد. مطابق شکل (۱-a)، GO در زاویه $12^\circ \sim 2\theta$ متناظر با نقطه $0/02$ ، الگوی پراش واضحی را نشان می‌دهد که در آن فاصله بین صفحات حدود $0/78 \text{ \AA}$ و تعداد لایه‌ها حدود ۱۰ لایه می‌باشد (Khodabakhshi & Karami, 2014).

در نمونه بعد از پیوند زدن پلیمری (GO-GAA)، مطابق شکل (۱-b)، پیک به ناحیه $9^\circ \sim 2\theta$ انتقال یافت که در این حالت فاصله بین لایه‌ها به $0/83 \text{ \AA}$ افزایش یافت، و تعداد لایه‌ها به ۵ لایه کاهش یافته است. همچنین در نمودار مربوط به گرافن اکساید عامل دار (GO-GAA)، پیک پهن نسبتاً کوچک در ناحیه $20^\circ \sim 2\theta$ قابل مشاهده است که این پیک شدت بسیار کمتری نسبت به گرافن اکساید خالص دارد. این قله مربوط به صفحات با تعداد لایه محدود در حالت آمورف می‌باشد که بیانگر درجه اکسیداسیون بالای گرافن اکساید می‌باشد و بخوبی نشان می‌دهد که نمونه عامل دار شده (GO-GAA) بهتر از نمونه خالص (GO) متورق شده است (Shen *et al.*, 2013, Garcia-Valdez *et al.*, 2014).

در طیف FT-IR مربوط به GO، مطابق شکل (۲) قله ضعیف در 3500 cm^{-1} مربوط به جذب رطوبت و حضور مولکول‌های آب می‌باشد. قله جذبی قوی و پهنی در ناحیه 3394 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند O-H (C-OH, OC-OH) است. باندهای جذبی کششی شاخصه گروه کربونیل (C=O) موجود در واحدهای COOH که در لبه‌های گرافن اکساید قرار گرفته اند، در

تحرک مولکولی بسیار زیاد می‌باشد، در اثر این تحرک امکان در دسترس بودن یون فلزی جیوه برای چنگک‌های کی لیت کننده جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین جاذب در دماهای بالاتر از دمای محیط نیز کم می‌شود (Hu *et al.*, 2014).

مطابق شکل (۹) تا ۱۰ بار، جاذب شستشو و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. و از مرحله اول تا مرحله ۱۰ تنها حدود ۳۰ درصد افت جذبی وجود دارد. این موضوع بیانگر آن است که نانو جاذب سنتزی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در دفعات متعدد را دارد.

جهت بررسی توان جاذب در حذف یون کادمیوم از نمونه‌های واقعی مطابق جدول (۱)، جاذب یون کادمیوم از پساب صنعتی و آب چاه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج بدست آمده نشانگر توان بالای جاذب سنتزی در حذف یون کادمیوم از نمونه‌های واقعی می‌باشد.

Li و همکاران در سال ۲۰۱۳، نانو کامپوزیتی از گرافن اکساید کاهش یافته که توسط پلی آیلین، عامل دار شده بود را سنتز کرده (PANI/RGO) و از این جاذب برای حذف یون جیوه (II) استفاده شد و pH بهینه ۴، و زمان ۷ دقیقه بدست آمد. که همانند شرایط بهینه جاذب سنتزی (GO-GAA)، جذب جیوه توسط این جاذب نیز در محیط اسیدی اتفاق افتاده است. Yougji Zhan و همکاران در سال ۲۰۱۴، جاذب پلی وینیل پیرولیدون بر روی پایه گرافن اکساید کاهش یافته شده را سنتز نمود و از آن جهت جذب یون Cu از نمونه پساب استفاده نمودند و pH برابر ۳/۵ و زمان ۱۰ دقیقه را گزارش نمودند. در این تحقیق مراحل بررسی اثربخشی عوامل موثر در میزان جذب یون فلزی مشابه تحقیق حاضر بوده، و بیشترین جذب در محیط اسیدی صورت گرفته است.

Zhao و همکاران در سال ۲۰۱۲، از نانو صفحات گرافن اکساید کم لایه جهت پیش تغلیظ و جذب یون U(VI) از محلول‌های آبی استفاده نمودند. طبق نتایج بدست آمده از این پژوهش، ظرفیت جاذب برابر ۹۷/۵ mg/g، در pH = ۵ و دمای ۲۰ درجه سانتی گراد بوده است.

