

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره ده، دی ماه ۹۹

## بررسی و مقایسه نانوکامپوزیت اکسید گرافن سنتز شده به روش هم رسوبی با روش حلال-گرمایی از نظر قدرت مغناطیسی و ظرفیت جذب کادمیم از محلول های آبی

فاطمه عین الهی پیر<sup>۱</sup>

نادر بهرامی فر<sup>۲\*</sup>

[n.bahramifar@modares.ac.ir](mailto:n.bahramifar@modares.ac.ir)

حبیب الله یونسی<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۹۶/۸/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۷/۸/۲۳

### چکیده

زمینه و هدف: یکی از روش های حذف آلاینده های آبی، استفاده از نانوجاذب ها است. لذا در این بررسی به منظور معرفی نانوجاذب مناسب، خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن مغناطیسی شده به دو روش هم رسوبی و حلال گرمایی و امکان استفاده از آن ها برای حذف کادمیم از محلول های آبی بررسی شد.

روش بررسی: اکسید گرافن سنتز شده به روش هامر، به دو روش حلال گرمایی و هم رسوبی مغناطیسی گردید. سپس هر یک از جاذب ها به دو روش رفلاکس (با استفاده از اتیلن دی آمین) و سنتز سرد (با استفاده از دی کلرومتان) آمین دار شدند. حذف یون های کادمیم از محلول آبی در سیستم ناپیوسته توسط تمامی جاذب ها بررسی شد. اثر پارمترهای pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه یون های فلزی و دما توسط جاذب سنتز شده به روش حلال گرمایی و آمین دار شده به روش رفلاکس بررسی گردید.

یافته ها: نتایج FTIR، XRD و VSM نشان داد که جاذب سنتز شده به روش هم رسوبی دارای خاصیت مغناطیسی بهتری است. جاذب مغناطیسی شده به روش حلال گرمایی و آمین دار شده به روش رفلاکس از ظرفیت جذب بالاتری (۲۰۷ میلی گرم بر گرم) برخوردار است. در حالی که ظرفیت جذب نانوجاذب آمین دار شده به روش سرد ۸۲ میلی گرم بر گرم بود. داده های به دست آمده با مدل هم دمای فرنرندلیخ و مدل سینتیکی شبه مرتبه ی دوم همخوانی داشتند.

بحث و نتیجه گیری: بر اساس نتایج FTIR، XRD و VSM، نانوجاذب سنتز شده به روش هم رسوبی خاصیت مغناطیس بهتری داشت در حالی که ظرفیت جذب آن کاهش یافت. اشغال گروه های کربوکسیل موجود در سطح اکسیدگرافن توسط ذرات آهن می تواند موجب

۱- دانشگاه زابل، دانشکده منابع طبیعی، عضو هیأت علمی گروه محیط زیست.

۲- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، عضو هیأت علمی گروه محیط زیست. \* (مسوول مکاتبات)

کاهش اتصال گروه‌های عاملی آمین در سطح جاذب شود. نتیجه حاصل از آنالیز عنصری نیز تأیید کننده این نتیجه بود. زیرا میزان عنصر نیتروژن این نانوجاذب نسبت به نانوجاذب سنتز شده به روش حلال گرمایی کاهش یافت. نانوجاذب مغناطیسی شده به روش حلال گرمایی و عامل دار شده به روش رفلاکس جهت حذف کادمیم کارآمدتر است. همچنین جذب کادمیم توسط نانوکامپوزیت سنتز شده به صورت گرماگیر و خودبه‌خودی است.

**واژه‌های کلیدی :** نانوکامپوزیت اکسیدگرافن مغناطیسی، حلال گرمایی، هم‌رسوبی، جذب سطحی .

## **Comparison of magnetic properties and adsorption capability of synthesized magnetic Graphene oxide Nano-composite via co-precipitation and solvo-thermal methods**

**Fatemeh Einollahipeer**<sup>1</sup>

**Nader Bahramifar**<sup>2\*</sup>

[n.bahramifar@modares.ac.ir](mailto:n.bahramifar@modares.ac.ir)

**Habibollah Younesi**<sup>2</sup>

Admission Date: November 14, 2018

Date Received: November 18, 2017

### **Abstract**

**Background and Objective:** Nano-sorbents are suitable for pollutants removing from aqueous environment. Therefore, the aim of this study was to compare magnetization of magnetic graphene oxide nano-composite by using co-precipitation and solvothermal methods. In addition, the capability of nano-adsorbent was conducted in order to examine removal efficiency of Cd (II) from aqueous solution.

**Method:** Graphene oxide (GO) was synthesized by modified Hummers method and magnetized using co-precipitation and solvothermal procedures. The amine functionalization of as-prepared magnetic graphene oxide was performed by reflux method in the presence of ethylenediamine as functional group and cold synthesis method in the presence of dichloromethane as reaction solvent. The synthesized adsorbents were used for Cd (II) removal from aqueous solutions and the effects of pH, amount of adsorbent, contact time, initial concentration of Cd (II) ions and temperature were investigated.

**Findings:** According to FTIR, XRD and VSM analyses, the synthesized magnetic graphene oxide with co-precipitation showed higher magnetization values than that of from the solvothermal method. The adsorption results displayed that the synthesized adsorbent with solvothermal and reflux processes of amination has the highest adsorption capacity of 207 mg.g<sup>-1</sup>. But it is only 82 mg.g<sup>-1</sup> with co-precipitation and cold amination process. Kinetic data showed better correlation with pseudo-second-order equation and the Freundlich model was found to fit for the isotherm data.

**Discussion and Conclusion:** The magnetization values of adsorbent in co-precipitation method was better while the adsorption capacity reduced. The loss of adsorption capacity was due to high loading of magnetic particles under surface of GO, which leads to block the carboxyl functional groups. This was also confirmed by elemental analysis. The amount of nitrogen was lower in co-precipitation process comparing to solvothermal method. In batch adsorption, the adsorption process was found to

---

1- Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, University of Zabol. Zabol, Iran.

2- Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran.

\* (Corresponding Authors)

be endothermic and spontaneous in nature. The results suggest that the solvothermal and reflux procedures was more efficient in amine functionalization and adsorption process.

**Keywords:** magnetic Graphene oxide, Nano composite, Solvo-thermal, Co-precipitation, adsorption.

## مقدمه

طرف دیگر با استفاده از برخی اصلاح کننده های شیمیایی مانند عامل های شیمیایی یا روش های اصلاح کننده ی فیزیکی می توان از اکسید گرافن به صورت اختصاصی و هدف دار استفاده کرد (۱۴). در مطالعه ای که توسط Kazemi و همکاران (۱۵) انجام یافت، استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی برای پیش تغلیظ و جذب یون های طلا از محلول های آبی مناسب شناخته شد. کادمیم یک عنصر غیر ضروری است که از طریق پساب صنایع مختلف وارد محیط می شود (۱۶). با توجه به اثرات مخرب این عنصر هدف از انجام این مطالعه، سنتز نانوجاذب اکسید گرافن از پودر گرافیت به روش هامر و مغناطیسی کردن آن به روش های هم رسوبی و حلال گرمایی (Solvo-thermal) و استفاده از آن، در حذف یون های کادمیم از محلول های آبی بود.

## روش بررسی

**مواد و حلال های شیمیایی:** برای سنتز اکسید گرافن از پودر گرافیت، اسیدسولفوریک خالص (۹۸٪)، مرک، استیک اسید خالص (۹۹٪)، مرک، پتاسیم پرمنگنات (۹۹٪)، مرک و اسید کلریدریک (۳۷٪) مرک استفاده شد. همچنین آهن کلرید ۶آبه (۹۷٪)، مرک، اتیلن گلیکول (۹۹٪)، مرک، سدیم استات مرک و استون (۹۹٪) مرک برای مغناطیسی شدن جاذب استفاده شد. ان-دی سیکلو هگزیل کربودی آمید -N, N'- هیدروکسیل سوکسینیمید، دی کلرومتان و آمونیاک با خلوص ۹۹٪، مرک و استون با خلوص ۹۶٪، مرک برای آمین دار کردن نانوکامپوزیت سنتز شده به کار رفت. از دی تیزون با خلوص ۹۸٪، مرک نیز برای سنجش غلظت یون های کادمیم استفاده گردید. **دستگاه های مورد استفاده:** در این تحقیق از دستگاه FTIR شیمادزو مدل ۱۶۵۰ ساخت کشور ژاپن برای ثبت طیف های FTIR استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس

امروزه ورود فلزات سمی به طبیعت از طریق پساب صنایع مختلف صورت می گیرد که با توجه به خصوصیات ویژه ی سمیت و عدم تجزیه پذیری زیستی، اثرات مخربی بر سلامتی انسان و بویژه محیط زیست داشته است (۱). پساب صنایع مختلف می توانند غلظت بالایی از انواع این عناصر را به محیط های آبی بیافزایند (۵-۲). برخی از عناصر از جمله کادمیم، سرب، آرسنیک، بیسموت، لیتیم، نیکل، جیوه، پلاتینوم، نقره، وانادیم و کروم قادرند منجر به ایجاد آسیب های متعددی از قبیل سرطان شوند (۶). تخلیه پسماندها موجب افزایش غلظت این مواد در خاک و آلوده شدن محصول و همچنین آب های سطحی و زیرزمینی می شوند (۷). بر این اساس محققان به دنبال راه های مناسبی برای تصفیه پساب هستند. استفاده از جذب سطحی به دلیل سادگی کاربرد، کم هزینه بودن و کارایی بالا در مقایسه با سایر روش های معمول از قبیل ترسیب شیمیایی (Chemical precipitation)، اسمز معکوس (Reverse osmosis) و فرآیند جذب سطحی (Adsorption)، فیلتر بر روی انواع جاذب ها مانند کربن فعال، رسوب دهی و تبادل یونی، مورد توجه قرار گرفته است (۸). گرافن به دلیل خصوصیات ویژه شامل مساحت سطح بالا، انعطاف پذیری زیاد، پایداری شیمیایی مناسب، بی اثر بودن شیمیایی، هدایت الکتریکی بالا، عبور نوری و آبگریزی فوق العاده (۹) و جذب برخی از یون های فلزی در مقیاس نانو، مورد توجه قرار گرفته است (۱۰). وجود گروه های اکسیدی در سطح گرافن، کمک می کند تا با انجام اصلاحات شیمیایی برای طیف وسیعی از کاربردها قابل استفاده باشد. از جمله قابلیت های اکسید گرافن، ظرفیت جذب بالای آن برای یون های عناصر سنگین از محلول های آبی است (۱۲-۱۱). در عین حال مغناطیسی کردن این ماده به جذب بالا و جداسازی آسان آن از محیط محلول به وسیله آهن ربا کمک می کند (۱۳). از

و اتیلن دی آمین (Ethylenediamine) EDA در حضور دی کلرومتان (DCM)، انجام یافت.

**جذب یون های کادمیم با استفاده از اکسید گرافن مغناطیسی آمین دار شده:** جذب یون کادمیم با ۶ میلی گرم هر یک از جاذب ها بررسی شد (۲۱). پس از تعیین میزان جذب کادمیم، ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب و درصد جذب ( $R\%$ ) محاسبه شدند (معادله های ۱ و ۲) (۲۲). که در آن ها  $C_o$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی فلز ( $mg.l^{-1}$ )،  $V$  حجم محلول فلزی ( $L$ ) و  $W$  مقدار جاذب ( $g$ ) مورد استفاده است. پس از حصول اطمینان از ظرفیت جذب بالاتر جاذب مغناطیسی شده به روش حلال گرمایی و آمین دار شده به روش رفلاکس، فرایند بهینه سازی جذب در سیستم ناپیوسته بر اساس روش Gua و همکاران (۲۳) انجام شد. ظرفیت جذب توسط مدل های جذب لانگمویر (Langmuir) و فرندلیخ (Freundlich) نیز بررسی شد. به منظور بررسی سینتیک از مدل شبه مرتبه اول و دوم که در زیر آورده شده است، استفاده شد. این مدل به صورت زیر محاسبه می شود (۲۵ و ۲۶).