Madadrang و همکاران در سال ۲۰۱۲، جاذب EDTA-Graphene oxide را برای حذف یون

می‌باشد. مکانیسم جذب با فعل و انفعالات فیزیکوشیمیایی در محلول ارتباط دارد. جذب یون های فلزی وابسته به pH محلول است که اثر الکترواستاتیک اتصال یون ها به متناظر گروه های عاملی می باشد. حضور گروه های عاملی جایگاه ویژه ای در واکنش های جذب فلزات سنگین دارد (Abdel Salam *et al.*, 2010).

به نظر می‌رسد در محدوده pH اسیدی، یون های H⁺ با یون های کادمیوم بر سر ایجاد اتصال با عوامل کیلیت کننده در رقابت بوده و در نتیجه میزان کادمیوم جذب شده در این محدوده کاهش می‌یابد (Dresselhaus & Dresselhaus, 2002). از طرفی با افزایش pH و در محدوده بازی، به دلیل اینکه کادمیوم یونی به شکل Cd(OH)₂ رسوب می‌کند در نتیجه از دسترس عوامل کیلیت کننده بر روی سطح جاذب دور مانده و احتمال جذب و در نتیجه درصد جذب در این محدوده از pH نیز کاهش می‌یابد. بنابراین بهترین محدوده pH حدود خنثی (pH = ۷) می‌باشد.

در حذف آلاینده‌ها به روش جذب سطحی، صرف زمان کم‌تر، اهمیت زیادی دارد. به خصوص اگر به بهینه کردن شرایط روش روی ستون و سیستم پیوسته در صنعت نیاز باشد، سینتیک سریع جزء گزینه‌های ضروری است. طبق شکل (۷)، در زمان ۲ دقیقه بیشترین جذب از کادمیوم توسط جاذب سنتزی صورت گرفته که این سرعت بالا در جذب بیانگر دسترسی مطلوب سایت‌های کیلیت کننده می‌باشد. در این مرحله سینتیک وابسته به سرعت انتقال یون فلزی به سایت‌های جذبی می‌باشد (Ho & McKay, 1999).

وابستگی جذب به دما به خوبی شناخته شده است. مطابق شکل (۸)، بیشترین جذب از کادمیوم (۹۸٪) در دمای ۲۰ الی ۲۵ درجه سانتی گراد (دمای محیط) اتفاق افتاده است. به احتمال زیاد این امر به دلیل جنبش مولکولی و تحرک یون کادمیوم بوده که در دماهای پایین جنبش مولکولی بسیار کاهش می‌یابد لذا یون‌های جیوه کمتر در تماس با سایت‌های کی لیت کننده جاذب قرار می‌گیرند و کمتر جذب می‌شوند. از طرفی در دماهای بالا

استفاده مجدد از جاذب در دفعات متوالی، که می‌تواند در کاهش هزینه‌ها مثر ثمر واقع شود. و همچنین حفظ پایداری و دوام در برابر تغییرات شیمیایی، یکی از خصوصیات منحصر به فرد یک جاذب مناسب جذب سریع یون‌های فلزی می‌باشد. جذب در مدت زمان کوتاه نسبت به سایر جاذب‌های پایه کربنی، از ویژگی‌های جاذب می‌باشد. تهیه و اصلاح جاذب به روش نوین، همچنین بدست آوردن نتایج بسیار مطلوب از جذب جیوه از نمونه‌های آبی حقیقی محیط زیستی نشانگر مناسب بودن جاذب سنتزی در حذف یون کادمیوم از محیط‌های آبی می‌باشد.

منابع

- Abdel Salam, M. M. M., Basahel, S.N., Al-Thabaiti, S.A., & Obaid, A.Y. 2010. Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies. *journal of alloys and compounds*, 500: 87-92.
- Allen, M.J., Tung, V.C. & Kaner, R.B. 2009. Honeycomb carbon: a review of grapheme. *Chemical Reviews*, 110: 132-145.
- Chandra, V. & Kim, K.S. 2011. Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrolereduced graphene oxide composite. *Chemical Communications*, 47: 3942-3944.
- Dresselhaus, M. & Dresselhaus, G. 2002. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51: 1-186.
- Fang, M., Wang, K.G., Lu, H.B., Yang, Y.L. & Nutt, S. 2010. Nano materials, polymers, and devices. *Journal of Materials Chemistry*, 20: 1982-1992.
- Gao, C., Yu, X., Xu, R., Liu, J. & Huang, X. 2012. AlOOH-reduced graphene oxide nanocomposites: one-pot hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical activity for

سرب مورد استفاده قرار دادند. آن‌ها گروه‌های کی لیت کننده بر روی سطح گرافن اکساید را از واکنش بین $N-$ تری متوکسی سیلیل پروپیل و EDTA ایجاد نمودند. سپس جذب یون سرب را توسط جاذب مورد بررسی قرار دادند. نتایج بدست آمده از پژوهش نشان داد که pH بهینه برای جذب این یون برابر ۶/۸، زمان بهینه برابر ۲۰ دقیقه بوده است. زمان جذب در پژوهش حاضر ۱۰ دقیقه و کمتر از این پژوهش بود.

در مطالعه ای توسط Wang و همکاران در سال ۲۰۱۳ بررسی جذب آروماتیک‌های جایگزینی قطبی و غیر قطبی بر روی کلونید نانو ترکیب گرافن اکساید نشان داد این جاذب با پایداری بالا در محلول‌های آبی و بصورت غیر انتخابی نسبت به سایر جاذب‌های نانو کربن در آب ظرفیت بالایی از جذب را دارا می‌باشد. Zhao و همکاران در سال ۲۰۱۲، نانو کامپوزیت پلی پیرول/گرافن اکساید کاهش یافته (PPY-RGO) را سنتز، و جذب انتخابی یون‌های فلزی سمی، سرب، مس، کادمیوم، جیوه و روی را از طریق مطالعات الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج بدست آمده آن‌ها جذب در $pH = 7$ و زمان ۲۰ دقیقه بود.

Zhao و همکاران در سال ۲۰۱۱، از اکسید گرافن با صفحات نانو بعنوان جاذبی مناسب در جذب یون‌های کادمیوم و کبالت استفاده نمودند. مطابق نتایج آن‌ها، pH بهینه برای هر دو یون برابر ۶ بوده است. محمد روفویی و همکارانش در سال ۲۰۱۵، آنالیت‌های 2- f amino -5-mercapto-1,3,4-thiadiazol را بر روی بدنه گرافن اکساید کمپلکس نمودند و سپس از آن در تعیین و اندازه گیری یون‌های $Au(II)$ و $Pt(IV)$ استفاده کردند. بر اساس نتایج بدست آمده، pH بهینه برابر با ۲/۵، زمان ۵۶ دقیقه، دما ۱۵ درجه سانتی گراد بوده است.

در پژوهش حاضر، جهت افزایش کارایی گرافن اکساید در جذب یون کادمیوم، عمل پیوند زدن پلیمری لیگاند کی لیت کننده آلایل استو استات بر روی بدنه گرافن اکساید برای اولین بار صورت گرفت. برتری شایان توجه جاذب از جمله توانایی بالا در جذب کادمیوم، قابلیت بازیابی و

- intestinal cell line Caco-2. *Toxicology in Vitro*, 23: 1491–1496.
- Khodabakhshi, S. & Karami, B. 2014. Graphene oxide nanosheets as metal-free catalysts in the three-component reactions based on aryl glyoxals to generate novel pyranocoumarins. *New Journal of Chemistry*, 38: 3586-3590.
- Li, R., Liu, L. & Yang, F. 2013. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II). *Chemical Engineering Journal*, 229: 460–468.
- Li, R.B.K.D. 2008. Materials science. Graphene-based materials. *Science*, 320: 1170–1171.
- Liu, Y., Liu, C.Y. & Liu, Y. 2011. Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and grapheme. *Applied Surface Science*, 257: 5513–5518.
- Madadrang, C. J., Kim, H. Y., Gao, G., Wang, N., Zhu, J. & Feng, H. 2012. Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal Matthew Gorring, Marc L. Kasner, and Shifeng Hou. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4: 1186–1193.
- Monteagudo, M., Monteagudo, J. & Ortiz, M. 2000. Removal of inorganic mercury from mine waste water by ion exchange. *Journal of Chemical Technology*, 75: 767–772.
- Pyrzy, K. & Bystrzejewski, M. 2010. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362: 102–109.
- Schiewer, S. & Balaria, A. 2009. Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, heavy metal ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4: 4672–4682.
- Garcia-Valdez, O., Ledezma-Rodriguez, R., Saldivar-Guerra, E., Yate, L., Moya, S. & Ziolo, R. F. 2014. *Polymer*, 55: 2347-2355.
- Hamissa, A. M., Lodi, M., Seffen, E., Finocchio, R. & Botter, A. 2010. Converte, Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions onto Agave Americana fibers. *Chemical Engineering Journal*, 159: 67–74.
- Henneberry, Y.K., Kraus, T.E.C., Fleck, J.A., Krabbenhoft, D.P., Bachand, P.M. & Horwath, W.R. 2011. Removal of inorganic mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts. *Science of the Total Environment*, 409: 631–637.
- Ho, Y. S. & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34 (5):451-465.
- Hu, X. J., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Wang, H., Hu, X., Chen, A. W., Wang, Y.Q., Guo, Y. M., Li, T.T., Zhou, L., Liu, S.H, & Zeng, X. X. 2014 Effect of aniline on cadmium adsorption by sulfanilic acid-grafted magnetic graphene oxide sheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426:213-220.
- Hutchison, A., Atwood, D., Santilliann-Jiminez, Q.E. 2008. The removal of mercury from water by open chain ligands containing multiple sulfurs. *Journal of Hazardous Materials*, 156: 458–465.
- Jos, A., Pichardo, S., Puerto, M., Sanchez, E., Grilo, A. & Camean, A. M. 2009. Toxicology in vitro cytotoxicity of carboxylic acid functionalized single wall carbon nanotubes on the human