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{فرندلیخ}$$

$q_e$  یون های جذب شده  $mg.g^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی در محلول بر حسب  $mg.l^{-1}$  و ثابت  $K_f$  بر حسب  $(l.mg^{-1})^{1/n}$ . متناسب ظرفیت جذب و  $n$  (فاکتور ناهمگنی سطح) ثابت تجربی وابسته به شدت جذب و متناسب با میزان ناهمگنی جاذب (۲۴ و ۲۵).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

پارامترهای ترمودینامیکی، انرژی آزاد گیبس (Gibbs free energy) ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) (Entropy)، از طریق رابطه های زیر محاسبه شد (۲۷).  $R$  ثابت جهانی گازها است که برابر با  $J.mol^{-1}.K^{-1}$  (۲۷).  $T$  دما بر حسب کلونین ( $K$ ) است. پارامترهای  $\Delta H^\circ$  ( $J.mol^{-1}$ ) و  $\Delta S^\circ$  ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) به ترتیب شیب

نانوکامپوزیت توسط دستگاه Philips Xpert MPD diffractometer ساخت کشور هلند و مجهز به آند کبالت و محدوده  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  به دست آمد. خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج VSM Meghnatis Daghigh Kavir Co., Kashan, Iran اندازه گیری شد. غلظت یون کادمیم نیز به روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از دستگاه Hack مدل DR 2800 اندازه گیری گردید. برای سنتز اکسید گرافن از پودر گرافیت استفاده شد. این بخش از فرآیند سنتز بر اساس روش اصلاح شده ی هامر انجام یافت (۱۷). آماده سازی نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی ( $m-GO$ ) به روش حلال گرمایی مطابق با روش Ai و همکاران (۱۸) انجام یافت. مغناطیسی کردن جاذب نیز بر اساس روش عزیز و همکاران (۱۹) انجام یافت. آمین دار کردن نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی با استفاده از ان-دی سیکلوهگزیل کربودی آمید ( $N^{-}$  dicyclohexylcarbodiimide) (DCC) نیز به روش Zawisza و همکاران (۲۰) انجام گرفت. آمین دار کردن به روش سرد نیز توسط  $N$ -hydroxysuccinimide (NHS)

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)W}{W} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{q_m + bC_e}{1 + bC_e} \quad \text{لانگمویر}$$

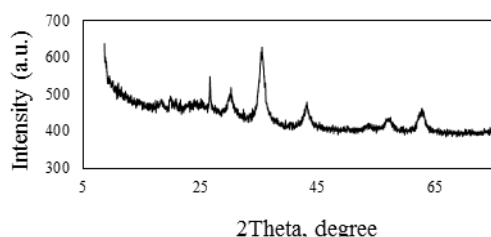
$q_e$  یون های فلزی جذب شده  $mg.g^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی یون های فلزی  $mg.l^{-1}$ ،  $q_m$  مقدار حداکثر  $q_e$  در جذب تک لایه  $mg.g^{-1}$  و  $b$  ثابت تعادل بر حسب  $l.mg^{-1}$  است.

در مدل سینتیکی شبه مرتبه ی دوم مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  می تواند توسط رسم منحنی  $t/q_t$  ( $min.g.mg^{-1}$ ) در مقابل  $t$  (min) به دست می آید که این پارامترها به ترتیب شیب و عرض از

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

مبدأ هستند.

گرافن را نشان می دهد. این امر مؤید نانو ذره بودن این ذرات می باشد (۲۸). منحنی VSM (شکل ۳) نیز نتایج حاصل از قدرت مغناطیسی جاذب به روش همرسوبی  $46/81 \text{ emu/g}$  و به روش حلال گرمایی  $28/01 \text{ emu/g}$  را نشان می دهد. شکل ۴ نشان دهنده نتایج FTIR بوده و انواع طول موجی که در طیف FTIR نمایش داده می شود، جذب طول موج با گروه های سطح جاذب را نشان می دهد. با توجه به نتایج حاصل از طیف های FTIR تمامی مراحل سنتز به خوبی انجام یافته است. با توجه به این که هدف اصلی کار استفاده از جاذب در حذف یون های کادمیم است، بر اساس نتایج اولیه حاصل از حذف آلاینده کادمیم، توسط جاذب ها روش حلال گرمایی مناسب تر و آمین دار کردن به روش رفلکس از کارایی بهتری برخوردار بود. در نتیجه فرایند بهینه سازی جذب توسط جاذب بر روی جاذب سنتز شده به روش حلال گرمایی و آمین دار شده به روش رفلکس انجام یافت.