- of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 157: 238–248.
- Wang, F., Haftka, J. J., Sinnige, T. L., Hermens, J. L. & Chen, W. 2014. Adsorption of polar, nonpolar, and substituted aromatics to colloidal graphene oxide nanoparticles. *Environmental Pollution*, 186: 226–233.
- Wiatrowski, H.A., Das, S., Kukkadapu, R., Ilton, E.S., Barkay, T. & Yee, N. 2009. Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite. *Environmental Science & Technology*, 43: 5307–5313.
- Yu, X., Luo, T., Zhang, Y., Jia, Y., Zhu, B., Fu, X., Liu, J. & Huang, X. 2011. Adsorption of lead (II) on O₂-plasma-oxidized multiwalled carbon nanotubes: Thermodynamics, kinetics, and desorption. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3: 2585–2593.
- Zabihi, M., Ahmadpour, A. & Asl, A. 2009. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous materials*, 167: 230–236.
- Zhang, Y., Chi, H., Zhang, W., Sun, Y., Liang, Q., Gu, Y., and Jing, R. (2014). Highly Efficient Adsorption of Copper Ions by a PVP-Reduced Graphene Oxide Based On a New Adsorptions Mechanism. *Nano-Micro Lett*, 6: 80–87.
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. & Wang, X. 2011. Preparation of Chelating Polymer Grafted Magnetic Adsorbent and Its Application for Removal of Pb(II) Ions Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. *Environmental Science and Technology*, 45: 10454–10462.
- kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 146: 211–219.
- Shahbazi, A., Younesi, H. & Badieli, A. 2011. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 168: 505–518.
- Shen, X. J., Pei, X.Q., Fu, S-Y. & Friedrich, K. 2013. Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content. *Polymer*, 54: 1234–1242.
- Skinner, K., Wright, N. & Porter-Goff, E. 2007. Mercury uptake and accumulation by four species of aquatic plants. *Environmental Pollution*, 145: 234–237.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442: 282–286.
- Sutter, P. W., Flege, J. I. & Sutter, E. A. 2000. Epitaxial grapheme on ruthenium. *Nature materials*, 7: 406–411.
- Travlou, N. A., Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K. & Deliyanni, E. A. 2013. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 217: 256–265.
- Urgun-Demirtas, M., Benda, P. L., Gillenwater, P. S., Negri, M. C., Xiong, H. & Snyder, S.W. 2012. Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 216: 98–107.
- Vukovi, G. D., Marinkovi, A. D., oli, M., Risti, M., Aleks, R., Peri –Gruji, A. A. & Uskokovi, P. S. 2010. Removal

adsorption toward toxic metal ions results in selective response: electrochemical studies on a polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemical Communications*, 48: 2180-2182.

Zhao, G., Wen, T., Yang, X., Yang, S., Liao, J., Hu, J., Shao, D. & Wang, X. 2014. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Trans*, 41: 6182-6188.

Zhao, Z. Q., Chen, X., Yang, Q., Liua, J. H. & Huang, X. J. 2012. Selective