شکل ۲- آنالیز طیف XRD اکسید گرافن مغناطیسی به روش حلال گرمایی

Figure 2. XRD patterns of m-GO in sovothermal

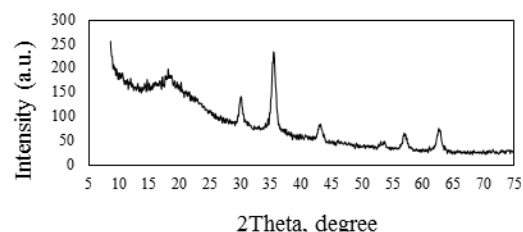
ظرفیت جذب ۹۸ میلی گرم بر گرم در زمان ۱۲۰ دقیقه) اما این مقدار در مقایسه با روش رفلکس، کمتر بود. ظرفیت جذب کادمیم توسط جاذب از زمان شروع تا ۱۲۰ دقیقه برای مغناطیس حلال گرمایی از ۴۳ میلی گرم بر گرم به ۹۸ میلی گرم بر گرم و برای مغناطیس همرسوبی از ۲۹ به ۸۲ میلی گرم بر گرم رسید (شکل ۵). میزان حذف فلز کادمیم از ۳/۹۳٪ در pH ۳ با ظرفیت جذب ۱۱/۷۷ میلی گرم بر گرم به ۶۳/۵۹٪ با ظرفیت جذب ۶۳/۵۹ میلی گرم بر گرم در pH ۸ رسید. مقدار بهینه pH برای سایر مراحل جذب مقدار ۸ در نظر گرفته شد. شکل ۷ تغییرات میزان جذب آلاینده بر اساس

(Slop) و عرض از مبدا (Intercept) نمودار تطبیق وانت هوف (Van' Hoff) با رسم منحنی  $\ln K$  در مقابل  $1/T$  است. آنتالپی نشان دهنده تغییرات سطح انرژی درونی محلول در طی فرآیند جذب است که بر اساس آن می توان گرمازا بودن ( $\Delta H^\circ < 0$ ) یا گرماگیر بودن ( $\Delta H^\circ > 0$ ) فرآیند را تعیین کرد.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

#### یافته ها

در شکل ۱، ۶ پیک نشان داده شده XRD، برانگیخته شدن  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در روش همرسوبی را نشان می دهد. این پیک ها در زاویه های ۳۲، ۳۵، ۴۲، ۵۷، ۶۳، ۶۴ و  $74/5$  اتفاق افتاده است. پیک های روش حلال گرمایی در زاویه های ۲۷، ۳۵، ۴۴، ۵۷ و ۶۴ اتفاق افتاده اند (شکل ۲). پیک XRD نشان داده شده در زاویه های ۱۹ تا ۲۱ نیز گروه های اکسیدی سطح اکسید



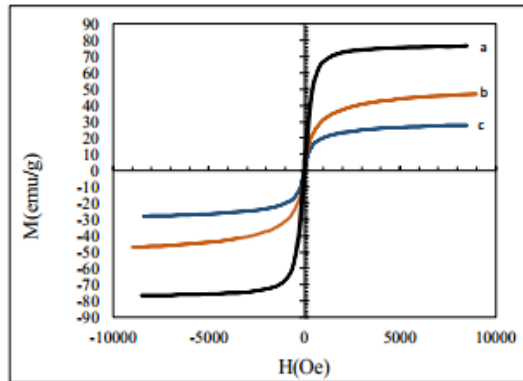
شکل ۱- آنالیز طیف XRD اکسید گرافن مغناطیسی به روش همرسوبی

Figure 1. XRD patterns of m-GO in coprecipitation

ظرفیت جذب اکسیدگرافن آمین دار شده که به روش حلال گرمایی سنتز شده بود از زمان شروع جذب تا ۱۲۰ دقیقه از ۷۵ میلی گرم بر گرم به ۲۰۷ میلی گرم بر گرم رسید. درحالی که این مقدار برای نوع جاذبی که به روش همرسوبی سنتز شده بود از ۶۲ میلی گرم به ۱۹۲ میلی گرم بر گرم رسید (شکل ۵ و ۶). این نتایج همچنین مربوط به اکسیدگرافن مغناطیسی بود که در هر دو حالت به صورت رفلکس در حضور DCC توسط اتیلن دی آمین آمین دار شده بود. هرچند که اکسیدگرافن آمین دار شده مغناطیسی شده به روش حلال گرمایی در مقایسه با روش همرسوبی ظرفیت جذب بالاتری داشت (مقدار

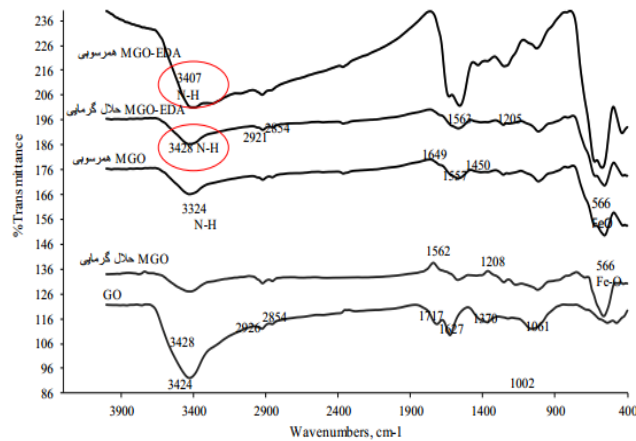
را نشان داد و در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید (شکل ۸). با افزایش میزان جاذب، درصد حذف از ۳۹ به ۷۱٪ افزایش یافته و ظرفیت جذب تعادلی با افزایش مقدار جاذب از ۲۰۱ به ۹۸ میلی گرم بر گرم کاهش یافته است.

تغییرات pH را نشان می دهد. با افزایش pH از مقدار ۸، میزان جذب آلاینده به شکل معنی داری کاهش یافت. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فلز کادمیم در pH ۸ و غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر، تهیه و ۶ میلی گرم از جاذب به محلول اضافه شد. نتیجه جذب افزایش سریع و سپس ملایم جذب با افزایش زمان



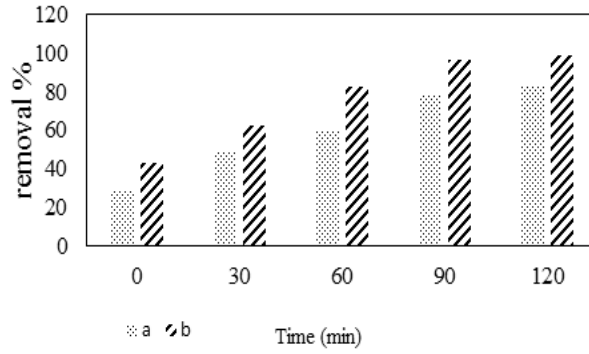
شکل ۳ - منحنی VSM (a):  $Fe_3O_4$ ، (b): اکسید گرافن مغناطیسی به روش هم رسوبی و (c): اکسید گرافن مغناطیسی به روش حلال گرمایی)

Figure 3. VSM magnetization curves (a:  $Fe_3O_4$ , b: m-GO in coprecipitation and c: m-GO in solvothermal)



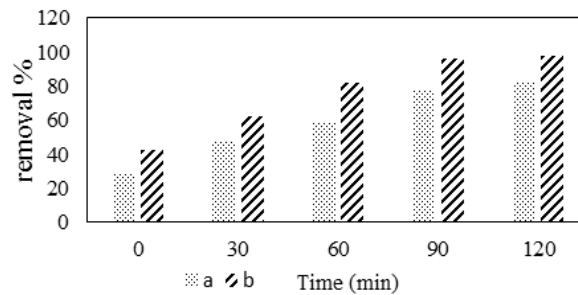
شکل ۴ - طیف FTIR نانوجاذب های سنتز شده

Figure 4. FTIR spectrum of synthesized nanoadsorbents



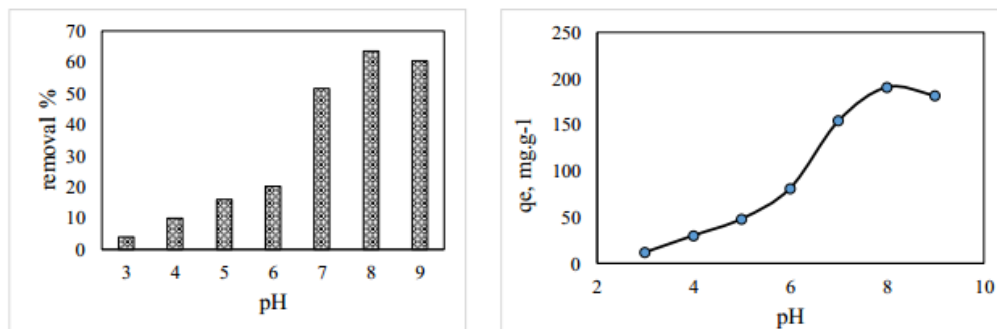
شکل ۵- ظرفیت جذب کادمیم توسط اکسید گرافن مغناطیسی آمین دار شده با آمین به روش رفلکس (a) اکسید گرافن مغناطیسی شده به روش همرسوبی و (b) اکسید گرافن مغناطیسی شده به روش حلال گرمایی)

Figure 5. Cd adsorption capacity with amino functional m-GO in reflux (a: m-GO in coprecipitation and b: m-GO in solvothermal)



شکل ۶- ظرفیت جذب کادمیم توسط اکسید گرافن مغناطیسی آمین دار شده با آمین با استفاده دی کلرومتان (a) اکسید گرافن مغناطیسی شده به روش همرسوبی و (b) اکسید گرافن مغناطیسی شده به روش حلال گرمایی)

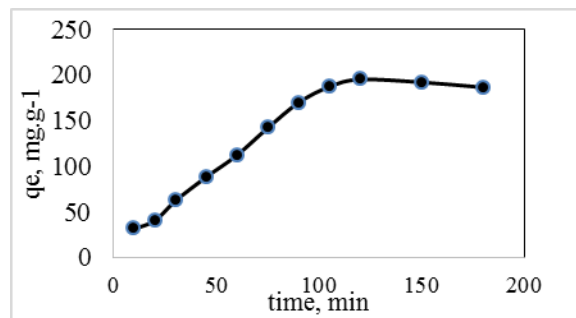
Figure 6. Cd adsorption capacity with amino functional m-GO in DCM (a: m-GO in coprecipitation and b: m-GO in solvothermal)



شکل ۷- اثر pH محلول فلزی بر ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف یون های کادمیم

Figure 7. Effect of pH on equilibrium adsorption capacity and removal % of Cd ions





شکل ۸- اثر مدت زمان تماس جاذب با یون‌های کادمیم در محلول بر ظرفیت جذب

(pH = 8، مقدار جاذب ۶ mg، غلظت یون فلزی ۳۰ mg.l<sup>-1</sup> و دما ۲۵ °C)

Figure 8. effect of contact time of adsorbent with Cd ions in solution  
(pH = 8, 6 mg adsorbent, 30 mg.g<sup>-1</sup> Cd in 25° C)

### بحث

با توجه به مقایسه بین پیک‌های XRD در دو روش سنتز، مغناطیسی کردن جاذب به روش هم‌رسوبی از خاصیت مغناطیسی بالاتری برخوردار است. نتیجه به دست آمده در این بخش با نتیجه مطالعه Wang و همکاران (۲۹) همخوانی دارد. بر اساس نتایج به دست آمده از VSM قدرت مغناطیسی جاذب به روش هم‌رسوبی بالاتر است. همچنین کاهش قدرت مغناطیسی از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> خالص به سایر جاذب‌ها نشان دهنده اثر گروه‌های اکسیدی و آمینی موجود بر سطح جاذب و عامل دار شدن سطح جاذب است (۳۰). بر اساس نتایج FTIR پیک مشاهده شده در ناحیه‌ی ۳۴۲۵ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی -OH است، باند ۱۷۲۱ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به ارتعاش کششی C=O، ۱۵۹۰ cm<sup>-1</sup> را به ارتعاش کششی C=C و ۱۱۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوند C-O از گروه آلکوکسی و همچنین ارتعاش کششی ۱۲۱۳ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوند C-O-C از گروه اپوکسی در سطح GO است (۳۱). پیک‌های ۵۷۰ تا ۵۹۰ cm<sup>-1</sup> نیز نشان دهنده پیوند Fe-O بوده که در طیف‌های مربوط به m-GO سنتز شده به هر دو روش و همچنین در مراحل بعدی جاذب سنتز شده قابل مشاهده است. همچنین وجود پیک‌های ناحیه ۳۴۰۷ و ۳۴۲۸ نیز حاکی از تشکیل گروه‌های عاملی آمین و پیوند N-H و ارتعاشات کششی بر سطح جاذب بوده و عامل دار شدن اکسیدگرافن مغناطیسی را تأیید می‌کند (۳۲). همچنین محتویات نیتروژن جاذب از

اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده نسبت به مرحله قبل از ۱٪ (به روش حلال گرمایی) به ۶/۳۷٪ رسیده است. این مقدار در اکسیدگرافن مغناطیسی عامل دار شده که به روش هم‌رسوبی مغناطیسی شده و به روش سرد آمین دار شده بود از ۱/۴۹٪ به ۳/۰۳٪ افزایش یافته است. بنابراین عامل دار شدن جاذب در هر جاذب مغناطیسی به درستی انجام یافته و تأییدی بر نتایج حاصل از FTIR است (جدول ۱). بر اساس نتایج حاصل از جذب آلاینده‌ها توسط نانوجاذب، با افزایش pH میزان ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف کادمیم نیز افزایش می‌یابد. تغییرات pH در محلول بر توزیع یون‌های فلزی در محلول، تغییر بار سطحی جاذب از طریق تفکیک گروه‌های عاملی تأثیر گذار است. میزان کم جذب کادمیم در pH‌های پایین توسط جاذب می‌تواند به دلیل بالا بودن تعداد یون‌های H<sup>+</sup> باشد. یون‌های آزاد هیدروژن با اشغال سایت‌های جذبی روی جاذب ظرفیت و درصد حذف کاهش می‌یابد (شکل ۷) (۳۳). فرایند جذب با افزایش جاذب، کاهش یافته که می‌تواند به دلیل تداخل بین محل‌های اتصال، مقدار دوز بیشتر جاذب و همچنین کاهش تعداد یون‌های کادمیم موجود در محلول باشد (۳۴). Hadavifar و همکاران (۳۵) با بررسی فرایند حذف جیوه توسط جاذب سنتز شده از نانولوله‌های کربنی آمین دار شده به نتایج مشابهی دست یافتند. افزایش میزان ظرفیت جذب نیز با افزایش غلظت کادمیم می‌تواند به این دلیل

اتفاق بیفتد که با افزایش غلظت محلول تعداد یون های فلزی افزایش یافته و در نتیجه موجب افزایش بر خورد های متقابل بین

جاذب و یون های فلزی می شود (۳۶).

### جدول ۱- آنالیز عنصری جاذب های سنتز شده

Table 1. Elemental analysis of synthesized adsorbents

وزن (%)	M-GO حلال گرمایی	M-GO همرسوبی	M-GO-NH2 حلال گرمایی و رفلاکس	M-GO-NH2 آمین دار شدن در DCM و همرسوبی
کربن	۲۹/۴۸	۱۱/۴۲	۳۱/۸۸	۱۴/۰۶
هیدروژن	۰/۹۶	۰/۷۸	۱/۶۷	۱/۱۶
نیتروژن	۱	۱/۴۹	۶/۳۷	۳/۰۳

نوع برهمکنش جاذب و جذب شوند توسط هم دماهای لانگمویر و فرندلیخ بررسی شد. در مدل همدمایی لانگمویر پارامتر  $q_m$  به بیشترین یون های جذب شده با اشباع کامل جاذب و  $b$  ضریبی که بر تمایل بین جاذب و ماده ی جذب شده اشاره دارد. در همدمای لانگمویر جذب تک لایه ای و یکنواخت بوده و اثرات متقابل مولکول های جذب شونده نیز حذف می شوند (۲۵) و مقدار  $q_m$  (mg/g) و  $b$  در لانگمویر ۲۲۰/۳۸، ۱۷/۴۳ با میزان  $R^2$  ۰/۹۸ و مقادیر  $K_f$  و  $n$  به ترتیب ۱۹۸/۳۰ و ۹/۶ با  $R^2$  ۹۹۳ به دست آمد. نتایج نشان داد که جذب یون های کادمیم بر سطح جاذب از مدل همدمای فرندلیخ پیروی می کند. بدین ترتیب با افزایش غلظت یون ها در محلول، ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. با مقایسه ضریب تبیین، مدل فرندلیخ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۳ در مقایسه با لانگمویر دارای میزان بالاتری است. در مدل فرندلیخ ثابت  $n$  بیشتر از یک است که بیانگر کشش بالا بین جاذب و جذب شونده بوده و نشانه جذب شیمیایی است (۳۸). در مطالعه حاضر همچنین از دو مدل شبه مرتبه اول (جذب بر سطح جاذب به صورت فیزیکی) و دوم (جذب بر سطح جاذب به صورت شیمیایی) جهت بررسی مکانیسم جذب استفاده شد (جدول ۲). با توجه به ضریب تبیین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و تفاوت بین ظرفیت جذب تعادلی تجربی و برآورد شده برای این مدل کمتر از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. سرعت فرآیند جذب فلزات از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و

جذب توسط جاذب ابتدا به صورت سطحی و سپس به دلیل نفوذ کاتیون های فلزی به درون ذرات، سرعت جذب بر سطح جاذب کاهش می یابد (۳۹). Zhang و همکاران (۴۰) نشان دادند که فرآیند جذب یون های کادمیم، سرب و مس بر روی اکسید گرافن شاخه دار شده با آمین از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. پارامترهای آنتالپی و آنتروپی با استفاده از رابطه وانت هوف ( $\ln k_d$  در مقابل  $1 \times 10^3 T^{-1}$ ) به دست آمدند. شیب منفی شیب منحنی وانت هوف نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. بنابراین همان طور که از شکل مشخص است با افزایش دما ظرفیت جذب و در نتیجه میزان  $k_d$  افزایش یافته است. تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) که بیانگر خود به خودی بودن یا غیر خودی بودن فرآیند جذب است و تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) که نشان دهنده انرژی واکنش است و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) پارامترهای ترمودینامیکی تعیین کننده نوع فرآیند هستند. ویژگی های ترمودینامیکی مانند تغییر در انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) تعیین شد که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. مقادیر  $\Delta G^\circ$  منفی است که نشان می دهد فرآیند جذب فلزات، روی نانوکامپوزیت مطلوب و خودبه خودی است. همچنین افزایش مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما بیانگر این است که با افزایش دما، تمایل یون های فلزی به سمت جاذب و اتصال مولکول ها با سطح جاذب، بیشتر شده و در نتیجه جذب افزایش می یابد. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$

نشان دهنده گرماگیر بودن جذب است.  $\Delta S^\circ$  بیانگر بی نظمی فرآیند جذب در سطح مشترک جاذب-جذب شونده می‌باشد. مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  نیز نشان می‌دهد که برخورد جاذب و یون-های فلزی به صورت غیر تصادفی است (۴۰).

جدول ۲ - پارامترهای مدل های سینتیکی شبه مرتبه ی اول و شبه مرتبه ی دوم برای جذب یون های کادمیم بر سطح جاذب

Table 2. Constants and correlation coefficients for the kinetic models of Cd ions adsorption on adsorbent

Cd (II)					فلز	
۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	غلظت ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	
۲۶۳/۱۴	۲۳۱/۲۳	۱۹۰/۵۱	۱۸۰/۲۳	۱۴۰/۲۳	$q_e^{\text{exp}}(\text{mg.g}^{-1})$	
۰/۰۶۱۹	۰/۰۳۷۵	۰/۰۲۸۱	۰/۰۳۹	۰/۰۸۶۱	$k_1(\text{min}^{-1})$	مدل سینتیکی
۱۸۸/۶۷	۱۶۵/۲۵	۱۴۲/۸۳	۱۳۲/۹۵	۱۱۳/۷۸	$q_{e1}(\text{mg.g}^{-1})$	شبه مرتبه ی اول
۰/۹۳۵۷	۰/۹۵۳۳	۰/۹۴۳	۰/۹۳۷	۰/۸۴	$R^2$	
۰/۰۰۰۷۲۸	۰/۰۰۰۶۳۴	۰/۰۰۰۴۳۲	۰/۰۰۰۵۰۵	۰/۰۰۱۶۳	$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	مدل سینتیکی
۲۷۷/۷۰	۲۴۳/۹۰	۲۰۴/۰۸	۱۹۶/۰۷	۱۴۷/۰۵	$q_{e2}(\text{mg.g}^{-1})$	شبه مرتبه دوم
۰/۹۹۸۴	۰/۹۹۹	۰/۹۹۵	۰/۹۹۷۳	۰/۹۹۸۳	$R^2$	

جدول ۳ - پارامترهای ترمودینامیک برای جذب یون های کادمیم توسط جاذب سنتز شده

Table 3. Thermodynamic parameter data for the adsorption of Cd ions with synthesized adsorbent

$R^2$	$\Delta G (\text{KJ.mol}^{-1})$				$\Delta S^\circ$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )	فلز
	۳۱۸K	۳۰۰K	۲۹۸K	۲۸۸K			
۰/۹۶۹۵	-۱۰/۰۰۹	-۹/۱۷	-۸/۳۴	-۷/۵۱	۸۳/۲۵	۱۶/۴۶	Cd(II)

نتیجه گیری

کارآمدتری است. در فرایند جذب، مکانیسم جذب وابسته به pH بوده و واکنش از نوع گرماگیر و خودبه خودی انجام یافته و نوع جذب نیز از نوع غیر یکنواخت و چند لایه است.

روش هم‌رسوبی جهت مغناطیسی کردن اکسید گرافن مناسب تر است. نتایج حاصل از آنالیز عنصری و FTIR نیز تأیید کننده آمین دار شدن هریک از جاذب ها بود. نتایج حاصل از فرایند جذب عناصر نشان داد که مغناطیسی کردن به روش هم‌رسوبی از طریق اشغال تعداد بیشتری از گروه های اکسیدی سطح اکسید گرافن، موجب کاهش ظرفیت جذب جاذب می شود. در نتیجه جهت سنتز جاذب در امور فرایند جذب، بهتر است از فرایند حلال گرمایی برای مغناطیسی شدن نانوجاذب استفاده شود. همچنین آمین دار کردن به روش رفلکس نیز هر چند زمان بر تر بوده و نیاز به استفاده از حرارت می باشد، اما با توجه به ظرفیت جذب آن در حذف یون های کادمیم، روش

## Reference

1. Khan, S. Ahmad, I., Tahir shah, M. Rehman, S. Khaliq, A. 2009. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater, Journal of Environmental Management 90: 3451-3457.
2. Sträter, E., Westbeld, A., Klemm, O., 2010. Pollution in coastal fog at Alto

10. Liu, Y., Meng, X., Luo, M., Meng, M., Ni, L., Qiu, J., Hu, Z., Liu, F., Zhong, G., Liu, Z., 2015. Synthesis of hydrophilic surface ion-imprinted polymer based on graphene oxide for removal of strontium from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(3): 1287-1297.
11. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, 22(35): 3906-3924.
12. Hu, L., Yang, Z., Cui, L., Li, Y., Ngo, H.H., Wang, Y., Wei, Q., Ma, H., Yan, L., Du, B., 2016. Fabrication of hyperbranched polyamine functionalized graphene for high-efficiency removal of Pb (II) and methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 287: 545-556.
13. Ma, X., Tao, H., Yang, K., Feng, L., Cheng, L., Shi, X., Li, Y., Guo, L., Liu, Z., 2012. A functionalized graphene oxide-iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy, and magnetic resonance imaging, *Nano Research*, 5(3): 199-212.
14. Wang, C., Feng, C., Gao, Y., Ma, X., Wu, Q., Wang, Z., 2011. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 173(1): 92-97.
15. Kazemi, E. Dadfarnia, S. Shabani, A. 2015. Dispersive solid phase microextraction with magnetic graphene oxide as the sorbent for separation and preconcentration of Patache, Northern Chile, *Environmental Science and Pollution Research*, 17(9): 1563-1573.
3. Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, Á., 2010. Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the Cantabria region (Northern Spain), *Journal of Environmental Monitoring*, 12(7): 1451-1458.
4. Zhang, M., Xie, X., Tang, M., Criddle, C., Cui, Y., Wang, S., 2013. Magnetically ultrasensitive nanoscavengers for next-generation water purification systems, *Nature Communications*, 4: 1-13.
5. Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4): 361-377.
6. Beyersmann, D. Hartwig, A. 2008. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms, *Archives of Toxicology*, 82(8): 493-512.
7. Kunhikrishnan, A., Bolan, N.S., Müller, K., Laurenson, S., Naidu, R., Kim, W., 2012. The influence of wastewater irrigation on the transformation and bioavailability of heavy metal (loid) s in soil, *Advances in Agronomy*, 115: 216-273.
8. Wang, F.Y., Wang, H., Ma, J. W., 2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal, *Journal of Hazardous Materials*, 177(1): 300-306.
9. Park, S., Ruoff, R.S., 2009. Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology*, 4(4): 217-224.

- with tris(2-aminoethyl)amine, *Microchim Acta*, 174:107–113.
22. Veli, S., Alyüz, B., 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149(1): 226-233.
  23. Guo X., Du B., Wei Q., Yang J., Hu L., Yan L., 2014. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of Hazardous Material*, 278:211-20.
  24. Li Y.H., Ding J., Luan Z., Di Z., Zhu Y., Xu C., 2003. Competitive adsorption of Pb 2+, Cu 2+ and Cd 2+ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41:2787-92.
  25. Hadavifar M., Bahramifar N., Younesi H., Li Q., 2014. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*, 237:217-28.
  26. Deng J.H., Zhang X.R., Zeng G.M., Gong J.L., Niu Q.Y., Liang J., 2013. Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 226:189-200.
  27. Rodrigues L.A., da Silva M.L.C.P., Alvarez-Mendes M.O., dos Reis Coutinho A., Thim G.P., 2011. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from ultra-trace amounts of gold ions, *Talanta*, 141: 273-278.
  16. Vuković, G.D., Marinković, A.D., Colić, M., Mirjana Đ. Ristić, M.D., 2010. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 157: 238–248.
  17. Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45(7):1558-1565.
  18. Ai, L., Zhang, C., Chen, Z., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite, *Journal of Hazardous Materials*, 192(3):1515-1524.
  19. Azizi, K., Karimi, M., Shaterianb, H.R., Heydari, A., 2014. Ultrasound irradiation for the green synthesis of chromenes using L-arginine-functionalized magnetic nanoparticles as a recyclable organocatalyst, *The Royal Society of Chemistry*, 4: 42220-42225.
  20. Zawisza, B., Baranik, A., Malicka, E., Talik, E., Sitko, R., 2016. Preconcentration of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Pb (II) with ethylenediamine-modified graphene oxide, *Microchimica Acta*, 183(1): 231-240.
  21. Cui, Y., Liu, S., Hu, Z.J., Liu, X.H., Gao, H.W., 2011. Solid-phase extraction of lead (II) ions using multiwalled carbon nanotubes grafted

35. Dubey S.P., Gopal K. 2007. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 145:465-70.
36. Dehghani M.H., Sanaei D., Ali I., Bhatnagar A., 2016. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies, *Journal of Molecular Liquids*, 215:671-9.
37. Yuan Y., Zhang G., Li Y., Zhang G., Zhang F., Fan X. 2013. Poly (amidoamine) modified graphene oxide as an efficient adsorbent for heavy metal ions. *Polymer Chemistry*, 4:2164-7.
38. Cui L., Guo X., Wei Q., Wang Y., Gao L., Yan L. 2015. Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: sorption kinetic and uptake mechanism. *Journal of Colloid Interface Science*, 439:112-20.
39. Guo X., Du B., Wei Q., Yang J., Hu L., Yan L., 2014. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 278:211-20.
40. Zhang F., Wang B., He S., Man R. 2014. Preparation of graphene-oxide/polyamidoamine dendrimers and their adsorption properties toward some heavy metal ions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59:1719-26.
- avocado kernel seeds. *Chemical Engineering Journal*, 174:49-57.
28. Singh, A.K., 2005. *Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry*", IOS Press, Washington DC.
29. Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., Chen, X., Chen, X., 2015. Adsorbent for p-phenylenediamine adsorption and removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin, *Applied Surface Science*, 329: 197–205.
30. Ji, Z., Zhu, G., Shen, X., Zhou, H., Wu, C., Wang, M., 2012. Reduced graphene oxide supported FePt alloy nanoparticles with high electrocatalytic performance for methanol oxidation, *New Journal of Chemistry*, 36: 1774–1780.
31. Rusu, E., Rusu, G., Dorohoi, D.-O.O., 2009. Influence of temperature on structures of polymers with  $\epsilon$ -caprolactam units studied by FT-IR spectroscopy, *Polimery*, 54: 347–353.
32. Faraji, M.; Yamini, Y.; Rezaee, M., 2010. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *Journal of Iranian Chemistry Society* 7: 1-37.
33. Wang, J. Sun, J. Sun, Q. Chen, Q. 2003. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties, *Materials Research Bulletin*, 38(7): 1113-1118.
34. Kosa S.A., Al-Zhrani G., Salam M.A. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181:159-68.